

**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN Ti-Nb ESASLI  
ALAŞIMLARIN MİKROYAPISAL, MEKANİK, ANTİBAKTERİYEL VE  
SİTOTOKSİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Ahmet Burçin BATIBAY**

**Danışman**

**Prof. Dr. Atilla EVCİN**

**İkinci Danışman**

**Doç. Dr. Hasan KOTAN**

**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Ocak 2021**

Bu tez çalışması 16.FEN.BİL.27 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE Ti-Nb ESASLI**  
**ALAŞIMLARIN MİKROYAPISAL, MEKANİK,**  
**ANTİBAKTERİYEL VE SİTOTOKSİK ÖZELLİKLERİNİN**  
**İNCELENMESİ**

**Ahmet Burçin BATIBAY**

**Danışman**

**Prof. Dr. Atilla EVCİN**

**İkinci Danışman**

**Doç. Dr. Hasan KOTAN**

**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**OCAK 2021**

## TEZ ONAY SAYFASI

Ahmet Burçin BATIBAY tarafından hazırlanan "Mekanik Alaşım Yöntemi ile Üretilen Ti-Nb Esaslı Alaşımların Mikroyapısal, Mekanik, Antibakteriyel ve Sitotoksik Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 13/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Atilla EVCİN

**İkinci Danışman** : Doç. Dr. Hasan KOTAN

**Başkan** : Prof. Dr. Atilla EVCİN  
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

**Üye** : Prof. Dr. M. Serhat BAŞPINAR  
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

**Üye** : Doç. Dr. Yusuf KAYALI  
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

**Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Hakan Burak KARADAĞ  
Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

**Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Fatih ERCİ  
Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Fakültesi

<p>Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... /..... /..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır. ..... Prof. Dr. İbrahim EROL Enstitü Müdürü</p>
--

**BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI**  
**Afyon Kocatepe Üniversitesi**

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

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

**beyan ederim.**

**13 / 01 / 2021**

**İmza**

**Ahmet Burçin BATIBAY**

## ÖZET

Doktora Tezi

### MEKANİK ALAŞIMLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN Ti-Nb ESASLI ALAŞIMLARIN MİKROYAPISAL, MEKANİK, ANTİBAKTERİYEL VE SİTOTOKSİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmet Burçin BATIBAY

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Atilla EVCİN

**İkinci Danışman:** Doç. Dr. Hasan KOTAN

Bu araştırmada, biyomalzeme olarak kullanılması düşünülen yeni nesil titanyum alaşımlarının mekanik alaşımlama ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Nb, Sn, Ta, Hf ve Zr gibi toksik olmayan katkıları titanyuma eklenerek 8 saat mekanik alaşımlama sonrası elde edilen tozlar preslendikten sonra 1150<sup>0</sup>C de 2 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dispersif Spektrum (EDS), sertlik, yoğunluk ve tahribatsız muayene yöntemlerinden ultrasonik yöntemle elastik modülü analizleri yapılarak elde edilen numuneler mikroyapısal ve mekanik olarak, antibakteriyel ve sitotoksik testler yapılarak elde edilen numuneler biyolojik olarak incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar, sinterleme sonrası elde edilen alaşımların  $\alpha$  – Ti,  $\beta$  – Ti ve TiC fazlarını içerdiği XRD ve EDS analizleriyle tespit edilmiştir. SEM görüntülerinde alaşımların homjen bir dağılıma sahip olduğu EDS ile birlikte ispatlanmıştır. Sertlik değerleri alaşım katkılarına değişkenlik göstermiş, 340 ile 1322 HV arasında çok geniş yelpazede değerler almıştır. Sertlik değerlerinin yüksek olması sinterleme esnasında mikroyapıda oluşan değişik katkıların yanında yapıdaki TiC ikinci fazlarının varlığından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Hesaplanan bağıl yoğunluk değerlerinde elde edilen alaşımların % 0,87 – 12,37 arasında gözenek barındırdığı görülmüştür. Elastik modülü alaşımlarda 48,3 ile 130 GPa arasında geniş bir aralıkta sonuçlar vermiştir. Biyomalzeme olarak kullanılması için istenilen elastik modülü, alaşımların bazılarında kemiğe yakın değerlerde sonuçlar vermiştir.

Son olarak, geliştirilen alaşımların biyolojik özelliklerini incelemek için antibakteriyel ve sitotoksik testler uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar geliştirilen alaşımların antibakteriyel özelliğe sahip olduğunu ve sitotoksik olmadıklarını göstermiştir. Elde edilen bu sonuçlar üretilen alaşımların yeni nesil biyomalzeme olarak kullanım potansiyeli olduğunu göstermektedir. Doktora çalışmaları kapsamında geliştirilen yeni nesil titanyum alaşımlarının bu alanda yapılacak çalışmalar için bir altyapı oluşturması ve ülke ekonomisine önemli bir kazanç getirmesi hedeflenmektedir.

**2021, xiv + 116 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Mekanik alaşımlama, biyomalzeme, sitotoksik, titanyum alaşımı, antibakteriyel, elastik modülü.

## **ABSTRACT**

Ph.D. Thesis

### **INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURAL, MECHANICAL, ANTIBACTERIAL AND CYTOTOXIC PROPERTIES OF Ti-Nb BASED ALLOYS PRODUCED BY MECHANICAL ALLOYING METHOD**

Ahmet Burçin BATIBAY

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Materials Science and Engineering

**Supervisor:** Prof. Atilla EVCİN

**Co-Supervisor:** Assoc. Prof. Hasan KOTAN

In this research, new generation titanium alloys as biomaterials were produced by mechanical alloying with the addition of non-toxic elements such as Nb, Sn, Ta, Hf and Zr. Mechanical alloying experiments were carried out at room temperature in a high energy ball milling for 8 hours. After alloying procedures the as-milled powders were consolidated using an uniaxial pressing and sintered at 1150<sup>0</sup>C for 2 hours followed by microstructural (X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive Spectrum (EDS)), mechanical (hardness and elastic modulus) and biological (antibacterial and cytotoxic tests) characterizations. The results obtained from XRD and EDS analyses showed  $\alpha$  - Ti,  $\beta$  - Ti and TiC phases in the sintered alloys. Hardness tests taken from the sintered samples revealed a wide range values between 340 and 1322 HV depending on the alloy compositions and TiC phases. The density investigations showed that the sintered alloys had relatively low density resulting from high porosity varying between 0.87 - 12.37 %. The elastic modulus of the sintered samples were found between 48.3 to 130 GPa as a function of added elements, some of which was close to the elastic modulus of bone. Antibacterial and cytotoxic tests results showed that the synthesized alloys possessed good antibacterial properties and were not toxic for body. Overall, the obtained results from this study have shown that the developed alloys have the potential as a new generation biomaterials.

**2021, xiv + 116 pages**

**Keywords:** Mechanical alloying, biomaterials, cytotoxic, titanium alloys, antibacterial, elastic modulus.



## TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarında dolayı tez danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Atilla EVCİN ve Sayın Doç. Dr. Hasan KOTAN' a, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen eşim Tuğçe ELSAN BATIBAY' a, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, beni ben yapan sevgili annem Rahime BATIBAY'a ve babam Mustafa BATIBAY'a en büyük teőekkürü ve minnettarlığımı sunarım.

Bu tez alışması AK Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 16.FEN.BİL.27 numaralı proje ile desteklenmiş olup, desteklerinden dolayı AK Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu' na teşekkür ederim.

Ahmet Burçin BATIBAY  
Afyonkarahisar 2021

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
RESİMLER DİZİNİ .....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ .....	3
2.1 Biyomalzemeler .....	3
2.1.1 Biyomalzemelerde Aranılan Temel Özellikler.....	6
2.1.1.1 Biyouyumluluk.....	7
2.1.1.2 Biyoaktivite .....	8
2.1.1.3 Osseointegrasyon.....	8
2.1.1.4 Korozyon Direnci .....	9
2.1.1.5 Kemiğe yakın Elastik ve Mekanik Özellikler .....	9
2.1.1.6 Tasarım.....	10
2.1.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması .....	10
2.1.2.1 Seramik Biyomalzemeler .....	11
2.1.2.2 Polimer Biyomalzemeler.....	13
2.1.2.3 Kompozit Biyomalzemeler.....	14
2.1.2.4 Metalik Biyomalzemeler .....	15
2.2 Titanyum Esaslı Biyomalzemeler .....	20
2.2.1 Titanyumun tarihçesi.....	20
2.2.2 Titanyumun genel özellikleri .....	21
2.2.3 Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması .....	25
2.2.3.1 $\alpha$ – Titanyum Alaşımları .....	29
2.2.3.2 Alfaya yakın Titanyum Alaşımları.....	30
2.2.3.3 $\alpha + \beta$ Titanyum Alaşımları .....	30
2.2.3.4 Yarı Kararlı $\beta$ Titanyum Alaşımları .....	31
2.2.3.5 $\beta$ Titanyum Alaşımları .....	31

2.2.4 Titanyum Alaşımlarının Biyouyumluluğu ve Alanda Kullanımı.....	31
3. TOZ METALURJİSİ.....	35
3.1 Toz Üretim Yöntemleri.....	38
3.1.1 Elektrokimyasal Yöntem.....	38
3.1.2 Kimyasal Yöntem.....	38
3.1.3 Atomizasyon .....	39
3.1.4 Mekanik Yöntemler .....	39
3.1.4.1 Talaş Kaldırma .....	39
3.1.4.2 Öğütme .....	40
3.1.4.3 Darbe .....	41
3.1.4.4 Mekanik Alaşımlama .....	42
3.1.5 Toz Hazırlama (Karıştırma) .....	50
3.1.6 Presleme (Sıkıştırma).....	51
3.1.7 Sinterleme .....	53
3.1.8 Tam Yoğunluk İşlemleri .....	54
3.1.9 Titanyum Toz Metalurjisi .....	55
4. MATERYAL ve METOT .....	57
4.1 Alaşım Tasarımı.....	57
4.2 Numunelerin Üretimi .....	59
4.2.1 Mekanik Alaşımlama İşlemi .....	60
4.2.2 Bağlayıcı giderme prosesi .....	61
4.2.3 Presleme İşlemi .....	62
4.2.4 Sinterleme Prosesi.....	62
4.3 Mikroyapısal Karakterizasyon .....	63
4.3.1 X- Işını Kırınımı (XRD) Analizi.....	63
4.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi .....	63
4.4 Mekanik Testler .....	64
4.4.1 Sertlik Ölçümleri.....	64
4.4.2 Ultrasonik Test Ölçümleri.....	64
4.5 Biyouyumluluk Testleri .....	65
4.5.1 Antibakteriyel Test.....	65
4.5.2 Sitotoksik Test.....	66
5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	67
5.1 Mikroyapısal Karakterizasyon İncelemeleri.....	67

5.1.1 Alaşımların XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	67
5.1.2 Alaşımların SEM İncelemeleri.....	70
5.2 Mekanik Testlerin Sonuçlarının İncelenmesi .....	84
5.2.1 Alaşımların Sertlik Sonuçlarının İncelenmesi .....	84
5.2.2 Alaşımların Yoğunluk ve Elastik Modülü Sonuçlarının Değerlendirilmesi	88
5.3 Biyouyumluluk Test Sonuçlarının İncelenmesi.....	95
5.3.1 Alaşımların Antibakteriyel zelliklerinin İncelenmesi .....	95
5.3.2 Alaşımların Sitotoksik Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	98
6. SONUÇ.....	102
7. KAYNAKLAR.....	105
ÖZGEÇMİŞ.....	116

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

---

$\alpha$ – Ti	Alfa titanyum
$\beta$ – Ti	Beta titanyum

### Kısaltmalar

---

Cp Ti	Ticari saflıktaki titanyum
HA	Hidroksiapatit
Hf	Hafniyum
Nb	Niyobyum
Sn	Kalay
Ta	Tantalyum
Ti	Titanyum
TiC	Titanyum karbür
TM	Toz metalürjisi
Zr	Zirkonyum

---

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Biyomalzeme biliminin diğer dallarla ilişkisi .....	3
Şekil 2.2 Biyomalzemelerin vücudumuzda kullanımı .....	5
Şekil 2.3 Biyomalzemelerin sınıflandırılması .....	10
Şekil 2.4 İnsan vücudundan biyoseramik malzemeler .....	13
Şekil 2.5 Titanyumun kristal yapıları a) Hegzagonal Sıkı Paket b) Hacim Merkezli Kübik.....	23
Şekil 2.6 Titanyumun alfa – beta fazları .....	24
Şekil 2.7 Titanyum alaşımlarının kemikle elastik modülün karşılaştırılması .....	25
Şekil 2.8 Titanyum faz diyagramına bazı alaşım elementlerinin etkisi .....	26
Şekil 2.9 Titanyum üçlü faz diyagramında Al ve V elementlerinin kullanılarak alaşımlandırılması .....	27
Şekil 2.10 Titanyum – Alüminyum faz diyagramı .....	29
Şekil 3.1 Toz Metalurjisi üretim aşamaları .....	37
Şekil 3.2 Toz Metalurjisinde öğütme .....	40
Şekil 3.3 Darbeli kırıcılar .....	41
Şekil 3.4 Soğuk akış çarpıtma ile toz küçültme .....	41
Şekil 3.5 a) Mekanik alaşımlama için kullanılan öğütücü SPEX™ b) Gezegen tipi öğütücü FRITCH™ .....	44
Şekil 3.6 Tozların bilyaların arasında kalmasıyla oluşan çarpışmanın gösterimi .....	45
Şekil 3.7 Tozların mekanik alaşımlama sırasındaki değişimi .....	46
Şekil 3.8 Mekanik alaşımlama sırasında partikül boyutu değişimi .....	46
Şekil 3.9 Mekanik alaşımlama işleminin ve birleşmenin son basamağı .....	47
Şekil 3.10 Mekanik alaşımlamada sünek-sünek sisteminde gerçekleşen basamaklar ...	48
Şekil 3.11 Mekanik alaşımlamada sünek-gevrek sisteminin mikroyapısal gelişimi ....	49
Şekil 3.12 Karıştırmada kullanılan karıştırıcı tipleri .....	50
Şekil 3.13 Ham yoğunluğa çinko stearatın etkisi .....	51
Şekil 3.14 Tek eksenli soğuk presleme dizisi .....	52
Şekil 5.1 Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası XRD sonuçları .....	67
Şekil 5.2 Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası XRD sonuçları .....	68
Şekil 5.3 Ti30Nb5Hf5Zr, Ti30Nb5Sn5Zr, Ti30Nb5Sn5Ta, Ti30Nb5Sn5Hf, Ti30Nb5Ta5Hf ve Ti30Nb5Ta5Zr alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası XRD sonuçları .....	69

<b>Şekil 5.4</b> a) Ti5Nb5Sn, b) Ti10Nb10Sn, c) Ti15Nb15Sn ve d) Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası SEM mikroyapı görüntüleri .....	70
<b>Şekil 5.5</b> a) Ti30Nb, b) Ti30Nb5Sn, c) Ti30Nb5Ta ve d) Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası SEM mikroyapı görüntüleri .....	72
<b>Şekil 5.6</b> a) Ti30Nb5Hf5Zr, b) Ti30Nb5Sn5Zr, c) Ti30Nb5Sn5Ta, d) Ti30Nb5Sn5Hf, e) Ti30Nb5Ta5Hf ve f) Ti30Nb5Ta5Zr alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası SEM mikroyapı görüntüleri .....	72
<b>Şekil 5.7</b> a) Ti5Nb5Sn, b) Ti10Nb10Sn, c) Ti15Nb15Sn ve d) Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası EDS spektrum analizleri .....	74
<b>Şekil 5.8</b> a) Ti30Nb, b) Ti30Nb5Sn, c) Ti30Nb5Ta ve d) Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası EDS spektrum analizleri .....	75
<b>Şekil 5.9</b> a) Ti30Nb5Hf5Zr, b) Ti30Nb5Sn5Zr ve c) Ti30Nb5Sn5Ta alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası EDS spektrum analizleri .....	76
<b>Şekil 5.10</b> a) Ti30Nb5Sn5Hf, b) Ti30Nb5Ta5Hf ve c) Ti30Nb5Ta5Zr alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası EDS spektrum analizleri .....	77
<b>Şekil 5.11</b> a) Ti5Nb5Sn, b) Ti10Nb10Sn ve c) Ti15Nb15Sn alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri .....	78
<b>Şekil 5.12</b> a) Ti15Nb15Sn ve b) Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri .....	79
<b>Şekil 5.13</b> a) Ti30Nb, b) Ti30Nb ve c) Ti30Nb5Sn alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri .....	80
<b>Şekil 5.14</b> a) Ti30Nb5Ta, b) Ti30Nb5Hf ve c) Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri .....	81
<b>Şekil 5.15</b> a) Ti30Nb5Hf5Zr, b) Ti30Nb5Hf5Zr ve c) Ti30Nb5Sn5Zr alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri .....	82
<b>Şekil 5.16</b> a) Ti30Nb5Sn5Ta, b) Ti30Nb5Sn5Ta ve c) Ti30Nb5Sn5Hf alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri .....	83
<b>Şekil 5.17</b> a) Ti30Nb5Ta5Hf ve b) Ti30Nb5Ta5Zr alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri .....	84
<b>Şekil 5.18</b> Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası mikrosertlik sonuçları .....	85
<b>Şekil 5.19</b> Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası mikrosertlik sonuçları .....	86
<b>Şekil 5.20</b> Ti30Nb5Hf5Zr, Ti30Nb5Sn5Zr, Ti30Nb5Sn5Ta, Ti30Nb5Sn5Hf, Ti30Nb5Ta5Hf ve Ti30Nb5Ta5Zr alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası mikrosertlik sonuçları .....	87
<b>Şekil 5.21</b> Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası bağıl yoğunluk değerleri .....	89
<b>Şekil 5.22</b> Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası elastik modül ölçümleri .....	90

<b>Şekil 5.23</b> Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası bağıl yoğunluk değerleri .....	91
<b>Şekil 5.24</b> Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası elastik modül ölçümleri .....	92
<b>Şekil 5.25</b> Ti30Nb5Hf5Zr, Ti30Nb5Sn5Zr, Ti30Nb5Sn5Ta, Ti30Nb5Sn5Hf, Ti30Nb5Ta5Hf ve Ti30Nb5Ta5Zr alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası bağıl yoğunluk değerleri .....	93
<b>Şekil 5.26</b> Ti30Nb5Hf5Zr, Ti30Nb5Sn5Zr, Ti30Nb5Sn5Ta, Ti30Nb5Sn5Hf, Ti30Nb5Ta5Hf ve Ti30Nb5Ta5Zr alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası elastik modül ölçümleri .....	94
<b>Şekil 5.27</b> Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası antibakteriyel test sonuçları .....	95
<b>Şekil 5.28</b> Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası antibakteriyel test sonuçları .....	96
<b>Şekil 5.29</b> Ti30Nb5Hf5Zr, Ti30Nb5Sn5Zr, Ti30Nb5Sn5Ta, Ti30Nb5Sn5Hf, Ti30Nb5Ta5Hf ve Ti30Nb5Ta5Zr alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası antibakteriyel test sonuçları .....	97
<b>Şekil 5.30</b> Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası sitotoksik test sonuçları .....	98
<b>Şekil 5.31</b> Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası sitotoksik test sonuçları .....	99
<b>Şekil 5.32</b> Ti30Nb5Hf5Zr, Ti30Nb5Sn5Zr, Ti30Nb5Sn5Ta, Ti30Nb5Sn5Hf, Ti30Nb5Ta5Hf ve Ti30Nb5Ta5Zr alaşımlarının 1150 <sup>0</sup> C de sinterleme sonrası sitotoksik test sonuçları .....	100



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Çizelge 2.1</b> Vücudumuzda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler .....	6
<b>Çizelge 2.2</b> İnsan vücudunda kullanılan malzemelerin avantaj – dezavantajları .....	11
<b>Çizelge 2.3</b> Kompozit malzemelerin biyomalzeme olarak uygulamaları . .....	15
<b>Çizelge 2.4</b> Metal alaşımların biyomedikal alanda kullanımı .....	16
<b>Çizelge 2.5</b> Metalik biyomalzemelerde kullanılan elementler .....	18
<b>Çizelge 2.6</b> Titanyum ve alaşımlarının temel özellikleri ve demir (Fe), nikel (Ni) ve alüminyumla (Al) kıyaslanması . .....	22
<b>Çizelge 2.7</b> Farklı titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri .....	27
<b>Çizelge 2.8</b> Biyomedikal uygulamalar için titanyum alaşımları .....	34
<b>Çizelge 3.1</b> Toz metalürjisinin diğer yöntemlere göre avantaj ve dezavantajları .....	36
<b>Çizelge 4.1</b> Elementlerin biyolojik etkilere karşı vücuda tepkileri .....	57
<b>Çizelge 4.2</b> Üretimi gerçekleştirilen Titanyum alaşımları .....	59

## RESİMLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Resim 4.1</b> MBraun™ Labstar eldivenli kutu (glove box).....	60
<b>Resim 4.2</b> Mekanik alaşımlama işlemi için kullanılan SPEX™ değirmen .....	61
<b>Resim 4.3</b> Mekanik alaşımlamada kullanılan kaplardaki (vial) soğuk yapışma .....	61
<b>Resim 4.4</b> Bağlayıcı giderme işlemi için kullanılan atmosfer kontrollü tüp fırın.....	61
<b>Resim 4.5</b> Tozların preslenmesinde kullanılan tek eksenli hidrolik pres .....	62
<b>Resim 4.6</b> Sinterleme işlemi için kullanılan atmosfer kontrolü tüp fırın.....	62
<b>Resim 4.7</b> Mikroyapısal incelemede kullanılan taramalı elektron mikroskobu.....	63
<b>Resim 4.8</b> Numunelerin sertlik ölçümlerinde kullanılan Vickers mikrosertlik cihazı...	64

## 1. GİRİŞ

Titanyum ve alaşımları korozyona karşı dirençleri, mekanik olarak üstün performansları ve vücut içerisinde biyouyumlu olmalarından dolayı 50 yılı aşkın süredir birçok alanda kullanım göstermektedir (Gerling ve Schimansky 2002, Gerling vd. 2006). Saf halde kullanımı sırasında eksik olan üstün özellikleri katkılarla tamamlanmış ve elde edilen alaşımların birçok alanda özellikle biyomalzeme ve havacılık sektöründe kullanımı yaygınlaşmıştır (Adam vd. 2007). Yüksek korozyon ve biyouyumluluk gibi üstün özelliklerinden dolayı popüler olan saf Ti, alaşımlarının da popüler olmasını sağlamıştır. Ti6Al4V alaşımı bu şekilde geliştirilen ilk alaşımlardan biridir (Yuhua vd. 2014). Bu alaşım türbin ve fan kanatlarında yaygın kullanımı yanında implant olarak vücutta da kullanılmaktadır (Lütjering ve Williams 2007).

Dünyada biyomedikal alanında mühendislik malzemelerine inanılmaz bir talep vardır. Özellikle metalik biyomalzemeler birçok sorunu çözmesinden dolayı tercih edilir. Genel olarak ticari saflıktaki titanyum (Cp-Ti), kobalt – krom (Co-Cr) alaşımları, paslanmaz çelikler ve Ti6Al4V alaşımı kullanılır. İmplantlarda, protezlerde dental ve ortopedik alanlarda metalik biyomalzemeler yaygın bir ağa sahiptir. Ortopedik uygulamalarda ise üstün özelliklerinden dolayı yeni nesil malzeme  $\beta$  – Ti alaşımları kullanılmaktadır. Nb, Ta, Zr, Sn, Hf gibi toksik özelliği olmayan katkılar titanyumu alaşımlamada kullanılırlar ve titanyumu daha biyouyumlu hale getirirler (Bahl vd. 2017).  $\beta$  – Ti fazı titanyumun yüksek sıcaklıklardaki durumlarında bulunur. Bu yüzden  $\beta$  – Ti fazını düşük sıcaklıklarda dengelemek ve elastik modülünü düşük tutmak için titanyuma  $\beta$  kararlaştırıcı toksik özelliği olmayan (Nb, Ta, Zr, Hf, Mo) alaşım elementlerine gereksinim vardır. Nb ve Zr ise biyouyumluluğu yüksek katkılardan biridir (Yuhua vd.2014).

Ti6Al4V alaşımının vücutta kullanımında alüminyum varlığından kaynaklı vücutta toksik etkilere yol açtığı bunun yanında vanadyumun da Alzheimer hastalığını tetikleyici olduğu ve alerjik tepkiler verdiği ortaya çıkmıştır (Geetha vd. 2009, Perumal vd. 2014). Bu sebeple yapılan çalışmalar incelenmesi sonucu özellikle vücutta toksik ve alerjenik komplikasyon oluşturmayan Ta, Sn, Hf, Zr ve Nb gibi elementlerin katkılarıyla yeni nesil biyomalzeme geliştirme çalışmalarının hız kazandığını göstermektedir (Biesiekierski vd. 2012, Yuhua vd. 2014).

Biyomalzemede; biyouyumluluk, biyoaktivite, osseointegrasyon gibi biyolojik özellikler yanında geliştirilecek malzemenin kemiğin elastik modülüne yakın olması istenmektedir (Mohammed vd. 2014). Elastik modülün değişimi, mekanik alaşımlama süresinin artmasıyla düşüş gösterdiği gözlemlenmektedir (Wang vd. 2011). Literatür incelendiğinde niyobyum ilavesiyle  $\beta$  fazının daha kararlı hale geldiği, alaşımın elastik modülünü düşürdüğü ve ısı işlem kabiliyetini arttırdığı görülmektedir (Omran vd. 2008, Mohammed vd. 2014). Başka bir çalışmada ise titanyumun sinterlemeye karşı kabiliyetinin kalay ilavesi ile arttığı ve ergime noktasının düştüğü görülmektedir. Bu ilavelerle oluşan katı çözeltili yapısının da mukavemeti arttırdığı bildirilmektedir (Lütjering ve Williams 2007).

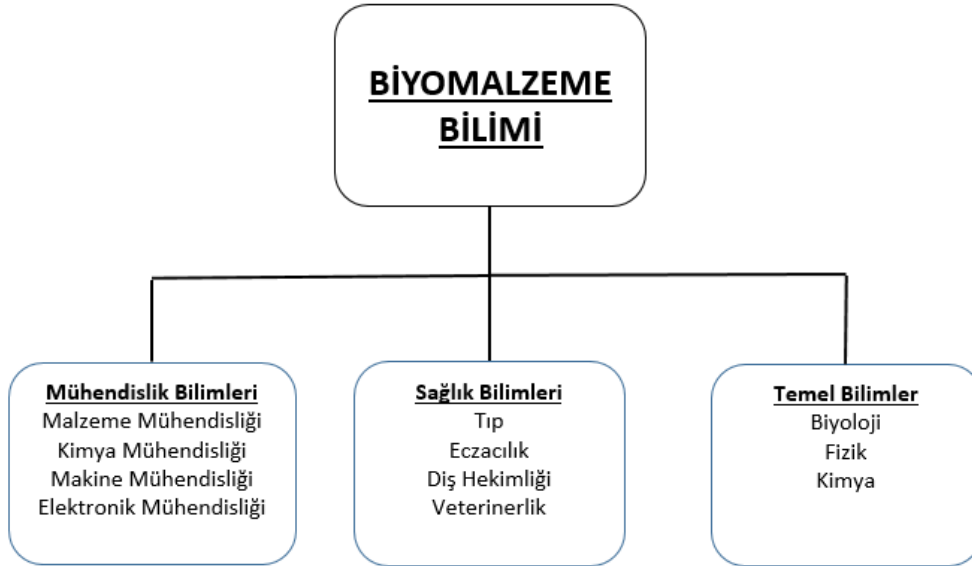
Bu çalışmada titanyuma niyobyum, kalay, tantalyum, hafniyum ve zirkonyum katkılarıyla yeni nesil titanyum alaşımlarının araştırılması hedeflenmiştir. Titanyuma ağırlıkça farklı oranlarda katkılar yaparak 8 saat mekanik alaşım süresinde mekanik alaşımlama yapılmıştır. Üretilen mekanik alaşımlandırılmış tozlar oda sıcaklığında preslenmiş ve yüksek sıcaklıkta sinterlenme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen alaşımlara mikroyapısal karakterizasyon, mekanik testler ve biyolojik testler uygulanmıştır. Biyomalzeme olarak kullanımı düşünülen yeni nesil titanyum alaşımları üretimi hedeflenmiştir.

## 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

### 2.1 Biyomalzemeler

Biyomalzeme, insan vücudundaki canlı dokuların fonksiyonlarını gerçekleştiren veya destekleyen doğal veya yapay malzemelerdir. Günümüzde bu amaca uyumlu yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba sarfedilmektedir.

Malzemelerin fiziksel ve biyolojik çalışmalarını ve biyolojik ortamdaki etkileşimlerini disiplinlerarası bir şekilde inceleyen bilim dalına biyomalzeme bilimi denir. Biyomalzeme biliminin diğer bilim dallarıyla ilişkisi Şekil 2.1’ de gösterilmiştir. Biyomalzeme bilimi; ilişkili olduğu diğer bilim dallarıyla birlikte biyomalzemenin üretimini, optimizasyonunu, karakterizasyonunu, test metodlarını, doku-malzeme etkileşimini inceler (Ratner 2004).



Şekil 2.1 Biyomalzeme biliminin diğer dallarla ilişkisi.

Biyomalzeme bilimi insanlık tarihinden beri uygulaması olsa da bilimsel anlamda yeni bir alan olarak karşımıza çıkmaktadır. Buna en güzel örnek, Mısır mumyalarında yapay olarak kullanılmış burun, göz ve dişler gibi organlardır. Diş hekimliğinde altının

kullanımı iki bin yıla dayanmaktadır. 19. yüzyıl ile birlikte vücut içinde kullanılan implantların oranı artmaya başlamıştır. 1880 yılında protez olarak fildişi hammadde olarak kullanılmış vücut içine yerleştirilmiştir. 1938 'de vitalyum ilk metal protez olarak üretilmiş, zamanla yüksek oranda metal korozyonuna uğrayarak canlı organizmalar için tehlike oluşturmuştur. Son yıllarda vücudun farklı bölümlerinin yenilenmesi amacıyla seramik, metal ve polimer malzemeler kullanılmıştır. Örnek olarak; 1950'lerde kan damarlarının değişimi, 1960'larda kalça protezleri, 1970'lerde ise sentetik ameliyat ipliği verilebilir (Ayhan 2002).

Son yıllardaki gelişmeler sonucunda biyomalzemeler fonksiyonunu yitiren ve hasar gören organların görevini yerine getirmek, zarar görmüş dokularda iyileşmeye yardımcı olmak, birçok organın işlevselliğini artırmak için tanı ve tedavi amacıyla kullanılmaktadır. Örnek olarak kemik vidaları ve dikiş ipleri, diyaliz makinesi, yapay kalp ve kalp pilleri, implantlar, göz lensleri, sonda, intraket ve proplar verilebilir (Ayhan 2002).

Herhangi bir sebeple meydana gelen hastalıklar, travmalar ve kazalar sonucunda organ ve dokuların fonksiyonlarını yitirmesi yaşam kalitesini oldukça düşürmektedir. Geleneksel tedavi yöntemleri (otogreft, allogreft, zenogreft) meydana gelen hastalıkları iyileştirmede yetersiz kaldığı için görevini yitirmiş dokulara en uyumlu biyomalzemeler gerekmektedir (Pasinli 2004). Biyomalzemeler canlı vücudunda oluşturdukları etkilere göre biyoaktif etki, toksik etki, biyoinert etki ve biyotolere etki şeklinde sınıflandırılmışlardır.

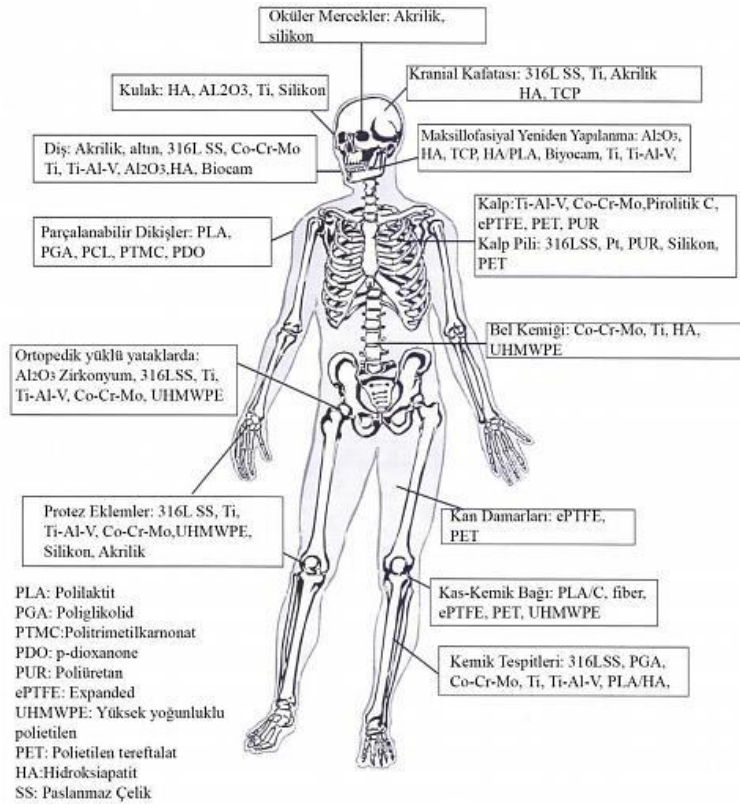
Biyoaktif etki, uygulanan dokuda benzer hücrelerin oluşmasını sağlayan biyomalzemelere verilen addır. Tıp alanında kullanılan birçok malzeme biyoyuumluluğu birçok teste tabi tutulup onayladıktan sonra kullanılmaktadır. Alınan tüm önlemlere rağmen biyomalzemenin insan vücudunda kanserojen, alerjik, mutajenik, immün, nonimmün ve inflamatuvar etkileri meydana gelebilir. Bu sebeple yapılan test sonuçları oldukça önemlidir (Gür ve Taşkın 2004).

Toksik etki, biyomalzemenin vücuda yerleştirilmesi sonucu doğrudan ya da dolaylı olarak vücudun yapısını bozup istenmeyen durumların oluşmasına neden olabilir. Bu durumda vücut farklı tepkiler vererek toksik etkinin oluştuğunu göstermektedir.

Biyoinert etki, sınırlı bir fibröz doku olmadan kemik dokuyla biyomalzeme birleşebilir. Biyomalzeme ve doku birbirleri ile etkileşme çabasıdır. Uygulanan doku ile biyomalzeme etkileşime girmezse biyoinert etkiden söz edilir.

Biyotolere etki, biyomalzemenin uygulandığı bölgede sınırlı fibröz doku ile çevrenmesidir. Biyotolere etki kullanılan birçok malzemede görülmektedir (Gür ve Taşkın 2004).

Biyomalzemelerin tasarımı için biyomedikal mühendisleri, patoloji ve klinik tedavi uzmanları ve malzeme bilimi mühendislerinin işbirliği içinde çalışması gerekmektedir. Biyomalzemenin seçimini ise gerçekleştirecek medikal uygulamanın cins belirlemektedir. İnsan vücudunun değişik bölgelerinde biyomalzemeler; yapay kalp kapakları, kan damarlarında stent, diz, kulak, omuz, kalça, bilek, dental protez olarak kullanılabilir (Park ve Lakes 2007). İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemeler, Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Biyomalzemelerin vücudumuzda kullanımı (Browne ve Gregson 1993).

Biyomalzemeler insan vücudunda geçici ve kalıcı amaçla kullanılmaktadır. Geçici uygulamalar; çok kısa ve kısa süreli uygulamalarda insan vücuduna yerleştirilir ve daha sonra alınan uygulamalardır. Cerrahi ekipmanlar, kemik kırıklarında sabitleme için vida, plaka ve teller geçici uygulamalara örnektir. Kalıcı uygulamalar; insan vücuduna yerleştirilip doku ve organların işlevlerini üstlenen uzun süreli uygulamalardır. Diş, omurga kafesi ve eklem implantları, anevrizma halkaları ve mandalları, kalp stentleri ve vidalar kalıcı uygulamalara örnek olarak gösterilebilir (Zümrüt 2009).

Çizelge 2.1’de biyomalzeme olarak üretilmiş metal, polimer ve seramik malzemelerin vücudumuzda kullanım yerleri gösterilmektedir (Ayhan 2002).

**Çizelge 2.1** Vücudumuzda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler (Ayhan 2002).

<b>Uygulama Alanı</b>	<b>Malzeme Türü</b>
<b><u>İskelet Sistemi</u></b>	
Eklemler	Titanyum, Titanyum-Alüminyum-Vanadyum alaşımları
Kırık kemik uçlarının tespitinde kullanılan ince metal levhalar	Paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları
Kemik dolgu maddesi	Poli (metil metakrilat) (PMMA) Hidroksiapatit
Yapay tendon ve bağlar	Teflon, poli (etilen teraftalat)
Diş implantları	Titanyum, alümina, kalsiyum fosfat
<b><u>Kalp-damar Sistemi</u></b>	
Kan damarı protezleri	Poli (etilen teraftalat), teflon, poliüretan
Kalp kapakçıkları	Paslanmaz çelik, karbon
Kataterler	Silikon kauçuk, teflon, poliüretan

### **2.1.1 Biyomalzemelerde Aranılan Temel Özellikler**

Herhangi bir doku ve organın işlevselliğini üstlenerek insan vücudunda kullanılan biyomalzemelerin çevre dokulara hasar vermemesi için bazı temel özellikleri barındırması gerekmektedir. Biyoyumluluk, kimyasal etkilere ve korozyona karşı dirençli olması, iyi mekanik özelliklere sahip olması, kemiğe yakın elastik modülü ve



uygun tasarım gibi temel özellikler istenmektedir (Cao vd. 2015, Schutz ve Watkins 1998).

Biyomalzemeler insan vücudunun değişkenlik gösterdiği ortamlarda vücut sıvılarının 1 ile 9 arasında değiştiği pH değerlerinde kullanılmaktadır. Günlük yaşantıda hareket anında kemikler 4 MPa, tendonlar ise 40 ila 80 MPa arasında gerilime maruz kalırlar. Ayrıca kalça eklemindeki ortalama yük, vücut ağırlığının üç katına; hoplama, zıplama gibi faaliyetlerde ise on katına kadar çıkabilmektedir. Bu yüzden, oturma, koşma, ayakta durma gibi faaliyetlerde artan gerilim nedeniyle biyomalzemelerin bu zorlu koşullarda sorunsuz çalışabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir (Cengiz 2007).

### **2.1.1.1 Biyouyumluluk**

Biyouyumluluk, biyomalzemelerin sahip olması gereken en önemli özelliğidir. Biyomalzemenin uygulanan dokuda enfeksiyon ve pıhtı oluşturmaması, etrafındaki dokuların gelişimine olanak sağlaması ve uygulandığı dokuyla arasında uyum ilişkisine sahip olması beklenir. Malzemelerin biyolojik değerlerini belirlemek için araştırmacılar ‘biyomalzeme’ ve ‘biyouyumluluk’ terimlerini kullanmışlardır. Biyouyumlu olan malzemeler araştırmacılar tarafından biyomalzeme olarak adlandırılmış, uygulama esnasında kullanılan malzemenin vücut sisteminde istenilen cevabı verme yeteneğine de biyouyumluluk denmiştir (Zümrüt 2009).

Herhangi bir şekilde meydana gelen doku ve organ kayıplarının yerine biyouyumluluğu yüksek olan malzemeler insan vücudunda kullanılır. Kullanılan implantlar vücuda konulduğunda, doku ile ya tam uyum gösterir ya da uyumsuzluk göstererek reddeder veya komplikasyonlar göstererek vücut içerisinde tutmasıdır. Biyomalzemedeki beklenen özellik, komplikasyona sebep olmadan bünye içerisinde kalıcı olmasıdır (Keskin 2000).

Biyouyumluluğu sağlayan malzemenin ve dokunun verdiği biyolojik ve kimyasal tepkileridir. Bu nedenle biyouyumlu olan malzemeler dokuda toksik etki ve iltihaba neden olmazlar. Vücut sıvısı ile dokunun biyomalzeme ile biyolojik etkiden dolayı kimyasal yapısının değişmemesi, mekanik ve / veya elektrokimyasal olaylar ile malzeme yüzeyinden iyon salınımı yapmaması, toksik etki göstermemesi gerekmektedir. Vücudun

tepkisi ise iltihaplanma oluşturarak gösterir. Eğer dokuyla bütünleşirse vücut biyomalzemeyi kabul etmiş olur (Yılmaz vd. 2019, Williams 2008, Plum vd. 2010).

### **2.1.1.2 Biyoaktivite**

Biyoaktif malzeme, dokularla etkileşim halinde olabilen ve ayrıca vücut içerisindeki hücrelerin tercih ettiği malzemelere verilen addır (Ma vd. 2003). Örneğin; biyoaktif cam-seramikler (Cerabone), A/W cam-seramik, işlenebilir cam-seramikler, biyocamlar, yoğun hidroksiapatit (Durapatite, Calcitite), biyoaktif kompozitler (Polietilen-Hidroksiapatit, HAPEX) söylenebilir.

Biyoaktif seramiklerin, biyoaktif camların ve cam seramiklerin kollajen doku lifleriyle, biyolojik olarak aktif olan hidroksikarbona apatit (HCA) katmanı oluşturmaları yaygın bir özelliğidir. İmplant üzerinde konumlanan HCA katmanı fiziksel ve kimyasal olarak kemiğin yapısına eşdeğerdir. Ara yüzeyde bağlanmanın nedeni de bu eşdeğerliktir (Bulut 2014).

Biyoaktivite, biyomalzemenin dokuyla ara yüzeyinde oluşan kuvvetli fiziksel bağ oluşumu ve bütünleşmesi durumudur. Biyoaktif malzeme ise biyomalzeme ile doku arasında biyolojik reaksiyon sonucunda iyi yönde etkileşim ve birleşim gösteren malzemelerdir (Yılmaz vd. 2019, Williams 2008, Plum vd. 2010).

Biyoaktif malzemeler, malzeme türüne ve kullanıldığı yerlere göre etki edilen dokuyu yenileyip iyileştirmeli, organ faaliyetlerini yapmak amacıyla biyoaktif molekül salınımı yapmalı, hücre üretimi ve yayılımı sağlamalıdır (Yılmaz vd. 2019).

### **2.1.1.3 Osseointegrasyon**

Branemark 1983’ de osseointegrasyonu canlı kemik dokusunun implant yüzeyi ile teması, klinik olarak ise cerrahi operasyon sonrası fonksiyonel yüklenmeler esnasında beklenmeyen belirtiler oluşturmadan birleşmenin olması ve korunması olarak tanımlamıştır (Meral 2013, Yılmaz vd. 2019).

Başarılı bir implant için çevre kemik doku ile malzemenin bir bütün olması oldukça önemlidir. İmplantın kaybına, implant yüzeyinin komşu kemik doku veya diğer dokularla uyumsuzluk içinde olması neden olur. Bu nedenle malzemenin yüzey özellikleri ve kimyası osseointegrasyonda büyük önem arz etmektedir (Mavrogenis vd. 2009).

#### **2.1.1.4 Korozyon Direnci**

Korozyon direnci önemli bir özellik olarak biyomalzemelerde aranır. Vücut içerisinde korozif bir bölgedir. Bundan dolayı, vücut ortamına yerleştirildiklerinde metalik biyomalzemeler korozyona uğrayabilmektedirler. Metalik biyomalzemelerden iyon salınımı, elektrokimyasal reaksiyonları sırasında gerçekleşmektedir. Bu süreçte kullanılan biyomalzemelerin biyouyumluluğu azalır, vücutta istenmeyen komplikasyonlar ve alerjik reaksiyonlara neden olabilmektedir (Taddei vd. 2004).

İnsan bedenindeki doku ve organlar metallere yüksek korozyon şartı sağlayacak aktif bir ortamdır. Bu sebeple biyomedikal alanlarda kullanılacak olan malzemelerin korozyon direncinin oldukça yüksek olması istenmektedir (Zümrüt 2009).

#### **2.1.1.5 Kemiğe yakın Elastik ve Mekanik Özellikler**

Biyoyumluluk kadar önemli bir diğer özellikte biyomalzemenin kemiğe yakın elastik modülü ve mekanik özelliklere sahip olmasıdır. Kemiğin elastik modülünden biraz fazla olan değerlerdeki malzemelerde bile gerilme meydana geldiğinde verilen elastik tepki ile uyuşma olmaması görülebilir. Bu malzemelerin enerji emilimleri kemikten daha az olacaktır. Protez ile malzeme doğal uyum halinde olmalıdır. Ortopedik implantlar ve diş implantları insan bedeninde en fazla yükü barındırmalarından dolayı bu açıdan önem kazanmıştır.

Kullanılan biyomalzemenin elastik modülü dışında tokluk ve mukavemet özelliklerinin de kemik dokusuna yakınlığı istenmektedir. Bu şartlar sağlanmadığı takdirde, kemiğe gelen yük artacağı için zamanla kemik dokusunda zayıflama meydana gelir. Buna gerilme yoğunlaşması adı verilir. Bu durumun tersi ise zaman içerisinde implantın kırılması gerçekleşebilir (Leyens ve Peters 2003, Niinomi 2008, Demirkol 2013).

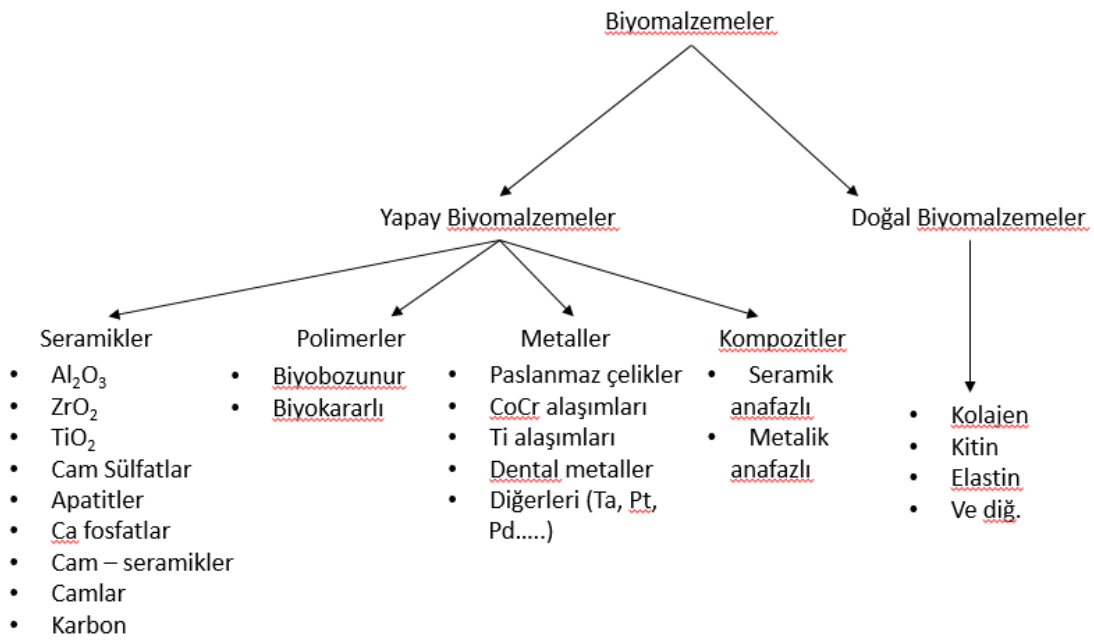
### 2.1.1.6 Tasarım

Biyomalzemeler için, bahsettiğimiz özelliklerin yanında iyi bir tasarımın yapılmış olması da oldukça önemlidir. Bu nedenle, biyomalzemelerde fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler ile birlikte o bölgeye uygun yapılmış bir tasarım da aranmalıdır (Keskin 2000).

İstenilen her özelliği bünyesinde barındıran bir biyomalzemenin beden içerisinde kullanılabilmesi için doğru bir biçimde işlenmiş olması gerekmektedir. Bu durum bize işlenebilirliğin de biyomalzemeler için önemini göstermektedir.

### 2.1.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeleri doğal ve yapay biyomalzemeler olarak iki gruba ayırırız. Şekil 2.3' te malzeme biliminde geliştirilen biyomalzemeleri metaller, polimerler, seramikler ve kompozitler olarak sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 2.3 Biyomalzemelerin sınıflandırılması (Vallet-Regi 2001).

Biyomedikal alanda bu farklı tip malzemeler sahip oldukları özelliklere göre değişik alanlarda kullanılmaktadır. Çizelge 2.2’ de insan vücudunun farklı alanlarında kullanılan biyomalzemelerin avantaj ve dezavantajları ile birlikte gösterimi verilmiştir.

**Çizelge 2.2** İnsan vücudunda kullanılan malzemelerin avantaj – dezavantajları (Yazıcı 2003).

<b>Malzeme</b>	<b>Avantajları</b>	<b>Dezavantajları</b>	<b>Örnekler</b>
Metaller			
Titanyum			Bağlantı bölgelerinin
Paslanmaz çelik	Kuvvetli, tok	Korozyona uğrayabilir	yenilenmesi, kemik
Kobalt krom alaşımı	Sünek	Yoğun	levhaları ve vidaları
Altın			Diş implantları
Seramikler	Biyolojik		Diş, kalça protezi
Alüminyum oksit	uygunluğu	Gevrek	socketi
Karbon	yüksek, inert	Yapımı zor	
Hidroksiapatit	Basma direnci	Esnekliği yok	
	yüksek		
Kompozitler	Kuvvetli,	Yapımı zor	Kalp kapakçıkları
Karbon – karbon	biçimli yapı		
Polimerler		Kuvvetli değil	Kan damarları, kalça
Naylon	Esneklik	Zamanla deforme olur	protezlerinin socketleri,
Silikon	Kolay	Bozunabilir	Kulak, burun ve diğer
Teflon	üretilebilirlik		yumuşak dokular
Dacron			

### 2.1.2.1 Seramik Biyomalzemeler

Seramik biyomalzemeler, biyoaktif kompozitler, biyoaktif cam, polikristalin yapılı seramik (alümina ve hidroksiapatit) ya da biyoaktif cam seramikler olarak hazırlanırlar. Sert doku implantı, kalça implantı, dişçilikte kaplama ve dolgu malzemesi ve kalp kapakçığı olarak biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Dee vd. 2002, Yazıcı 2003).

İnsan vücudundaki iskelet sisteminde sert bağ dokusunun onarımı veya yenilenmesinde de seramik biyomalzemeler kullanılmaktadır. Kullanılmalarındaki en büyük sorun ise kırılma özelliğine sahip olması ve düşük çekme dayanımlarıdır. Seramikler çok iyi basma mukavemetinin yanında burma ve eğme mukavemetleri bir o kadar kötüdür. Düşük yüklere maruz kaldığında bile kırılabilmektedirler. Seramik biyomalzemelerden biri olan alümina, en iyi mekanik özelliklere sahip olmasına karşın çekme mukavemeti metalik biyomalzemelere göre düşüktür (Dee vd. 2002, Hin 2003, Balaban 2007). Biyoseramikler, etkileşim halinde buldukları kemik dokusunun verdiği cevaba göre biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur seramikler olarak üç gruba ayrılırlar.

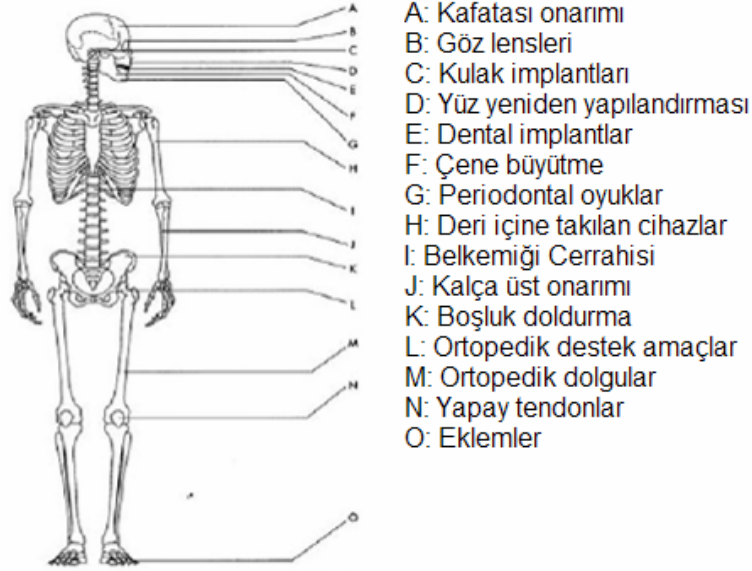
Biyoinert seramikler etraflarındaki canlı dokuyu değişime uğratmadan bir bağlanma olmaksızın bir arada olabilmeye özelliğine sahiptirler. Bu açıdan kimyasal olarak kararlı bir yapıları bulunmaktadır. Alümina ( $Al_2O_3$ ) ve zirkonya ( $ZrO_2$ ) en iyi biyoinert malzemelerdendir. Deneysel olarak teste tabi tutulan diğer biyoseramiklere de titanyum oksit ( $TiO_2$ ), baryum titanat ( $BaTiO_3$ ) ve kalsiyum alüminatı ( $CaOAl_2O_3$ ) örnek verebiliriz (Zümrüt 2009).

Biyoaktif seramikler canlı organizmanın yumuşak dokusu ya da kemiğiyle aralarında kimyasal bağ oluşturma gibi bir özelliği barındırırlar. İnsan bedeninde kullanılacak olan implantın kemik doku ile hızlı ve güçlü bir bağ oluşturabilmesi için uygun kuvvetli bir biyoaktif malzemeden seçilmiş olması gerekir. Biyoaktif seramiklere kemiğe göre düşük kırılma tokluğu olsa da sert doku implantlarında sık kullanılan ve kemiğin kimyasal yapısına daha benzer daha tok bir kalsiyum fosfat bileşimi hidroksiapatit örnek verilebilir.

Biyobozunur seramikler implant olarak yerleştirildiklerinde doku ile yer değiştirip normal doku bölgelerine geçerler. Örnek olarak kırılan kemiklerin onarımı için biyobozunur seramikler kullanılır. Tedavi amaçlı işlem öncesinde; kemikte kırıkla meydana gelen boşluk, kan pıhtısı ile dolar. Doku ile implant ara yüzeyi implant yerleştirilmesiyle biyoaktif hale gelir. Bu ara yüzeyin özelliği doğal doku gibi zamanla değişmesidir. Bu değişimin ne kadar hızlı olursa implantın doku ile bozunarak ya da çözünerek yer değiştirir (Dubok 2000).

Doku ile kimyasal bağ yapabilen bir seramik ile mekanik bağ kuvveti yüksek olan bir seramik kullanılarak implant kaplama malzemesi yapılabilir. Böylece hem mekanik

özellikleri iyileştirilmiş hem de doku ile uyumlu implantasyonlar çıkmış olur. İnsan vücudunda kullanılan biyoseramikler Şekil 2.4' te ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4 İnsan vücudunda biyoseramik malzemeler (Evcin 2016).

### 2.1.2.2 Polimer Biyomalzemeler

Medikal, ortopedik ve dental uygulamalarında en çok tercih edilene malzemeler polimer biyomalzemelerdir. Polimer biyomalzemelerin iyi şekil alabilme özelliğinin olması, üretimlerinin ucuz ve kolay olması, geri kazanımlarının kolaylığı, geniş farklılıkta fiziksel ve kimyasal yapılarda üretilmeleri, yüzey işlemlerinin kolay olması seramik ve metalik biyomalzemelere karşı büyük avantaj sağlamaktadır. Bu avantajlı yönlerinin yanında dezavantajları da mevcuttur. Vücut içerisinde kullanım zamanlarında toksik etki yaratabilmeleri, zor sterilizasyonu ve zayıf mekanik özellikleri polimer biyomalzemeleri kısıtlamaktadır (Paital ve Dahotre 2009).

Polimerlerin farklı şekil ve bileşimlerde üretilebilir olması biyomedikal alanda fazlaca tercih edilmesini sağlamıştır. Yapay damarlar, yara örtü malzemesi, kornea koruyucusu, kemik dolgu ve onarımı, diyaliz membranı, ilaç salım sistemleri, üç boyutlu hücre kültürü, göğüs çene ve diz implantları, sinir hücre yenilenmesi, hücre kültürü için taşıyıcı,

lensler, hemostatik ajan, bel kemiği cerrahisi polimerlerin kullanıldığı birçok alana örnektir.

Biyomedikal uygulamalarda en çok tercih edilen polimer malzemeler; polivinilklor (PVC), polipropilen (PP), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilen (PE), polistiren (PS), politetrafloroetilen (PTFE), polyamide, silikon kauçuk (SR), poliasetal (PA), polidimetilsiloksan (PDMS), poliüretan (PU), polietilenteraftalat (PET) verilebilir (Park vd. 2003, Ayhan 2002, Dee vd. 2002).

### **2.1.2.3 Kompozit Biyomalzemeler**

Birden fazla metal, seramik ve polimer malzemenin bir araya gelerek olumlu özelliklerinin kullanılmasıyla üretilen malzemelere kompozit malzemeler denir. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan kompozit malzemelerde görülen en yaygın sistem mekanik özellikle biyouyumluluğun bir araya getirilmesi durumudur. Yeterli mekanik özelliklere sahip olan metalik malzemeler daha biyouyumlu olması için seramik takviye edilerek meydana gelen kompozitler en çok üretilen malzemelerdir.

Matris çeşitlerine göre kompozit biyomalzemeleri; metal matrisli kompozitler (HA/Ti, HA/Ti-6Al-4V vb.), polimer matrisli kompozitler (karbon/PEEK, HA/HDPE vb.) ve seramik matrisli kompozitler (paslanmaz çelik/HA vb.) olarak sınıflandırılır.

Biyoaktifliklerine göre kompozit biyomalzemeleri; biyo-aktif kompozitler (paslanmaz çelik/biyocam, HA/Ti-6Al-4V vb.), çözünebilir kompozitler (kalsiyum fosfat/laktik asit vb.) ve biyo-inert kompozitler (karbon/PEEK vb.) olarak sınıflandırılır (Paital ve Dahotre 2009).

Homojen ya da saf malzemelere göre kompozit malzemeler çok farklı avantajlar sunarlar. Bu durum malzemeyi üreten araştırmacı, mühendise ya da bilim insanına malzeme yapı ve özelliklerini kontrol etmesinde önemli yetkinlik katar. Böylece güçlü, uyumlu ve daha hafif malzeme üretiminde potansiyel oluşturur. Biyomalzeme olarak kullanılacak kompozitin tüm yapısının biyouyumlu olması ve ara yüzeyin vücut ortamında bozunmaması istenir. (Park ve Bronzino 2003). Bazı kompozit malzemelerin biyomedikal uygulamaları Çizelge 2.3' te verilmiştir.



**Çizelge 2.3** Kompozit malzemelerin biyomalzeme olarak uygulamaları (Ratner vd. 2004).

<b>Uygulama</b>	<b>Matriks / destek</b>
Diş sabitleştirici	Epoksi reçine / CF
Kemik kırıklarında sabitleyici tabaka ve vidalar	Epoksi reçine / CF, PMMA / CF, PLLA / HA, PEEK / GF, PSU / CF, PBT / CF
Omurga cerrahisi	PU / biyocam, PSU / biyocam, PEEK / CF
Kemik çimentosu	PMMA / HA, kalsiyum fosfat / aramit fiberleri, PMMA / UHMWPE
Dental çimento ve diğer dental uygulamalar	Bis – GMA / inorganik partiküller, PMMA / KF
Asetabulum kaplar	PEEK / CF
Kalça protez sapları	PEI / CF – GF, PEEK / CF
Kemik yedekleri	PE / HA
Kemik dolgular	PEG – PBT / HA, PLGA / HA, nişasta / HA
Tendon ve lifler	Hidrojel / PET, Poliolefin / UHMWPE
Damar parçaları	PELA / poliüretan

#### **2.1.2.4 Metalik Biyomalzemeler**

Biyomalzeme endüstrisinde önemli yer tutan biri diğer malzeme türü de metal ve alaşımlarıdır. Mekanik özelliklerinin üstünlüğü ve metalik bağlarla güçlü bağlanmaları nedeniyle ortopedik uygulamalar, kalp damar cerrahisi, kalp kapakçığı, çene ve yüz cerrahisi, katater uygulamaları, eklem protezi, kemik yenileme malzemesi, yapay kalp parçalarının uygulanması ve diş implantı gibi vücudun birçok bölgesinde kullanılırlar. Metaller biyomalzeme uygulamalarında fiziksel özelliklerinden dolayı işlevsellik ve malzemeye istenilen ilave özellikleri kazandırmak için kullanılırlar. Biyomedikal uygulamalarda metal alaşımlarının kullanım alanları Çizelge 2.4’ te verilmektedir (Meral 2013).

**Çizelge 2.4** Metal alaşımların biyomedikal alanda kullanımı (Chen ve Thouas 2015).

<b>Tür</b>	<b>Birincil Kullanımları</b>
Paslanmaz	Geçici cihazlar (kırılma levhaları, vidalar, kalça tırnakları vb.)
Çelikler	Toplam kalça replasmanı
Ortak bazlı alaşımlar	Toplam eklem değiştirme (dövme alaşımlar) Diş dökümleri
Ti bazlı alaşımlar	Co-Cr-Mo veya seramik femur başlarıyla total kalça replasmanlarının kök ve fincanları Diğer kalıcı cihazlar (çivi, kalp pili)
NiTi	Ortodontik diş kemerleri Vasküler stentler Vena kava filtresi İntrakraniyal anevrizma klipsleri Yapay bir kalp için kasılma yapay kasları Kateter kılavuz telleri Ortopedik zimbalar
Mg	Biyobozunur ortopedik implantlar
Ta	Estetik cerrahi ve beyin cerrahisi için tel dikişleri Bir radyografik işaretleyici

Dünya’ daki yeni nüfus verileri incelendiğinde yaş ortalaması gün geçtikçe artmasıyla yaşlı nüfus oranı da beraberinde giderek artmaktadır. Yaşlı nüfus oranının artması ile oluşabilecek sert doku yaralanmalarının sayısının da artacağı öngörülebilir bir durumdur. Bu durum metalik biyomalzemelere olan ilginin günden güne artacağı sonucunu doğurmaktadır (Ratner vd. 2004).

Seramik ve polimer malzemeler ile kıyaslandığında metalik biyomalzemeler kırılma tokluğu, çekme ve yorulma dayanımı gibi mekanik özelliklerinde üstün olmasından

dolayı iskelet sisteminde tercih edilen biyomalzemelerdir. Biyomalzeme endüstrisinde metaller tanı ve tedavide kullanılan ekipmanların metalik kısımları oluşturarak en büyük pazar payını almaktadır. Metalik biyomalzemeler yeterli aşınma ve korozyon direnci yanında yüksek statik ve dinamik mukavemet değerleri ile yük taşıyan implant uygulamalarında alternatifsiz olarak kullanılırlar.

Biyomalzemelerin geliştirilmesi aşamasında titanyum, demir, kobalt, nikel, tungsten, krom, niyobyum, tantalyum ve molibden gibi metallerin farklı alaşımları üretilerek yeni implant malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır (Park ve Bronzino 2003, Balaban 2007).

Metalik biyomalzemeler yüksek korozyon dirençli, doku ile uyumlu olup bozulmaması, toksik ve alerjik etki oluşturmaması ve biyouyumlu olması istenir. Vücutta implantların biyoadhezyon kuvvet ile kemik hücrelerine bağlanması istenir. Metalik biyomalzemelerde istenen bir başka özellik ise metalik yorgunluk ya da Young modülüdür. Fiyatların daha alt seviyede tutulması için yüzey işlemlerinin (parlatma, işleme vb. gibi) kolayca yapılması gerekmektedir. Önemli bir başka özellik ise medikal ekipmanların ve implantların üretimi ve optimizasyon aşamalarında uygulanabilirlik ön plana çıkmaktadır. Uygulamada kullanılan metal ve alaşımları türlerine göre; paslanmaz çelik (DIN/ISO 5832-1 ya da AISI 316L), CoCr alaşımları (DIN/ISO 5832-4 ya da DIN/ISO 5832-6), CP-titanyum (DIN/ISO 5832-2) ve titanyum alaşımları (DIN/ISO 5832-3) ve CP-niyobyum ve CP-tantalyum şekilde sınıflandırılır (Long ve Rack 1998, Meral 2013, Yılmaz vd. 2019).

Metalik biyomalzemeler metal ve alaşım elementlerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Metalik biyomalzeme olarak en çok kullanılan saf ve alaşımlar; Ti, Cr, Co, W, V, Al, Ni, Mo'in alaşımları ve paslanmaz çeliklerdir. Yetersiz olduğu özellikleri nedeniyle metallerin tek başına kullanımları nadirdir. Ancak alaşım elementleri eklenmesiyle özelliklerinin iyileşmesi kullanımları yaygın ve uygun hale getirmiştir. Paslanmaz çelikler, titanyum esaslı alaşımlar ve kobalt-krom alaşımları ortopedi cerrahisinde kullanılan metal gruplarından. Metalik biyomalzemelerde en çok kullanılanları; Ti-Al-V alaşımları, Co-Cr-W-Ni, Co-Cr-Mo, Co-Ni-Cr-Mo-Ti ile saf titanyum ve

paslanmaz çeliklerdir. Metalik biyomalzemelerde kullanılan elementler Çizelge 2.5' te, verilmiştir (Şimşek 2017).

**Çizelge 2.5** Metalik biyomalzemelerde kullanılan elementler (Şimşek 2017).

<b>Element</b>	<b>Sembol</b>	<b>Atom numarası</b>	<b>Atom ağırlığı</b>	<b>Kullanımı</b>
Alüminyum	Al	13	26,98	Alaşım elementi
Kobalt	Co	27	58,93	Temel element
Krom	Cr	24	52,00	Alaşım elementi
İridyum	Ir	77	192,2	Alaşım elementi
Demir	Fe	26	55,85	Temel element
Manganez	Mn	25	55,94	Alaşım elementi
Molibden	Mo	42	95,94	Alaşım elementi
Nikel	Ni	28	58,71	Alaşım elementi
Niyobyum	Nb	41	92,91	Alaşım elementi
Paladyum	Pd	46	106,4	Alaşım elementi
Platin	Pt	78	195,1	Temel element
Tantal	Ta	73	181,0	Alaşım elementi
Titanyum	Ti	22	47,90	Temel element
Tungsten	W	74	183,9	Alaşım elementi
Vanadyum	V	23	50,94	Alaşım elementi
Zirkonyum	Zr	40	91,22	Alaşım elementi

İlk olarak insan vücudunda yer alan alaşım kırık tedavilerinde kullanılan Sherman plakaları ve vidaları yapımında kullanılan vanadyum çeliğidir. Vücut içerisinde kullanılan implant alaşımları (krom, kobalt, demir, nikel, tantalyum, niyobyum, titanyum, tungsten ve molibden gibi metal alaşımları) korozyona uğramasından ve toksik etkilerinden dolayı uzun süre vücutta güvenle kullanılamazlar (Demirkol 2013).

19. yüzyılda kemik kırıkları tedavisinde çelik malzemeler levha veya vida olarak kullanılmaya başlanmıştır. Kemiğin vida ile tedavi edilmesi önceleri kullanılan telle onarma tekniğine nazaran daha güçlü bir iyileşme sağlamıştır. Korozyon direnci düşük olan karbon çeliğinin yerine de vanadyum ve nikel çelikleri geçmiştir. Ancak bu malzemeler de korozyona karşı yüzde yüz dayanıklı değildir. Bunun sonucunda vücutta

toksik ve alerjik etkiler göstermiştir. Sonuçta ortopedik uygulamalarda kullanılan temel biyomedikal malzemeler; kobalt-krom-molibden alaşımları (vitalyum), titanyum ve titanyum alaşımları ve paslanmaz çelikler olmuştur (Balaban 2007).

İlk metalik biyomalzeme implant olarak üretilen paslanmaz çelik 18/8 Cr/Ni alaşımıdır. Bu tür biyomalzemelerin korozyon dirençleri yüksek ve sağlamlık bakımından iyi oldukları için vanadyum çeliğinden üretilmişlerdir. Vanadyum çeliği implant olarak tek başına kullanıldığında korozyon dayanımının yetersizliğinden dolayı canlı ortamda uzun süre kullanılamazdı. 18/8s Mo paslanmaz çeliğinin % Mo oranının bir parça artırılmasıyla tuzlu su çözeltisine karşı korozyon direnci arttığı gözlemlenmiş ve bu alaşım ASTM 316 (American Society For Testing And Materials) paslanmaz çeliği olarak isimlendirilmiştir. Bu alaşım 1950 yılında paslanmaz çeliğin içerisindeki karbon miktarının %0,08' den %0,03' e düşürülmesiyle yeniden oluşturulmuş, tuzlu su çözeltisine karşı direncinin daha iyi olduğu görülmüştür. Bu şekilde düşük karbonlu üretilen paslanmaz çeliğe ASTM 316 L çeliği adı verilmiştir.

Paslanmaz çeliklerin biyolojik uyumluluğu azdır ve bu nedenle kemik ya da yumuşak doku ile bütünüyle birleşemezler. Örnek olarak vücutta kemiğe yakın bir yerde paslanmaz çelik ile kemik arasında mikroskobik seviyede bir lifsi doku oluşur. Bu durum paslanmaz çeliğin kullanımını implant başarısının doku ile uyumu ve bütünleşmeye bağlı olduğu uygulamalarda sınırlar. İmplant üretiminde en çok kullanılan çelikler 316 ve 316L paslanmaz çelikleridir (Balaban 2007).

İnsan bedeninde kullanılan implantların yorulma dayanımlarının iyi olması istenir. Özellikle kalça bağlantılarında bir implant kullanılacaksa bunun önemini şu şekilde anlayabiliriz. Sağlıklı bir insanın yılda ortalama bir milyon adım attığını varsayılırsa bu kişinin kalça bağlantılarına bedeninin iki üç katı kadar ağırlık bineceği öngörülür. Bu durum dökme paslanmaz çeliğin düşük yorulma dayanımı ve iri tane boyutu sebebiyle ortopedi alanında kullanılmalarına engel olmuştur. Paslanmaz çelik içerisinde en kullanışlı olanı düşük karbonlu 316L dir. Ancak paslanmaz çeliklerin doku ile metal arasındaki uyumunun zayıf olmasından dolayı her alanda kullanılamayacağı gözden kaçmamalıdır (Keskin 2000).

Kobalt-krom biyomalzeme amaçlı en çok kullanılan kobalt alaşımıdır. Paslanmaz çeliklere göre yüksek elastik modül, sertlik ve mukavemet değerlerine ve yüksek korozyon direncine sahiptir. Şekillendirilebilme ve süneklik yönünden ise daha zayıf özelliğe sahiptir. En çok kullanılanları kobalt-krom-molibden ve kobalt-nikel-molibden alaşımlarıdır. Yapay eklem ve diş uygulamalarında kobalt-krom-molibden; yük altında çalışan kalça, diz ve eklem protezlerinde kobalt-nikel-molibden daha çok kullanılmaktadır.

“Şekil hafızalı alaşımlar” olarak isimlendirilen ısıdan etkilendiklerinde bozulan ve eski şekline dönme özelliğine sahip olan nikel titanyum alaşımları; kafatası içerisindeki damar bağlantıları, ortopedik protezler, diş köprüleri ve yapay kalp için kaslar bu alaşımın kullanımının tercih edildiği uygulamalardandır (Zümrüt 2009).

Titanyum ve alaşımları biyomalzeme alanında 1930’ lu yılların sonlarına doğru paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlara nazaran hafif olmasından dolayı kullanılmaya başlanmıştır. Üstün biyouyumluluk, toksik etki oluşturmaması titanyumun en çok kullanılan metallerin arasında gösterilmesine neden olmaktadır.

## **2.2 Titanyum Esaslı Biyomalzemeler**

### **2.2.1 Titanyumun tarihçesi**

Demir, magnezyum ve alüminyumdan sonra yer kabuğunda en çok bulunan metal titanyum yaklaşık %0,6 oranla bulunmaktadır. Rutil ( $TiO_2$ ) ve ilmenit ( $FeTiO_3$ ) titanyumun en çok bulunduğu mineral kaynaklarıdır. 1791’ de Cornwall, İngiltere’ de bir maden bilimci ve rahip Gregor beyaz metal oksitler şeklinde bulmuştur. 1795 yılında ise bu yeni elementi, Alman kimyacı Klaproth analizini yaparak oksidini (rutil) tespit etmiştir. Yunan mitolojisinden esinlenerek (üstün güç ve dayanıklılıkla anılan Titanlardan) bu elementin ismine titanyum demişlerdir (Lütjering ve Williams 2007).

Saf titanyumu, titanyum madeninden ayırtmak için titanyum tetraklorür ( $TiCl_4$ ) ile çalışmalar yapılmıştır. Titanyum azot ve oksijenle reaksiyona girdiği için yüksek saflıkta olan sünek titanyum üretiminin zor olduğu görülmüştür. İlk uygulamalar sonucu

magnezyum veya sodyumun  $TiCl_4$  ile redüksiyonundan az miktarda gevrek titanyum üretilmiştir.

Kroll 1930' lu yılların sonlarında Lüksemburg' da bir proses geliştirerek  $TiCl_4$  ü inert gaz ortamında magnezyum ile redükleme işlemini yapmıştır. Kroll prosesi adı verilen bu işlem sonucunda “sünger titanyum” olarak adlandırılan poroz bir yapı elde edilmiştir. Günümüzde de halen çok etkin bir proses olan Kroll, titanyum üretiminde kullanılmaktadır.

Titanyum tetraklorür üretiminin piyasadaki değeri, saf titanyumun elde edilmesine duyulan ilgiden önceye dayanmaktadır. Bunun nedeni titanyum tetraklorürün yüksek saflıktaki  $TiO_2$ 'nin kaynağı olmasıdır. Bugün üretilen  $TiCl_4$  ün sadece %5' i titanyum metalinin üretiminde kullanılır (Balaban 2007). Titanyum 1940' lı yılların başlarından itibaren bugüne kadar biyomalzeme üretiminde kullanılmıştır (Şimşek 2017). Biyomalzeme olarak kullanılan titanyum, çeliğe göre yoğunluğu (yaklaşık % 56) daha düşük olan ve özgül dayanımı yüksek olan bir malzemedir. Bu özelliklerle birlikte titanyumun biyouyumlu olması, yüksek korozyon direncine sahip olması, elastik modülünün kemiğe yakın olması, yüksek mekanik özelliklere sahip olması, küçük ebatlı parça üretiminin kolay olması nedeniyle ortopedik uygulamalarda en çok kullanılan biyomalzeme olmuştur (Ribeiro vd. 2009, Henriques vd. 2010).

## 2.2.2 Titanyumun genel özellikleri

Titanyum;

- İnerit
- Toksik olmayan
- Antimagnetik
- Hafif
- İyi mekanik özellikler
- Yüksek biyouyumluluk
- Kemiğe yakın elastik modülü
- Korozyona karşı dirençli

- Küçük boyutlu numunelerde üretim kolaylığı vb. gibi özellikler sahip bir metalik biyomalzemedir (Ayhan 2002).

Çizelge 2.6’ da titanyumun başlıca özellikleri ve bazı metallerle karşılaştırılması gösterilmiştir. Titanyumun üstün özelliklerinin (mukavemet / yoğunluk oranı yüksek) yanında fiyatının fazla olması kullanım alanını sınırlandırmıştır. Titanyumun fiyatının fazla olmasının sebebi oksijenle ile tepkimeye girme isteğinin yüksek olmasıdır. Alüminyum ile kıyaslandığında yüksek ergime sıcaklığına sahip olması, 150°C’ nin üzerindeki kullanımlarda avantaj sağlaması ve hafifliğin ön planda olduğu uygulamalarda tercih edilir. Titanyumun oksijenle tepkimeye girmesi titanyum alaşımlarının kullanım sıcaklığını 600°C ile sınırlamaktadır. 600°C üzerinde oksit tabakasında difüzyon hızının artması ve bununla beraber tabakanın kalınlaşması ve oksijen yoğun bölgenin gevrekleşmesine neden olacaktır (Lütjering ve Williams 2007).

**Çizelge 2.6** Titanyum ve alaşımlarının temel özellikleri ve demir (Fe), nikel (Ni) ve alüminyumla (Al) kıyaslanması (Lütjering ve Williams 2007).

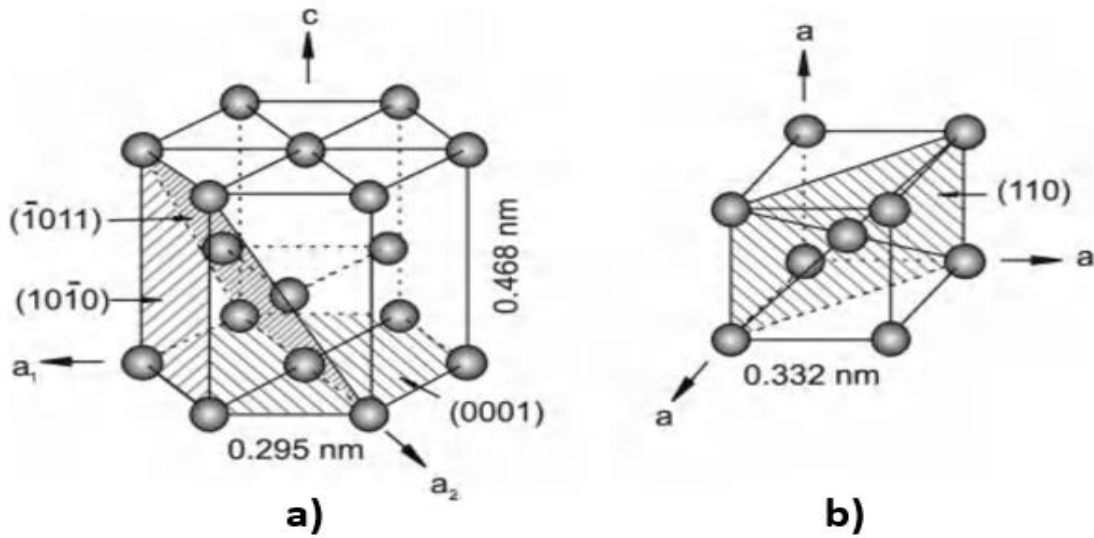
	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Al</b>
Ergime Sıcaklığı (°C)	1668	1538	1455	660
Allotropik Dönüşüm (°C)	$\beta \rightarrow \alpha$ , 882	$\gamma \rightarrow \alpha$ , 912	-	-
Kristal Yapısı	hmk $\rightarrow$ hsp	ymk $\rightarrow$ hmk	ymk	ymk
Elastik Modülü (Oda Sıcaklığında) (GPa)	115	215	200	72
Akma Mukavemeti (MPa)	1000	1000	1000	500
Yoğunluğu (gr/cm <sup>3</sup> )	4,5	7,9	8,9	2,7
Nispi Korozyon Direnci	Çok yüksek	Düşük	Orta	Yüksek
Nispi Oksijen Reaktivitesi	Çok yüksek	Düşük	Düşük	Yüksek
Nispi Fiyatı	Çok yüksek	Düşük	Yüksek	Orta

Saf titanyum diğer metallerde olduğu gibi allotropik dönüşüm gözlemlenir. 882 °C’ de yüksek sıcaklıklardaki hacim merkezli kübik kristal yapıdan ( $\beta$  fazı) düşük sıcaklıklardaki sıkı paket hekzagonal yapıya ( $\alpha$  fazı) dönüşür. Şekil 2.5’ te düşük sıcaklıklardaki kristal yapı olan  $\alpha$  titanyumun hekzagonal birim hücresi, oda sıcaklığındaki kafes parametresi (a=0,295) ve c parametresi (c=0,468) görülmektedir.



Şekil 2.5'in sağ tarafında ise yüksek sıcaklıklardaki kristal yapısı olan  $\beta$  fazı  $900^{\circ}\text{C}$ 'deki latis parametresiyle ( $a=0,332\text{nm}$ ) görülmektedir (Balaban 2007).

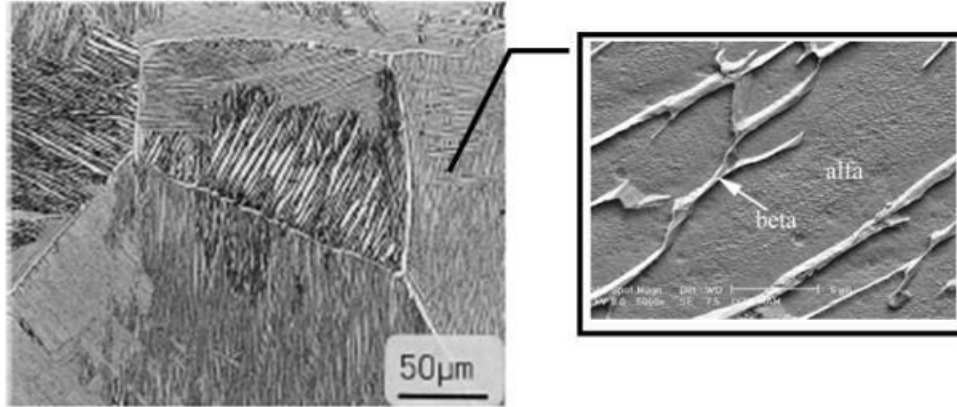
Metallere kristal kafes yapıları farklı mekanik özellikler kazandırır. Örneğin hegzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapısında plastik deformasyona yatkınlık en alt seviyede iken yüzey merkezli kübik (YMK) yapıda bu durum tam tersi en üst seviyededir. Bu durumu titanyum ve alaşımları için bakacak olursak HSP yapıdaki  $\alpha$  titanyum fazı, HMK yapıdaki  $\beta$  titanyum fazına göre plastik deformeye daha az yatkındır (Akdaş 2006). Farklı kristal yapılar ile deformasyon ve difüzyon miktarları da değişmektedir. Titanyumun HSP kristal yapının kafes yapısındaki mekanik özellikleri anizotropiktir (Akdaş 2006, Leyens ve Peters 2003). Şekil 2.5'te titanyumun HSP ile HMK kafes yapılarındaki atomik birimlerinin paketlenmiş düzlemlerdeki yönleri gösterilmektedir (Yılmaz vd. 2019).



Şekil 2.5 Titanyumun kristal yapıları a) Hegzagonal Sıkı Paket b) Hacim Merkezli Kübik (Leyens ve Peters 2003).

$\beta$  titanyum fazının HMK kafes yapısındaki difüzyon,  $\alpha$  titanyum fazının HSP kafes yapısındaki difüzyona göre daha kolay gerçekleşmektedir. HSP kafes yapısında faz dağılımlı bir difüzyon olmasından dolayı sürünme dayanımı HMK kafes yapısına göre daha üstündür (Akdaş 2006).

$\alpha$ , yakın- $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$ , yakın- $\beta$  ve  $\beta$  titanyum ve alaşımlarının fazlarıdır (Chen ve Thouas 2015). Lamelli ve eş eksenli olmak üzere iki temel tane yapısı bulunmaktadır.  $\beta$  fazının soğuması sırasında lamelli tane yapısı, yeniden kristallenme sonucunda ise eş eksenli tane yapısı gözlemlenir. İnce ya da kaba tane yapısı her iki yapıda da olabilir. Soğutma hızı ince ya da kaba taneli lamelli yapı oluşumunu belirler. Yavaş soğutma ile kaba taneli lamelli yapı görülürken, hızlı soğutma ile ince taneli lamelli yapı oluşur. Eğer hızlı soğuma yapılırsa,  $\beta$  fazında martenzitik dönüşüm gözlemlenir. Bunun sonucunda ise mikroyapıda ince, iğnemi yapılar oluşur (Akdaş 2006). Ani ve hızlı soğuma yapmak fazların ayrışmasını engeller.  $\alpha$  fazında,  $\beta$  fazının ani soğutmadan kaynaklı oluşan mikroyapıya Widmanstätten mikroyapısı denir ve bu yapı Şekil 2.6' da gösterilmektedir (Yılmaz vd. 2019).



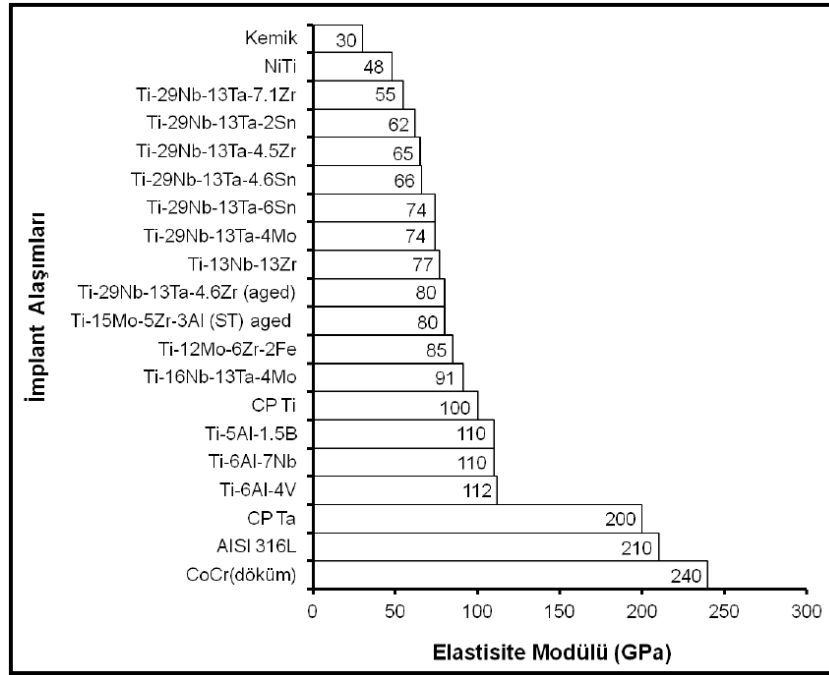
**Şekil 2.6** Titanyumun alfa - beta fazları (Leyens ve Peters 2003).

Titanyum ve alaşımlarının mekanik özelliklerini ince ve kaba taneli, lamelli ya da eş eksenli olması etkiler. Mukavemet ve süneklik yüksekse ince taneli yapılar mevcuttur ve bu yapılar çatlak ilerlemesini yavaşlatırlar. Bunun sonucunda plastik deformasyonu arttırırlar. Yorulma çatlak oluşumu ve sürünmeye karşı dayanıklı yapılar ise kaba taneli yapılardır. Eğer mikroyapı eş eksenli ise, yorulma dayanımı, süneklik ve plastik deformasyonu arttırırlar. Kırılma tokluğu, sürünme dayanımını ve yorulma çatlak oluşumunu ise lamelli yapılar arttırırlar. Her iki tanenin de özelliklerini barındıran bimodal taneli yapılar eş eksenli ve lamelli yapıları birarada bulundurlar (Akdaş 2006, Leyens ve Peters 2003).

### 2.2.3 Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması

Biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılan malzeme olan titanyum ve alaşımları; vücut dokusunda tam inertlik, kemik ve diğer dokulara adapte olabilme, düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci ve yüksek mukavemet özelliklerine sahiptir ve kemiğe yakın elastik modülü değerlerine sahiptir.

Titanyum alaşımları farklı element katkılarıyla biyomedikal uygulamalar için tanı ve tedavide kullanılmaktadır. En çok saf Ti ve Ti6Al4V alaşımları ve bunların yanında molibden (Mo), paladyum (Pd), kalay (Sn), vanadyum (V), alüminyum (Al), niyobyum (Nb), tantalyum (Ta) ve zirkonyum (Zr) gibi elementler eklenerek uygulamalarda kullanılmaktadır. Çeşitli titanyum alaşımlarının kemik ile elastik modülünün karşılaştırılmaları Şekil 2.7' de görülmektedir (Şimşek 2017).

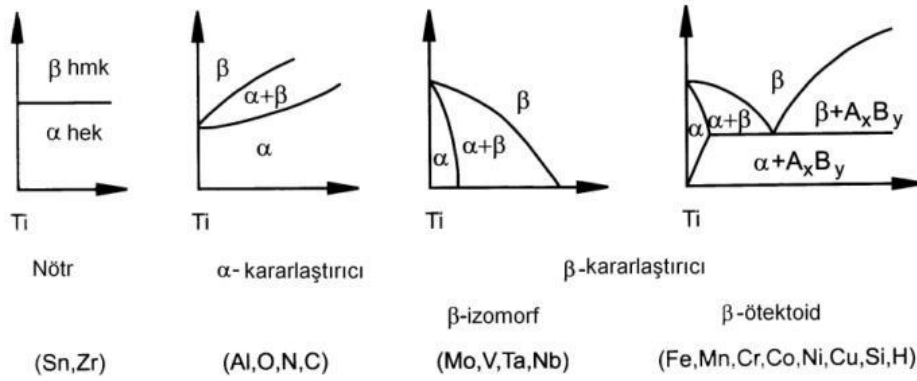


Şekil 2.7 Titanyum alaşımlarının kemikle elastik modülü karşılaştırması (Geetha vd. 2009, Kalelioğlu 2015).

Son yıllarda dişçilik ve tıp uygulamalarında titanyum ve alaşımları yaygın kullanılmaya başlanmıştır. Normalde havacılık, deniz ve uzay uygulamalarında titanyum yaygın kullanılmaktaydı. Yoğunluğunun düşük olması, dayanıklılığı ve sağlam yapısı ve yüksek

ısı direnci ve korozyon direncinin yüksek olması nedeniyle tıp ve dişçilik alanlarında kullanımını arttırmaktadır. Biyomedikal ürünler alanındaki kullanımı da son yıllarda titanyumun işleme tekniklerinin gelişimi ile artmıştır. Günümüzde titanyum alaşımları diş implantları splintler, kron köprü ve kısmi protez, stentler ve bağlayıcıları, eklem protezi gibi medikal ekipmanların üretiminde kullanılmaktadır. Alaşım elementi katkısı titanyumun mekanik özellikleri iyileştirmektedir (Şimşek 2017).

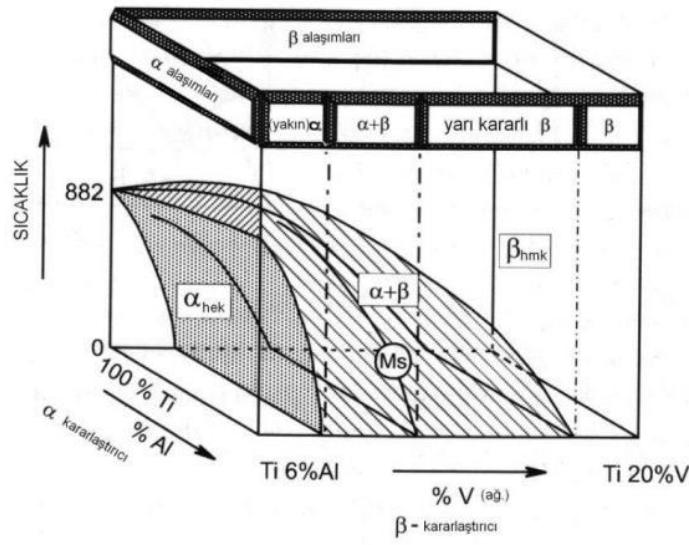
Titanyum alaşımları, hangi elementin katkılanmasına göre temel olarak iki gruba sınıflandırılır. Titanyum dönüşüm sıcaklığının artırılması ya da azaltılmasına katkıda bulunacak element ilaveleriyle alaşım yapmakta ve bu elementler  $\alpha$  veya  $\beta$  kararlaştırıcı elementler olarak ayrılmaktadır. Bu alaşım elementleri, nötr,  $\alpha$  veya  $\beta$  kararlaştırıcı olarak sınıflandırılırlar (Yılmaz vd. 2019). Şekil 2.8' de bazı alaşımlandırma elementlerinin titanyumun faz diyagramına etkileri görülmektedir.



**Şekil 2.8** Titanyum faz diyagramına bazı alaşım elementlerinin etkisi (Leyens ve Peters 2003).

$\alpha$ -titanyum bölgesini  $\alpha$  fazını kararlaştırıcı elementler arttırırken,  $\beta$ -titanyum bölgesini,  $\beta$  fazı kararlaştırıcı elementler daha düşük sıcaklıklara indirirler (Yılmaz vd. 2019).  $\alpha$ -titanyum fazı kararlaştırıcı Al, O, N ve C dur. En çok katkılamada tercih edilen element alüminyumdur. Araştırmalar incelendiğinde  $Ti_3Al$  çökeltisi oluşturmamak için alaşım içerisinde Al miktarı alaşımlandırma oranının %6 sınırında olması gerekliliğidir. Oksijen ise  $\alpha$ -titanyum fazı için alaşım mukavemetini ve imal edilme kabiliyetini arttırır (Balaban 2007, Lütjering ve Williams 2007).

$\beta$  izomorf ve  $\beta$  ötektik elementleri olmak üzere iki grupta  $\beta$ -tityum fazını kararlaştırıcı elementler bulunmaktadır.  $\beta$ -tityum izomorf kararlaştırıcı elementler; Nb, V, Mo, Ta ve Re elementleridir.  $\beta$ -tityum ötektik kararlaştırıcı elementler ise; Cr, Si, Fe, Cu, Mn, Pd, Bi, W ve Ni elementleridir. Zr ve Sn ise nötr davranışa sahip etki gösteren elementlerdir (Balaban 2007, Lütjering ve Williams 2007). Şekil 2.9’ da  $\alpha$  ve  $\beta$  tityum kararlaştırıcı yapıların bulunduğu Al ve V elementleriyle alaşımlandırılan faz diyagramı görülmektedir (Akdaş 2006). Farklı tityum alaşımlarına ait mekanik özellikler ise Çizelge 2.7’ de verilmiştir.



**Şekil 2.9** Tityum üçlü faz diyagramında Al ve V elementlerinin kullanılarak alaşımlandırılması (Akdaş 2006, Leyens ve Peters 2003).

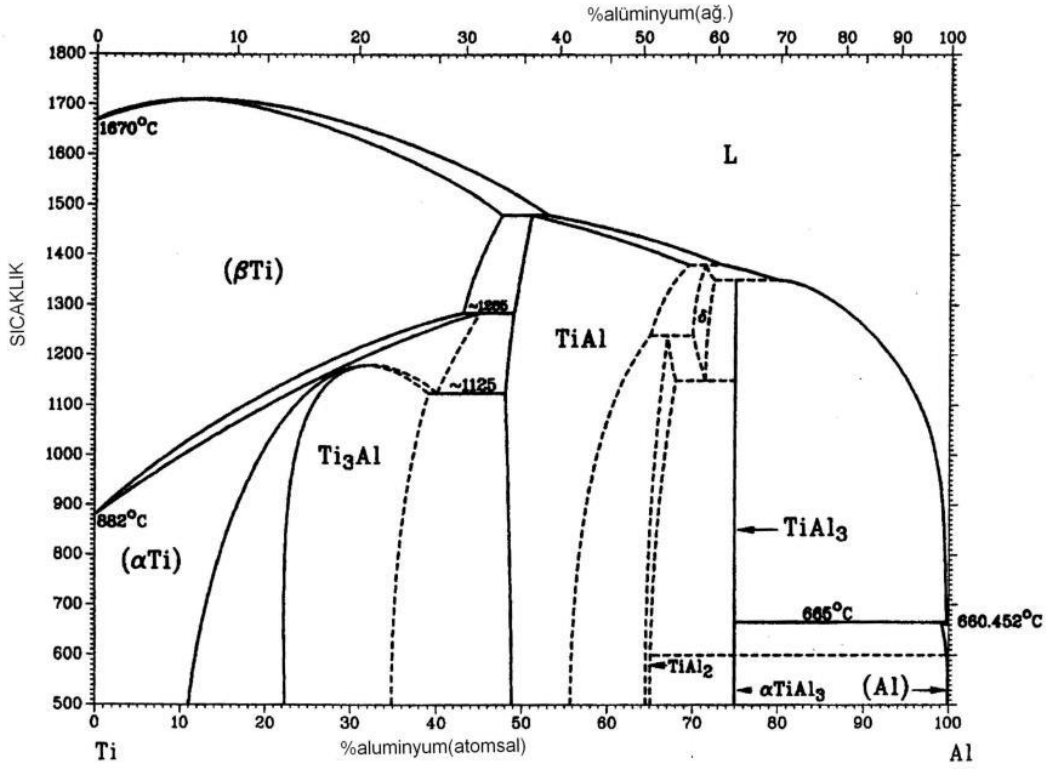
**Çizelge 2.7** Farklı tityum alaşımlarının mekanik özellikleri (Balaban 2007).

Alaşım	Elastik Modülü (GPa)	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	% Uzama
Ti – Grade1	102,7	170	240	24
Ti – Grade 2	102,7	275	345	20
Ti – Grade 3	103,4	380	450	18
Ti – Grade 4	104,1	485	550	15
Ti – 6Al – 4V (Tavlanmış)	110 – 114	825 – 869	895 – 930	6 – 10

**Çizelge 2.7 (Devam)** Farklı titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri (Balaban 2007).

Ti – 6Al – 7Nb	114	880 – 950	900 – 1050	8 – 15
Ti – 5Al – 2.5Fe	112	895	1020	15
Ti – 5Al – 1.5B	110	820 – 930	925 – 1080	15 – 17
Ti – 15Zr – 4Nb – 4Ta –	99	693	715	28
0.2 Pd (Tavlanmış)				
Ti – 15Zr – 4Nb – 4Ta –	94	806	919	18
0.2 Pd (Yaşlandırılmış)				
Ti – 13Nb – 13Zr	79 – 84	836 – 908	973 – 1037	10 – 16
(Yaşlandırılmış)				
Ti – 12Mo – 6Zr – 2Fe	74 – 85	1000 – 1060	1060 – 1100	18 – 22
(tavlanmış)				
Ti – 15Mo (Tavlanmış)	78	544	874	21
Ti – 15Mo – 5Zr – 3Al	80	1000 – 1060	1060 – 1100	18 – 22
(Yaşlandırılmış)				
Ti – 15Mo – 2.8Nb –	83	945 – 987	979 – 999	16 – 18
0.2Si (Tavlanmış)				
Ti – 35.3Nb – 5.1Ta –	55	547	597	19
7.1Zr				
Ti – 29Nb – 13Ta – 4.6Zr	80	864	911	13.2
(Yaşlandırılmış)				

Ti-Al faz diyagramı üzerinde en çok çalışılan faz diyagramlarından ve Şekil 2.10’ da görülmektedir. Bu faz diyagramında titanyumun ana fazları olan  $\alpha$  ve  $\beta$  fazları dışında birçok intermetalik fazlar bulunmaktadır. Sadece  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Al ve  $\gamma$ -TiAl intermetalikleri kullanım alanları mevcuttur. Kırılgan bir yapıya sahip olduklarından TiAl<sub>2</sub> ve TiAl<sub>3</sub> intermetalikleri kullanılmamaktadırlar.  $\gamma$ -titanyum alüminatlar ise yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaya başlayan alaşım Nb ilavesiyle Ti<sub>2</sub>AlNb intermetalik fazını oluşturmuştur. Ortorombik titanyum alüminatların temelini Ti<sub>2</sub>AlNb intermetalik fazı oluşturmuştur. Bunun yanı sıra diğer bir faz olan kübik L12 ailesinde  $\tau$  fazıdır. Yüksek oranda alüminyum içeren TiAl<sub>3</sub> alaşımlarına yer alan olarak %10 civarında Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, V veya Zn nin eklenmesiyle oluşur (Leyens ve Peters 2003).



Şekil 2.10 Titanyum - Alüminyum faz diyagramı (Leyens ve Peters 2003).

### 2.2.3.1 $\alpha$ – Titanyum Alaşımları

Genellikle  $\alpha$  kararlaştırıcı, ticari saflıktaki titanyum (CP-Ti) ve nötr elementlerle alaşımlandırılmış alaşımlardan oluşan titanyum alaşımıdır. Kimya ve petrokimya sanayisinde üstün korozyon dirençleri sayesinde kullanımları yaygındır. Kaynak kabiliyeti ve işlenebilirliği sebebiyle eşanjör ve boru tesisatı uygulamalarında kullanımları mevcuttur. Paslanmaz çelikten daha uzun ömürlü olması maliyetinin fazla olmasına karşın CP-Ti' yi daha ekonomik hale getirmiştir. CP-Ti' nin mukavemeti alaşımlı titanyumlara göre düşük ama korozyon direnci yüksektir (Leyens ve Peters 2003, Lütjering ve Williams 2007).

Ti5Al2.5Sn alaşımı en eski ve kabul gören bir alaşım olarak CP-Ti' nin mukavemet değerlerine karşılayamadığı durumlarda kullanılır. Ti5Al2.5Sn alaşımı düşük sıcaklıklı uygulamalar olan basınçlı araçlar ve hidrojen depolarında yaygın olarak kullanılır. Ayrıca

bu alaşım diğer  $\alpha$  alaşımları gibi yaşlandırma ile sertleşemediği için kolayca kaynaklanabilir (Leyens ve Peters 2003, Akdaş 2006).

### **2.2.3.2 Alfaya yakın Titanyum Alaşımları**

Yüksek sıcaklık gerektirecek uygulamalarda  $\alpha'$  ya yakın alaşımlar tercih edilir.  $\alpha+\beta$  alaşımlarının yüksek mukavemeti ve  $\alpha$  alaşımlarının iyi sürünme dayanımı bu alaşımlarda birarada bulunur.  $\beta$  kararlaştırıcı elementlerden  $\alpha$ -titanyum alaşımlarına az miktarda eklenmesiyle oluşurlar. Çalışma sıcaklığı  $500^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}$  olan ortamlarda bu alaşımlar tercih edilirler.

Yüksek sıcaklık için geliştirilen ilk alaşım Ti-8-1-1 alaşımıdır. Alüminyum elementinin fazlalığı zayıf gerilmeli korozyona neden olur. Bundan dolayı bu alaşımdan sonra üretilen bütün alaşımlarda %6' dan fazla alüminyum katkısı yapılmamıştır. 1970' li yıllarda %0,1 silisyum ilavesi Ti-6-2-4-2 alaşımının sürünme dayanımını iyi yönde değiştirdiğini ortaya koymuştur. İlk başta Ti-6-2-4-2-S alaşımı ismiyle anılmış sonraları özelliklerinden dolayı tartışılan bir malzeme haline gelmiştir. Daha sonraki çalışmalarda silisyum ilavesi yüksek sıcaklıkta dislokasyon üzerine çökerek, tırmanmasını engellediği ve deformasyon yeteneğini düşürdüğünü ortaya koymuştur. Bundan sonra üretilen yüksek sıcaklık alaşımlarında %0,5 Si ilavesi yapılmıştır. Amerikan TIMETAL 834 olarak bilinen günümüzde en gelişmiş yüksek sıcaklık titanyum alaşımı  $600^{\circ}\text{C}$ ' de uzun süre çalışmakta ve oksitlenmeye karşı koruma sağlamaktadır (Leyens ve Peters 2003, Akdaş 2006, Balaban 2007).

### **2.2.3.3 $\alpha + \beta$ Titanyum Alaşımları**

$\alpha+\beta$  alaşımı titanyum alaşımları arasında en çok kullanılanlardandır.  $\alpha+\beta$  alaşımında oda sıcaklığında içerdiği hacim oranı %5 ile %40 arasında değişen  $\beta$  fazı bulunmaktadır. Yoğunluğu düşük olan bu alaşımlar, yüksek sıcaklıklara kadar mukavemet ve korozyona karşı dayanıklılıklarını korurlar. Ti6Al4V alaşımı en bilinen  $\alpha+\beta$  alaşımıdır. İlk titanyum alaşımları arasında olan Ti6Al4V 1950 yıllarında üretilmiştir. Sadece dengeli özellikleriyle değil günümüzde en çok kullanılan tiayum alaşımı olması Ti6Al4V' nin üstünlüğu ortaya koymuştur. Havacılık sektöründe çok yaygın kullanımı sayesinde test edilmiş ve geliştirilmiş titanyum alaşımıdır.



$\alpha+\beta$  alaşımları Ti6Al4V' dan sonra kullanılan diğer alaşımlar ise; yüksek mukavemet ve yüksek tokluğa sahip Ti-6-2-4-6, gaz tőrbin motorlarında 400<sup>0</sup>C' ye kadar olan sıcaklıklarda kullanılmak için geliştirilmiş Ti-6-2-2-2-2, Ti-55-24-S, yüksek mukavemet amaçlı geliştirilmiş Ti-6-6-2 ve IMI 550 ve Ti17 alaşımlarıdır (Akdaş 2006, Balaban 2007).

#### **2.2.3.4 Yarı Kararlı $\beta$ Titanyum Alaşımları**

Sőrrekli kullanım alanları artan yarı kararlı  $\beta$  alaşımları, yüksek mukavemet değerlerine (1400 MPa gibi) kadar sertleşebildikleri için tercih edilen alaşımlardır. Karmaşık mikroyapı sayesinde alaşımı oluşturan kişilere hem yüksek mukavemet hem de yüksek tokluk için optimizasyon imkanı sağlar. Fiber takviyeli titanyum kompozitlerde TIMETAL21S matris malzeme olarak őrtilmiřtir.

Otomotiv endőrstrisinde kullanmak için isminin sonuna  $\beta$  (LCB) uzantısı getirerek TIMETAL LCB şeklinde karşımıza çıkmıştır. Kőrük taneli bimodal yapılı mikroyapısı ile SP700 alaşımı Japonlar tarafından geliştirilerek 700<sup>0</sup>C gibi sıcaklıklarda bile őrstün sőrper plastik davranış gösterir. Yarı kararlı  $\beta$  alaşımlarının kullanımını engelleyen őrzellikler ise; dőrřük kaynaklanabilirlik, zayıf oksijene karşı dayanımı, yüksek őrzgöl ağırlık ve karmaşık mikroyapı denebilir (Leyens ve Peters 2003, Akdaş 2006).

#### **2.2.3.5 $\beta$ Titanyum Alaşımları**

$\beta$  fazını kararlaştırıcı alaşım elementleri ilavesiyle oluşan alaşımlara denir. Soğuk şekil verme kabiliyeti, yüksek sertlik ve mukavemetleri őrzelliklerinden birkaçıdır.  $\alpha + \beta$  alaşımlarından yüksek çalışma sıcaklığına sahiptir. Buhar tőrbinli gőrç santralleri ve metal matrisli kompozitler kullanım alanlarındandır (Leyens ve Peters 2003, Lőtjering ve Williams 2007).

#### **2.2.4 Titanyum Alaşımlarının Biyoyumluluğu ve Alanda Kullanımı**

Titanyum alaşımları 1950 yıllarında implantasyon malzemesi olarak kullanılmasına CP-Ti ve Ti6Al4V alaşımları ile sınırlı kalmıştır. Bu iki alaşım da őrncelikle askeri ve endőrstriyel uygulamalar için őrretilmiř, fakat istenilen őrzellikleri karşılaması nedeniyle

medikal alanda implant malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Akdaş 2006).

Diş hekimliğinde ve ortopedik alanda kullanılan titanyum ve alaşımları, implant ve protez üretiminde uygun bir şekilde kullanılmaktadır. Araştırmacılar son yıllarda insan vücudunda kullanılan metaller arasında titanyumu aşağıdaki üstün özelliklerinden dolayı tercih etmektedirler.

- Vücutta deri içine yerleştirmede üstün biyouyumluluk
- Düşük reaksiyon verme olasılığı
- Paramanyetik olduğu için Manyetik Rezonans için uygun
- Çoğu metale göre hafif ve düşük yoğunluk
- Alerjik değil ya da az alerjik
- Üretilbilme kabiliyeti iyi (küçük boyutlu)
- İyi mekanik özellikleri
- Kemiğe yakın elastik modülü (Zümrüt 2009).

Korozyon yüzey tabakasından iç bölgelere doğru kimyasal ya da elektrokimyasal olaylar sonucunda yapının bozulması durumudur (Yalçın 2007). Normal şartlarda 7,4 pH, %0,9 NaCl oranına sahip sıvılar insan bedeninde mevcuttur. İnsan vücudundaki bu koşullarda korozyona karşı direnci gösteren en uygun metaller Ti, Nb, Ta ve 316L dir. Bu metallerde korozyona karşı direnç iyi olduğu halde iyonların etkisiyle doku bölgesinde alerjik reaksiyonlar ve toksiklenme görülebilir (Yalçın 2007, Akdaş 2006).

Oksit tabakası titanyumun yüzeyinde korozyona karşı direncini artırır ve biyouyumu sağlar. Vücut içerisinde titanyum, proteinleri etrafında toplar ve bu konuyla ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Hücre büyümesine elverişli bir yapısı olan titanyum ve alaşımının oksitli yüzeyi, osseointegrasyona da imkan sağlar. Oksit tabaka TiOH oluşturmak için H<sup>+</sup> iyonunu tutar ve OH<sup>-</sup> grubu ile reaksiyona girer. Bu hidroksit, apatit ile fosfor ve

kalsiyum birikimi oluşturur ve kemik dokuyla birleşir. Diş hekimliğinde kullanılan implant malzemesinin yüzeyi genellikle oksitle kaplanır (Yalçın 2007, Yılmaz vd. 2019).

İlk olarak 1951 yılında çatlak kemik birleştirmesinde Jergensen tarafından kullanılan plaka ve vidalar saf titanyumdan üretilmiştir. Dr. Jergensen malzemenin korozyona karşı direncin ve doku ile uyumunun iyi olduğunu ancak mukavemeti konusunda bazı sıkıntılar olduğunu görmüştür.

1959 yılında ise SSCB' de Ti6Al4V alaşımı Sivash kalça protezleri merkezinde geliştirilmiştir. 1970' lerde İngiltere' de implant, plaka, çivi ve vida üretimlerinde Ti6Al4V mukavemet değerlerinin iyi olmasından dolayı saf titanyumun yerini almaya başlamıştır. Amerika' da ise 1970' lerin sonuna doğru Ti6Al4V alaşımının özellikleri geliştirilerek kalçada kullanılacak olan implant üretilmiştir.

Vanadyum kaynaklı toksik etki görülmesi 1980' lerde titanyum alaşımlarının iki farklı tür kullanılmaya başlanmıştır. Ti5Al2.5Fe ve Ti6Al7Nb alaşımları Ti6Al4V alaşımına benzemekle birlikte vanadyum olmamasından dolayı farklılık gösterir.

Ortopedik uygulamalarda kullanılmak üzere 1986 yılında Howmedica Ar-Ge firması yeni bir alaşım üretmek için bir program oluşturmuştur. İmplantasyonda esneklik ve mukavemet gibi özellikleri optimuma getirerek uyumsuz elementleri birarada kullanmayı hedeflemiştir.  $\alpha+\beta$  titanyum alaşımı  $\beta$ -Ti alaşımına göre yüksek sertliğe, çentik özelliklerine ve mukavemete sahiptir. Zr, Nb, Mo, Ta veya Fe gibi biyouyumlu elementler içeren  $\beta$ -Ti alaşımları Ti6Al4V alaşımına göre kemiğe daha yakın elastik modüle sahiptir (Akdaş 2006).

Ti5Al2.5Fe ve Ti6Al7Nb gibi  $\alpha+\beta$  alaşımlar vanadyumun olumsuz etkilerini kapatmak için çalışmalarda kullanılmıştır. Bu  $\alpha+\beta$  alaşımların Ti6Al4V alaşımına yakın mekanik ve tribolojik özellikler göstermesinden dolayı içerisinde alüminyum olmasından dolayı uygulamalarda problemin hala devam ettiği belirlenmişlerdir Yeni tip  $\alpha+\beta$  alaşımları Ti6Al6Nb1Ta ve Ti6Al2Nb1Ta ve alüminyum veya vanadyum içermeyen Ti15Sn, Ti15Zr gibi alaşımlar kullanılmak için geliştirilmiştir (Niinomi 2002, Şimşek 2017).

Elastik modülünün yüksek olması kemiklerde gerilme yığılmalarına sebep olur. Titanyum alaşımlarından Ti6Al4V alaşımının elastik modülü paslanmaz çeliklere ve kobalt alaşımlara göre daha düşüktür. Ancak bu şekilde bile Ti6Al4V alaşımının elastik modülü kemiğe nazaran yüksektir. Ti15Mo ve Ti13Nb13Zr gibi  $\beta$  fazlı Ti alaşımları elastik modülü değerlerinin  $\alpha+\beta$  alaşımlarına göre daha düşük olmasından dolayı üretilmiştir (Şimşek 2017). Ti15Mo alaşımının hücrede yaşama kabiliyeti ve sitotoksik testleri sonucunda iyi sonuçlar verdiğini Junior vd. çalışmalarında belirtmişlerdir (Junior vd. 2011). Çizelge 2.8’ de titanyum ve titanyum alaşımlarının biyomedikal uygulamalarda kullanımı verilmektedir.

**Çizelge 2.8** Biyomedikal uygulamalar için titanyum alaşımları (Black ve Hastings 1998).

---

**Titanyum Alaşımları**

---

Saf Ti (ASTM F67-89) Derece 1, 2, 3 ve 4
Ti6Al4V (ASTM F136-84, F620-87): $\alpha+\beta$ tipi
Ti6Al4V (ASTM F1108-88): $\alpha+\beta$ tipi
Ti6Al7Nb (ASTM F1295-92, ISO 5832-11): $\alpha+\beta$ tipi (İsviçre)
Ti5Al2,5Fe (ISO5832-10): $\alpha+\beta$ tipi (Almanya)
Ti5Al3Mo4Zr: $\alpha+\beta$ tipi (Japonya)
Ti15Sn4Nb2Ta0,2Pd: $\alpha+\beta$ tipi (Japonya)
Ti15Zr4Nb2Ta0,2Pd: $\alpha+\beta$ tipi (Japonya)
Ti13Nb13Zr (ASTM F1713-96): $\beta$ tipine yakın (A.B.D) düşük modüllü
Ti12Mo6Zr2Fe: $\beta$ tipi (A.B.D) düşük modüllü
Ti15Mo: $\beta$ tipi (A.B.D) düşük modüllü
Ti16Nb10Hf: $\beta$ tipi (A.B.D) düşük modüllü
Ti15Mo5Zr3Al: $\beta$ tipi (Japonya) düşük modüllü
Ti5Mo3Nb: $\beta$ tipi (A.B.D) düşük modüllü
Ti35,3Nb5,1Ta7.1Zr: $\beta$ tipi (A.B.D) düşük modüllü
Ti29Nb13Ta4.6Zr: $\beta$ tipi (Japonya) düşük modüllü
Ti40Ta, Ti50Ta: $\beta$ tipi (A.B.D) yüksek korozyon dayanımı

---

### 3. TOZ METALURJİSİ

Parçanın fazla sayıda şekle en yakın haliyle hızlı ve kolay bir üretilmesi için kullanılan seri üretime uygun ve ekonomik bir yöntem getiren üretim tekniğine toz metalürjisi denir (Karomatullozoda 2018).

Toz metalürjisiyle seramik veya metal tozlarının biraraya getirilerek bağlanmasıyla son şekle yakın malzeme üretilir. Üretim için seçilen tozların özellikleri, elde edilen ürünün tüm özelliklerine etkilemektedir. Bu üretim tekniğinde amaç, metalik tozlar elde etmek, basınç altında preslemek ve son olarak da mekanik özelliklerini kazandırmak amacıyla sinterleme işlemini yapmaktır.

Geleneksel tekniklerin yetersiz kalması nedeniyle malzeme bilimcilerini hem istenen özellikleri elde etmek, hem de ekonomik üretim yöntemi oluşturma arayışlarına itmiştir. Daha iyi mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikteki ürün elde etmek için istenen özellikleri sağlayacak metal temelli tozlar kullanılması önem kazanmıştır (Sıralı 2018).

Özellikle metal tozların diğer metalik tozlar ile ya da diğer toz metal olmadan preslendiği ve mekanik özelliklerini kazandırmak için erime sıcaklığının altında sinterlemenin yapıldığı tekniktir (German 2007).

Toz metalürjisi üretim teknikleri, yüzyılı aşkın süredir bilinmiş olmasına rağmen son otuz yılda yüksek kaliteli malzeme üretiminde kullanılmak üzere metal işleme teknolojileri arasında en farklı tekniklerden biridir (Dee vd. 2002). Bu teknik sonucunda, nete yakın şekilli malzemelerin üretiminde üstün mikro yapı ve kompozisyonlar üretilmektedir (Kipouros vd. 2006).

Toz metalürjisinin avantajlarından bazıları; düşük üretim maliyeti, ikincil işleme sürecinin olmaması ve sıkı toleranstır (Arifin vd. 2014). Yüksek kaliteli ve karmaşık şekilli malzeme üretiminin diğer yöntemlere göre ekonomik olması da önemli bir noktadır. Bu durum toz metalürjisini cazibe merkezi haline getirmiştir. Devamlı gelişen bir teknik olan toz metalürjisi geleneksel yöntemlerin yerini hızla almaya başlamıştır (ASM 1998, German 2007).

Son dönemdeki teknolojik gelişmeler toz metalürjisinin rekabeti için belirleyici olmaktadır. Özellikle otomotiv endüstrisinde yorulma dayanımının yüksek olduğu malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Duggirala ve Shivpuriv 1992). Bunun yanında bilgisayar, ev ekipmanları ve medikal uygulamalarda toz metalürjisi tercih edilmektedir. Medikal uygulamalarda kullanılması, malzemeye %30' a kadar gözeneklilik kazandırarak büyük avantaj kazandırmaktadır.

Kompakt ve gözenekli grup olmak üzere üretilen parçalar gözenek yapısına göre iki başlık altında toplanmaktadır. Gözenek miktarı %10-30 arasında ise gözenekli grup, gözenek miktarı %1-3 arasında ise kompakt grup olarak değerlendirilmeye alınmaktadır. Üstün kalitede ve hassas şekilli biyomalzemeler korozyon ve aşınmaya karşı direnci, biyouyumluluk özelliklerinin yanında isteğe bağlı olarak da gözenekli geliştirilmektedir. Bu geliştirilen protezler, kemik doku ile güçlü bir temas yüzeyi oluşturarak kolay kaynaşmasını ve titreşimlere karşı soğurma özelliklerini sağlamaktadır (Şimşek 2017).

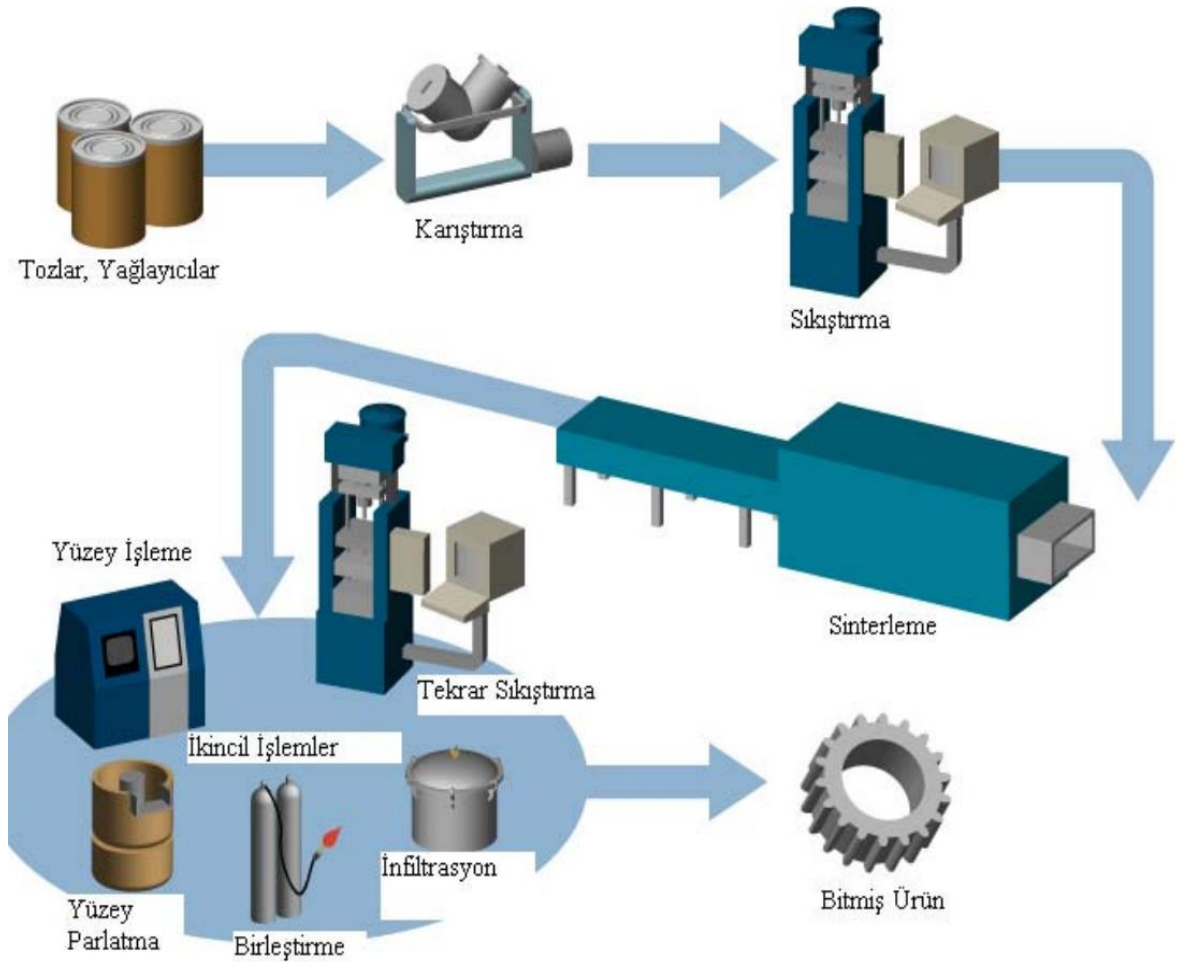
Gelişen teknolojiler ile toz metalürjisinde kullanılan metal tozları 200 µm hatta daha küçük boyutlarda üretim yapılmaktadır. Diğer yöntemler ile kıyaslandığında toz metalürjisinin avantajları ve dezavantajları Çizelge 3.1' de görülmektedir.

**Çizelge 3.1** Toz metalürjisinin diğer yöntemlere göre avantaj ve dezavantajları (Yalçınkaya 2018).

<b>Avantajlar</b>	<b>Dezavantajlar</b>
Kolay yoğunluk kontrolü	Yüksek ilk yatırım maliyeti
Net şekle yakın, ucuz ve seri üretim	Toz fiyatları veya üretimi maliyeti arttırması
Çok az malzeme kaybı	Zor büyük parça üretimi
Karmaşık şekilli parçaların üretiminde geleneksel yöntemlere göre kolaylık	Kalıp tasarımında boyut toleransı (Sinterleme sırasında hacim küçülmesi)
Oksidasyon, segregasyon ve gaz absorpsiyonu problemlerinin döküm ve dövmeye nazaran görülmemesi	Seri üretimde tozların kalıplara zor akması
Yüksek ergime sıcaklığına sahip metallerin üretimi	

Eritmenin teknik olarak kullanıldığı metal üretim ile geliştirilen kompozit malzemelerde takviye ile matris arasında düzgün bir bağ oluşturamaması ve matris içerisine takviye elemanının homojen dağılamaması gibi sorunlar olmaktadır. Toz metalürjisi tekniğinde ise ara yüzey düzgün bir şekilde kontrol edilerek ve homojen bir yapı oluşturulabilir (Yalçınkaya 2018).

Toz metalürjisi tekniğinde bir ürün oluşturmak için beş aşamada oluşan bir prosten geçilmesi gerekmektedir (Şekil 3.1). Bunlar; toz hazırlama ve karıştırma, tozların sıkıştırılması (preslenmesi), sinterleme, gerekirse yağ emdirme ve kalite kontrol (kalibrasyon) ve tam yoğunluk işlemleridir.



Şekil 3.1 Toz Metalürjisi Üretim Aşamaları (Gökçe 2013).

### **3.1 Toz Üretim Yöntemleri**

Dünyamızda bulunan elementlerin çoğunluğu toz haline getirilebilir. Eğer bir parça üretimini toz metalürjisiyle yaparsak toz malzemeler kullanırız. Bu kullandığımız tozların şekli, boyutu ve bileşimi oldukça önemlidir. Üretimi yapılan bu tozlar geometri ve boyut farklılıklarında geliştirilebilmektedir. Üretim yöntemine göre tozların bazı özellikleri örneğin maliyet, mikroyapı, boyut şekli değişkenlik gösterebilmektedir. Mekanik ve kimyasal teknikler kullanılarak özellikle atomizasyon, mekanik alaşımlama, öğütme, elektroliz ve oksit indirgeme teknikler tercih edilerek toz üretimleri gerçekleştirilmektedir (ASM 1998). Genel olarak toz üretim teknikleri; mekanik, atomizasyon, elektrokimyasal ve kimyasal yöntemler olmak üzere sınıflandırılabilir.

#### **3.1.1 Elektrokimyasal Yöntem**

Saflığı yüksek metallerin elektrolitik çözelti içinde çökeltilmesi işlemidir. Çökeltilmesi sonucu üretilen tozlar, elektrotta ya da doğrudan biriken gevrek malzemenin öğütülmesiyle elde edilirler. Bu işlemi doğrudan etkileyen parametreler; elektrotun iletkenliği, sıvı banyonun kinetiği, sıcaklık değeri, tane büyümesini engellemek için katkılar, metal iyonlarının konsantrasyonu, gerilim değeri ve akım yoğunluğudur. Saflığı yüksek, gözenekli farklı tozlar bu yöntemle üretilmektedir. Bu teknikle üretilen tozların sıkışma kabiliyetleri ve presleme sonrası mukavemetleri yüksektir (Şimşek 2017).

#### **3.1.2 Kimyasal Yöntem**

Metalin elektron alması indirgenmesi anlamına gelir. Bu teknikle üretimde yüksek sıcaklık ön plandadır. Eğer oksit bir malzeme indirgeme işlemine tabi tutulacaksa hidrojen, karbon ve magnezyum yaygın olarak kullanılır. Sünger metal eldesi ise oksit yapıdan öğütme, kok ile karıştırma ve karbotermik reaksiyon sonucu oluşturulur. Bunun gerçekleşebilmesi için karbon metal oksit ile tepkimeye girip indirgeme yapabilmesi gerekir. Üretilen sünger metaller kolayca sıkıştırılmakta ve yumuşak yapıdadır. Bu durum ham mukavemet değerini arttırmaktadır. Ayrıca hidrojen indirgemesi ile tungsten, molibden gibi refrakter metaller, demir ve bakır metallerin üretimi sağlanmaktadır (Sarıçiçek 2012).



### **3.1.3 Atomizasyon**

Atomizasyon yöntemi yaygın tekniklerden biri olarak günümüzde kullanılmaktadır. Potadan ergimiş metalin yüksek basınçlı sıvı ya da gazın püskürtülmesi sırasında damlacık hale getirilmesine dayanan bir tekniktir. Değişik şekil ve aralıklarda, 150 µm değerinden küçük tozların üretilmesi sağlanmaktadır. Sadece elementel tozların değil alaşımların da üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

En çok kullanılan tekniklerden birisi olan atomizasyon, diğer yöntemlere göre hızlı, tozun boyutunun, şeklinin ve kimyasal yapısının kontrolünün sağlanmasından dolayı tercih edilmektedir. Su, gaz ve santrifüj bu tekniğin farklı tiplerine örnektir (Sıralı 2018).

Gazlardan uzaklaştırma, yüzeydeki oksitlerin tamamen uzaklaştırılması ya da azaltılması ve toz boyut dağılımı gibi işlemler yapılarak ürünün kalitesinin yükseltilip istenen özelliklere uygun hale getirilmesi düşünülmektedir. Bu teknikte sıvı metal parçalanırken kullanılan yöntemler; mekanik darbe, ultrasonik, santrifüj kuvvetler, kılcal kuvvetler, sıvı, gaz akışı ya da jeti, vakum ve elektrostatik kuvvetler olarak sınıflandırılmaktadır.

### **3.1.4 Mekanik Yöntemler**

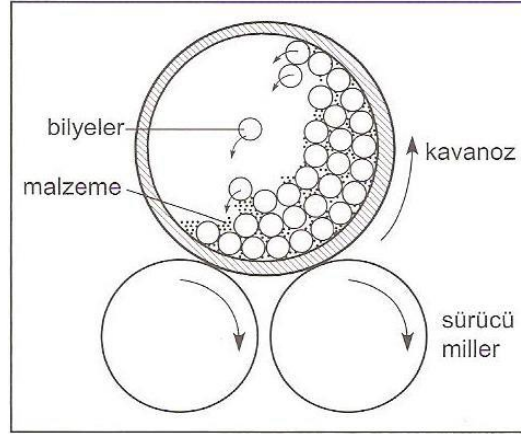
Mekanik yöntemler malzeme üzerine uygulanmasına göre dört başlıkta sınıflandırılabilir: basma, kesme, sıkıştırma ve aşındırma, darbedir. Aşındırıcı ve aşınan bir malzemenin olduğu öğütmede tozlar sürtünme etkisi ile küçük boyutlara parçalanmaktadır. Talaşlı imalat ise malzemeleri kesme yöntemi ile küçültmektedir. Darbede ise uygulanan anlık kuvvetlerle büyük yapıdaki taneler küçük tanelere dönüşmektedir. Malzemenin kırılma sınırını aşarak toz hale getirilmesi basma sayesinde gerçekleştirilmektedir (Sıralı 2018).

#### **3.1.4.1 Talaş Kaldırma**

Bu yöntem kullanılarak karmaşık şekilli ve boyutu büyük tozlar tornalama, frezeleme ve taşlama yardımıyla üretilmektedir. İşlem sonrası kalan talaş, metal tozlarının yeniden sisteme dahil edilmesi ve iri tozların üretiminde kullanılmaktadır. Çeşitli kimyasal malzemeler yardımıyla temizlenen talaşlar öğütülmesi sonrası ince hale getirilir. Yüksek karbonlu çelik üretiminde talaş kaldırma yöntemi kullanılmaktadır (Şimşek 2017, Sıralı 2018).

### 3.1.4.2 Öğütme

Öğütme, bilyalar kullanılarak değirmen içerisinde tozun küçük boyutlara indirilmesi işlemidir. Şekil 3.2’ de öğütmenin nasıl gerçekleştiği görülmektedir. Bilyaların toza çarpması toz boyutlarının küçülmesine sebep olur. Soğuk deformasyon gözlemlenen ve karmaşık yapıda tozlar üretilmiş olur. Demir-krom, demir-silisyum gibi kırılğan demir alaşımları bu teknikle üretilmektedir. Malzeme sünek ise durum farklılaşır. Kırılma olayı küçülme yerine şekil değişimine yol açar (Sıralı 2018). Öğütmenin en optimum hali; bilyalar kavanoz hacmin yarısını doldurması, bilya çapı/toz çapı 30 kat olmalı ve tozun kavanoz hacminin %25’ ini doldurması gibi durumların olmasıdır (Turan 2005, German 2007).



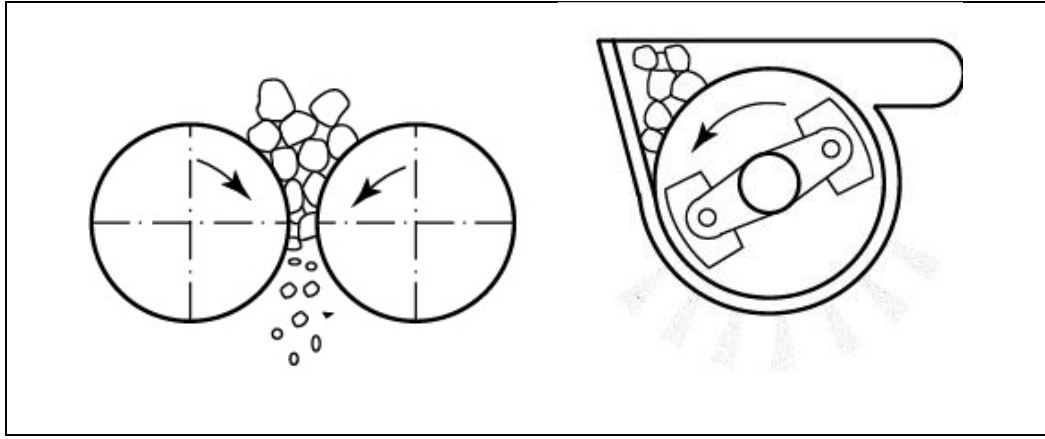
Şekil 3.2 Toz Metalurjisinde Öğütme (German 2007).

Öğütme anında kabın hızı önemli bir parametredir. Hız çok yüksek değerlere gelirse, merkezkaç kuvveti etkisi ile bilyaların kabın içindeki hareketi sınırlanmış olur. Eğer hız düşük olursa, bilyalar hareketini düzgün tamamlayamayacağından tozların küçük boyutlara inmesi yani öğütülmesi gerçekleşmeyebilir.

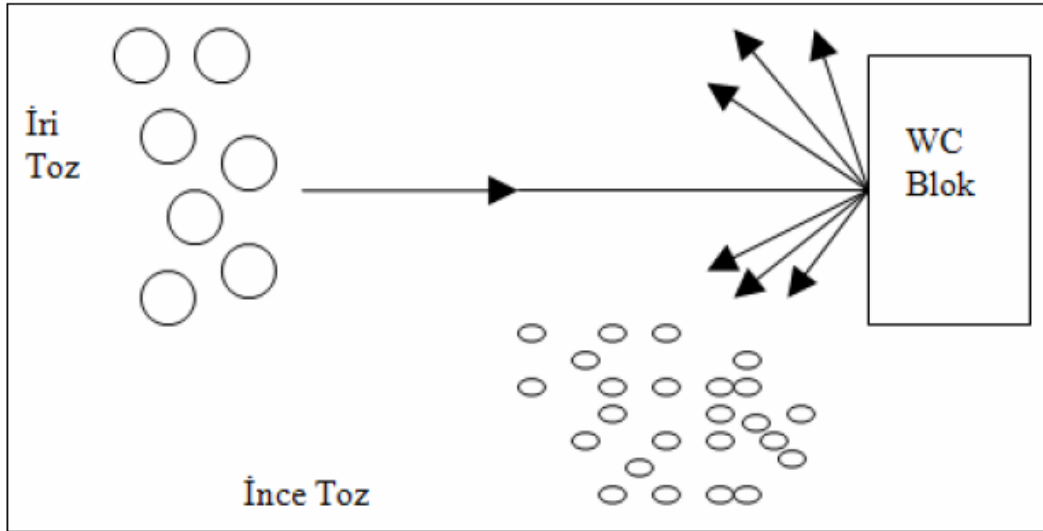
Öğütme tekniğinde kullanılan sistemlerden biri titreşimli öğütücülerdir. Döner tiplere nazaran aynı özellikte tozu daha az sürede ve daha verimli bir şekilde üretebilmektedir. Öğütme işlemi bitmesi sonrası üretilen tozlar değişik şekillerde, sert, akma mukavemeti ve paketlenme özellikleri düşük olmasından dolayı mekanik özelliklerini kazanması için tavlama işleminin yapılması gerekmektedir (Turan 2005).

### 3.1.4.3 Darbe

Darbe tekniği kaba taneli tozları ince taneli hale getirir. Çeneli kırıcılar kullanarak tozlar 1mm boyutuna inceltir (Şekil 3.3). Yüksek hızlı darbeli öğütücüler kullanarak tozun boyutunu daha da azaltmak mümkündür. Başka bir teknik ise kaba taneli tozların basınç yardımıyla sert bloğa çarpması şeklinde tozların incelmesi işlemidir (Şekil 3.4). Özellikle paslanmaz çelikler bu teknik kullanılarak üretilmektedir (German 2007).



Şekil 3.3 Darbeli kırıcılar (Yalçinkaya 2018).



Şekil 3.4 Soğuk akış arpıtırma ile toz küçültme (Yalçinkaya 2018).

#### 3.1.4.4 Mekanik Alaşım

Tozların bir trend olacak şekilde topaklanması ya da kaynaklanması ve kırılmasının döngü olarak devam ettiği yöntemdir. Mukavemeti yüksek ve parçacık takviyeli kompozit üretiminde bu yöntem tercih edilmektedir. Ayrıca homojen ve ince mikroyapı istenen kompozitlerde yüksek dayanım için de bu yöntem kullanılmaktadır (ASM 1998).

Metal, alaşım ve bileşiklerin karıştırılması sonrası homojen bir ürüne gelmesini sağlayan yöntem mekanik alaşımdır. Mekanik enerji kullanılarak partikül boyutu azaltılır, kimyasal reaksiyonlar ve yapısal değişiklikler gerçekleşir. Bu yöntemdeki dönme ile toz partikülleri stabil halden uzaklaşır, bağlar kırılır (Suryanarayana 2001, Sopicka-Lizer 2010).

Bu yöntem gaz türbinlerinde kullanılan nikel alaşımlarını (süper alaşımlar) geliştirmek amacıyla John Benjamin ve arkadaşları tarafından bulunmuştur. Önceleri oksit disperse ile takviyelenmiş alaşımları geliştirilmesi için kullanılırken son dönemde ise farklı birçok alanda malzemenin üretiminde tercih edilmektedir (Suryanarayana 2001, Sopicka-Lizer 2010, Koch 1993).

Yüksek enerjili sistemlerin daha yaygın kullanıldığı bir yöntem olan mekanik alaşımlama, farklı endüstriyel ve bilimsel malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Mekanik alaşımlamanın avantajlarını sıralayacak olursak; amorf fazların oluşması, oksitlerde daha çok olan ikincil fazların ince dağılımlı üretilmesi, nano boyutlara yakın tozların üretilmesi, katı çözünme sınırının arttırılması, intermetalik fazların düzenli olarak dağıtılması, yeni kristal ya da yarı kristallerin üretilmesi, alaşımlanması zor olan malzemelerin üretilmesi, oda ya da düşük sıcaklıklarda yer değiştirme reaksiyonlarını özendirilmesi ve uygulanabilir bir proses olmasıdır (Suryanarayana 2001, Sopicka-Lizer 2010).

Bu yöntem ile işlem sonrası normal koşullarda Hume-Rothery kurallarından dolayı üretimi gerçekleşmeyecek elementlerin alaşım yapması ve uniform bir karışımın nano boyutta eldesi ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemde proses uygun oran ile tozların karıştırılması ile başlar. Öğütme işleminin gerçekleşmesi için karışan tozlara bilyalar eklenir. Karışan tozlar belirli bir süre alaşım ya da kararlı yapı oluşuna kadar öğütme ile

devam eder. Alaşımlanan tozlar belirli bir şekil verilerek istenilen mekanik özellikleri kazanması için tavlama ya da sinterlemeye tabi tutulur. Hammadde, işlem sırasındaki değirmen ve işlem değişkenleri bu yöntemi birebir etkileyen parametrelerdir (Suryanarayana 2001).

Hammadde olarak bu yöntemde 200 µm dan küçük saf tozlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok kritik bir adım olmamasına karşın toz boyutu bilyaların boyutlarından küçük olması sürecin gerçekleşmesi için önemlidir. Bu şekilde olduğunda sadece birkaç dakikalık öğütme bile partikül boyutunun zamanla küçülüp birkaç mikron gelmesine neden olur. Refrakter, ön alaşımlı, master alaşımları ve saf metal tozları işleme sırasında kullanılan tozlardandır. Nitrür, oksit ve karbür katkılarının olması dispersiyon sertleşmesine maruz kalmış malzemelerin olduğunu göstermektedir. Bunların arasında oksitler en çok tercih edilenleridir.

Mekanik alaşımlamada sadece kuru öğütme değil bir sıvı kullanılarak yapılan ıslak ya da yağ öğütme de yapılmaktadır. Yağ öğütme bazı üretimler için yüzey enerjilerini azaltması ve kullanılan çözücü sebebiyle yüzeylere absorbe olması nedeniyle tercih edilmektedir. Islak öğütmede kuru öğütmeye nazaran topaklanmanın daha az görülmesi bu yöntemin avantajları arasına girmektedir. Ayrıca amorflaşmanın ıslak öğütmede kuru öğütmeye nazaran daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür. Bu kadar avantajının yanında işlem sırasında tozlarda kirliliğin fazlalaşması dezavantaj olarak görülmektedir. Bundan dolayı kuru öğütme ıslak öğütmeye göre mekanik alaşımlamada daha çok kullanılmaktadır (Suryanarayana 2001, Kaykılarlı 2018).

Mekanik alaşımlamada çok farklı tip yüksek enerjili değirmenler kullanılmaktadır. Değirmenlerin farklılıkları kapasitesine, ısıtmasına-soğutmasına ve öğütmenin ne kadar iyi olmasına göre değişkenlik göstermektedir. En çok kullanılan tip değirmenler; gezegen tipi, atritörler ve spex tipi öğütücülerdir (Gökçe 2013).

10-20 grama kadar toz kapasitesine sahip spex tipi yüksek enerjili öğütücüler, laboratuvar odaklı geliştirme aşamasında olan alaşım üretimlerinde daha çok kullanılmaktadır. Yüksek devirlere (1200 devir) çıkan spex tipi öğütücüler, zirkonya, paslanmaz çelik, alümina, sertleştirilmiş çelik gibi farklı malzemelerden üretilmiş kaplar kullanılmaktadır.

Şekil 3.5a' da yüksek enerjili öğütücülerden olan spex tipi öğütücü görülmektedir (Gökçe 2013).



**Şekil 3.5** a) Mekanik alaşımlama için kullanılan öğütücü SPEX™ b) Gezegen tipi öğütücü FRITCH™.

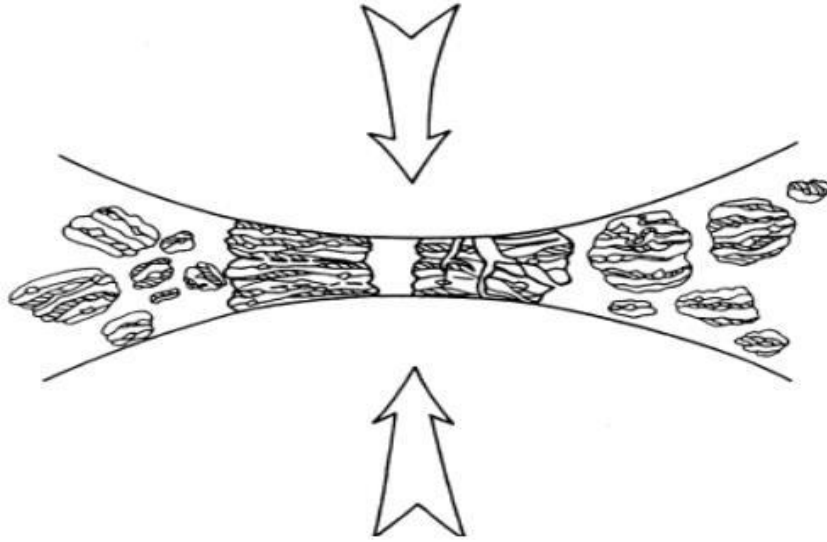
Adından da anlaşılacağı gibi gezegen hareketi yapan gezegen tipi öğütücüler birkaç yüz gram kadar tozu aynı anda öğütme kapasitesine sahip ancak spex tipi öğütücüye nazaran daha düşük devirlerde (400-600 devir) çalışabilen öğütücü sistemlerindedir. Şekil 3.5b' de gezegen tipi öğütücü görülmektedir (Gökçe 2013).

40 kilograama kadar tozu bir seferde öğütebilen atritör tipi öğütücüler, gezegen tipi öğütücüye göre daha az devirde (250 devir) dikey bir parçanın çalışmasıyla tozların öğütülmesini gerçekleştirir (Gökçe 2013).

İstenilen faz ve mikroyapıyı elde etmek için değişkenlerin olduğu karmaşık bir süreç olan mekanik alaşımlama, optimumu oluşturmak için belirli parametrelere sahiptir. Bunlar; değirmenin hızı, kabı ve çeşidi, bilya/toz oranı, değirmen kabın dolum yüzdesi, öğütme atmosferi, proses kontrol ajanı, öğütme sıcaklığı ve süresi, öğütme ortamının tipi ve boyutudur (Suryanarayana 2001).

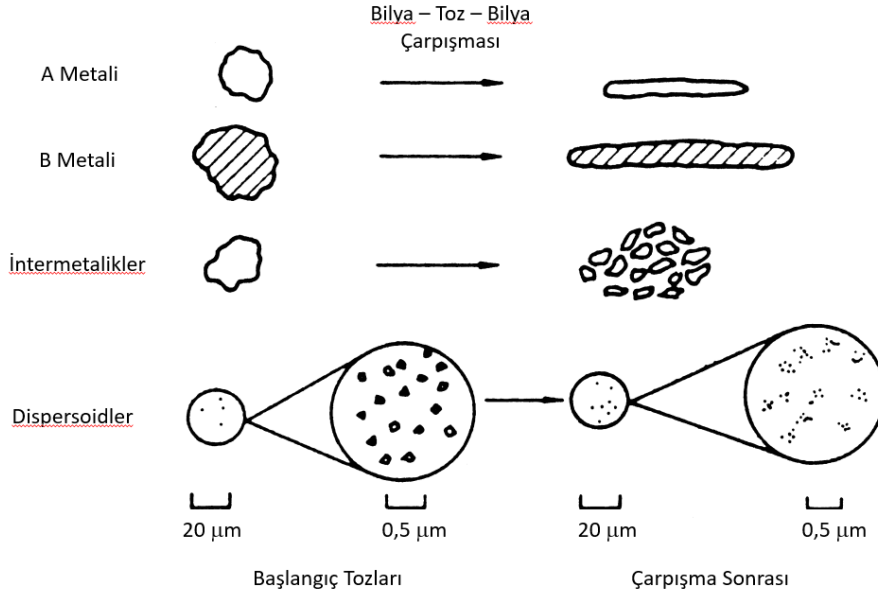
Alaşımlama prosesi esnasında tozlar arasında soğuk kaynaklanma (topaklanma) kırılma olayı bir döngü halinde devam etmektedir. Tozların bilyalarla çarpışmasının sonucu toz partikülleri deformasyona uğrayarak şekil değişikliğine maruz kalırlar. İşlem boyunca topaklanma kırılma olayı sürekli olarak belirli bir duruma kadar ya da partikül boyutunun azalması sabitlenene kadar devam etmektedir (Kaykılarlı 2018).

Bu yöntemde prosesin gerçekleşmesi sırasında tozda meydana gelen değişim üç farklı aşamada görülmektedir. Öncelikle ilk aşamada yumuşak olan partiküller biraraya gelerek aglomere olarak kaynaklanırlar ve başlangıç partikül boyutuna göre üç kata kadar artabilirler. Bu partiküllerin görünümü katmanlı olur ve artış sünek olan yapı ile orantılı bir şekildedir (Gökçe 2013, Kaykılarlı 2018).



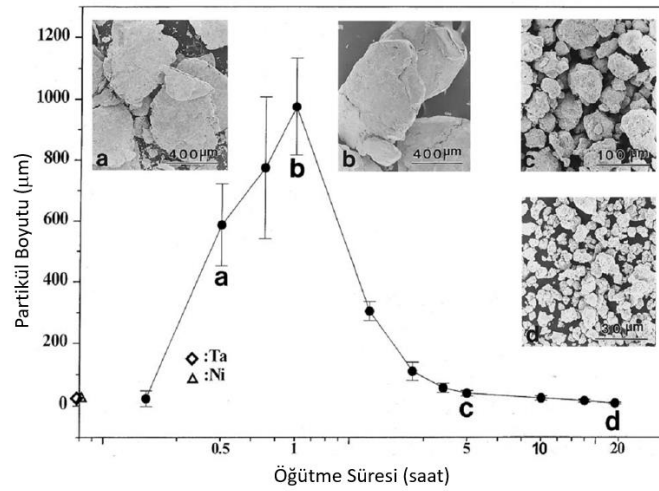
**Şekil 3.6** Tozların bilyaların arasında kalmasıyla oluşan çarpışmanın gösterimi (Suryanarayana 2001).

Tozların bilyalar arasında kalmasıyla Şekil 3.6’ da görülen metalik faz üst üste binerek soğuk kaynaklanma oluşturmaktadır. Eğer yapıda kırılgen fazlar mevcut ise kaynaklanan yüzeyler arasında sıkışarak yapıya katılırlar (Gökçe 2013).



**Şekil 3.7** Tozların mekanik alaşımlama sırasındaki değişimi (Suryanarayana 2001).

İkinci aşamada, tozlardaki deformasyon nedeniyle soğuk sertleşmenin artması ve bunun sonucunda yorulmanın da etkisiyle partiküllerde kırılma olayı gözlemlenir. Toz boyutlarında azalma kırılma sonucunda görülür. Partikül boyutunun düşmesi mikroyapı karışım ilerlemesini hızlandırır. Bu yöntemle proses sırasında bilyaların etkisiyle açığa çıkan kinetik enerji ısı artışına ve bu da çözünmelere sebep olur. Difüzyonun da olayın içine girerek artması yeni fazların oluşmasına neden olmaktadır (Kaykılarlı 2018).

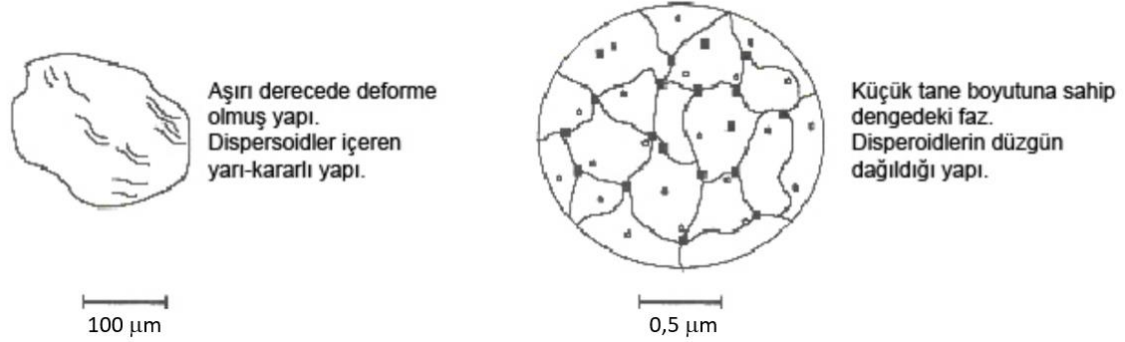


**Şekil 3.8** Mekanik alaşımlama sırasında partikül boyutu değişimi (Suryanarayana 2001).



Prosesin son aşamasında ise soğuk kaynaklama ile kırılma arasındaki trend devamı denge haline ulaşınca uniform bir yapı elde edilir ve homojenlik sağlanmış olur (Gökçe 2013, Kaykılarlı 2018).

Yöntem, tozun partikül boyutunun daraltılmasına neden olmuştur. Proses başındaki lamelli yapı yerini başlangıçtaki bileşimi ile aynı yapıya bırakmıştır (Gökçe 2013).

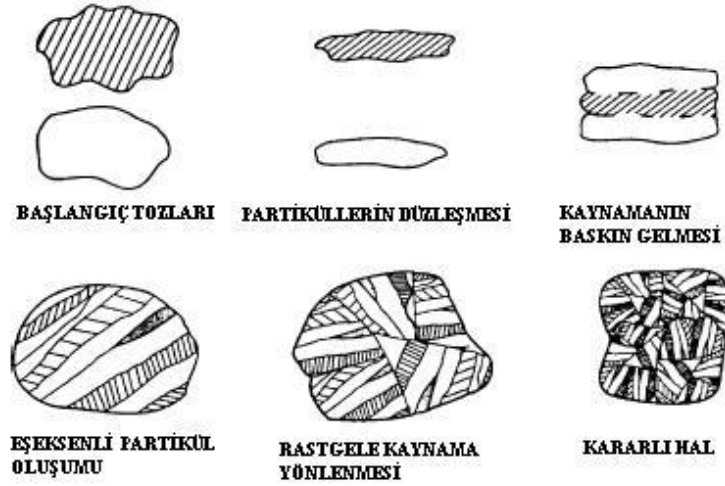


**Şekil 3.9** Mekanik alaşımlama işleminin ve birleşmenin son basamağı (Biçer 2009).

Mekanik özelliklerini kazandırmak ve alaşımlamanın tamamlanması için kompozit malzemenin erime sıcaklığının %50' sinden fazla sıcaklıklarda tavlanırlar ya da sinterlenirler. Bu durum homojen bir mikroyapının da oluşmasını da yardımcı olur (Biçer 2009).

Sünek-gevrek, sünek-sünek ve gevrek-gevrek olmak üzere üç farklı sistemde alaşımlama gerçekleştirilmektedir. Mekanik alaşımlamayı bu başlıklar altında incelemek en doğrusu olacaktır (Biçer 2009).

Bu başlıklardan proses için en uygunu sünek-sünek sistemdir. Bu sistemde mekanik alaşımlamanın iyi bir şekilde olması için sünek bileşenin minimum %15 oranda olması gerekir. Alaşımlama sırasında gerçekleşen soğuk kaynaklama ve kırılma olayının devamı ile partiküller arası sürecin devamı sağlanır. Aksi bir durum olması yani partiküllerin sünek yapıda olmaması soğuk kaynaklama-kırılma olayını gerçekleştirmez (Suryanarayana 2001). Sünek-sünek sistem için Şekil 3.10' da proses esnasında basamakların nasıl olduğunu ve devam ettiğini göstermektedir.



**Şekil 3.10** Mekanik alaşımlamada sünek-sünek sisteminde gerçekleşen basamaklar (Suryanarayana 2001).

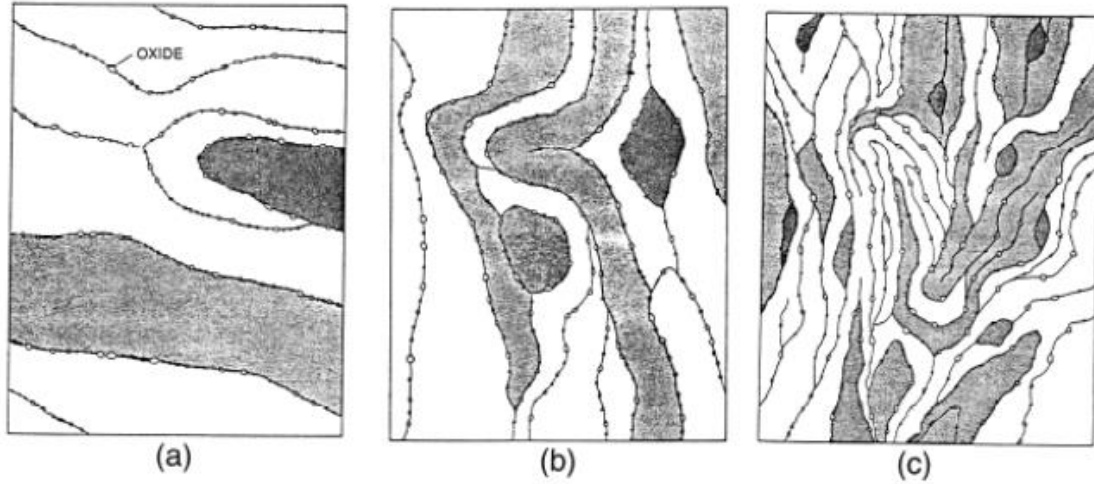
Sünek olan yapılar öncelikle proses başında düzleşirler. Bu sırada malzemenin sünek olması nedeniyle tozların bilyalara sıvanması yani kaplanması gözlemlenir. Bu istenen bir durum olmasa da tozun kirlenmesini ve sıcaklık artışının fazla olmasını engeller. Ancak bilya üzerindeki toz miktarının minimumda tutulması elde edilecek ürünün heterojen bir yapıya dönüşmesini engeller (Suryanarayana 2001). İlerleyen adımda ise düzleşen partiküller soğuk kaynaklanırlar ve lamelli yapıda kompozit oluşumuna neden olurlar (Biçer 2009). Bu adımda partikül boyutunda biraz artış gözlemlenir (Suryanarayana 2001).

Örnek verecek olursak, demir-bakır alaşımları işlem sırasında topaklaşma görülerek soğuk haddeleme sonrası görülen mikroyapıya yakın bir yapı gözlemlenmiştir. Tozların deformasyon sertleşmesine uğramasına alaşımlama süresinin artması sebep olur. Gevreklik ve buna bağlı sertlik artışı eşeksenli boyutlardaki partiküllerin daha fazla görülmesini sağlar. Öğütmenin devamı ile soğuk kaynaklanma ile hem ince hem de kaba taneli tozlar sarılmış halde yapıda gözlemlenir. Difüzyon mesafesinin azalması, kafes yapısındaki hata yoğunluğunun artması ve proses sırasındaki ısının etkisiyle alaşımlama bu adımda gerçekleşmektedir.

Kararlı hal basamağı olan bu adımda sertlik ve partikül boyutu optimum seviyeye gelmeye çalışır. Öğütmenin devamı ile amorf fazların, intermetaliklerin ve katı eriyiklerin oluşması sonrasında atomsal seviyede gevrek bir alaşımlama oluşur. Bu adımda düzlem

yerleşimi çok muntazam olur ya da yok olur. Bunun sonucunda optik mikroskopta inceleme yapıldığında görülemez (Suryanarayana 2001, Biçer 2009).

Diğer bir sistem olan sünek-gevrek sisteminde ilk olarak sünek olan tozlar bilya ile çarpışarak düzleşir, gevrek olan intermetalik ya da oksit tozlar kırılır. Kırılan gevrek toz partikülleri sünek toz partikülleri tarafından soğurmak istenir ve sünek tozlara tutunmak isterler. Şekil 3.11 de sünek-gevrek sistemin mikroyapısal olarak nasıl değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Gevrek olan partiküller lameller arası boşluğa yerleşirler. Öğütmenin devamıyla sünek partiküller deformasyon sertleşmesine maruz kalırlar, lameller ikizlenip boyutları küçülürler. Öğütmenin sürmesiyle lameller arası boşluk fazlalaşır, boyutu azalmaya devam eder ve sünek matrikse gevrek toz partikülleri çözünabilir değilse dağılırlar. Eğer gevrek olan faz çözünme gerçekleştirirse alaşımlama olayı gerçekleşmesi için homojenlik sağlanmış olur ve alaşımlama meydana gelebilir (Suryanarayana 2001, Biçer 2009).



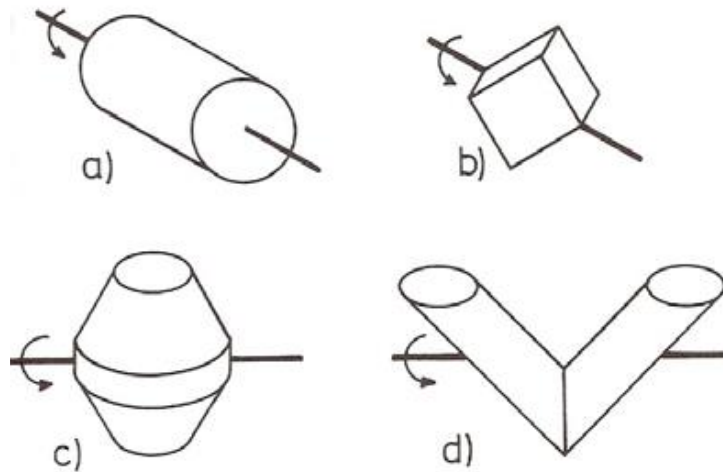
**Şekil 3.11** Mekanik alaşımlamada sünek-gevrek sistemin mikroyapısal gelişimi (Biçer 2009).

Son sistem olan gevrek-gevrek sistemde alaşımlamanın gerçekleşmesi düşük bir ihtimaldir. Alaşımlamanın olmamasının nedeni, sünek malzeme yokluğu sebebiyle kaynaklama olayı gerçekleşemez ve bundan olayı alaşımlama olmaz. Düşük bir ihtimal olan bu sistemde alaşımlama Mn-Bi,  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ - $Cr_2O_3$  ve Si-Ge bileşiklerinde görüldüğü ifade edilmiştir (Suryanarayana 2001, Biçer 2009). Bu sistemde gevrek intermetaliklerin öğütülmesi gerçekleştirilirse amorf fazların oluşumu gözlemlenir.

Öğütme esnasında gevrek yapılar kırılır ve toz partiküllerin boyutları azalış göstermektedir. Ancak partikül boyutu çok ince boyutlara ulaşırsa partiküller sünek davranış gösterirler ve toz boyutundaki azalış durur. Bu durum parçalanma sınırı olarak isimlendirilir. Ayrıca bu sistemin öğütülmesi esnasında gevrekliği fazla olan yapıların kırılmadığı, gevrekliği az olan yapıların ise bileşiğe nüfuz ettiğine rastlanmıştır (Suryanarayana 2001).

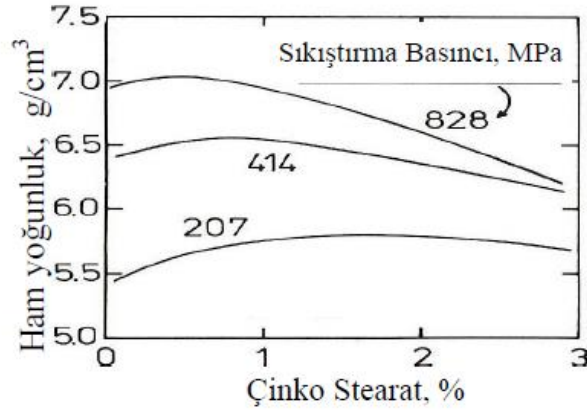
### 3.1.5 Toz Hazırlama (Karıştırma)

Toz üretiminden sonra önemli bir aşama olan toz hazırlama, tozların homojen olarak karıştırılması durumudur. Homojen bir karışım eldesi için metal tozları, alaşım elementleriyle ve yağlayıcılarla karıştırılırlar. Üretimi olacak parçanın ağırlığına göre karışım, yüzde olarak katkıların ağırlığına göre belirlenir. Yapının içerisine % 0,5 ile 1,5 arasında yağlayıcı ilavesi yapılabilir. Stearik asit, metalik ve çinko stearatlar ve parafin en yaygın kullanılan yağlayıcı çeşitleridir. Polivinil alkol, parafin gibi bağlayıcılar daha çok küresel tozların biraraya getirilmesinde kullanılmaktadır. Tozların presleme esnasında kolayca hareket edebilmesi, tozların yüzey ve kalıp duvarları arasındaki sürtünmeyi azaltmak yağlayıcıların temel hedeflerindedir. Şekil 3.12’ de karıştırma işleminde kullanılan farklı karıştırıcı tipleri bulunmaktadır (Yalçınkaya 2018).



Şekil 3.12 Karıştırmada kullanılan karıştırıcı tipleri.

Bu işlem sırasında en az % 30 oranında karıştırıcı doluluk oranına sahip olması gerekmektedir. Karıştırma düşük devirde (100 devire kadar) ve yarım saat kadar yapılmaktadır. Ham yoğunluğu ve sinterleme sonrası yoğunluğu optimum karıştırma süreci önemli ölçüde etkilemektedir. Karıştırmanın düzgün bir biçimde olmaması, mekanik kilitlenme olayının gözlemlenerek ısıl işlem sonrası büyük gözeneklerin oluşmasına, mekanik özelliklerin istenilen seviyelere çıkmasına engel olmaktadır. Karıştırmanın yüksek hızda yapılması homojenliğin olumsuz yönde etkilenmesine ve plastik deformasyonun oluşmasına neden olmaktadır. Şekil 3.13' te çinko stearatın ham yoğunluğa etkisinin nasıl olduğunu göstermektedir (German 2007).



Şekil 3.13 Ham yoğunluğa çinko stearatın etkisi (German 2007).

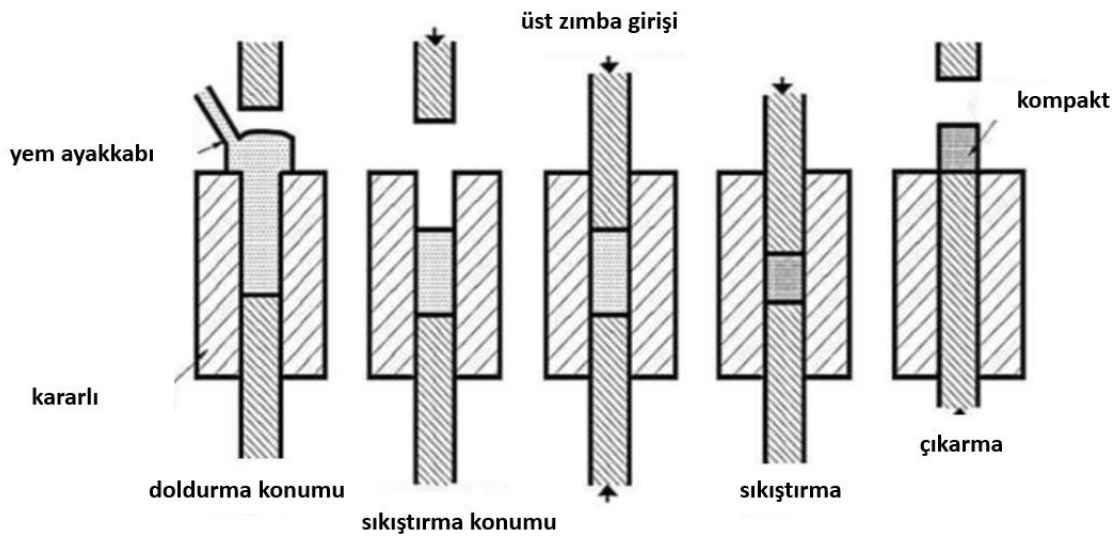
### 3.1.6 Presleme (Sıkıştırma)

Presleme, toz metalürjisinde sinterleme işlemi öncesi hazırlanmış olan tozların sıkıştırılarak belirli bir form kazanması yapılan işlemdir. Toz metalürjisinde tozların preslenmesi için farklı yöntemler uygulanır. Bunlar; tek eksenli presleme, soğuk ve sıcak izostatik presleme, toz dövme vb gibi yöntemler mevcuttur. Tek eksenli presleme diğer ismiyle kalıplama olan yöntem seri üretim gerektiren toz metalürjisi ile üretilen metal alaşımlarında kullanılır. Presleme işlemi toz partikülleri ve kalıp duvarları arasındaki sürtünmeyi azaltmak ya da yok etmek için yağlayıcı madde ilavesi ile başlayıp, üst ve alt zımba yardımıyla tozun kalıp içine alınması ile belirli basınç sonrası numunenin katı şeklini almasıyla tamamlanır. Adından anlaşılacağı gibi tek yönlü presleme ile sıkıştırma gerçekleşir. Tek eksenli presleme işleminde üç farklı tip vardır. Bunlar; tek ve

çift sistemli ve yüzen kalıptır. Bu tiplerin hepsinde kalıp ve zımba beraber kullanılır ve çok sayıda numune üretme potansiyeline sahiptir.

Çift yönlü preslemede hem alt zımbadan hem de üst zımbadan aynı anda basınç uygulanarak sıkıştırma işlemi gerçekleşir. Zımba ortasına yerleştirilen kalıbın aynı anda iki zımbanın harekete geçmesiyle delme işleminin yapılması yüzen kalıp tip preslemedir. Şekil 3.14’ te tek eksenli preslemenin nasıl gerçekleştiğini göstermektedir. Tek eksenli preslemede malzemeye dört adımda işlem yapılır. Yeniden düzenleme aşamasıyla başlayan presleme lokal deformasyon ile devam eder. Düzgün deformasyon lokal deformasyonu takip eder ve son olarak gövde sıkıştırması ile presleme işlemi tamamlanır.

İlk aşama olan yeniden düzenleme, toz partiküllerinin hareketini sağlayarak büyük boşlukların dolmasını sağlar. Lokal deformasyonda ise yüzeyde partiküller arasında temasın olması sağlanır. Sonraki adım olan düzgün deformasyonda tozun sertleşmesi ve deliğin çökmeye başlaması görülür. Son olarak gövde sıkıştırma adımıyla toz partikülleri sert ve katı bir yapıya bürünmüştür.



Şekil 3.14 Tek eksenli soğuk presleme dizisi (Elfarah 2018).

Preslemenin gerçekleşmesinde birçok tercih bulunmaktadır. Tozun ve kalıbın ısıtılması, yumuşak ve sert kalıplar, basınçta bekleme zamanının ve gerinim hızının değiştirilmesi, kalıbın ve tozun yağlanması tercihler arasında gösterilebilir. Genel olarak sert kalıp olan

uygulamalarda (özellikle hidrolik ve mekanik presler için) tercih edilen durum toz partiküllerinin preslenmesi tek eksenli ve oda sıcaklığında yapılmasıdır (Newkirk ve Kosher 2004).

### 3.1.7 Sinterleme

Toz metalürjisinde malzemeye fiziksel ve mekanik özelliklerini kazandıran önemli ve bir o kadar da teknik aşamalardan olan sinterleme daha az gözenekli ya da %100 yoğunluğa yakın malzeme üretimi için ham malzemelere uygulanmaktadır. Sıcak ve sıcak izostatik presleme, ekstrüzyon veya dövme gibi termomekanik işlemlerle sinterleme yapılabilir. Eğer bileşen sayısı bir olan bir malzemenin sinterleme işlemi yapılacaksa ergime sıcaklığının %40 ila %66' sını arasında bir sıcaklıkta işlem gerçekleşir. Bileşen sayısının artması durumunda ise bileşende bulunan elementlerin en düşük ergime sıcaklığına sahip olanının sıcaklığında ya da yakın bir sıcaklıkta sinterleme işlemi gerçekleşir. Bu durumlardan dolayı sinterleme sırasında fiziksel ve mekanik özelliklerinin kazanılması için atmosfer kontrollü ortamlarda vakum sistemi ile proses gerçekleştirilerek oksitlenmemesi ve reaksiyona girmemesi sağlanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda tozların biraraya gelmesini sağlayan ısı işlem olan sinterleme, katı ve sıvı hal olmak üzere iki farklı başlığa ayrılmaktadır. Katı hal sinterlemesi yapıya katılan elementlerin ergime sıcaklığının altındaki sıcaklık değerlerinde proses yapılırken, sıvı hal sinterlemesinde adından da anlaşılacağı gibi sıvı fazın oluşması işlem başlar ve devam eder (Karomatullozoda 2018).

Malzeme taşınımı, karıştırma sonrası presleme işlemine maruz bırakılan gözenekli yapıdaki toz partiküllerin yüzey alanlarının azalması ve temas eden yerlerinin çoğalması bunun yanında gözenek hacminin azalmasına ve gözenek şeklinin değişmesine sebep olan ısı ile aktive edilmesine denir. Presleme işlemi sonrası elde edilen yaş yoğunluktaki malzemelerin mukavemetleri düşüktür. Kalıptan çıkarılmaya çalışırken gösterdiği direnç presleme sırasındaki beklenen mukavemetidir. Bundan dolayı ergime sıcaklığının altındaki bir noktada sinterlemeyle malzemelerin mukavemet ve yoğunluk gibi mekanik özelliklerinin kazandırılmasında kullanılan yöntemdir. Sinterleme sırasında temas olayı ile başlayıp katı hal bağının oluşmasıyla devam eden durum temas eden toz partiküllerinin boyun vermesi ile yeni tane sınırının oluşması ve ardından iki partikülün tek bir parça

olması ile şeklinde gerçekleşmektedir ve bu durum çift-küre sinterleme modeli olarak tanımlanmaktadır (Arifin vd. 2014).

Örneğin titanyum alaşımlarına bakacak olursak; çok bileşenli olan Ti6Al4V, Ti6Al7Nb gibi alaşımların sinterleme için düşünülen sıcaklığı, 0,75' in üzerinde bir oran olması tercih edilmektedir. Bu oran alaşımların sinterleme sıcaklığının ergime sıcaklığına oranı olarak bilinmektedir (Archbold 1999). Sert alaşımlar 1400 – 1600 °C, refrakter metaller 2000 – 2900 °C, gözenekli bronz ve bronza benzer alaşımlar 600 – 800 °C, demir grubu alaşımlar 1000 – 1300 °C ve Ti6Al4V 1100 – 1350 °C sıcaklık arasında atmosfer kontrollü ve vakum ortamında iki saat sinterlenmesi tavsiye edilmektedir (ASM 1998, Yalçın 2007).

Preslenmiş toz partikülleri temas etmiş ya da yapıya katılmış olsa bile her tane bağımsız olarak davranır. Sinterlemenin gerçekleşmesiyle temas noktalarının büyümesi ve akabinde yüzey alanının azalmasına, gözeneklerin küreselleşmesine ve hacminin küçülmesine, dislokasyon gibi hataların azalmasına doğrudan sebep olur. Atomlar ve iyonlar arasında fiziksel bağ oluşur ve kristal kafesteki bağla aynıdır (Yalçın 2007).

### **3.1.8 Tam Yoğunluk İşlemleri**

Yoğunluğun yüksek olması İleri teknolojik uygulamalarda kullanılan malzemeler için önemli bir parametredir. Gözeneksiz yapı elde etmek için diğer bir deyişle yoğunluğun tam olması istendiğinde basınç ve sıcaklık birlikte kullanılarak sinterleme işlemi gerçekleştirilir.

Gözenek olmayan ya da istenmeyen yapılar özellikle havacılık, savunma, petrokimya metal işleme gibi endüstrilerde tercih sebebidir ve bu uygulamalarda istenilen özellikleri kazanmak için sinterleme işlemi birden fazla tekrarlanır. Bunun sebebi gözeneklerin tek sinterleme ile giderilmemesidir. Bu durum maliyeti arttırır ve ilave işlem gerektirir (Karomatullozoda 2018).

Devamlı gelişmekte olan toz metalürji sanayisinde %100 yoğunluğa ulaşmak için özellikle demir alaşımlarından çeliklerde çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Presleme yöntemleri, sıvı faz sinterleme ve alaşım tasarımı gibi özelliklerdeki iyileştirmelerle



geliştirilen yeni tip malzemeler önceki jenerasyonda üretilenlerine nazaran daha üstün niteliklere sahip olmuştur. Toz metalürjisinin ilerlemesinde %100 yoğunluklu ürün eldesi çok önemli bir durum oluşturmakta ve bununla ilgili araştırmalar devam etmektedir (Rutz ve Hanejko 1994).

### **3.1.9 Titanyum Toz Metalurjisi**

Titanyum uygulamalar için kullanımında üretimi kolay olmayan ve maliyetli bir malzeme olarak nitelendirilmektedir. Olumsuz yönleri olmasına rağmen son dönemde üstün özelliklerinden dolayı titanyum ve alaşımları tercih sebebi olmuştur. Titanyum ve alaşımlarının dökümle üretilmemesi, üretim sonrası işleme problemleri ve istenmeyen yapıların malzemede görülmesi gibi sıkıntılara sebep olmaktadır. Bu durumun çözümü toz metalürjisi titanyum ve alaşımları için maliyeti de düşürmesi açısından önerilen bir üretim tekniğidir (ASM 1998, Donachie 2000).

Toz metalürjisi ile titanyum üretilmek istenirse ilk büyük üstünlük dökümde homojenlik için yapılan ısıtma işlemi, talaşlı işleme ve birleştirme gibi ilave süreçlerin kullanılmamasıdır. Bunun yanında toz metalürjisi tekniği ile üretim esnasında oksitlenme, safsızlık, istenmeyen yapıların (impürite) oluşması gibi sınırlayıcı durumlar oluşabilir. Malzemelerin yorulma dayanımını azaltan oksitlenme bu teknikte üretilen parçalarda kesinlikle istenmez. Titanyumun oksijenle tepkimeye girme eğilimi yüksek olduğundan en uygun koşullar belirlenerek karıştırma, presleme ve sinterleme prosesleri sırasıyla yapılması gerekmektedir.

Üretim sistemleri düşünüldüğünde titanyum tozları 40 ila 150 µm partikül boyutu aralığında değişen şekilde üretilmektedir. Genellikle ön alaşımlandırma yapılmış ya da elementel tozlardan toz metalürjisinde kullanılan titanyum alaşımları üretilir. Elementel olarak üretilen titanyum tozları ön alaşımlandırma yapılan tozlara nazaran maliyet ve özellik bakımından düşük değerdedir. Örneğin, mukavemet değerleri yüksek bir titanyum alaşımı üretilmek istenirse köşeli yapıda ve ön alaşımlandırma yapılmış toz partikülleriyle sert kalıpta tek ya da çift etkili pres yardımıyla 500 ila 650 MPa basınç altında %90' a yakın yoğunlukta sinterleme öncesi parça üretilmektedir (Yalçın 2007). %90' a yakın yoğunluk değerinin yakalanması için 350 ila 400 MPa basınç altında

işlem yapılarak gözenekli olan malzemenin azaltılması ve izostatik presleme ile her yönde aynı mekanik özellik değerlerinin yakalanması beklenir (Frary vd. 2003).

Atmosfer kontrollü tüp fırınlarda vakum sistemiyle birlikte titanyum ve alaşımlarının üretimi sağlanmaktadır. Vakum yardımıyla sinterleme ile sıcaklığın artması esnasında ortaya çıkan gazların dışarı atılması için gerekli ekipmanların sağlanması, yüksek vakum değerlerine çıkılması ve 1250 °C' lerde 4 saate kadar beklenilmesi önerilmektedir (ASM 1998, Güden vd. 2005). Koruyucu atmosfer olarak inert argon gazı kullanımında ise 1000 – 1200 °C sıcaklık aralığında 2 saat beklenmesi önerilmektedir (ASM 1998).

Toz metalürjisi tekniği kullanılarak mukavemet yönünden yüksek, yoğun implantların üretiminin yanında gözenekli yapıya sahip malzemelerin üretimi ve tasarımının yapılması muhtemeldir. Kemik yapıları düşünüldüğünde gözenekli ve yoğun olarak iki farklı yapı mevcuttur. Toz metalürjisi tekniğinin kullanımıyla diş hekimliği uygulamalarında kullanılan implantların kemiğe uygun özelliklerde yani gözenekli yapıda üretilmesi sağlanmaktadır. Örnek verecek olursak; Ti30Ta alaşımı kemiğe yakın elastik modüle ve %15 – 20 arası gözenek miktarına sahip olmasından dolayı kortikal kemikte tercih edilir. Ti15Mo5Zr3Al, TMZF, Ti13Nb13Zr, Ti6Al7Nb ve TNZT gibi kemikle uyumlu titanyum alaşımları da toz metalürjisi tekniği ile üretilerek kullanıma sunulmaktadır. Kemikle uyumlu olan bu alaşımların toz metalürjisi tekniği kullanılarak üretilmesi, değişik durumlara karşı farklı koşullar izlenerek çok geniş yelpazede ürün portföyüne ve mekanik özelliklere sahip alaşımların oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum farklı uygulamalarda mekanik ya da fiziksel özelliklerin üstün yönleri tercih edilerek istenilen özellikteki parçaların üretimini sağlamıştır (Yalçın 2007).

## 4. MATERYAL ve METOT

### 4.1 Alaşım Tasarımı

Bu çalışma kapsamında, mekanik alaşımlama ile yeni nesil titanyum alaşımlarının yüksek enerjili bilyalı öğütücüde üretilmesi ve biyomalzeme olarak kullanımında gerekli olan özellikler için karakterizasyonlar ve testler yapılmıştır.

Titanyuma ilave edilecek elementlerin seçiminde öncelikle biyouyumlulukları ve toksik etkileri incelenerek seçim yapılmıştır. Günümüzde yaygın kullanımı olan Ti6Al4V alaşımının katkıları Al ve V elementlerin vücuda bıraktığı etkilerden dolayı farklı elementler seçilmesi ve biyomalzeme olarak kullanımı düşünülmüştür. Çizelge 4.1’ te elementlerin biyolojik etkilere karşı gösterdiği tepkiler verilmiştir. Biyouyumluluk, kanserojen, genotoksik, mutajenik, sitotoksik, alerjenik ve korozyona karşı eğilimi gibi özelliklere karşı vücuda etkilerini göstermektedir.

**Çizelge 4.1** Elementlerin biyolojik etkilere karşı vücuda tepkileri (Biesiekierski vd. 2012).

Element	Biyoyumluluk	Kanserojen	Genotoksik	Mutajenik	Sitotoksik	Alerjenik	Korozyona karşı eğilimi
Ti	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Orta	Hayır	Hayır
V	Hayır	Evet	Evet	Evet	Yüksek	Şüpheli	Hayır
Cr	Hayır	Şüpheli	Evet	Evet	Yüksek	Evet	Hayır
Mn	Hayır	Hayır	Evet	Hayır	Yüksek	Hayır	Evet
Fe	Hayır	Hayır	Evet	Şüpheli	Orta	Hayır	Evet
Co	Hayır	Evet	Evet	Evet	Yüksek	Evet	Evet
Ni	Hayır	Evet	Evet	Evet	Yüksek	Evet	Evet
Cu	Hayır	Hayır	Evet	Evet	Yüksek	Evet	Evet

**Çizelge 4.1 (Devam)** Elementlerin biyolojik etkilere karşı vücuda tepkileri (Biesiekierski vd. 2012).

---

Zr	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Düşük	Hayır	Hayır
Nb	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Düşük	Hayır	Hayır
Mo	Hayır	Şüpheli	Evet	Evet	Düşük	Evet	Evet
Tc	Hayır	R.aktif	R.aktif	R.aktif	R.aktif	R.aktif	R.aktif
Ru	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Orta	Hayır	Hayır
Rh	Hayır	Evet	Evet	Evet	Yüksek	Belirsiz	Hayır
Pd	Hayır	Evet	Hayır	Şüpheli	Orta	Evet	Hayır
Ag	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Yüksek	Evet	Hayır
Hf	Belirsiz	Belirsiz	Belirsiz	Belirsiz	Orta	Hayır	Hayır
Ta	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Düşük	Hayır	Hayır
W	Hayır	Evet	Evet	Hayır	Orta	Hayır	Evet
Re	Belirsiz	Belirsiz	Belirsiz	Belirsiz	Belirsiz	Hayır	Hayır
Os	Hayır	Belirsiz	Evet	Evet	Yüksek	Hayır	Evet
Ir	Hayır	Hayır	Hayır	Evet	Yüksek	Hayır	Hayır
Pt	Hayır	Evet	Evet	Evet	Yüksek	Evet	Hayır
Au	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Yüksek	Hayır	Hayır
Al	Hayır	Hayır	Evet	Hayır	Düşük	Hayır	Hayır
Zn	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır	Yüksek	Hayır	Hayır
Sn	Evet	Hayır	Hayır	Hayır	Düşük	Hayır	Hayır

---

Bu tez çalışmasında elementlerin biyolojik etkilerine bakılarak titanyum alaşımı için Nb, Sn, Zr, Ta ve Hf seçilmiştir. Çizelge 4.1 incelendiğinde titanyumla beraber biyouyumlu, kanserojen, genotoksik, mutajenik, toksik, alerjenik etkileri olmayan ve de korozyona karşı dirençli elementler tez çalışması için seçilmiştir. Titanyum için Alfa Aesar firmasından %99,9 saflıkta 150 mesh (yaklaşık 109 µm) partikül boyutuna sahip toz kullanılmıştır. Titanyuma katkı olarak Nb, Sn, Hf, Zr ve Ta elementleri seçilmiş ve farklı oranlarda ilave edilerek yeni nesil titanyum alaşımı üretilmiştir. Niyobyum tozu Alfa Aesar firmasından %99,8 saflıkta 325 mesh (yaklaşık 43 µm), kalay tozu Sigma Aldrich firmasından %99,8 saflıkta 45 µm, hafniyum tozu Alfa Aesar firmasından %99,6 saflıkta 325 mesh (yaklaşık 43 µm), zirkonyum tozu Alfa Aesar firmasından 325 mesh (yaklaşık 43 µm) ve tantal tozu Sigma Aldrich firmasından %99,9 saflıkta 325 mesh (yaklaşık 43 µm) partikül boyutuna sahip malzemeler üretim prosesinde kullanılmıştır.

#### 4.2 Numunelerin Üretimi

Deneyisel çalışmalarda biyomalzeme olarak kullanılması düşünülen titanyuma ilave olarak niyobyum, kalay, tantal, hafniyum ve zirkonyum elementleri Çizelge 4.2' de gösterildiği gibi değişik oranlarda katkı yapılarak üretimi yapılmıştır.

**Çizelge 4.2** Üretimi gerçekleştirilen titanyum alaşımları.

<b>Titanyum Alaşımları</b>	<b>Titanyum (ağ.%)</b>	<b>Niyobyum (ağ.%)</b>	<b>Kalay (ağ.%)</b>	<b>Tantal (ağ.%)</b>	<b>Hafniyum (ağ.%)</b>	<b>Zirkonyum (ağ.%)</b>
Saf Ti	100	-	-	-	-	-
Ti5Nb5Sn	90	5	5	-	-	-
Ti10Nb10Sn	80	10	10	-	-	-
Ti15Nb15Sn	70	15	15	-	-	-
Ti20Nb20Sn	60	20	20	-	-	-
Ti30Nb	70	30	-	-	-	-
Ti30Nb5Sn	65	30	5	-	-	-
Ti30Nb5Ta	65	30	-	5	-	-
Ti30Nb5Hf	65	30	-	-	5	-
Ti30Nb5Hf5Zr	60	30	-	-	5	5
Ti30Nb5Sn5Zr	60	30	5	-	-	5

**Çizelge 4.2 (Devam)** Üretimi gerçekleştirilen titanyum alaşımları.

Ti30Nb5Sn5Ta	60	30	5	5	-	-
Ti30Nb5Sn5Hf	60	30	5	-	5	-
Ti30Nb5Ta5Hf	60	30	-	5	5	-
Ti30Nb5Ta5Zr	60	30	-	5	-	5

Tozlar Resim 4.1’ de görülen oksijen ve nem seviyesinin 0,5 ppm değerlerinde olduğu eldivenli kutuda (glove box) hassas terazi yardımıyla değişik oranlarda hazırlanmıştır. Öncelikle hazırlanan tozlar yarım saat boyunca bilyesiz karıştırma işlemi yapılarak homojen bir karışımın elde edilmesi sağlanmıştır.



**Resim 4.1** MBraun™ Labstar eldivenli kutu (glove box).

#### **4.2.1 Mekanik Alaşımlama İşlemi**

Karıştırma işleminden sonra glove box içinde açılan tozlar, tartım işlemi yapılmıştır. Bilyalar konularak mekanik alaşımlama işlemine hazır hale getirilmiştir. Mekanik alaşımlama Resim 4.2’ de görülen SPEX™ 8001 cihazında sertleştirilmiş çelik kap (vial) ve bilyalar ile gerçekleştirilmiştir. Mekanik alaşımlama için bilya/toz oranı 4/1 seçilmiş, yüksek enerjili SPEX™ 8001 cihazında sekiz saat süreyle üretim yapılmıştır. İşlem sırasında Resim 4.3’ te görülen soğuk yapışma olayını engellemek için proses kontrol ajanı olarak stearik asit %1 oranında kullanılmıştır.



**Resim 4.2** Mekanik Alaşımlama işlemi için kullanılan SPEX™ Değirmen.



**Resim 4.3** Mekanik Alaşımlamada kullanılan kaplardaki (vial) soğuk yapışma.

#### 4.2.2 Bağlayıcı giderme prosesi

Proses kontrol ajanı olarak eklenen stearik asidin uzaklaştırılması için bağlayıcı giderme işlemi yapılmıştır. Bağlayıcı giderme işlemi mekanik alaşımlanmış tozlara Resim 4.4' te görülen vakumlu atmosfer kontrollü tüp fırında argon atmosferinde 400<sup>0</sup>C de yarım saat beklenerek yapılmıştır.



**Resim 4.4** Bağlayıcı giderme işlemi için kullanılan Atmosfer kontrollü Tüp Fırın.

### 4.2.3 Presleme İşlemi

Bağlayıcı giderme işleminden sonra sinterleme öncesi Resim 4.5’ te görülen hidrolik preste 450 – 500 MPa basınç altında preslenmiştir. Numuneler en az 1 dakika 12 ton yüke maruz bırakılarak pelet haline getirilmiştir.



**Resim 4.5** Tozların preslenmesinde kullanılan tek eksenli Hidrolik Pres.

### 4.2.4 Sinterleme Prosesi

Preslenen yeni nesil titanyum alaşımları mekanik ve fiziksel özelliklerini kazandırmak için sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme işlemi Resim 4.6’ da görülen vakumlu atmosfer kontrollü tüp fırında argon ortamında 10<sup>0</sup>C/dk ısıtma ve soğutma hızlarında 1150<sup>0</sup>C de 2 saat beklenerek gerçekleştirilmiştir. Numunelere herhangi bir reaksiyona mahal vermemek için alümina altlıklarda sinterlenmiştir.



**Resim 4.6** Sinterleme işlemi için kullanılan atmosfer kontrollü Tüp Fırın.



### 4.3 Mikroyapısal Karakterizasyon

Üretilen yeni nesil titanyum alaşımları mikroyapısal karakterizasyon olarak X-ışını kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Sinterleme sonrası üretilen alaşımlar bakalite alınarak metalografik numune hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Zımparalama ve parlatma işlemleri sonrası dağlama yapılarak numuneler analizler için hazırlanmıştır. Dağlama için 5 mL HF, 30 mL HNO<sub>3</sub> ve 65 mL H<sub>2</sub>O çözeltisi hazırlanmış ve numunelere 20 – 30 saniye boyunca uygulanmıştır.

#### 4.3.1 X- Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Mekanik alaşımlama sonrası sinterlenen numunelerdeki fazların belirlenmesi için 30 ila 80 2 $\theta$  derecelerinde ve 0,02 adım aralığında Selçuk Üniversitesi İLTEK Araştırma laboratuvarında bulunan Bruker D8 Advance model cihazda yapılmıştır.

#### 4.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Yeni nesil titanyum alaşımlarının mikroyapı ve enerji dispersif spektrumu (EDS) incelemeleri Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİTAM) laboratuvarında bulunan HITACHI SU1510 model taramalı elektron mikroskobunda yapılmıştır (Resim 4.7).



**Resim 4.7** Mikroyapısal incelemede kullanılan Taramalı Elektron Mikroskobu.

#### 4.4 Mekanik Testler

Üretilen yeni nesil titanyum alaşımlara mikrosertlik ve ultrasonik testler yapılarak numunelerin mekanik özellikleri incelenmiştir.

##### 4.4.1 Sertlik Ölçümleri

Sertlik testi, Necmettin Erbakan Üniversitesi BİTAM laboratuvarında bulunan Emcotest Durascan cihazında yapılmıştır (Resim 4.8). Vickers sertliği ölçümü her numuneden 10 ölçüm olacak şekilde, 100 gr yük altında ve 10 saniye boyunca numunelere uygulanmıştır.



**Resim 4.8** Numunelerin sertlik ölçümlerinde kullanılan Vickers Mikro Sertlik Cihazı.

##### 4.4.2 Ultrasonik Test Ölçümleri

Tahribatsız muayene yöntemlerinden biri olan ultrasonik test ile numunelerin ölçümleri Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi Anabilim Dalı laboratuvarında yapılmıştır. Numune ile ses dalgası etkileşimi kullanılarak Darbe-Yankı Metodu (Pulse Echo Method) ile test gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle numunelerin Arşimed prensibi ile hassas terazide yoğunluk değerleri bulunmuştur. Yoğunluk değerleri beş kez tekrarlanmış ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Daha sonra numunelerin kalınlık değerleri beş kez tekrarlanıp ortalaması alınmıştır. Enine ve boyuna hız değerleri sırasıyla 5 ve 20 Megahertz ultrasonik dalga

değerlerinde ölçümü yapılmıştır. Yoğunluk, kalınlık, enine ve boyuna hız değerleri kullanılarak boyuna modül (longitudinal modulus), kayma modülü (shear modulus), esneklik modülü (bulk modulus), poisson oranı, mikro sertlik, akustik empedans ve biyomalzemeler için önemli bir parametre olan elastik modülü hesaplanmıştır.

#### 4.5 Biyouyumluluk Testleri

Üretimi gerçekleştirilen yeni nesil titanyum alaşımları biyomalzeme olarak kullanılması düşünülmüşünden dolayı antibakteriyel ve sitotoksik testler yapılarak vücutta nasıl bir tepki göstereceği analiz edilmiştir.

##### 4.5.1 Antibakteriyel Test

Numunelere uygulanan antibakteriyel test Necmettin Erbakan Üniversitesi Biyoteknoloji Bölüm Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Nutrient broth (NB), 10,0 g pepton, 5,0 g sığır özü, 5,0 g NaCl ve 15,0 g agarın 1000 mL damıtılmış su içinde çözülmesi ile hazırlanmış ve pH değeri, 7,2 ila 7,4'e ayarlanmıştır. PBS solüsyonu 2,83 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 1,36 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>'ün 1000 mL damıtılmış suda çözülmesi ile hazırlanmış ve pH değeri 7,2-7,4' e ayarlanmıştır. Nb ve PBS solüsyonu daha sonra 121°C' de 20 dakika otoklavlama ile sterilize edilmiştir. Bu çalışmada *S. aureus*, suş ATCC 6538 kullanılmıştır. Bakteriler 37°C' de nutrient brot' ta 10<sup>6</sup> cfu / mL' lik bir konsantrasyona kadar inoküle edilmiş ve daha sonra 10<sup>4</sup> cfu / mL'lik bir konsantrasyona (bakteri süspansiyonu) PBS çözeltisi ile seyreltilmiştir. Tüm cam ve numuneler, deneylerden önce 1 saat UV ışınlarıyla sterilize edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, disklerin Gram-pozitif *S. aureus*'lara karşı antibakteriyel özellikleri değerlendirmek için plak sayma yöntemi kullanılmıştır. Tüm numuneler ve petri kabı, 121°C' lik bir otoklav içerisinde sterilize edilmiş ve antibakteriyel çalışma steril ortamda gerçekleştirilmiştir. Bakteriler 37°C' de 24 saat süreyle sıvı besin ortamında inkübe edilmiştir. Diskler petri kabı üzerine yerleştirilmiş ve daha sonra 10<sup>4</sup> cfu/ml'lik bir konsantrasyonda 100 ul bakteri süspansiyonu numune yüzeylerine damlatılmıştır. 24 saat boyunca 37°C' de % 90 nem altında inkübasyondan sonra numune yüzeyleri 900 ul sterilize fosfat tampon tuz çözeltisi (PBS) ile yıkanmış, daha sonra 100 ul çözelti toplanmış ve Nutrient agar plakalarına inoküle edilmiştir. 37°C' de 24 saat inkübe

edildikten sonra, ortamda gelişen koloni sayısı sayılmıştır.

#### **4.5.2 Sitotoksik Test**

Üretilen yeni nesil titanyum alaşımlarının vücuda karşı verdiği etkilerin incelenmesi için yapılan sitotoksik test Yıldız Teknik Üniversitesi Biyomühendislik Bölümü Laboratuvarlarında yapılmıştır.

Numunelerin L929 fare fibroblast hücre canlılığı üzerindeki etkileri, XTT hücre canlılığı testi kullanılarak incelenmiştir. L929 hücreleri DMEM-F12 ortamında (% 10 Fetal Sığır Serum, Penicillium-Streptomisin ile takviye edilmiştir) kültürlenmiştir. Hücreler 37°C' de % 5 CO<sub>2</sub> ortamında inkübe edilmiştir. Tamamen konfluent hücreler, kültür ortamından ayrılmak üzere tripsinize edilmiştir. Tripin mavisini boyalı hücreler Thoma lamı ile sayılmış ve canlı hücre sayısı 1 mL ortamda 10<sup>5</sup> canlı hücre olacak şekilde ayarlanmıştır. Numuneler 24 saat inkübe edilmiştir. Daha sonra numune içeren ortam aspire edilmiş ve 100 µg / ml 2,3-Bis- (2-Metoksi-4-Nitro-5-Sülfenil) -2H-Tetrazolyum-5-Karboksanilid (XTT) çözeltisi 5 µg / mL Fenazin metosülfat) ilave edilmiştir. Plakalar, 37°C' de 4 saat daha inkübe edilmiş ve optik yoğunluk, çoklu plakalı okuyucu (Labline) ile 450 nm'de ölçülmüştür.

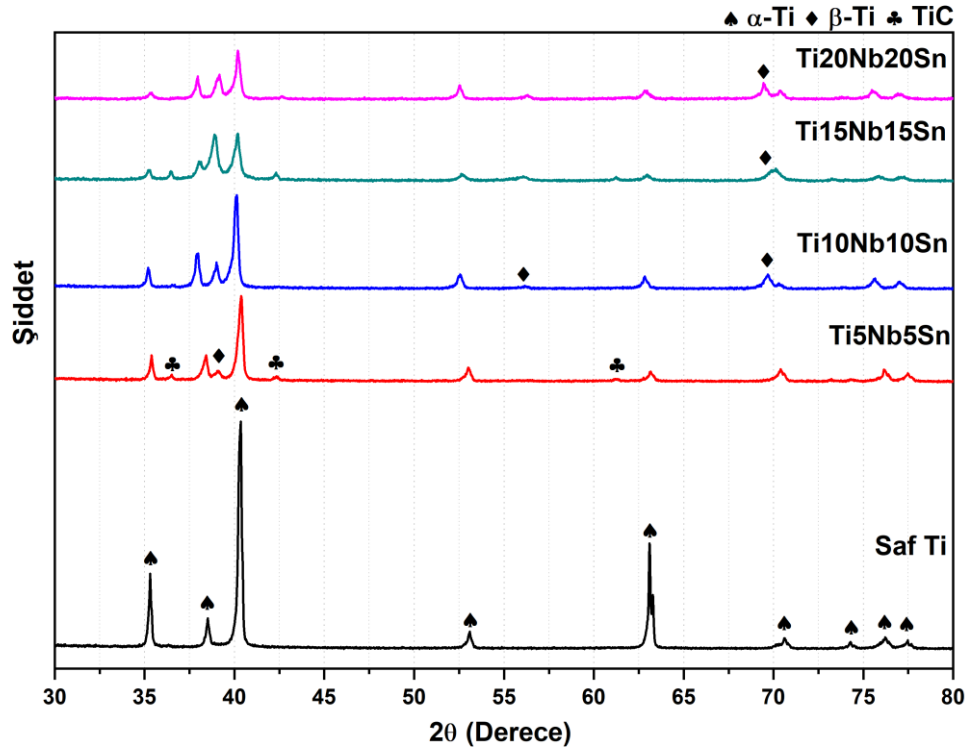
## 5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 5.1 Mikroyapısal Karakterizasyon İncelemeleri

Mekanik alaşımlama ile üretilen alaşımlar 1150°C de 2 saat sinterlendikten sonra mikroyapısal karakterizasyonu XRD, SEM ve SEM – EDS ile gerçekleştirilmiştir.

#### 5.1.1 Alaşımların XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi

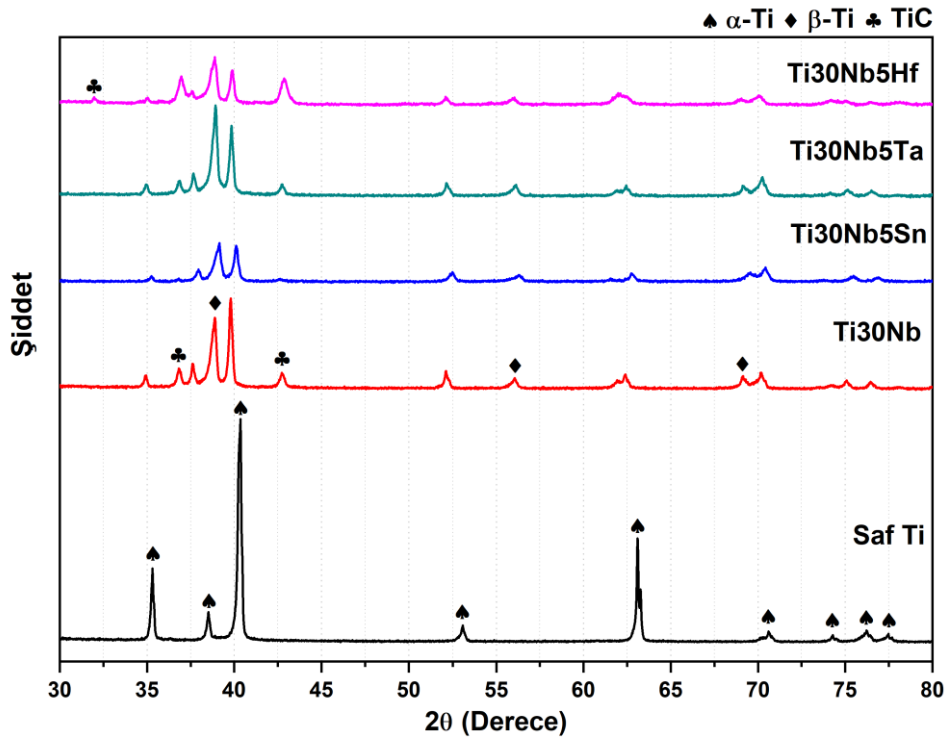
Saf Titanyum, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası XRD sonuçları Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1 Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası XRD sonuçları.

XRD sonuçlarında α-Ti, β-Ti ve TiC pikleri gözlemlenmiştir. Saf Titanyumda sadece α-Ti pikleri görülmekte iken titanyuma yapılan değişik oranlardaki Nb ve Sn katkılarıyla α-Ti yanında Nb nin β kararlaştırıcı element olması sebebiyle β-Ti pikleri görülmüştür. Yapıda alaşımların tamamen oluştuğu herhangi bir Nb ya da Sn piklerinin olmadığı

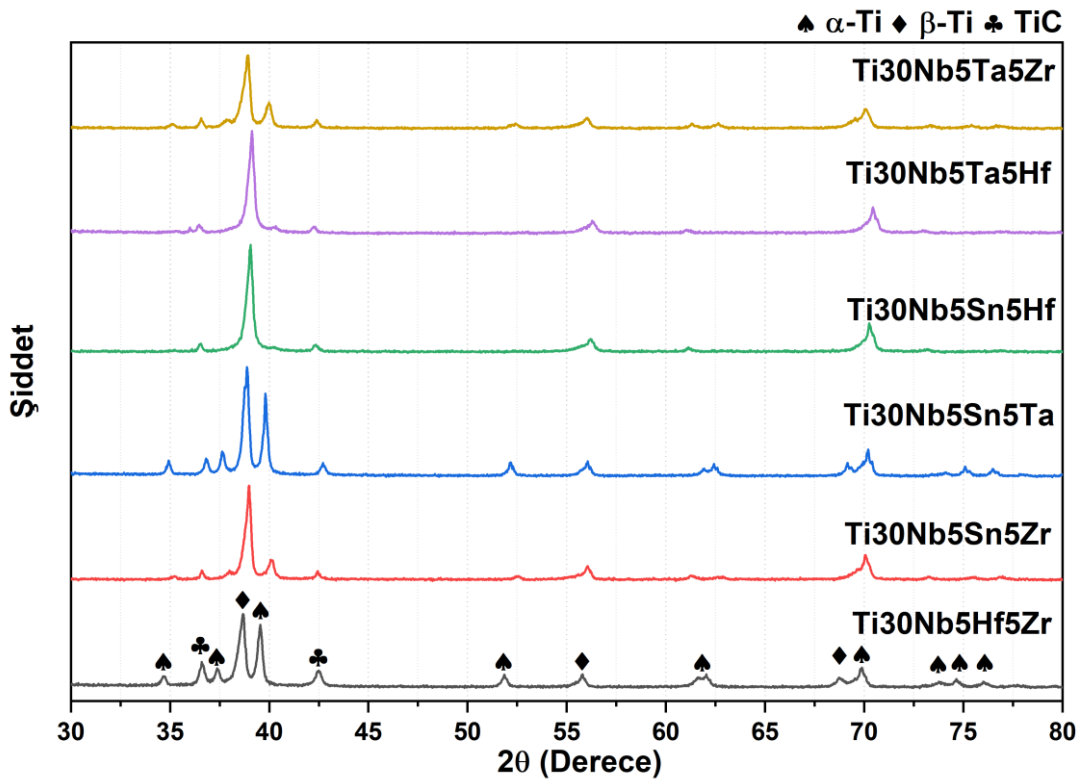
görülmüştür. Bu durum literatürle de örtüşmektedir (Nouri vd. 2007, Xiong vd. 2008, Nouri vd. 2008, Nouri vd. 2011). Nb ve Sn nin piklerinin olmaması, titanyum kafes sisteminde çözülmüş elementlerin varlığını söylemiştir. Nouri vd. yaptıkları çalışmalarda titanyum kafes yapısında Nb ve Sn elementlerinin tamamen çözüldüğünü tespit etmiştir (Nouri vd. 2007, Nouri vd. 2011). Mekanik alaşımlama sırasında soğuk yapışmayı engellemek amacıyla proses kontrol ajanı olarak kullanılan stearik asitten dolayı TiC pikleri tespit edilmiştir. Nouri vd. yaptıkları çalışmada farklı mekanik alaşımlama süreleri sonrası TiC piklerine rastlamıştır (Nouri vd. 2008).



**Şekil 5.2** Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası XRD sonuçları.

Saf Titanyum, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası XRD sonuçları Şekil 5.2’de verilmiştir. XRD sonuçlarında α-Ti, β-Ti ve TiC pikleri gözlemlenmiştir. Saf Titanyumda sadece α-Ti pikleri görülmüştür. Literatürde çalışmalar da bu durumla örtüşmektedir (Majumdar vd. 2008, Dercz vd. 2019). Titanyuma ağırlıkça % 30 Nb ilavesi β-Ti piklerinin oluşmasına neden olmuştur. Panigrahi vd. yaptıkları çalışmada da titanyuma ağırlıkça % 16,1 katkı yaparak

oluşturduğu alaşımda benzer  $\beta$ -Ti piklerini elde ettiğini göstermiştir (Panigrahi vd. 2015). Ti30Nb alaşımına değişik oranlardaki Sn, Ta ve Hf ilaveleriyle  $\alpha$ -Ti piklerinin yanında  $\beta$ -Ti pikleri de görülmüştür. Literatürde de katkıları ile  $\alpha$ -Ti piklerinin yanında  $\beta$ -Ti piklerinin görüldüğü benzer çalışmalar görülmüştür (Kent vd. 2013, Bahl vd. 2017, Sanchez vd. 2018). Ayrıca mekanik alaşımlamada soğuk yapışmayı engellemek amacıyla kullanılan stearik asitten TiC pikleri oluşmuştur. Nouri vd. çalışmasında sinterleme sonrası TiC piklerini gözlemlemiştir (Nouri vd. 2008). Ti30Nb5Ta alaşımı için Nb nin yanında Ta nin da  $\beta$  kararlaştırıcı element olması  $\beta$ -Ti piklerinin şiddetlerini arttırmıştır.



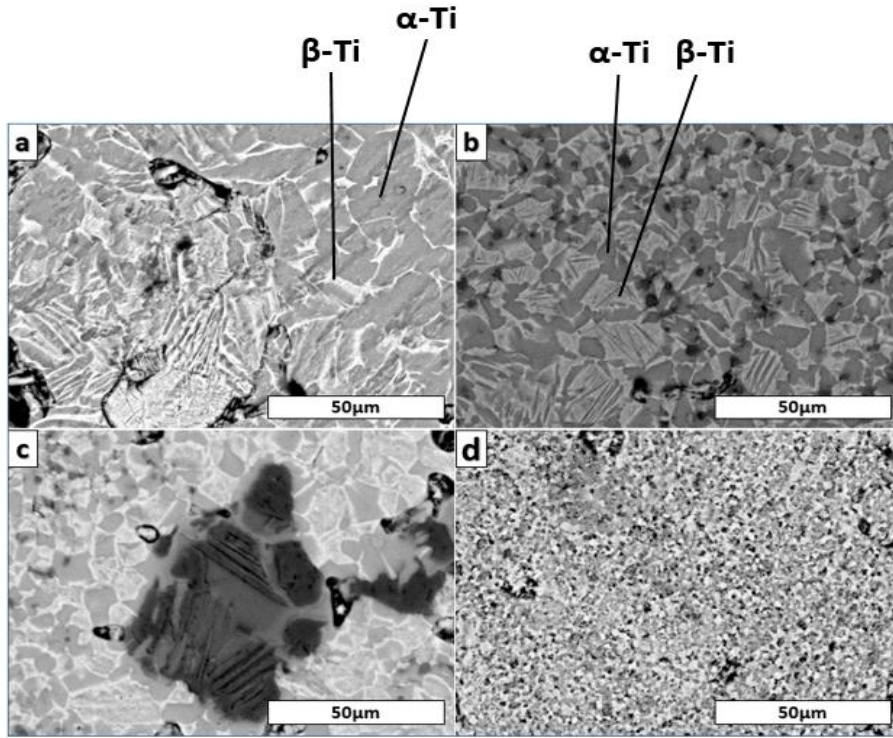
Şekil 5.3 Ti30Nb5Hf5Zr, Ti30Nb5Sn5Zr, Ti30Nb5Sn5Ta, Ti30Nb5Sn5Hf, Ti30Nb5Ta5Hf ve Ti30Nb5Ta5Zr alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası XRD sonuçları.

Ti30Nb5Hf5Zr, Ti30Nb5Sn5Zr, Ti30Nb5Sn5Ta, Ti30Nb5Sn5Hf, Ti30Nb5Ta5Hf ve Ti30Nb5Ta5Zr alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası XRD sonuçları Şekil 5.3'te verilmiştir. Dörtlü titanyum alaşımlarında  $\alpha$ -Ti ve  $\beta$ -Ti nin yanında mekanik alaşımlamada kullanılan stearik asit nedeniyle TiC pikleri görülmüştür. Literatürde  $\beta$ -Ti fazının tek faz bulunduğu çalışmaya da rastlanılmıştır (Sakaguchi vd. 2005). Bunun yanında  $\alpha$ -Ti ve  $\beta$ -Ti fazlarının birlikte bulunduğu çalışmamıza benzer çalışmalar da

tespit edilmiştir (Henriques vd. 2010, Zhou vd. 2011, Hussein vd. 2015, Bahl vd. 2017, Meng vd. 2018). Nouri vd. yaptıkları çalışmada ise benzer şekilde mekanik alaşımlamada kullanılan stearik asit nedeniyle oluşan TiC piklerini elde etmiştir (Nouri vd. 2008). Ayrıca Ti30Nb5Sn5Hf ve Ti30Nb5Ta5Hf alaşımlarında diğer alaşımlardan farklı olarak  $\beta$ -Ti en yüksek piki  $\alpha$ -Ti nin en yüksek pikinden daha baskın halde olduğu görülmüştür.

### 5.1.2 Alaşımların SEM İncelemeleri

Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.4' te verilmiştir.



Şekil 5.4 a)Ti5Nb5Sn, b)Ti10Nb10Sn, c)Ti15Nb15Sn ve d)Ti20Nb20Sn alaşımların 1150°C de sinterleme sonrası SEM mikroyapı görüntüleri.

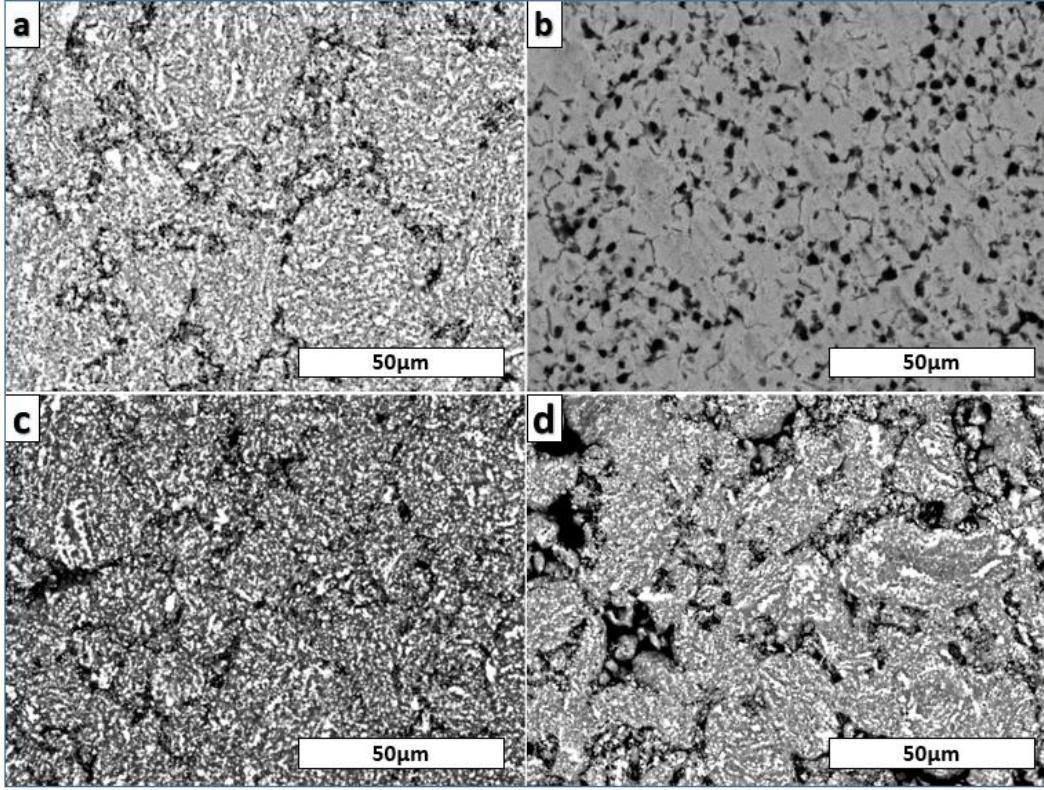
SEM görüntüleri geri saçılımlı elektron (BSE) modunda alınmıştır. Homojen bir dağılımının gözlemlendiği mikroyapılarda kanıtlanmıştır. Mikroyapılar incelendiğinde Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn ve Ti15Nb15Sn alaşımlarında tane boyutlarının benzerlik gösterdiği ancak Ti20Nb20Sn katkılı alaşımda çok küçük tane yapısının elde edildiği görülmüştür. Titanyuma yapılan Nb ve Sn katkılarının fazla olması tane boyutunu



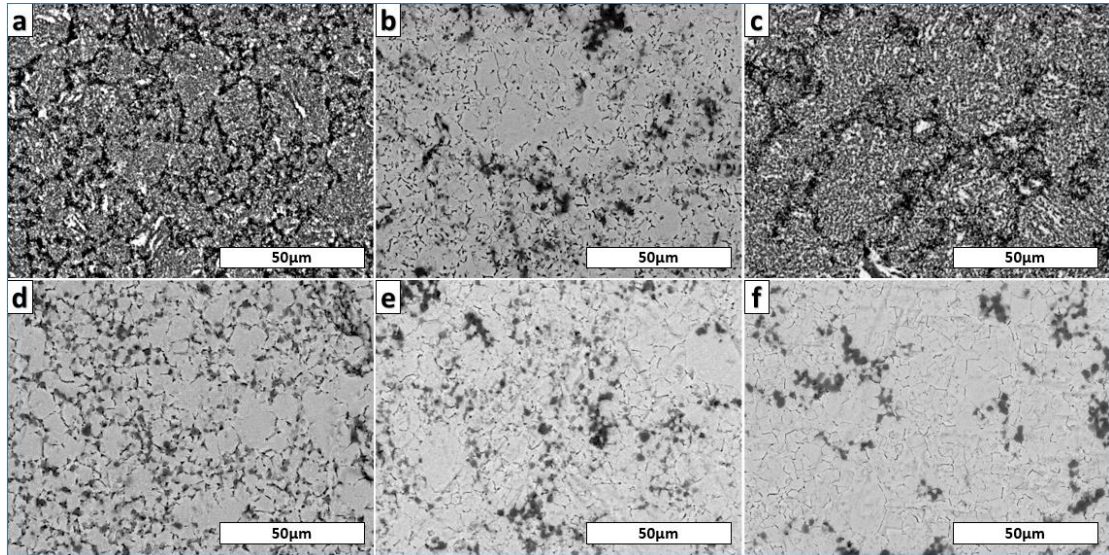
düşürücü bir etki yapmıştır. Alaşımlarda genellikle gri ve beyaz bölgelerin varlığına rastlanmıştır. Henriques vd. yaptıkları çalışmada  $\alpha$  fazlarının yoğun olduğu bölgeleri gri renkte,  $\alpha$  fazları arasında  $\beta$  fazları bulunmasıyla beyaz bölgeler mikroyapılarda göstermiştir. Nb nin  $\beta$  kararlaştırıcı element olması bu durumu etkilemiştir. Sinterleme sıcaklığı değişimine bağlı olarak yapılan çalışmada 1000 – 1300<sup>0</sup>C özellikle 1100 – 1200<sup>0</sup>C arasında  $\alpha+\beta$  fazlarının tamamen yayılması ve alaşımın kimyasal olarak homejenleştirilmesi ile en göze çarpan mikroyapısal değişimin gözlemlendiğini söylemiştir (Henriques vd. 2010).  $\alpha$ -Ti ve  $\beta$ -Ti nin bir arada bulunarak oluşturduğu lamelli yapı olan Widmanstatten yapıları özellikle Ti5Nb5Sn ve Ti10Nb10Sn alaşımlarında gözlemlenmiştir. Literatürde Widmanstatten yapıların tane boyutunun küçülmesiyle ve  $\beta$ -Ti fazının homojen dağılmasıyla görülmediği sonuçlar da bulunmuştur (Nouri vd. 2007, Nouri vd. 2008). Buna örnek Ti20Nb20Sn alaşımı verilebilir. Ayrıca Widmanstatten yapının kaybolma sebebi olarak çalışmalarda; mekanik alaşımlama sonrası küçülen  $\beta$  fazı, proses kontrol ajanından gelen karbon ve oksijenin titanyumun geçiş sıcaklığını yükseltmesi ya da elementlerin tanyum latisinde katı çözeltili oluşturması nedeniyle  $\beta$  fazın hacimsel yoğunluğunun azalması olabileceği söylenmiştir (Nouri vd. 2007, Nouri vd. 2008).

Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 5.5'te verilmiştir. Görüntüler geri saçılımlı elektron (BSE) modunda alınmış, yapılarda homojen bir dağılım gözlemlenmiştir. Tane boyutlarının birbirine yakın değerler gösterdiği mikroyapılarda görülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalarda mekanik alaşımlama süresinin değişimi ile  $\beta$  faz tanelerinin küçüldüğü, alaşımda homojen dağılımın sağlandığı ve bu durumların numunelerin fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilediği söylenmiştir (Wang vd. 2011, Wang vd. 2012). Gri ve beyaz rengin hâkim olduğu mikroyapılar alaşımlarda gözlemlenmiştir. Henrique vd. yaptıkları çalışmada gri bölgeler  $\alpha$  faz yoğunluğuna, beyaz renk ise  $\alpha$  faz yanında  $\beta$  fazın da bulunduğu bölgeleri temsil etmiştir (Henrique vd. 2010). Mikroyapılarda  $\beta$  fazının tane küçülmesiyle beraber homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı ile katkıların numune içerisine iyi bir şekilde çözüldüğü düşünülmüştür. Hussein vd. yaptıkları çalışmada sinterleme sıcaklığının artması ile Nb partiküllerin  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarında daha iyi bir şekilde çözüldüğünü söylemiştir. 800<sup>0</sup>C ile 1200<sup>0</sup>C arasında çözünmenin tamamen gerçekleşmesinin nasıl değiştiğini göstermiştir.

1100 – 1200°C de  $\alpha$ -Ti bölgenin  $\beta$ -Ti matrisi çevrelediğini söylemiştir (Hussein vd. 2015).



Şekil 5.5 a)Ti30Nb, b)Ti30Nb5Sn, c)Ti30Nb5Ta ve d)Ti30Nb5Hf alaşımların 1150°C de sinterleme sonrası SEM mikroyapı görüntüleri.

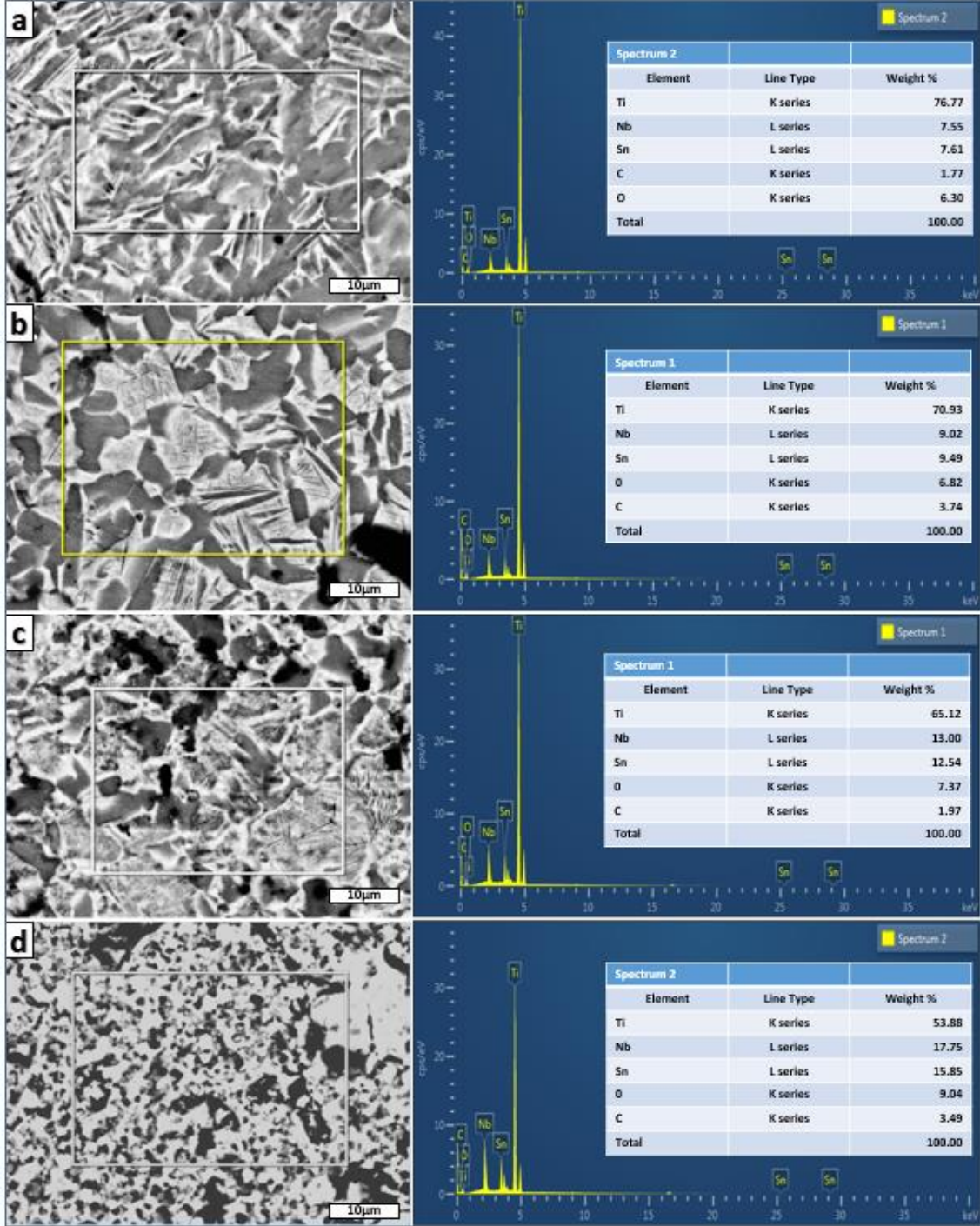


Şekil 5.6 a)Ti30Nb5Hf5Zr, b)Ti30Nb5Sn5Zr, c)Ti30Nb5Sn5Ta, d)Ti30Nb5Sn5Hf, e)Ti30Nb5Ta5Hf ve f)Ti30Nb5Ta5Zr alaşımların 1150°C de sinterleme sonrası SEM mikroyapı görüntüleri.

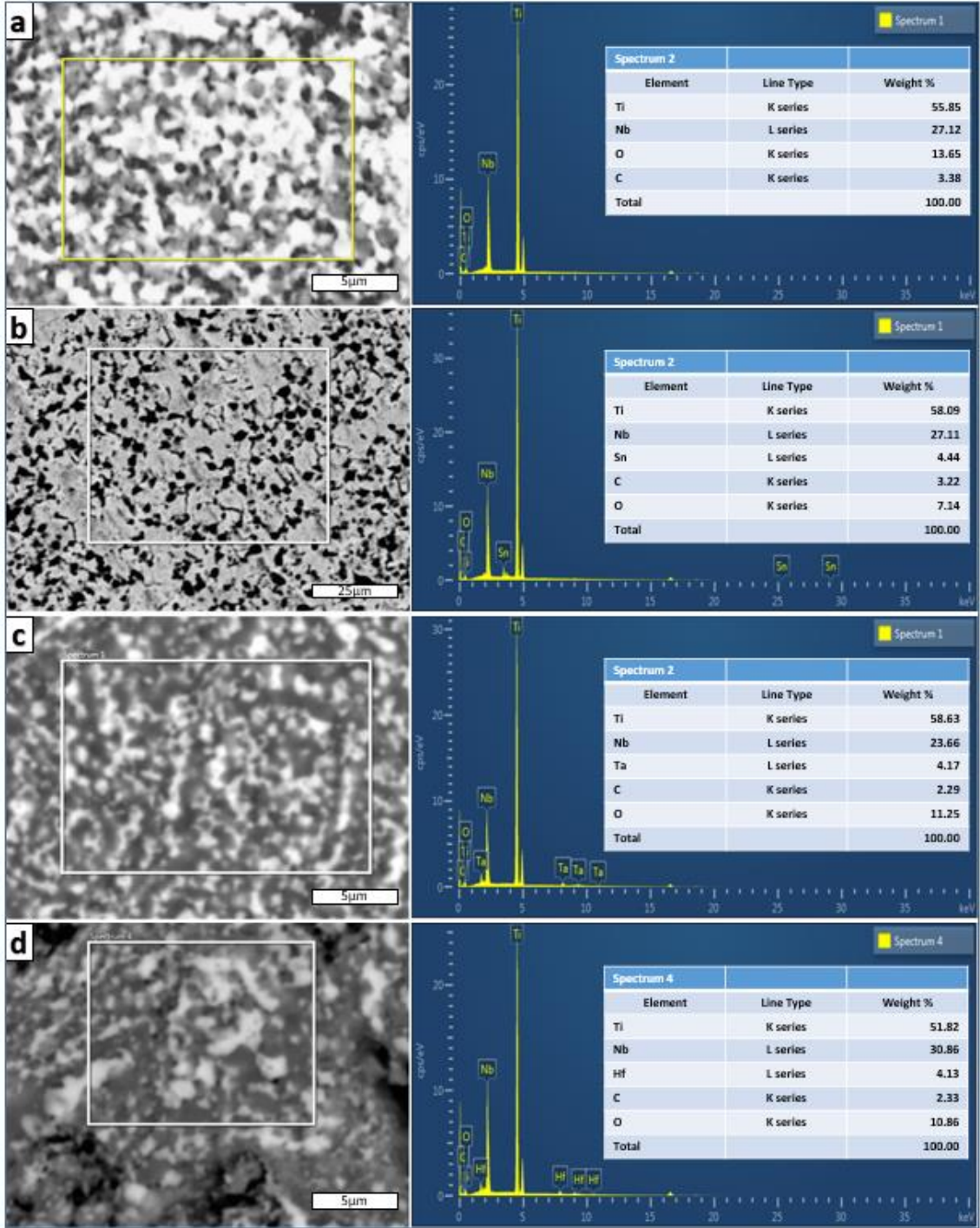
Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Ta, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Hf, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Hf ve Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Zr alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası SEM geri saçılımlı elektron (BSE) modunda mikroyapı görüntüleri Şekil 5.6' da verilmiştir. Diğer alaşımlar gibi bu dörtlü alaşımlarda da homojen bir yapı gözlemlenmiştir. Ayrıca tane boyutu değerleri birbirlerine yakın diğer alaşımlara nazaran daha küçük değerler göstermiştir. Dercz vd. yaptıkları çalışmada mekanik alaşımlama süresinin etkisini araştırmış ve srenin artmasıyla farklılaşmış morfoljilerin görülebileceğini söylemiştir. Küçük tanelerin ve bunların aglomerelerinin görülebileceği bunun yanında küçük tanelerin önemli bir katkı yaptığını belirtmiştir (Dercz vd. 2019). Farklı sinterleme sıcaklıkları denemeleriyle yapılan çalışmalarda ise katkıların tamamen çözünmesi,  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının sinterleme sıcaklığından etkilenerak mikroyapı değişimi, yüksek sıcaklıklarda tane sınırlarında iğnemsisi  $\alpha$  fazı ile  $\beta$  fazının beraber bulunduğu gözlemlenmiştir (Henrique vd. 2010, Hussein vd. 2015). Bunun yanında geleneksel sinterleme ile SPS (spark plazma sinterleme) arasındaki farklılığın eş eksenli yapıya sebep olduğu ve bu kombinasyonun iğnemsisi ve pullu yapıya kıyasla düşük elastik modülü ve yüksek mukavemet kazandırdığını söylemiştir (Hussein vd. 2015). Geleneksel sinterleme yöntemi kullanılmasına rağmen SPS ile üretim gibi eş eksenli yapılar üretilen alaşımlarda gözlemlenmiştir. Chapala vd. yaptıkları çalışmada ise farklı üç titanyum alaşımını (Ti<sub>24</sub>Nb<sub>4</sub>Zr<sub>8</sub>Sn, Ti<sub>29</sub>Nb<sub>13</sub>Ta<sub>7</sub>Zr ve Ti<sub>35</sub>Nb<sub>4</sub>Sn) incelemiş ve bunların mikroyapısal olarak farklılıklar gösterdiği belirtmiştir.  $\alpha$  ve  $\beta$  fazının mikroyapıdaki dağılımını ve yapısı değişkenlik göstermiştir (Chapala vd. 2019). Çalışmamızda ise farklı katkılarla üretilmesine rağmen dörtlü alaşımlarda birbirine yakın tane büyüklüğü değerlerinde ve homojen alaşımlar elde edildiği mikroyapılarla gösterilmiştir.

Ti<sub>5</sub>Nb<sub>5</sub>Sn, Ti<sub>10</sub>Nb<sub>10</sub>Sn, Ti<sub>15</sub>Nb<sub>15</sub>Sn ve Ti<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Sn alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası elementel analiz spektrumları (EDS) Şekil 5.7' de verilmiştir. Spektrum analiz sonuçları incelendiğinde farklı bölgelerden alınan spektrum analizleri alaşımının homojen dağıldığını ve alaşımların katkı miktarlarına yakın spektrum sonuçları elde ettiğini göstermiştir. Mikroyapının homojen olarak dağıldığı EDS sonuçlarıyla da örtüşmektedir. Ti, Nb, Sn nin yanında stearik asitten gelen C ve oksit tabakasından gelen O bulunmuştur. Yapıdaki XRD sonuçlarında da görülen TiC varlığı EDS sonuçlarıyla da kanıtlanmış olmuştur.

Nouri vd. yaptıkları çalışmada mekanik alaşımlama sonrası yapıda TiC varlığını XRD ve EDS sonuçlarıyla tespit etmiştir (Nouri vd. 2008).



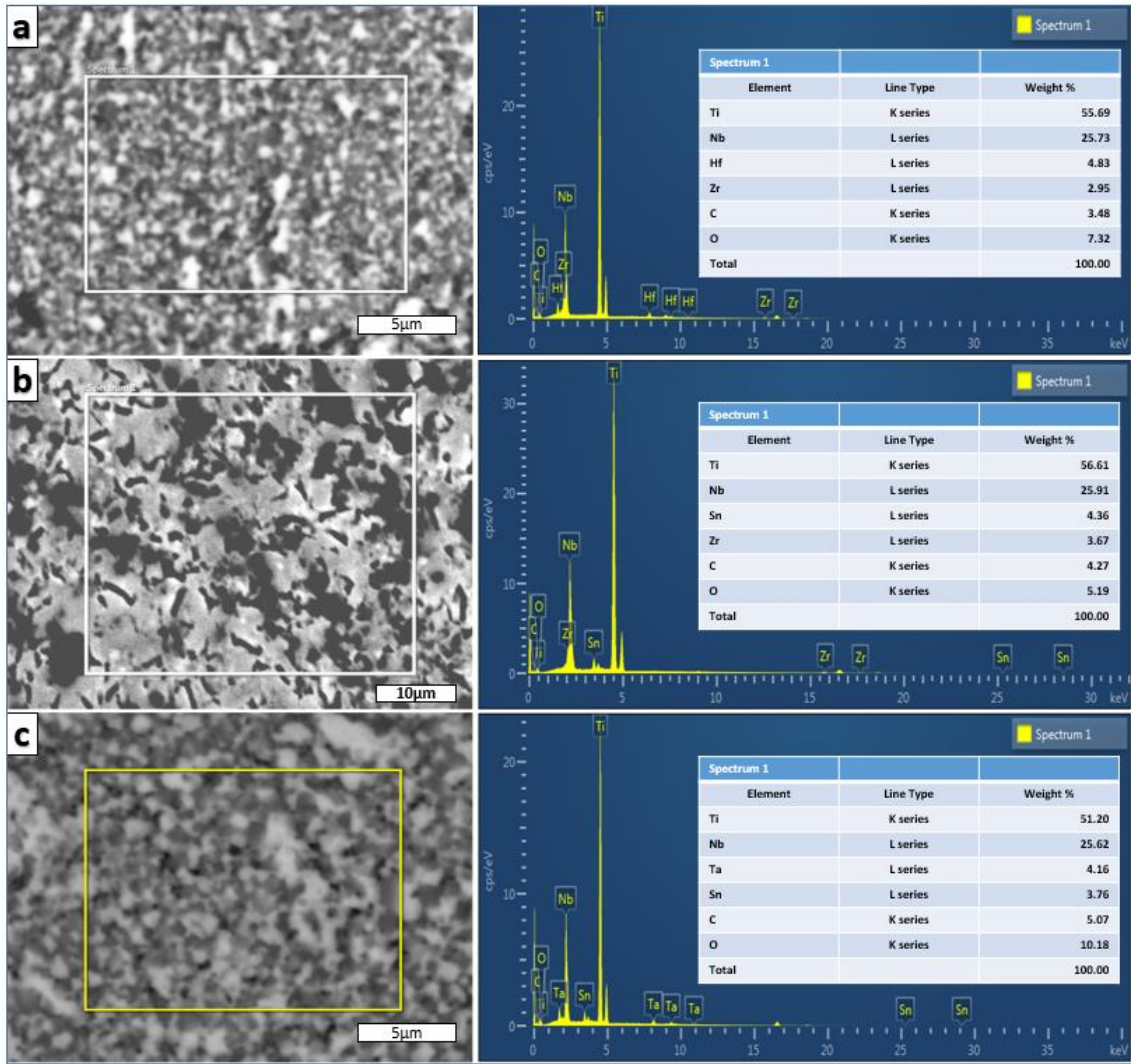
Şekil 5.7 a)Ti<sub>5</sub>Nb<sub>5</sub>Sn, b)Ti<sub>10</sub>Nb<sub>10</sub>Sn, c)Ti<sub>15</sub>Nb<sub>15</sub>Sn ve d)Ti<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Sn alaşımların 1150°C de sinterleme sonrası EDS spektrum analizleri.



Şekil 5.8 a)Ti<sub>30</sub>Nb, b)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn, c)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta ve d)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf alaşımların 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası EDS spektrum analizleri.

Ti<sub>30</sub>Nb, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta ve Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası elementel analiz spektrumları (EDS) Şekil 5.8' de verilmiştir. Spektrum analizlerinde Ti, Nb, Sn, Ta ve Hf elementlerinin alaşımlarda katkı oranlarına yakın

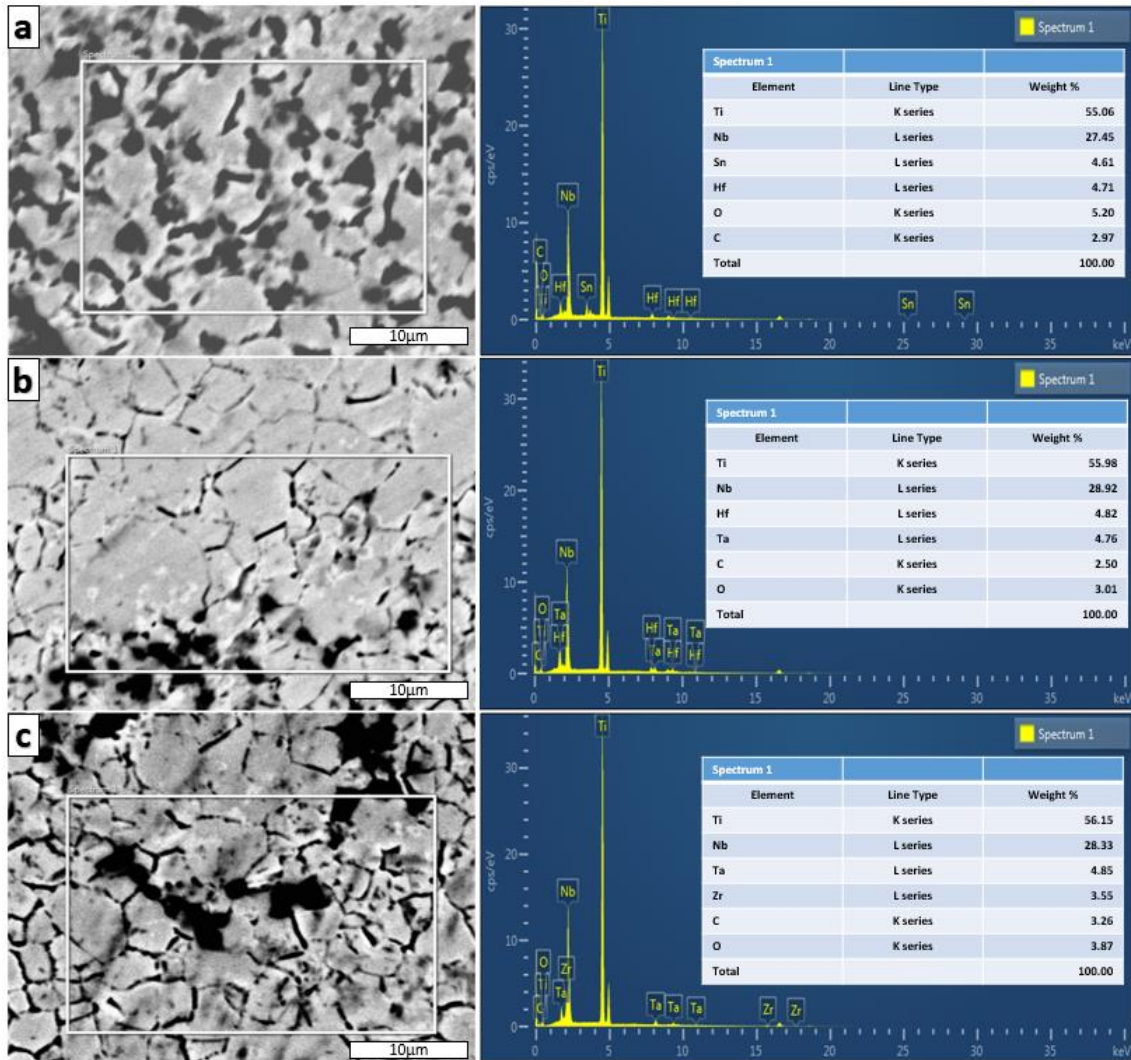
değerlerde bulunduğu görülmüştür. Ayrıca alaşıma stearik asitten gelen C ve oksit tabakasından O elementleri gözlemlenmiştir. XRD sonuçlarıyla beraber incelendiğinde yapıda TiC varlığı EDS sonuçlarıyla benzerlik göstermiştir. Literatürde mekanik alaşımlama süresinin değişimi ile TiC varlığı EDS ve XRD sonuçlarıyla kanıtlanmıştır (Nouri vd. 2008). Ayrıca Moraes vd. yaptıkları çalışmada Ti<sub>30</sub>Nb<sub>x</sub>Sn (x= 0, 2, 4, 6, 8, 10) alaşımlarında çalışmamızda olduğu gibi homojen bir mikroyapı elde etmiş ve EDS sonuçlarıyla da bunları kanıtlamıştır (Moraes vd. 2014).



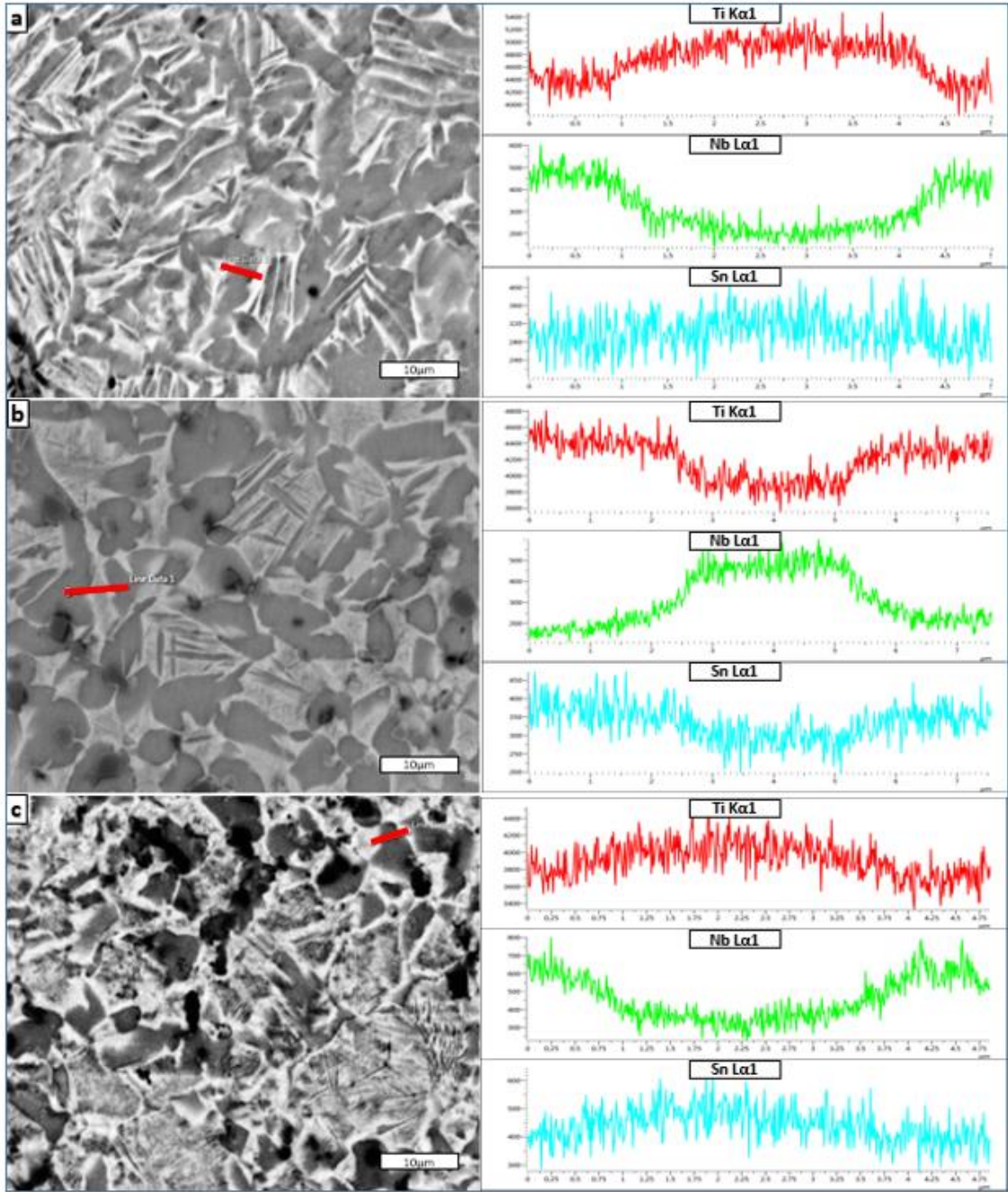
Şekil 5.9 a)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub>Zr, b)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr ve c)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Ta alaşımların 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası EDS spektrum analizleri.

Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Ta, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Hf, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Hf ve Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Zr alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası elemental analiz spektrumları

(EDS) Şekil 5.9 ve 5.10' da verilmiştir. Dörtlü alaşım spektrumlarında katkı oranlarına yakın değerlerde sonuçların çıktığı görülmüştür. Mikroyapılarda homojen bir dağılımın olduğu EDS sonuçlarıyla da benzerlik göstermiştir. Moraes vd. homojen bir mikroyapıyı çalışmalarında gözlemlemiş ve EDS sonuçları ile ortaya koymuşlardır (Moraes vd. 2014). Yapıda diğer alaşımlarda da görüldüğü üzere C ve O elementleri görülmüştür. EDS sonuçlarında elde edilen C nin yapıda TiC oluşturduğu XRD sonuçlarında ortaya çıkan TiC pikleriyle örtüşmüştür. Çalışmamızla benzer olarak Nouri vd. yaptıkları çalışmada TiC varlığına XRD ve EDS sonuçlarında ulaşmış ve bu durumu çalışmasında irdelemiştir (Nouri vd. 2008).



Şekil 5.10 a)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Hf, b)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Hf ve c)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Zr alaşımların 1150°C de sinterleme sonrası EDS spektrum analizleri.

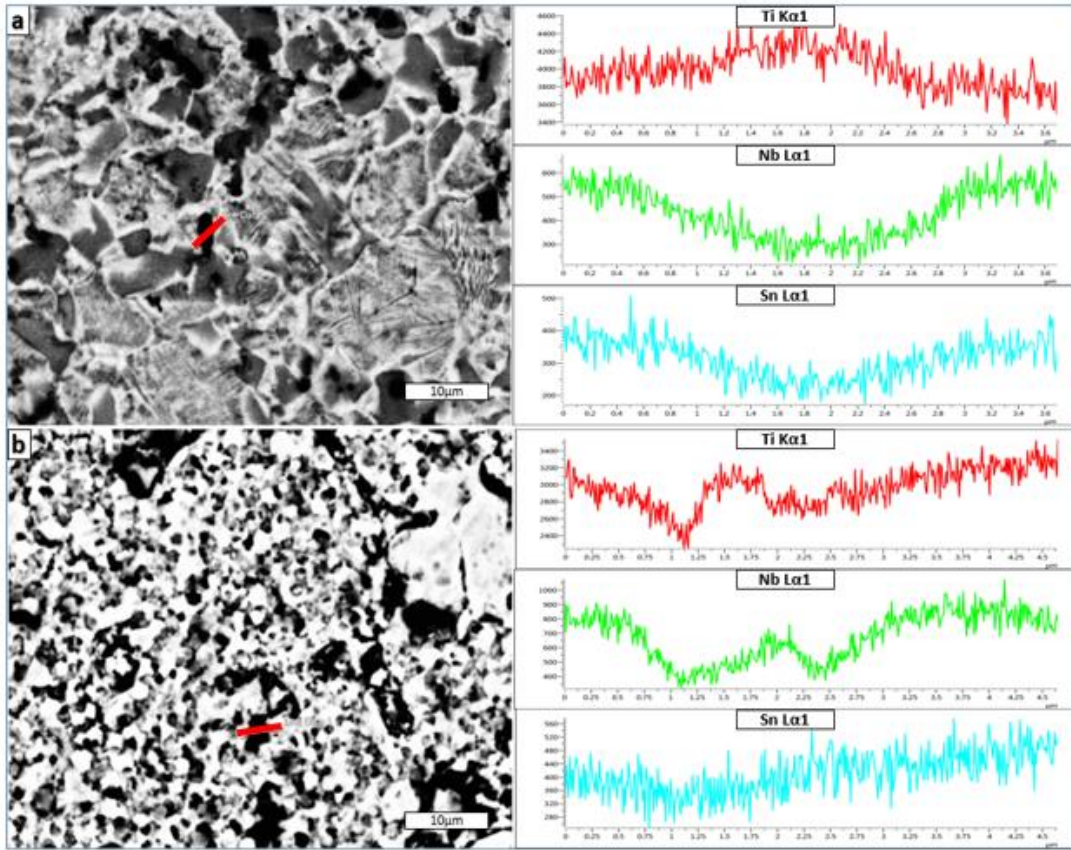


Şekil 5.11 a)Ti5Nb5Sn, b)Ti10Nb10Sn ve c)Ti15Nb15Sn alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri.

Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri Şekil 5.11 ve 5.12’ de verilmiştir. Çizgisel EDS sonuçları, alaşımlarda titanyumca zengin bölge ile niyobyumca zengin bölgelerin olduğunu göstermiştir. Titanyumun daha yoğun olarak bulunduğu bölgelerde  $\alpha$  – Ti fazının, niyobyumun daha yoğun olarak bulunduğu bölgelerde  $\beta$  – Ti fazının fazla olduğu



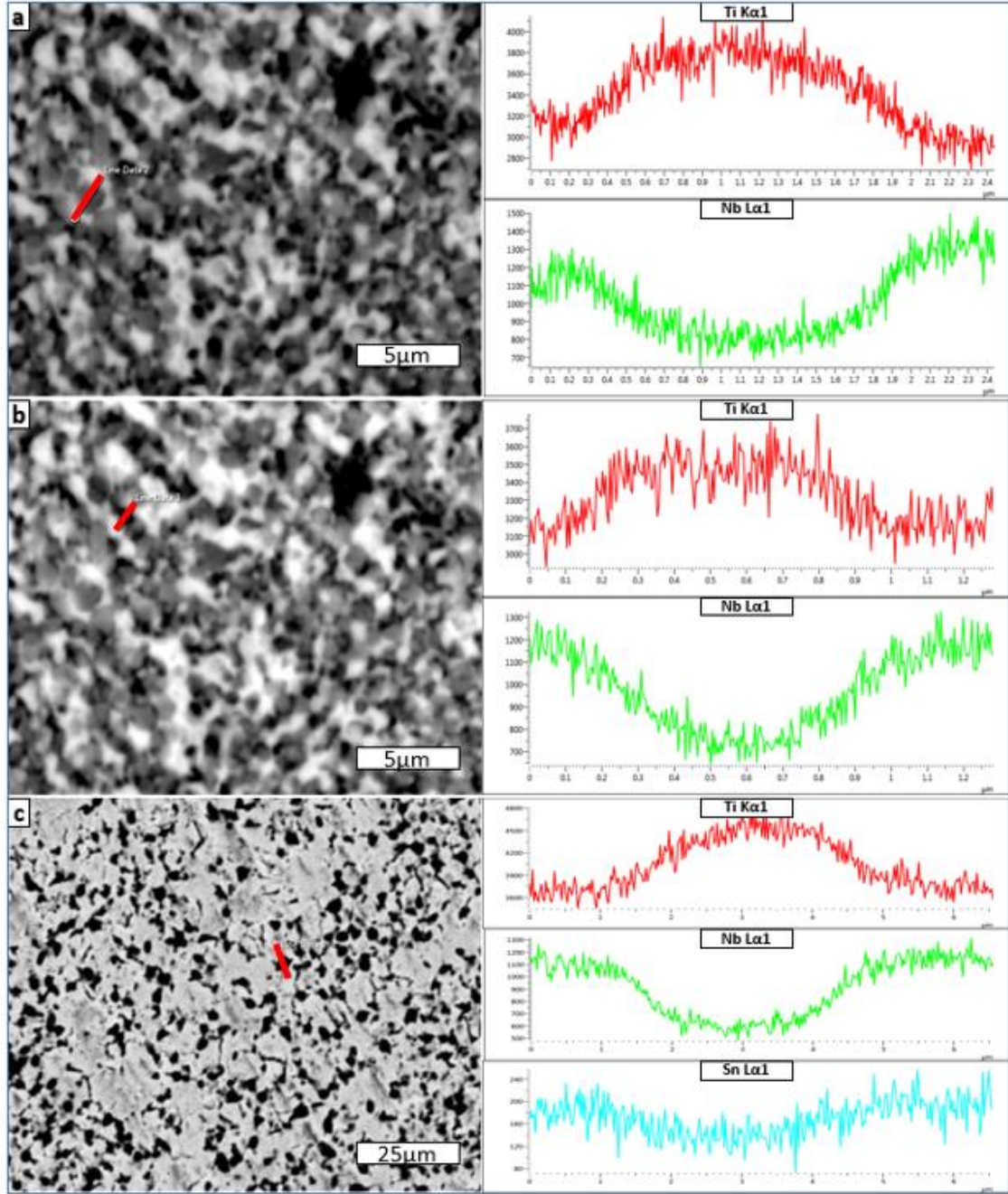
XRD sonuçlarıyla örtüşmektedir. Ayrıca mikroyapıda iki fazında bulunduğu Widmanstatten yapısının oluştuğu bölgelerde görülmüştür. Bölgeler arası geçişte özellikle  $\beta$  kararlaştırıcı element olan Nb nin değişimi önem arz etmiştir. Bu da  $\alpha$  – Ti ve  $\beta$  – Ti yoğun bölgeleri belirleyici etki etmiştir. Henrique vd. çalışmasında çizgisel EDS analizi yaparak hat boyunca Ti, Nb ve Zr elementlerinin değişimi incelemiş ve mikroyapıdaki hangi bölgede hangi fazın yoğun olduğunu tespitini gerçekleştirmiştir (Henrique vd. 2010). Bir başka çalışmada ise Ti, Nb ve Sn elementlerinin çizgi boyunca gösterdiği değişim çalışmamızda olduğu gibi  $\alpha$  ve  $\beta$  – Ti fazının yoğun olduğu bölgelerin tespitini sağlamıştır (Bahl vd. 2017).



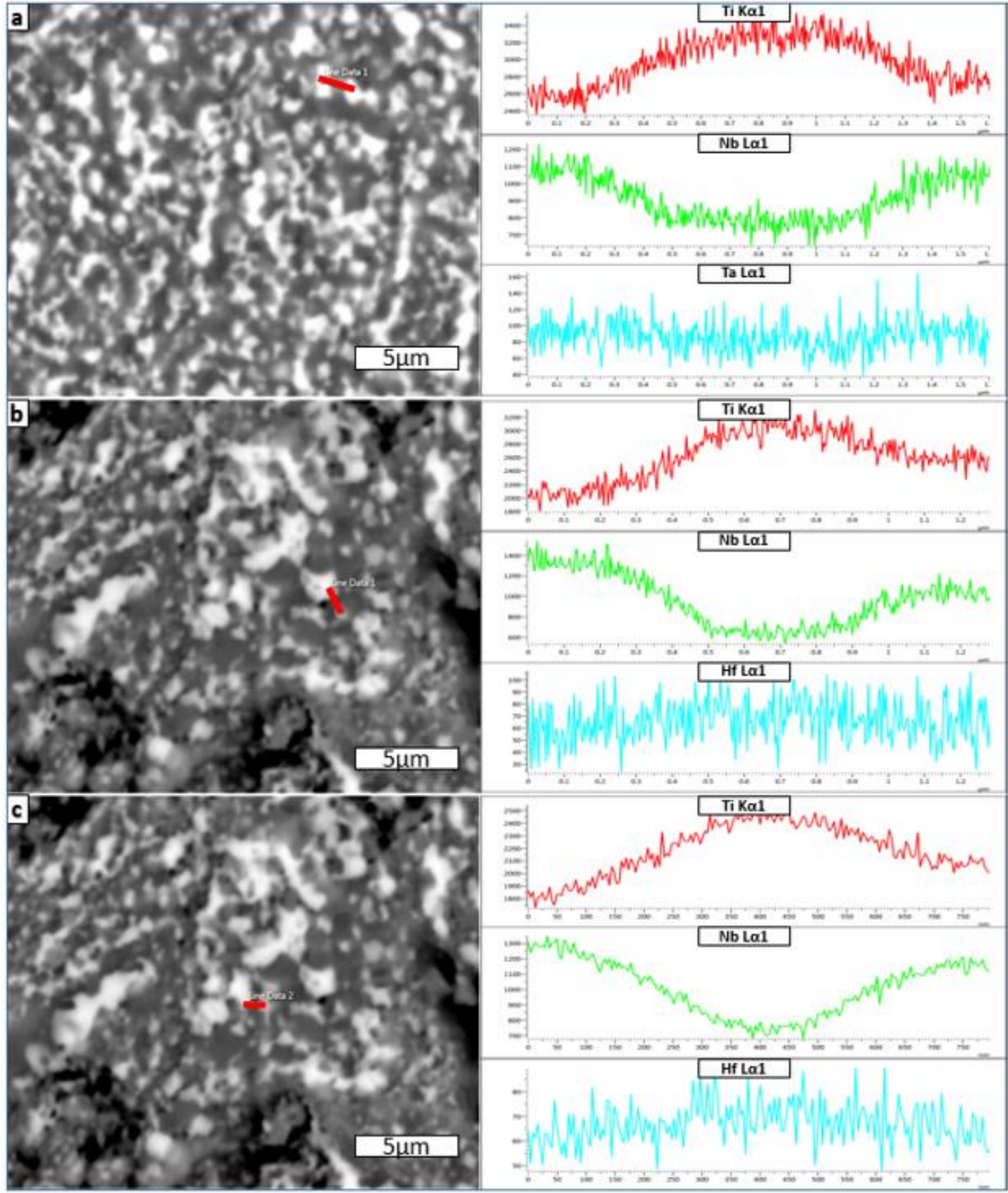
Şekil 5.12 a)Ti15Nb15Sn ve b)Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri.

Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri Şekil 5.13 ve 5.14’ te verilmiştir. EDS sonuçlarında titanyumun yoğun bulunduğu bölgeler  $\alpha$  –Ti fazının daha fazla olduğu, niyobyumun yoğun olduğu bölgeler ise  $\beta$  – Ti fazının daha fazla olduğu bölgeleri göstermiştir.

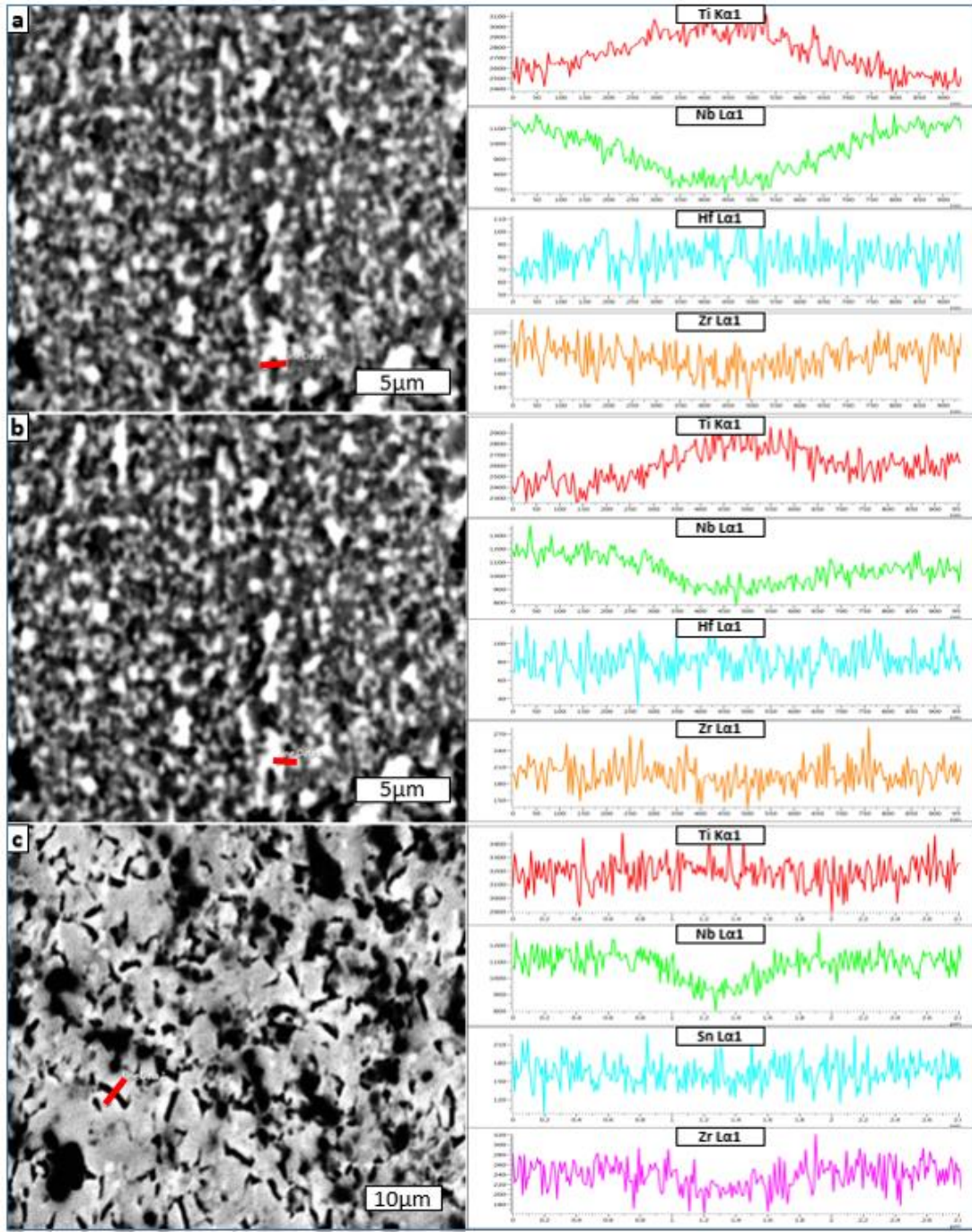
Literatürde yapılan çalışmalarda da çizgisel hat doğrultusunda katkılardaki değişim  $\alpha$  ve  $\beta$  – Ti fazının bölgelerinin belirlenmesini kolaylaştırmıştır (Henrique vd. 2010, Bahl vd. 2017).



Şekil 5.13 a)Ti30Nb, b)Ti30Nb ve c)Ti30Nb5Sn alaşımların 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri.



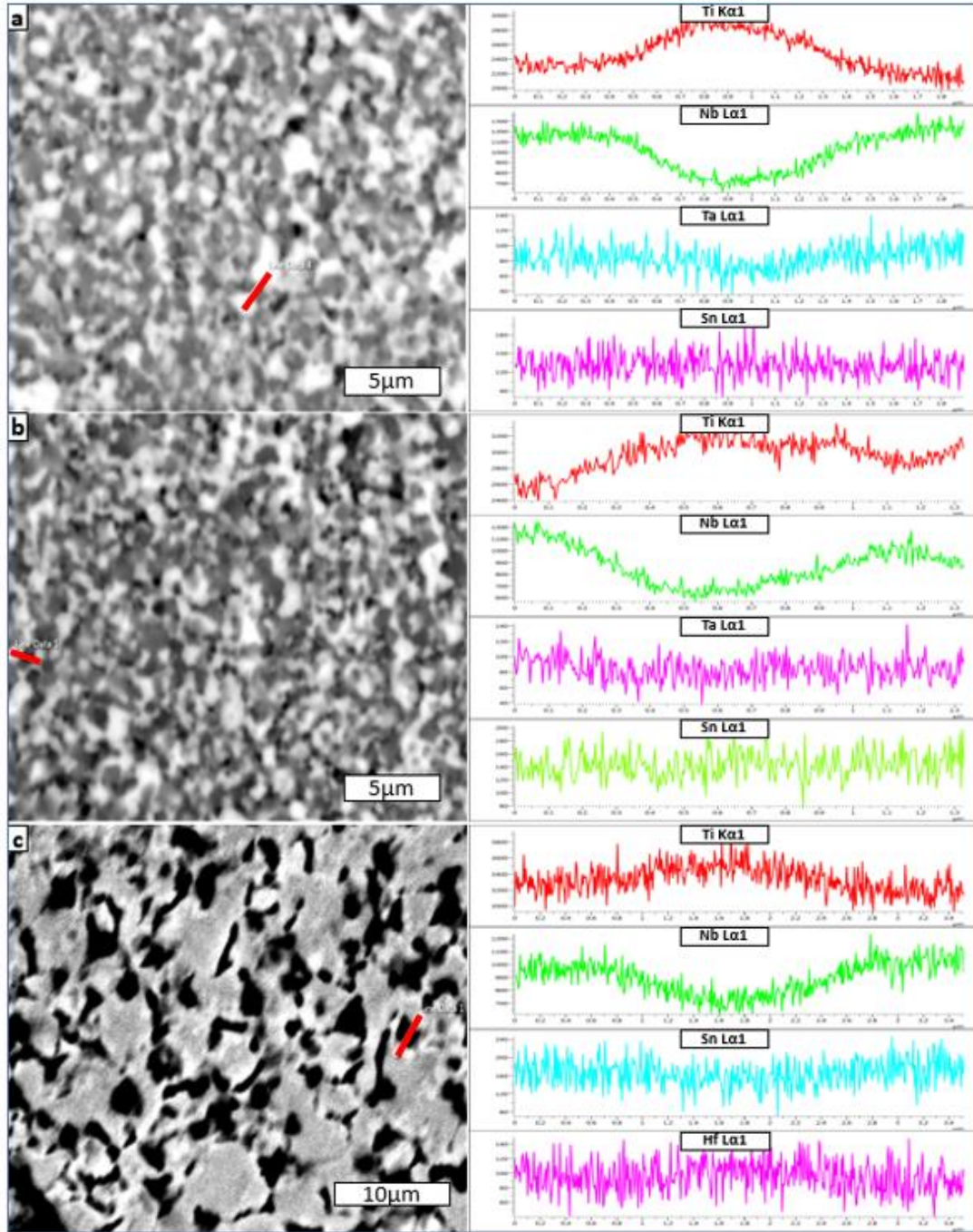
Şekil 5.14 a)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta, b)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf ve c)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf alaşımların 1150°C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri.



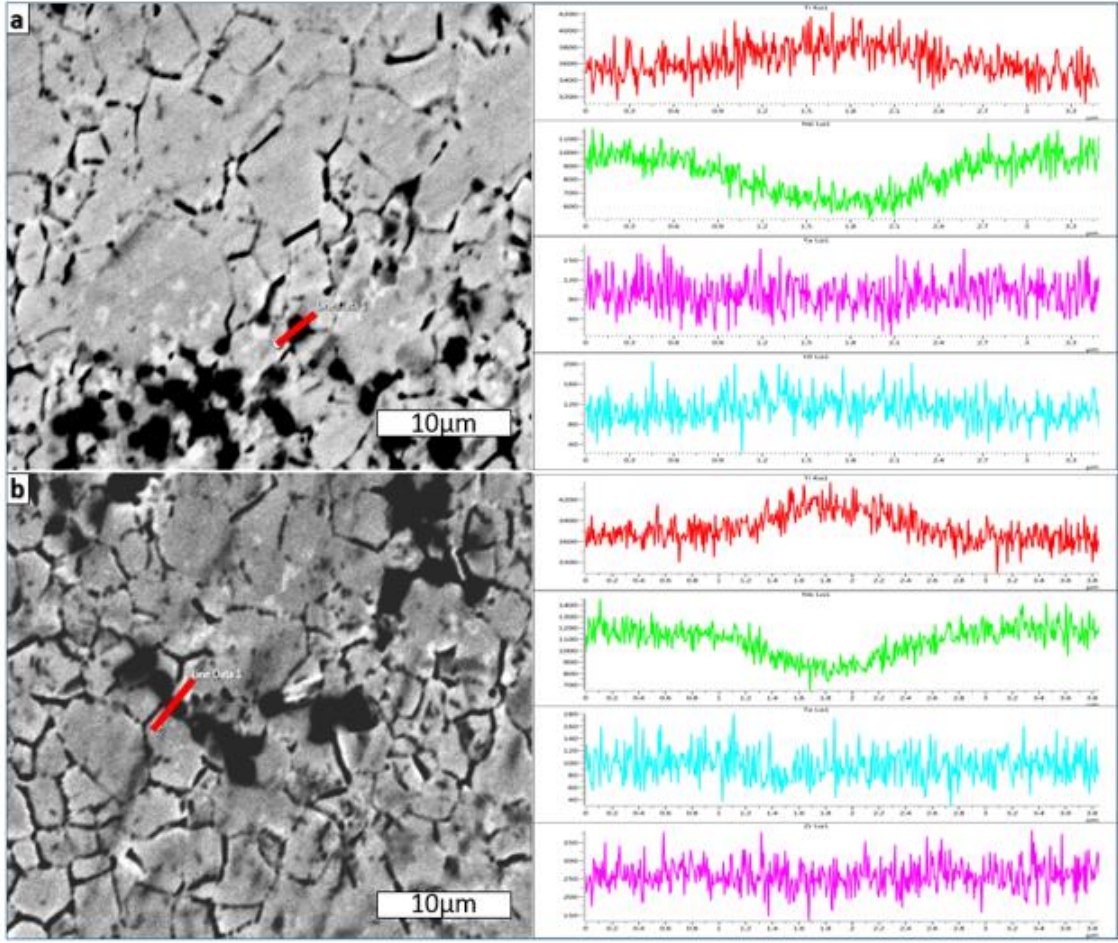
Şekil 5.15 a)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub>Zr, b)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub>Zr ve c)Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr alaşımların 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri.

Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Ta, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Hf, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Hf ve Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Zr alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri Şekil 5.15, 5.16 ve 5.17' de verilmiştir. Dörtlü alaşımlarda da diğer alaşımlarda olduğu gibi çizgi boyunca değişim özellikle Ti ve Nb varlığına göre fazların belirlenmesini

sağlamıştır. Titanyumca zengin bölgede  $\alpha$  – Ti fazının fazla olması, niyobyumca zengin bölgede ise  $\beta$  – Ti fazının yoğun olması EDS sonuçlarında gözlemlenmiştir. Literatür çalışmaları da bu durumu kanıtlar niteliktedir. Yapılan çalışmalarda EDS çizgisel analizleri doğru boyunca değişimle  $\alpha$  – Ti ile  $\beta$  – Ti fazının yoğun olduğu bölgeleri ayırmada kolaylık sağlamıştır (Henrique vd. 2010, Bahl vd. 2017).



Şekil 5.16 a)Ti30Nb5Sn5Ta, b)Ti30Nb5Sn5Ta ve c)Ti30Nb5Sn5Hf alaşımların 1150°C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri.



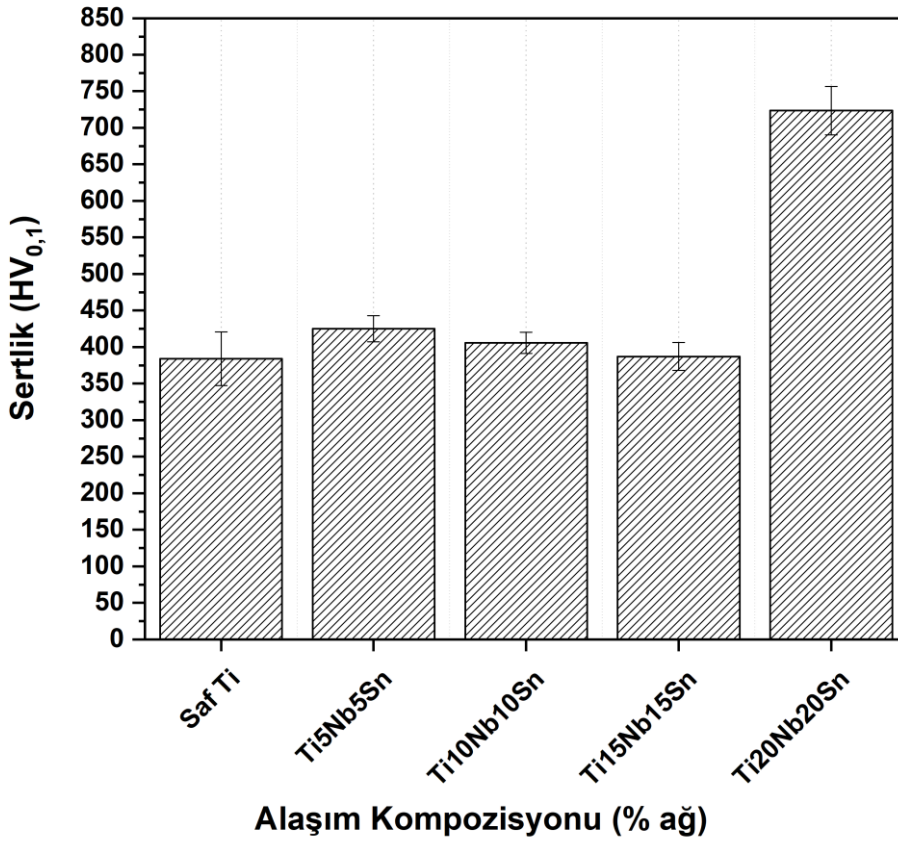
Şekil 5.17 a)Ti30Nb5Ta5Hf ve b)Ti30Nb5Ta5Zr alaşımların 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası çizgisel EDS analizleri.

## 5.2 Mekanik Testlerin Sonuçlarının İncelenmesi

Mekanik alaşımlama ile üretilen ve sinterlenen alaşımlar sertlik, yoğunluk ve biyomalzeme kullanımında önem arz eden parametrelerden olan elastik modülü gibi mekanik testlere tabi tutulmuştur.

### 5.2.1 Alaşımların Sertlik Sonuçlarının İncelenmesi

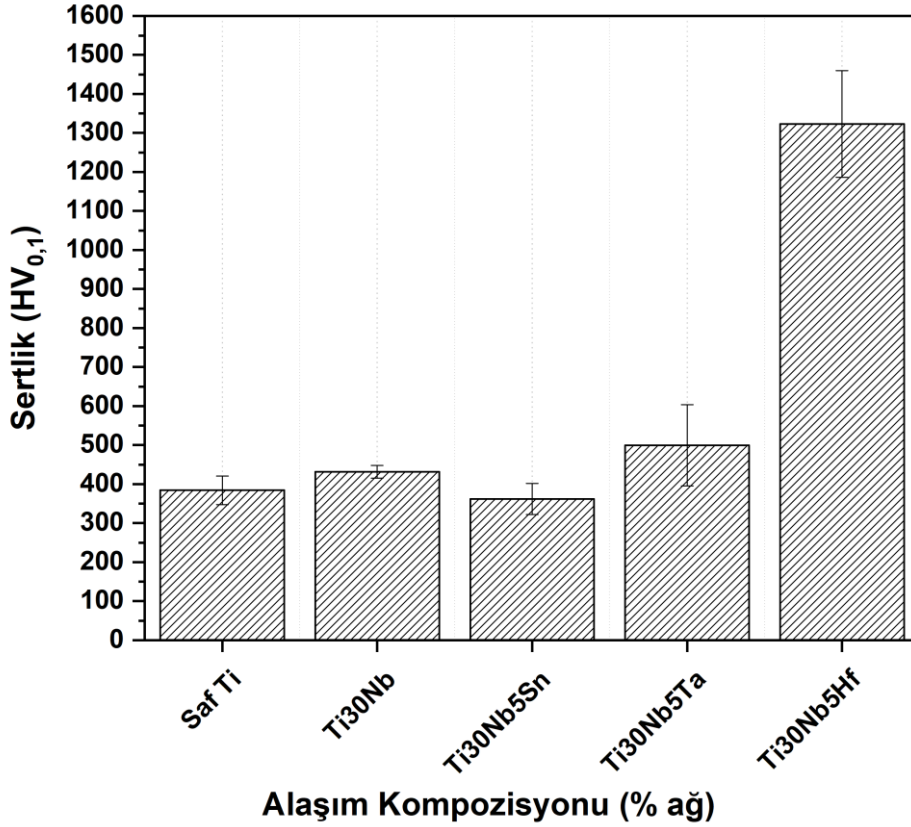
Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası sertlik sonuçları Şekil 5.18’de verilmiştir.



**Şekil 5.18** Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımların 1150°C de sinterleme sonrası mikrosertlik sonuçları.

Sertlik değerleri incelendiğinde, titanyuma Nb ve Sn ilavesi sertlik değerlerini arttırmıştır. Nb ve Sn nin katkı oranı değişimi ile sertlik değerlerinde dalgalanmalar görülmüştür. En yüksek sertlik değeri 750 HV<sub>0,1</sub> ile Ti20Nb20Sn alaşımında görülürken, en düşük sertlik değeri ise 375 HV<sub>0,1</sub> ile Ti15Nb15Sn alaşımında olmuştur. Sertliğin saf titanyuma göre fazla olması Nb, Sn katkısı ve bunun yanında yapıda görülen C nedeniyle TiC oluşumundan olduğu düşünülmüştür. Sertlikteki yükselmelerin tane boyutu küçülmesine, partiküllerin deformasyon sertleşmesine, TiC varlığının bulunmasına ve katı çözelti sertleşmesinden olduğu düşünülmektedir (Nouri vd. 2008, Nouri vd. 2011). Ayrıca Kotan vd. yaptıkları çalışmalarda mikroyapıda bulunan sert ikinci fazlar sinterleme sırasında tane büyümesini sınırladığını ve bunun yanında dislokasyon hareketini engelleyerek malzeme dayanımını arttırdığını incelemişlerdir (Kotan vd. 2014, Kotan vd. 2018). Nouri vd. ise çalışmasında  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının sertliklerini ayrı ayrı incelemiş ve  $\beta$  fazının  $\alpha$  fazına göre daha düşük sertlik değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum  $\alpha$  fazına göre

$\beta$  fazında daha düşük deformasyon direnci ve ek olarak  $\beta$  fazında düşük arayer katı eriyik sertleşmesi olduğunu belirtmiştir (Nouri vd. 2008). Farklı bir çalışmada ise proses kontrol ajanı değişiminin sertlik üzerindeki etkisi ele alınmış, proses kontrol ajanlarının sertliği arttırdığı ortaya çıkmıştır (Nouri vd. 2010).

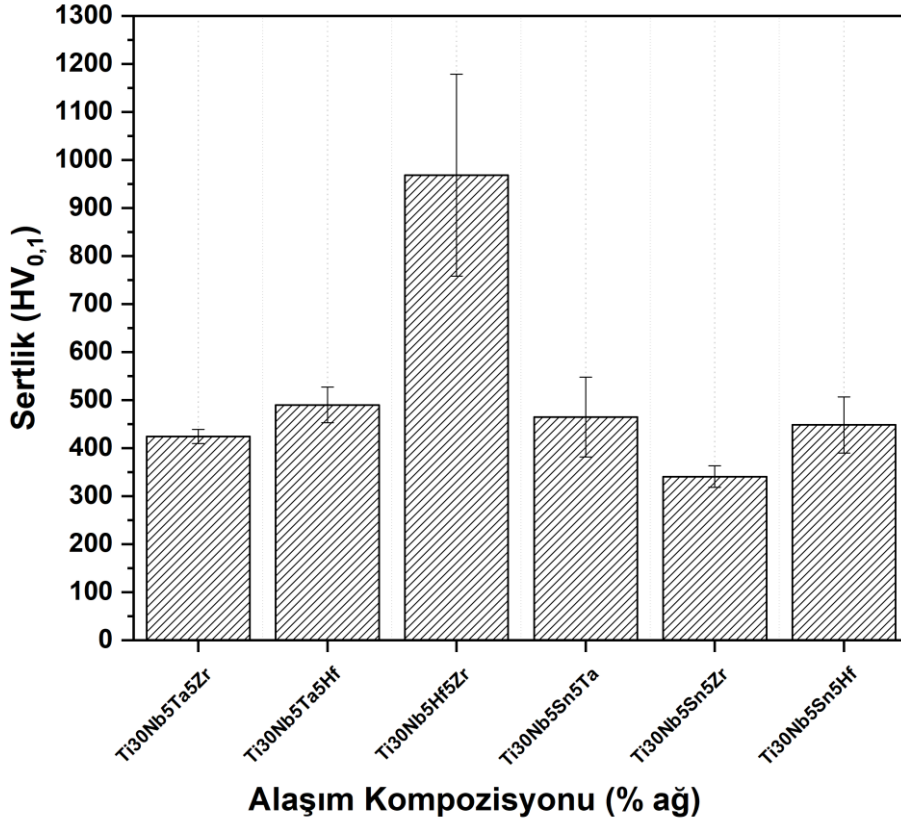


Şekil 5.19 Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımların 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası mikrosertlik sonuçları.

Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası sertlik sonuçları Şekil 5.19’da verilmiştir. Saf titanyuma Nb, Ta ve Hf katkıları alaşımın sertliğini artırırken, Sn kullanımı ise alaşımın sertlik değerini azaltmıştır. En düşük sertlik değeri 360 HV<sub>0,1</sub> ile Ti30Nb5Sn alaşımında görülürken, en yüksek sertlik değeri ise 1322 HV<sub>0,1</sub> ile Ti30Nb5Hf alaşımında görülmüştür. Bu sonuçta Hf katkısının sertliği çok fazla etkilediği gözlemlenmiştir. Sn ise alaşımın sertliğini düşürme yönünde bir etki yapmıştır. Ayrıca XRD sonuçları elde edilen TiC varlığı alaşımların sertliğini artırıcı etki yapmıştır. Literatürdeki çalışmalarda Sn etkisinin sertlik üzerine etkisi incelenmiş, çalışmamızda olduğu gibi Sn katkısının sertliği olumsuz



yönde etkilediği gözlemlenmiştir (Moraes vd. 2014, Griza vd. 2014). Wang vd. sertliğin artış göstermesinin sebeplerini çalışmalarında mekanik alaşımlama süresiyle tane küçülmesine ve titanyum içerisinde Nb nin aşırı doymuş katı çözelti oluşturmasına bağlamışlardır (Wang vd. 2011, Wang vd. 2012).



**Şekil 5.20** Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Ta, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Hf, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Hf ve Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Zr alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası mikrosertlik sonuçları.

Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Ta, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Hf, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Hf ve Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Zr alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası sertlik sonuçları Şekil 5.20’de verilmiştir. Dörtlü alaşım sertlik değerleri incelendiğinde 340 HV<sub>0,1</sub> ile 950 HV<sub>0,1</sub> arasında sonuçlar elde edilmiştir. En düşük sertlik değeri 340 HV<sub>0,1</sub> ile Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr alaşımına ait olurken, en yüksek sertlik değeri 950 HV<sub>0,1</sub> ile Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub>Zr alaşımında görülmüştür. Hf katkısı sertliği diğer katkı elementlerine göre daha fazla etkilemiştir. Sn ve Zr katkı elementlerinin beraber kullanımı ise alaşımların sertlik değerlerini düşürmeye etki etmiştir. Chapala vd. çalışmalarda farklı alaşımların nano indentasyon yöntemiyle sertliklerini araştırmıştır. Sonuçlarda geleneksel alaşımlara göre daha yüksek sertlik

değerleri elde etmiştir. Bunu da, alaşımlardaki yüksek  $\beta$  fazı fraksiyonuna, yüksek inklüzyon hacim fraksiyonuna ve dislokasyon yığılımına bağlamıştır (Chapala vd. 2019). Mahundla vd. yaptıkları çalışmada ise saf Ti, Ti6Al4V ve Ti34Nb25Zr alaşımlarının sertliklerini karşılaştırmış çalışmamızda olduğu gibi Nb ve Zr ilavelerinin sertliği arttırdığını göstermişlerdir (Mahundla vd. 2020).

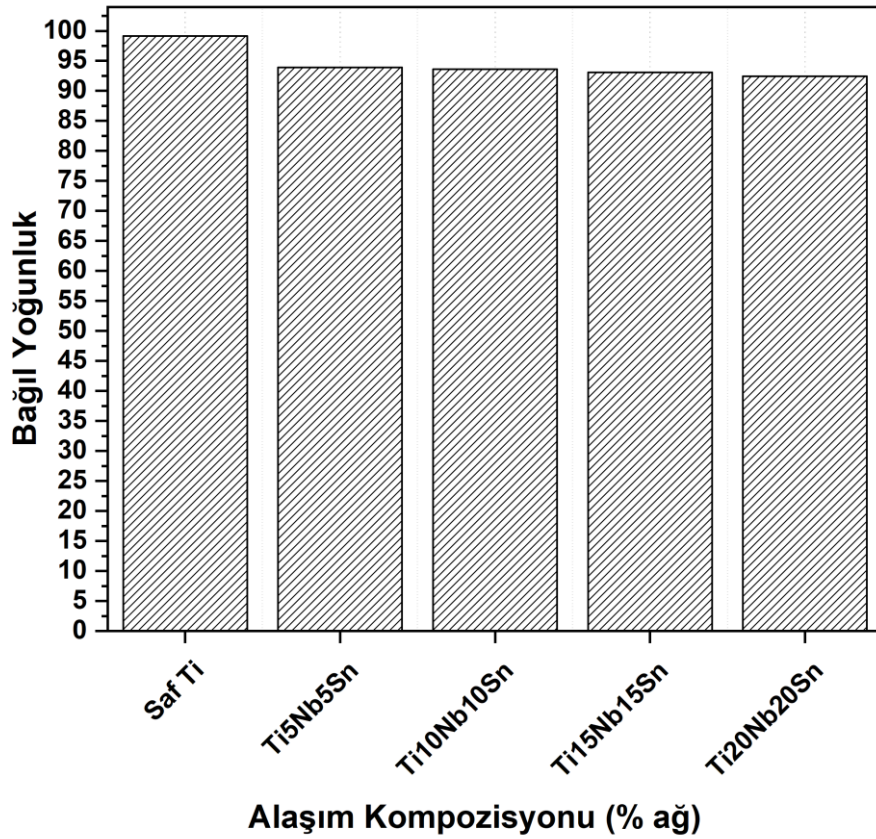
### 5.2.2 Alaşımların Yoğunluk ve Elastik Modülü Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Arşimed yoğunluk ölçümleri, sinterlenmiş alaşımların tekrarlı ölçümleri yapıldıktan sonra farklı alaşımların teorik yoğunluğu Mahundla vd. çalışmasında çalışıldığı gibi aşağıdaki denklemden hesaplanarak alaşımlara ait bağıl yoğunluk değerleri bulunmuştur (Mahundla vd. 2020).

$$\rho^T = \frac{1}{\left(\frac{Xa}{\rho a} + \frac{Xb}{\rho b} + \frac{Xc}{\rho c}\right)}$$

Teorik yoğunluğu  $\rho^T$  ile alaşımdaki element kompozisyonları (oranları)  $Xa$ ,  $Xb$ ,  $Xc$  ile element yoğunlukları da  $\rho a$ ,  $\rho b$  ve  $\rho c$  ile gösterilmiştir.

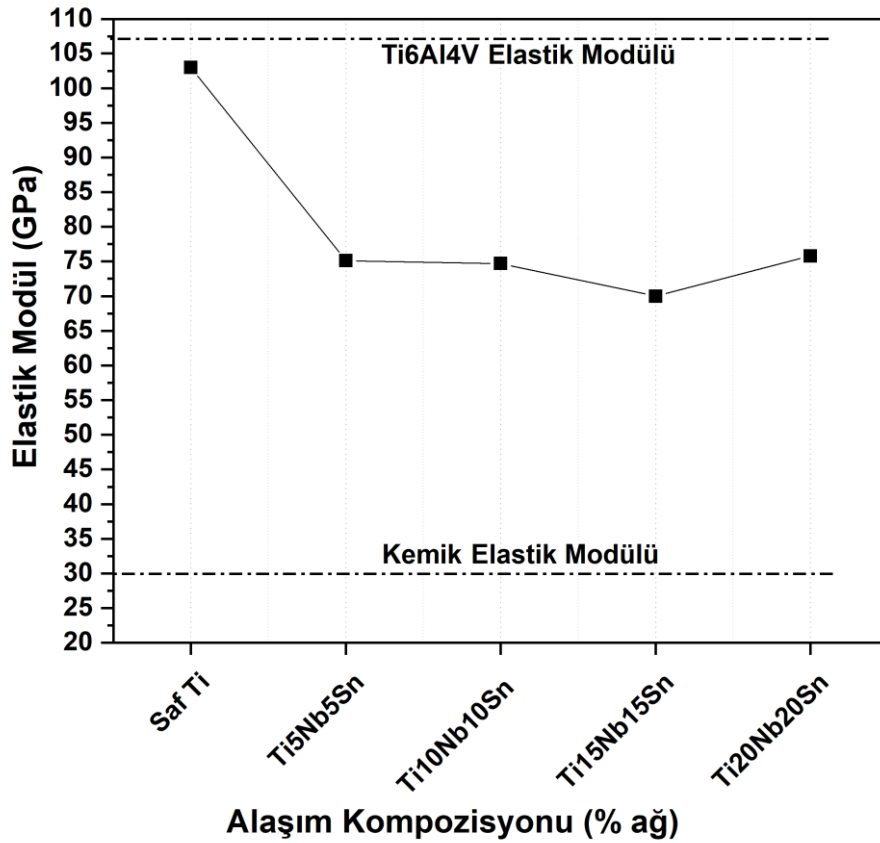
Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası bağıl yoğunluk değerleri Şekil 5.21'de verilmiştir. Bağıl yoğunluk değerleri alaşımların gözenekli yapıda olduğu ortaya çıkmıştır. Alaşımlarda % 92,42 ile % 99,13 arasında bağıl yoğunluk değerleri görülmüştür. Saf titanyum sinterleme sonrası bağıl yoğunluğu % 99,13 değerlerine yaklaşırken, Ti20Nb20Sn alaşımında bağıl yoğunluk % 92,42 mertebesinde olmuştur. Mahundla vd. çalışmalarında farklı alaşımların spark plazma sinterleme ile 1200°C de ısıtım işlem sonrası yoğunluk değerlerinin % 100 e yakın değerler elde ettiğini söylemiştir. Çalışmamızda ise gözenek miktarının fazla olmasını sinterleme sıcaklığına ve geleneksel sinterleme ile ısıtım yapılmasına bağlanılabilir. Başka bir çalışmada ise proses kontrol ajanının yoğunluğa etkisi incelenmiş ve proses kontrol ajanı kullanımı ve cinsi yoğunluğu olumlu yönde etkileyip proses kontrol ajanı kullanılmayan alaşıma nazaran daha yüksek değerlere ulaştırmıştır (Nouri vd. 2010).



**Şekil 5.21** Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası bağıl yoğunluk değerleri.

Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası elastik modül ölçümleri Şekil 5.22’de verilmiştir. Yoğunluk, enine, boyuna hız değerleri hesaplandıktan sonra ultrasonik yöntem ile elastik modül değerleri belirlenmiştir. Saf titanyumun elastik modülü biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan titanyum alaşımlarından olan Ti6Al4V alaşımına yakın değerler göstermiştir. Mutlu vd. yaptıkları çalışmada ultrasonik yöntemle titanyumun elastik modül değerini 91,5 GPa ve Ti6Al4V alaşımının elastik modül değerini de 106,9 GPa olarak hesaplamıştır (Mutlu vd. 2014). Ancak biyomalzeme olarak kullanımı için kemiğin elastik modülüne yakınlık önem arz etmektedir. Literatürde kemiğin elastik modülü için 10 – 30 GPa arasında değerler ölçüldüğü tespit edilmiştir (Geetha vd. 2009, Wu vd. 2018). Ti15Nb15Sn alaşımında kemiğe en yakın elastik modülü değeri elde edilmiştir. En yüksek elastik modülü 103 GPa ile saf titanyumda olurken, en düşük elastik modülü 70 GPa ile Ti15Nb15Sn alaşımında hesaplanmıştır. Saf titanyuma Nb ve Sn katkıları elastik modülü

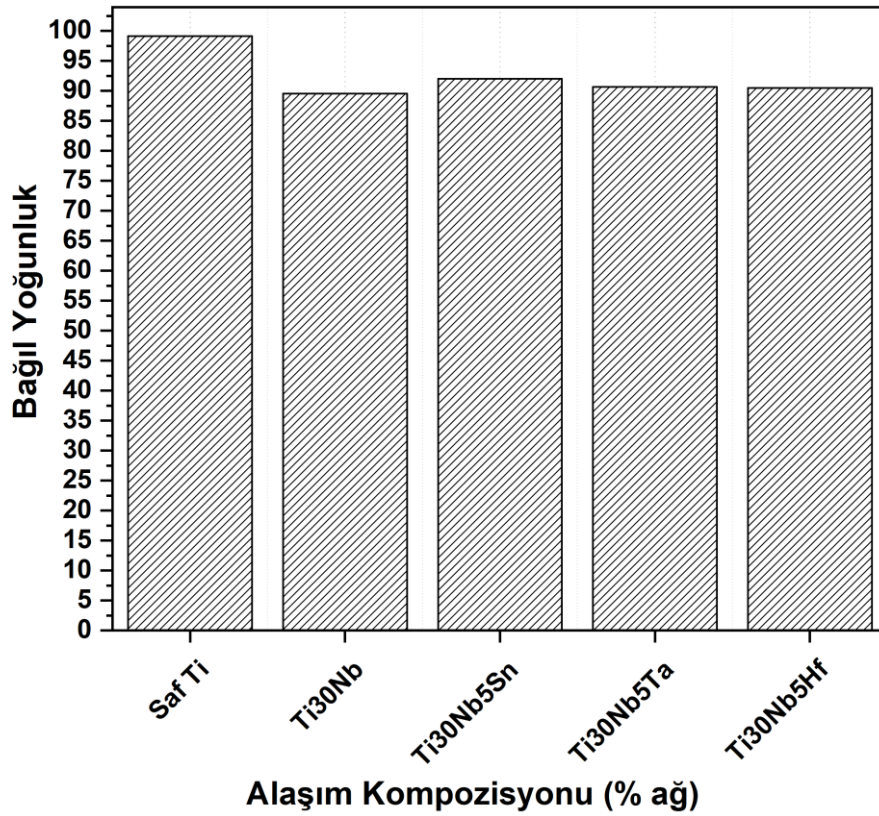
düşürücü bir etki yapmıştır. Panigrahi vd. çalışmasında ise Ti16.1Nb alaşımının farklı koşullar altında nanoindentasyon ile elastik modülü 66 – 130 GPa aralığında bulmuştur (Panigrahi vd. 2015). Ibrahim vd. TiNb alaşımına xSn (x=0, 0.25, 0.5, 1.5) ilavesinin elastik modülünü önce arttırdığını sonra ise düşürdüğünü bildirmiştir. Ayrıca düşük elastik modülün gerilim kalkanı problemini çözdüğünü bununla birlikte implant ve vücutta kullanım için farklılık yarattığını söylemiştir (Ibrahim vd. 2019). Xiong vd. ise farklı porozite oranlarında üretmiş olduğu Ti-18Nb-4Sn alaşımının elastik modülünü hesaplamış ve porozite miktarının artmasıyla elastik modülün düştüğünü görmüştür (Xiong vd. 2008).



Şekil 5.22 Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımların 1150°C de sinterleme sonrası elastik modül ölçümleri.

Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası bağıl yoğunluk değerleri Şekil 5.23'te verilmiştir. Bağıl yoğunluk değerlerine bakıldığında saf titanyum gözenek miktarının en az olduğu numune olurken, Ti30Nb alaşımı gözenek miktarının en fazla olduğu numune olmuştur. Yoğunluk

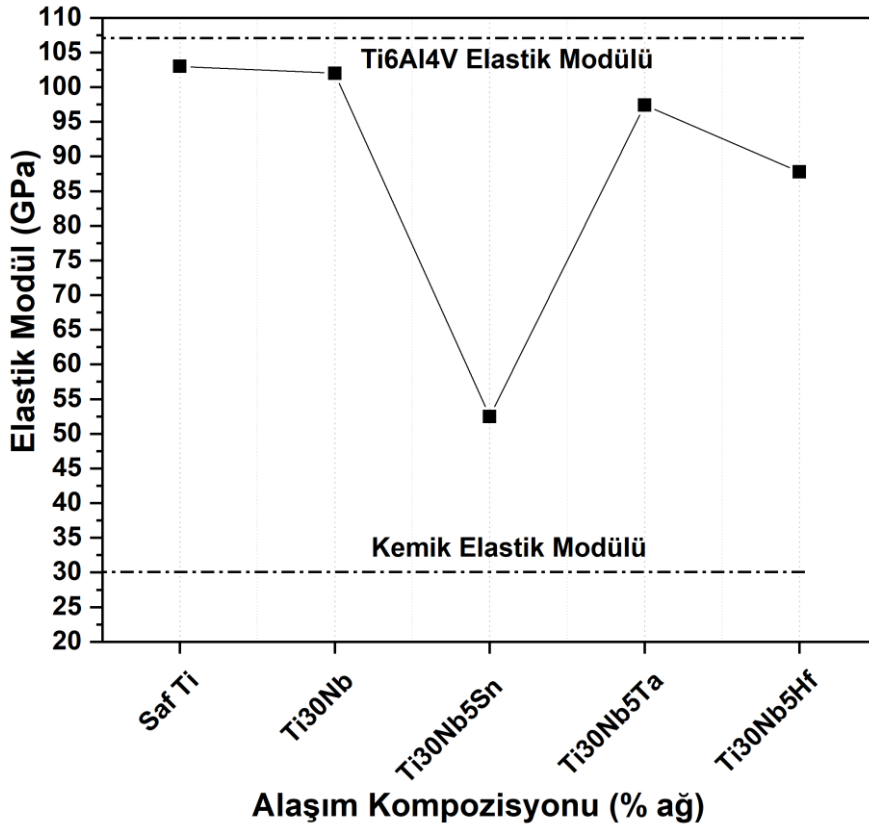
değerleri % 89,53 ile % 99,13 değerleri arasında değişmiştir. Bağlı yoğunluk değerlerinin incelendiği çalışmalarda mekanik alaşımlama süresinin uzamasının bağlı yoğunluk değerini arttırdığı belirtilmiştir. Bu çalışmalarda 0 dan 12 saate kadar mekanik alaşımlama sonrası alaşımların sertlik ve bağlı yoğunluk değerlerinin sürekli olarak artış gözlemlendiği belirtilmiştir (Wang vd. 2011, Wang vd. 2012). Bu sonuçla yoğunluğun sertlik değerlerini de kısmen de olsa etkilediği söylenebilir.



Şekil 5.23 Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası bağlı yoğunluk değerleri.

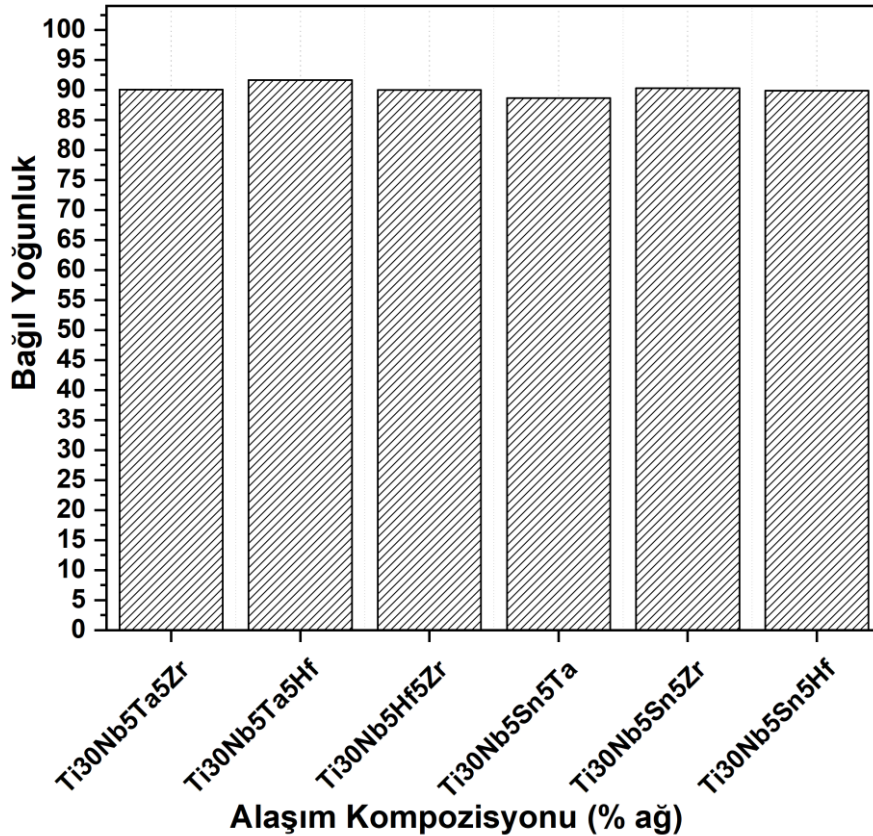
Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası elastik modül ölçümleri Şekil 5.24'te verilmiştir. Elastik modülü değerlerine bakıldığında saf titanyumda hesaplanan değer diğer alaşımlara göre yüksek değerlerde olduğu görülmüştür. En düşük değer diğer bir deyişle kemiğin elastik modülü değerine en yakın olan alaşım Ti30Nb5Sn alaşımında görülürken, en yüksek değer saf titanyumda görülmüştür. Ti30Nb, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımları ise saf titanyumdan düşük ama Ti30Nb5Sn alaşımından daha yüksek değerlerde sonuçlar elde

edilmiştir. Titanyuma sadece Nb katkısı elastik modülde kayda değer bir düşüş sağlamazken Ti30Nb alaşımına Sn, Hf ve Ta katkısı elastik modülü düşürmüştür. Özellikle Sn elastik modülü düşürücü etkisi Hf ve Ta nazaran daha fazla olduğu görülmüştür. Moraes vd. çalışmasında Ti30Nb alaşımına farklı oranlarda Sn katkısının elastik modüle etkisini incelemiştir. Elastik modülün sertlik de olduğu gibi atomlararası kuvvetlere bağlı olduğunu söylemiştir. Atomlararası uzaklıktaki artış elastik modülün düşmesine neden olmuştur. Ti30Nb ye ağırlıkça % 6 Sn katkısına kadar düşen elastik modül % 8 ve % 10 katkıda artış göstermiştir (Moraes vd. 2014). Başka bir çalışmada ise Ti-32Nb-2Sn alaşımının farklı koşullardaki numunelerin elastik modülleri 60 ve 82 GPa değerlerini almıştır (Bahl vd. 2019). Kemiğe yakın elastik modül değeriyle biyomalzeme kullanımı için Ti30Nb5Sn alaşımı tercih sebebi olmaktadır. Elastik modülü değeri 52,5 GPa civarında olmuştur.

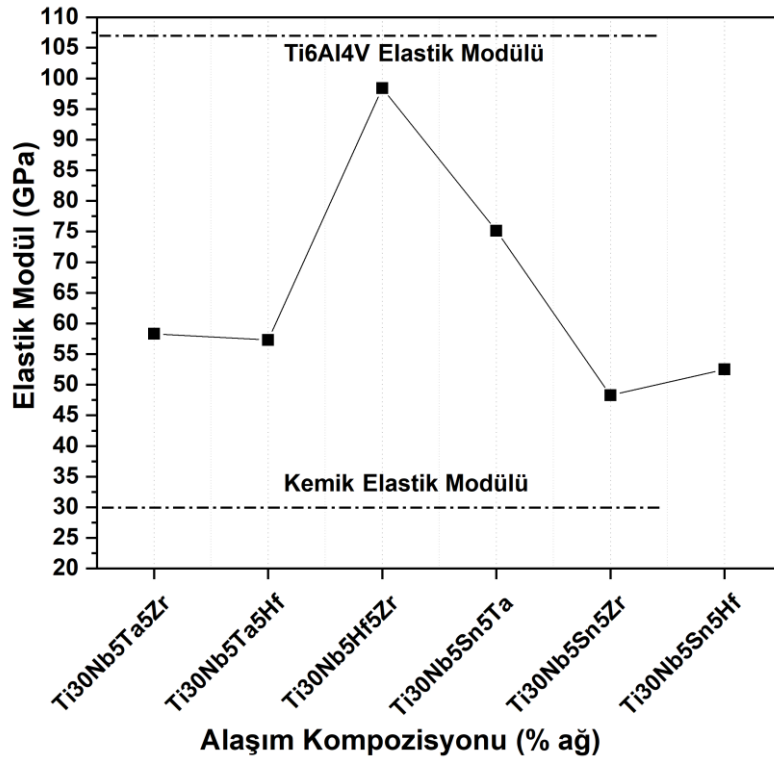


Şekil 5.24 Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımların 1150°C de sinterleme sonrası elastik modül ölçümleri.

Ti30Nb5Hf5Zr, Ti30Nb5Sn5Zr, Ti30Nb5Sn5Ta, Ti30Nb5Sn5Hf, Ti30Nb5Ta5Hf ve Ti30Nb5Ta5Zr alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası bağıl yoğunluk değerleri Şekil 5.25'te verilmiştir. Dörtlő alaşımların bağıl yoğunluk değerleri incelendiğinde % 88,63 – 91,64 değerlerinde hesaplandıkları gőrőlmüřtür. Alaşımlar arasında çok belirgin fark gőrőlmemekle beraber en dőřük bağıl yoğunluğa % 88,63 ile Ti30Nb5Sn5Ta alaşımında olurken, en yőksek değer % 91,64 ile Ti30Nb5Ta5Hf alaşımında hesaplanmıştır. Genel olarak dörtlő alaşımlar birbirlerine yakın gözenek barındırmaktadırlar. Hussein vd. yaptıkları çalışmada Ti20Nb13Zr alaşımının sinterleme sıcaklığını değiştirerek bağıl yoğunluğa etkisi incelemiştir. SPS yapılan alaşımlarda sinterleme sıcaklığının artması alaşımın bağıl yoğunluğu olumlu yönde etkilemiştir (Hussein vd. 2015). Aynı Şekilde Henriques vd. sıcaklığın etkisiyle yoğunluğun teorik yoğunluğa yaklaştığını gőrmişlerdir. Ayrıca yoğunluk 1100°C ile 1400°C arasında  $\beta$  fazındaki difőzyonun artmasıyla hızlanmıştır (Henriques vd. 2010).



Şekil 5.25 Ti30Nb5Hf5Zr, Ti30Nb5Sn5Zr, Ti30Nb5Sn5Ta, Ti30Nb5Sn5Hf, Ti30Nb5Ta5Hf ve Ti30Nb5Ta5Zr alaşımların 1150°C de sinterleme sonrası bağıl yoğunluk değerleri.



**Şekil 5.26** Ti30Nb5Hf5Zr, Ti30Nb5Sn5Zr, Ti30Nb5Sn5Ta, Ti30Nb5Sn5Hf, Ti30Nb5Ta5Hf ve Ti30Nb5Ta5Zr alaşımların 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası elastik modül ölçümleri.

Ti30Nb5Hf5Zr, Ti30Nb5Sn5Zr, Ti30Nb5Sn5Ta, Ti30Nb5Sn5Hf, Ti30Nb5Ta5Hf ve Ti30Nb5Ta5Zr alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası elastik modül ölçümleri Şekil 5.26’da verilmiştir. Alaşımların elastik modülü değerlerine bakıldığında Ti30Nb5Hf5Zr ve Ti30Nb5Sn5Ta alaşımlarının kemiğin elastik modül değerine en uzak değerlere sahip olduğu görülmüştür. Diğer alaşımlara bakıldığında birbirlerine yakın elastik modülü değerleri elde edilmiştir. Hao vd. çalışmasında titanyum dörtlü alaşımlarda elastik modülü hesaplamıştır. Nb, Sn ve Zr katkı oranlarının değişim gösterdiği çalışmada en düşük elastik modülü çalışmamızdan yüksek olacak şekilde 52 GPa ile Ti24Nb4Zr7.5Sn alaşımında elde edilmiştir (Hao vd. 2006). Sakaguchi vd. ise Ti-30Nb-xTa-5Zr alaşımında Ta katkısının değişimiyle elastik modülü araştırmıştır. Alaşıma ağırlıkça % 5 – 10 katkıyla elastik modül azalırken % 15 – 20 katkı elastik modülü arttırmıştır. Üretilen alaşımlarda çalışmamızdan daha yüksek elastik modül değerleri elde edilmiştir (Sakaguchi vd. 2005). Majumdar vd. çalışmasında üç farklı alaşımın özelliklerini incelemiştir. Elastik modül ölçümünde nano indentasyon ve ultrasonik yöntem kullanarak karşılaştırmıştır. Sonuçlarda 57 ile 121 GPa aralığında elastik modül değerleri elde



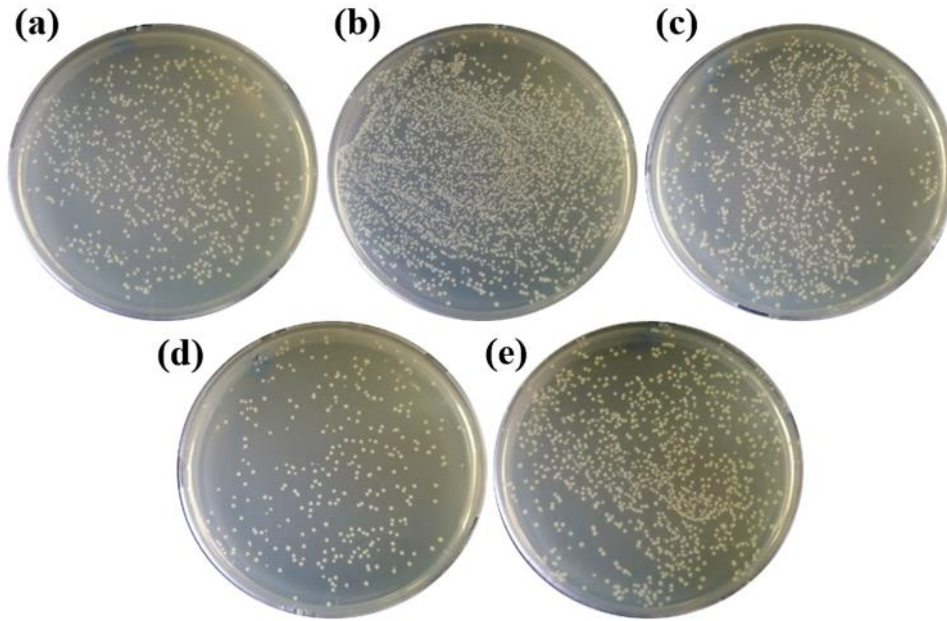
etimiştir. Çalışmamızdan daha yüksek elastik modül değerlerine ulaşılmıştır (Majumdar vd. 2008). Alaşımlar arasında kemiğe en yakın elastik modülü ile biyomalzeme kullanımı için artı bir özellik kazanan alaşım 48,3 GPa değeriyle Ti30Nb5Sn5Zr alaşımı olmuştur.

### 5.3 Biyouyumluluk Test Sonuçlarının İncelenmesi

Mikroyapısal karakterizasyon ve mekanik testler sonrası alaşımlara vücutta kullanımı için gerekli biyolojik testlerden olan antibakteriyel ve sitotoksik testler yapılmıştır.

#### 5.3.1 Alaşımların Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi

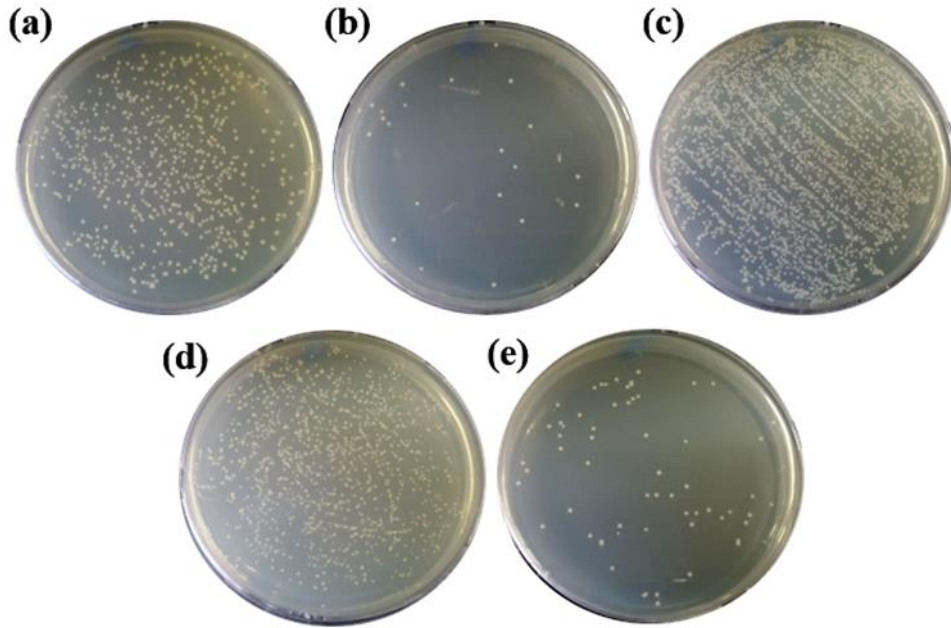
Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası antibakteriyel test sonuçları Şekil 5.27’de verilmiştir.



Şekil 5.27 a) Saf Ti, b) Ti5Nb5Sn, c) Ti10Nb10Sn, d) Ti15Nb15Sn ve e) Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası antibakteriyel test sonuçları.

Antibakteriyel test sonuçları ile alaşımların biyomalzeme olarak kullanımı için gerekli olan mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanında biyolojik etkilerin de etkisi araştırılmıştır. Petri kaplarında gram pozitif *S. Aureus* bakterisine maruz bırakılan alaşımların antibakteriyel özellikleri plak sayma yöntemi ile tespit edilmiştir. Bakteri miktarının fazlalığı, alaşımların antibakteriyel özelliğinin düşük olmasını göstermiştir. İbrahim vd. yaptıkları çalışmada antibakteriyel aktiviteyi incelemişlerdir. *E. coli* bakterisine maruz

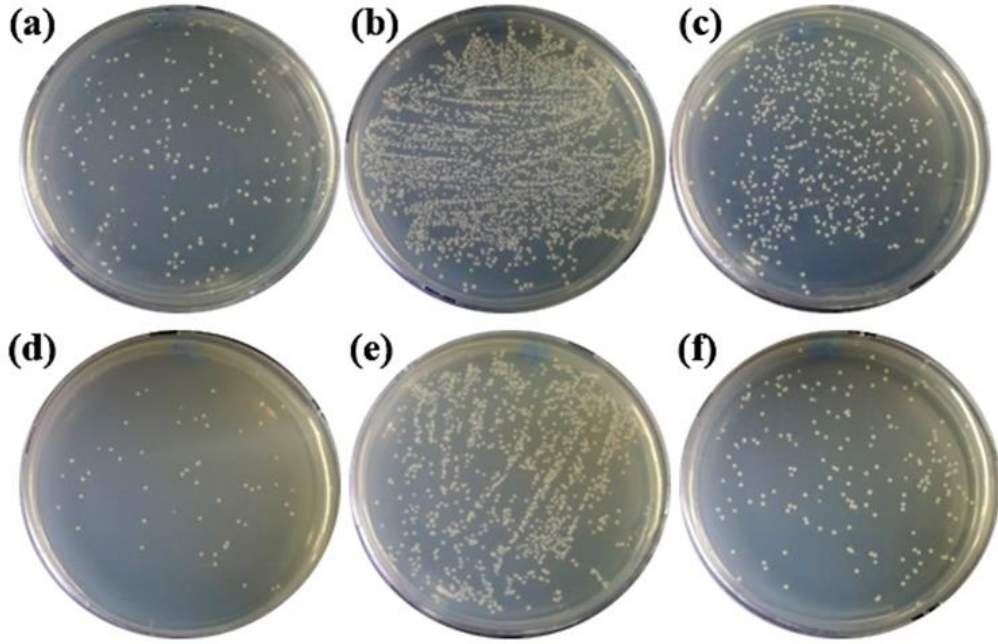
bırakılan  $Ti_{23}Nb_xSn$  ( $x=0, 0,25, 0,5, 1,5$ ) alaşımları antibakteriyel özellik için engelleme bölgeleri oluşturmuştur. Ortalama engelleme bölgeleri 1,5 Sn katkısından 0 Sn katkısına doğru azalmıştır. Sn ilavesi arttıkça ortalama engelleme bölgesi artmıştır. Sn ve oksitlerinin güçlü antibakteriyel etki gösterdiği görülmüştür. Bunun yanında  $TiO_2$  varlığı iyi antibakteriyel etki göstergesidir. Nb ve oksitleri de kısmen antibakteriyel özellikleri etkiler (Ibrahim vd. 2019). Başka bir çalışmada ise  $Ti_{14}Nb_4Sn$  alaşımının *P. aeruginosa* bakterisine maruz bırakılmasıyla antibakteriyel özelliği incelenmiştir. Deney sonucuna göre alaşım elementi olarak Sn katkısının limitli olması bakteriye karşı cazip olmasından dolayı tavsiye edilmiştir (Mediaswanti vd. 2012). En yüksek bakteri yoğunluğu  $Ti_5Nb_5Sn$  alaşımında görülürken, en düşük bakteri yoğunluğu  $Ti_{15}Nb_{15}Sn$  alaşımında gözlemlenmiştir. Bir başka deyişle alaşımlarda en iyi antibakteriyel özellik  $Ti_{15}Nb_{15}Sn$  alaşımında görülmüştür.



**Şekil 5.28** a) Saf Ti, b)  $Ti_{30}Nb$ , c)  $Ti_{30}Nb_5Sn$ , d)  $Ti_{30}Nb_5Ta$  ve e)  $Ti_{30}Nb_5Hf$  alaşımların  $1150^{\circ}C$  de sinterleme sonrası antibakteriyel test sonuçları.

Saf Ti,  $Ti_{30}Nb$ ,  $Ti_{30}Nb_5Sn$ ,  $Ti_{30}Nb_5Ta$  ve  $Ti_{30}Nb_5Hf$  alaşımlarının  $1150^{\circ}C$  de sinterleme sonrası antibakteriyel test sonuçları Şekil 5.28’de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında saf titanyumun antibakteriyel özelliğinin iyi olmadığı görülmüştür. En iyi sonuç  $Ti_{30}Nb$  alaşımında gözlemlenirken, antibakteriyel özelliği en düşük olan alaşım  $Ti_{30}Nb_5Sn$  alaşımı olmuştur. Saf titanyuma Nb ve Hf ilavesi alaşımın antibakteriyel

özelliğini olumlu yönde arttırmıştır. Saf titanyuma tek başına Nb ilavesi bakteri çoğalmasını engelleyerek antibakteriyel aktiviteyi iyileştirirken, Sn ilavesi bakteri çoğalmasına sebep olmuş ve alaşımın antibakteriyel özelliğini kayda değer oranda düşürmüştür. Chapala vd. çalışmasında bakteriyel biyofilmlerin çekirdeklenmesi ve büyümesi değişik alaşımların biyoyumluluğuna karar vermiştir. Bakteriyel biyofilmin oluşumu alaşımın yüzeyinde fazla ise alaşımların bakteri üremesine ve büyümesine daha az dirençli olduğu doğrulanmış olur. Sektörde kullanılan titanyumun bakteri büyümesine karşı direnci çalışmadaki Nb, Sn, Zr ve Ta katkılı alaşımlardan daha az olmuştur. Üretilen alaşımların *S.aureus* bakterisinin büyümesine daha dirençli ve sektörde kullanılan titanyuma nazaran daha yüksek antibakteriyel potansiyel olduğunu söylemiştir (Chapala vd. 2019).



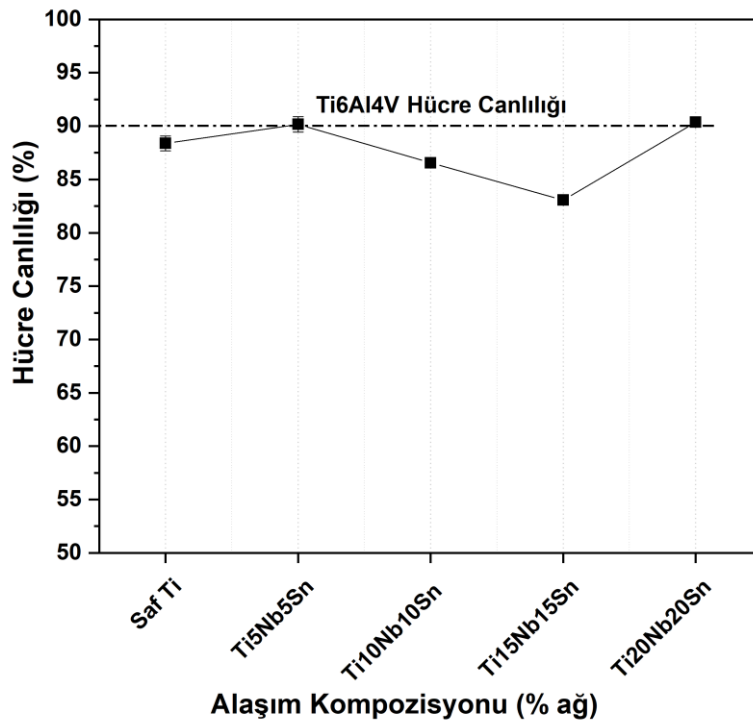
**Şekil 5.29** a) Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub>Zr, b) Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr, c) Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Ta, d) Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Hf, e) Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Hf ve f) Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Zr alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası antibakteriyel test sonuçları.

Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Ta, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Hf, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Hf ve Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Zr alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası antibakteriyel test sonuçları Şekil 5.29'da verilmiştir. Dörtlü alaşımların sonuçlarına bakacak olursak, antibakteriyel aktivitenin katkı elementlerine göre değişkenlik gösterdiği görülmüştür. Alaşımlarda ortak bulunan Ti ve Nb nin yanına Sn ve Hf nin birlikte katılması antibakteriyel özelliğini

olumlu yönde etkilemiştir. Ancak Ti ve Nb nin yanına Sn ve Zr nin birlikte katılması antibakteriyel özelliği olumsuz yönde etkilemiştir. En iyi sonuç Ti30Nb5Sn5Hf alaşımında elde edilirken, en olumsuz sonuç Ti30Nb5Sn5Zr alaşımında görülmüştür. Chapala vd. yaptıkları çalışmasında ürettiği üçlü ve dörtlü alaşımların sektörde kullanılan titanyuma göre antibakteriyel potansiyeli olduğunu söylemiştir. Ayrıca çalışmamızda da üretilen TiNbTaZr alaşımında bakterilerin yüzeyde tutunması en az olmuştur (Chapala vd. 2019).

### 5.3.2 Alaşımların Sitotoksik Sonuçlarının Değerlendirilmesi

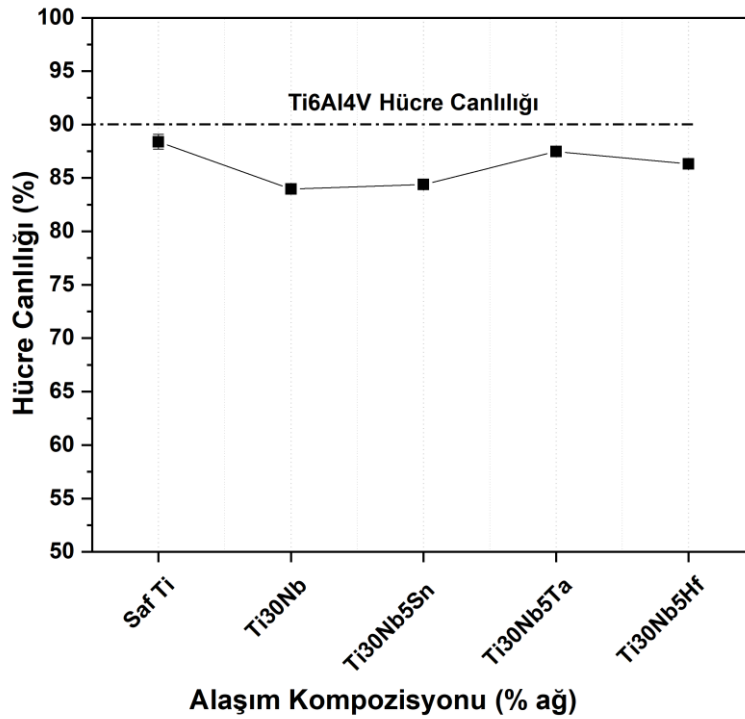
Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası sitotoksik test sonuçları Şekil 5.30'da verilmiştir.



Şekil 5.30 Saf Ti, Ti5Nb5Sn, Ti10Nb10Sn, Ti15Nb15Sn ve Ti20Nb20Sn alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası sitotoksik testi sonuçları.

Sitotoksik test ile alaşımların biyolojik özellikleri incelenerek vücutta kullanımında herhangi bir olumsuz etkiye diğer bir deyişle toksikliğe neden olup olmadığı araştırılmıştır. Kemiğe uyum sağlaması ve hücre canlılığını koruması biyomalzeme olarak kullanılması düşünülen alaşımlarda en çok istenilen özelliklerden biridir. Ortega

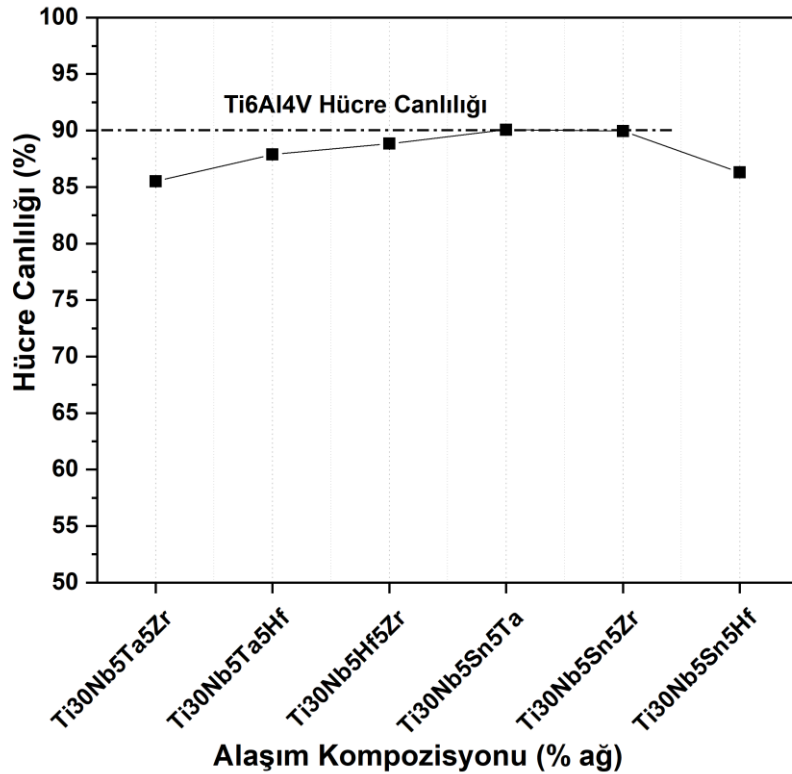
vd. çalışmalarında Ti6Al4V alaşımının sitotoksik etkisi incelemiş ve % 90 hücre canlılığı sonuçları elde etmiştir (Ortega vd. 2010). Alaşımların test sonuçları incelendiğinde biyomalzeme olarak yaygın kullanıma sahip olan Ti6Al4V alaşımının hücre canlılığı değerleriyle yakın değerler elde edildiği görülmüştür. Bu sonuç alaşımların toksik etkilerinin az olduğu sonucunu ortaya koymuştur. Ayrıca hücre canlılığı testi sonuçları % 80 nin üstünde olması toksik etkinin yok denecek kadar az olduğunu ortaya çıkarmıştır. En az toksik alaşım % 90,36 hücre canlılığı değeriyle Ti20Nb20Sn alaşımı olurken, diğerlerine göre daha toksik olan alaşım % 83,06 hücre canlılığı değeriyle Ti15Nb15Sn alaşımı olmuştur. Sonuçlar Biesiekierski vd. yaptıkları çalışmada ortaya koyduğu gibi alaşımlamada kullanılan katkı elementlerinin vücutta gösterdiği sitotoksik etkinin düşük olmasını göstermiştir. Ayrıca çalışmasında katkı elementlerinin sitotoksik etkinin yanında allerjenik, kanserojen ve biyoyumluluk gibi biyolojik etkilerin de iyi olduğunu belirtmiştir (Biesiekierski vd. 2012).



**Şekil 5.31** Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımların 1150°C de sinterleme sonrası sitotoksik testi sonuçları.

Saf Ti, Ti30Nb, Ti30Nb5Sn, Ti30Nb5Ta ve Ti30Nb5Hf alaşımlarının 1150°C de sinterleme sonrası sitotoksik test sonuçları Şekil 5.31’de verilmiştir. Sitotoksik test

sonuçları irdelendiğinde, alaşımlarda toksik oranının aza yakın değerlerde olduğu görülmüştür. Saf titanyumun toksik etkisinin en az olduğu görülürken, Ti30Nb alaşımının diğerlerine göre daha toksik olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak alaşımların hepsi test değerleri üzerinde yani % 80 nin üstünde hücre canlılığı sonucunu vererek toksik olmadıklarını göstermişlerdir. Saf titanyuma tek başına Nb nin katkısı toksik olmayı artırırken Nb nin yanında Sn, Ta ve Hf katkısı toksik olmayı azaltmıştır. Bahl vd. yaptıkları çalışmada Ti32Nb2Sn alaşımının hem tek hem de ikili ( $\alpha + \beta$ ) fazda ticari olarak kullanılan titanyum kadar hücre uyumlu olduğunu göstermiştir (Bahl vd. 2017). Sanchez vd. ise Ti35Nb4Sn alaşımında sitotoksik incelemelerinde hücre gelişimine, büyümesine uygun olduğunu, dokuda ve kemikte herhangi bir toksik etkiye rastlamadığını bildirmiştir (Sanchez vd. 2018). Wang vd. çalışmasında da mekanik alaşımlama süresinin değişimi ile Ti35Nb2.5Sn15HA alaşımının sitotoksik etkisi incelemiştir. Mekanik alaşımlama süresinin artması ile saf titanyumdan daha iyi kemik hücresine bağlanan ve çoğalan biyoyumlu bir alaşım üretimiştir (Wang vd. 2011). Katkıların arasında en olumlu etkiyi Ta nın yaptığı grafikte de net şekilde görülmüştür.



Şekil 5.32 Ti30Nb5Hf5Zr, Ti30Nb5Sn5Zr, Ti30Nb5Sn5Ta, Ti30Nb5Sn5Hf, Ti30Nb5Ta5Hf ve Ti30Nb5Ta5Zr alaşımların 1150°C de sinterleme sonrası sitotoksik testi sonuçları.

Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Ta, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Hf, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Hf ve Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub>Zr alaşımlarının 1150<sup>0</sup>C de sinterleme sonrası sitotoksik test sonuçları Şekil 5.32’de verilmiştir. Dörtlő alaşımların sitotoksik test sonuçlarında % 85 üzerinde hücre canlılığı elde edilerek toksik olma özelliğinin en az olduğu görőlmüřtür. Ti ve Nb nin ortak katkı elementi olduğu alaşımlarda Ta ve Zr ile Sn ve Hf katkıları en düşük hücre canlılık değeri ortaya koyarken bir başka deyişle diğerlerine nazaran daha toksik olurken, Sn ve Zr ile Sn ve Hf katkıları alaşımları daha az toksik özellik göstermişlerdir. En iyi sonuçları Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr ile Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Hf alaşımları Ti6Al4V alaşımına yakın toksik özellik değerleri vererek biyomalzeme olarak kullanım için bir adım öne çıkmışlardır. Farklı alaşımların sitotoksik etkisini inceleyen Cremasco vd. Çalışmamızda da kullanılan katkılarla oluşturduğu alaşımlarda hücre kőltürlerinde toksik etkiye neden olmamiş, iyi bir hücre tutunması gerçekleştirmiş ve hücreye uyumlu bir yapı oluşturmuştur (Cremasco vd. 2011).

## 6. SONUÇ

Biyomalzeme alanında yaygın olarak kullanılan Ti6Al4V alaşım yüksek elastik modüle ve toksik özelliğe sahip olması nedeniyle Alzheimer gibi birçok hastalığa sebep olmaktadır. Bu da yeni nesil titanyum alaşımlarının üretilmesini zorunlu hale getirmiştir. Biyomalzeme olarak kullanılması düşünülen yeni nesil titanyum alaşımlarının geliştirilmesi, üretimi ve karakterizasyonuna dayanan bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar umut vericidir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Toz metalürjisi yöntemlerinden biri olan mekanik alaşımlama ile Ti, Nb, Sn, Ta, Hf ve Zr elementlerinden yeni nesil biyouyumlu ikili, üçlü ve dörtlü titanyum alaşımlarının üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.
- XRD sonuçları incelendiğinde, üretimi gerçekleştirilen alaşımların hepsinde  $\alpha$  – Ti,  $\beta$  – Ti ve TiC fazları gözlemlenmiş ve katkı malzemesi olarak eklenen alaşım elementlerinin yeni bir faz oluşturmadan katı çözelti oluşturdukları görülmüştür. Saf titanyumda sadece  $\alpha$  – Ti fazı bulunurken, yapıya katılan farklı elementler  $\beta$  kararlaştırıcı olmalarından dolayı  $\beta$  – Ti fazının yapıda oluşmasını sağlamıştır. Bunun yanında proses kontrol ajanı olarak kullanılan stearik asitten dolayı yapıda TiC fazı oluşmuştur.
- SEM ve EDS sonuçları üretilen alaşımların homojen bir kompozisyonel dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. Alaşımların farklı bölgelerinden alınan spektrum analizleri ise alaşım kompozisyonlarının hedeflenen kompozisyonlarda olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte proses kontrol ajanı olarak eklenen stearik asitten ve yüzeydeki oksit tabakasından geldiği düşünülen C ve O elementleri de spektrum analizlerde tespit edilmiştir.
- SEM ile gerçekleştirilen mikroyapısal analizler, aynı şartlarda mekanik alaşımlamayla üretilen ve sinterlenen alaşımların farklı tane boyutuna sahip olduğunu göstermiştir. Titanyuma ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 Nb ve % 5, 10, 15 ve 20 Sn katkısının oranının artması ile tanelerinin küçüldüğü gözlemlenmiştir. Bunun yanında titanyuma ağırlıkça % 30 Nb katkısı ve ayrı ayrı % 5 Sn, Ta ve Hf katkıları ile



tanelerin küçüldüğü görülmüştür. Bu dört alaşım birbiriyle kıyaslandığında tane büyüklüğünün birbirine yakın değerler gösterdiği belirlenmiştir. Geliştirilen dörtlü alaşımların tane boyutunun diğer alaşımlardan daha küçük olduğu görülmüştür.

- Gerçekleştirilen mikrosertlik çalışmalarında ise sinterlenen alaşımların 340 ile 1322 HV<sub>0,1</sub> arasında değerlere sahip olduğunu göstermiştir. En düşük sertlik değeri 340 HV<sub>0,1</sub> değeri ile Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr ve Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn alaşımlarında görülürken, en yüksek sertlik değeri 1322 HV<sub>0,1</sub> değeri ile Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf alaşımında görülmüştür. Değerin bu kadar yüksek olması, katkılanan elementlere ve TiC varlığına bağlanılabilir. Düşük sertlik değeri ise Sn elementinin sertliği düşürme etkisine bağlanılabilir.
- Yoğunluk sonuçlarına bakıldığında % 88,63 ile % 99,13 arasında bağıl yoğunluğa sahip alaşımlar elde edildiği görülmüştür. En düşük bağıl yoğunluğa % 88,63 değeriyle Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Ta alaşımında görülürken, en yüksek bağıl yoğunluğa % 99,13 değeriyle saf titanyumda hesaplanmıştır. % 100 e yakın yoğunluklu ürün elde edilmesi için presleme basıncı, sinterleme sıcaklığının değiştirilmesi ve geleneksel sinterleme yerine spark plazma sinterlemeyle (SPS) denenmesi düşünülebilir.
- Elastik modül sonuçları biyomalzeme olarak kullanımı açısından çok önem arz etmektedir. Kemiğe yakın elastik modülü biyomalzemelerde istenilen önemli parametrelerden biridir. Bu çalışma kapsamında geliştirilen yeni nesil alaşımların Elastik modül değerleri 48,3 ile 103 GPa arasında hesaplanmıştır. Kemiğin elastik modül değerlerinin 10 – 30 GPa arasında olduğu düşünüldüğünde Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Zr alaşımı 48,3 GPa ile elastik modül en düşük ve kemiğe en yakın alaşım olarak ön plana çıkmaktadır. 52,5 GPa elastik modül değerleriyle Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn ve Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Hf alaşımları da kemiğe yakın elastik modül değerlerine sahiptirler.
- Uygulanan antibakteriyel çalışmaları sonucunda elde edilen sonuçlar üretilen alaşımların katkı elementlerine göre değişkenlik göstermiştir. Antibakteriyel özellik plak sayma yöntemi ile gram-pozitif *S. aureus*'lara karşı gösterdiği dirence göre hesaplanmıştır. En iyi antibakteriyel özellik gösteren alaşımlar Ti<sub>30</sub>Nb, Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Hf ve Ti<sub>30</sub>Nb<sub>5</sub>Sn<sub>5</sub>Hf olmuşlardır. Antibakteriyel özelliği biraz daha iyileştirmek için katkıların tekrar incelenmesi ya da alaşım üzerini kaplama yapılması düşünülebilir.

- Biyomalzemelerin Sitotoksik özellikleri uygulama açısından önemli diğer bir parametredir. Geliştirilen alaşımlar XTT hücre canlılığı testine tabi tutulmuş, alaşımların hücreye zarar verip vermeyeceği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar bu çalışma kapsamında geliştirilen alaşımların hepsinin % 80 nin üzerinde hücre canlılığı ile toksik özellikte olmadıklarını göstermiştir. Alaşımların arasında diğerlerinden daha yüksek hücre canlılığı sonucunu veren alaşımlar ise Ti20Nb20Sn, Ti5Nb5Sn ve Ti30Nb5Sn5Ta olmuşlardır.
- Genel olarak bakıldığında alaşımların biyolojik olarak toksik olmamaları ileriki çalışmalara bir ışık tutmaktadır. Bu tez çalışması sonrasında alaşımlar diğer biyolojik özellikleri ve eksikleri değerlendirilerek insan için kullanımının sağlanması için neler yapılması gerektiği araştırılacaktır.
- Bu tez çalışması yeni nesil ve milli titanyum alaşımı üretimi ve kullanımı için ileriki çalışmalara yol gösterecek şekilde tamamlanmıştır.

## 7. KAYNAKLAR

- Adam G, Zhang D L, Liang J, Macrae I, 2007, A novel process for lowering the cost of titanium, *Advanced Materials Research*, 29-30, 147-152.
- Akdaş Y F, 2006, Termal Oksidasyon Yöntemi ile Cp-Ti ve Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 84s, İstanbul.
- Archbold J, 1999, Sintering Temperature Effects on the Mechanical Properties of Porous-Coated Ti-6Al-4V ELI Alloy, University of Toronto, Graduate Department of Metallurgy and Material Science, Master Degree of Applied Science, 106p, Canada.
- Arifin A, Sulong A B, Muhamad N, Syarif J, Ramli M I, 2014, Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: a review, *Materials & Design*, 55, 165-175.
- ASM Handbook, 1998, Powder Metal Technologies and Applications, ASM International Handbook Committee, Volume 7, USA.
- Ayhan H, 2002, Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik*, Temmuz 2002, 2-11.
- Bahl S, Krishnamurthy A S, Suwas S, Chatterjee K, 2017, Controlled nanoscale precipitation to enhance the mechanical and biological performances of a metastable  $\beta$  Ti-Nb-Sn alloy for orthopedic applications, *Materials & Design*, 126, 226-237.
- Balaban N, 2007, Titanyum ve Alaşımlarının Biyoyumluluklarının İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 82s, İstanbul.
- Biçer A B, 2009, Toz Metalurjisi Yöntemiyle Poroz Alüminyum, Titanyum İntermetalik Kompozitlerin Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 107s, İstanbul.
- Biesiekierski A, Wang J, Gepreel M H, Wen C, 2012, A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, *Acta Biomaterialia* 8, 1661-1669.

- Black J, Hastings G, 1998, Handbook of Biomaterial Properties, Chapman & Hall, 654p, USA.
- Browne M, Gregson P J, 1993, Surface modification of titanium alloy implants, Biomaterials, 15, 894-898.
- Bulut B, 2014, Ticari İnert Cam Katkılı Hidroksiapatit-Alümina ve Hidroksiapatit-Zirkonya Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 156 s, İstanbul.
- Cao F, Kumar P, Koopman M, Lin C, Fang Z Z, Chandran K R, 2015, Understanding competing fatigue mechanisms in powder metallurgy Ti-6Al-4V alloy: Role of crack initiation and duality of fatigue response, Materials Science and Engineering: A, 630, 139-145.
- Chapala P, Kumar P S, Joardar J, Bhandari V, Acharyya S G, 2019, Effect of alloying elements on the microstructure, coefficient of friction, in vitro corrosion and antibacterial nature of selected Ti-Nb alloys, Applied Surface Science, 469, 617-623.
- Cengiz B, 2007, Hidroksiapatit Nanoparçacıkların Sentezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 82s, Ankara.
- Chen Q, Thouas G A, 2015, Metallic implant biomaterials. Materials Science and Engineering R, 87, 1-57.
- Cremasco A, Messias A D, Esposito A R, Duek E A R, Caram R, 2011, Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys, Materials Science and Engineering C, 31, 833-839.
- Dee K C, Puleo D A, Bizios R, 2002, An Introduction To: Tissue-Biomaterial Interactions, John Wiley & Sons Inc, 251p, New Jersey.
- Demirkol N, 2013, Koyun Hidroksiapatit Esaslı Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 168 s, İstanbul.
- Donachie M J, 2000, Titanium a Technical Guide, The Material Information Society, Second Edition, 381p, USA.

- Dercz G, Matula I, Zubko M, 2019, Structure and Mechanical properties of the new Ti<sub>30</sub>Ta<sub>20</sub>Nb biomedical alloy, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19, 2556-2566.
- Dubok V A, 2000, Bioceramics-Yesterday, Today, Tomorrow, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 39, 381-394.
- Duggirala R, Shivpuri R, 1992, Effects of processing parameters in P/M steel forging on part properties: A review part I powder preparation, compaction, and sintering, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1, 495-503.
- Elfarah T T K, 2018, Magnezyum Matrisli Karbür Takviyeli Kompozitlerin Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretiminin Taguchi Metodu ile Optimizasyonu, Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Doktora Tezi, 163s, Kastamonu.
- Frary M, Abkowitz S, Abkowitz S M, Dunand D C, 2004, Microstructure and Mechanical Properties of Ti/W and Ti-6Al-4V/W Composites Fabricated by Powder Metallurgy, *Materials Science and Engineering A344*, 103-112.
- Geetha M, Singh A, Asokamani R, Gogia A, 2009, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, *Progress in Materials Science*, 54, 397-425.
- German R M, 2007, Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri (çev. S. Sarıtaş, M. Türker ve N. Durlu), *Türk Toz Metalurjisi Derneği Yayınları*, 574s, Ankara.
- Gerling R, Schimansky F P, 2002, Prospects for metal injection moulding using a gamma titanium aluminide based alloy powder, *Materials Science and Engineering A*, 329-331, 45-49.
- Gerling R, Aust E, Limberg W, Pfuff M, Schimansky F P, 2006, Metal injection moulding of gamma titanium aluminide alloy powder, *Materials Science and Engineering A*, 423, 262-268.
- Gökçe H, 2013, Mekanik Alaşımlama Süreçleri ile Al-20Si Esaslı Toz ve Sinter Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyon Çalışmaları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 240s, İstanbul.

- Griza S, Souza Sa D H G, Batista W W, Blas J C G, Pereira L C, 2014, Microstructure and mechanical properties of hot rolled TiNbSn alloys, *Materials and Design*, 56, 200-208.
- Güden M, Çelik E, Akar E, Çetiner S, 2005, Compression Testing of a Sintered Ti6Al4V Powder Compact for Biomaterials Applications, *Materials Characterization*, 54, 399-408.
- Gür A K, Taşkın M, 2004, Metalik biyomalzemeler ve biyouyum, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi*, 2, 107-114.
- Hao Y L, Li S J, Sun S Y, Yang R, 2006, Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb based alloys, *Materials Science and Engineering A*, 441, 112-118.
- Hench L L, Wilson J, 1993, *An Introduction to Bioceramics*, World Scientific, Chapter 1, 4p, Singapore.
- Henriques V A R, Galvani E T, Petroni S L G, Paula M S M, Lemos T G, 2010, Production of Ti-13Nb-13Zr alloy for surgical implants by powder metallurgy, *Journal of Materials Science*, 45, 5844-5850.
- Hin T S, 2004, *Engineering Materials for Biomedical Applications*, World Scientific, 355p, Singapore.
- Hussein M A, Suryanarayana C, Al-Aqeeli N, 2015, Fabrication of nano-grained Ti-Nb-Zr biomaterials using spark plasma sintering, *Materials and Design*, 87, 693-700.
- Ibrahim M K, Hamzah E, Saud S N, 2019, Microstructure, phase transformation, mechanical behavior, bio-corrosion and antibacterial properties of Ti-Nb-xSn (x=0, 0.25, 0.5, 1.5) SMAs, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28, 382-393.
- Júnior M, Severino J R, Nogueira R A, Araújo R O D, Donato T A G, Arana-Chavez V E, Grandini C R, 2011, Preparation and characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial, *Materials Research*, 14, 107-112.

- Kalelioğlu D, 2015, Kemik Doku İmplant Malzemeleri: Osseointegrasyon ve Antibakteriyel Etkinlik, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 131s, Ankara.
- Karomatullozoda L, 2018, Demir Alaşımı Parçaların Toz Metalurjisi ile Üretimi ve Karakterizasyonu, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 98s, Antalya.
- Kaykılarlı C, 2018, Toz Metalurjisi yöntemiyle Üretilen Grafen Katkılı Al-Cu Alaşımının Sertlik ve Aşınma Değerlerinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 98s, İstanbul.
- Kent D, Wang G, Dargusch M, 2013, Effects of phase stability and processing on the mechanical properties of Ti-Nb based  $\beta$  Ti alloys, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 28, 15-25.
- Keskin A O, 2000, Hidroksiapatit Seramiklerin Mekanik Özelliklerinin Zirkonya ilavesi ile geliştirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 87s, İstanbul.
- Kipouros G J, Caley W F, Bishop D P, 2006, On the advantages of using powder metallurgy in new light metal alloy design, Metallurgical and Materials Transactions A, 37, 3429-3436.
- Koch C, 1993, The Synthesis and Structure of Nanocrystalline Materials Produced by Mechanical Attrition: a Review, Nanostructured Materials, 2, 109-129.
- Kotan H, Darling K A, Scattergood R O, Koch C C, 2014, Influence of Zr and nano- $Y_2O_3$  additions on thermal stability and improved hardness in mechanically alloyed Fe base ferritic alloy, Journal of Alloys and Compounds, 615, 1013-1018.
- Kotan H, 2018, Thermal stability, phase transformation and hardness of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-18Cr-8Ni stainless steel with Zr and  $Y_2O_3$  additions, Journal Alloys and Compounds, 749, 948-954.
- Leyens C, Peters M, 2003, Titanium and titanium alloys-fundamentals and applications, Wiley VCH, 423-451, Weinheim.

- Long M, Rack H J, 1998, Titanium alloys in Total Joint replacement – A Materials Science Perspective, *Biomaterials*, 19, 1621-1639.
- Lütjering G, Williams C, 2007, *Titanium*, Springer-Verlag, 449p, Heidelberg.
- Ma J, Wong H, Kong L B, Peng K W, 2003, Biomimetic Processing of Nanocrystallite Bioactive Apatite Coating on Titanium. *Nanotechnology*, 14, 619-623.
- Mahundla M R, Matizamhuka W R, Shongwe M B, 2020, The Effect of densification on hardness of Ti, Ti-6Al-4V, Ti-34Nb-25Zr alloy produced by spark plasma sintering, *Materials Today:Proceedings*.
- Majumdar P, Singh S B, Chakraborty M, 2008, Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques-A comparative study, *Materials Science and Engineering A*, 489, 419-425.
- Mavrogenis A, Dimitriou R, Parvizi J, Babis G, 2009, Biology of implant osseointegration, *J Musculoskelet Neuronal Interact*, 9, 61-71.
- Mediaswanti K, Truong V K, Hassan J, Li Y, vd., 2012, Fabrication of Ti14Nb4Sn alloys for Bone Tissue Engineering Applications, *Key Engineering Materials*, 520, 214-219.
- Meng Q K, Huo Y, Ma W, Sui Y, vd., 2018, Design and fabrication of a low modulus  $\beta$ -type Ti-Nb-Zr alloy by controlling martensitic transformation, *Rare Metals*, 37, 789-794.
- Meral M, 2013, Çok İşlevli Uyluk Çivisi Tasarımı, Üretimi ve Mekanik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 105s, İstanbul.
- Mohammed T M, Khan Z A, Siddiquee A N, 2014, Beta titanium alloys: The lowest elastic modulus for biomedical applications: A review, *International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering*, 8, 726-731.
- Moraes P E L, Contieri R J, Lopes E S N, Robin A, Caram R, 2014, Effect of Sn addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti-Nb-Sn alloys, *Material Characterization*, 96, 273-281.



- Mutlu I, Ekinci S, Oktay E, 2014, Characterization of Heat Treated Titanium-Based Implants by Nondestructive Eddy Current and Ultrasonic Tests, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23, 2083-2091.
- Newkirk J W, Kosher R A, 2004, Designing with powder metallurgy alloys, *Handbook of Mechanical Alloy Design*, 14, 641-666.
- Niinomi M, 2002, Recent metallic materials for biomedical applications, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 33, 477-486.
- Niinomi M, 2008, Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1, 30-42.
- Nouri A, Lin J G, Li Y C, Yamada Y, Hodgson P D, Wen C E, 2007, Microstructure Evolution of Ti-Sn-Nb alloy prepared by mechanical alloying, *Materials Forum Volume*, 31, 64-70.
- Nouri A, Chen X, Li Y, Yamada Y, Hodgson P D, Wen C, 2008, Synthesis of Ti-Nb-Sn alloy by powder metallurgy, *Materials Science and Engineering A*, 485, 562-570.
- Nouri A, Hodgson P D, Wen C E, 2010, Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti-Sn-Nb alloy produced by powder metallurgy, *Acta Biomaterialia*, 6, 1630-1639.
- Nouri A, Hodgson P D, Wen C, 2011, Effect of ball-milling time on the structural characteristics of biomedical porous Ti-Sn-Nb alloy, *Materials Science and Engineering C*, 31, 921-928.
- Omran A M, Woo K D, Kim D K, Kim S W, Moon M S, Barakat N A, Zhang D L, 2008, Effect of Nb and Sn on the transformation of  $\alpha$ -Ti to  $\beta$ -Ti in Ti-35Nb-2.5Sn nanostructure alloys using mechanical alloying, *Metals and Materials International*, 14, 321-325.
- Ortega E V, Jos A, Camean A M, Mourelo J P, Egea J J S, 2010, In vitro evaluation of cytotoxicity and genotoxicity of a commercial titanium alloy for dental implantology, *Mutation Research / Genetic Toxicology and Environmental Technologies*, 702, 17-23.

- Paital S, Dahotre N, 2009, Calcium phosphate coatings for bioimplant applications: Materials, performance factors and methodologies, *Materials Science and Engineering R*, 66, 1-70.
- Panigrahi A, Bönisch M, Waitz T, Schaflar E, Calin M, vd., 2015, Phase transformations and mechanical properties of biocompatible Ti-16.1Nb processed by severe plastic deformation, *Journal of Alloys and Compounds*, 628, 434-441.
- Park J B, Bronzino J D, 2003, *Biomaterials Principles and Applications*, CRC Press, 267p, Boca Raton, Florida.
- Park J, Lakes R S, 2007, *Biomaterials: an introduction*, Springer Science & Business Media, 535p, USA.
- Pasinli A, 2004, Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4, 25-34.
- Perumal G, Geetha M, Asokamani R, Alagumurthi N, 2014, Wear studies on plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40 wt% 8YSZ composite ceramic coating on Ti-6Al-4V alloy used for biomedical applications, *Wear*, 311, 101-113.
- Plum L M, Rink L, Haase H, 2010, The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7, 1342-1365.
- Ratner B, Hoffman A S, Schoen F J, Lemons E J, 2004, *Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine*, 879p, USA.
- Ribeiro A L R, Junior R C, Cardoso F F, Fernandes Filho R B, Vaz L G, 2009, Mechanical, physical, and chemical characterization of Ti-35Nb-5Zr and Ti-35Nb-10Zr casting alloys, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20, 1629-1636.
- Rutz H G, Hanejko F G, 1994, High density processing of high performance ferrous materials, *International Conference & Exhibition on Powder Metallurgy & Particulate Materials*, 1-24, Toronto, Canada.

- Sakaguchi N, Niinomi M, Akahori T, Takeda J, Toda H, 2005, Effect of Ta content on mechanical properties of Ti-30Nb-XTa-5Zr, *Materials Science and Engineering C*, 25, 370-376.
- Sanchez C, Mclaughlin J, Fotticchia A, 2018, Porosity and pore size effect on the properties of sintered Ti35Nb4Sn alloy scaffolds and their suitability for tissue engineering applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 731, 189-199.
- Sarıçiçek N, 2012, Östemperlenmiş Toz Metal Çeliklerin Mekanik Ve Mikroyapı Özelliklerinin Araştırılması, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 109s, Ankara.
- Schutz R W, Watkins H B, 1998, Recent developments in titanium alloy application in the energy industry, *Materials Science and Engineering: A*, 243, 305-315.
- Sıralı H, 2018, Toz Metalurjisi ile Üretilen TZM Alaşımlarının Karakterizasyonu ve Aşınma Performansının İncelenmesi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 94s, Karabük.
- Şahin O, 2018, TiB2 ve B4C Takviyeli Kompozitlerin Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilebilirliğinin İncelenmesi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 119s, Kırıkkale.
- Şimşek İ, 2017, Toz Metalurjisi ile Üretilen Titanyum Alaşımı Biyomalzemelerin Korozyon ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 128s, Karabük.
- Sopicka-Lizer M, 2010, High Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders, Elsevier, 421p, Cambridge.
- Suryanarayana C, 2001, Mechanical Alloying and Milling, *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
- Taddei E B, Henriques V A R, Silva C R M, Cairo C A A, 2004, Production of new titanium alloy for orthopedic implants, *Materials Science and Engineering: C*, 24, 683-687.

- Turan İ, 2005, Toz Metalurjisi ile Üretilen Demir Esaslı Yapısal Parçalar İçerisine Katılan B ve NiB İlavelerinin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklere Etkisi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 108s, İstanbul.
- Vallet-Regí M, 2001, Ceramics for Medical Applications, Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 2, 97-108.
- Wang X, Yuyong C, Lijuan X, Shulong X, Fantao K, Woo K D, 2011, Ti-Nb-Sn-hydroxyapatite composites synthesized by mechanical alloying and high frequency induction heated sintering, Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 4, 2074-2080.
- Wang X, Lijuan X, Yuyong C, Woo K D, Shulong X, Fantao K, Liu Z, 2012, Effect of milling time on microstructure of Ti35Nb2.5Sn/10HA biocomposite fabricated by powder metallurgy and sintering, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22, 608-612.
- Williams D F, 2008, On the Mechanisms of Biocompatibility, Biomaterials, 29, 2941-2953.
- Wu D, Isaksson P, Ferguson S J, Persson C, 2018, Young's modulus of trabecular bone at the tissue level: A review, Acta Biomaterialia, 78, 1-12.
- Xiong J, Li Y, Wang X, Hodgson P, Wen C, 2008, Mechanical properties and bioactive surface modification via alkali-heat treatment of a porous Ti-18Nb-4Sn alloy for biomedical applications, Acta Biomaterialia, 4, 1963-1968.
- Yalçın B, 2007, Toz Metalurjisi Yöntemiyle İmal edilen Titanyum Alaşımli İmplantların Temel Özelliklerinin Araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 163s, Isparta.
- Yalçınkaya F, 2018, Toz Metalurjisi Metodu ile Üretilen Alüminyum Matrisli ve Alümina Takviyeli Kompozit Malzemenin Abrasiv Aşınma Davranışının İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 134s, Ankara.
- Yazıcı T, 2003, Plazma sprey yöntemiyle üretilmiş biyocam kaplamaların karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 73s, İstanbul.

- Yılmaz Y, Avcı B, Demirören H, 2019, Biyomalzeme Sektöründe Kullanılan Titanyum ve Alışmaları, 4.Uluslararası Mühendislikte ve Doğal Bilimlerde Yenilikçi Yaklaşımlar Kongresi, 22-24 Kasım, Samsun.
- Yuhua L, Yang C, Zhao H, Qu S, Li X, Li Y, 2014, New developments of Ti-based alloys for biomedical applications, *Materials*, 7, 1709-1800.
- Zhou Z C, Du J, Yang H, Gu S Y, Yan Y J, 2011, Microstructures and properties of Ti-Nb alloys produced by powder metallurgy, *Applied Mechanics and Materials*, 80-81, 431-435.
- Zümrüt Z, 2009, Tam Faktöriyel Deney Tasarımı Tekniği ile Hidroksiapatit kaplı Titanyum İmplant Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Parametrelerin Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 109s, İstanbul.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ahmet Burçin BATIBAY  
Doğum Yeri ve Tarihi : Afyon – 1985  
Yabancı Dili : İngilizce  
İletişim (Telefon / e-posta) : +90 532 742 50 52 / batybay@gmail.com

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme  
Mühendisliği Bölümü (2007 – 2010)  
Yüksek Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
İleri Teknolojiler ABD, (2011 – 2013)  
Doktora : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD, (2013 – 2020)

### Çalıştığı Kurum ve Yıl

: Necmettin Erbakan Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık  
Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü  
(2014 – Devam Ediyor)  
Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji  
Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİTAM)  
(2015 – Devam Ediyor)

Yayımları (SCI ve diğer) : Akbulut M B, Terlemez A, Batıbay A B, 2018, Wettability  
of AH Plus on root dentin treated with irrigation solutions  
with conventional methods or PIPS activation, 7tepe  
Klinik Dergisi, 14-3, 39-44.

Polat G, Batıbay A B, Kotan H, 2020, Understanding  
microstructural evolution and hardness of nanostructured  
Fe<sub>89.5</sub>Ni<sub>8</sub>Zr<sub>2.5</sub> alloy produced by mechanical alloying  
and pressureless sintering, Engineering Science and  
Technology, 23, 1279-1284.