T.C.
ADIYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN TiNb ALAŞIMININ BİYOUYUMLULUK ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ

ABDURRAHMAN YOLUN

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

2016

T.C.
ADIYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN TiNb ALAŞIMININ BİYOUYUMLULUK ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ

Abdurrahman YOLUN

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez 23/12/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/~~oy çokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Mehmet KAYA
BAŞKAN (DANIŞMAN)

Doç. Dr. Tanju TEKER
(Üye)

Doç. Dr. Mustafa KÖM
(Üye)

Prof. Dr. Ramazan GÜRBÜZ
Enstitü Müdür V.

Bu çalışma Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.
Proje No: MÜFYL/2016-006

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN TiNb ALAŞIMININ BİYOUYUMLULUK ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ

Abdurrahman YOLUN

Adıyaman Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman :Doç. Dr. Mehmet KAYA
Yıl: 2016, Sayfa sayısı: 95
Jüri : Doç. Dr. Mehmet KAYA
: Doç. Dr. Tanju TEKER
: Doç. Dr. Mustafa KÖM

Bu çalışmada, Toz metalurjisi (TM) ve geleneksel sinterleme yöntemi ile gözenekli TiNb alaşımları üretildi. Üretilen numunelerin optik görüntüleri, SEM-EDX görüntü analizleri, XRD desen analizleri, DSC analizleri, basma dayanımları ve in vivo ortamda biyouyumlulukları incelendi. Üretim yapılırken toz karışımlarının homojen olması için, tozlar dönen bir kap içerisinde 12 saat süreyle karıştırıldı ve sonrasında farklı basınçlarda briketlendi. Briketlenen ham numuneler daha sonra farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle argon gazı korumalı bir fırın içerisinde sinterlendi. Böylece %4.4 ile %11.3 aralığında gözenekliliğe sahip numuneler üretildi. Sinterleme sıcaklığı ve briketleme basıncının artması ile gözenek oranlarının azaldığı görüldü. Üretilen numunelerin SEM-EDX analizlerinde α (hcp) ve β (bcc) fazlarının oluştuğu, sinterleme sıcaklığı ve soğuk presleme basıncının artması ile birlikte α+β Widmanstätten faz yapısının varlığı görüldü. XRD analizlerinde α ve β fazları ile birlikte α" martensit fazının da oluştuğu anlaşıldı. DSC eğrileri gösterdi ki, artan Nb miktarı ile faz dönüşüm sıcaklıkları azaldı. Üretilen numunelerin basma dayanımlarının kemiğin basma dayanımından daha fazla olduğu anlaşıldı. İn vivo ortamda yapılan biyouyumluluk çalışmasında yeni kemik ve fibröz doku oluşumunun iyi olduğu, ayrıca herhangi bir doku nekrozunun olmadığı anlaşıldı.

Anahtar Kelimeler: Toz metalurjisi, geleneksel sinterleme, biyomalzeme, biyouyumluluk

ABSTRACT

Msc Thesis

THE INVESTIGATION OF THE BIOCOMPATIBILITY PROPERTIES OF TiNb ALLOY PRODUCED BY POWDER METALLURGY

Abdurrahman YOLUN

Adiyaman University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Metallurgy and Material Engineering

Supervisor :Assoc. Prof. Dr. Mehmet KAYA
Year: 2016, Number of pages:95
Jury : Assoc. Prof. Dr. Mehmet KAYA
: Assoc. Prof. Dr. Tanju TEKER
: Assoc. Prof. Dr. Mustafa KÖM

In this study, porous TiNb alloys were produced by conventional sintering from powder metallurgy (TM) methods. Optical images of produced samples, SEM-EDX image analysis, XRD pattern analysis, DSC analysis, compression strengths and their biocompatibility in vivo environment were examined. For the homogeneity of powder mixtures during production, the powders were mixed in a rotating vessel for 12 hours and after that the powder mixtures were briquetted at different pressures. The briquetted green samples were then sintered in an frurnace protected by argon gas for 2 hours at different temperatures. Thus, porous samples with porosity from 4.4% to 11.3% were produced. It was seen that the porosity decreased with increasing sintering temperature and briquetting pressure. The SEM-EDX analyzes of the produced samples showed that the α (hcp) and β (bcc) phases formed, and also α + β Widmanstätten phase structure was seen with increasing sintering temperature and cold pressing pressure presence. In XRD analyzes, it was realized that extra α" martensite phase also formed together the α and β phases. DSC curves showed that phase transformation temperatures decreased with increasing Nb content. As a result, it was understood that the compressive strengthes of the produced specimens are higher than that of bone, and also the new bone growth around the specimens examined in the in vivo environment was good and there was no tissue destruction.

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

TEŞEKKÜR

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

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

Numunelerin üretilmesinde kullanılan tozların karıştırılması için yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Vahdettin KOÇ'a, numunelerin hazırlanmasından itibaren her daim yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen, Araş. Gör. Eyüp Murat KARAKURT, Ömer ÇAKMAK ve Abdurrahman AKKUŞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca, eşim Saadet ve kızlarım Elif ile Fatma'ya göstermiş oldukları sabır ve manevi desteklerinden dolayı çok teşekkür ediyorum.

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

Abdurrahman YOLUN
Adıyaman, 2016

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ÇİZELGELER DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR x
1. GİRİŞ 1
1.1. İmplant Malzemeler 2
1.2. Kemiğin Temel Yapısı 3
1.3. Biyouyumluluk 5
1.3.1. Biyouyumluluğu belirleyen bazı malzeme özellikleri 6
1.3.2. Vücudun biyomalzemelere tepkisi 6
1.3.3. Vücudun biyouyumluluk özellikleri 7
1.3.4. İn vivo 8
1.3.5. İn vitro 8
1.4. Biyomalzemelerde Oluşabilecek Muhtemel Etkiler 9
1.4.1. Korozyon etki 9
1.4.2. Biyotelere etki 10
1.4.3. Biyoinert etki 10
1.4.4. Biyoaktif etki 10
1.4.5. Toksik etki 10
1.5. Kemik Dokusu Yerine Kullanılan Biyomalzeme Türleri 10
1.5.1. Polimerler 11
1.5.2. Seramikler 11
1.5.3. Kompozitler 12
1.5.4. Metaller 12
1.6. Biyouyumlu Şekil Hatırlamalı Alaşımlar 13
1.6.1. Şekil hatırlama olayının mekanizması 13
1.6.2. Şekil hatırlamalı alaşım türleri 15
1.6.3. Şekil hatırlamalı alaşımların uygulama ve kullanım alanları 17

1.7. Toz Metalurjisi 18
1.7.1. Toz metalurjisinin avantajları 19
1.7.2. Toz metalurjisinin uygulama alanları 19
1.7.3. Metal toz üretim yöntemleri 20
1.7.4. Toz metalurjisi ile numune üretim yöntemleri 20
1.7.4.1. Geleneksel sinterleme 21
1.7.4.2. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS = Self-propagating High-temperature Synthesis) 22
2. KAYNAK ÖZETLERİ 24
3. MATERYAL VE YÖNTEM 37
3.1. Gözenekli Ti-Nb Numunelerinin Üretilmesinin Gerekçesi 37
3.2. Numunelerin Hazırlanması 37
3.3. Toz Karışımlarının Yüzdelik Oranlarının Hesaplanması 41
3.4. Gözenek Miktarını Belirleme 42
3.5. Optik Mikroskobu Görüntü Analizleri 43
3.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM-EDX=Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray) Görüntü Analizleri 44
3.7. X- Işını Kırınımı (XRD=X-Ray Diffraction) Görüntü Analizleri 44
3.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC=Differential Scanning Calorimetry) Analizleri 45
3.9. Basma Dayanımı Ölçümleri 45
3.10. Cerrahi Süreç 46
3.10.1. Etik kurul raporu 46
3.10.2. Cerrahi metod 46
3.10.3. Cerrahi yöntem 47
3.10.4. Operasyon sonrası yapılan uygulamalar 47
3.10.5. Histopatolojik inceleme 48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 49
4.1. Sentezlenen Numunelerde Gözenek Oluşumu ve Optik Görüntü Analizleri 49
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM- EDX= Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray) görüntü Analizleri 55
4.3. X-Işını Kırınımı (XRD=X-Ray Diffraction) Görüntü Analizleri 64

4.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC=Differential Scanning Calorimetry) Analizi 71
4.5. Basma Dayanım Ölçümleri 74
4.6. Histopatolojik İnceleme 76
4.6.1. Kontrol grubuna ait histopatolojik bulgular 76
4.6.2. A grubuna (Ti-5.4Nb) ait histopatolojik bulgular 78
4.6.3. B grubuna (Ti-18Nb) ait histopatolojik bulgular 80
4.6.4. Morfolojik inceleme 82
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 84
KAYNAKLAR 86
ÖZGEÇMİŞ 94
EK-1. Etik kurulu kararı 95

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 3.1. Bu çalışmada sentezlenen numunelerin üretim parametreleri 38
Çizelge 3.2. Ti ve Nb tozlarının özellikleri 40
Çizelge 3.3. Deneyde kullanılan numunelerin gözenek oranları 43
Çizelge 4.1. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 ºC sıcaklıkta ... 65
Çizelge 4.2. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen Ti-5.4Nb numunesine ait XRD sonuçları ve faz yapıları; (a) 1200 ℃, (b) 1300 ℃, (c) 1400 ℃ 68
Çizelge 4.3. Farklı basınçlarda briketlendikten sonra 1400 ºC sıcaklığında sinterlenen Ti-18Nb numunesine ait XRD sonuçları ve faz yapıları (a) 100 MPa, (b) 200 MPa 71

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Kemiklerde görülen kırık tipleri 4
Şekil 1.2. İmplant malzemesinin kemik ile etkileşimi 6
Şekil 1.3. Biyomalzemelerin sınıflandırılması 11
Şekil 1.4. Austenit-Martensit yapıların birim hücre görünümü 14
Şekil 1.5. Austenit ve martensit dönüşümünün mikroyapı mekanizması 14
Şekil 1.6. Şekil Hatırlama Mekanizmasının makro ve mikro yapı görünümleri 15
Şekil 1.7. (a) Tek yönlü şekil hatırlama olayı (b) İki yönlü şekil hatırlama olayı 16
Şekil 1.8. Şekil hatırlamalı alaşımların kullanım alanları 18
Şekil 1.9. Geleneksel sinterleme olayında tane boyutu 22
Şekil 3.1. Niobyum (Nb) ile Titanyumun (Ti) faz diyagramı 39
Şekil 3.2. Tozların Presleme İşlemi 40
Şekil 3.3. Sinterleme fırını ve argon gazı tüpü resmi 41
Şekil 3.4. Sinterlenen bir numune ve zımparalama görüntüsü 43
Şekil 3.5. Kesme cihazı ve SEM-EDX cihazı görüntüsü 44
Şekil 3.6. X-ışını kırınım ölçümü için kullanılan XRD cihazı. 45
Şekil 3.7. Basma testi cihazı ve tozlar için kullanılan kalıp görünümü 46
Şekil 3.8. İmplant malzemenin defekte yerleştirilme aşamaları 48
Şekil 4.1. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 ºC'de sinterlenen saf Ti numunesinin optik görüntüsü 50
Şekil 4.2. 100 MPa basınçla briketlendikten sonra (a) 1200 ºC, (b)1 300 ºC , (c) 1400 ºC sıcaklıklarında sinterlenen Ti-5.4Nb numunelere ait optik mikroskopu görüntüleri 52
Şekil 4.3. Farklı basınçlarında briketlendikten sonra 1400 ºC'de sinterlenen Ti-18Nb numunelerine ait optik mikroskopu görüntüleri (a) 100 MPa, (b) 200 MPa 54
Şekil 4.4. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1200 ºC sinterleme sıcaklığında üretilen Ti-5.4Nb numunesine ait SEM-EDX görüntüleri 56
Şekil 4.5. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1300 ºC sinterleme sıcaklığında üretilen Ti-5.4Nb numunesine ait SEM-EDX görüntüleri 58
Şekil 4.6. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 ºC sinterleme sıcaklığında üretilen Ti-5.4Nb numunesine ait SEM-EDX görüntüleri 59

Şekil 4.7. Farklı basınçlarda briketlendikten sonra 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen Ti-18Nb alaşımının SEM-EDX görüntü analizleri (a) 100 MPa, (b) 200 MPa 64
Şekil 4.8. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 ºC sıcaklıkta sinterlenen saf Ti numunesine ait XRD görüntüleri 65
Şekil 4.9. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen Ti-5.4Nb numunesine ait XRD görüntüsü; (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C 67
Şekil 4.10. Farklı basınçlarda briketlendikten sonra 1400 ºC sıcaklığında sinterlenen Ti-18Nb numunesine ait XRD görüntüleri (a) 100 MPa, (b) 200 MPa 70
Şekil 4.11. 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 °C'de sinterlenenen Ti-5.4Nb ve Ti-18Nb alaşımlarının ısıtma-soğutma eğrileri (a) ısıtma eğrileri, (b) soğutma eğrileri 73
Şekil 4.12. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 ºC sıcaklığında sinterlenen alaşımlarına ait basma testi sonuçları (a) Ti-5.4Nb, (b) Ti-18Nb 75
Şekil 4.13. Kontrol grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen Hematoksilen & Eosin boyama görüntüleri 77
Şekil 4.14. Kontrol grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen masson trichrome boyama görüntüleri 78
Şekil 4.15. A grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen hematoksilen & Eosin boyama görüntüleri 79
Şekil 4.16. A grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen masson trichrome boyama görüntüleri 80
Şekil 4.17. B grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen hematoksilen & Eosin boyama görüntüleri 81
Şekil 4.18. B grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen masson trichrome boyama görüntüleri 82
Şekil 4.19. Femoral bölgelerin morfolojik görüntüleri. Sırasıyla A; kontrol grubu, B; Ti-5.4Nb (A) grubu, C; Ti-18Nb (B) grubu 83

SİMGELER VE KISALTMALAR

A_f : Austenit bitiş sıcaklığı (Austenit finish)

A_s : Austenit başlama sıcaklığı (Austenit start)

α : Alfa fazı

α″ : Martensit faz

β : Beta fazı

DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry)

d : Yoğunluk

E : Elastik modülü

EDX : Enerji dağılımlı X-ışını (Energy Dispersive X-Ray)

HIP : Sıcak Izostatik Presleme

m : Kütle

M_f : Martensit bitiş sıcaklığı (Martenzit finish)

M_s : Martensit başlama sıcaklığı (Martenzit start)

MIM : Metal Enjeksiyon Kalıplama

N : Avagadro sayısı

Nb : Niobyum

Ni : Nikel

PE : Suni Elastiklik (Psuedo Elasticity)

PIM : Toz Enjeksiyon Kalıplama (Powder Injection Molding)

SEM : Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy)

SHS : Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi

SPS : Kıvılcım Plazma Sinterleme (Spark Plasma Sintering)

ŞHA : Şekil Hatırlamalı Alaşımlar

ŞHO : Şekil Hatırlama Olayı

TM : Toz metalurjisi

Ti : Titanyum

V : Hacim

XRD : X-ışını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

1. GİRİŞ

Yaşamımızın birçok alanında büyük katkısı olan "biyomalzeme" bilimi canlı varlıklar için gerekli olan implant malzeme talebini karşılamak amacıyla yoğun bir şekilde bu alanda çalışılmaktadır. Günümüzde hala kullanılan birçok implant malzemenin birçok hasta için iyi bir alternatif olduğu düşünülse de, uzun süreli kullanımlarda yarattığı etkinin memnuniyet verici olmadığı görülmektedir. Bunun başlıca sebepleri, üretilen implant malzeme ile kemik dokusu arasındaki mekaniksel özelliklerinin farklılık göstermesi ve implant malzeme ile bulunduğu vücut dokusu arasındaki uyumsuzluk gösterilmektedir (Gür ve Taşkın 2004, Ungan 2009).

Vücutta hasar gören dokunun işlevlerini kısmen veya tamamen yerine getirmek için kullanılan her türlü malzemelere "biyomalzeme" denilmektedir. Biyomalzemelerin çok değişken koşullarda hem vücutla hem de vücut sıvısıyla birlikte temas halinde olmaları nedeniyle bazı üstün özelliklere sahip olmaları gerekmektedir. Bu malzemelerde istenen en önemli özellikler; biyolojik açıdan uyumlu olması, zehirlenme etkisinin olmaması, kimyasal açıdan zararlı olmaması, yeterli mukavemete sahip olması, uygun ağırlık ve yoğunlukta olması, kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikler göstermesi, korozyon dayanımının yüksek olması, üretiminin kolay, ekonomik ve uygun tasarım gibi birçok özelliklere sahip olması gerekmektedir (Demirel 2012, Er 2008, Korsacılar 2012).

Vücut içerisinde veya dışında kullanılan metal içerikli bazı biyomalzemelerin bir diğer dikkat çekici özelliği de şekil hatırlamalı malzeme özelliği göstermeleridir. Şekil hatırlamalı alaşımların (ŞHA) dikkat çekici özellikleri 1930'lu yıllardan sonra popülerlik kazanmıştır. Buna rağmen, teknolojik alanda 1960'lı yıllarda yoğun bir şekilde kullanılmaya başlandığı görülmektedir. Şekil hatırlamalı alaşımlar aynı zamanda akıllı malzemelerin de bir alt grubudur. Şekil hatırlamalı alaşımlar yüksek biyouyumlu olmaları, iyi derecede korozyon dirençlerine sahip olması, akma gerilmelerinin fazla olması, mekaniksel özelliklerinin yüksek olması gibi özelliklerinden dolayı çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. ŞHA'lar medikal endüstri, havacılık endüstrisi ve otomotiv endüstrisi gibi alanlarda birleştirme özelliğinin yanında yay ve akıllı malzeme olarak kullanılmaktadır (Dikici 2010, Kaya ve vd. 2008, Toptaş ve Akkuş 2007).

Biyomalzeme olarak kullanılacak implant malzemelerde oldukça fazla sayıda üretim yöntemi bulunmaktadır. Ancak toz metalürjisi yöntemi kullanılarak uygun kalıplama tekniği ile çok az talaş meydana getirmesi nedeniyle istenen parça kolaylıkla

ve az bir maliyetle üretilebilmektedir. Teknoloji alanındaki hızlı gelişme sayesinde toz metalürjisinde birçok parça üretimi hızla artırmaktadır. Toz metalürjisi yöntemi kullanılarak, istenen bileşime sahip olan toz karışımları ilk aşama olarak uygun bir kalıp içerisinde belli basınçlarda preslenmektedir. Presleme basıncı ve bu basıncın uygulama şekline bağlı olarak parçanın yoğunluğunda farklılık oluşmaktadır. Bu işlem sayesinde elde edilecek parçanın mekaniksel ve fiziksel özellikleri de önemli ölçüde değişmektedir (Çavdar ve Atik 2011, Kaya 2008).

Bilim ve teknolojideki gelişmelere rağmen hala insan kemiğine yakın özelliklere sahip bir implant malzeme üretilememiştir. Üretilecek muhtemel bir implant malzemenin insan kemiğine yakın özellik göstermesi ancak yoğun bir emek ve çabanın ürünü olacaktır. Bu tez çalışmasında biyouyumlu titanyum ve niobyum gibi yüksek saflıkta metal tozları kullanılarak biyouyumlu Ti-5.4Nb ve Ti-18Nb alaşım numuneleri toz metalurjisi ile geleneksel sinterleme yöntemi kullanılarak argon gazı korumalı ortamda üretilecektir. Ardından, üretilen bu numunelerin mikroyapı karakterizasyonu, mekanik dayanımları ve biyouyumluluk özellikleri incelenecektir.

1.1. İmplant Malzemeler

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

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

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

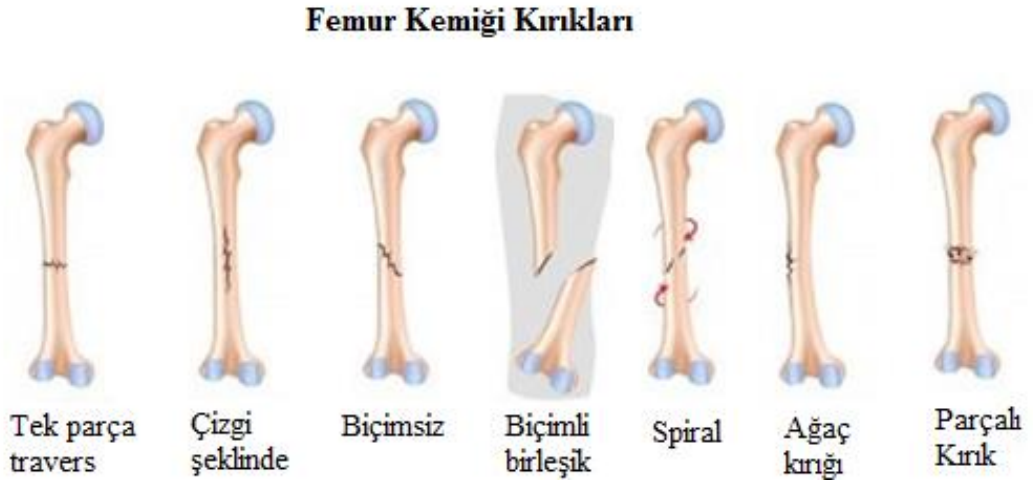
1.2. Kemiğin Temel Yapısı

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

Genel olarak hem kompakt hem de gözenekli kemik dokuları için iki farklı kemik oluşumu süreci bulunmaktadır. Canlı vücudun içerisindeki yoğun kemik oluşumu kıkırdak yapısı içerisinde bir iskelet modelinin ortaya çıkmasıyla başlar ve zamanla oluşan bu kemik doku kıkırdağın yerini almaktadır. Kıkırdaktaki osteoblast hücreleri kollajen ve mukopolisakarit yapıda bir dolgu maddesi salgılar. Oluşan bu madde içinde yerleşen ve depolanmış olan organik mineraller belli bir süre sonra kemik olarak adlandırılabilecek sert bir dokuyu oluşturacaktır. Zamanla zarar gören veya fonksiyonunu yitiren kıkırdak hücrelerinin yerini, kemikleşmenin yoğun olduğu bu bölgelerde

osteoblast kümeleri yer alacaktır. Kemikleşme süreci bu merkezi noktalardan dışa doğru ilerler. Femur kemiği içerisinde, gövde ile epifizlerin arasında kalan bölgede ince bir kıkırdak bandı kalıncaya kadar sürer ve kemiğin erişkin boya ulaştığı andan sonra kıkırdak kemik dokusu haline dönüşmektedir (Çağar 2009, Yalçın 2007).

Yaşayan tüm canlılar günlük yaşamlarında bazen bir takım zorlamalara ya da kazalara maruz kalmaktadırlar. Bunun sonuçları bazen çok ciddi sağlık problemleri meydana getirmektedir. Genel olarak bir canlı için içerden veya dışarıdan kaynaklanan zorlanmalar nedeniyle kemik dokusunda meydana gelen ayrılmaya ve kemiğin bütünlüğünün bozulmasına kırık denmektedir (Yalçın 2007). Şekil 1.1'de femur kemiği kırkları görülmektedir.



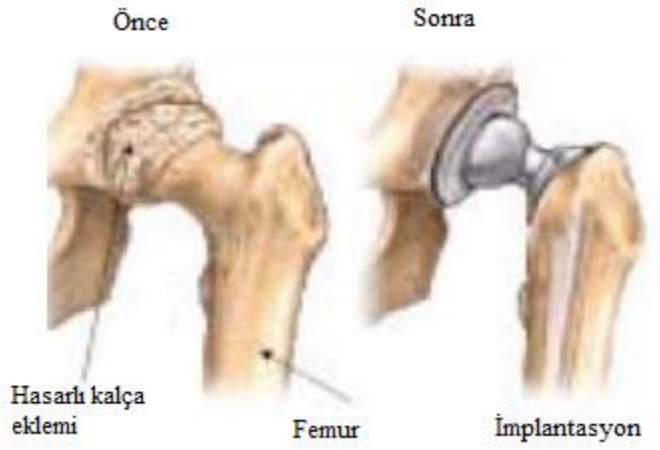
Şekil 1.1. Kemiklerde görülen kırık tipleri (http://www.hamilyon.com/ortopedik Erişim tarihi 05.11.2016)

Kırığın oluşmasında etkili olan sebeplerin neler olduğu, kırılan kemiğin yapısının ve meydana gelen kırığın karakterinin bilinmesi oldukça önemlidir. Çünkü tedavi şeklini ve hastanın yaşamını önemli derecede etkileyeceği için bu durumun bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Kemikte meydana gelen kırılma olayı, kemiğe veya kemiğin bulunduğu bölgeye etki eden doğrudan yapılan bir zorlanma ile olabildiği gibi, dolaylı bir zorlanmanın etkisiyle de olabilmektedir. Yapısal olarak bakıldığında kemik yapısı metalik biyomalzemelerden oldukça farklı özelliklere sahiptir. Kemiğin yüksek basma dayanımına sahip olması, organik, kollojen ve apatit kristallerinden oluşmuş kompozit bir yapıya sahip olması nedeniyle metalik biyomalzemelerden farklı özellikler göstermektedir. Kırılma olayı meydana gelmeden önce kemiğe uygulanan kuvvet ne kadar hızlı uygulanırsa kemikte buna karşı aynı orandaki enerjiyi ivedilikle absorbe

edecektir. Bu enerji miktarının bilinmesi hem kırık tipinin belirlenmesinde hem de kemiğin etraftaki yumuşak doku üzerinde meydana gelen hasarın miktarının belirlenmesinde oldukça önemlidir (Çağar 2009, Demirel 2012).

1.3. Biyouyumluluk

Biyomalzemeler, insan vücudunda bulunan canlı dokuların fonksiyonlarını yerine getirmek ve desteklemek amacıyla kullanılan sürekli ya da geçici olarak vücut içerisinde bulunan sıvılar ile temas halindeki yapay malzemelerdir. Bu amaca hizmet edecek yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun bir emek harcanmaktadır (Ungan 2009). Biyouyumluluk ise, malzemenin vücut sıvılarının kimyasal etkileşimi ve bu etkileşimin fizyolojik sonuçlarının vücut üzerindeki etkisinin bir ölçüsüdür. Bir malzemenin biyouyumlu olması, bulunduğu canlıda belli bir fizyolojik ortam tarafından olumsuz bir durum yaratmaması demektir. Biyouyumluluğu yapısal ve yüzeysel uyumluluk olmak üzere iki gruba ayırabiliriz. Yüzeysel uyumluluk, bir biyomalzemenin vücut dokularında fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uyumlu olması demektir. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının üzerinde meydan getirdiği mekanik davranışa gösterdiği tepkidir (Er 2008, Ungan 2009). Bu yaklaşımlara bakıldığında biyouyumluluğunun kesin ve tek bir tanımını yapmak oldukça zordur. Çünkü kullanılacak malzemenin vücudun hangi bölgesinde ve ne amaçla kullanılacağı bu tanımı farklı şekilde etkilemektedir. Vücut içinde akmakta olan kan ile temas edecek biyomalzeme ile kemik dokusu ile temas edecek malzemenin biyouyumluluk tanımları birbirinden çok farklı olabilmektedir. Biyomalzemeler yaşayan canlı parçaların içerisinde veya onlarla ilişki halinde olacak sistematik ve farmakolojik olarak reaksiyona girmeye en az yatkınlık gösteren malzemelerdir. Ortopedik amaçlı kullanılacak implant alaşımlarının biyouyumluluk özellikleri malzeme cinsine, malzemenin kimyasal kompozisyonuna ve kullanılan imalat yöntemi ile doğrudan ilgilidir. Bütün implant malzemelerde biyouyumluluğun yanı sıra, bir malzemenin elastiklik modülünün, tokluk değerinin, sertlik oranının, aşınma-yorulma dayanımının ve çekme dayanımı gibi mekaniksel özelliklerinin kemik dokusuyla uyumlu olması istenir (Demirel 2012, Korsacılar 2012). İmplant malzemesinin kemik ile etkileşimi Şekil 1.2'de gösterilmektedir.



Şekil 1.2. İmplant malzemesinin kemik ile etkileşimi (Yalçın 2007)

1.3.1. Biyouyumluluğu belirleyen bazı malzeme özellikleri

Bir malzemenin biyouyumlu olması için bir takım belirleyici özelliklerin olması gerekmektedir. Dokunun implant malzemeye vereceği tepkiyi belirleyen malzeme özellikleri genelde malzeme yüzeyi tarafından belirlenir. Bunlar; malzeme yüzeyinin enerjisi, elektriksel yükü, nem oranı, pürüzlülüğü ve kimyası şeklindedir. Oluşabilecek bir uyumsuzluk malzemenin yapısal bütünlüğünün zamanla bozulmasına ve çözünerek vücut sıvısı içerisinde dağılmasına neden olacaktır. Ancak kullanılan implant malzemenin zamanla çözünerek yerini yeni büyüyen dokuya bırakması isteniyorsa çözünme ile oluşan ürünlerin biyolojik fonksiyonlar açısından problem teşkil etmemesi gerekmektedir. Eğer ortaya çıkan ürünlerin yan dokulara veya kan tarafından taşınarak vücudun çeşitli noktalarındaki doku ve organları ile etkileşimi istem dışı reaksiyonlar meydana getiriyorsa ve canlı dokulara zarar veriyorsa, malzemenin çözünmesi istenmez. Burada kullanılacak implant malzemeler metal ise bu metallerden metal iyonları veya korozyon ürünleri yayılabilir. Polimerler malzemelerden ise küçük moleküller, parçacıklar, katı maddeler veya katalizörler yayılabilir. Bu malzemelerin hepsi vücuda yabancıdır ve mutlaka çeşitli etkileri olacaktır. Ayrıca biyomalzemelerin indirgenmesi, aşınması ve korozyonu sonucunda biyolojik uyumluluk derecesi ciddi şekilde etkilenmektedir (Er 2008, Tosun 2007).

1.3.2. Vücudun biyomalzemelere tepkisi

Canlı vücudunun biyomalzemelere göstermiş olduğu tepki sürecinde görev alan hücreler eritrosit, lökosit ve trombositlerdir. Eritrositler oksijenin taşınması işleminde

görev alırlar. Lökositler bağışıklık isteminde görev alırlar. Lökositlerin bir alt türü olan nötrofillerin görevi yabancı özellikteki maddeleri içine almak ve yok etmek temel amaç olduğundan koruyucu bir mekanizma oluştururlar. Lökositlerin bir diğer alt grubu ise lenfositlerdir. Bunlar da bağışıklık sisteminde önemli bir rol alırlar. Trombositler pıhtılaşma sürecinde rol oynayan kan elemanlar olarak bilinir. Monositler ise fagositoz olayında rol alan hücrelerdir. Bunlar kan dolaşımı esnasında dokuya geçtiğinde görünümünü değiştirerek makrofaj hücrelere dönüşür. Makrofajlar aktif olarak fagositoz olayını gerçekleştirirler. Makrofaj hücreleri fagositoz olayını yaptıktan sonra öteki hücrelerle birleşerek dev hücreler oluştururlar. Yabancı özellikteki hücrelerinin varlığı, fagositik sistemin yabancı cismi yok etmede yeterli etkiye sahip olmadığını gösterir. İnflamasyon miktarına bağlı olarak doku tahribatı meydana gelir ve normal dokunun yok olması, organların fonksiyonunu kaybetmesine ve nemli kemik dokusunun aşınması ile son bulabilir (Tosun 2007, Yalçın 2007).

1.3.3. Vücudun biyouyumluluk özellikleri

Kemik ve kıkırdaktan oluşan her canlı yaşamı boyunca sorunsuz bir şekilde vücut bütünlüğünü sağlama amacı içindedir. Oluşabilecek kemik kaybı ve yerine alternatif olarak kullanılacak bir malzeme hiçbir zaman kemiğin yerini tam anlamıyla dolduramayacaktır. Bir operasyonun zorunlu olduğu bir durumda, biyomalzeme vücuda yerleştirilirken dokuya zarar gelebilir ve bir iltihap oluşturabilir. Bu sürecin ardından yaranın iyileşme aşaması takip eder. Kullanılacak implant malzeme kısa bir süre içinde takılıp çıkarılırsa iyileşme süreci normal olarak gelişir. Fakat, implant malzeme vücutta uzun süre kalacak olursa vücudun tepkisi değişecektir. Vücutta yabancı bir malzeme bulunduğunda doku iyileşmesi daha fazla zaman alacaktır. Vücudun gösterdiği ilk tepki yabancı madde olarak gördüğü bu malzemeyi yok etmeye çalışmak olacaktır. Fagosit etkiler oluşur ve iltihap kronik bir durum sergileyecektir. Eğer implant malzeme fagositler tarafından fark edilebilir ve indirgenebilir bir malzeme değil ise reaksiyon iki farklı yoldan birini tercih edecektir. Her iki durumda, iyileşme sürecinde genel tepki malzemenin çevresinde fibröz bir dokunun oluşması olacaktır. Bu süreçte implant malzeme vücudun geri kalan kısmından ayrılır. Genel olarak şöyle bir yaygın inanış vardır. Fibröz kapsül ince olursa implant malzeme iyi biyouyumluluğa sahip olacaktır. Ender görülen bir diğer tepki ise iltihabın kronik şekilde devam etmesi sonucu dev

hücrelerin veya granüllerin oluşmasıdır. Bu tür durumlar malzeme biyouyumlu olmadığı zaman gerçekleşir ve konakçı doku o bölgeyi nötral bir duruma getirmeye çalışır. Vücudun malzemeye gösterdiği tepki ile ilgili bazı problemlerin oluşması her zaman muhtemeldir. Deriye yakın bir şekilde bulunan yere yerleştirilen malzemelerde tepki, malzemenin dış yüzeyinde fibröz katman oluşturup bu malzemeyi dışa doğru taşımak şeklinde olacaktır. Bu sebepten dolayı, vücudun kullanılan implant malzemeyi epidermis ve dermisin içinde tutması oldukça zordur. Derinin alt tarafına yerleştirilen implant malzemeler çevresinde fibröz bir katman oluşturur ve epidermis ile implant malzeme arasındaki tüm temas biter. Böylece derinin koruyucu etkisi ortadan kalkar ve dış ortamdan içerdeki dokulara doğru bir yol oluşur. Bu durum enfeksiyon oluşumunu kolaylaştırır. Fibröz kapsülünün oluşması genellikle porozlanmış malzemelerde pek gözlenmez. Eğer oyuklar yeteri kadar geniş ise yerel doku parçaları gözeneklerin içine doğru hızla büyüyecek ve kapsül oluşturmayacaktır (Demirel 2012, Er 2008, Tosun 2007)

1.3.4. İn vivo

Biyolojik uyumluluğun değerlendirilmesi için uygulanan in vivo testlerde kullanılan implant malzeme ile doku arasındaki ilişkinin canlı ortamda ya da yaşayan koşullarda incelenmesidir. İn vivo araştırmalarında üretilen implant malzemenin deney hayvanlarına verilmesi ile gerçekleştirilir. Araştırmalar için fare, sıçan, hamster, tavşan, gibi çeşitli deney hayvanları kullanılabilmektedir. Biyomalzeme çevresinden alınan doku örneklerinin morfolojik incelemesi, biyomalzemenin biyolojik uyumluluğu hakkında fikir verebilir. Titanyum hariç, ortopedi ve travmatolojide kullanılan tüm metaller için biyomalzeme çevresindeki kapsül kalınlığı ile bu kapsüldeki metal iyon konsantrasyonu arasında bir kolerasyon bulunmuştur (Demirel 2012, Er 2008).

1.3.5. İn vitro

Biyolojik uyumluluğun değerlendirilmesi için uygulanan in vitro testler bir test tüpü içinde, hücre kültürünün bulunduğu bir kap içinde ya da canlı organizmanın dışında yapılır. Bu testler materyalin bir bileşeninin bir hücre, enzim ya da diğer izole edilmiş biyolojik sistemlerle temas ettirilerek uygulanmasını gerektirir. Bu test metodu, arada herhangi bir bariyer olmaksızın kullanılan implant malzemenin hücre ile temas ettirilerek doğrudan uygulanabildiği gibi implant malzeme ile hücre arasında küçük bir bariyer

yerleştirilerek dolaylı bir şekilde de uygulanabilir. Bu tür in vitro testlerde implant malzeme ile temas ettirilen hücrelerin sayıca canlılık oranı, büyüme oranı, metabolik fonksiyonları ya da diğer hücresel fonksiyonları ölçülerek implant malzemenin etkisi saptanır. Biyomalzemelerin in vitro olarak sitotoksisitesini belirlemede en yaygın kullanılan biyolojik sistemler hücre kültürleridir. Bu amaçla çeşitli canlıların (insan, maymun, fare, tavşan gibi) çeşitli dokuları (böbrek, akciğer, tümör, amniyon zarları) önce parçalanarak tek tek hücrelere ayrılırlar. Bu hücreler çeşitli tuzlar, tampon maddeleri, aminoasitler, vitaminler, dana veya at serumu içeren besleyici sıvılarda süspanse ederek steril tüp veya şişelere koyulur. Bu hücre süspansiyonu 36 ºC'de bekletildiğinde hücreler kabın çeperine yapışarak ürerler. Üreme sonucunda oluşan yapıya hücre kültürü adı verilir (Demirel 2012, Er 2008).

1.4. Biyomalzemelerde Oluşabilecek Muhtemel Etkiler

İmplant malzeme olarak kullanılacak bir biyomalzemenin performansı birtakım parametrelere bağlıdır. Bu parametreler malzemeye ait mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikler ve malzeme üzerinde oluşan gerilimin yanında biyomalzemenin bulunduğu ortamın özelliklerine göre değişkenlik göstermektedir. İstenmeyen hasarların ortaya çıkma sebepleri ise hatalı tasarım, yanlış malzeme seçimi, üretimden kaynaklanan hatalar, montaj hataları, yetersiz kalite kontrol ve test işlemleri, biyomalzemenin yanlış kullanımı ve kullanım sırasında oluşan mekanik, kimyasal, termal ve diğer hasarlardır. Biyomalzemeden kaynaklanan nedenlere bağlı olarak konakçı canlıda oluşabilecek muhtemel etkiler 5 farklı gruba ayrılmaktadır (Tosun 2007, Yıldız 2009). Bunlar;

a. Korozyon etki
b. Biyotelere etki
c. Biyoinert etki
d. Biyoaktif etki
e. Toksik etki

1.4.1. Korozyon etki

Metal ve alaşımların çevresel etkilerin sonucu olarak malzemede kimyasal ve fiziksel çözünme sonucu meydana gelen bozunmaya korozyon denir. Korozyon olayında meydana gelen kimyasal tepkimelerin büyük bir çoğunluğu elektrokimyasal olduğundan, korozyon olayını metal alaşımların elektrokimyasal tepkimeler vererek aşınması şeklinde

olmaktadır. Korozyon süreci genel olarak metal malzemelerde meydana gelen dıştan içe doğru ilerleyen bir aşınma olayı olarak tanımlanmaktadır (Kahraman 2013).

1.4.2. Biyotelere etki

Biyomalzemenin kullanıldığı bölgede kısmen de olsa fibröz doku oluşumu meydana geliyorsa biyotolere etkiden bahsedilir. Günümüzde kullanılmakta olan malzemelerin birçoğu bu özellikteki biyomalzemelerdir (Tosun 2007).

1.4.3. Biyoinert etki

İmplant olarak kullanılacak bir biyomalzeme, uygulandığı kemik dokusuyla arasında fibröz bir doku olmadan birleşir. Biyomalzemeler büyük çoğunlukla uygulandıkları yerdeki dokuyu ve dokularda uygulanan implant malzemeyi etkileme çabasındadırlar. Bu şekildeki etkileşimlerin görülmediği materyal implant ilişkisine biyoinert etki denilmektedir (Ungan 2009).

1.4.4. Biyoaktif etki

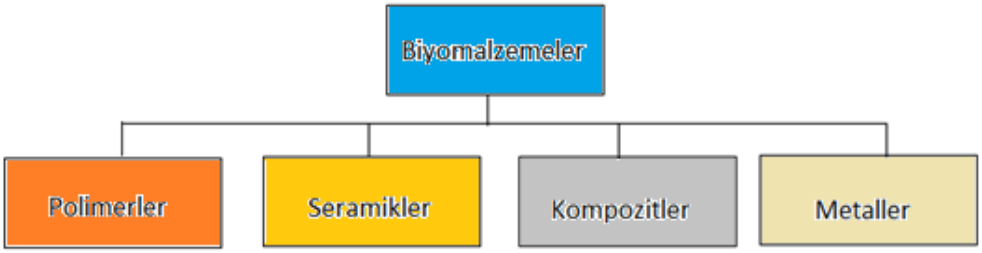
Bir biyomalzemenin uygulandığı dokuda benzer özellikteki hücrelerin oluşumunu aktive edebilmesi durumuna biyoaktif etki denmektedir (Kahraman 2013).

1.4.5. Toksik etki

Çeşitli alanlarda kullanılan materyaller birçok test işleminden geçmekte ve biyouyumluluğu onaylandıktan sonra kullanılmaktadır. Bu testlerden başarılı şekilde geçen malzemelerde alerjik ve kanserojenik etkileri görülmesi durumuna toksik etki denir. Günümüzde tam olarak ideal denilebilecek bir biyomalzemenin bulunmamaktadır (Demirel 2012, Tosun 2007).

1.5. Kemik Dokusu Yerine Kullanılan Biyomalzeme Türleri

Sert doku yerine kullanılan biyomalzemeler yapılarına göre dört farklı grupta toplanmaktadır. Bunlar;



Şekil 1.3. Biyomalzemelerin sınıflandırılması

1.5.1. Polimerler

Polimerler küçük ünitelerin tekrarlanması ile oluşan uzun zincirli yapılardır. Polimerler doğal ve sentetik olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilirler. Doğal Polimerler, biyolojik olarak üretilebilirler ve biyolojik uyumluluk bakımından doku için üstün özelliklere sahip olan malzemelerdir. Bu malzemeler; Proteinler, Polisakkaritler, Polinükleitler olarak sınıflandırılmaktadır. Sentetik Polimerler ise sentetik olarak üretilmiş olanlardır. Sentetik Polimerlerin hidrofilik (bir molekülün suya bağlanabilme özelliği) ve hidrofobik (bir molekülün sudan kaçınma özelliği) polimerler olmak üzere iki türünden bahsedilebilir. Bu malzemeler; Polimetilmetakiralit, Polietilen, Polipropilen, Teflon, Polivinilklorür, Polimetilsilikon, Polikarbonat, Poliüretan ve Naylon olarak sıralanmaktadır (Er 2008).

1.5.2. Seramikler

Genellikle kayaların dış etkiler altında parçalanması ile oluşan kil ve benzeri maddelerin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile meydana gelirler. Bileşiminde değişik türde silikatlar, alüminatlar ve bir miktar metal oksitler ile alkali ve toprak alkali bileşikler bulunan bir malzemedir. Seramik grubuna oksitler, nitritler, boridler, karbitler, silikatlar ve sülfidler girmektedir. Bazı seramiklerde iyonsal, kısmen kovalent bağ bulunabilir. Bazıları amorf, bazıları da kristal yapılıdırlar. Çok sert ve gevrektirler. Seramikler doku ile etkileşimlerine durumlarına göre biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur seramikler olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Biyoinert seramiklerin doku ile etkileşimleri mekanik bağ şeklindedir. Mekanik bağ biyoinert seramiğin dokuyu değiştirmeden doku ile bir arada bulunması anlamına gelmektedir. Biyoaktif seramikler kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile kimyasal bağ yaparak etkileşirler. Biyobozunur seramikler ise biyolojik olarak bozunarak zamanla doku ile yer değiştirir (Er 2008).

1.5.3. Kompozitler

Kompozitler birbirinden farklı iki veya daha fazla malzeme kullanılarak üretilen biyomalzemelerdir. Kompozitler üretilirken karışımı oluşturan malzemeler mevcut özelliklerini muhafaza ederler. Kompozitler üretilirken matrislerle güçlendirilirler. Kompozit malzemeler mekanik yapıyı iyileştirmek amacıyla mühendislik çalışmalarında yaygın olarak kullanılırlar. Bunlardan cam fiber ve karbon fiber en yaygın olarak kullanılan kompozitlerdir (Ungan 2009, Yıldız 2009).

1.5.4. Metaller

Metalik biyomalzemeler en çok kullanım alanı olan biyomalzemelerdir. Vidalar, teller ve kalça protezleri gibi birçok malzemeler metallerden yapılır. Metaller güçlü bir dayanıma sahip olduklarından ve kırılmadan önce plastik deformasyon sergilediklerinden dolayı biyomalzeme olarak çok kullanılırlar. Bu özellikleri nedeniyle metaller ortopedik uygulamalarda geniş bir kullanım yeri bulmuştur. Metaller, kas iskelet sisteminin biyomekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzemelerdir. Metaller, belirli sınırlarda ağır, uzun süreli, değişken ve ani yüklenmelere karşı özelliklerini kaybetmeden dayanabilmeleri en çok tercih nedenleri arasındadır. Tıp alanında oldukça geniş bir kullanım alanı bulan metalik biyomalzemeler şekillendirilmeleri ve üretilmelerindeki güçlüğe rağmen sert dokuları ve yüksek dayanımları nedeniyle kemik yerine kullanımları oldukça yaygındır (Çağar 2009, Demirel 2009, Er 2008, Ungan 2009).

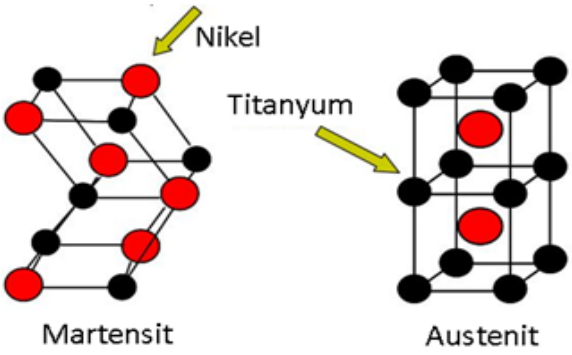
En yaygın olarak kullanılan saf ya da alaşım halindeki biyometaller; Co, Ti, V, Al, Cr, W, Mo ve Ni'in farklı kombinasyonundan oluşan alaşımlar ile saf titanyum ve paslanmaz çelik olarak sınıflandırılmaktadır. Metallerin saf haldeki kullanımı alaşımlara nazaran çok tercih edilmemektedir. Bir metalin tek başına sağlayamadığı bazı özellikler, diğerlerinin katkısıyla oluşturulabileceğinden metallerin alaşım olarak kullanımı tercih edilir. Buna rağmen, istenilen özelliklerin tümü üretilen tek bir alaşımda her zaman bulunmayabilir. Ticari olarak kullanılan metalik malzemelerin pek çoğu alaşım halindedir. Günümüzde yaygın olarak başlıca üç metal grubu ve bunların değişik türevleri ortopedi ameliyatlarında fabrikasyon protez malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunlar paslanmaz çelikler, kobalt-krom esaslı alaşımlar ve titanyum esaslı alaşımlardır (Er 2008, Kahraman 2013).

1.6. Biyouyumlu Şekil Hatırlamalı Alaşımlar

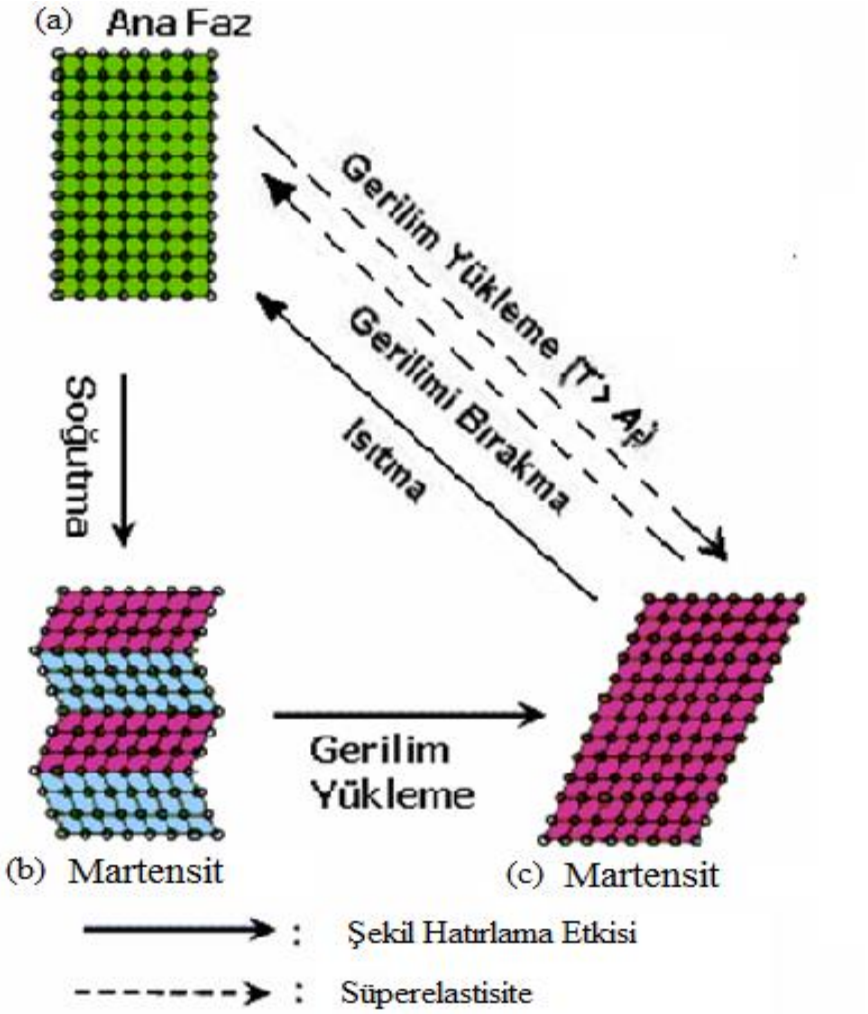
Şekil hatırlamalı alaşımlar (ŞHA) deforme edilmeden önceki şekline veya boyutuna geri dönebilme yeteneğine sahip metalik malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Şekil hatırlamalı alaşımların tümü ısıl değişimlere karşı oldukça duyarlıdır. Kritik dönüşüm sıcaklıklarının üst ve alt değerlerinde iki farklı kristal yapıya sahip olma özellikleri vardır. Düşük sıcaklıklarda kolaylıkla deforme edilmiş akıllı malzemeler yüksek sıcaklıklarda tekrar eski şekillerine dönebilmektedirler. Şekil hatırlamalı alaşım olarak en çok kullanılan nikel-titanyum (Ni-Ti) alaşımları ve bakır (Cu) esaslı alaşımlardır. Çünkü bu alaşımlar şekil değişimi esnasında önemli büyüklükte kuvvet üretebilmektedirler. Günümüzde NiTi esaslı şekil hatırlamalı alaşımlar, tıp dünyasında damar tıkanıklığının açılması için stent ve çarpık dişlerin düzeltilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.6.1. Şekil hatırlama olayının mekanizması

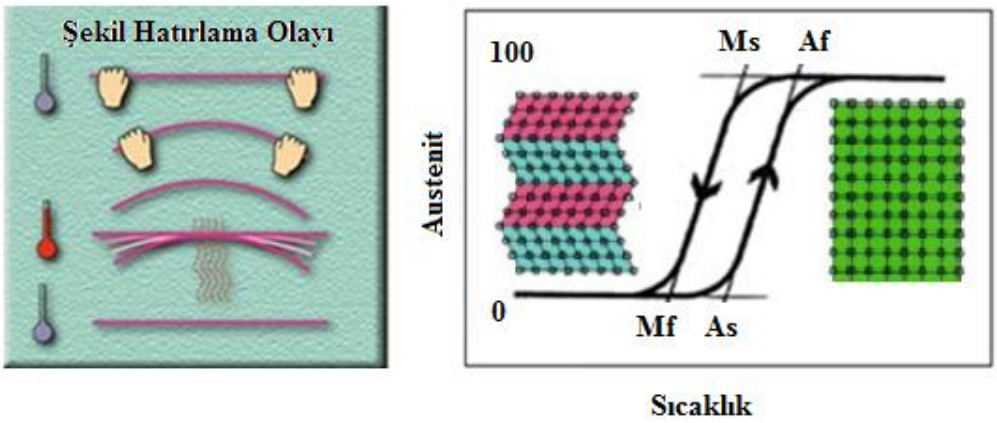
Alaşımlardaki şekil hatırlama etkisi, alaşımların izotermal türü termoelastik martensitik dönüşüm özelliği göstermelerinden ve deformasyonun kayma ile değil, ikizlenme ile oluşmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 1.4'te mikro mekanizması, Şekil 1.5'te makro yapı değişimi, Şekil 1.6'da ise austenit-martensit dönüşümün birim hücre türünden değişimi şematik olarak gösterilmektedir. Düzenli ana austenit fazı M_s sıcaklığının aşağısına kadar soğutulduğu zaman martensit faz oluşur. Bu durumda, dönüşüme ikizlenme ve benzeri deformasyonlar eşlik etmelerinden dolayı makro şekil değişimi olmaz. Martensit M_f sıcaklığının aşağısında bir dış gerilmeye uğradığı zaman ikizlenme sınırları hareket eder ve kaybolur. Deforme edilmiş martensit, ısıtıldığı zaman martensitten ana austenit faza ters dönüşüm gerçekleşir ve böylece ana orijinal şekil tekrar elde edilir (Kaya ve vd. 2016, Toptaş ve Akkuş 2007).



Şekil 1.4. Austenit-Martensit yapıların birim hücre görünümü (Kaya 2008)



Şekil 1.5. Austenit ve martensit dönüşümünün mikroyapı mekanizması (Toptaş ve Akkuş 2007)



Şekil 1.6. Şekil Hatırlama Mekanizmasının makro ve mikro yapı görünümleri (Kaya ve vd. 2016)

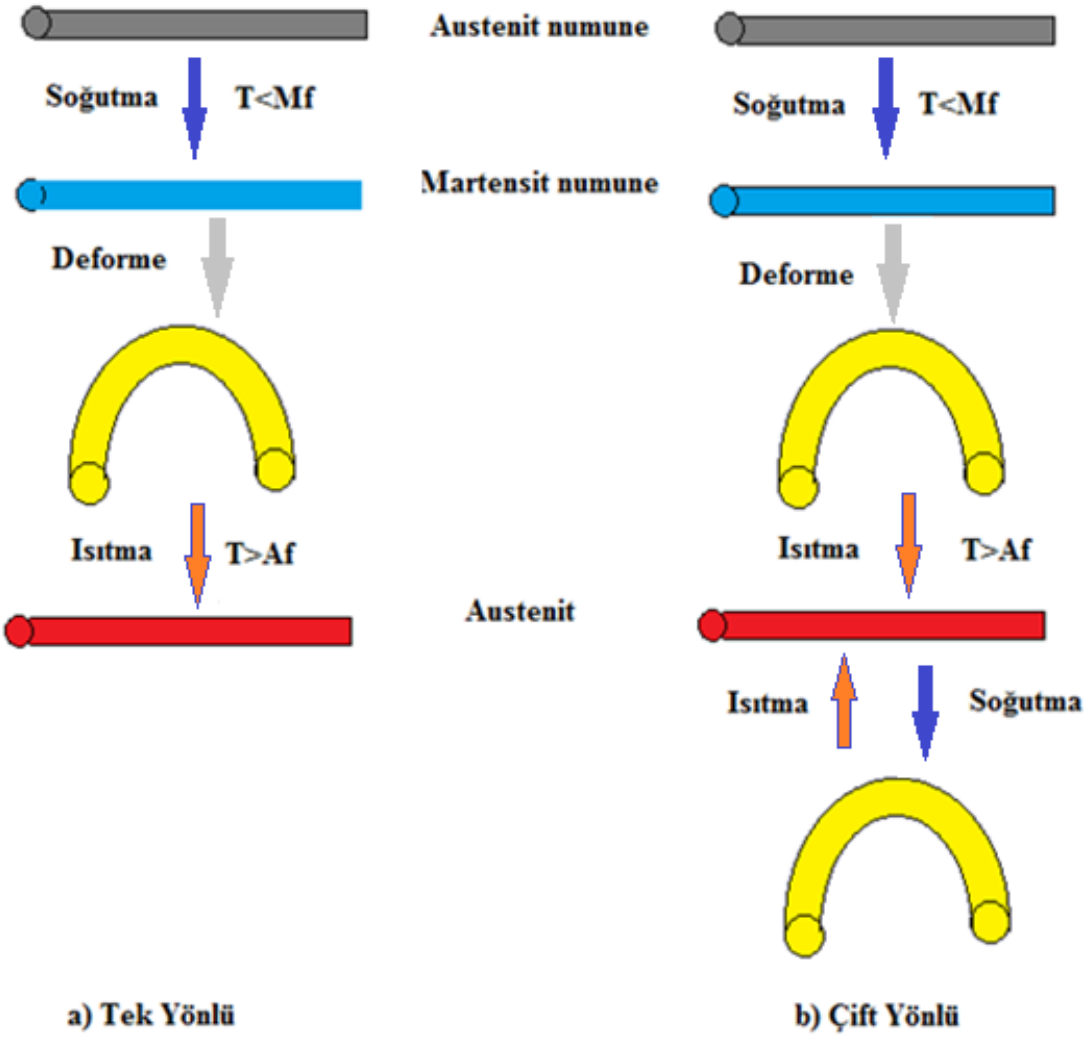
1.6.2. Şekil hatırlamalı alaşım türleri

Şekil hatırlamalı alaşımların birçok dikkat çekici özelliği bulunmaktadır. Şekil hatırlamalı alaşımlar genel olarak 3 ayrı kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar;

a. Tek Yönlü Şekil Hatırlamalı Alaşımlar
b. Çift Yönlü Şekil Hatırlamalı Alaşımlar
c. Suni Elastiklik

Şekil 1.7'de gösterildiği gibi bazı şekil hatırlamalı alaşımlar, martensit fazda ($T<M_f$ sıcaklığında) deformasyona uğratıldıkları zaman şekilleri değişir ve deforme amacıyla uygulanan zorun kaldırılması sonucu numune kendi orijinal şekline geri dönmez. Isıtma sonucu kritik bir sıcaklığın ($T>A_f$) üzerinde zor kalkarak numune orijinal şekline geri döner. Sıcaklık tekrar düşürüldüğünde, numune deforme edilmiş şeklini tekrar kazanamaz. Alaşımların bu tür özelliklerine tek yönlü şekil hatırlama olayı denir. Tek yönlü şekil hatırlama olayı NiTi, TiNb, NiAl, CuZn, CuZnSi, CuZnSn, FePt ve FeMnC gibi birçok alaşımda görülmektedir (Aydoğmuş 2010, Bedeloğlu 2011).

Bazı alaşımlarda ise sadece sıcaklığın fonksiyonu olarak ısıtma ve soğutma ile şeklini değiştirebilen çift yönlü şekil hatırlama olayı görünür. Numune martensit fazda deforme edildiği zaman tek yönlü şekil hatırlamada olduğu gibi şekli değişir. Numune ısıtıldığı zaman austenit faza geçer ve orijinal şeklini alır. Eğer numune tekrar soğutulursa yapı martensit faza geçer ve numune tekrar deforme edilmiş eski şeklini alır. ŞHA'ın bu tür özelliğine ise çift yönlü şekil hatırlama olayı denir (Kaya ve vd. 2016).



Şekil 1.7. (a) Tek yönlü şekil hatırlama olayı (b) İki yönlü şekil hatırlama olayı

Çift-yönlü şekil hatırla olayı (ŞHO) iki farklı termomekanik eğitimle elde edilir. Birinci eğitimde, numuneler M_f sıcaklığı aşağısında soğutulur ve istenen şekilde bükülür. Sonra A_f üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılır ve austenit şeklini alması için serbest bırakılır. Bu işlem 20-30 defa tekrarlanır. Böylece numune eğitilmiş olur. Bundan sonra numune M_f sıcaklığı altına soğutmayla programlanmış şeklini alır ve A_f sıcaklığı üzerinde ısıtmayla eski şeklini alır. İkinci eğitimde ise numune gerilim etkili martensitin tercihli varyantlarını üretmek için tam M_s sıcaklığı üzerinde deforme edilir. Sonra A_f sıcaklığı üzerinde ısıtmayla numune orijinal şeklini alır. Bu işlem yine 20-30 defa tekrarlanır. Eğitim aynı zamanda dönüşüm sıcaklığında, histerize genişliğinde değişmeye ve makroskobik dönüşüm zorlanmasında azalmaya neden olur. Eğitim için optimal şartları belirlemek zordur. Çünkü eğitim çevriminin sayısı yetersiz ise iki yönlü "kararsız" ŞHO

oluşur. Aşırı eğitim, eğitimin verimini azaltan istenmeyen etkiler oluşturur (Bedeloğlu 2011, Kaya 2008).

Süperelastiklik özelliği A_f sıcaklığının üzerinde gerçekleşir. Martensitik dönüşümün uygulanan gerilmeyle meydana gelmesi ve tersi bir dönüşümle tekrar eski haline dönmesi olayıdır. ŞHA martensit dönüşümlere bağlı olarak süperelastiklik veya suni elastiklik özellikleri de sergilerler. Belirli bir yüksek sıcaklıkta (austenit fazda) ŞHA'lar, dışarıdan uygulanan bir yükle alışılmışın dışında geniş bir deformasyon sergileyebilirler. Deformasyonun bu geniş miktarı yük boşaltıldıktan sonra elastik olarak tamamen ortadan kalkabilir. Süperelastik denilen bu olay yükleme-boşaltma (loading-unloading) işlemleri sırasında austenit-martensit ve martensit-austenit ters dönüşümleri ile gerçekleşir. ŞHA'lar, süperelastik deformasyon davranışı özelliğinden faydalanılarak birçok alanda akıllı (smart) ve fonksiyonel yapılar geliştirmek için kullanılmaktadır. Özellikle, süperelastik Ni-Ti damarlar, kan damarlarını takviyesi gibi biyomedikal mühendislik alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Aydoğmuş 2010, Dikici 2010, Kaya 2008).

1.6.3. Şekil hatırlamalı alaşımların uygulama ve kullanım alanları

Süperelastiklik davranış gösteren malzemeler ile şekil hatırlamalı malzemeler günümüzde pratik ve ileri düzey birçok uygulamada yaygın olarak tercih edilmektedirler. Bu malzemeler, makine-teçhizat ve yapı malzemeleri, medikal aygıtlar gibi birçok endüstriyel ve tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca elektronik aygıtlar, uzay araçları gibi ileri düzey uygulamalarda ve süperelastik gözlük çerçeveleri, telefon antenleri gibi günlük hayatı kolaylaştıran birçok alet ve gereç yapımında da kullanılmaktadır. Son zamanlarda robotik alanında yapılan birçok uygulamalar da yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bu alaşımlar içerisinde, Nitinol alaşımı yüksek biyouyumluluk ve süperelastiklik davranış göstermesi sebebiyle bir tıbbi gereç olan kalp stentlerinde kullanılmaktadır. Dönüşüm sıcaklıkları genelde 30 ºC civarında olan bu stentler vücut içerisinde A_f sıcaklığının üzerinde süperelastik bir davranış gösterirler. Damar içindeki bu esnek davranışı ve operasyon sırasındaki kolaylığı nedeniyle sıkça tercih edilmektedir. Ayrıca kataterler ve çeşitli operasyonlarda kullanılan yönlendirici kablolar için malzemeler sıkça kullanılmaktadır Şekil hatırlamalı alaşımlar 2000'li yıllarda insan vücudunda damar tıkanıklığını açmak için stent olarak kullanılması ile tıp

sektöründe büyük bir çığır açmıştır. ŞHA'ların yaygın olarak kullanıldıkları bazı yerler Şekil 1.8'de resimlerde gösterilmektedir (Kaya 2008, Yalçın 2012).



Şekil 1.8. Şekil hatırlamalı alaşımların kullanım alanları (Bedeloğlu 2011, Kaya 2008)

1.7. Toz Metalurjisi

Toz metalurjisi, farklı boyut ve şekillere sahip metal tozlarının, sağlam, hassas ve yüksek performanslı parçalara dönüştürülmesi aşamalarını kapsayan oldukça geniş kapsamlı bir malzeme üretim yöntemidir. Bu işlem sırasında; karıştırılmış veya ön ısıtma ile alaşım haline getirilen tozlar bir kalıba doldurulur ve belirli bir presleme basıncı uygulanarak istenen şekilde preslenir. Daha sonra elde edilen bu ham numuneler atmosfer kontrollü bir fırında sinterleme yolu ile preslenmiş olan bu metal tozların ısıl bağlanması

sağlanır. Toz metalurjisi yöntemiyle alaşımın kimyasal bileşiminin kontrol edilebilmesinin yanı sıra daha sonraki talaşlı işlem kademelerini büyük ölçüde ortadan kaldıracak şekilde üretilebilmektedir. Ayrıca, kontrol edilebilir gözenekli yapıya sahip parçalar da toz metalurjisi yöntemiyle seri olarak üretilebilir (Dikici 2010, Kaya 2008).

1.7.1. Toz metalurjisinin avantajları

Toz metalürjisi (TM) teknolojisi küçük, karmaşık yapılı ve boyutsal hassasiyeti yüksek parçaların seri imalatına uygun olmasından dolayı yoğun bir şekilde birçok alanda kullanılmaktadır. Bazı metallerin ergime sıcaklığının oldukça yüksek olması ve bu sıcaklıklara ulaşmanın yarattığı zorluk nedeniyle malzemeye ait bazı özelliklerin ancak TM ile sağlanabilmesi kaçınılmaz olmuştur. Süper alaşım ve sert metaller gibi önemli bazı malzemelerin bu yöntem ile üretilmesi ancak toz metalurjisi ile olmaktadır. Çok sayıda malzeme üretim yöntemi olmasına rağmen söz konusu bu yöntem uygulanabilirliği, boyut kontrolü ve şekil karmaşıklığı TM yönteminin göstermiş olduğu üstün özelliklerden sadece birkaç tanesidir (Çavdar 2011, Kaya 2008).

1.7.2. Toz metalurjisinin uygulama alanları

Toz Metalurjisinin kullanım alanları oldukça geniş bir alana yayılmaktadır. Bunlarda bir kaçı; tungsten lamba teli, diş dolgu malzemesi, kendinden yağlamalı yataklar, otomotivde güç aktarma dişlileri, zırh delici mermilerin üretimi, elektrik kontakları ve fırçaları, mıknatıslar, nükleer güç yakıt elemanlarının üretimi, ortopedik protezler, iş makinesi parçalarının imalat, yüksek sıcaklık filtreleri, şarj edilebilir piller ve jet motoru parçalarının üretimi, TM'nin başlıca kullanım alanlarından sadece bir kaçıdır. Bunların yanında günümüzde toz metalürjisi ile boyalar, patlayıcılar, kaynak elektrotları, roket yakıtları, mürekkepler, sert lehim bileşikleri ve katalizörlerde de kullanılmaktadır. TM'nin kullanım alanlarından en önemli olanı da medikal ve savunma sanayisidir. Ateş sanatı olarak bilinen piroteknik uygulamalar savunma sanayisi için son derece büyük bir öneme sahiptir. Piroteknik reaksiyonlar yüksek sıcaklık değerlerinde oluşturduklarından aydınlatmaya yol açarlar. Ayrıca, pirotekniker havai fişekler, işaret fişeği ve flaş tozu olarak kullanılırlar. Genellikle demir parçalarının üretiminde kullanılan TM yöntemi otomotiv endüstrisinde de yine geniş bir kullanım alanına sahiptir. Son yıllarda düşük yoğunlukta hafif parçalara ihtiyaç duyulduğu otomotiv endüstrisinde toz

metalürjisi yöntemini sıklıkla kullanmaktadır (Kaya 2008, Somunkıran 1999, Yalçın 2007).

1.7.3. Metal toz üretim yöntemleri

Toz Metalurjisi ile üretilen malzemelerin ana hammaddesi metal tozlardır. Üretimi planlanan karmaşık şekilli ve bir görevi yerine getirecek olan parçaların istenilen özelliklerde ve mukavemette üretilebilmesi için istenen niteliklere uygun özellikte tozlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bir metal tozun hangi yöntemle ve ne şekilde üretildiğinin bilinmesi, o tozun tane boyutunu, boyut dağılımını ve saflık derecesi hakkında kullanıcıya ön bilgi verebilir. Metal tozu üretilecek olan malzemenin ergime sıcaklığı, gevrek veya tok oluşu, bileşik veya saf halde olması gibi önemli birçok faktör göz önünde bulundurularak toz üretim tekniğinin belirlenmesi gerekmektedir (Kurt 2004, Somunkıran 1999).

Metal tozlarının üretiminde kullanılan metodlar, bu tozların birçok özelliğini ön plana çıkmasına neden olabilmektedir. Metal tozlarının geometrik şekli üretim yöntemine bağlı olarak farklı olmaktadır. Tozun yüzeysel özellikleri de üretim yöntemine göre farklılık gösterebilmektedir. Metal malzemelerin büyük çoğunluğu her metalin kendisine has özelliklerine uygun bir teknik kullanılarak toz haline getirilmektedir Toz üretim teknikleri farklılık göstermekle birlikte, ticari olarak şu teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır (Alsaran 2004, Somunkıran 1999).

a. Mekanik Üretim Teknikleri
b. Elektroliz Üretim Teknikleri
c. Kimyasal Üretim Teknikleri
d. Atomizasyon Teknikleri

1.7.4. Toz metalurjisi ile numune üretim yöntemleri

Uygun karşım oranlarına sahip metal tozlarının bir karıştırıcı ile karıştırılması ve ardından bir kalıp içerisine preslenmesi esasına dayanır. Bu numuneler daha sonra uygun argon gazı korumalı ortamında ve istenen sıcaklıkta sinterlenerek metal alaşımlar elde edilir. Toz metalürjisi yöntemi kullanılarak elde edilecek numunelerin en önemli safhalarından bir tanesi sinterleme işlemidir. Sinterleme işlemi, ergime sıcaklığının altında ve genellikle malzemenin oksitlenebilme ihtimalinden dolayı koruyucu argon gazı ortamında gerçekleştirilir. Sinterleme işleminde, ısıtılmış numunenin korozyondan

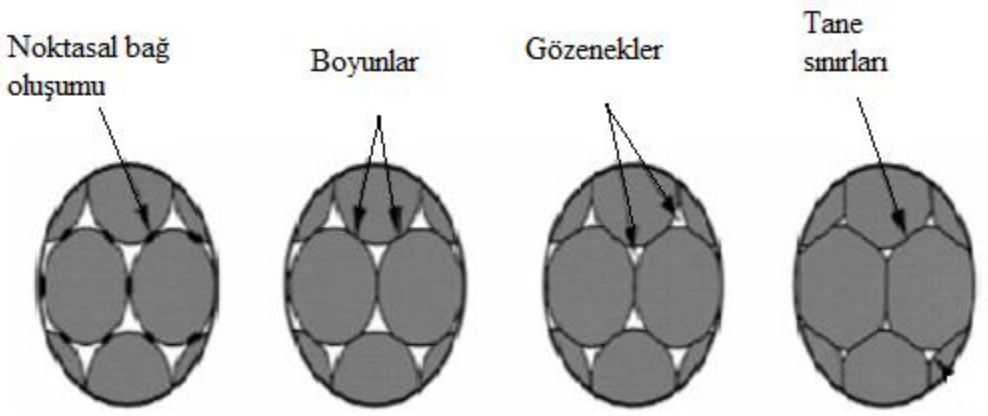
korunması amacıyla atmosferle ilgisi kesilmiş fırın içerisinde bazı yağlayıcılardan temizlenmesi için kimi zaman ön ısıtmaya tabi tutulur. Oksit indirgenme işleminin ardından fırının sıcak bölgesinde sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra fırından çıkan sinterlenmiş parça soğumaya bırakılır. Sinterleme işlemi kimi zaman istenen malzemenin özelliklerine göre geleneksel yöntemlerde kullanılmaktadır. Sinterleme işlemi, ısınan metal parçacıkların birbirine bağlanmasını sağlayarak önemli ölçüde mukavemet artışına ve özelliklerin değişimine sebep olan bir ısıtma işlemidir. Sinterleme konusu, toz metalurjisinin en karmaşık ve en kapsamlı konusudur. Sinterleme işlemi aynı zamanda, ham numuneyi yüksek performaslı parçalara dönüştürdüğünden dolayı toz metalürjisinde uygulanan en önemli tekniklerinden bir tanesidir. Sinterleme sırasında polimer ve yağlayıcıların yakılması, parçacıklar arası bağlama, boyut değişimi ve mikro yapıda önemli miktarda farklılaşma meydana gelir. Sinterleme süresince, birbirine temas eden metal parçacıklar yüksek sıcaklıklarda birbirine daha kuvvetli şekilde bağlanmasını sağlar. Bu bağlanma olayında, ergime sıcaklıklığının altında çoğu zaman katı halde atom hareketleriyle gerçekleşebilir. Bazen de, sıvı faz oluşumu ile birlikte gerçekleşebilir. Bağlanma olayında kimi zaman, temas eden parçacıklar arasında boyun oluşmasıyla sonuçlanabilir Toz metalurjisi ile numune üretim yöntemleri; kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), metal enjeksiyon kalıplama (MIM), sıcak ızostatik presleme (HIP) ve kıvılcım plazma sinterleme (SPS) gibi birçok yöntem vardır (Çavdar ve Atik 2011, Dikici 2010, Kaya ve vd. 2010b, Koç 2006).

1.7.4.1. Geleneksel sinterleme

Geleneksel sinterleme yöntemi metal tozlarının bir kalıp içinde preslenmesi ve daha sonra erime noktasına yakın sıcaklıklara kadar ısıtılarak yapılan bir işlemdir. Yüksek sıcaklıklarda metal tozları sert bir kompakt oluşturmak için argon gazı korumalı fırın içerisinde istenen özelliklerin durumuna göre yeterince tutulur. Geleneksel sinterleme işlemi sırasında gözeneklilik kontrol etmek ve gözenek oranını ayarlamak mümkün olmaktadır (Aydoğmuş 2010, Penrod 2003).

Metalik parçacıkların mukavemetini arttırmak için ve tozların arasında oluşturulan bağı güçlendirmek için ısıl işlemi uygulanır. Bu işlem kullanılan metalin erime sıcaklığının % 70-90 aralığında yapılır. Sinterleme işlemi esnasında gözenek boyutu karıştırılan tozların özelliklerine göre değişkenlik göstermekle birlikte çoğunlukla

azaldığından büzülme meydana gelir ve gözenek oranı azalır (Kaya 2008). Şekil 1.9'da geleneksel sinterleme olayında tane boyutunun değişimi görülmektedir.



Şekil 1.9. Geleneksel sinterleme olayında tane boyutu (http://akgunalsaran.com/doc/07 toz-metalurjisi-4127.pdf. erişim tarihi 20.11.2016)

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

Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS) işlemi, Ni-Ti intermetalik bileşikler gibi birçok intermetaliği ve seramikleri sentezlemek amacıyla kullanılan bir üretim yöntemidir. Klasik işlemler ile karşılaştırıldığında SHS işlemi; zaman ve enerji bakımından daha kolay bir işlem olmasında dolayı diğer üretim yöntemlerinden daha avantajlıdır. SHS ile yapılan sinterleme işlemi esnasında, sinterleme sıcaklığının yüksek seçildiği sıcaklıklarda, döküm yöntemindekine benzer anisotropik değişiklikler olabilir. Bu yüzden boşluk miktarını arttırmak için yapılan sinterleme işlemi kontrollü ve düşük sıcaklıklarda yapılmalıdır. Aksi takdirde boyutsal değişiklikler ortaya çıkabilir. Nitinol esaslı şekil hafızalı akıllı malzemelerin biyomedikal alanlardaki kullanımları boşluklu bir yapı eldesini gerekli kılmasına rağmen, boşluklu Nitinol alaşımını üretmedeki zorluklar araştırmaları sınırlamaktadır. Bu yüzden boşluklu Nitinol alaşımı üretme çalışmaları büyük ilgi çekmektedir. Ayrıca alaşımda ateşleme sonrası oluşturulacak kanal yönünün de özellikle ortopedik cerrahi uygulamalardaki önemi de araştırma konusu olmaktadır. Bu yöntem ile oluşan gözenekli yapı içinde dokunun vücut akışkanıyla birlikte taşınımı sağlanmaktadır. Böylece yumuşak veya sert dokuların implant malzeme içerisinden doku akışı gerçekleştirilmektedir (Aydoğmuş 2010, Er 2008, Kaya 2008, Somunkıran 1999, Tosun 2007).

Gözenekli Ni-Ti ŞHA'ın üretim sürecinde SHS yöntemi geleneksel toz metalürji yöntemleri ile kıyaslandığında çok avantajlı olmasına rağmen istenen her alaşımın bu yöntem ile üretimi kimi zaman mümkün olmamaktadır. SHS yönteminde sistemi kurmak daha kolay ve çok fazla masraf gerektirmez. Bu işlem süresince hızlı ekzotermik reaksiyondan dolayı üretim çok daha kısa zaman zarfında meydana gelmektedir. SHS işleminin en dikkat çekici özelliği numune tutuşturularak yanma dalgası oluşturulur. Oluşturulan bu dalga numune boyunca ilerlerken numune içerisinde hapsolmuş olan uçucu kirlilikleri de dışarı atacaktır. Tutuşturma sonrası elde edilen ürünün ve reaksiyonun yüksek termal iletkenliğinden dolayı reaksiyon elde edilen numunenin birçok özelliğinin değişmesinde önemli bir rol oynar (Aydoğmuş 2010, Kaya ve vd. 2008, Somunkıran 1999).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

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

Kim ve arkadaşları (2004); "Ti-Nb alaşımlarının mekanik özellikleri ve şekil hatırlama davranışı" isimli makalede, Ti-(20-29)Nb alaşımını farklı kütle oranlarında hazırladıktan sonra ark ergitme metodu ile ürettiler. Üretilen ham kütükler %95 kalınlığına kadar soğuk olarak haddelendi ve daha sonra 900 ºC sıcaklığında çözelti işlemine bir saat süre ile tabi tutuldu. Martensit dönüşüm sıcaklığı Nb içerik miktarının kütlece %1 kadar artışı ile sıcaklık yaklaşık 43 ºC kadar azaldı. Şekil hatırlama etkisi ve süper elastiklik davranışı, oda sıcaklığında Ti-(22-25)Nb ve Ti-(22.5-27)Nb alaşımlarını için gözlendi. Ti-Nb alaşımları ile Ti-Ni şekil hatırlamalı alaşımları kıyaslandığında martensit dönüşümün entalpi değeri M_s ve M_f sıcaklıkları arasında büyük bir fark gözlendi. Maximum birim şekil değişimi %3 kadar, oda sıcaklığında çözelti işlemine tabi tutulan Ti-(25-27)Nb alaşımı için başarılı bir şekilde elde ettiler.

Wang ve arkadaşları (2006); "Ti-Nb alaşımının korozyon direnci, mekanik özellikleri ve faz oluşumu" isimli makalede, farklı kütle oranlarında tartarak hazırlanan Ti-35Nb ve Ti-52Nb alaşımını argon korumalı ortamda, ark ergitme metodu kullanılarak hazırladılar. Üretilen ham kütüklerin homojenliği sağlamak için beş defa tekrar tekrar eritildi ve soğutuldu. Ham kütükler 800 ºC de 1,3 mm kalınlığındaki tabaka içinde sıcak haddeleme ile elde edildi. Ti-Nb alaşımının faz bileşimleri XRD cihazı kullanılarak araştırıldı. Sonuçlar gösterdi ki, oda sıcaklığında Ti-52Nb alaşımında sadece β fazı ve Ti-35Nb alaşımında β+α″ fazı olduğu ortaya çıktı. Gerilme ve bükme testleri sonucu Ti-35Nb alaşımının şekil hatırlama etkisinin olduğunu gösterdiler. Bükme gerilmesi % 4.4 olarak uygulandığında yaklaşık %80 şekil dönüşüm oranı elde edildi. Daha sonra alaşımın Hank's çözeltisinde Ti-Nb alaşımının korozyon direnci ve 37 ºC de salya salgısında OCP, Tafel ve anodik kutuplanma metodu kullanılarak araştırıldı. Sonuç olarak, Ti-35Nb alaşımının yapay salyada daha büyük bir korozyon direncine sahip olduğu ve diş uygulamalarında Ti-Ni alaşımının yerini alabileceğini gösterdi. Ağız dışı kullanımlarda ise Ti-52Nb alaşımının tercih edilebilir bir alaşım olduğu görüldü.

Hao ve arkadaşları (2006); "Ti-Nb esaslı alaşımların süper elastisite ve Young's modülü üzerinde Sn ve Zr nin etkisi" isimli makalede, dörtlü Ti-(20-26)Nb-(2-8)Zr-(3.5-11.5)Sn alaşımlarını farklı kütle oranlarında hazırlanarak ark ergitme fırınında magnetik

uyarılma ile argon korumalı tungsten elektrot kullanılarak üretildi. Ortaya çıkan sonuçlar, hem Zr hem de Sn elementin alaşımın β fazının kafes parametrelerini arttırma eğiliminde olduğunu gözlemlediler. Martensitik başlangıç sıcaklıklarının Nb, Zr ve Sn tozlarının kütlece %1 oranında ilavesi ile azaldı. Bunun yanında, β fazının ortorombik α″ fazına dönüşümü sonucu kafes gerilmelerinin alaşımın kimyasal bileşime bağlı olduğunu gösterdiler. Çalışılan bu alaşımlar arasında elde edilen en olumlu sonuçlar Ti-24Nb-4Zr-7.5Sn alaşımı için elde edildi. Bu çalışmada küçük de olsa sıcaklık gecikmesi A_f-M_s için yaklaşık 7,7 ºC olduğu tespit edildi. Ti-24Nb-4Zr-7.5Sn alaşımı tekli β mikro yapısı ile en düşük Young's modülüne (52 GPa) sahip olduğu sonucu ortaya çıktı. Oda sıcaklığında numune üzerine basma gerilmesi uygulanması ve gerilim giderilmesi sonucu Ti-24Nb-4Zr-7.5Sn alaşımının yaklaşık % 2 elastik gerilme özelliği sergilediği ortaya koydular.

Mantani ve arkadaşları (2006); "Ti-Nb alaşımlarında yaşlandırma ile su verilerek hızlı soğutulmuş α″ martensit faz dönüşümü" isimli makalede, farklı oranlarda Nb ilave edilerek ikili alaşımlar üretildi. Nb oranları kütlece % 25,30,35 ve 40 olarak kullanıldı. Yapılan çalışmada gözlenen faz dönüşümü, α″ martensitin ters dönüşümle β fazına, β fazında ise ω fazı çökelmesi ve matris içerisinde α fazı çökelmesinin olduğunu gözlemlendi. Genel olarak yaşlandırma süresi ve sıcaklığının artması ile sertleşme kabiliyetinin de arttığı belirlendi.

Kanetaka ve arkadaşları (2007); "Nikelsiz Ti esaslı şekil hatırlamalı alaşım tellerinin farelerde diş düzeltim mekanizması olarak kullanımı" isimli makalede, Ti-24Nb-3Al şekil hatırlamalı tel ve Ni-Ti alaşımı soğuk şekillendirme ile üretildi. Wistar Strain cinsi 21 farenin ağız boşluğuna ve üst çenesine tel şeklinde implant telleri takıldı. Diş mekanizmasının miktarı ve çene kemiğinin yapısı incelendi. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, Ti-Nb-Al alaşım teli, damak diş mekanizmasının fare için herhangi bir yan etkisi görülmedi. Her iki alaşım için diş mekanizmasının miktarında ciddi bir farklılık görülmedi. Ancak yine de Ti-Nb-Al alaşımının biyouyumluluk açısından Ni-Ti alaşımına göre daha uygun olduğunu gözlemlediler.

Cremasco ve arkadaşları (2008); "Medikal protezler için Ti-35Nb alaşımının elektrokimyasal korozyon davranışı" isimli makalede, Ti-35Nb alaşımı kütlece hazırlanarak 25 ºC sıcaklık değeri için %0.9 NaCl çözeltisine daldırılarak, iki farklı ısıl işleminin etkisini araştırmak için hem fırında soğutma, hem de suyla soğutma işlemi yapıldı. Sonuçlar gösterdi ki, suyla soğutma işleminde iğne şeklindeki α martensit fazının

mikro yapı desenleri oluştu. Bu da malzemenin elektrokimyasal performansını azaltmıştır. Bunun yanında her iki işlem sonucunda malzemenin dış yüzeyinde ince pasif bir oksitlenmiş tabaka oluştuğunu gözlemlediler.

Gasik ve arkadaşları(2009); "Biyomedikal Ti-Nb-Zr alaşımının termal davranışı ve faz dengesi" isimli makalede, Ti-Nb-Zr sisteminin termodinamik davranışını ve cerrahi implant alaşımının (Ti-13Nb-13Zr) faz dönüşüm noktaları incelendi. Bu alaşım için faz dönüşüm sıcaklıkları hesaplandı ve $\beta_1+\beta_2$ fazının iç içe geçmiş olan boşlukların alanları incelendi. Deney sırasında kıyaslama malzemesi olarak kullanılan Ti-Nb-Zr alaşımının oksidasyona direncinin saf titanyuma oranla daha fazla olduğu gözlemlendi. Elde edilen bilgileri ışığında, Ti-Nb-Zr sistemlerinin ikili izotermal sıcaklıklarda, enine kesitlerinin birkaç sıcaklık için ısıl işlem yöntemi ile ilişkili oldukları gözlemlendi. Termodinamik ölçüm sonuçları ise bu sisteme dayanan diğer biyo medikal alaşımların gelişimi için de kullanılabilir olduklarını gösterdiler.

Wang ve arkadaşları (2009); "Potansiyel biyo malzeme olarak düşük elastik modüle sahip Ti-16Nb şekil hatırlamalı alaşımının biyouyumluluk gelişimi ve korozyon davranışı" isimli makalede, Ti-16Nb alaşımını saf Ti alaşımı ile kıyaslandığında kendine has mükemmel bir anti korozyon özellikler gösterdiğini ortaya çıkardılar. Numune elektrolit sıvısı ile temas edildiğinde Ti-16Nb alaşım numunelerinin yüzeyinde sabit bir tabaka oluşabildiğini gözlemlediler. Ti-16Nb alaşımındaki oksit tabakası özellikle TiO_2 ve Nb_2O_5 oluşumu alaşımın yüzeyinde meydana geldi. Bu durum iç tabakada iyon salınımını engelleyici bariyer etkisi oluştuğunu gösterdi. Bütün bu sonuçlar gösterdi ki, Ti-16Nb alaşımının kabul edilebilir şekil hatırlama etkisi ve düşük elastik modülü sayesinde umut verici metalik biyo-malzeme olarak kullanılabileceği ortaya koydular.

Cui ve arkadaşları (2010); "Ti-20Zr-10Nb alaşımının şekil hatırlama etkisi ve mikroyapısı" isimli makalede, farklı atomik oranlarda hazırlanan Ti-20Zr-10Nb alaşımı için yüksek saflıktaki tozlar kullanılarak üretildi. Ham kütükler ark ergitme fırınında W elektrotu ve saf argon atmosferinde su soğutmalı bakır kap ile eritildi. Sonuç olarak, saf taneler 600 ºC de yaşlandırma ile elde edildi. Elde edilen numunelerde ağırlıklı olarak α'' martensit fazı ve küçük miktarlarda da olsa ω fazından oluştuğu gözlemlendi. Alaşımlar 500 ºC den daha yüksek sıcaklıklarda ters dönüşüm özelliği gösterdi. Ti-20Zr-10Nb alaşımı 600 ºC de yaşlandırıldığında ise saf tane boyutları ve martensitik farklılıklarının yarattığı gerilme sebebiyle numunede yaklaşık %13.1 oranında maksimum gerilme

elastiklik gösterdiğini gözlemlediler. Bunun yanında gerilme dayanımı yaklaşık 220-540 MPa arasında olduğunu buldular.

Wang ve arkadaşları (2010); "Kemik doku mühendisliğinde yapı iskelesinin biyomimetik değişimi'' için gözenekli Ti-Nb-Zr alaşımının üretimi" isimli makalede, %69 gözenek oranına sahip açık gözenekli Ti-Nb-Zr alaşımı, yapı iskelesinde boşluk tutucu olarak sinterleme metodu ile hazırlandı. Gözenekli TiNbZr alaşımı 67 MPa değerinde yüksek mekanik dayanım gösterdi ve elastik modülü 3.9 GPa oranı ile insan kemiğine yakın değerler olarak ölçüldü. Gözenekli TiNbZr yapı iskelesi yüzeyi 150 ºC 'de ve 0.5 M NaOH içerisindeki çözeltiye daldırılarak yüzeyinde Ca/P çekirdeklenmesi oluşturuldu. Ca/P tabakası 10 μm kalınlığında oluştu ve bir hafta içinde 1.5xSBF çözeltisinden emdirildikten sonra gözenekli TiNbZr yüzey işlemi ile kaplama yapıldı. Hücre kültürü deneyleri sonucu TiNbZr yapı iskelesinin diğer genç kemik hücresi ile bağlanması ve çoğalması açısından diğerlerine göre daha çok tercih edilebilir olduğu gözlemlendi. Böylelikle, Ca/P kaplama işlemi uygulanarak, gözenekli TiNbZr yapı iskelesi boyunca hücre bağlanması ve çoğalması görüldü.

Pasinli ve arkadaşları (2010); "Yapay kemik uygulamaları için hidroksiapatit kaplama" isimli makalede, biyomimetik yöntem kullanılarak metal yüzeyini hidroksiapatit ile kaplanmasının plazma ve diğer metotlarla karşılaştırıldığında fiyat ve kolay üretime sahip olduğu anlatıldı. Bu kaplama yüzeyinde yapılan işlemin ince ve dirençli bir tabaka oluşturduğu, gözenekli yapılar ve vidalar da malzemenin yüzey morfolojisini bir değişime neden olmaması sebebiyle bütün implant malzemelere uygulanabileceği sonucunu ortaya koydular.

Jian-guo ve arkadaşları (2010); "Gözenekli Ti-35Nb alaşımının hazırlanması, tekli ve döngüsel yük altında mekanik özelliklerinin incelenmesi" isimli makalede, Ti-35Nb köpükleri toz metalurjisi metodu ile hazırlandı. Köpüklerin mikro yapılarında ağırlıklı olarak β fazının oluştuğu ve köpüklerin 252 μm ortalama gözenek boyutu ile homojen gözenek dağılımı gösterdiğini doğruladılar. Üretilen alaşımda yaklaşık %66 oranındaki gözenek ile köpükler özgün bir değer gösterdi. Köpüklerin analizi sonucu çatlaklıkların katmanlar içerisinde arttığı ve köpüklerin aşınma hasarının artmasına sebep olduğu sonucunu buldular.

Xiong ve arkadaşları (2010); "Hidrotermal işlem aracılığı ile titanyum-niobyum alaşımlarında nano hidroksiapatit kaplama" isimli makalede, hidrotermal işlem aracılığı

ile Ti esaslı şekil hatırlamalı alaşımların yüzeyine etkin ve verimli bir şekilde nano hidroksiapatit kaplama tabakası yapıldı. Hidrotermal işlemde Ca/P çözeltisi kullanımı önerildi ve ilk kez yüzey kaplama için kullanıldı. Bu yenilikçi çözeltinin iyonik bileşimi diğer çözeltilerden daha basittir. Hidrotermal işlem düşük sıcaklık gerektirir ve geleneksel biyomimetik işlemde kullanılan kimyasal ön ısıtmayı en aza indirir. Kaplanan yüzeyde HA parçacıkları 100 nm den daha küçük çokgen bir şekil gösterdi. Bu çalışmada, 12 saat boyunca tutulan numuneler 200 ºC sıcaklıkta hidrotermal işlem ile mükemmel bir şekilde nano-HA kaplama yaptılar.

Ma ve arkadaşları (2011); "Sıcak izostatik basınç ve mekanik alaşımlama ile üretilen gözenekli TiNbZr şekil hatırlamalı alaşımın özellikleri" isimli makalede, Ti-22Nb-6Zr atomik oranda kullanılan alaşım HIP ve MA metotlarının ikisi kullanılarak başarılı bir şekilde bazı numuneler ürettiler. Sıcak izostatik presleme ile üretilen TiNbZr alaşımının kesitlerinde küresel şeklindeki gözenekler elde edildi. Martensit fazı HIP methodu ile elde edilen alaşımda gözlendi ve martensit çizgileri ince lameller şeklinde oluştu. Ayrıca, bir süper elastiklik ve % 3 geri dönüşebilir elastik sıkışma gerilmesi, mekaniksel işlem sonrasında başarılı bir şekilde elde ettiler.

Ma ve arkadaşları (2011); "Ti-19Nb-9Zr şekil hatırlamalı alaşımın mekanik özellikleri ve mikro yapısı üzerinde ısıl işlem süresinin etkisi" isimli makalede, dönüşüm enerjisi ve oluşan fazların büyük ölçüde ısıl işlem süresine duyarlı olduklarını gösterdiler. Numunelerin yüzeyinde α″ martensit tabasının bir arada var olması ve β-Ti fazları HT10 ve HT20 (ısıl işlem süresi 10 dakika ve 20 dakika) tüm TiNbZr numunelerinde gözlendi. Ancak HT40 ve HT80 için TiNbZr numunelerinde β-Ti fazı ağırlıklı olarak bulunurken, α″ martensit fazı miktarı daha az gözlemlendi. Martensit dönüşümünün dönüşüm enerjisi ısıl işlem süresinin artışı ile azaldı. Bu olayın nedeninin martensit dönüşümünün bastırılmasına neden olan ısıl olmayan ω yarı kararlı fazın çökelmesinin dıştan etkisinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. HT10, HT20 ve HT40 süreleri için, TiNbZr iki aşamalı önemli bir esneme özelliği gösterdi. Oysa HT80 için, TiNbZr numunesi tek aşamalı bir esneme gösterdi. Şekil hatırlama etkisi HT10 süresince sadece TiNbZr numunelerinde gözlendi. Kayma deformasyonun 440 MPa olduğu ve numunelerin geri dönüştürülemez plastik deformasyona uğradığını ortaya koydular.

Bai ve arkadaşları (2011); "Çeşitli yapay çözeltilerde diş uygulamaları için Ti-Nb ve TMA (Titanyum Molibden Alaşımı) alaşımlarının korozyon davranışı üzerinde

karşılaştırmalı bir çalışma" isimli makalede, farklı kütle oranlarında hazırlanan Ti-45Nb ve TMA alaşım numunelerinin elektrokimyasal davranışı değiştirilmiş yapay salya ve asitleştirilmiş yapay salyadaki numune ile benzerlik oluşturduğunu gözlemlediler. TiNb numuneleri florür içerikli yapay sıvıdaki TMA numunelerinde daha fazla üstün korozyon dirençleri gösterdi. TMA alaşım numunelerindeki iğnemsi şeklindeki martensit α fazının korozyona uğramada önemli bir etken olduğunu gösterdiler. Bunula birlikte, bir diş hekimi bir hasta için diş implant süresince florür maddesinin gerekli olduğunda Ti-Nb alaşımında β fazını korozyon önleyici olabileceğini buldular.

Xiao-Jun ve arkadaşları (2011); "Gözenekli Ti-35Nb alaşımının mukavemeti üzerinde ısıl işlemin ve alkalinin etkisi" isimli makalede, gözenekli Ti-35Nb alaşımını yaklaşık %66 gözenek oranı ile toz metalurjisi metodu kullanılarak başarılı bir şekilde ürettiler. Numunelerin enine kesitindeki ortalama gözenek boyutu 194 μm ve uzunlamasına ise 166 μm olduğu ölçüldü. Gözenekli alaşımın mukavemeti ise yaklaşık 52.8 MPa olarak hesaplandı. Gözenekli alaşımın ısıl işlem ve alkali çözeltisi ile Ti esaslı implant malzemenin yüzeyinin aktivasyonunu sağlamak için standart işlem uygulanarak oluşturuldu. Alkali ve ısıl işlem süresince tane çekilmesi ve çatlakların oluşması, gözenekli malzemenin yüzeyinde hasara neden oldu. Isıl işlem ve alkali işlem 1, 3 ve 5 mol/L NaOH çözeltisi sonrası gözenekli Ti-35Nb alaşımının mukavemeti 34.8, 30.1 ve 16.9 MPa olarak ölçüldü. Gözenekli Ti-35Nb alaşımının dayanımının bozulması alkali çözeltisi ile titanyum malzemesinin aralarındaki tepkimeden kaynaklandığını gösterdiler.

Cremasco ve arkadaşları (2011); "Yaşlandırma ile ısıl işlemi uygulanarak ω fazı çökelmesi ve döküm olarak üretilen Ti-Nb alaşımının mekanik özellikleri arasındaki ilişki" isimli makalede, Ti-25Nb alaşımları üretim sürecine etkisi olmayan bir atmosferde su soğutmalı bakır ocakta ark metodu ile eritildi. Daha sonra numuneler bakır kalıpta santrifüj edildi ve hızlı bir şekilde soğutularak martensit mikro yapı oluşturuldu. Ardında farklı sıcaklıklarda yaşlandırıldı. Bu malzemenin mikroyapı karekterizasyonunda martensit bozunması meydana geldiğini gösterdiler. Bu da, doğal olarak α, β ve ω fazlarının çökelmesine neden oldu. Yüksek sıcaklıkta yaşlandırma işlemi ω fazının bozunmasına neden oldu. Mekaniksel karekterizasyon sürecinde ısıl işlemin alaşımın gevrekliliğini ve mukavemetini arttırdığını gösterdiler. Bunun yanında DSC ölçümlerine bakıldığında α″ martensit bozunması 400 ºC ve 430 ºC de meydana geldi. Numunelerin

optik mikroskop analizlerinde belirli bir değişim gözlenmedi. Sonuç olarak α fazı çekirdekleri ω fazının çökelmesi nedeniyle kolaylaştığı sonucunu buldular.

Yang ve arkadaşları (2012); "Biyo medikal uygulamalar için jel döküm yöntemi ile gözenekli Ti-Mo ve Ti-Nb alaşımının mekanik özellikleri" isimli makalede, gözenekli Ti-Mo ve Ti-Nb alaşımı üç boyutlu birbirine bağlanmış gözenekler jel döküm ile hazırlandı ve sonrasında sinterlenerek üretildi. Sonuçlar gösterdi ki, yaklaşık %39,15 ve % 49,66 aralıklarındaki toplam gözenek ve 5-120 μm aralığındaki gözenek büyüklüğü jel döküm parametrelerini, özellikle katı yükleme ve tekli içerik miktarlarını değiştirerek üretimi sağlandı. Ti-Mo ve Ti-Nb alaşımlarının mikro yapıları α ve β fazının bir karışımını içerdiği görüldü. Gözenekli Ti alaşımının aksine, Ti-Mo ve Ti-Nb alaşımı daha fazla bir gözenek oranı sundu. Basma dayanımı Nb ve Mo elementinin ilavesi ile önemli ölçüde arttı. Kemiğin yapısı ile uyumlu olarak Young's modülü 5-18 GPa arlığında çıktı. Numunelerin gözenek miktarları azaldıkça, Young's modülü de artış gösterdi. Bu çalışmada gözenekli Ti-12.5Mo alaşımında yaklaşık %40-45 gözenek oranı ve Ti-25Nb alaşımında ise yaklaşık %39-48 aralığında gözenek oluştu. Burada numuneler 1050 ºC 'de 2 saat boyunca sinterlendi ve bu sonuç insan kemiğinin yapısı ile uygunluğu açısından bakıldığında medikal uygulamalar içinde uygun oldukları sonucunu buldular.

Zhao ve arkadaşları (2013); "Biomedikal malzeme olarak metal enjeksiyon kalıplama metodu ile Ti-Nb alaşımının mekanik davranışı ve mikroyapısı" isimli makalede, metal enjeksiyon kalıplama yöntemi ile niobyum oranını kütlece %10-22 arasında tutarak birkaç tane Ti-Nb alaşımının üretilmesi sağlanacak ve kıyaslama için saf Ti kullanılacaktır. Titanyum karbür oluşumu saf Ti hariç tüm Ti-Nb ikili alaşımlarında gözlendi. Ayrıca Nb oranı %22 değerine yaklaştıkça gözenek oranının %1,6 dan % 5,8 'e çıktığı ve sinterlenmiş bölgelerde karbür alanları da yaklaşık %1,8 kadar arttığı gözlemlendi. Bu çalışmada sinterlenmiş Ti-Nb numuneleri yüksek gerilme dayanımı ve düşük Young's modülü ile iyi bir bileşim oluşturdu. Fakat üretilen numunelerde nispeten de olsa Nb oranının artmasına bağlı olarak düşük gevreklik gözlemlediler.

Terayama ve arkadaşları (2013); "Ti-Nb alaşımının toz metalurjisi işlemi ile üretimi ve şekil hafıza özellikleri" isimli makalede, toz metalurjisi ile Ti-Nb esaslı şekil hatırlamalı alaşımlarını ürettiler. Ti-Nb esaslı alaşımların şekil hatırlama özellikleri üzerine soğuk preslenme ve Ta, Sn ve Al ilavesi ikili alaşımın etkisi araştırıldı. Atomik oranda karıştırılan Ti-22Nb tozlarına atomik olarak %4 (Ta, Sn ve Al) katılarak kıvılcım

akım sinterleme yöntemi ile numuneler üretildi. Numunelerde homojen mikroyapı oluşturmak için solüsyon işlemine tabi tutuldu. Bunun sonucu olarak, solüsyon işlemine tabi tutulan Ti-22Nb alaşımının 27 ºC ‘de β ve α″ fazlarından oluştuğu gözlemlendi. Ti-22Nb alaşımının martensit dönüşüm başlama sıcaklığı aynı kompozisyondaki döküm alaşımınınkine oranla daha düşük çıktı. Ti-22Nb-4Al alaşımı, gerilme şekil değişimi eğrisinde süperelastik bir davranış gösterdi. Fakat süperelastik davranış diğer kompozisyonların solüsyon işlemi sonrası elde edilen alaşımlarda gözlenmedi. TiNb alaşımı tozlarına Sn ve Ta ilavesi ile küçük tane boyutları ve katı çözelti sertleşmesi sebebiyle gerilme özellikleri arttı. Solüsyon işlemi ile Ti-22Nb alaşımının şekil hafıza özelliklerini geliştirmek için, alaşımların kalınlığı %95 azaltılarak soğuk şekillendi. Soğuk şekillendirmeden sonra yaşlandırılan Ti-22Nb alaşımında β fazı dokusunun oluşumu sebebiyle süperelastik davranış gösterdi. Alaşım izotermal gerilme testinden sonra elde edilen numunelerde, iki yönlü şekil hatırlama etkisinin olduğunu da gösterdiler.

Bönisch ve arkadaşları (2013); “Martensitik Ti-Nb alaşımının faz dönüşüm ve termal dengesi” isimli makalede, soğuk döküm yöntemini kullanarak, medikal uygulamalar için şekil hatırlamalı alaşımlarda, Ni içermeyen Ti esaslı malzemelerin ısıl işlem uygulayarak ve Nb oranını kütlece % 14-29 arasında tutarak mikro yapı etkisinin kontrol edilebilirliğini araştırdılar. Yüksek sıcaklıklarda 1147 ºC ‘de α ve β fazları görüldü. Düşük sıcaklıklarda ise 277 ºC ‘de α″ fazları, 397 ºC ‘de β ve ω fazı, 540 ºC ‘de α, β ve α″ fazları görüldü. Farklı Nb oranları ve farklı sıcaklıklar için ortaya çıkan faz yapılarının değişkenlik gösterdiğini buldular.

Chelariu ve arkadaşları (2014); “Yarı kararlı beta Ti-Nb-Mo alaşımının, tuz çözeltisi içinde korozyon direncinin iyileştirilmesi” adlı çalışmada Ti-Mo alaşımına Nb ilavesinin etkisi ve Mo oranını kütlece % 12 oranında kullanılarak, malzemenin korozyon direnci ile ilişkisini araştırmak için, 25 ºC ‘de kütlece % 0,9 NaCl tuz çözeltisine konularak araştırıldı. Bu çalışmada kullanılan alaşımlar, Ti-12Mo, Ti-10Mo-8Nb, Ti-8Mo-16Nb, Ti-6Mo-24Nb ve Ti-4Mo-32Nb şeklidedir. Tuz çözeltisindeki malzemenin korozyon direncinde önemli bir iyileştirme Ti-Mo alaşımına Nb ilavesi ile görüldü. Nb oranı arttıkça hem yoğunluk hem de korozyon miktarı azaldı. Alaşım üzerinde oluşan ince oksit film tabakası daha sıkı olup, engelleyici tabakanın direnç değeri Nb içerikli alaşımda, sayısal değer olarak Ti-Mo ikili alaşımından daha yüksek çıktı. Bu pasif oksit

tabakası, alaşıma daha iyi bir korozyon direnci sağlamaktadır. Geliştirilen korozyon direnci metal yüzeyinde kaplanan oksit film tabaksının üzerinde elektron transferinin engellenmesine dayandırılabileceğini buldular.

Almeida ve arkadaşları (2014); "Medikal uygulamalar için yaşlandırılmış Ti-Mo-Nb alaşımının korozyon direnci" isimli makalede, yarı kararlı β-Ti alaşımlarında, düşük elastik modülü mükemmel mekanik dayanımı ve iyi bir korozyon direnci ile birleşti. Geliştirilen alaşımlar Ti-6Al-4V alaşımından daha yüksek dayanım ve yüksek Young's modülüne sahip olduğu ortaya çıktı. Molibden miktarının yaklaşık olarak %15,4 olup, bu oranın Ti-10Mo-20Nb ve Ti-12Mo-13Nb alaşımları ile eşit miktarda olmasına rağmen, Ti-10Mo-20Nb alaşımı korozyon akım yoğunluğu göz önüne alındığında daha dirençli olduğu görüldü. Bu durum Ti-10Mo-20Nb alaşımın ısıl işlemine (500 ºC / 4 h) yüksek niobyum içeriğinden kaynaklanan α fazının dağılımına ve düşük miktardaki çatlaklardan kaynaklandığını buldular.

Bidaux ve arkadaşları (2014); "Sinterleme sonrası ısıl işlem ve toz enjeksiyon ile kalıplama işleminde Ti-17Nb alaşımının düşük elastik modülü" isimli makalede, PIM (Powder Injection Mold) methodu ile Ti-17Nb numuneleri karıştırılmış elemental tozları ile geri besleme sistemine dayalı kullanılarak üretildi. Tane sınırları boyunca α çökelmesi ve α-β yapısı sinterleme sonrası gözlendi. Oluşan β fazı sonrası su verildi ve tamamen martensit α″ orthorombik faz yapısı oluştu. Su verilmiş numunenin elastik modülü α″ martensit için 45 GPa ve sinterlenmiş α-β numuneleri için bu oran 76 GPa olarak ölçüldü. Gerilme dayanımı önemli ölçüde su verilmeden de etkilendi ve 700 MPa 'den daha büyük bir değer çıktı. Bu sonuç implant uygulamaları için umut verici bir sonuçtur. Uzama miktarı su verme işleminden sonra önemli ölçüde azaldı. Bu durumun, su verme işlemi sırasında oluşan oksidasyondan kaynaklandığı sonucunu buldular.

Wen ve arkadaşları (2014); "Medikal uygulamalar için toz metalurjisi yoluyla Ti-Nb-Ag alaşımının üretimi" isimli makalede, Ti-26Nb-5Ag alaşımı mekanik alaşımlama yoluyla hazırlandı. Ardından sıra ile vakumlu fırınla sinterleme ve kıvılcım plazma sinterleme ile üretildi. Farklı sinterleme metodlarının mikroyapı üzerindeki etkisi ve Ti-Nb-Ag alaşımının özellikleri tartışıldı. Sonuçlar gösterdi ki, vakumlu fırınla üretilen Ti alaşımları α , β ve küçük miktarda α″ martensit fazında oluştuğunu gösterdi. Bunun yanında Ag parçacıklarının β fazının sınırlarında homojen olarak dağılmış olarak görüldüğü bir yapı gözlendi. Kıvılcım plazma sinterleme ile üretilen Ti-Nb-Ag alaşımının

kopma dayanımı vakum fırını ile sinterlenen alaşımın kopma dayanımından yaklaşık 3 kat daha büyük çıktı. Ayrıca kıvılcım plazma sinterleme ile üretilen Ti-25Nb-5Ag alaşımında gözeneksiz yoğun bir yapı gözlendi. Fakat, vakum fırın ile üretilen alaşımda gözenekler oluştu. Bu da kıvılcım plazma yöntemiyle üretilen numunede kopma dayanımının artmasına neden olduğunu buldular.

Zhuravleva ve arkadaşları (2014); "Sınırlı element analiz yöntemi ile gözenekli β tipi Ti-40Nb alaşımının Young's modülünün kararlılığı" isimli makalede, makro yapıdaki gözenekli β tipi Ti-40Nb alaşımı, düşük sertlikteki numunenin medikal uygulamalar için uygun olduğu ve %50-60 aralığında toplam gözenek oranı ile boşluklu yapmak için kullanılan yöntemin başarılı bir şekilde üretildiği anlatıldı. Bu numunelerin mikro yapıların yanında faz bileşimleri ve mekanik özellikleri dikkatlice analiz edildi. Numuneler 100-300 μm boyutunda makro gözenekler NaCl boşluk yapıcı parçacıklar ve sinterlenmiş Ti-Nb alaşımı içinde 1-3 μm büyüklüğünde mikro yapısında gözenekler oluştu. Elde edilen numunelerde sadece β fazı elde edildi. Young's modülü 0.93 ve 0.56 GPa olarak hesapladılar.

Lai ve arkadaşları (2015); "Oksijen miktarını değiştirerek M_s ayarlanması ve sinterlenmiş Ti-Nb alaşımının dikkat çekici süperelastiklik davranışı" isimli makalede, sinterlenmiş Ti-(8-18)Nb alaşımı kütlece hazırlanarak geleneksel toz metalurjisi sinterleme metodunu kullanılarak ürettiler. Sinterleme süresince numunelere TiH_2 tozları konuldu, sinterlenmiş Ti-Nb alaşımının oksijen içeriği yaklaşık % 0.8 ağırlık oranında başarıyla azaltılabildi. Burada sinterlenmiş Ti-Nb alaşımının faz dönüşüm davranışları DSC ölçümleri ile tespit edildi. Elastik modül üzerinde, M_s etkisi ve eski şekline dönme durumu, oda sıcaklığında basma testleri uygulanarak araştırıldı. M_s sıcaklığı oda sıcaklığına yakın iken, elastik modülünde belirgin bir düşüş gözlendi. Bu da β-α″ dönüşümleri ile ilgilidir. Burada dikkate değer dönüşümün % 5 oranında olduğu ve bu değer de oda sıcaklığında elde edildi. Bu sonuç şimdiye kadar sinterlenmiş Ti-Nb alaşımlarında en yüksek değer olduğu bildirildi.

De Oliveira ve arkadaşları (2015); "İmplant uygulamaları için toz metalurjisi ile Ti-35Nb alaşımının işleme parametreleri üzerinde yapılan çalışma" isimli makalede, farklı gözenek oranlarına sahip gözenekli Ti-35Nb numuneleri implant uygulamaları için üretildi. Titanyum ve Niobyum tozları karıştırıldı ve mikroyapı üzerinde bu parametrelerin etkilerini değerlendirmek için hiçbir gözenek yapıcı madde ilave edilmedi.

Sonuçlar gösterdi ki, gözenekli Ti-35Nb numuneleri toz metalurjisi ile başarılı bir şekilde üretildi ve bu sonuç implant olarak kullanımı için uygun olduğu görüldü. SEM analiz sonuçlarına göre tozların karıştırılması için ideal süre 15 dakikadır. Optik görüntülerine göre mekanik karıştırıcıda gözenek oranı % 63,97 iken, el ile yapılan karıştırmada ise gözenek oranının % 58,60 olduğu görüldü. XRD sonuçlarına göre her iki tip numunede β-Ti, Nb ve TiNb fazları görüldü. Ancak bazı piklerin yüksek oranda Ti_3O ve NbO olduğunu numunelerde gördüler.

Han ve arkadaşları (2015); "Ti-Nb alaşımının mikroyapısı, mekanik özellikleri, korozyon davranışı ve hücre zehirlenmesi üzerinde Nb 'nin etkisi" isimli makalede, Nb oranı ağırlıkça % 5-20 arasında seçildi. Nb oranı 10, 15 ve 20 oranlarında üretilen numunelerde α+β fazı ve izotermal ω fazı çökelmeleri gözlendi. Nb miktarının artması ω fazının hacim olarak yüzdesini arttırdı. Ayrıca, Nb ilavesi ile oksidasyon direncini arttırdı ve korozyon direnci ve hücre zehirlenme etkisi saf Ti elementi ile benzerlik oluşturduğunu buldular.

De Andrade ve arkadaşları (2015); "Canlı vücudu dışında biyomedikal implant için muhtemel malzeme olarak Titanyum-35niobyum alaşımı" isimli makalede, saf titanyum üzerinde gelişen hücrelerin tipleri ile kıyaslanarak gözenekli ve yoğun titanyum-niobyum üzerinde gelişen genç kemik hücrelerin davranışını analiz edildi. Sonuçlar gösterdi ki, Ti-35Nb numuneleri ister gözenekli ister yoğun olsun hücre analizlerine bakıldığında farede kemik oluşumu için iyi sonuçlar gösterdi. Bu alaşım titanyum alaşımı ile kıyaslandığında benzer bir biyolojik biçim gösterdi. Ayrıca hem ortopedik hem de diş uygulamaları için muhtemel bir biyomedikal malzeme olduğu sonucunu buldular.

Zhao ve arkadaşları (2015); "Biyomalzeme olarak metal enjeksiyon kalıplama ile Ti-Nb ikili alaşımının mekanik özellikleri ve sinterleme davranışı" isimli makalede, metal enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilen Ti-16Nb alaşımı 700 ºC 'den 1500 ºC 'ye kadar homojenleştirme ve yoğunlaştırma işlemini 3 adımda oluşturdular. Bu aşamalar sıra ile Ti yayılmalı kontrollü adım, Ti-Nb yayılmalı adım ve matrix yayılmalı adım. 1300 ºC ve 1500 ºC deki sıcaklık aralıklarında sinterlenmiş numunelerde titanyum karbür oluşumu gözlendi. Ancak, titanyum karbür oluşumu 900 ºC ve 1100 ºC 'de ki numunelerde gözlenmedi. Ayrıca Ti-16Nb numunelerinden metal enjeksiyon kalıplama yöntemiyle elde edilenler 1500 ºC 'de yüksek dayanım ve düşük Young's modülü göstermesine

rağmen, titanyum karbür parçacıkları gevrek bir malzeme oluşumuna neden olduğunu buldular.

Fojt ve arkadaşları (2015); "Dişçilikte kullanılan Ti-39Nb alaşımının korozyon davranışı" isimli makalede, Titanyum alaşımı, Ti-39Nb ve saf Nb korozyon direnç ölçümleri için kullanıldı. Alaşım altı kere ark eritme ile hazırlandı ve ardında 1200 ºC 'de 4 saat vakum içerisinde yaşlandırıldı. Ardında numunelere 1100 ºC ile 700 ºC aralığında sıcak işlem yapıldı. Numuneler daha sonra çözelti işlemi ile 850 ºC 'de 0,5 saat suda tutuldu. Sonuç olarak elde edilen alaşımda β fazları görüldü. Tuz çözeltisindeki alaşımın korozyon direnci aynı ortamda bulunan titanyuma oranla daha düşüktür. Direnç ölçümlerine bakıldığında alaşımın yüzeyinin iki pasif tabakadan oluştuğu ve üst tabakanın gözenekli, alt tabakanın ise daha sıkı olduğu görüldü. Buradan anlaşılıyor ki Nb ilaveli titanyum alaşımları gelecekte umut verici bir malzeme olacağını gösterdiler.

De Oliveira ve arkadaşları (2015); "İmplant uygulamaları için gözenekli Ti-35Nb alaşımının işleme etkenlerinin araştırılması" isimli makalede, büyük gözenekli ve küçük gözenekli Ti-35Nb numuneleri toz metalurjisi ile başarılı bir şekilde üretildi. SEM analizlerine göre, 1300 ºC 'de sinterleme ile sergilenen işleme yönteminin yeterli olduğu ortaya çıktı. XRD sonuçlarına göre, bu sıcaklıkta sinterlenen numunelerde β titanyum fazının baskınlığı ortaya çıktı. Elastik basma testleri ve helyum pikonometri testleri TiNb-Mi ve TiNb-Ma numunelerinin elastik modülü ve yoğunluklarının insan kemiğinin değerlerine yakın oldukları sonucunu buldular.

Hwang ve arkadaşları (2015); "Saf titanyum ve Ti-Nb alaşımının galvanik korozyonu ve pasifleştirmenin etkisi" isimli makalede, Ti-Nb alaşımda Nb kütlece içeriği 5, 10, 15 ve 20 olarak yüksek saflıktaki argon gazı altında hazırlandı. Saf Ti kontrol amaçlı kullanıldı. Elektrokimyasal korozyon davranışları araştırıldı. Ti-Nb alaşımı, saf titanyumla kıyaslandığında korozyon direncini arttı. Ti-Nb alaşımlarındaki pasif tabakanın galvanik korozyonda ve korozyon davranışında önemli bir rol oynadı. Direnç analizlerinin sonuçlarına göre, Ti-Nb alaşımlarının yüzeyindeki pasif tabakası dört katmandan oluştu. Bunun yanında Saf Ti alaşımı üç tabakadan oluştu. Ti-Nb alaşımı iç tabakası zayıf özellikler gösterdi. Ti-20Nb alaşımı hariç diğer alaşımlar potansiyel anodik polarizasyon eğrilerinde yüksek bir düşüş gösterdiler. Diğer Ti-Nb alaşımlarının aksine iç tabakanın yüksek gözenek oranında dolayı anot gibi davrandığını buldular.

Ruan ve arkadaşları (2016); "Biomedikal çok gözenekli Ti-Nb alaşımının karekterizasyonu ve hazırlanması" isimli makalede, sinterleme tekniği ve sünger emdirme tekniğinin birleşimi ile üretilen Ti-25Nb gözenekli alaşımının basma dayanımı ve biyo uyumluluğu değerlendirildi. Ölçüm sonuçları gösterdi ki alaşımın Young's modülü 2.23±0.5 GPa ve mukavemeti 98.4±4.5 MPa olarak hesaplandı. Bu sonuç insan kemiğinin ki ile benzerlik gösterdi. SEM analiz sonuçları gözeneklerin üç boyutlu açık hücrelerini ortaya çıkardı. Bunun yanında, gözenekli yapı üzerinde herhangi bir kirlilik gözlenmedi. Tavşanın kemiğinin Ti-25Nb alaşımı ile yapışması ve gelişimi izlendi. Bu malzemenin biyouyumluluk ve mekanik özellikleri doku mühendisliği uygulamalarında umut verici bir malzeme olabileceğini gösterdiler.

Sharma ve arkadaşları (2016); "Titanyum hidrit tozları kullanılarak toz metalurjisi yolu ile hazırlanan beta Ti-Nb alaşımının özellikleri ve mikroyapısı" isimli makalede, küçük taneli beta titanyum alaşımı (Ti-40Nb) titanyum hidrid' in mekanik alaşımlama ve elemental niobyum tozları kıvılcım plazma sinterleme işleminin akabinde başarıyla hazırlandı. Sinterlenerek yoğunlaşmış Ti-40Nb alaşımının faz yapıları ve mikro yapıları sinterleme sıcaklığına bağlıdır. Sinterlenmiş Ti-40Nb alaşımının tane boyutları sinterleme sıcaklığına bağlıdır. Dahası α ve β fazının tane büyüklükleri de artan sinterleme sıcaklığı ile arttığı gözlendi. Sinterleme sıcaklığı 950 ºC'den 1250 ºC'ye çıkarıldığında ortalama sertlik değerinde önemli ölçüde bir değişikliğin olduğunu buldular.

Mendes ve arkadaşları (2016); "Biyomalzeme olarak kullanmak için biomimetik kaplama ile toz metalurjisi kullanılarak üretilen Ti-27Nb-13Zr alaşımına dayalı yeni bir titanyum alaşımı" isimli makalede, alaşım α+β olarak sınıflandırıldı. Öğütme zamanı bu fazların oluşumunu etkiledi. Bu durumda öğütme süresinde α″ fazın artacağına ilişkin bir eğilim ortaya çıktı. Tozlarla hazırlanan alaşımlar 2 ve 6 saat süre ile öğütüldü ve α-Ti 'den ziyade β-Ti fazında büyük miktarda oluştu. Öğütme zamanında 10 saate çıktığında eş eksenli yapıda β matriks yapıda α tabakaları ve α bölgeleri çözeltideki tüm niobyum bölgelerinde gözlendi. Yani bu durum Young's modülünde ve mikro sertlikte bir artışa neden oldu. Biomimetik kaplama sonuçları çözeltiye 3 veya daha fazla gün boyunca daldırılan tüm numunelerde apatit oluşumu gözlendi. Sonuç olarak elde edilen numunelerin 10 saatten daha fazla çözelti içinde tutulması ortopedik ve diş uygulamaları için kullanılabileceğini buldular.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Gözenekli Ti-Nb Numunelerinin Üretilmesinin Gerekçesi

Toz metalurjisi yöntemi ile üretilecek bir biyomalzemenin biyouyumluluk özelliklerini arttıran en önemli özellikler gözeneklilik, mukavemet, alerjik reaksiyon oluşturmaması ve şekil hatırlama özelliği olarak sıralanabilir. Kemik yerine kullanılacak bir implant malzemenin hiç şüphesiz kemik ile benzer özelliklere sahip olması istenir. Kemik yerine kullanılacak olan bir implant malzemenin kemiğin üstün özelliklerine sahip olması ancak yoğun çalışmalar neticesinde ortaya çıkacaktır. Mevcut yöntemlerde birçok farklı özelliği bir arada sunabilecek doğru yöntemin ve uygun toz karışımlarının kullanılması son derece önemlidir. Ayrıca kullanılacak tozların fiziksel ve kimyasal özellikleri de üretilecek olan alaşımın özelliklerini önemli ölçüde belirleyecektir. İmplant malzeme olarak en yaygın kullanılan V, Co, Al ve Ni gibi Ti bazlı alaşımlardan salınan zararlı kompleks metalik iyonlar insan vücudundaki sıvı ortamdan biyolojik olarak etkilenir. Ti, Nb, Ta ve Zr gibi elementler toksik olmayan ve iyi beslenme yeteneğine sahip biyouyumlu elementlerdir. Bu çalışmada Ti tozları ile Niobyum tozlarının üstün özellikleri göz önüne alındığında hem mekanik hem de biyouyumluluk açısından iyi bir implant malzemenin üretilebileceğini düşündük. İmplant malzeme olarak üretilecek bir malzemenin üretimi için çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Bu çalışmada kullanılacak olan Ti ve Nb elementleri için mevcut imkanlar doğrultusunda geleneksel sinterleme yöntemi tercih edilmektedir.

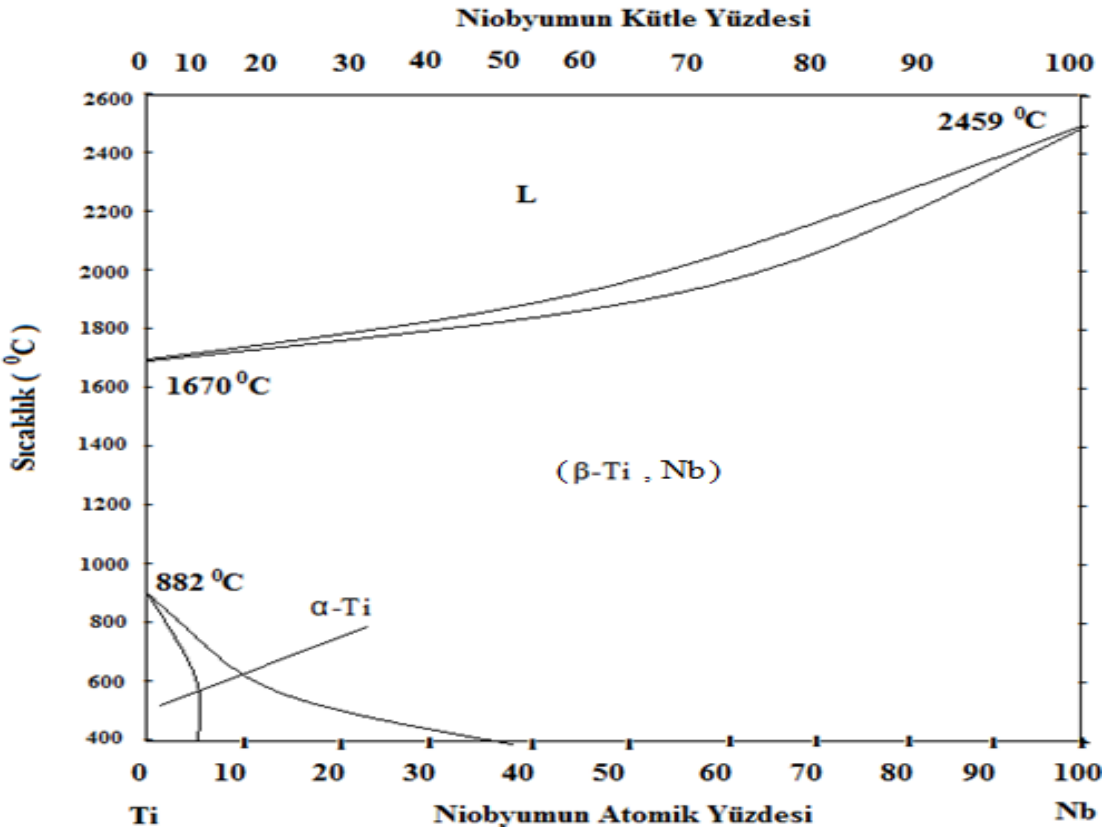
3.2. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılacak alaşımlar geleneksel sinterleme yöntemi ile farklı oran, presleme basıncı ve sinterleme sıcaklığı uygulanarak argon gazı korumalı fırın içerisinde üretildi. Üretilen bu alaşımın implant malzemesi olarak kullanılabilirliğini saptamak için gözenek oranı, mikro yapısı ve içerisinde bulunan fazlar, mekanik özellikleri ve vücut içindeki biyouyumluluğu üzerinde farklı parametrelerin etkisi incelendi. Üretilen biyomalzemenin üretim paremetreleri ve biyouyumluluğu araştırılacak olan alaşımlar Çizelge 3.1'de ve kullanılan tozların özellikleri de Çizelge 3.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Bu çalışmada sentezlenen numunelerin üretim parametreleri

Atomik kompozisyon	**Toz presleme basıncı**	**Sinterleme sıcaklığı**	**Biyouyumluluk çalışması**
Saf Ti,	100 MPa	1400 °C	-----
Ti-5.4Nb	100 MPa	1200 °C ve 1300 °C	----
Ti-5.4Nb (20 mg), A grubu	100 MPa	1400 °C	45 gün in vivo
Ti-18Nb (20 mg), B grubu	100 MPa	1400 °C	45 gün in vivo
Ti-18Nb	150 MPa ve 200 MPa	1400 °C	-----
Kontrol grubu (implant yok, sadece kemik delindi)			45 gün in vivo

Üretimde kullanılan tozlar Alfa Aesar (Almanya) firmasına ait olup yurtiçi alım ile temin edildi. Tozlar hassas bir terazi (Scaltec marka olup 0,0001 gr duyarlı) ile tartıldıktan sonra homojen bir karışım elde edebilmek için tasarlanıp imal edilen bir karıştırıcı ile 24 devir/dakika hızında 12 saat süreyle karıştırıldı. Ardında toz karışımları özel olarak imal edilen kalıp vasıtasıyla 100, 150 ve 200 MPa'lık üç farklı basınç işlemi uygulanarak UTEST (Şekil 3.2) marka basma deney cihazında 0,2 mm/dakika ilerleme hızı ile soğuk olarak preslendi ve tekrar kalıptan çıkartıldı. Preslenme işlemi sonrası elde edilen numunelerin çapları 10 mm ve boyu yaklaşık 15 mm olarak ayarlandı. Şekil 3.1'de üretimde kullanılan alaşımların ikili denge diyagramına göre atomik ve kütlece eşdeğerlikleri yazılır.



Şekil 3.1. Niobyum (Nb) ile Titanyumun (Ti) faz diyagramı (Sharma ve vd. 2016)

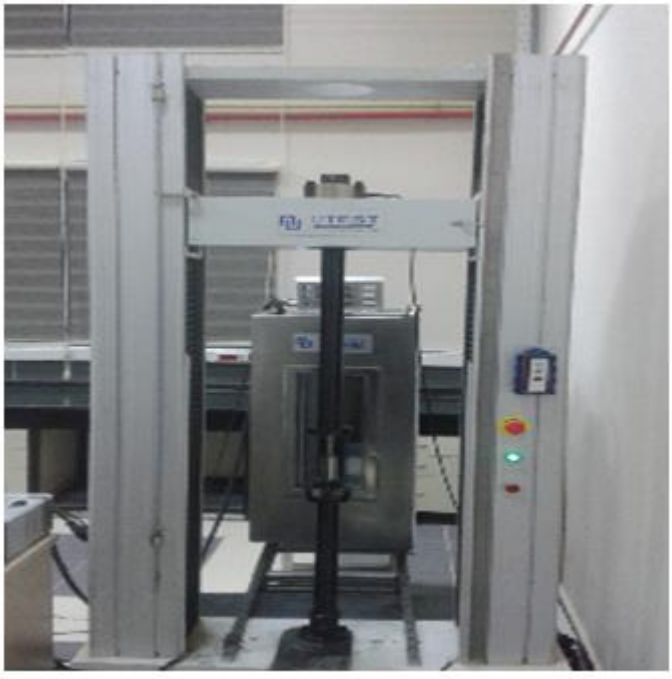
Preslenen numuneler hazırlanan bir fırın içerisinde ve yüksek saflıktaki argon gazı korumalı ortamında geleneksel sinterleme yöntemi kullanılarak gözenekli saf Ti, Ti-5.4Nb ve Ti-18Nb numuneleri elde edildi. Aşağıdaki işlemler farklı gruplar halinde sıra ile uygulanarak numuneler Şekil 3.3'teki fırında argon gazı kullanılarak üretildi.

a. Birinci gruptaki numune olan Ti-5.4Nb toz karışımı 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra ayrı ayrı 1200, 1300 ve 1400 ºC'de argon gazı korumalı fırında 2 saat süreyle sinterlendi. Sinterlenme esnasında ısıtma ve soğutma hızı 5 ºC/dakika olarak tercih edildi.

b. İkinci gruptaki numunelerden; saf Ti tozları (100 MPa) ve Ti-18Nb tozları (100 MPa, 150 MPa ve 200 MPa basınçları ile ayrı-ayrı briketlendikten sonra) 1400 ºC'de argon gazı korumalı fırında 2 saat süreyle sinterlendi. Sinterlenme esnasında ısıtma ve soğutma hızı 5 ºC/dakika olarak tercih edildi.

Çizelge 3.2. Ti ve Nb tozlarının özellikleri

Malzeme özellikleri	**Ti**	**Nb**
Ağırlıkça saflık derecesi (%)	99.5	99.8
Toz boyutu (µm)	-44	-5
Ergime sıcaklığı (ºC)	1668	2469
Özgül ağırlığı (gr/cm^3)	4.507	8.4
Atom Kütlesi (gr/mol)	47.9	92.9
Kaynama sıcaklığı (ºC)	3287	4744
Atom numarası	22	41
Atom çapı	2 A°	2.08 A°
Kristal yapıları	Hegzagonal, (882 ºC üzeri BCC)	Kübik hacim merkezli (BCC)
Elektronegatifliği	1.54	1.6
Periyod ve grup	4B	5B
Valans elektron potansiyeli	95.2 eV	104 eV
Isıl iletkenlik	0.219 W/cm K	0.537 W/cm K
Isınma ısısı	0.52 J/gK	0.26 J/gK
Vickers sertlik	970 MN m^{-2}	1320 MN m^{-2}
Youngs	116 GPa	105 GPa
Valans elektronları	3d^2 4s^2	4d^4 5s^1



Şekil 3.2. Tozların Presleme İşlemi



Şekil 3.3. Sinterleme fırını ve argon gazı tüpü resmi

3.3. Toz Karışımlarının Yüzdelik Oranlarının Hesaplanması

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

$$X = \frac{m \times N}{A_1} \qquad Y = \frac{m \times N}{A_2} \tag{3.1}$$

$$X_1 = \frac{X}{X+Y} \times 100 \qquad Y_2 = \frac{X}{X+Y} \times 100$$

X= Birinci elementin miktarı

Y= İkinci elementin miktarı

m= Kütle miktarı (gr)

N= Avagadro sayısı ($6.02.10^{23}$)

A_1 = 1. Elementin Atom ağırlığı

A_2 = 2. Elementin atom ağırlığı

X_1 = 1. Elementin yüzdelik oranı

Y_2= 2. Elementin yüzdelik oranı

M= Alaşımdaki atomik oran

$$X=\frac{M \times A_1}{N} \qquad Y=\frac{M \times A_2}{N} \tag{3.2}$$

$$X_1=\frac{X}{X+Y} \times 100 \qquad Y_2=\frac{X}{X+Y} \times 100$$

Denklem 3.1'de kütlesi verilen metal tozların kaç tane olduklarına bakılmaksızın bu formül yardımıyla atomik oranlar cinsinden yazılabilmektedir. Benzer mantık ile düşünüldüğünde denklem 3.2'de de atomik oranları bilinen tozlardan her bir element için kaç gram kullanıldığı hesaplanabilmektedir.

3.4. Gözenek Miktarını Belirleme

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

$$\rho=\frac{m_{\acute{o}}}{V_{\acute{o}}} \quad \text{ve} \quad \rho_0=\frac{m_{Ti}+m_{\mathrm{Nb}}}{V_{Ti}+V_{\mathrm{Nb}}}$$

m= kütle (gr)

υ= Hacim (cm^3)

ρ= özkütle (gr/cm^3)

$$\varepsilon=(1-\frac{\rho}{\rho_0})x100$$

ε = Gözeneklilik miktarı (%)

ρ = Ölçülen yoğunluk (gr/ cm^3)

ρ_o = Teorik yoğunluk (gr/ cm^3)

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

Çizelge 3.3. Deneyde kullanılan numunelerin gözenek oranları

Numune Adı	**Presleme Basıncı**	**Sinterleme Sıcaklığı**	**Gözenek Oranı**
Saf Ti	100	1400 ˚C	% 4.4
Ti-5.4Nb	100	1200 ˚C	% 11.3
Ti-5.4Nb	100	1300 ˚C	% 10.5
Ti-5.4Nb	100	1400 ˚C	% 9.8
Ti-18Nb	100	1400 ˚C	% 7.7
Ti-18Nb	150	1400 ˚C	% 6.4
Ti-18Nb	200	1400 ˚C	% 5.6

3.5. Optik Mikroskobu Görüntü Analizleri

Geleneksel sinterleme metoduyla elde edilen gözenekli saf Ti (100 MPa'da 1400 °C), Ti-5.4Nb (100 MPa'da 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C) ve Ti-18Nb (100, 150 ve 200 MPa basınç ile briketlemeden sonra 1400 °C'de) alaşımlarının mikro yapılarını incelemek için optik mikroskopu görüntü analizleri yapıldı. Sentezlenmiş numuneler sırası ile 180, 320, 500, 800, 1000 ve 1200 mesh'lik zımparalar ile aşındırıldı (Şekil 3.4). Daha sonra 3 µm ve 1 µm boyutundaki elmas süspansiyon kullanılarak çuha ile parlatıldı. Parlatılan numuneler Kroll çözeltisinden (3 mL HF, 6 mL HNO_3 ve 100 mL H_2O) oluşan homojen bir karışım ile 10-15 saniye süreyle dağlandı (Oliveira 2012). Optik mikroskop görüntü analizleri için Leica DM 750M marka cihaz kullanıldı.



Şekil 3.4. Sinterlenen bir numune ve zımparalama görüntüsü

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

Elde edilen numunelerin yapılarında oluşan faz yapılarını tespit etmek ve mikro yapılarını incelemek için Evo-40Vp model SEM elektron mikroskobu ile birlikte Röntec marka EDX cihazı kullanıldı. Üretilen numuneler daha sonra Adıyaman Üniversitesi Merkezi Laboratuvarlarında bulunan Struers Accutom marka hassas kesme cihazında kesildi (Şekil 3.5). İncelenecek numuneler Ti-5.4Nb alaşımı 100 MPa'da 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C sıcaklıkları için ve Ti-18Nb alaşımı 100 MPa, 150 MPa ve 200 MPa'da 1400 °C sıcaklıkta üretilen numunelerdir.



Şekil 3.5. Kesme cihazı ve SEM-EDX cihazı görüntüsü

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

Sinterleme sonrası elde edilen numunelerin fazlarını tespit edebilmek amacıyla X-ışını kütle difraksiyon ölçümleri yapıldı. Bu ölçüm İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapıldı. X-ışını kırınımı çalışmalarında Rigaku Rad-B D-Max 2000 XRD cihazı kullanıldı (Şekil 3.6). X-ışını olarak kullanılan Cu Kα ışının dalga boyu 1,54046 A° ve tarama hızı 3°/dakika olacak şekilde ayarlandı.



Şekil 3.6. X-ışını kırınım ölçümü için kullanılan XRD cihazı.

3.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC=Differential Scanning Calorimetry) Analizleri

Farklı basınç ve sinterleme sıcaklıklarında üretilen tüm numunelerin ters ve ileri dönüşüm sıcaklıklarının tayin edilmesi için Adıyaman Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan bilgisayar kontrollü Perkin Elmer Pyris 6 DSC (Hollanda) termal analizörü kullanıldı. Üretilen numuneler 10 °C/dakika ısıtma ve soğutma programları uygulandı. Böylece, numunelerin ters ve ileri dönüşüm sıcaklıkları (M_s, M_f, A_s ve A_f) ile dönüşüm entalpi değerleri belirlenmeye çalışıldı. Daha sonra elde edilen grafiklerin entropi değerleri de matematiksel formüller ile hesaplandı.

3.9. Basma Dayanımı Ölçümleri

Basma deneyleri farklı presleme basınçlarında ve farklı sinterleme sıcaklıkları için üretilen numunelerin basma dayanımının mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek ve üretilen numunelerin Young's modülünü hesaplamak için Adıyaman Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan bilgisayar destekli çekme-basma makinasıyla yapıldı (Şekil 3.7). 100 MPa basınçla briketlendikten sonra 1400 ^oC'de sinterlenen Ti-5.4Nb ve Ti-18Nb alaşımlarının basma dayanımlarının kemik ile kıyaslanmasının yapılması amacıyla her biri için iki adet numune basma testine tabi tutuldu. Basma testi 0,1 mm/dakika olarak seçildi. Basma deneyi numune boyutları TS 6936 EN 24506 standardına göre ve oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Basma deneyi için

hazırlanan numunelerin boyutları implant malzeme olarak kullanılacak numunenin boyutlarında farklı olarak seçildi.



Şekil 3.7. Basma testi cihazı ve tozlar için kullanılan kalıp görünümü

3.10. Cerrahi Süreç

3.10.1. Etik kurul raporu

Bu çalışmada kullanılan canlıların deney hayvanı olarak kullanılabilmesi için etik kurul raporu hazırlandı. Deneysel çalışmada 18 adet Sprak Dawley cinsi ratlara yapılacak cerrahi işlem süreci Fırat Üniversitesi deney hayvanları araştırma merkezinde (FÜDAM), Fırat Üniversitesi, Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu Başkanlığı Etik Kurul Kararı (Toplantı Tarihi: 18/05/2016, Toplantı Sayısı 2016/10, Karar No: 110, Protokol No: 2016/47) gereğince gerçekleştirilmiş ve rapor örneği tezin sonunda ekte sunulmaktadır.

3.10.2. Cerrahi metod

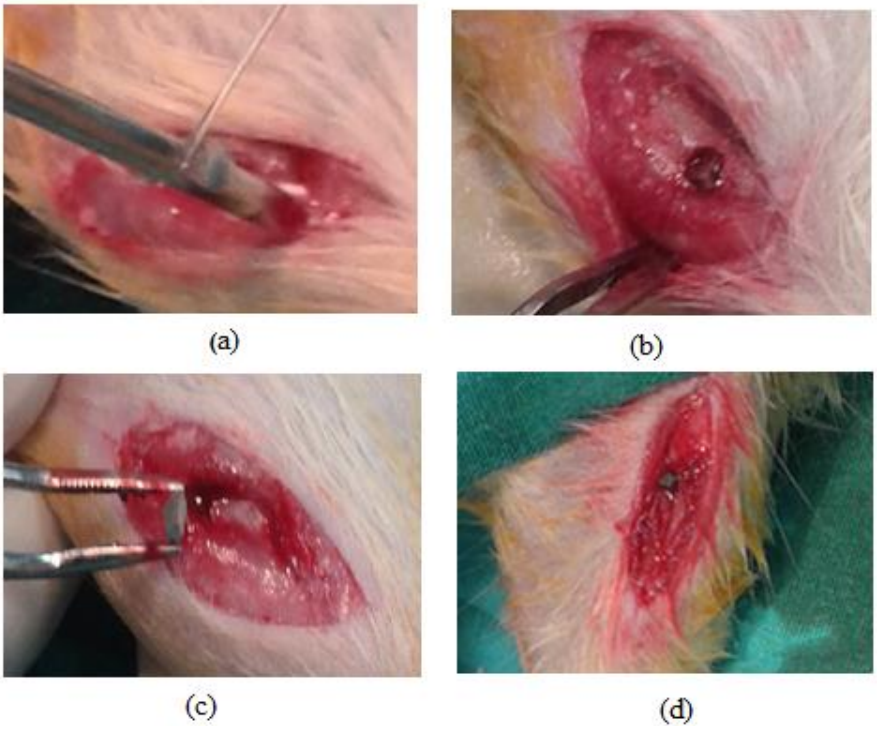
Deney hayvanı olarak seçilen 300-400 gr ağırlığındaki, 18 adet ve 6 aylık erişkin Sprak Dawley cinsi erkek ratlar seçildi. Erkek ratların kemik gelişimi dişi olanlara göre daha fazla olduklarından dolayı tercih edildi. Deney hayvanları rastgele olarak 3 ayrı gruba ayrıldı. İlk grup kontrol grubu olarak seçildi (K grubu). İkinci grup 100 MPa basınçla ve 1400 ºC ile üretilen Ti-5.4Nb alaşımından 20 mg kullanılacaktır (A mavi). Üçüncü grup 100 MPa basınç ve 1400 ºC ile üretilen Ti-18Nb alaşımından 20 mg yerleştirilecektir (B beyaz).

3.10.3. Cerrahi yöntem

Cerrahi işlem sürecinde tüm gruplar (Kontrol grubu dahil) ayrı ayrı anestezi edilerek uyutuldu. Operasyon için tüm hazırlıklar yapıldıktan sonra, deney hayvanı operasyon masası üzerinde uygun bir pozisyonda ve bacak alta gelecek şekilde sırt üstü yatırıldı. Anestezi, 1.5 ml/10 kg dozunda Rompun'un (Bayer, Xylazine hydrochloride 23.32 mg/ml) intramusküler enjeksiyonundan yaklaşık 5 dakika sonra, 15 mg/kg dozunda İntramusküler Ketalar (Parke- Davis, Ketamin hydrochlorur 50 mg/ml) enjeksiyonu ile gerçekleştirildi. Çalışmada, üretilen numunelerden kesilerek elde edilen yaklaşık 2 mm ebatlarında implantlar tibia'nın proksimal metafizine yerleştirildi. Operasyonlar sırasında asepsi ve antisepsi kurallarına dikkatli bir şekilde uyuldu. İmplantları uygulamak için, arka sol bacağın tibiası seçildi. Deri ensizyonu, tuberositas tibia düzeyinden crista tibialis'in distal sınırına kadar sürdürüldü. Deri ve subkutan doku ekarte edildikten sonra periost 1-2 cm uzunluğunda bir ensizyon yapılarak kaldırıldı. Periost bir elevatör yardımıyla kaldırıldıktan sonra kemik korteksi 2.7 mm Steinman pin yardımıyla delindi. Kemikte açılan delikler implantların gireceği şekilde yerleştirildi. implantlar yerleştirildikten sonra operasyon yarası, kaslar ve derinin altı bağ dokusu 2/0 numara krome katgüt, deri ise 1 numara ipek iplik kullanılarak kapatıldı.

3.10.4. Operasyon sonrası yapılan uygulamalar

Deneysel çalışma sürecine dahil edilen tüm deney hayvanlarının operasyon sonrası için birtakım ilaçlar ve ağrı kesiciler uygulanarak 45 gün boyunca deney hayvanları kontrol altında tutuldu. Daha sonra belirtilen sürenin sonunda ötenazi edilerek implantların uygulandığı bölgeler cerrahi işlem ile titizlikle alındı. Alınan tibialardan greft uygulanan bölgeyi içinde bulunduracak şekilde bir kemik parçası çıkarılarak Adıyaman Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Hastanesi Histoloji laboratuvarına ışıklı optik mikroskobu ile incelenmek üzere Histopatolojik kontroller için gönderildi. Şekil 3.8'de implant malzemenin defekte yerleştirilme aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 3.8. İmplant malzemenin defekte yerleştirilme aşamaları

3.10.5. Histopatolojik inceleme

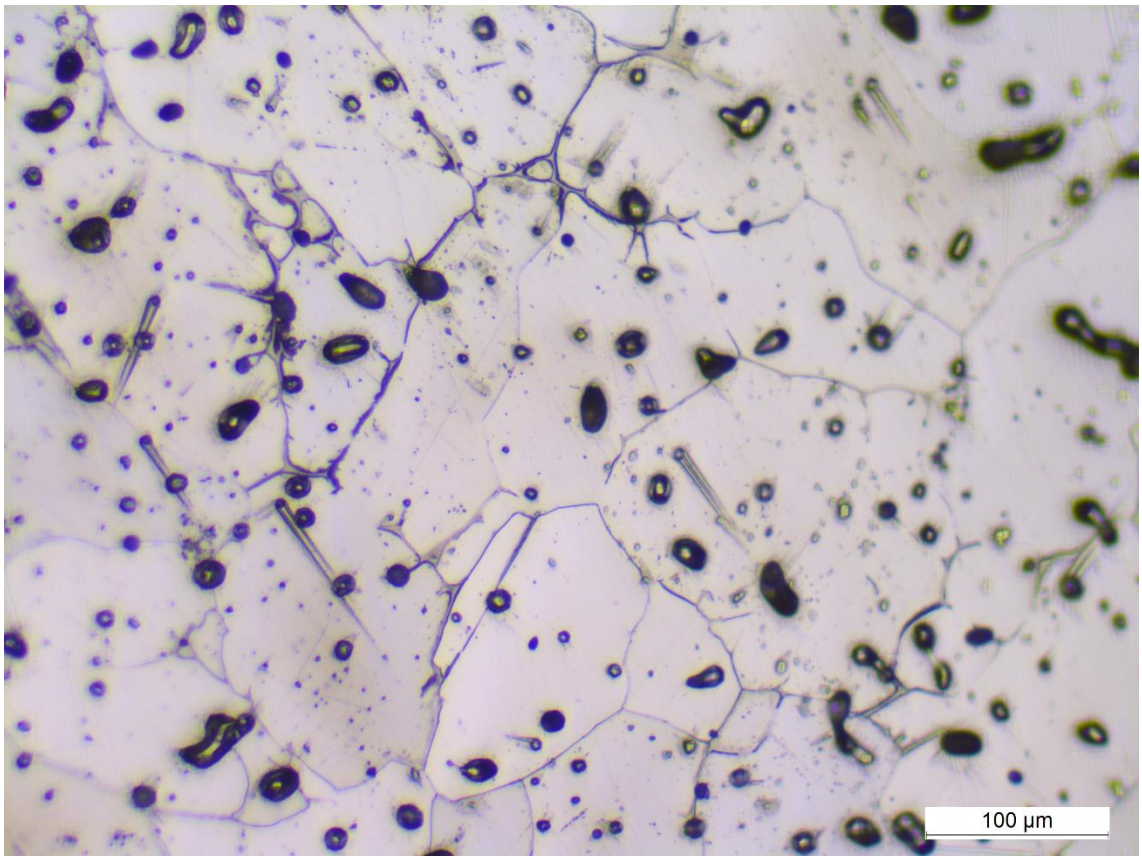
İmplant uygulanan kemik dokudan alınan numunelere ait histopatolojik incelemeler Adıyaman Üniversitesi Tıp Fakültesi Histoloji ve Embriyoloji A.D. laboratuvarında yapıldı. İncelenecek numuneler hayvanlardan diseke edildi. Çıkarılan kemik dokuları etrafındaki tüm yumuşak dokular uzaklaştırıldıktan sonra defektlerin bulunduğu kısımlar, çevrelerinde kemik doku bölümü bırakılacak şekilde uygun aletlerle ayrılarak önce %10'luk formaldehit içinde 1 hafta (7 gün) fikse edildikten sonra %10'luk formik asite alınarak dekalsifikasyon işlemi başlatıldı. Dokular için yaklaşık 1,5 ay dekalsifiye süresi geçirildikten sonra rutin histolojik doku takibi yapılarak parafin bloklar hazırlandı. Parafin bloklardan 5 mikron kalınlıkta kesitler alındı. Alınan kesitler Hematoksilen-Eosin ve Masson trichrome boyaları ile boyandı. Carl Zeiss marka Axiocam ERc5 model dijital kamera ataçmanlı mikroskop ile elde edilen görüntüler yeni kemik oluşturma potansiyeli yönünden histopatolojik olarak değerlendirildi. Bu değerlendirmede dokudaki periferde osteoid doku yapımı, kanlanmada artış ya da azalma, kollajen lifler ve fibroblast hücreleri ile kemik trabekülleri çevresindeki osteoblastik aktivite incelendi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Numunelerde Gözenek Oluşumu ve Optik Görüntü Analizleri

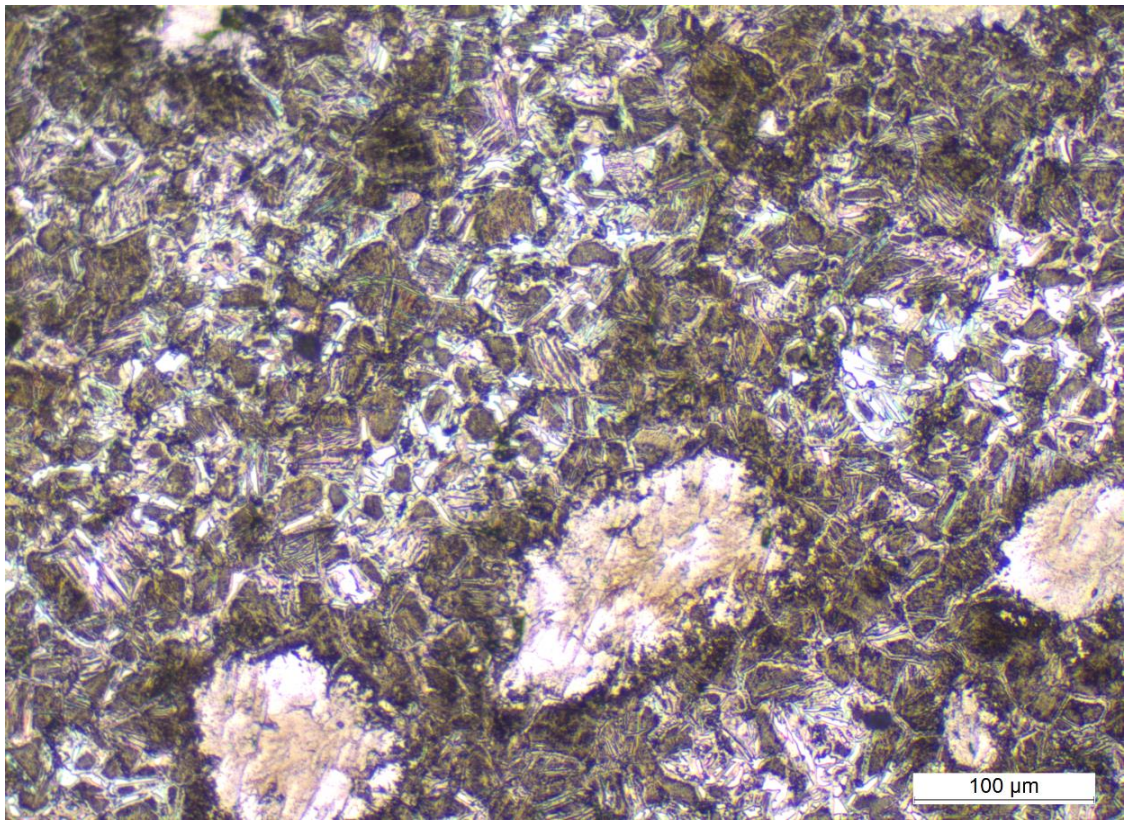
Gözenekli Ti-Nb alaşımının implant malzeme olarak üretilmesinde gözenek oluşumunun nedenleri Zhao vd. (2013) tarafından yapılan çalışmaya göre, birtakım nedenlere bağlı olduğu vurgulanmıştır. Bu nedenler, Nb tozlarının Ti tozları ile kıyaslandığında boyutsal olarak daha büyük olması gözenek oranını arttırır. Nb tozlarının matriks içerisinde difüzyon yolu ile çözünme zorluğu ve sinterleme işleminin kısa sürede olması yüksek gözenekli yapı oluşturur. Nb tozlarının 800 ºC ile 1500 ºC aralıklarındaki difüzyon katsayısının Ti tozlarınınkinden daha düşüktür. Ti içerisine karıştırılan Nb tozlarının gözenek oluşumu yanında β faz dengeleyici özelliği de vardır. Zhao vd. (2013) tarafından üretilen numunelerde farklı oranlarda toz karışımı kullanılarak sıcak izostatik presleme (HIP) yöntemi ile 100 MPa presleme basıncında 915 °C'de 2 saat süreyle sinterleme yapılmıştır. Çalışmalarında tozların oranı ve toz büyüklüğü dikkate alındı. Bizim çalışmamızda ise geleneksel sinterleme yöntemi ile numuneler sentezlendi. Tozların oranı, presleme basıncı ve sinterleme sıcaklığı dikkate alındı. Sinterleme sıcaklığının artması ve soğuk presleme basıncının artması gözenek oranını büyük ölçüde azaltmaktadır.

Şekil 4.1'de Saf Ti tozlarının 100 MPa presleme basıncı uygulanarak 1400 °C'de sinterlenen alaşımın optik görüntüleri incelendiğinde yuvarlak siyah noktaların gözenek oldukları ve bu yapı içerisindeki tek fazın (α fazı) olduğu düşünülmektedir. Zaho vd. (2013), saf Ti alaşımının optik görüntülerinde siyah ve yuvarlak noktaların birbiriyle bağlantısız gözenek olduklarını vurgulamıştır. Bu alaşım için bulduğumuz gözenek oranı % 4.4 olarak hesaplandı. Bu alaşımda tane sınırları kısmen görünmektedir. Bu alaşım için görülen α fazı XRD sonuçları ile uyumluluk göstermektedir.

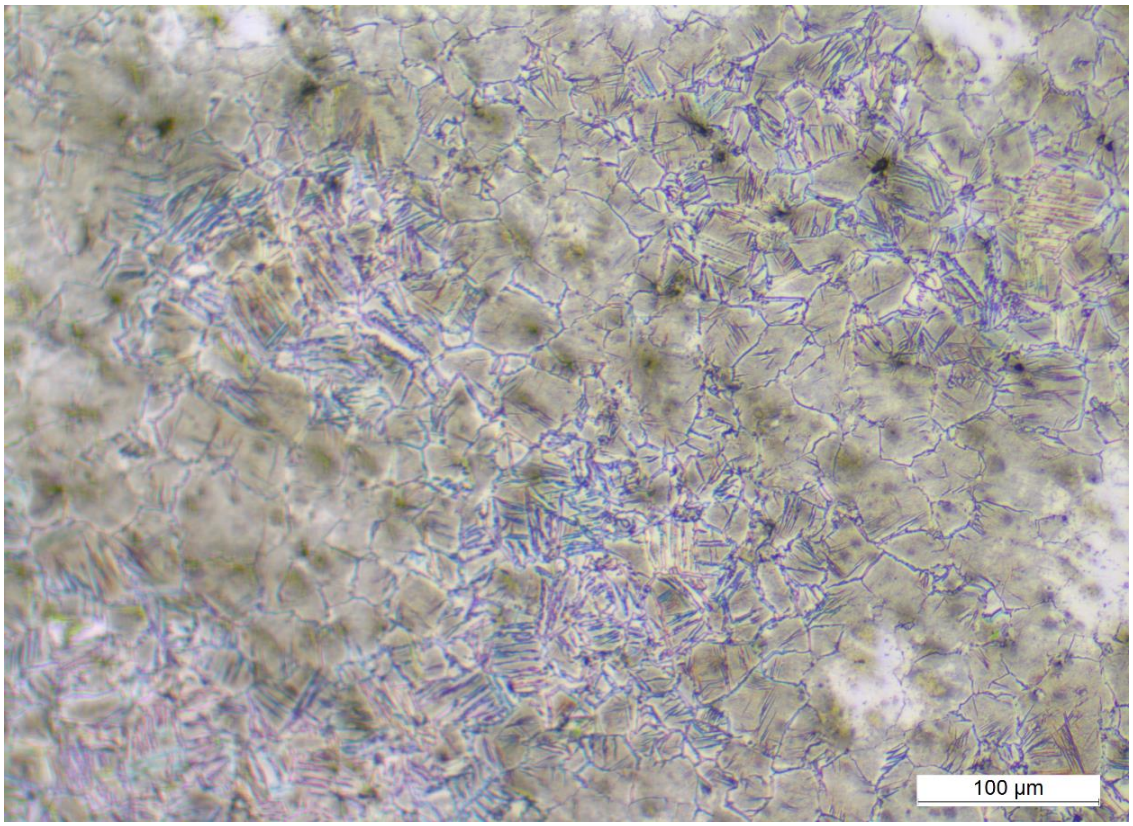


Şekil 4.1. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 ºC'de sinterlenen saf Ti numunesinin optik görüntüsü

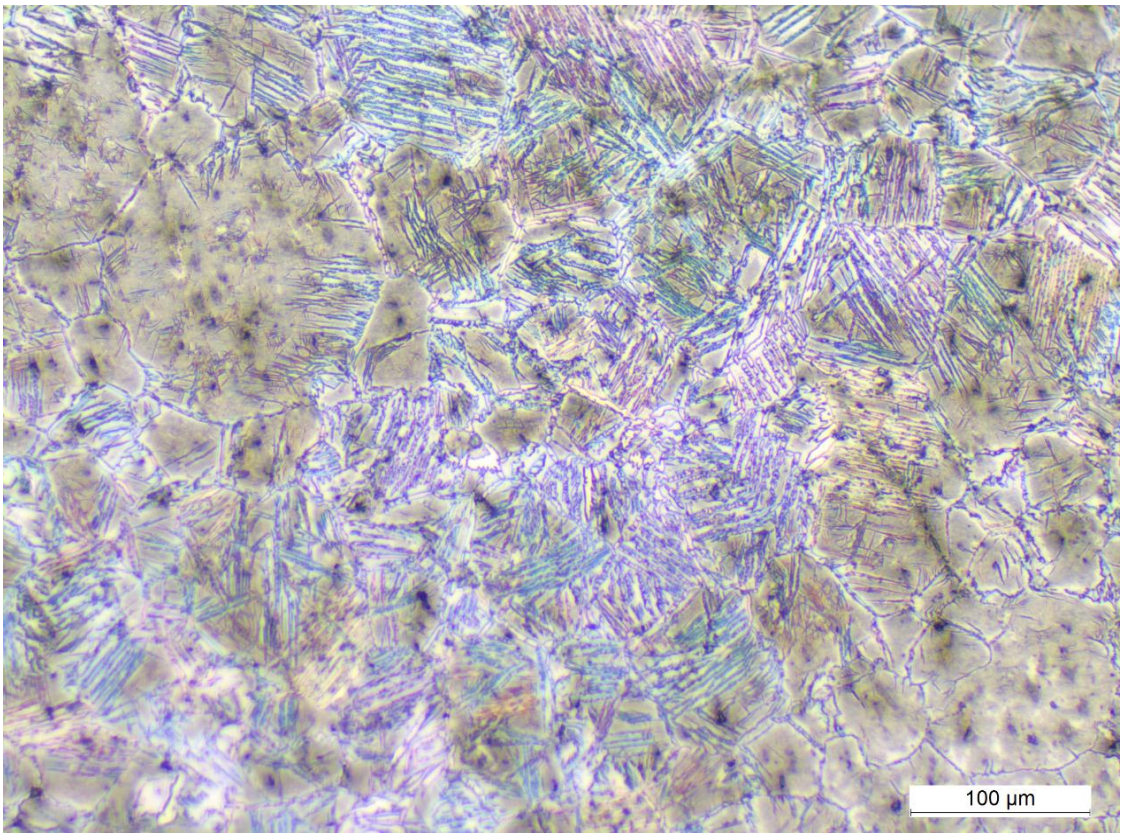
Şekil 4.2 (a, b, c)'de 100 MPa basınçla soğuk preslenen ve farklı sıcaklıklarda sentezlenen (1200, 1300 ve 1400 °C) Ti-5.4Nb alaşımının optik görüntüleri görülmektedir. Görüntüler detaylı incelendiğinde tane sınırları kısmen görünmektedir. Bunun yanında siyah noktalara benzeyen yapıların da gözenek veya kirlilikten kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıcaklığın artması ile gözeneklerin kısmen kapandığı görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda 1200, 1300 ve 1400 °C'de sentezlenen numuneler için elde edilen gözenek oranları sırasıyla %11.3, %10.5 ve %9.8 olarak hesaplandı. Yani sinterleme sıcaklığının artması ile numunelerde büzülme gerçekleşerek gözenekler azalmaktadır. Yüksek sıcaklıkta sinterleme durumunda parçacıkların birbirine etkileşimi ve difüzyonu daha kolay olduğundan parçacıklar birbirleri ile bağ yaparak büzülmeler gerçekleşmektedir. Ti-35Nb alaşımında sinterleme sıcaklığının artması ile gözenek oranının azaldığı ve mikrosertliğin arttığı Santos vd. (2005) tarafından da tespit edilmiştir. Gözenek oluşumu sinterleme sıcaklığından ziyade büyük ölçüde soğuk presleme basıncına bağlıdır.



(a)



(b)

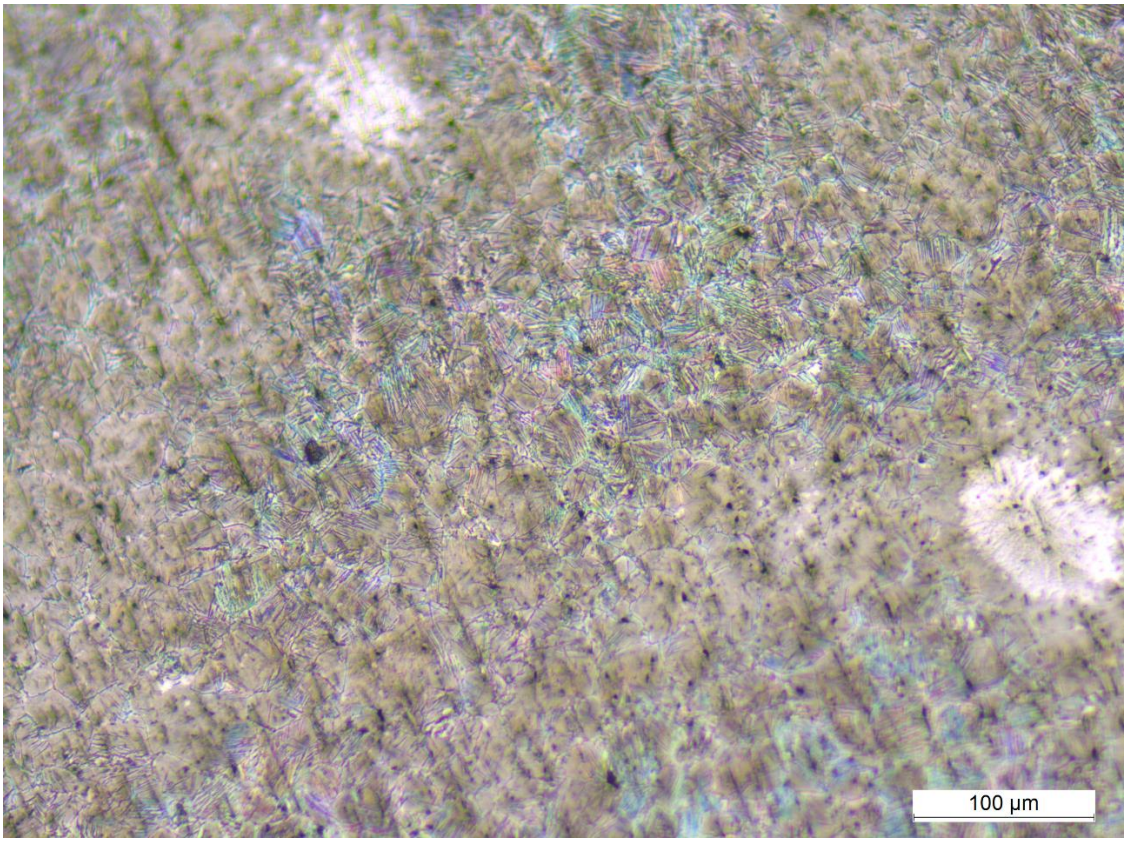


(c)

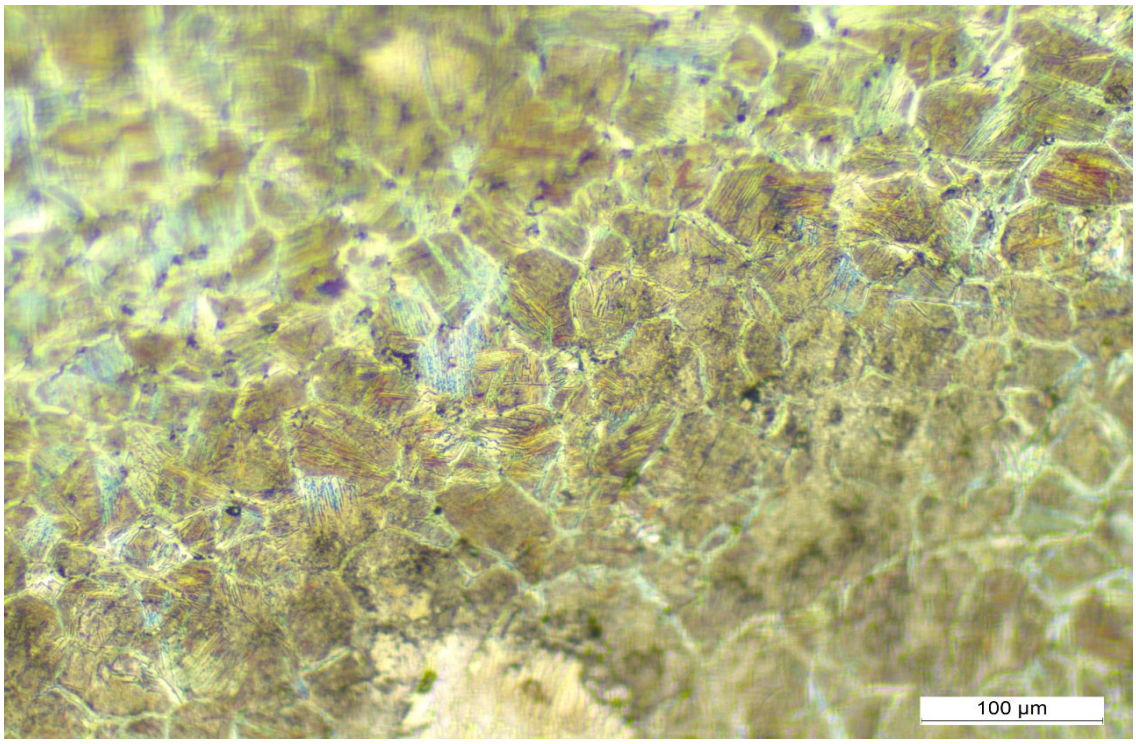
Şekil 4.2. 100 MPa basınçla briketlendikten sonra (a) 1200 ºC, (b)1 300 ºC , (c) 1400 ºC sıcaklıklarında sinterlenen Ti-5.4Nb numunelere ait optik mikroskopu görüntüleri

Şekil 4.3 (a, b, c)'de farklı presleme basıncı (100, 150 ve 200 MPa) ile soğuk preslendikten sonra 1400 °C sıcaklıkta sentezlenen Ti-18Nb alaşımının optik görüntüleri görülmektedir. Geleneksel toz metalurjisi ile sinterlenen numunelerde briketleme basıncının artması ile gözenek oranının azalacağı bilinmektedir. Bu çalışmada 100 MPa, 150 MPa ve 200 MPa soğuk presleme basıncı sonucu 1400 °C'de sentezlenerek üretilen numunelerin gözenek oranları sırasıyla %7.7, %6.4 ve %5.6 olarak hesaplandı. Yani soğuk presleme basıncının artması ile numunelerin gözenek oranları azalmaktadır. Görüntüler detaylı incelendiğinde düşük presleme basıncı ile briketledikten sonra sentezlenen numunelerde tane sınırlarının belirgin olmadığı ancak soğuk presleme basıncının artması ile tane sınırlarının belirgin olduğu görülmektedir. Ayrıca briketleme basıncının artması ile martensitik yapılara benzeyen çizgiler de görünmektedir. Mantani vd. (2006) yaptıkları Ti-Nb yaşlandırma çalışmasında tane sınırları civarında iğne şeklindeki çizgilerin varlığını ve çizgilerin XRD analizi ile martensit yapılara (α″

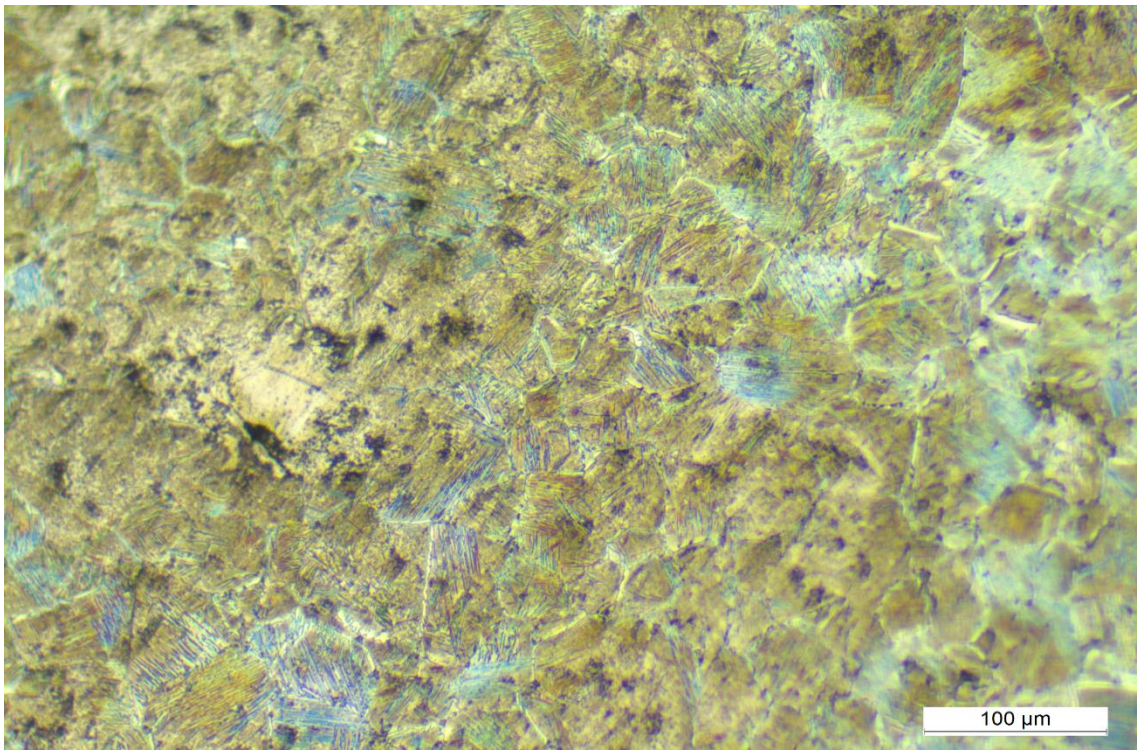
martensit fazı) ait olduğunu belirlediler. Düşük sıcaklıkta yaşlandırma (150 ºC) ile bu fazların daha da belirgin olduğunu belirttiler. Beyaz görünümlü geniş alanlarda Nb tozlarının homojen dağılmaması nedeniyle difüzyonu yavaş olmakta ve bu bölgenin dağlamadan da önemli ölçüde etkilendiği düşünülmektedir. Ayrıca, sinterleme sıcaklığının ve soğuk presleme basıncının artması Nb tozlarının difüzyonunu kolaylaştırdığı optik görüntülerde açıkça görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

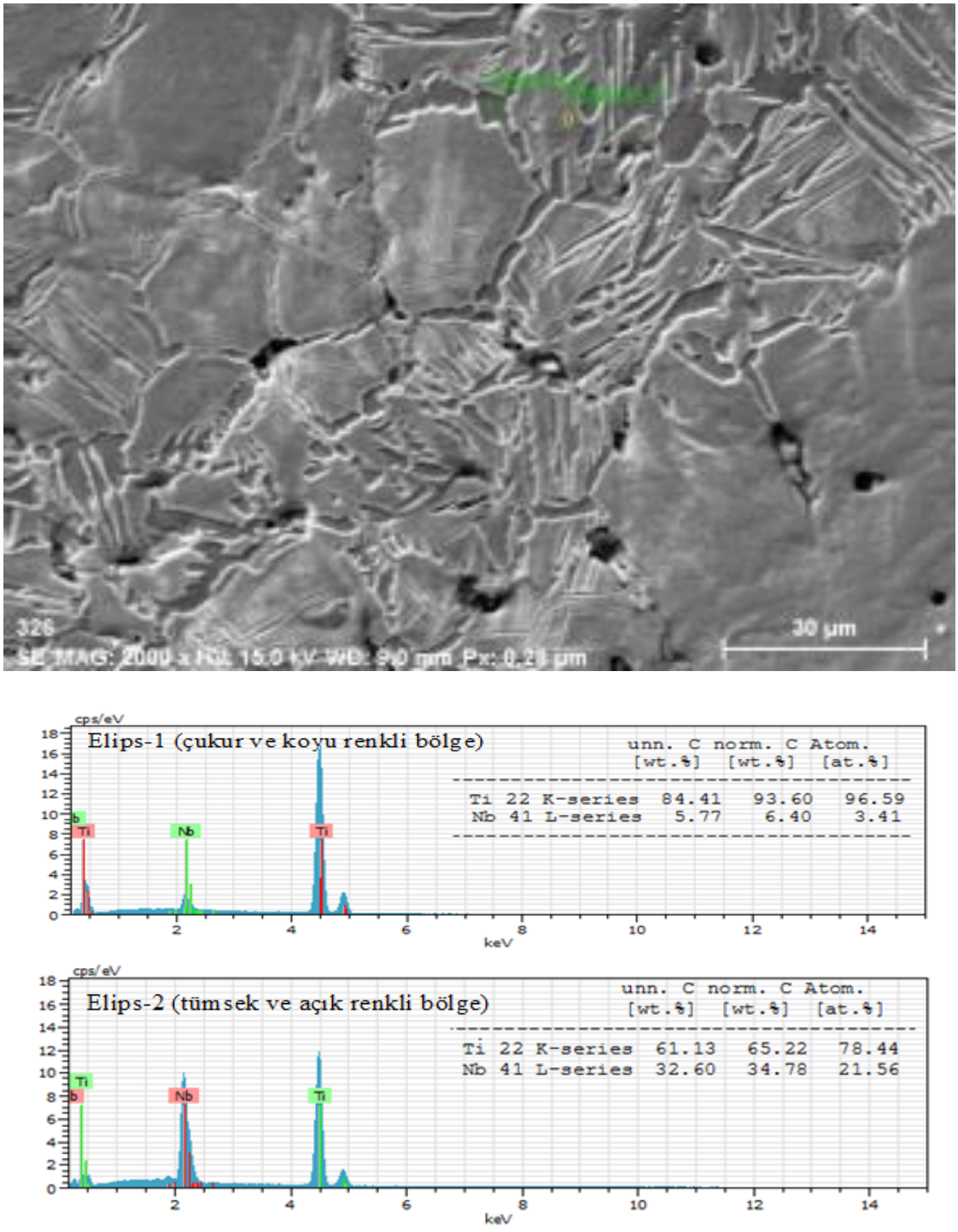
Şekil 4.3. Farklı basınçlarında briketlendikten sonra 1400 ºC'de sinterlenen Ti-18Nb numunelerine ait optik mikroskopu görüntüleri (a) 100 MPa, (b) 200 MPa

Şekil 4.2a (Ti-5.4Nb) ve Şekil 4.3a (Ti-18Nb) karşılaştırıldığında her iki numunenin soğuk presleme basınçları ve sinterleme sıcaklıkları aynı olmasına rağmen atomik oranları farklıdır. Numunelerin optik görüntüleri birbirine çok benzerdir. Ancak gözenek oranları Ti-5.4Nb için %9.8 ve Ti-18Nb için ise %7.7 olarak hesaplandı. Yani gözenek oranları Nb miktarının artması ile azalmaktadır. Çalışmada kullanılan Nb tozlarının hacimsel boyutları Ti tozlarına göre çok daha küçüktür. Küçük ebatta Nb tozları gerek mekaniksel presleme esnasında ve gerekse sinterleme sırasında daha kolay difüzyona uğrayarak daha yoğun numunelerin oluşmasına neden olmaktadır. Zhao vd. (2013) yaptıkları Ti-Nb sinterleme çalışmasında Nb miktarının artması ile gözenek oranının iri Nb tozlarından dolayı arttığını belirtmektedirler.

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

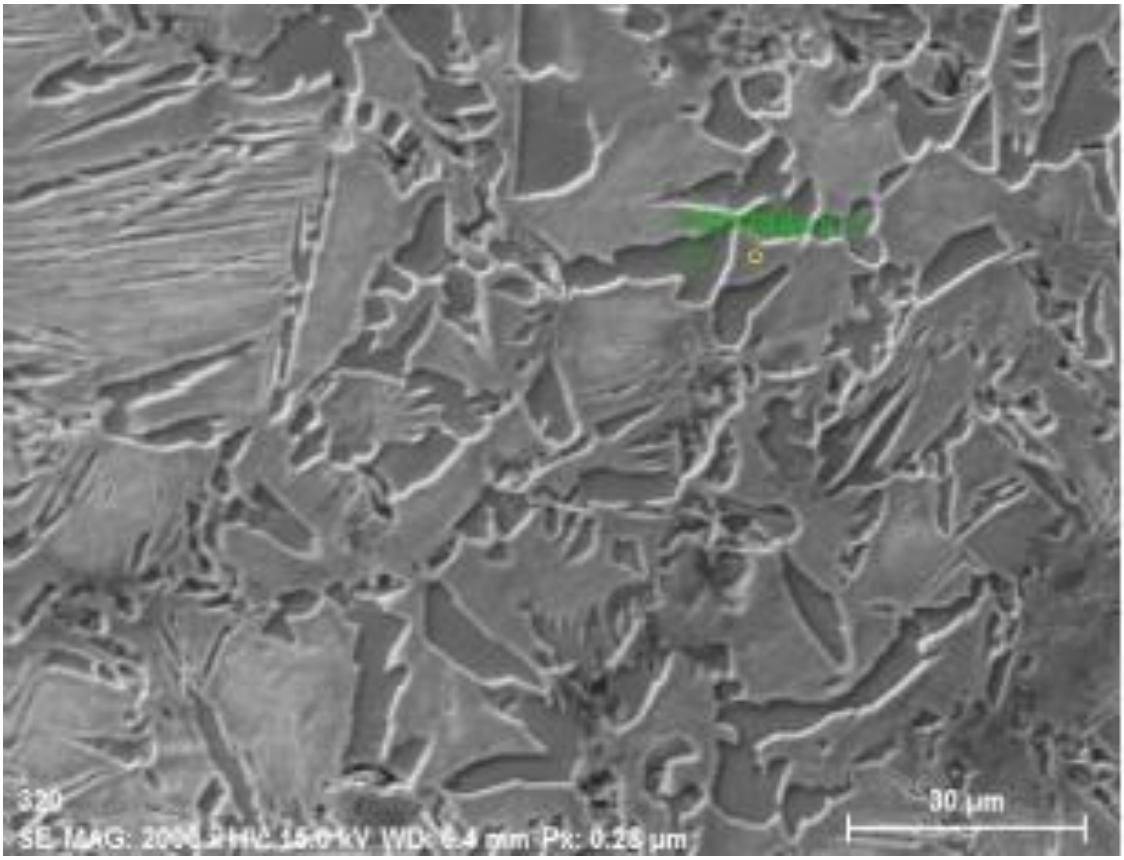
Şekil 4.4'te 1200 ºC sıcaklığında ve 100 MPa presleme basıncında üretilen Ti-5.4Nb alaşımının SEM-EDX sonuçları incelendiğinde numune içerisindeki mevcut gözenekli yapılar belirgin bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.4'teki elde edilen bu görüntülerde EDX sonuçlarına bakıldığında, koyu renkli bölgelerde (Elips-1) Nb elementin atomik olarak %3.41 olmasına karşın Ti elementinin atomik oranının ise %96.59 olduğu hesaplandı. Açık renkli bölgelerde ise (Elips-2) Nb elementin atomik oranı % 21.56 ve Ti elementin atomik oranının % 78.44 olduğu hesaplandı. Wen vd. (2014) yaptıkları çalışmada koyu renkli bölgelerde α fazının (hegzagonal yapı) ve beyaz görünümlü bölgede β faz (basit kübik yapı) yapısının olduğunu doğruladılar. Mendes vd. (2016) yaptıkları çalışmada α fazının olduğu bölgede (koyu renkli bölge) Ti alaşımın Nb alaşımına oranla daha fazla miktarda olduğunu, β fazının oluştuğu bölgede (açık renkli bölge) ise Nb oranının diğer koyu renkli bölgelere oranla bir miktar fazla olduğunu doğrulamışlardır. Bidaux vd. (2014) koyu olan bölgelerin α fazı ve açık renkli bölgelerin ise β fazı olduğunu bildirdiler. İmplant malzemesi olarak üretilen Ti-Nb alaşımlarında açık renkli bölgelerde sinterleme sıcaklığını ve presleme basıncının etkisi ile Niobyum tozlarının difüzyona uğrayarak daha geniş alana yayıldıkları yine aynı çalışmada doğrulanmıştır. Bizim çalışmamızdaki SEM-EDX görüntüleri incelendiğinde açık renkli tümsek bölgelerde Nb tozlarının içerik miktarının fazla olduğu, koyu renkli olan çukur bölgelerde ise Nb miktarının düşük olduğu görüldü. Literatür ve XRD çalışması ile çukur

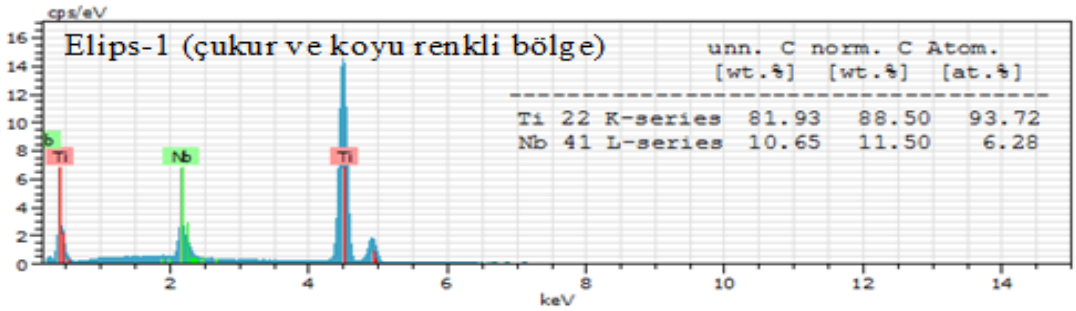
koyu renkli bölgelerin α fazına, tümsek açık renkli bölgelerin ise β fazına ait olduğu anlaşılmaktadır.

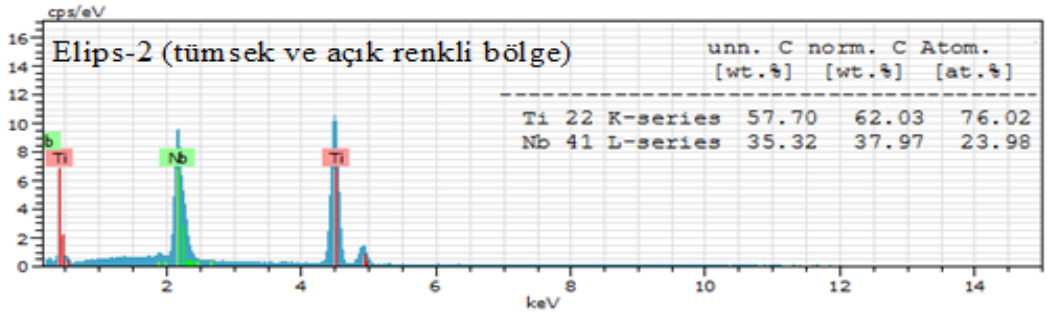


Şekil 4.4. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1200 ºC sinterleme sıcaklığında üretilen Ti-5.4Nb numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

Şekil 4.5'te SEM-EDX görüntüleri incelendiğinde Ti-5.4Nb alaşımında sinterleme sıcaklığının artması ile gözenek oranlarının büyük ölçüde kapandığı görülmektedir. Koyu renkli olan bölgelerde (Elips-1) Nb elementi atomik oran % 6.28 ve Ti elementinin atomik oranı ise % 93.72 olmaktadır. Açık renkli bölgede (Elips-2) Nb elementinin atomik oran % 23.98 ve Ti elementinin atomik oranı ise % 76.02 olmaktadır. Santos vd. (2005) koyu renkli olan bölgelerin α fazı ve açık renkli olan bölgelerin ise β faz yapısının olduğunu belirlediler.

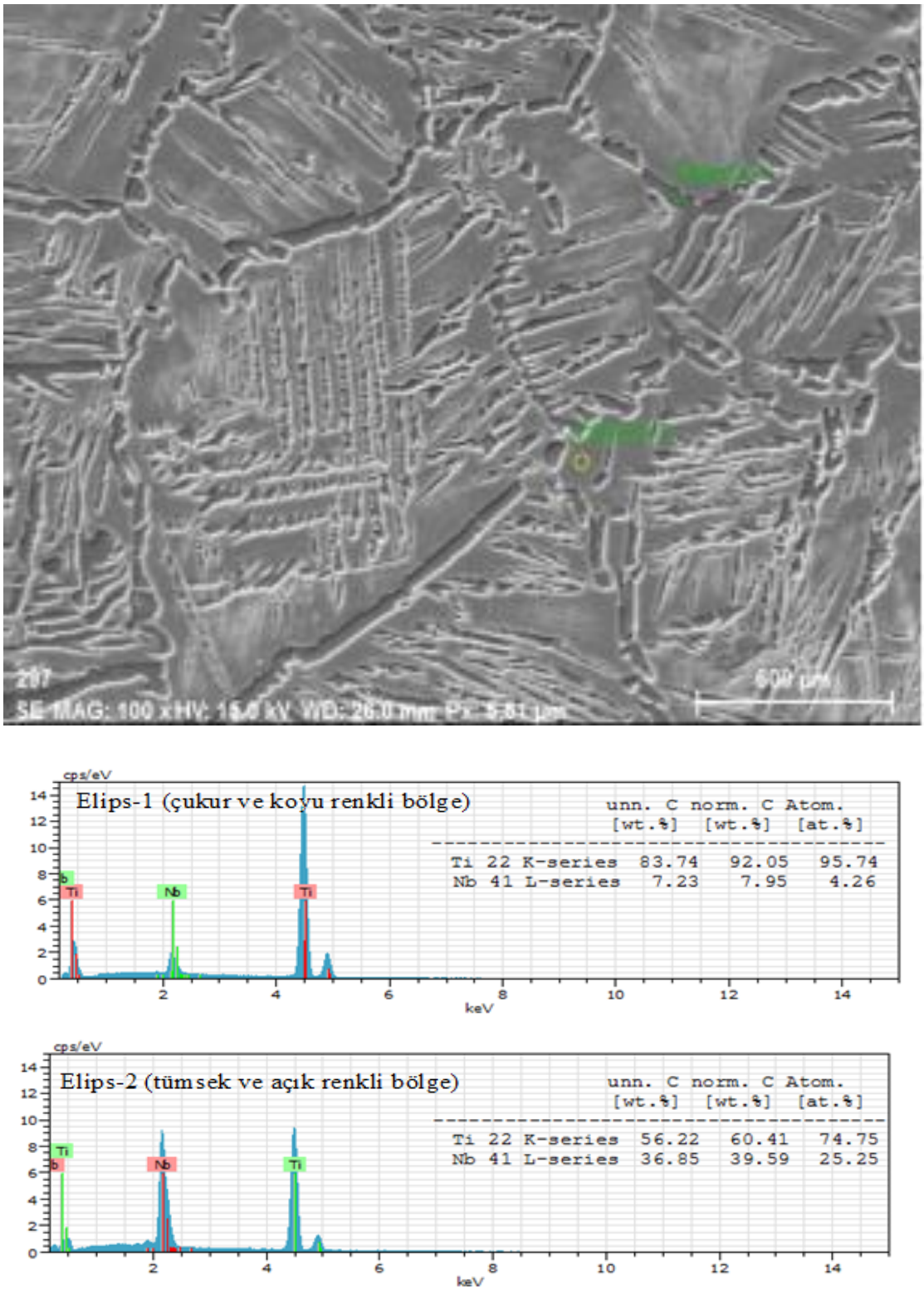






Şekil 4.5. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1300 ºC sinterleme sıcaklığında üretilen Ti-5.4Nb numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

Şekil 4.6'da SEM-EDX görüntüleri incelendiğinde Ti-5.4Nb alaşımı için sinterleme sıcaklığının artması ile gözenek olduğu düşünülen siyah noktaların tamamen kaybolduğu ve sinterleme sıcaklığında meydana gelen bu artışın gözenek oranını azalttığı anlaşılmaktadır. Ayrıca sinterleme sıcaklığının artması ile ince plaka şeklinde yapıların oluştuğu görülmektedir. Koyu renkli olan bölgede (Elips-1) Nb elementinin atomik oranı % 4.26 ve Ti elementinin atomik oranı ise % 95.74 olmaktadır. Açık renkli bölgede (Elips-2) ise Nb elementinin atomik oranı % 25.25 ve Ti elementinin atomik oranı ise % 74.75 olmaktadır. Yani koyu olan bölgeler α fazını, beyaz görünümlü bölgeler ise β fazını temsil etmektedir. Benzer görüntüler, Santos vd. (2005) tarafından da β matriks fazı içerisinde ince plaka şeklinde α fazının varlığı belirlenmiştir. Yine onlar tarafından α ve β fazlarının bir arada bulunduğu lamelli yapının (α″) yavaş soğuma esnasında meydana geldiği belirlenmiştir.

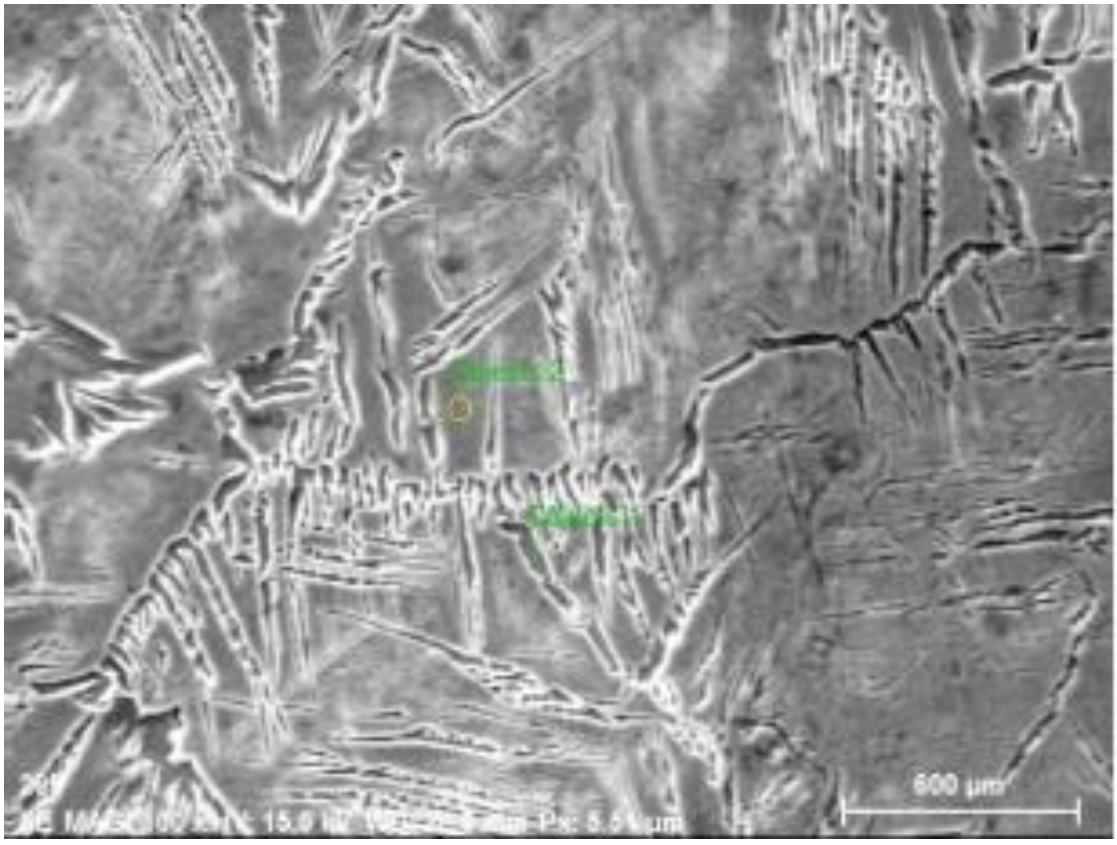


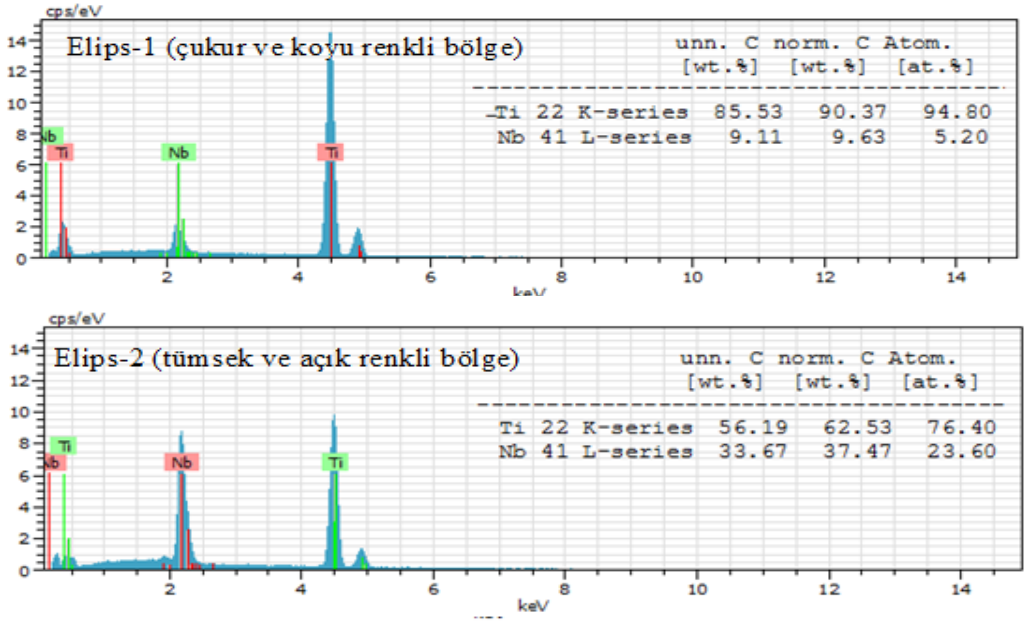
Şekil 4.6. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 ºC sinterleme sıcaklığında üretilen Ti-5.4Nb numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

Şekil 4.7'de farklı basınçlarda (100, 150 ve 200 MPa) soğuk preslenen ve 1400 °C sıcaklıklarda sentezlenen Ti-18Nb alaşımının SEM-EDX görüntü analizleri görülmektedir. Görüntüler detaylı incelendiğinde martensitik yapılara benzeyen çizgiler ve tane sınırları kısmen görünmektedir. 100 MPa basınçla briketlendikten sonra 1400 °C'de sinterlenen numune için koyu renkli olan bölgede (Elips 1) Nb elementinin atomik oranı % 5.20 ve Ti elementinin atomik oranı ise % 94.80 olarak belirlendi. Yine aynı numunenin açık renkli bölgede (Elips 2) ise Nb elementinin atomik oranı % 23.60 ve Ti elementinin atomik oranı ise % 76.40 olarak belirlendi. Bu yapı içerisinde Nb oranının artması tane sınırlarını daha belirgin bir hale getirdiği görülmektedir. 150 MPa basınçla soğuk preslemeden sonra sinterlenen numunenin Koyu renkli olan bölgesi için (Elips 1) Nb elementinin atomik oranı % 4.78 ve Ti elementinin atomik oranı ise % 95.22 olarak belirlendi. Aynı numune için açık renkli bölgede (Elips 2) ise Nb elementinin atomik oranı % 22.04 ve Ti elementinin atomik oranı ise % 77.96 olarak belirlendi. 200 MPa basınçla soğuk presledikten sonra sinterlenen numune için koyu renkli olan bölgede (Elips 1) Nb elementinin atomik oranı % 5.64 ve Ti elementinin atomik oranı ise % 94.36 olarak belirlendi. Aynı numune için açık renkli bölgede (Elips 2) Nb elementinin atomik oranı % 21.96 ve Ti elementinin atomik oranı ise % 78.04 olduğu görülmektedir. Her üç presleme basıncı için koyu renkli bölgelerin alfa fazına (α), açık renkli bölgelerin ise beta fazına (β) ait olduğu literatür ve XRD analizleri ile anlaşılmaktadır. Ancak soğuk presleme basıncının artması ile tane sınırlarının ve iğnemsi martensit yapıların daha da belirgin olduğu görülmektedir. Bu durum presleme basıncı yüksek olan numunelerde toz taneleri arası etkileşimin daha iyi olduğu ve böylece difüzyonun da kolaylaşması ile bu durumun meydana geldiği düşülmektedir. Ayrıca, presleme basıncının artması ile gözenek oranı azaldığı için tane sınırlarının ve martensit çizgilerinin hareketlerinin engellenmeyeceği bir gerçektir.

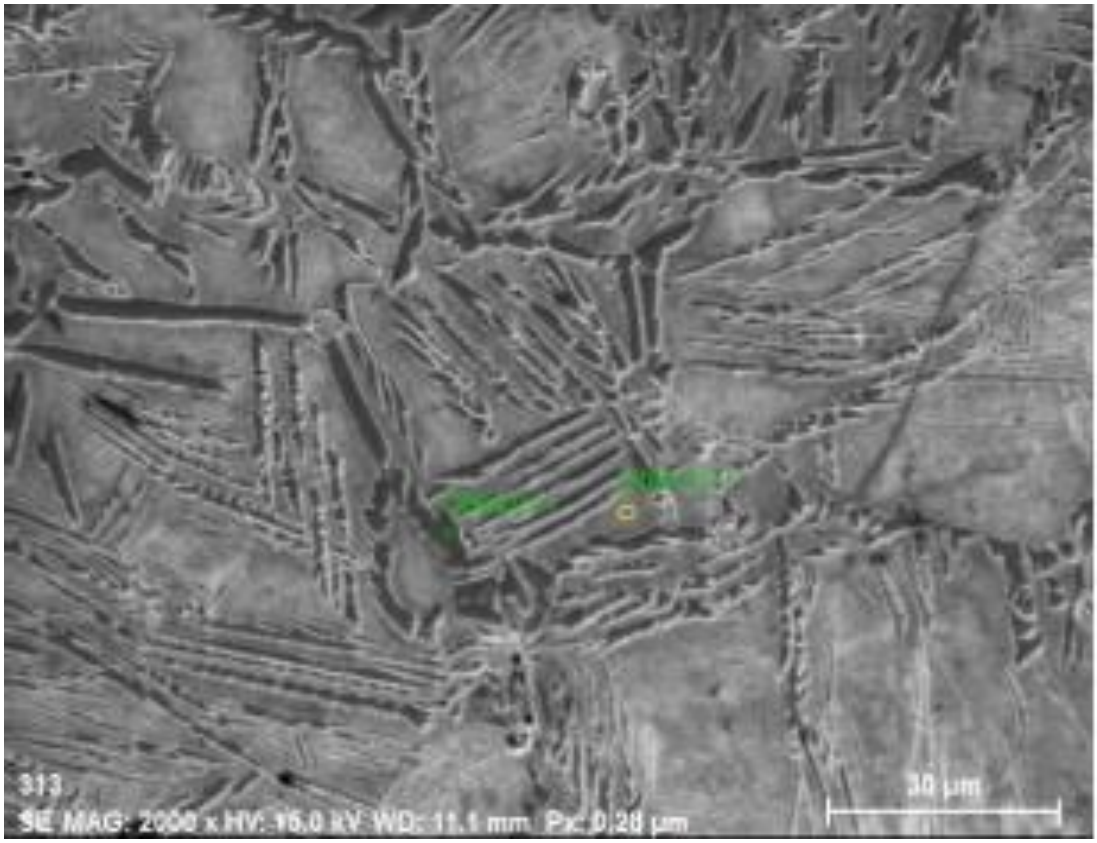
Lai vd. (2015) tarafından Ti-Nb alaşımının toz metalurjisi TiH_2 ilave edilerek üretilmesi sonucu numunelerin mikro yapılarında α, β ve α″ fazlarının varlığı belirtildi. Ayrıca, Nb miktarının fazla olması (Ti-18Nb) durumunda β fazının baskın olduğunu ve Nb miktarının az olması (Ti-8Nb) durumunda ise α″ çökelti fazının oluştuğunu belirtmektedirler. Yani Nb miktarının artması β fazının oluşmasına neden olduğunu belirtmektedirler.

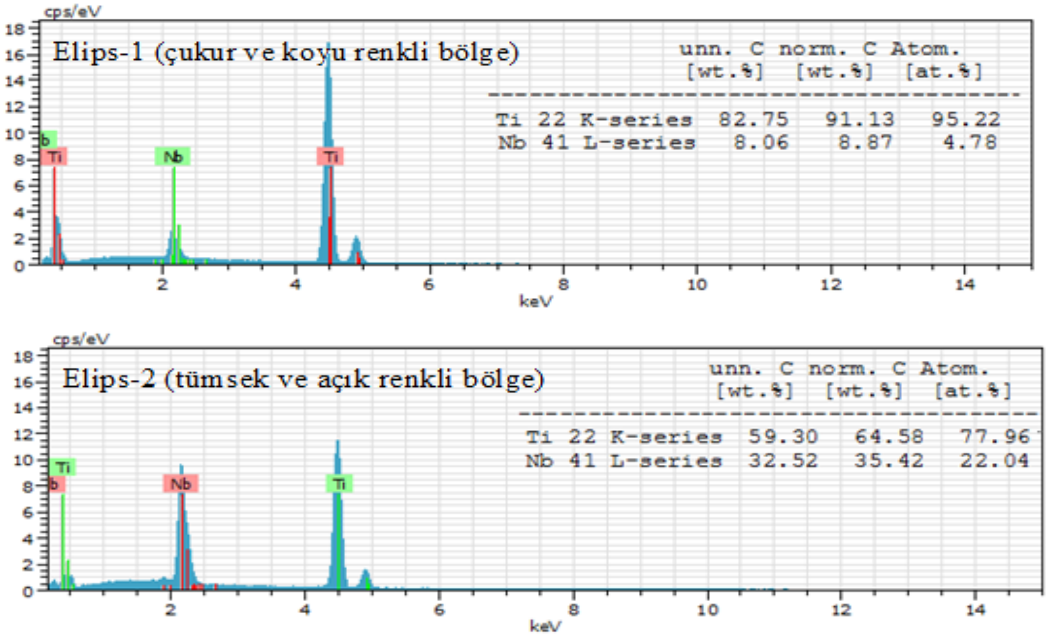
Santos vd. (2005) sinterleme sıcaklığı (>1600) olduğunda kısmen görülebilen Nb parçacıkları bu sıcaklıklarda tamamen çözünmüş ve dağılmış olabileceklerini ve homojen mikro yapı durumu β bölgesinden düşük hızda soğumadan kaynaklanan ince tabaka şeklindeki α″ yapısı β bölgesi içerisinde dağılacak ve bu durumun mikro yapıda kolaylıkla görülebileceğini doğrulamışlardır. Nb parçacıklarının difüzyona uğraması 1300 ºC'den sonra olmuştur. 900 ºC ve 1100 ºC aralığında α fazı ağırlıklı olarak bulunmaktadır. Bu sıcaklık aralıklarında Nb ve Ti parçacıkları hala çözünmemiş olarak bulunması doğal bir sonuçtur. 1300 ºC sıcaklığından sonra martensit çizgileri (α″) daha da belirginleşmeye başlayacaktır. Yüksek sıcaklıkta sinterleme işleminde süreyi uzun tutma gözenek oranını azaltmaktadır (Zhao ve vd. 2015). Ti parçacıkları arasındaki difüzyonun tane sınırlarının ve martensit yapının oluşmasında temel etken olduğunu Zhao vd. (2015) bildirdiler. Zhao vd. (2013) yuvarlak gözeneklerin yanında ince martensit çizgilerinin 5 μm ve 30 μm büyüklüğünde olduğunu vurguladılar.



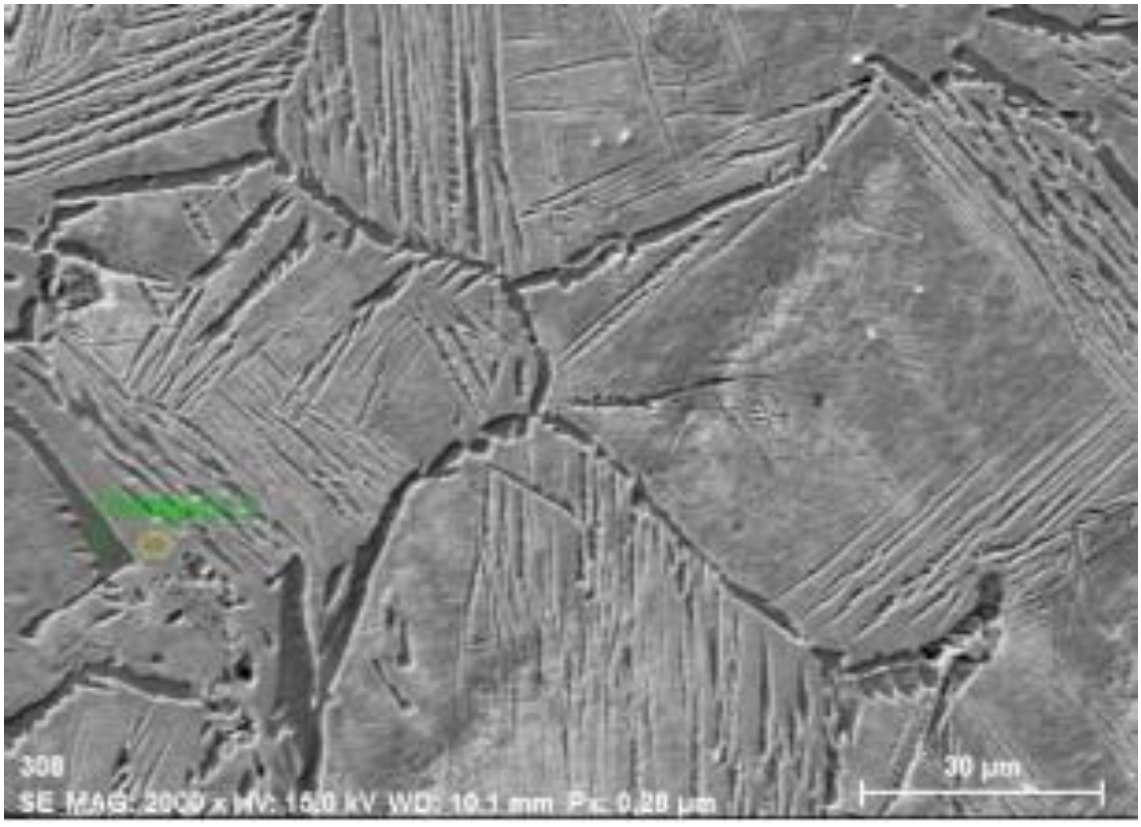

cps/eV
Elips-1 (çukur ve koyu renkli bölge)
unn. C norm. C Atom.
[wt.%] [wt.%] [at.%]
Ti 22 K-series 85.53 90.37 94.80
Nb 41 L-series 9.11 9.63 5.20
Ti
Nb
Ti
keV
cps/eV
Elips-2 (tümsek ve açık renkli bölge)
unn. C norm. C Atom.
[wt.%] [wt.%] [at.%]
Ti 22 K-series 56.19 62.53 76.40
Nb 41 L-series 33.67 37.47 23.60
Ti
Nb
Ti
keV

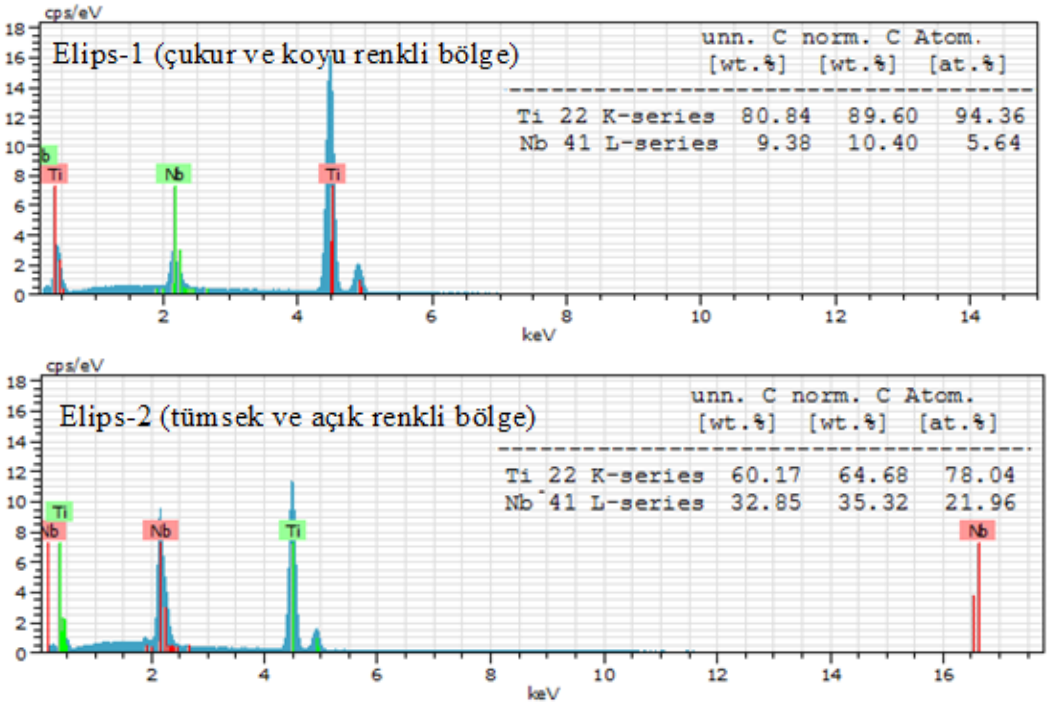
(a)


313
30 µm


cps/eV
Elips-1 (çukur ve koyu renkli bölge)
unn. C norm. C Atom.
[wt.%] [wt.%] [at.%]
Ti 22 K-series 82.75 91.13 95.22
Nb 41 L-series 8.06 8.87 4.78
Ti
Nb
Ti
keV
cps/eV
Elips-2 (tümsek ve açık renkli bölge)
unn. C norm. C Atom.
[wt.%] [wt.%] [at.%]
Ti 22 K-series 59.30 64.58 77.96
Nb 41 L-series 32.52 35.42 22.04
Ti
Nb
Ti
keV

(b)


30 µm

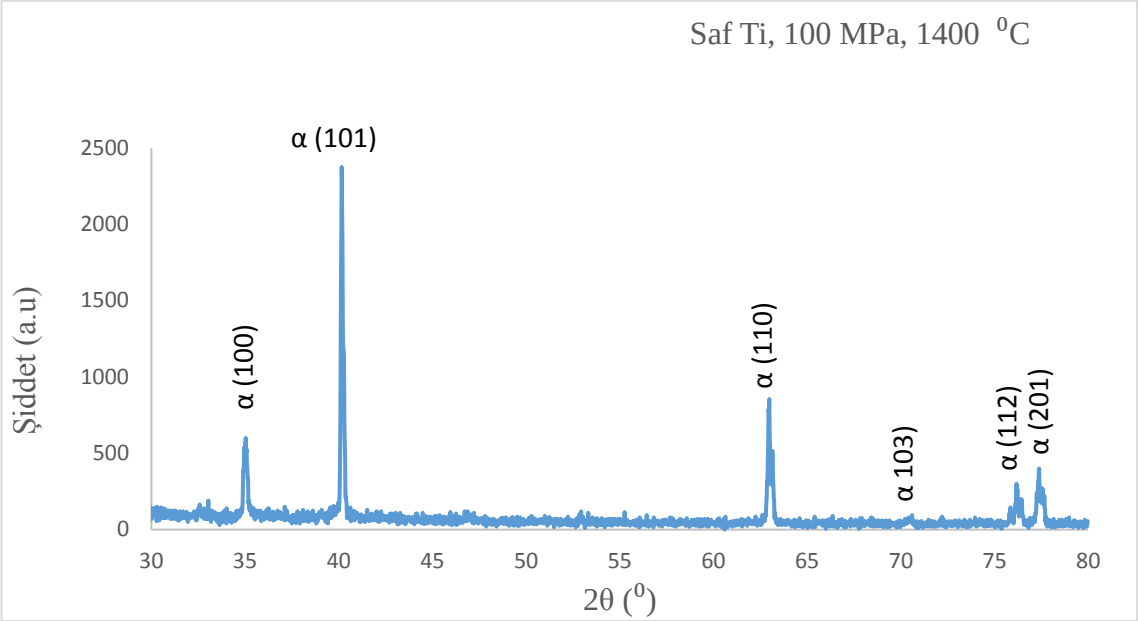


(c)

Şekil 4.7. Farklı basınçlarda briketlendikten sonra 1400 ℃ sıcaklıkta sinterlenen Ti-18Nb alaşımının SEM-EDX görüntü analizleri (a) 100 MPa, (b) 200 MPa

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

Şekil 4.8'de saf Ti tozu kullanılarak ve 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 °C'de sinterlenen Ti numunesinin XRD görüntüleri ve Çizelge 4.1'de difraksiyonun gerçekleştiği düzlemler gösterilmektedir. Bu numunenin içerisinde sadece bir tek faz yapısının olduğu ve bu yapının da α fazı olduğu belirlendi. Zaho vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada saf Ti tozlarının sinterlenmesi ile üretilen numunelerde sadece α fazının bulunduğu belirtildi.



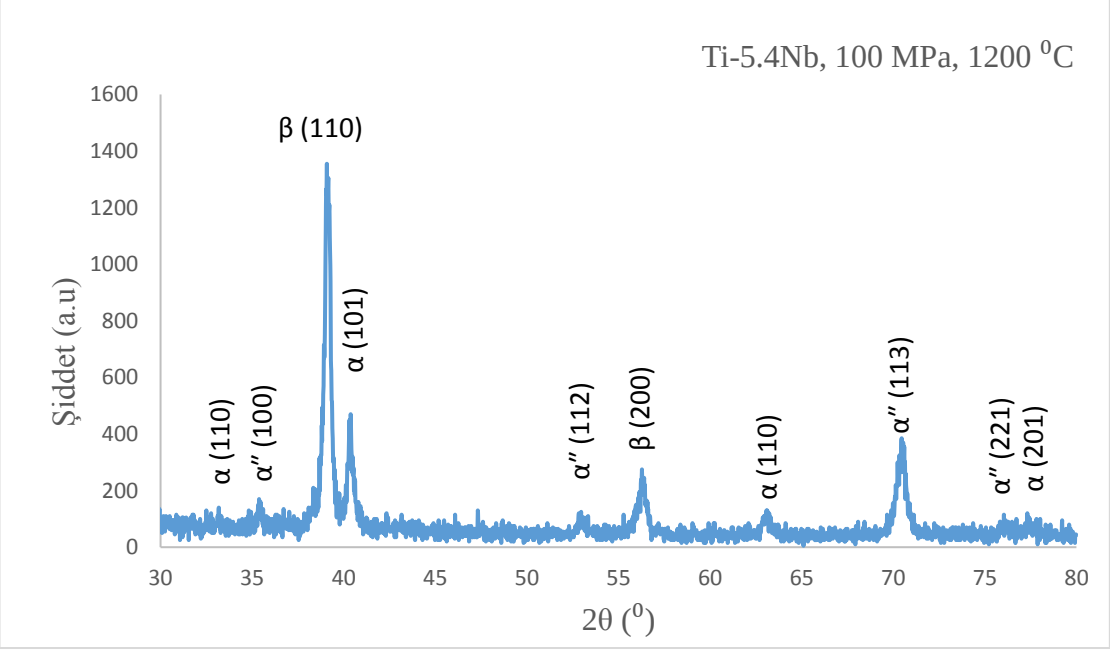
Şekil 4.8. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 ºC sıcaklıkta sinterlenen saf Ti numunesine ait XRD görüntüleri

Çizelge 4.1. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 ºC sıcaklıkta sinterlenen saf Ti numunesine ait XRD sonuçları ve faz yapıları

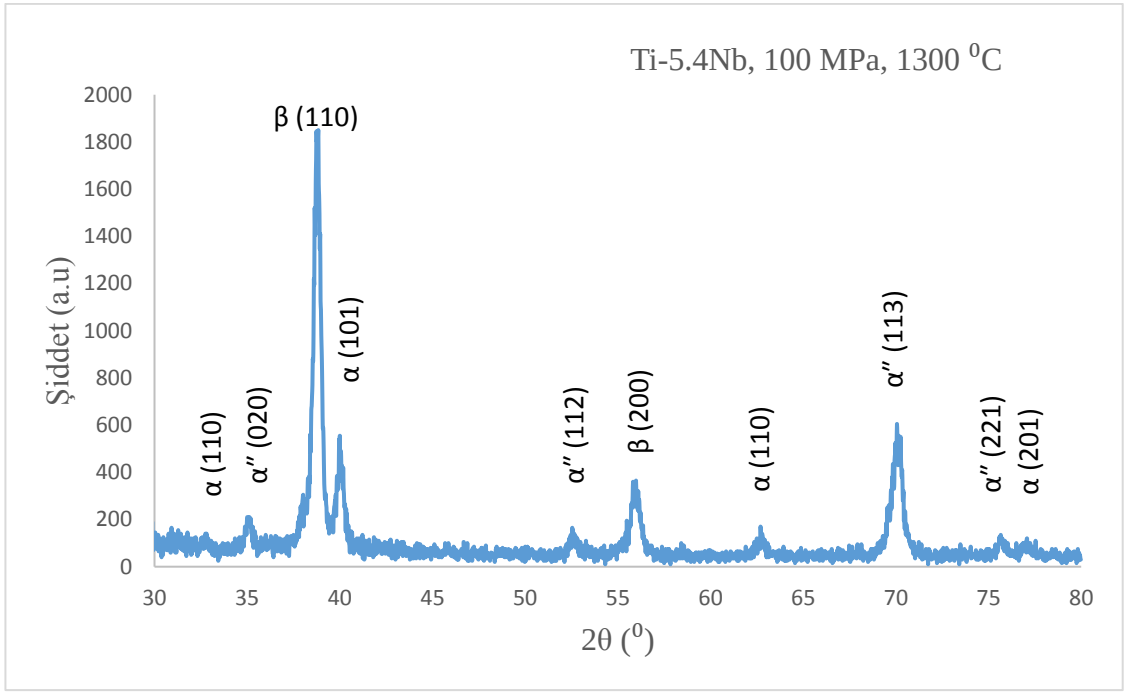
2θ^o	**d (A^o)**	**hkl**	**Yapı**
35.020	2.5601	(100)	α
40.161	2.2435	(101)	α
62.961	1.4750	(110)	α
70.124	1.3321	(103)	α
76.182	1.2486	(112)	α
77.377	1.2323	(201)	α

Şekil 4.9 (a, b, c)'de 100 MPa soğuk presleme basıncı ile preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda (1200, 1300 ve 1400 ºC) sinterlenen Ti-5.4Nb alaşımının XRD desenleri görülmektedir. Aynı numune için difraksiyon desenlerinin gerçekleştiği düzlemler Çizelge 4.2'de görülmektedir. Difraksiyon desenleri incelendiğinde üretilen tüm numunelerde başlıca α ve β fazlarının olduğu, bunun yanında α″ martensit fazının da varlığı görülmektedir. Bu difraksiyon pikleri ile saf Ti numunesine ait pikler karşılaştırılırsa α fazının önemli ölçüde azaldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, sinterleme sıcaklığının artmasına bağlı olarak β faz yapısının daha baskın olduğu görülmektedir. Zaho vd. (2013) tarafından yapılan toz metalurjisi (Metal Injection Molding) yöntemi ile ürettikleri Ti-Nb alaşımında başlıca α ve β fazlarının ve lamelli yapısını Widmanstätten

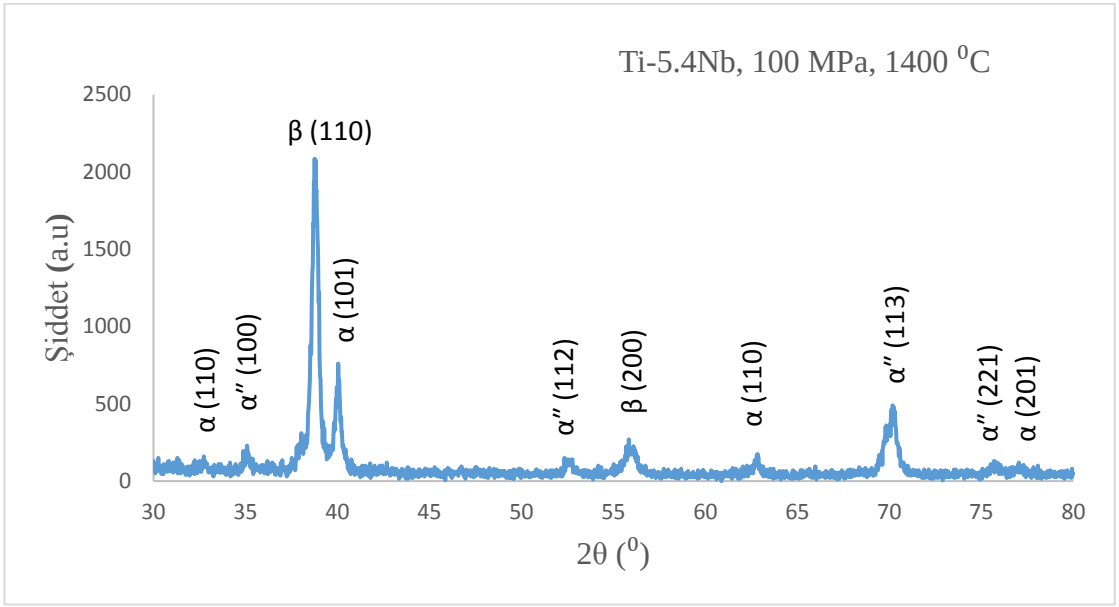
fazının (α+β) varlığını belirlediler. Sharma vd. (2016) tarafından mekanik alaşımlama yapıldıktan sonra geleneksel sinterleme ile ürettikleri Ti-22Nb alaşımında sinterleme sıcaklığının artması ile β fazının daha baskın olduğu belirtildi. Yine benzer şekilde Oliveira vd. (2015) tarafından geleneksel sinterleme yöntemi ile üretilen Ti-35Nb alaşımında sinterleme sıcaklığının artması ile β fazının daha baskın olduğu bildirildi. Bu tez çalışmasında XRD desenleri incelendiğinde β fazının sinterleme sıcaklığı ile arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Diğer fazların da pik şiddetlerinin artması sinterleme sıcaklığının malzemenin kristallenmesi üzerine olumlu etkisinin olduğunu belirtmektedir. Mantani vd. (2006) tarafından ergitme yöntemi ile üretilen Ti-Nb alaşımda başlıca α ve β fazlarının varlığını, bunun yanında hızlı soğutma ile α″ martensit fazının varlığını XRD desenleri ile belirlediler. Cremasco vd. (2011) tarafından dökümle üretilen Ti-Nb alaşımının 200 °C üzerinde yaşlandırma sonucu oluşan yapıda α″ martensit fazının oluştuğunu bildirdiler. 200 °C'de 4 saat yaşlandırma ile üretilen numunelerde α″ martensit fazının baskın olduğunu vurguladılar. Bu tez çalışmasında sinterlenen numunelerin soğutma hızı 5 °C/dakika olup fırın içerisinde yaklaşık 200 °C'nin üzerinde iken alınarak havada soğutuldu. Yani numuneler yavaş soğutma ile bir bakıma yaşlandırma olmaktadır. Bu nedenle XRD desenlerinde α″ fazı görülmektedir. Ayrıca, Optik ve SEM görüntülerinde de iğne şeklinde α″ martensit fazının varlığı görülmektedir. Yani mikroyapı görüntüleri ile XRD desenleri birbirleri ile oldukça uyuşmaktadır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.9. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen Ti-5.4Nb numunesine ait XRD görüntüsü; (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C

Çizelge 4.2. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenen Ti-5.4Nb numunesine ait XRD sonuçları ve faz yapıları; (a) 1200 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C

2θ°	**d (A°)**	**hkl**	**Yapı**
33.441	2.5307	(110)	α
35.453	2.2450	(100)	α″
39.179	2.2974	(110)	β
40.380	2.2318	(101)	α
53.096	1.7234	(112)	α″
56.277	1.6333	(200)	β
63.061	1.4729	(110)	α
70.541	1.3340	(113)	α″
76.452	1.2542	(221)	α″
77.812	1.2348	(201)	α

(a)

2θ°	**d (A°)**	**hkl**	**Yapı**
33.004	2.5613	(110)	α
35.058	2.3625	(020)	α″
38.857	2.3157	(110)	β
40.980	2.2532	(101)	α
53.560	1.7397	(112)	α″
56.838	1.6451	(200)	β
63.796	1.4785	(110)	α
70.061	1.3419	(113)	α″
76.771	1.2543	(221)	α″
77.077	1.2363	(201)	α

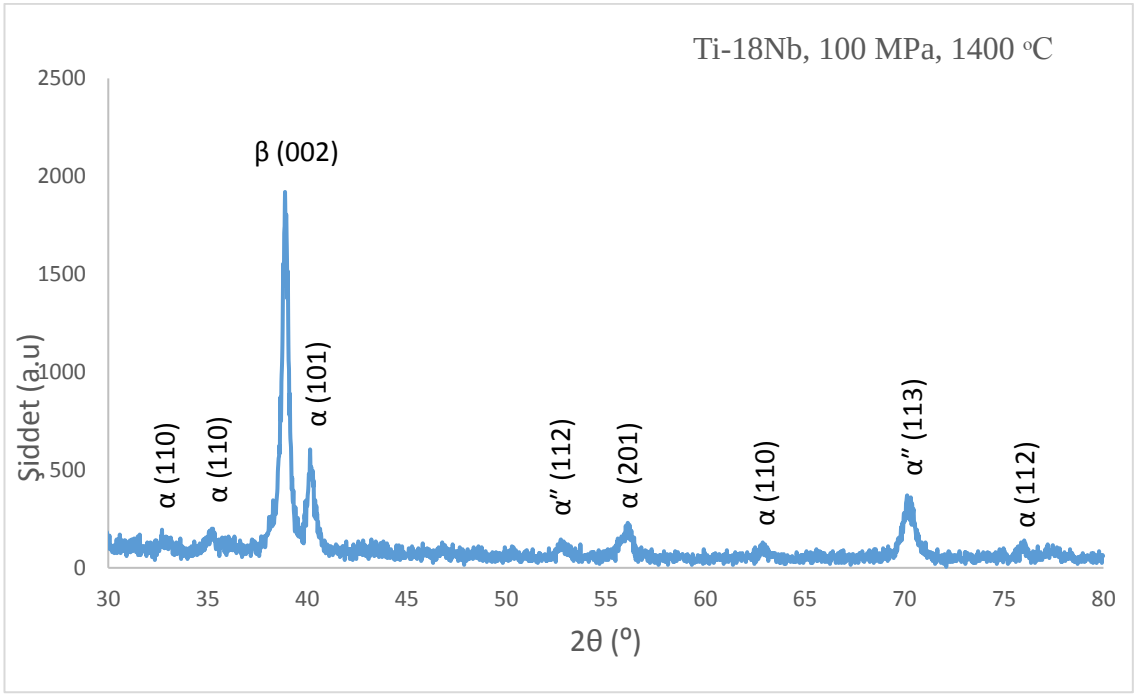
(b)

2θ°	**d (A°)**	**hkl**	**Yapı**
32.721	2.7346	(110)	α
35.100	2.5545	(100)	α″
38.741	2.3224	(110)	β
40.059	2.2490	(101)	α
53.755	1.7338	(112)	α″
56.841	1.6450	(200)	β
63.822	1.4780	(110)	α
70.181	1.3399	(113)	α″
76.919	1.2523	(221)	α″
77.055	1.2366	(201)	α

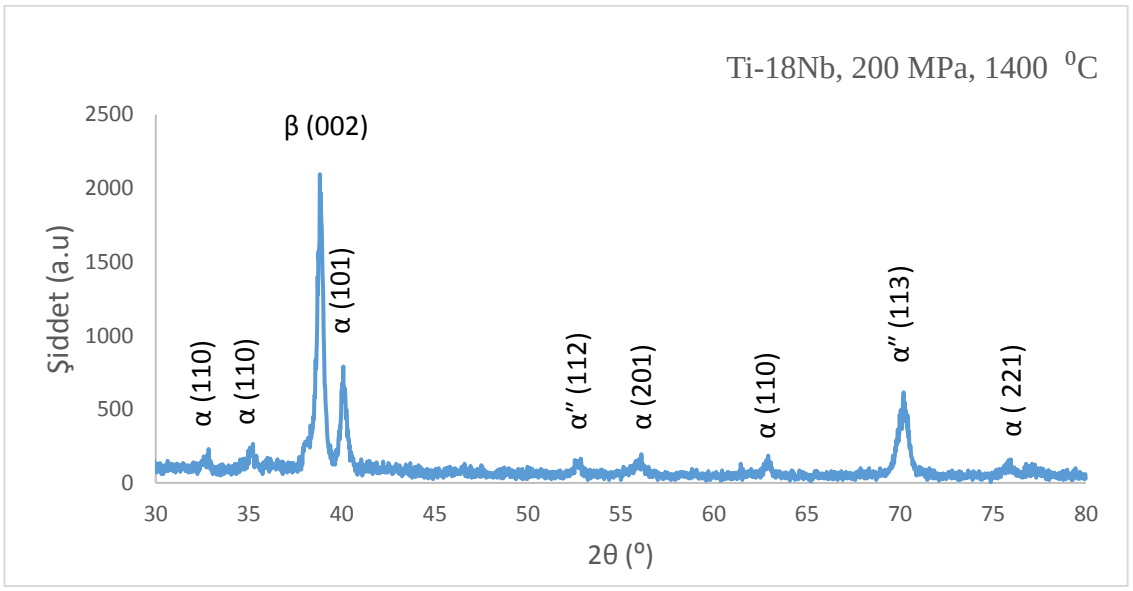
(c)

Şekil 4.10 (a, b, c)'de farklı presleme basıncı (100 ve 200 MPa) ile soğuk preslendikten sonra 1400 °C sıcaklıkta sentezlenen Ti-18Nb alaşımının XRD görüntüleri ile Çizelge 4.3'te faz yapıları gösterilmektedir. Her iki numune için de benzer fazların varlığı söz konusu olup α ve β fazının baskın olduğu görülmektedir. Ancak soğuk presleme basıncının artması sonucu α″ martensit fazının biraz daha belirgin olduğu görülmektedir. Aynı durum mikroyapı görüntülerinde de anlaşılmaktadır. 100 MPa basınçla soğuk preslenen ve 1400 °C'de sinterlenen Ti-5.4Nb numunesi ile Ti-18Nb numunesi XRD desenleri karşılaştırılırsa belirgin bir faz değişikliğinin olmadığı anlaşılmaktadır.

Han vd. (2015) tarafından dökümle üretilen Ti-Nb numunelerinde Nb oranının %10'nun (kütle oranı) üzerinde olması durumunda α piklerinin kademeli olarak azaldığını vurgulamaktadırlar. Nb oranının %12-32 (kütle) aralığında olması durumunda Ti-Nb alaşımlarında β ve ω (yarı kararlı hegzagonal) fazlarının oluştuğunu ancak ω fazının büyük ölçüde çarpık bir hegzagonal yapı oluşturduğunu bildirdiler. Nb miktarının artması ile birlikte α″ martensit fazının daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmasına ve α fazı çökelmesinin de artmasına neden olduğu Lai vd. (2015) tarafından doğrulanmıştır. Ti-Nb alaşımında Nb tozlarının β dengeleyici element olduğu bilinmektedir. Sinterlenmiş numunelerde artan sıcaklık ile birlikte Nb parçacıklarının kaybolduğu ve ince iğne şeklinde çökelmeler olduğunu gözlemlediler (Han ve vd. 2015, Zhao ve vd. 2013, Zhao ve vd. 2015).



(a)



(b)

Şekil 4.10. Farklı basınçlarda briketlendikten sonra 1400 ºC sıcaklığında sinterlenen Ti-18Nb numunesine ait XRD görüntüleri (a) 100 MPa, (b) 200 MPa

Çizelge 4.3. Farklı basınçlarda briketlendikten sonra 1400 ºC sıcaklığında sinterlenen Ti-18Nb numunesine ait XRD sonuçları ve faz yapıları (a) 100 MPa, (b) 200 MPa

2θ°	**d (A°)**	**hkl**	**Yapı**
32.879	2.7218	(110)	α
35.101	2.5545	(110)	α
38.862	2.3155	(110)	β
40.141	2.2446	(101)	α
52.842	1.7311	(112)	α″
56.199	1.6354	(201)	α
62.877	1.4768	(110)	α
70.103	1.3412	(113)	α″
76.021	1.2508	(112)	α

(a)

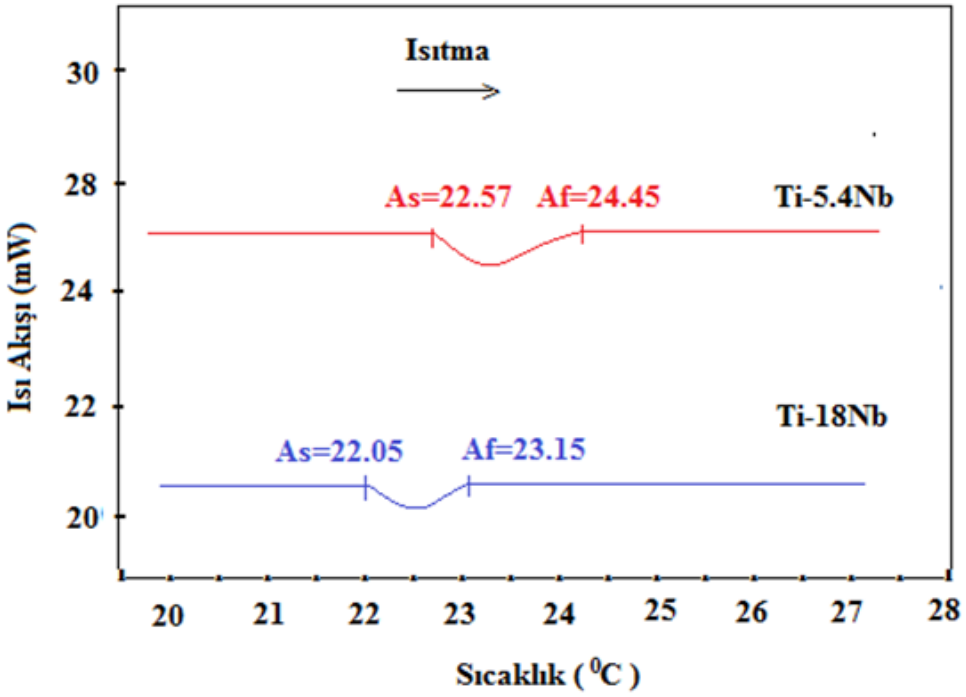
2θ°	**d (A°)**	**hkl**	**Yapı**
32.642	2.7410	(110)	α
35.099	2.5546	(110)	α″
38.840	2.3167	(110)	β
40.061	2.2488	(101)	α
52.840	1.7312	(112)	α″
57.961	1.6418	(201)	α
63.921	1.4759	(110)	α
70.259	1.3386	(113)	α″
75.839	1.2534	(221)	α

(b)

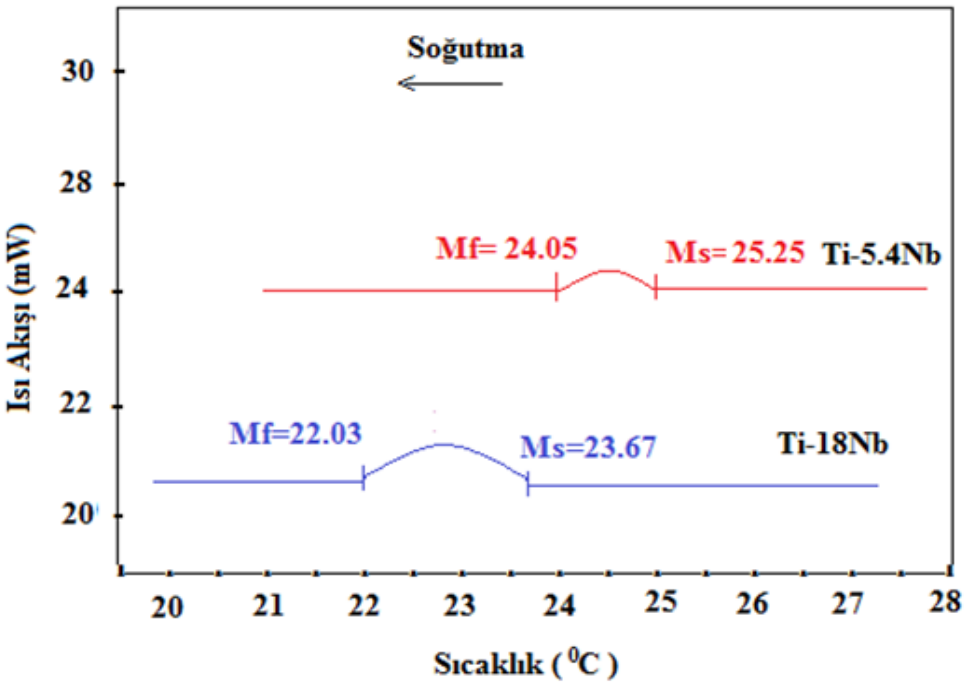
4.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC=Differential Scanning Calorimetry) Analizi

Geleneksel sinterleme yöntemi ile 100 MPa soğuk preslemeden sonra 1400 ºC'de sinterlenen Ti-5.4Nb ve Ti-18Nb alaşımları için faz dönüşüm sıcaklıkları Şekil 4.11'de DSC eğrileri ile gösterilmektedir. Genel anlamda üretilen numunelerde soğutma işlemi ile martensit faza ve ısıtma işlemi ile de austenit faza geçiş meydana gelir. Eğriler üzerinde faz dönüşüm sıcaklıkları ile birlikte faz dönüşüm entalpileri de gösterilmektedir. Elde edilen eğrilerde A_s, A_f, M_s ve M_f dönüşüm sıcaklıları belirlenmiştir. Isıtma ile endotermik, soğutma işlemi ile de egzotermik faz dönüşümü meydana gelmektedir. Şekil 7.11 (a ve b)'de Ti-5.4Nb alaşımı için yapılan ısıtma işleminde piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları A_s ve A_f sırasıyla 22.57 ºC ve 24.45 ºC ve soğutma esnasında *Ms* ve *Mf* için dönüşüm sıcaklıkları 25.25 ºC ve 24.05 ºC olarak belirlendi. Ti-18Nb alaşımı için yapılan

ısıtma işleminde A*s* ve A*f* dönüşüm sıcaklıkları sırasıyla 22.05 °C ve 23.15 °C ve soğutma esnasında ise *Ms* ve *Mf* dönüşüm sıcaklıkları 23.67 °C ve 22.03 °C olarak belirlendi. Ti-5.4Nb ve Ti-18Nb alaşımlarının ısıtma işlemimde ölçülen entalpi değerleri sırasıyla 0.021 J/g ve 0.023 J/g dır. Aynı alaşımların soğutma işleminde ölçülen entalpi değerleri ise sırasıyla -0.024 J/g ve -0.026 J/g olarak belirlendi. Faz dönüşüm sıcaklıkları Nb miktarı ile çok az azalmaktadır. Mantani vd. (2006) ile Lai vd. (2015) tarafından yapılan Ti-Nb çalışmalarından da dönüşüm sıcaklıklarının artan Nb miktarı ile azaldığı belirtilmektedir. DSC eğrilerinden de faz dönüşüm sıcaklıklarının görülmesi yapıda martensit fazın varlığını belirtmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.11. 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 °C'de sinterlenenen Ti-5.4Nb ve Ti-18Nb alaşımlarının ısıtma-soğutma eğrileri (a) ısıtma eğrileri, (b) soğutma eğrileri

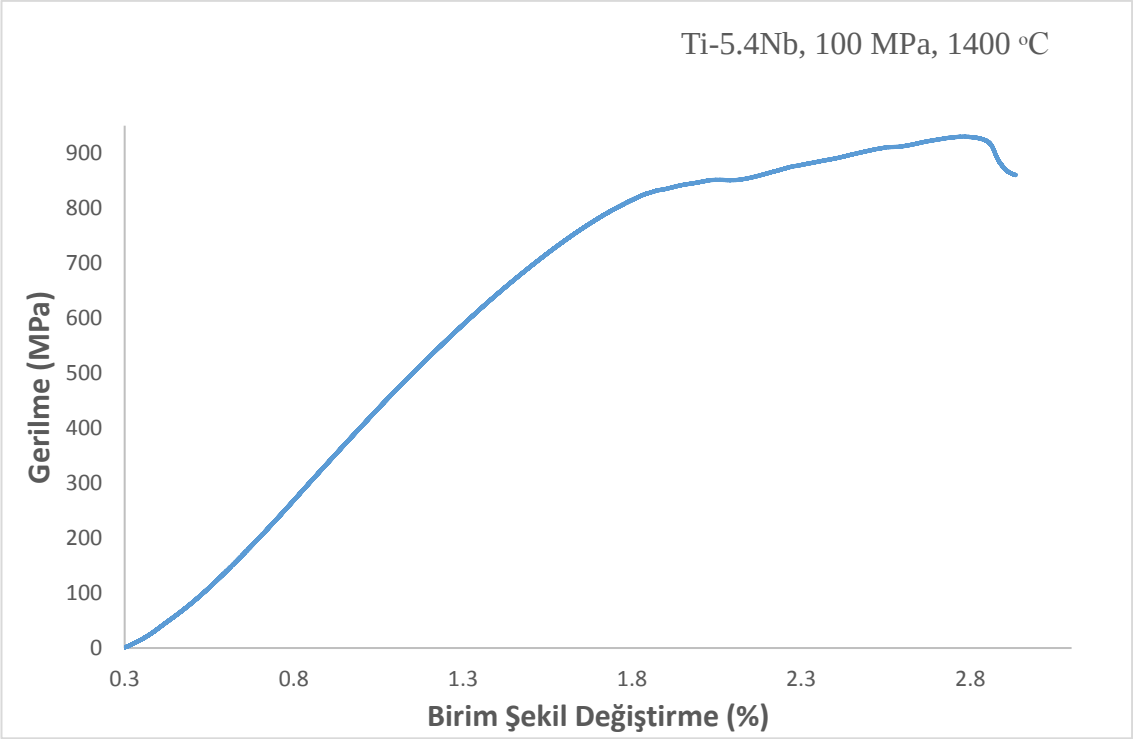
Genel olarak saf Ti elementi iki allotropik formda bulunur. Düşük sıcaklıkta α-Ti (<882 °C, sıkı paketli hegzagonal yapı) ve yüksek sıcaklıkta β-Ti (> 882 °C, basit kübik yapı) şeklindedir. Buna β dengeleyici element (Nb, Mo, Sn, Zr ve Ta) eklemek β dönüşüm sıcaklığını azaltmaktadır. Bu elementlerin düşük elastik modülüne sahip olmaları nedeniyle biyomalzeme çalışmalarında yaygın olarak kullanılabilmesine imkan sağlamaktadır (Wang ve vd. 2013). Şekil 4.1'de denge diyagramında görüldüğü gibi Nb ilave edilmesi durumunda üretilen alaşım içerisinde α+β fazlarının oluşması beklenir. Şekil 4.1'deki denge diyagramı çok yavaş soğutma durumunda gerçekleşmektedir. Bizim çalışmamızda sinterlenen numuneler yüksek sıcaklıktan 5 °C/dakika soğutma hızı ile 200 °C'ye kadar soğutulduktan sonra havada kısmen hızlı soğutulmuştur. Böylece yapıda α+β fazlarına ilave olarak az miktarda α″ martensit faz yapısı da oluşmaktadır. DSC eğrilerinde piklerin varlığı faz dönüşüm olayının meydana geldiğini ve faz geçişin α″ martensit fazdan α ve β faz yapısına geçtiğini doğrulamaktadır (Mantani ve vd. 2006). Ti-Nb alaşımlarında faz dönüşüm sıcaklıklarının tespit edilmesi NiTi alaşımlarına göre daha zordur. Genellikle M_s sıcaklığının belirlenmesindeki zorluğun iki temel nedeninin olduğu

Lai vd. (2015) tarafından bildirildi. Birincisi, Ti-Nb esaslı ŞHA'ların faz dönüşüm entalpi değerleri geleneksel DSC ölçümleri ile tespit edilemeyecek kadar çok küçüktür. İkincisi ise oksijenin martensitik dönüşümü bastırması ve Ti-Nb esaslı alaşımın M_s sıcaklığını önemli ölçüde azaltmasıdır. Geleneksel sinterleme metoduyla üretilen numunelerin sinterleme süresinde oksitlenmesi ve metal tozlarının sinterleme öncesinde yüksek oranda oksijen içermesi sebebiyle bazı istenmeyen durumların meydana geldiğini bildirdiler.

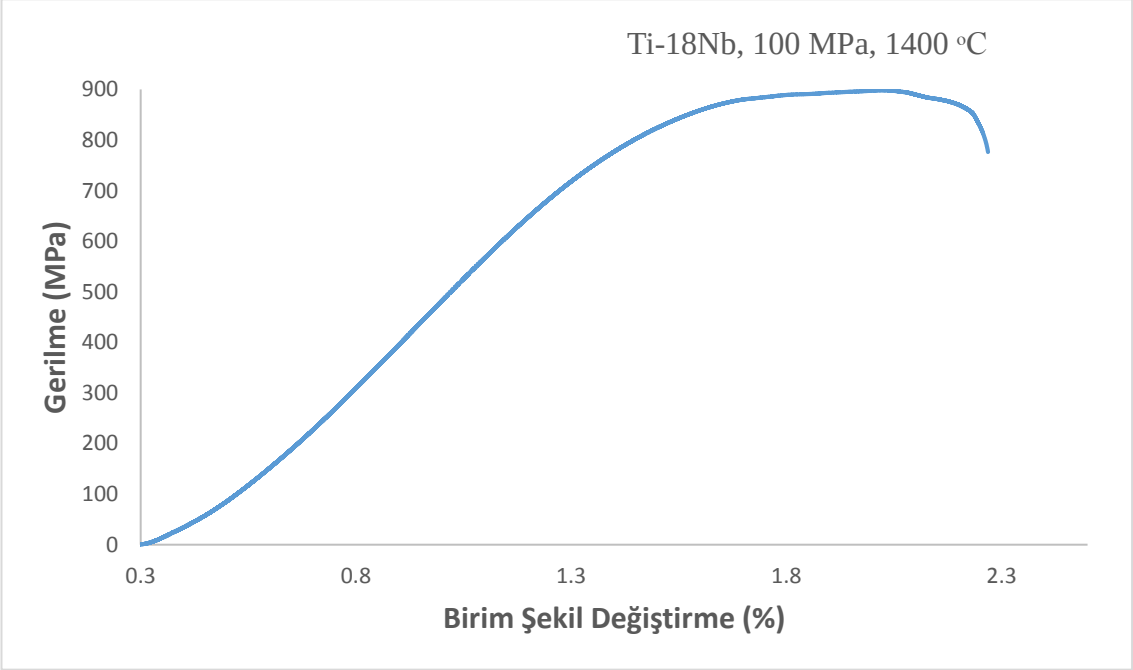
4.5. Basma Dayanım Ölçümleri

Basma deneyine tabi tutulan Ti-Nb alaşımından oluşan iki farklı tür alaşım için ölçümler yapıldı. Bu alaşımlar 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 ºC sinterleme sıcaklığında üretilen Ti-5.4Nb ve Ti-18Nb alaşımlarıdır. Basma deneyine tabi tutulan numunelerde ilk boy ve son boy değerleri basma cihazının çene aralığı değerlerine göre sisteme kaydedildi ve ilerleme hızı 0.1 mm/dk olacak şekilde uygulandı. Cihazın gösterdiği yük değerleri (kN) olarak kaydedildi. Daha sonra bu değerle MPa cinsinden yazıldı.

Şekil 4.12'de Ti-5.4Nb alaşımına ait gerilim-birim şekil değiştirme grafiği verilmiştir. Bu alaşım için maksimum basma dayanımı 850 MPa ve birim şekil değiştirme ise %1.9 olarak bulundu. Young's modülü de yaklaşık 35 GPa olarak hesaplandı. Ti-18Nb alaşımı için maksimum dayanımı 900 MPa, birim şekil değiştirme %2 ve eslastik modülü ise 40 GPa olarak hesaplandı. Bir numunenin basma dayanımı gözenek oranına ve mikro yapılarında bulunan fazlara bağlıdır. Her iki numunenin de mikro yapılarında bulunan fazlar da aynıdır. Ancak Nb oranı arttığı zaman gözenek oranı çok az azalmakta ve böylece basma dayanımı da artmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan Nb element tozlarının hacimsel boyutu Ti tozlarınınkinden daha küçük olduğundan Nb elementinin toz karışımındaki oranı fazla olduğu durumda gözenek oranı da azalmaktadır. Gözenek oranı azaldığı zaman ise numunenin basma dayanımının arttığı şekilde görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.12. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 ºC sıcaklığında sinterlenen alaşımlarına ait basma testi sonuçları (a) Ti-5.4Nb, (b) Ti-18Nb

Ortopedik uygulamalar için kullanılacak implant malzeme için ideal gözenek oranı %30-90 arasında, gözenek boyutu 100-500 μm aralığında ve basma dayanımının

kullanılacak olan kemiğin bulunduğu yerdeki basma dayanımından (>170 MPa) fazla olması arzu edilmektedir (Kaya ve vd. 2010a). Bunun yanında kullanılan implant malzemenin elastik modülünün düşük olması arzu edilen bir durumdur. Çünkü yüksek elastik modüllü implant kemiğin aşınmasını neden olmaktadır (Kaya ve vd. 2009b). Nb oranın azalması ile β fazının azaldığı ve elastik modülü ile birlikte α fazının arttığı Lai vd. (2015) tarafından belirtildi. Bu çalışmada elde edilen numunelerin gözenek oranları kemiğinkine göre oldukça düşüktür. Bu çalışmada daha çok numunelerin toz metalurjisi ile üretilebilirliği ve biyouyumluluğu göz önüne alınmaktadır. Elastik modülü numunenin gözenek oranı arttıkça azalmaktadır ve buna bağlı olarak basma dayanımı da azalır (Guo ve vd. 2010). Titanyum esaslı alaşımlar düşük bir elastik modülüne sahip olup bu değer nikel alaşımlarının ve çeliğin elastik modülünün yaklaşık yarısı kadardır (Cairo ve vd. 2005).

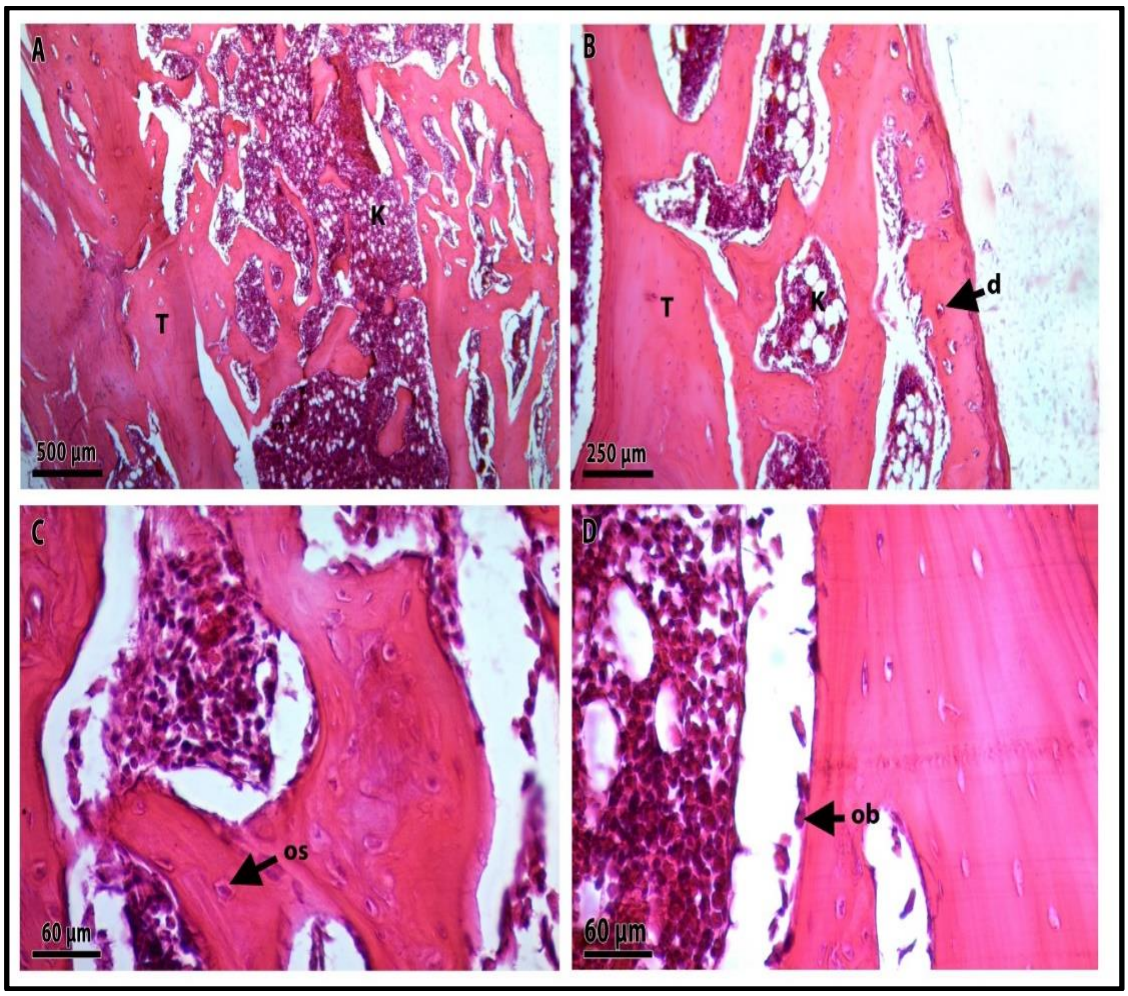
4.6. Histopatolojik İnceleme

İn vivo ortamda biyouyumluluğu araştırılmak için geleneksel sinterleme yöntemi ile üretilen Ti-5.4Nb ve Ti-18Nb alaşımlarının canlı deney hayvanları üzerinde meydana getirdiği etkinin nasıl olacağı araştırıldı. Numuneler deney hayvanı olarak seçilen ratlara hijyenik bir ortamda cerrahi bir işlemle başarılı bir şekilde yerleştirildi ve 45 gün sonunda bu ratların tamamı (18 adet) ötenazi edildikten sonra histopatolojik incelemeler yapılmak amacıyla kemik doku örnekleri başarılı bir şekilde alınıp tüm numuneler ayrı gruplar halinde % 10'luk formaldehit solüsyonu içerisine koruma amaçlı konuldu. Daha sonra bu numuneler Adıyaman Üniversitesi Tıp Fakültesi Histoloji Laboratuvarında Hematoksilen-Eosin ve Masson-trichrome boyar maddeler kullanılarak doku incelenmesi yapıldı.

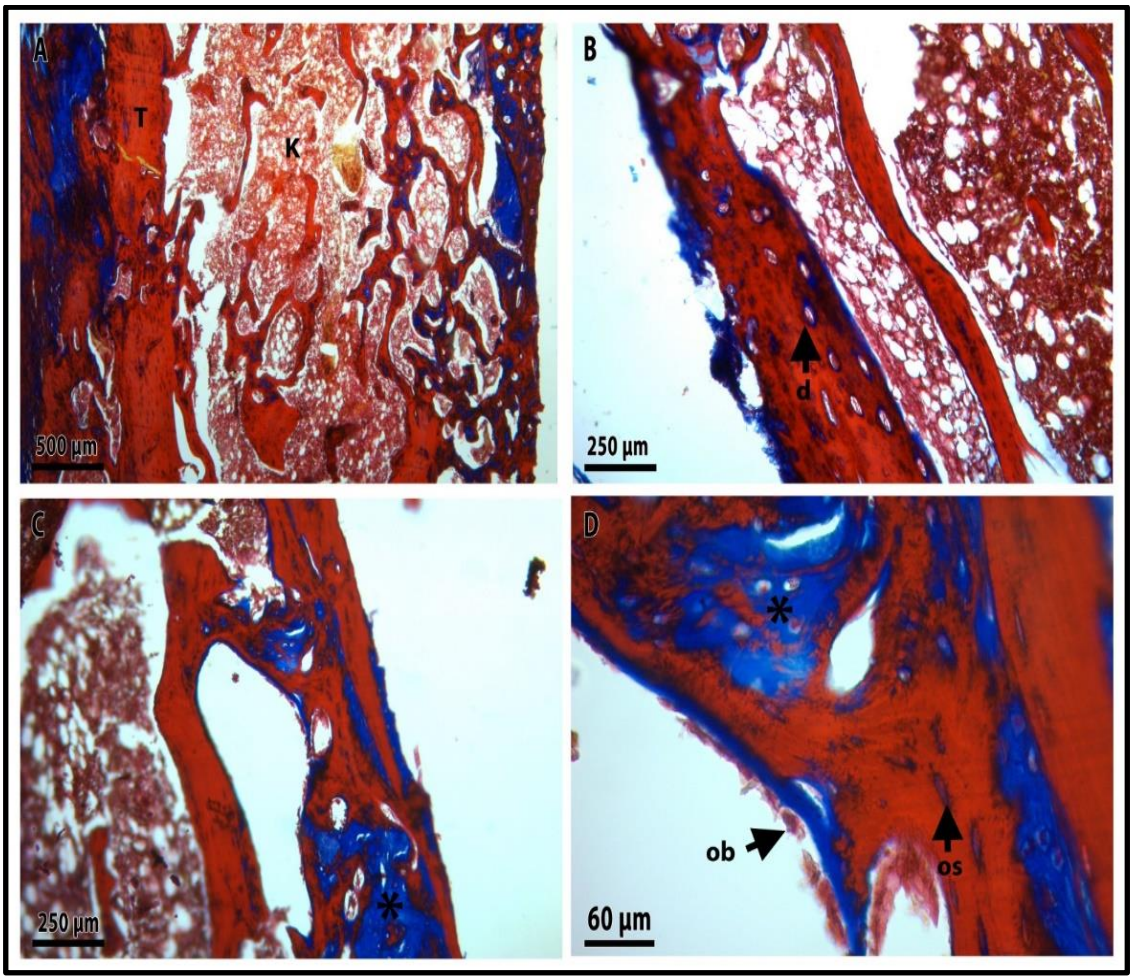
4.6.1. Kontrol grubuna ait histopatolojik bulgular

Kontrol grubu (K) olarak seçilen deney hayvanlarına herhangi bir implant yerleştirilmedi. Bu hayvanların kemik dokularından alınan histopatolojik sonuçlara göre, tüm deney hayvanlarının kemik dokusunda periferden osteoid doku yapımının başladığı görüldü. Bu dokuyla birlikte bağ dokusunun da, içerdiği kan damarları, kollajen lifleri ve başta fibroblastlar olmak üzere hücreleriyle birlikte trabeküllerin içine doğru girmekte olduğu görüldü. Kemik trabekülleri çevresinde artmış osteoblastik aktivite izlendi. Bol

kan damarlarının yanı sıra oluşan yeni kemik trabekülleri görüldü. Kemik doku hücreleri normal görünüme sahipti. Kemik dış kısmında fibröz kapsül mevcuttu. Bazı alanlarda kollajen lifler ve fibroblastlar daha yoğun izlendi (Şekil 4.13-14).



Şekil 4.13. Kontrol grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen Hematoksilen & Eosin boyama görüntüleri (sırasıyla x4,x10,x40 ve x40). A, kemik dokusuna ait genel görüntü; B, vaskülarizasyona ait görüntü; C ve D, kemik dokudaki hücrelere ait görüntüler. (T: kemik trabekülü, K: kemik iliği, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast)

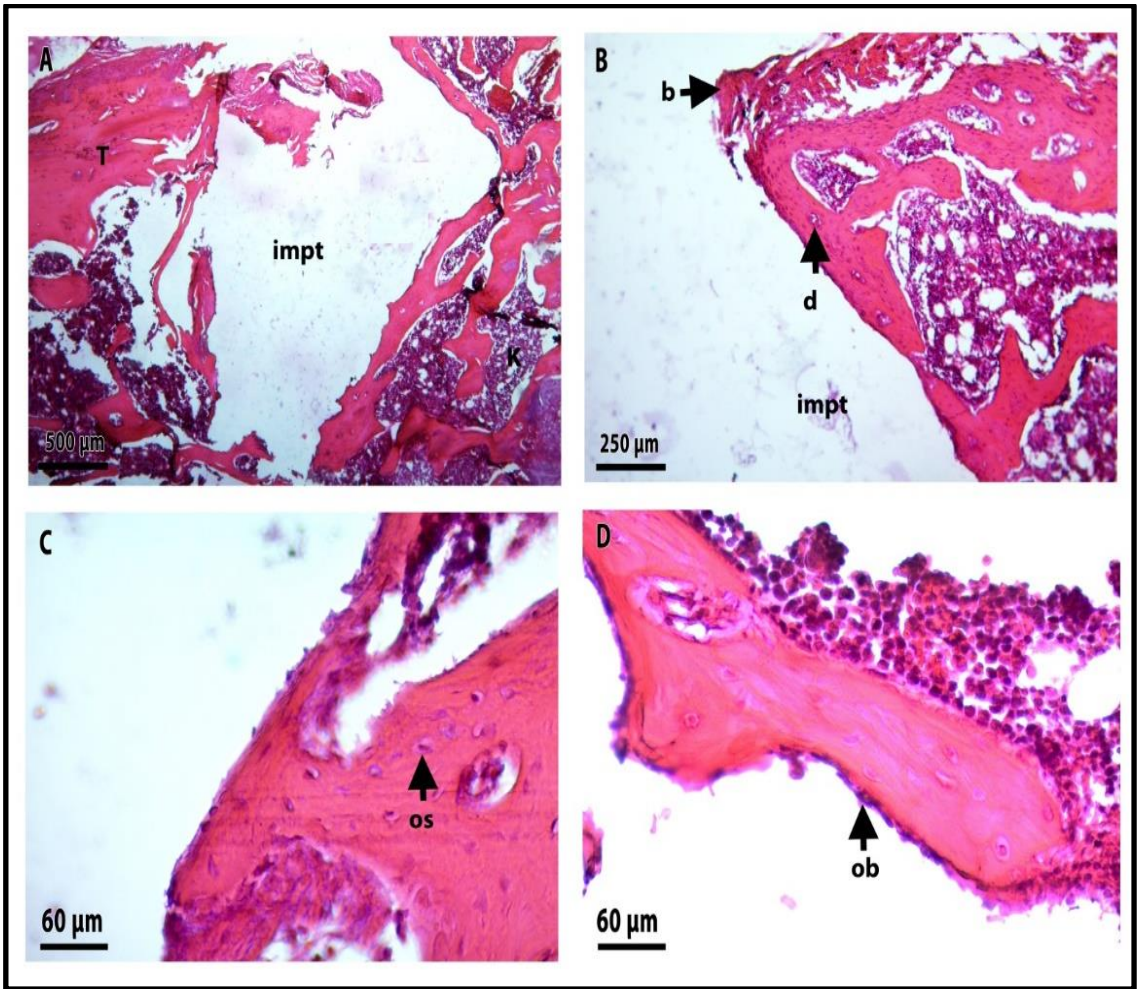


Şekil 4.14. Kontrol grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen masson trichrome boyama görüntüleri (sırasıyla x4, x10, x10 ve x40). A, kemik dokusuna ait genel görüntü; B, vaskülarizasyona ait görüntü; C ve D, kemik dokudaki hücrelere ait görüntüler. (T: kemik trabekülü, K: kemik iliği, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast, * : yeni kemik oluşumu)

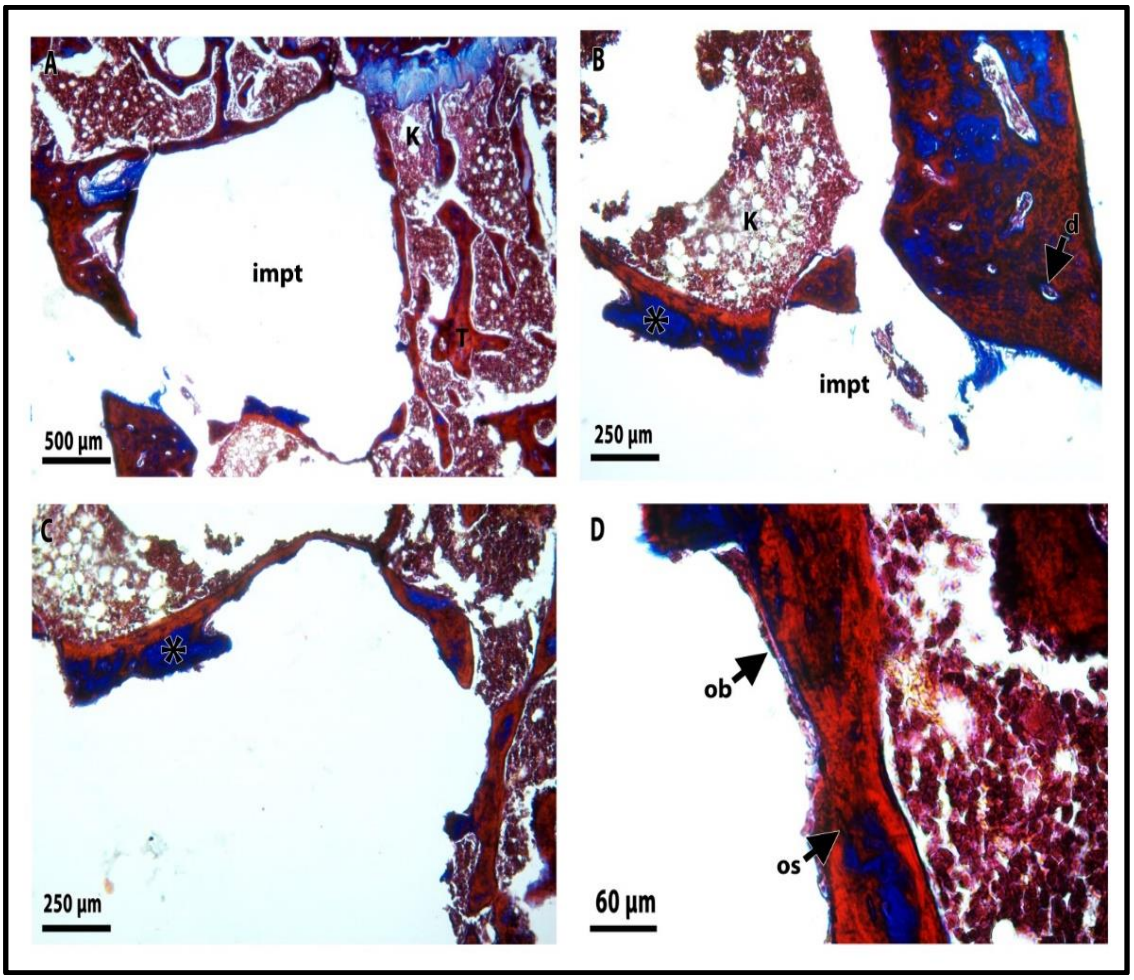
4.6.2. A grubuna (Ti-5.4Nb) ait histopatolojik bulgular

A grubu olarak seçilen deney hayvanlarının kemik dokusuna Ti-5.4Nb (20 mg) alaşımı yerleştirildi. İmplant yuvasının bulunduğu kemik çevresindeki bölgede nekroze olmuş (hasar görme) alana rastlanmadı. Defekt alanında kanlanmada artış ve kemikleşmenin başladığı saptandı. Oluşan yeni kemik dokunun implant ile bağlanma meydana getirerek implanta doğru ilerlediği görüldü. Kortikal kemik yıkımı belirtisi görülmemektedir. İmplant ve onu çevreleyen kemik doku temas halindedir. Kemik dokunun dışında bağ doku alanı mevcuttur. Bağ doku çoğu yerde implant etrafında da görülmektedir. Kemik doku hücreleri normal görünümdedir. Osteoblastik aktivitenin yer

yer devam ettiği görülmektedir. Kemik trabekülleri etrafında matriks sentezlediği saptandı (Şekil 4.15-16).



Şekil 4.15. A grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen hematoksilen & Eosin boyama görüntüleri (sırasıyla x4,x10,x40 ve x40). A, kemik dokusuna ait genel görüntü; B, vaskülarizasyona ait görüntü; C ve D, kemik dokudaki hücrelere ait görüntüler. (T: kemik trabekülü, K: kemik iliği, impt: implant bölgesi, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast)

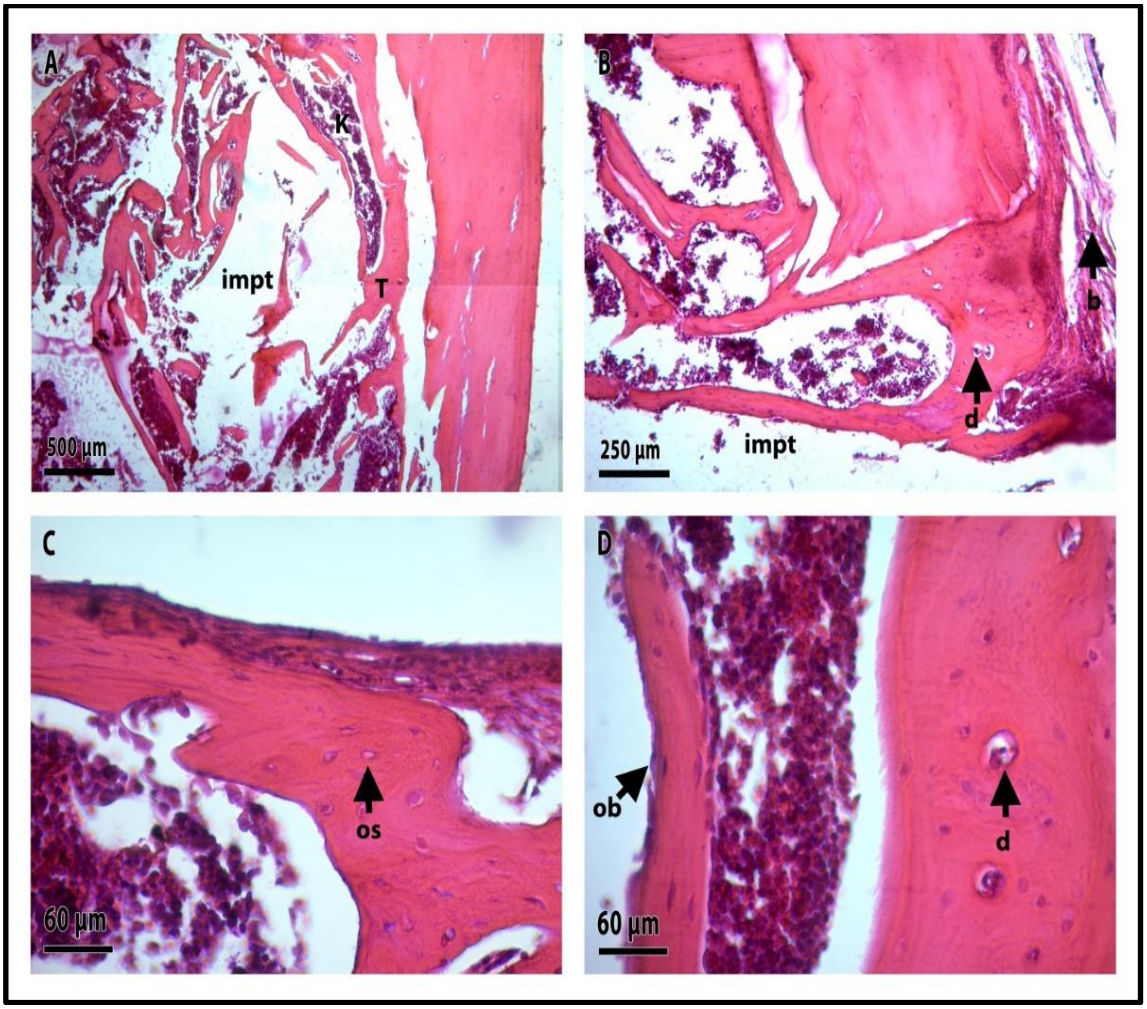


Şekil 4.16. A grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen masson trichrome boyama görüntüleri (sırasıyla x4,x10,x10 ve x40). A, kemik dokusuna ait genel görüntü; B, vaskülarizasyona ait görüntü; C ve D, kemik dokudaki hücrelere ait görüntüler. (T: kemik trabekülü, K: kemik iliği, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast, * : yeni kemik oluşumu)

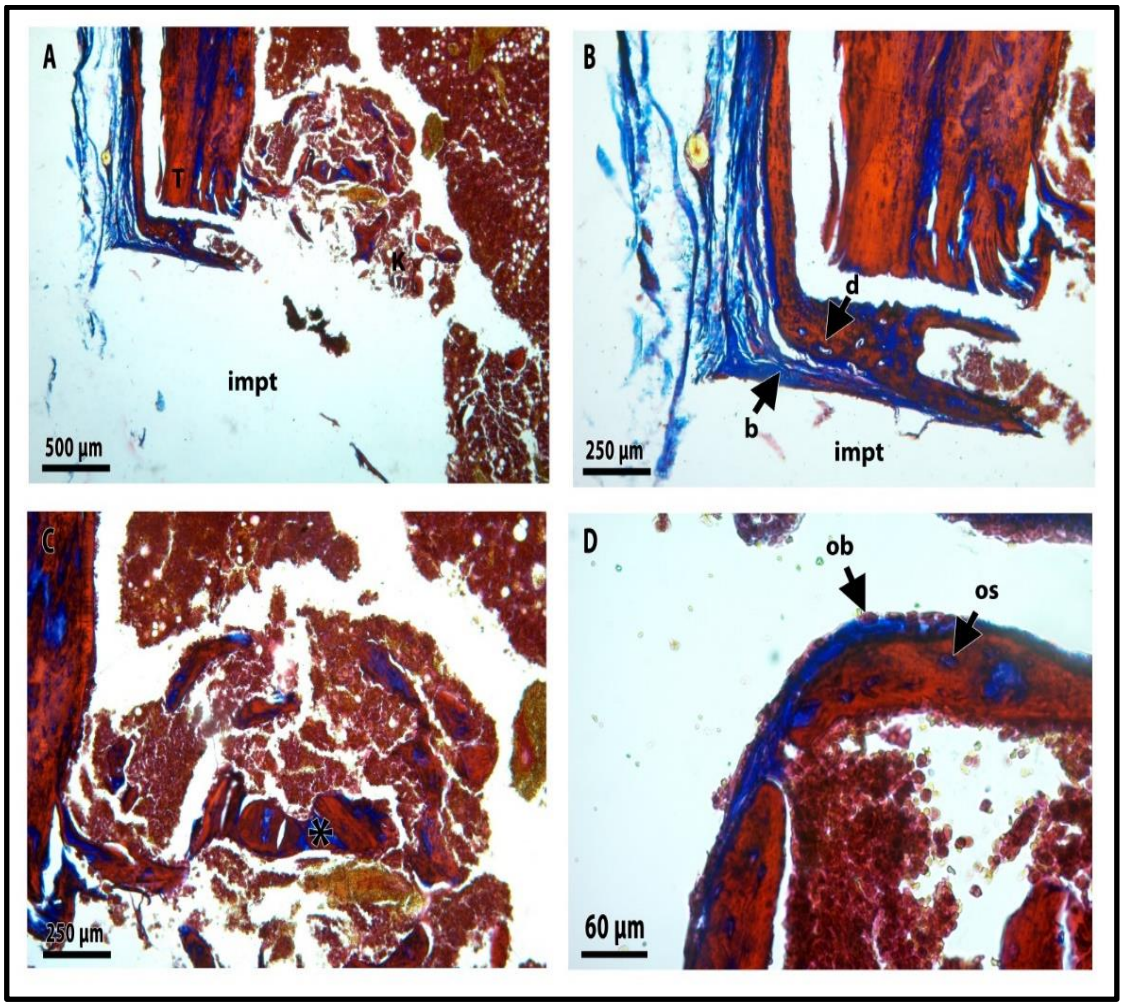
4.6.3. B grubuna (Ti-18Nb) ait histopatolojik bulgular

B grubu olarak seçilen deney hayvanların kemik dokusuna Ti-18Nb (20 mg) alaşımı yerleştirildi. İmplantın sebep olduğu defekt alanında kemik çevresindeki bölgede bağ doku oluşumu gözlendi. İncelenen görüntülerde nekroze olmuş alana rastlanmadı. Defekt alanında kanlanmanın arttığı ve kemikleşmenin başladığı saptandı. Kemik dokunun dışında fibröz bağ doku alanı mevcuttur. İmplant etrafında oluşan yeni kemik dokusunun etrafında da, dıştaki fibröz bağ dokunun devamlılık gösterdiği saptandı. Fakat bu bağ doku tam anlamıyla implant bölgesini çepeçevre sarmamaktadır, sadece yüzeysel bölgelerde bağ doku devamlılığı görülmektedir. Doku ile implant arasında fibröz bağ doku oluşumuna rastlanmadı. Kemik doku hücreleri normal görünümdedir. Osteoblastik

aktivitenin yer yer devam ettiği görüldü ve kemik trabekülleri periferinde matriks sentezi yaptığı saptandı (Şekil 4.17-18).



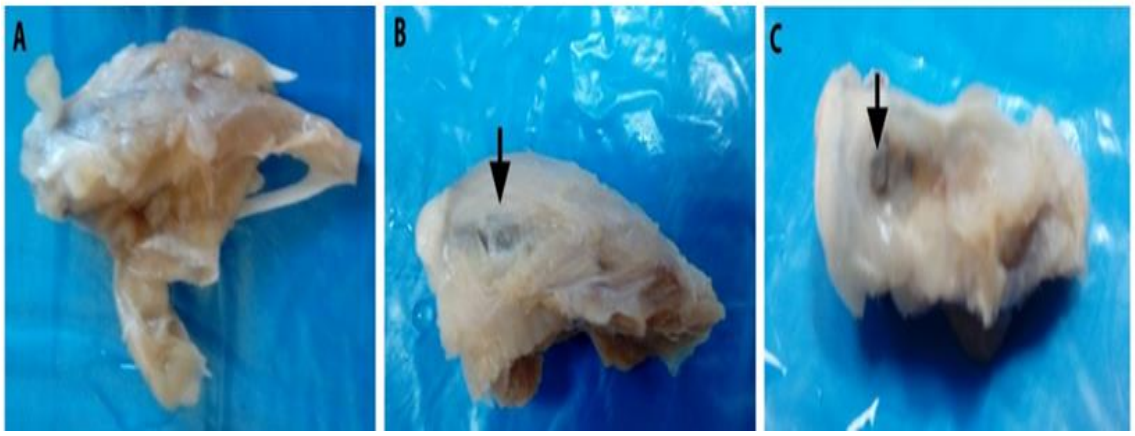
Şekil 4.17. B grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen hematoksilen & Eosin boyama görüntüleri (sırasıyla x4,x10,x40 ve x40). A, kemik dokusuna ait genel görüntü; B, vaskülarizasyona ait görüntü; C ve D, kemik dokudaki hücrelere ait görüntüler. (T: kemik trabekülü, K: kemik iliği, impt: implant bölgesi, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast)



Şekil 4.18. B grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen masson trichrome boyama görüntüleri (sırasıyla x4,x10,x10 ve x40). A, kemik dokusuna ait genel görüntü; B, vaskülarizasyona ait görüntü; C ve D, kemik dokudaki hücrelere ait görüntüler. (T: kemik trabekülü, K: kemik iliği, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast, * : yeni kemik oluşumu)

4.6.4. Morfolojik inceleme

İmplant çevresinden alınan doku örneklerinin morfolojik incelemesi biyomalzemenin biyolojik uyumluluğu hakkında fikir vermektedir. İmplant çevresindeki fibröz kapsül kalınlığı ve bağ doku oluşumu ile bu ilişkilendirilebilir. Gözlemlenen doku örneklerinde A grubuna ait femoral bölgedeki implant uygulanan defekt alanındaki bağ doku oluşumunun B grubuna oranla daha fazla olduğu gözlendi (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. Femoral bölgelerin morfolojik görüntüleri. Sırasıyla A; kontrol grubu, B; Ti-5.4Nb (A) grubu, C; Ti-18Nb (B) grubu, (siyah ok: implantın uygulandığı defekt alanı)

Bir implant malzemede gözeneklilik, gözenek hacmi ve açık gözeneklilik kemiklerin büyümesi için önemli faktördür. Açık gözenekli yapı olması durumunda kemik oluşumu gözenekler içerisine doğru ilerler ve implant malzeme besin taşınmasına imkan sağlar. Ikarashi vd. (2005) tarafından ergitme ile üretilen Ti-Zr alaşımının in vivo ortamda biyouyumluluğunun incelenmesi sonucu implant etrafında hücre uyumunun gerçekleştiği ve alerjik reaksiyonun oluşmadığı belirtilmektedir. Andrade vd. (2015) tarafından toz metalurjisi ile üretilen Ti-35Nb alaşımın in vitro (laboratuvar) ortamında incelenen biyouyumlu çalışmasında gelişen bakteri hücrelerin implant ile uyumlu olduğu belirlendi. Bottino vd. (2008) tarafından toz metalurjisi ile üretilen Ti-Nb-Zr numunelerinin in vivo (canlı vücudu) ortamında inceledikleri biyouyumluluk incelemelerinde kemik gelişiminin gözenekli yapıda daha iyi olduğu belirtilmektedir. Liu vd. (2016) tarafından toz metalurjisi ile üretilen Ti-Nb-Ta alaşımın in vitro ortamda biyouyumluluk özelliğinin incelenmesi sonucu alaşımda hücre gelişiminin iyi olduğu belirtilmektedir. Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin in vivo ortamda biyouyumluluk özelliklerinin incelenmesi ile implant ve numune arasında herhangi bir alerjik reaksiyonun oluşmadığı, gözenek oranının fazla olduğu numunede ise implant etrafında kemik gelişiminin beklendiği gibi daha iyi olduğu, kemik gelişiminin implant miktarı ile önemli ölçüde değişmediği görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, popüler bir araştırma alanı olarak nitelendirilmiş olan Ti-Nb esaslı alaşımların toz metalurjisi ile üretilmesi geleneksel sinterleme yöntemi kullanılarak üretildi. Üretilen numunelerin mikroyapıları, mekanik davranışları ve in vivo ortamda biyouyumlulukları incelendi. Günümüzde bu alanda yapılan araştırmalar farklı üretim parametrelerine ve malzeme özelliklerine bağlı olarak Ti esaslı malzemeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak Ti-Nb alaşımının in vivo ortamda araştırılması henüz yapılmamıştır. Farklı üretim şartları altında üretilen Ti-5.4Nb ve Ti-18Nb numunelerin kemik yerine implant malzeme olarak kullanılması için in vivo ortamda deney hayvanları olarak seçilen ratlar üzerinde yapılan araştırmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Ti ve Nb element tozları kullanılarak geleneksel sinterleme yöntemi ile gözenekli ve biyouyumlu Ti-Nb alaşımının üretilmesi mümkündür. Üretilen numunelerde soğuk presleme basıncının ve sinterleme sıcaklığının artması ile gözenek oranının azaldığı belirlendi. Ayrıca, kullanılan metal tozlarının büyüklükleri gözenek oluşumu üzerinde önemli etkiye sahip olduğu anlaşıldı.
2. Optik görüntülere bakıldığında mikro gözeneklerin varlığı ve yapının başlıca iki fazdan ibaret olduğu görüldü.
3. SEM-EDX görüntüleri incelendiğinde yapının genel olarak iki fazdan ibaret olduğu, bu fazların ise α ve β fazlarına ait olduğu XRD ve literatür çalışması ile belirlendi. Bunun yanında mikroyapıda α″ martensit fazının bulunduğu bu fazın sinterleme sıcaklığı ve Nb oranının artması ile arttığı gözlemlendi. Ayrıca numunenin soğuk presleme basıncının artması ile α″ martensit tabakalarının ve tane sınırlarının daha da belirginleştiği görüldü. EDX görüntüleri incelendiğinde ise açık renkli bölgelerde Nb oranının koyu renkli bölgelere oranla daha fazla olduğu ve bu bölgelerin β fazına ait olduğu görüldü.
4. Üretilen implant malzemelerin XRD sonuçlarına bakıldığında saf Ti için beklendiği gibi sadece α fazı görünmesine rağmen, Ti-5.4Nb ve Ti-18Nb alaşımlarında α, β ve α″ martensitik fazlarının olduğu görüldü. Bunun yanında, sinterleme sıcaklığının ve Nb oranın artması ile β fazının daha da belirginleşmesine neden olmaktadır.

5. DSC eğrilerinde numunelerin faz dönüşüm sıcaklıkları artan Nb oranı ile beklendiği gibi azalmaktadır. Yine beklendiği gibi dönüşüm entalpilerinin düşük olması bu alaşımının şekil hatırlama etkisinin az olmasından kaynaklanmaktadır.
6. Basma testine tabi tutulan numunelerde gözenek oranının azalması ile basma dayanımlarının, elastik modüllerinin ve birim şekil değiştirme özelliklerinin arttığı görülmektedir. Üretilen numunelerin basma dayanımları kemik ile kıyaslandığından yaklaşık 5 kat daha fazladır.
7. Ti-5.4Nb implant malzemenin uygulandığı A grubu deney hayvanlarına ait histopatolojik incelemelerde, bu alaşımın gözenek oranının daha fazla olması sebebiyle fibröz doku ve kemikleşmenin daha iyi olduğu anlaşıldı.
8. Yapılan doku incelemelerinde kullanılan implant malzemenin doku nekrozuna (bozulma) neden olmadığı ve biyouyumlu bir malzeme olarak gelecekte kullanabileceği anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

Alsaran, A., (2004). Toz metalurjisi (http://muhserv.atauni.edu.tr/makine/akgun/ Erişim tarihi: 21.12.2015).

Altuncu, E. ve Üstel, F., (2012). Medikal kaplamalar ve teknolojik beklentiler. Türk Mimar ve Mühendis odaları birliği.

Aydoğmuş, T., (2010). Processıng and characterızatıon of porous titanium nickel shape memory alloys, the graduate school of natural and applied sciences of middle east technical university, the degree of doctor of philosophy in metallurgical and materials engineering.

Bai, Y.J., Wang, Y.B., Cheng, Y., Deng, F., Zheng, Y.F. and Wei, S.C., (2011). Comparative study on the corrosion behavior of Ti–Nb and TMA alloys for dental application in various artificial solutions, Materials Science and Engineering C 31 (2011) 702–711.

Bedeloğlu, A., (2011). Şekil hafızalı alaşımlar ve tekstil Malzemelerindeki uygulamaları TMMOB Tekstil Muhendisleri Odası, Yıl 18 sayı 83.

Biçer, A. B., (2009). Toz Metalurjisi Yöntemiyle Poroz Alüminyum, Titanyum Intermetalik Kompozitlerin Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi.

Bidaux, J.E., Pasquier, R., Arbaizar, M. R., Girard, H. and Morelli, E. C., (2014). Low elastic modulus Ti–17Nb processed by powder injection moulding and post-sintering heat treatments, ISSN: 0032-5899 (Print) 1743-2901, 2014.

Bönisch, M., Calin, M., Waitz, T., Panigrahi, A., Zehetbauer, M., Gebert, A., Skrotzki W. and Eckert, J., (2013). Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys, Sci. Technol. Adv. Mater. 14 (2013) 055004 (9pp).

Cerit, A.A., (2008). Toz metalurjisi (http://alpercerit.com/dersnotu/TM erişim tarihi 21.12.2015).

Chelariu, R., Bolat, G., Izquierdo, J., Mareci, D., Gordin, D.M., Gloriant, T. and Souto, R.M., (2014). Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution, Electrochimica Acta 137 (2014) 280–289.

Cui Y., Li, Y., Luo, K. and Xu, H., (2010)Microstructure and shape memory effect of Ti–20Zr–10Nb alloy, Materials Science and Engineering A 527 (2010) 652–656.

Cremasco, A., Andrade, P.N., Contieri, R.J., Lopes, E.S.N., Afonso, C.R.M. and Caram, R., (2011). Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy, Materials and Design 32 (2011) 2387–2390.

Cremasco, A., Osorio, W.R., Freire, C.M.A., Garcia, A. and Caram, R., (2008). Electrochemical corrosion behavior of a Ti–35Nb alloy for medical prostheses, Electrochimica Acta 53 (2008) 4867–4874.

Çağar, P.K., (2009). Co Bazlı implant malzemeler üzerine hap filmlerinin üretilmesi ve fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin incelenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Çavdar, U. ve Atik, E., (2011). C B Ü Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi Yıl:2011 Cilt:1 Sayı:15.

De Andrade, D. P., de Vasconcellos, L. M. R., Carvalho, I. C. S., Forte, L.F.D.B.P., Santos, E. L. D.S., do Prado, R. F., dos Santos, D. R., Cairo, C. A. A. and Carvalho, Y. R., (2015). Titanium–35niobium alloy as a potential material for biomedical implants: In vitro study, Materials Science and Engineering C 56 (2015) 538–544.

De Almeida, L.H., Bastos, I.N., Santos, I.D., Dutra, A.J.B., Nunes, C.A. and Gabriel, S.B., (2014). Corrosion resistance of aged Ti–Mo–Nb alloys for biomedical applications, Journal of Alloys and Compounds 615 (2014) S666–S669.

De Oliveira, C. S. S., Griza, S., de Oliveira, M. V., Ribeiro, A. A. and Leite, M. B., (2015). Study of the porous Ti35Nb alloy processing parameters for implant applications, Powder Technology 281 (2015) 91–98.

Demirel, M., (2012). Ortopedide alternatif kemik biyo-greftlerinin üretim ve in Vivo/in vitro biyouyumluluk-biyomekanik analizleri, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Eğitimi Anabilim Dalı, doktora tezi.

Dikici, B., (2010).Toz metalurjisi yöntemiyle nikel titanyum alaşımlarının üretimi, İstanbul üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi.

Er, Y., (2008). Nikel - krom - molibden alaşımından, üç boyutlu gözenekli bir implant üretimi ve in-vivo şartlarda biyo uyumunun araştırılması, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

Fojt, J., Joska, L., Malek, J. and Sefl, V., (2015).Corrosion behavior of Ti–39Nb alloy for dentistry, Materials Science and Engineering C 56 (2015) 532–537.

Gasik, M.M. and Yu, H., (2009). Phase Equilibria and Thermal Behaviour of Biomedical Ti-Nb-Zr Alloy., 17th Plansee Seminar 2009, Vol. 1.

Gür, A.K., (2004). Taşkın, M., Metalik biyomalzemeler ve biyouyum, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları.

Han, M.K., Kim, J.Y., Hwang, M.J., Song, H.J. and Park, Y.J., (2015). Effect of Nb on the Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Behavior, and Cytotoxicity of Ti-Nb Alloys, Materials, 8, 5986-6003; doi: 10.3390/ma 8095287, 2015.

Hao, Y.L., Li, S.J., Sun, S.Y. and 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 (2006) 112–118.

Hwang, M. J., Choi, H. R., Kook, M. S., Song, H. J. and Park, Y. J., (2015). Investigation of passivation and galvanic corrosion of alloys and pure titanium, Materials and Corrosion 2015, 66, No. 8.

Ikarashi, Y., Toyoda, K., Kobayashi, E., Doi, H., Yoneyama, T., Hamanaka, H. and Tsuchiya, T., (2005). Improved Biocompatibility of Titanium–Zirconium (Ti–Zr) Alloy: Tissue Reaction and Sensitization to Ti–Zr Alloy Compared with Pure Ti and Zr in Rat Implantation Study, Materials Transactions, Vol. 46, No. 10 (2005) pp. 2260 to 2267.

Jian-guo, L., Yun-fei, Z. and Mo, M., (2010). Preparation of porous Ti35Nb alloy and its mechanical properties under monotonic and cyclic loading, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20(2010) 390-394.

Kahraman, N., (2013). Metalik implant malzeme yüzeylerinin biyo uyumlu polimerlerle kaplanarak biyo aktif hale getirilmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Kanetaka, H., Shimizu, Y., Hosoda, H., Tomizuka, R., Suzuki, A., Urayama, S., Inamura, T., Miyazaki S., and Yamamoto, T. T., (2007). Orthodontic Tooth Movement in Rats Using Ni-Free Ti-Based Shape Memory Alloy Wire, Materials Transactions, Vol. 48, No. 3 (2007) pp. 367 to 372.

Kaya, M., (2008). Toz metalurjisi ile üretilen Ni-Ti şekil hatırlamalı alaşımların metalurjik ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Kaya, M., Orhan, N. ve Somunkıran, İ., (2008a)Toz metalurjisi ile üretilen gözeneklik NiTi alaşımında gözenek oranının basma dayanımı üzerindeki etkisi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 23, No 4, 931-936.

Kaya, M,, Orhan, N. ve Kurt, B., (2008b). Gözenekli NiTi ŞHA'ın toz metalurjisi ile üretimi ve ön ısıtma sıcaklığının gözenek oluşumu üzerindeki etkisi, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları.

Kaya, M., Orhan, N., Kurt, B. ve Khan, T. I., (2009a) The effect of solution treatment under loading on the microstructure and phase transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS, Journal of Alloys and Compounds 475 (2009) 378–382.

Kaya, M., Orhan, N. ve Kurt, B., (2009b). Effect of solution treatment under load on microstructure and fabrication of porous NiTi shape memory alloy by self-propagating high temperature synthesis, Powder Metallurgy 2009 Vol. 52 No 1.

Kaya, M., Orhan, N. ve Tosun, G., (2010a). The effect of the combustion channels on the compressive strength of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS as implant material, Current Opinion in Solid State and Materials Science 14 (2010) 21–25.

Kaya, M., Orhan, N. Ve Tosun, G., (2010b). Phase transformation behaviours of porous NiTi SMA fabricated as hollow and solid cylinders by SHS, Material Science and Technology vol. 26 no 5.

Kaya, M., Çakmak, Ö,. Saygılı, T. Y. ve Atlı, K.C., (2016). Şekil hafızalı alaşımlarda faz dönüşümü ve şekil hafıza mekanizması, Selçuk Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Teknik-Online Dergi Cilt 15, Sayı:3-2016.

Kim, H.Y., Satoru, H., Kim, J., Hosoda, H. and Miyazaki, S., (2004). Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Nb alloys, materials Transactions, Vol. 45, No,7 (2004) pp. 2443 to 2448.

Korsacılar, D., (2012). Metalik implant malzeme yüzeylerinin elektropolimerizasyon yöntemi ile sentetik hidrojel polimerle kaplanarak biyouyumluluğun arttırılması, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Koç, V., (2006). Toz metalurjisi tekniği ile üretilen bir paslanmaz çelikte katkı elemanlarının aşınma direncine etkileri, Fırat üniversitesi fen bilimleri enstitüsü, doktora tezi.

Kurt, A.O., (2004). Toz Üretim Yöntemleri ve Sinterleme., Sakarya üniversitesi, Ders notları.

Lai, M., Gao, Y., Yuan, B. and Zhu M., (2015). Remarkable superelasticity of sintered Ti–Nb alloys by M_s adjustment via oxygen regulation, Materials and Design 87(2015), 466–472.

Liu, J., Chang, L., Liu, H., Li, Y., Yang, H. And Ruan, J., (2016). Microstructure, mechanical behavior and biocompatibility of powder metallurgy Nb-Ti-Ta alloys as biomedical Material, *Materials Science & Engineering C,* S0928-4931(16)31823-9.

Ma, L.W., Chung, C.Y., Tong, Y.X. and Zheng, Y.F., (2011). Properties of Porous TiNbZr Shape Memory Alloy Fabricated by Mechanical Alloying and Hot Isostatic Pressing, JMEPEG (2011) 20:783–786.

Ma, L.W., Chung, C.Y., Tong, Y.X. and Zheng, Y.F., (2011). Properties of Porous TiNbZr Shape Memory Alloy Fabricated by Mechanical Alloying and Hot Isostatic Pressing, JMEPEG (2013) 20:783–786.

Mantani, Y. and Tajima, M., (2006). Phase transformation of quenched α″ martensite by aging in Ti–Nb alloys, Materials Science and Engineering A 438–440 (2006) 315–319.

Mendes, M.W.D., Ágreda, C. G., A. Bressiani, H.A. and Bressiani, J. C., (2016). A new titanium based alloy Ti–27Nb–13Zr produced by powder metallurgy with biomimetic coating for use as a biomaterial, Materials Science and Engineering C 63 (2016) 671–677.

Oliveira, C. S. S., Griza, S., Oliveira, M.V., Ribeiro, A. A. and Leite, M. B., (2015). Study of the porous Ti35Nb alloy processing parameters for implant applications, Powder Technology 281(2015), 91–98.

Pasinli, A. ve Aksoy, R. S., (2010). Yapay Kemik Uygulamaları İçin Hidroksiapatit, Biyo Teknoloji Elektronik Dergisi Cilt: 1, No: 1, 2010 (41-51).

Penrod, L.E., (2003). Fabrication and characterization of porous shape memory alloys, Texas A&M University, A Thesis.

Photiou, D., Panagiotopoulos, N.T., Koutsokeras, L., Evangelakis, G.A. and Constantinides, G., (2016), Microstructure and nanomechanical properties of magnetron sputtered Ti− Nb films, Surface and Coatings Technology, 302 (2016) 310-319.

Ruan, J., Yang, H., Weng, X., Miao, J. and Zhou, K., (2016). Preparation and characterization of biomedical highly porous Ti–Nb alloy, J Mater Sci: Mater Med (2016) 27:76.

Santos, D. R. D., Henriques, V. A. R., Cairo, C. A. A. and Pereira, M. D. S., (2005), Production of a Low Young Modulus Titanium Alloy by Powder Metallurgy, Materials Research, Vol. 8, No. 4, 439-442.

Sharma, B., Vajpai, S. K. and Ameyama, K., (2016). Microstructure and properties of beta Ti-Nb alloy prepared by powder metallurgy route using titanium hydride powder, Journal of Alloys and Compounds 656 (2016) 978e986.

Somunkıran, İ., (1999). Demir esaslı Molibden, Nikel, Bakır katkılı toz metal alaşımının mekanik özelliklerine bakır oranının etkisi, Fırat üniverisitesi fen bilimleri enstitüsü, doktora tezi.

Terayama, A., Fuyama, N., Yamashita, Y., Ishizaki, I and Kyogoku, H., (2013). Fabrication of Ti–Nb alloys by powder metallurgy process and their shape memory characteristics, Journal of Alloys and Compounds 577 S (2013) S 408–S412.

Toptaş, E. ve A, Nihat., (2007), Sekil Hafızalı Alasımlar ve Endüstriyel Uygulamaları, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi 2007 (4) 15-22.

Tosun, G., (2007). Ni-Ti Alaşımı bir implant üretim ve in vivo koşullarında, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

Ungan, G. G., (2009). Titanyum bazlı implant malzemeler Üzerine hap filmlerinin üretilmesi ve Korozyon özelliklerinin incelenmesi, Dokuz eylül üniversitesi fen bilimleri enstitüsü metalurji ve malzeme mühendisliği anabilim dalı, yüksek lisans tezi.

Wang, B.L., Wang, Y. B. and Zheng, Y. F., (2006). Phase constitution, mechanical property and corrosion resistance of the Ti-Nb alloys, Key Engineering materials Vols. 324-325 (2006) pp. 655-658.

Wang, Y. B. and Zheng, Y.F., (2009). Corrosion behaviour and biocompatibility evaluation of low modulus Ti-16Nb shape memory alloy as potential biomaterial, Materials Letters 63 (2009) 1293-1295Wang, X., Li, Y., Hodgson, P. D., Wen, C., (2010). Biomimetic modification of porous TiNbZr alloy scaffold for bone tissue engineering, Tissue engineering part A Volume 16, number 1.

Wen, M., Wen, C., Hodgson, P. and Li, Y., (2014). Fabrication of Ti–Nb–Ag alloy via powder metallurgy for biomedical applications, Materials and Design 56 (2014) 629–634.

Xiao-jun, W., (2011. Effects of alkali and heat treatment on strength of porous Ti35Nb, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21(2011) 1335-1339.

Xiong, J., Li, Y., Hodgson, P. D. and Wen, C., (2010). Nanohydroxyapatite coating on a titanium–niobium alloy by a hydrothermal process, Acta Biomaterialia 6 (2010) 1584–1590.

Yalçın, B., (2007). Toz metalurjisi yöntemiyle imal edilen Titanyum alaşımı implantlarin temel özelliklerinin araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, fen bilimleri enstitüsü, Makina Mühendisliği anabilim dalı Doktora tezi.

Yalçın, C., (2012). NiMnGa alaşımının fiziksel özelliklerine termal yaşlandırmanın etkisi ve x ışını mikro-tomografi analizi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve malzeme Anabilim dalı, Yüksek Lisans Tezi.

Yang, D., Guo, Z., Shao, H., Liu X. and Ji, Y., (2012). Mechanical Properties of Porous Ti-Mo and Ti-Nb Alloys for Biomedical Application by Gelcasting, Procedia Engineering 36 (2012) 160 – 167.

Yıldız, F., (2009). Farklı yüzey işlemlerinin metalik implant malzemeler üzerine etkileri, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Zhao, D., Chang, K., Ebel, T., Nie, H., Willumeit, R. and Pyczak, F., (2015). Sintering behavior and mechanical properties of a metal injection molded Ti–Nb binary alloy as biomaterial, Journal of Alloys and Compounds 640(2015), 393–400.

Zhao, D., Changb, K., Ebela, T., Qianc, M., Willumeita, R., Yanc, M. and Pyczaka, F., (2013). Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti–Nb binary alloys as biomedical material, journal of the mechanical behavior of biomedical materials 28(2013), 171–182.

Zhuravleva, K., Müller, R., Schultz, L., Eckert, J., Gebert, A., Bobeth, M. and Cuniberti, G., (2014). Determination of the Young's modulus of porous β-type Ti–40Nb by finite element analysis, Materials and Design 64(2014), 1–8.

(http://akgunalsaran.com/doc/07-toz-metalurjisi-4127.pdf. 20.11.2016)

(http://www.hamilyon.com/ortopedik Erişim tarihi 05.12.2016)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Abdurrahman YOLUN
Doğum Yeri	: Adıyaman /Merkez
Doğum tarihi	: 10.04.1974
Medeni Hali	: Evli
Yabancı Dili	: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

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

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

İstanbul Eğitim ve Araştırma Hastanesi (2001-2004)/ 4 yıl

Milli Eğitim Bakanlığı (2004-……)/12 yıl

Yayınları (SCI ve diğer)

Kaya, M., Yolun, A., (2016). Ti esaslı implant malzemelerde hidroksiapatit kullanımı, International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC'16) April 6-8, Nevşehir, Turkey.

Yolun, A., Kaya, M., Akkuş, A., (2016). Biyomalzeme ve Korozyon, International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC'16) April 6-8, Nevşehir, Turkey.

Kaya, M., Yolun, A., (2016). A Study on Microstructure and Fabrication of Ti-5.4Nb Alloy by Conventional Sintering, The International Science and Technology Conference, 13-15 july 2016, Vienna, Austria.

Kaya, M., Yolun, A., Çakmak, Ö., (2016). Mechanical Properties of Ti-18Nb Alloy Fabricated By Powder Metallurgy, The International Science and Technology Conference, 13-15 july 2016, Vienna, Austria.

EK-1. Etik kurulu kararı

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

ETİK KURULU KARARI

Toplantı Tarihi	Toplantı Sayısı	Karar No	Protokol No	Özü
18.05.2016	2016/10	110	2016/47	Doç. Dr. Mehmet KAYA

KARAR

"Toz metalurjisi ile üretilen TiNb alaşımının biyouyumluluk özelliğinin incelenmesi" başlıklı araştırma projenizde ***30 Adet Spraque-Dawley Rat*** kullanılacağı ve hayvanlar üzerinde yapılacak girişimlerde hayvan kullanım etiği ilkelerine uyulacağı tarafınızdan beyan edilmiştir. Bu çerçevede aşağıda ismi bulunan araştırmacılara ait bu çalışmanın "Fırat Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurul Yönergesi" yönünden uygun olduğuna oybirliği ile karar verilmiştir.

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

GÖREVİ	ADI SOYADI	BÖLÜMÜ	İMZA
Başkan	Prof. Dr. Gaffari TÜRK	Veteriner Fakültesi	
Başkan V.	Prof. Dr. Murat ÖGETÜRK	Tıp Fakültesi	
Üye	Prof. Dr. Gürdal DAĞOĞLU	Veteriner Fakültesi	
Üye	Prof. Dr. Gülsüm ÖKSÜZTEPE	Veteriner Fakültesi	
Üye	Prof. Dr. Azize BEŞTAŞ	Tıp Fakültesi	
Üye	Prof. Dr. Sinan CANPOLAT	Tıp Fakültesi	
Üye	Doç. Dr. Asiye BAŞUSTA	Su Ürünleri Fakültesi	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Serkan DÜNDAR	Diş Hekimliği Fakültesi	Bulunmadı
Üye	Vet. Hek. Özgür BULMUŞ	FÜDAM	
Üye	Onur UYGUR	Sivil Üye	
Üye	Murat DAĞHAN	Sivil Üye	Bulunmadı

ADRES : F.Ü. Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu Başkanlığı ELAZIĞ / TEL : 0 (424) 237 00 00
BİLGİ : Erhan COSKUN Dahili Tel: 4639 / e mail : erhancoskun@firat.edu.tr