KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEKANİK ALAŞIMLAMA İLE ÜRETİLEN Ti-5Al-2,5Fe-xCu-yAg ALAŞIMLARININ SİNTERLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ERDİNÇ EFENDİ

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEKANİK ALAŞIMLAMA İLE ÜRETİLEN Ti-5Al-2,5Fe-xCu-yAg ALAŞIMLARININ SİNTERLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ERDİNÇ EFENDİ

Yrd.Doç.Dr. Rıdvan YAMANOĞLU
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Prof.Dr. Muzaffer ZEREN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Yrd.Doç.Dr. Zeynep TAŞLIÇUKUR ÖZTÜRK
Jüri Üyesi, Gedik Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 20.01.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Son 50 yıl dikkate alındığında titanyum ve alaşımları üzerine yapılan çalışmalardaki artış dikkati çekmektedir. Bunun sebepleri, titanyumun sahip olduğu birçok özellik kombinasyonu ile açıklanmaktadır. Özellikle yüksek mukavemet/yoğunluk oranı, üstün korozyon direnci ve biyouyumluluk gibi dikkat çekici noktalar, titanyum üzerine yapılan çalışmalardaki artışın en önemli sebepleri olmuştur.

Farklı alaşım elementlerinin ilavesi ve kullanılan çeşitli üretim yöntemlerinin sunduğu özellik kombinasyonları sayesinde titanyum esaslı malzemelerin birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Fakat tüm özelliklerinin yanında sergiledikleri üstün biyouyumluluk ve korozyon karakteristiği, titanyumun biyomedikal malzemeler arasında da ön sıralarda yer almasına neden olmuştur.

Keşfinden bu yana birçok titanyum alaşımı geliştirilmiş olmasına rağmen, sektör beklentilerini karşılamak üzere yapılan çalışmalar hız kesmeden devam etmektedir. Bu bağlamda, bu tez çalışması kapsamında Ti-5Al-2,5Fe alaşımı toz metalurjik yöntemlere üretilmiş ve Cu ve Ag elementlerinin alaşım özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Özellikle ülkemizde bu alanda sınırlı çalışma bulunması nedeniyle, ortaya konan sonuçların araştırmacı ve ilgili kuruluşlara katkı sunacağı düşünülmektedir.

Tez kapsamındaki çalışmalar Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (2015/42). Çalışmalarımda hiçbir zaman desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Rıdvan Yamanoğlu'na teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarının bir kısmı Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, bir kısmı da Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi laboratuarlarında gerçekleşmiştir. Bu sebeple tez çalışmamın toksikoloji ve antibakteriyel özelliklerin belirlenmesi kısmında desteklerini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Fetiye Kolaylı ve Araştırma Görevlisi Sayın Hüseyin Uzuner'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca gece gündüz demeden yardım eli uzatan değerli çalışma arkadaşlarım Osman Sinan Gökçe, Cemalettin Behnan Kuşçu ve Cezayirli dostum Ismail Daoud'a teşekkürü borç bilirim. Öğrencilerine her zaman destek olan, çalışmalarını teşvik eden değerli bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Muzaffer Zeren'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatları boyunca evlatları için çalışan, hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen, beni büyütüp bu günlere getiren anneme, babama ve abime en içten teşekkürlerimi, sevgilerimi sunarım.

Ocak - 2017 Erdinç EFENDİ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 3
1.1. Biyomalzeme ve Biyomalzemelerin Tarihçesi 3
1.2. Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler 4
1.2.1. Biyouyumluluk 4
1.2.1.1. Sitotoksisite 4
1.2.1.2. Antibakteriyel etki 5
1.2.2. Korozyon Direnci 7
1.2.3. Mekanik Özellikler 7
1.3. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması 9
2. TİTANYUM VE ALAŞIMLARI 14
2.1. Titanyum Tarihçesi 14
2.2. Titanyumun Elde Edilişi 15
2.2.1. Kroll prosesi 15
2.2.2. Hunter prosesi 16
2.3. Titanyumun Temel Özellikleri 16
2.4. Titanyumun Fiziksel Metalurjisi 17
2.4.1. Alaşım elementlerinin etkisi 17
2.4.2. Titanyum alaşımlarının sınıflandırılması 18
2.4.2.1. α alaşımları 18
2.4.2.2. β Alaşımları 19
2.4.2.3. α'ya yakın alaşımlar 20
2.4.2.4. Yarı kararlı β alaşımları 20
2.4.2.5. α+ β alaşımları 20
2.5. Kullanım Alanları, Avantaj ve Dezavantajları 21
2.6. Biyomedikal Alanda Kullanılan Titanyum Alaşımları 22
3. Ti-5Al-2,5Fe ALAŞIMI 25
3.1. Mekanik, Kimyasal, Fiziksel ve Biyolojik Özellikleri 25
3.2. Ti-5Al-2,5Fe Alaşımına Cu Etkisi 25
3.3. Ti-5Al-2.5Fe Alaşımına Ag Etkisi 28
3.4. Kullanım Alanları 29
4. TOZ METALURJİSİ, MEKANİK ALAŞIMLAMA VE SİNTERLEME 32
4.1. Toz Metalurjisi ve Titanyum İlişkisi 32
4.2. Mekanik Alaşımlama 38
4.3. Mekanik Alaşımlamanın Mekanizması 38

4.4. Mekanik Alaşımlama Sistemleri 40
4.4.1. Sünek-sünek sistemi 40
4.4.2. Sünek-gevrek sistemi 40
4.4.3. Gevrek-gevrek sistemi 41
4.5. Öğütme Tipleri 42
4.5.1. Atritör tipi öğütücü 42
4.5.2. Gezegen tipi öğütücü 42
4.5.3. SPEX tipi öğütücü 43
4.6. Sinterleme Mekanizması 44
5. MALZEME VE YÖNTEM 48
5.1. Elementel Tozların Karakterizasyonu 48
5.2. Mekanik Alaşımlama İşlemi 49
5.3. Alaşımlanmış Tozların Sıcak Pres ile Sinterlenmesi 50
5.4. Sinterlenmiş Numunelerin Metalografik İşlemlerle Hazırlanması 51
5.5. Yoğunluk Ölçümü 52
5.6. Mekanik Testler 52
5.6.1. Sertlik testleri 52
5.6.2. Eğme testleri 53
5.7. Görüntü Analizi 54
5.7.1. SEM ve EDX ile karakterizasyon 54
5.7.2. Optik mikroskop ile karakterizasyon 54
5.8. XRD Analizi ile Faz Tayini 55
5.9. Biyolojik Testler 55
5.9.1. Antibakteriyel etkilerin belirlenmesi 55
5.9.2. Sitotoksisite özelliklerinin belirlenmesi 56
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 61
6.1. Yoğunluk Sonuçları 61
6.2. Mekanik Testler 62
6.2.1. Sertlik testi sonuçları 62
6.2.2. Eğme testi sonuçları 63
6.3. Görüntü Analizi 68
6.3.1. SEM ve EDX 68
6.3.2. Optik Mikroskop 71
6.4. XRD Sonuçları 72
6.5. Biyolojik Test Sonuçları 74
6.5.1. Antibakteriyel etki sonuçları 74
6.5.2. Sitotoksisite testi sonuçları 75
SONUÇLAR VE ÖNERİLER 77
KAYNAKLAR 79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kemik yapısı 8
Şekil 1.2. Seramik biyomalzemelerin dental uygulamaları 10
Şekil 1.3. Kan damarlarında kullanılan polimerik stent..... 11
Şekil 2.1. Ti süngeri elde etmede kullanılan Kroll prosesi 15
Şekil 2.2. HSP α ile HMK β'nın kristal yapıları 17
Şekil 2.3. Alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkisi 18
Şekil 2.4. Titanyum alaşımının tavlanması (a), hızlı soğutma sonrası iğnemsi içyapı (b), yavaş soğutma sonrası plakalı içyapı (c) 19
Şekil 2.5. Widmanstatten yapısının oluşumu..... 21
Şekil 3.1. Ti-Cu denge diyagramı 26
Şekil 3.2. Titanyumun kalça implantı olarak kullanımı 30
Şekil 3.3. Titanyum alaşımlarının dental uygulamaları 30
Şekil 3.4. Titanyum alaşımlarının kafatası uygulamaları 31
Şekil 4.1. Titanyum oksit kaynaklarının yeryüzündeki dağılımı (milyar ton, 1999)..... 32
Şekil 4.2. Toz metalurjisi akış şeması..... 36
Şekil 4.3. Tek eksenli sıcak pres üretim kademeleri 37
Şekil 4.4. Bilyelerin tozlar ile çarpışmasının şematik gösterimi 39
Şekil 4.5. Başlangıç partiküllerinin kaynak etkisiyle birleşerek partikül boyutunu arttırması ve daha sonra kırılma etkisiyle partikül boyutunun azalması 39
Şekil 4.6. Mekanik alaşımlama esnasındaki sünek-sünek sistem işlem basamakları 40
Şekil 4.7. Mekanik alaşımlama esnasındaki sünek-gevrek sistem işlem basamakları 41
Şekil 4.8. Atritör tipti karıştırıcının şematik gösterimi 42
Şekil 4.9. Gezegen tipi karıştırıcı ve işlem mekanizması 43
Şekil 4.10. (a) SPEX 8000 karıştırıcı/öğütücü, (b) Tungsten karbür değirmen 43
Şekil 4.11. Sinterlemenin farklı kademelerinin şekilsel gösterimi 45
Şekil 4.12. Sinterleme aşamalrı (a) birinci aşama, (b) ikinci aşama ve (c) üçüncü aşama..... 46
Şekil 4.13. Sinterleme esnasında partiküller arası oluşan boyun 46
Şekil 4.14. Sinterleme sırasında partiküller arası boyun bölgelerinin gelişimi..... 47
Şekil 5.1. Saf (a) Ti, (b) Al, (c) Fe, (d) Cu ve (e) Ag tozlarının SEM görüntüleri..... 48
Şekil 5.2. (a) Paslanmaz çelik kap ve (b) MSE-TEC marka bilyeli değirmen 50
Şekil 5.3. Sinterleme işleminde kullanılan grafit kalıp 50
Şekil 5.4. (a) DIEX Sıcak pres cihazı ve (b) sinterlemede kullanılan sıcaklık-zaman grafiği..... 51

Şekil 5.5. (a) Hassas kesme cihazı ve (b) zımparalama ve parlatma cihazı 52
Şekil 5.6. AND marka hassas terazi 52
Şekil 5.7. Future Tech marka sertlik ölçme cihazı 53
Şekil 5.8. Eğme deneyinin yapılışı (a) INSTRON marka çekme cihazı (b) eğme test düzeneği 53
Şekil 5.9. JEOL JSM-6060 marka taramaları elektron mikroskobu 54
Şekil 5.10. Olympus BX41M-LED marka optik mikroskop 54
Şekil 5.11. RigakuSA-HF3 marka XRD cihazı 55
Şekil 5.12. Hücreler üzerine DMSO eklenmesi sonrasında, formazan bileşiğinin çözülmesi ile oluşan mor renkli solüsyon görüntüsü 60
Şekil 5.13. 96 kuyulu plate içerisine koyulan örneklerin şeması 60
Şekil 6.1. Yoğunluk ölçümü sonucu elde edilen değerler (a) saf Ti, Ti-5Al-2,5Fe ve Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag, (b) Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Cu etkisi ve (c) Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Ag etkisi 61
Şekil 6.2. Sertlik testi sonuçları (a) saf Ti, Ti-5Al-2,5Fe ve Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag, (b) Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Cu etkisi ve (c) Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Ag etkisi 62
Şekil 6.3. Eğme mukavemeti sonuçları (a) saf Ti, Ti-5Al-2,5Fe ve Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag, (b) Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Cu etkisi ve (c) Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Ag etkisi 64
Şekil 6.4. Eğme deneyi sonucu oluşan kırık yüzeylerin SEM görüntüleri (a) saf Ti 500X, (b) Ti-5Al-2,5Fe 500X, (c) Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag 500X 65
Şekil 6.5. Cu ilaveli alaşımların kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri (a) Ti-5Al-2,5Fe+1Cu ve EDX analizi, (b) Ti-5Al-2,5Fe+3Cu ve (c) Ti-5Al-2,5Fe+5Cu 66
Şekil 6.6. Ag ilaveli alaşımların kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri ve (a) Ti-5Al-2,5Fe+1Ag ve EDX analizi, (b) Ti-5Al-2,5Fe+3Ag ve (c) Ti-5Al-2,5Fe+5Ag 67
Şekil 6.8. Ti-5Al-2,5Fe+5Cu alaşımının elementel dağılım analizi 69
Şekil 6.9. Ti-5Al-2,5Fe+5Ag alaşımının elementel dağılım analizi 70
Şekil 6.10. Ti-5Al-2,5Fe alaşımının (a) 20X ve (b) 50X, Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag alaşımının (c) 20X ve (d) 50X, Ti-5Al-2,5Fe+5Ag alaşımının (e) 20X ve (f) 50X optik mikroskop görüntüleri 71
Şekil 6.11. XRD sonuçları (a) saf Ti ve Ti-5Al-2,5Fe, (b) Cu ilavesinin etkisi, (c) Ag ilavesinin etkisi 73
Şekil 6.12. Sitotoksite testi sonucu hücrelerde meydana gelen % azalma 75

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. İmplant uygulamalarında kullanılan malzemeler 9
Tablo 1.2. Metalik malzemelerin implant olarak kullanım alanı 12
Tablo 2.1. Saf Titanyumun özellikleri 16
Tablo 2.2. Bazı Titanyum alaşımlarının endüstriyel uygulama alanları 22
Tablo 2.3. ISO 5832-2: 1999'a göre saf titanyumun kimyasal kompozisyonu (%) 23
Tablo 4.1. Yapısal uygulamalarda kullanılan metallerin maliyeti 34
Tablo 4.2. Yapısal uygulamalarda kullanılan malzemelerin yıllık tüketim miktarı 34
Tablo 5.1. Alaşımlamada kullanılan toz bileşimleri ve alaşımlama süresi 49
Tablo 6.1. E. Coli ve S. Aureus koloni sayılarındaki değişim 74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angström
R	: Çap, (mm)
β	: Hacim merkezli kübik yapısındaki titanyum alaşımı
α	: Hegzagonal sıkı paket yapısındaki titanyum alaşımı
λ	: Lambda
μm	: Mikrometre
HV	: Vickers Ölçeğinde Sertlik Değeri
r	: Yarıçap, (mm)

Kısaltmalar

Ag	: Gümüş
CFU	: Colony Forming Unit (Koloni Oluşturma Birimi)
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
dk	: Dakika
DMEM	: Dulbecco's Modified Eagle Medium
DMSO	: Dimethylsulfoxide
E. coli	: Escherichia Coli
EDX	: Energy Dispersive X-Ray (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi)
Fe	: Demir
FBS	: Fetal Bovine Serum (Fötal Dana Serumu)
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
HSP	: Hegzagonal Sıkı Paket
MHA	: Mueller Hinton Agar
Mo	: Molibden
Nb	: Niyobyum
Ni	: Nikel
rpm	: Revolution Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
s	: Saat
sn	: Saniye
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elekton Mikrokobu)
S. aureus	: Staphylococcus Aureus
Ta	: Tantalyum
Ti	: Titanyum
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
Zn	: Çinko
Zr	: Zirkonyum

MEKANİK ALAŞIMLAMA İLE ÜRETİLEN Ti-5Al-2,5Fe-xCu-yAg ALAŞIMLARININ SİNTERLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu tezin amacı titanyum alaşımları içerisinde büyük bir öneme sahip olan ve biyomalzeme alanında sıklıkla kullanılan Ti-5Al-2,5Fe alaşımının Cu ve Ag ilavesiyle özellik değişimlerinin incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda öncelikle elementel tozlar Ti-5Al-2,5Fe bileşimini oluşturacak şekilde ayarlanmış ardından ağrılıkça % 1, 3 ve 5 oranlarında Cu ve Ag ilave edilerek mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmuştur. Alaşımlama sonrası elde edilen tozlar vakum altında tek eksenli sıcak pres ile sinterleme işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen numunelerin mekanik, toksisite ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Cu ve Ag ilavesi ile alaşımın toksisitesinin standartlar içinde kaldığını, antibakteriyel özelliklerinin büyük ölçüde geliştiğini göstermiştir. Ayrıca değişen oranlarda ilave edilen alaşım elementlerinin mekanik özelliklere etkisi detayı bir şekilde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antibakteriyel Özellik, Biyomalzeme, Mekanik Alaşımlama, Sıcak Pres, Ti-5Al-2,5Fe.

SINTERING AND CHARACTERIZATION OF Ti-5Al-2,5Fe-xCu-yAg ALLOYS PRODUCED BY MECHANICAL ALLOYING

ABSTRACT

The aim of this thesis is to investigate the effect of copper and silver elements on the properties of Ti-5Al-2,5Fe alloy which has a great importance among the other titanium alloys. This alloy is commonly used in biomedical applications. Ag and Cu powders with different ratios changing from 1 to 5 wt%. were added to Ti-5Al-2,5Fe alloy by mechanical alloying technique. The prepared alloys have been consolidated by a uniaxial hot press under a vacuum atmosphere. Mechanical properties, toxicity and antibacterial behaviour of the samples have been carried out. The results showed that the toxicity values of the alloys with the addition of copper and silver remained within the related standards. All samples showed enhanced antibacterial properties. Beside the toxicity and antibacterial properties, the mechanical properties of the alloys have also been investigated.

Keywords: Antibacterial Properties, Biomaterial, Mechanical Alloying, Hot Press, Ti-5Al-2,5Fe.

GİRİŞ

Keşifler insanlık tarihinde önemli bir yere sahiptir. Geçmişten günümüze mühendislik, tıp, teknoloji ve daha birçok alanda büyük adımlar atılmış ve gelişimini hızla sürdürmüştür. Bütün bu alanlarda yapılan çalışmalardan en önemlilerinden birisi, kuşkusuz tıp ve biyomedikal alanında yapılan çalışmalardır. İnsanoğlu tarihin en eski çağlarından beri malzemeleri biyomedikal alanında kullanmıştır. Kuşkusuz bu malzemelerden en önemli olanlarından biri titanyumdur. Bu bağlamda titanyumunun keşfi ile birlikte, çok geniş bir sektör yelpazesinde yenilikler yapılmış ve şuan ki seviyesine ulaşmıştır.

Titanyum ve titanyum alaşımları üstün korozif özellikleri, düşük yoğunluk-yüksek dayanımı, üstün mekanik özellikleri ve biyouyumluluk özellikleri sayesinde oldukça geniş bir yelpazede kullanım alanına sahiptir. Biyouyumluluk ve korozyon direnci özellikleri, titanyum alaşımlarını biyomedikal alanda en çok tercih edilen malzemelerden biri yapmaktadır. Titanyumun bu üstün özellikleri çeşitli alaşımlama elementleriyle arttırılabilmektedir. En sık kullanılan alaşım elementleri Al ve V'dur. Ti-6Al-4V alaşımı uzun yıllar boyunca biyomedikal alanda kullanılmış ancak V'un toksik etki göstermesi yönünde ortaya atılan çalışmalardan sonra bu alaşıma alternatif olarak geliştirilen Ti-5Al-2,5Fe ortaya çıkmıştır. Toksik etki göstermeyen Fe ilavesiyle üretilen Ti-5Al-2,5Fe, yaklaşık olarak Ti-6Al-4V alaşımı ile aynı mekanik özelliklere sahiptir. Bu sebeple son dönemde yapılan çalışmalara konu olmaktadır.

Titanyum, üretim aşamasındaki yüksek maliyet sebebiyle geleneksel üretim yöntemlerinden ziyade toz metalurjik yöntemle üretilmektedir. Böylelikle hem maliyette azalma hem de nihai ürüne yakın şekilde parça üretimi mümkün olmaktadır.

Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenen projeyle (2015/42) birlikte yürütülen bu çalışmanın amacı, biyomedikal alanda yeni gelişmekte olan Ti-5Al-2,5Fe alaşımının Cu ve Ag etkisiyle biyouyumluluk ve mekanik özelliklerinin incelenmesidir. Şu ana kadar Ti alaşımlarıyla alakalı yapılmış pek çok çalışma vardır. Ancak Ti-5Al-2,5Fe alaşımı bilimsel çalışmalara yeni yeni konu olmaktadır. Bu sebeple Ti-5Al-2,5Fe alaşım yapısına Cu ve Ag ilavesinin etkisi henüz çalışılmamış bir alandır, böylelikle yaptığımız çalışmanın sonuçlarında önemli verilerin elde edildiği düşünülmektedir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Biyomalzeme ve Biyomalzemelerin Tarihçesi

Biyomalzemeler vücut ile doğrudan veya dolaylı olarak temas halinde olan, işlevini kaybetmiş doku veya organın tekrar işler hale gelmesini sağlayan malzemelerdir [1]. Biyomalzemeler tarihin çok eski zamanlarından bu yana kullanılmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay diş, göz, burun ve bunlara benzer çeşitli organlar bunun en güzel ispatıdır. Diş hekimliğinde altın kullanımı günümüzden 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Kemik protezlerinde bronz ve bakır kullanımı, milattan önceye kadar gitmektedir. 19. yüzyıl ortalarından itibaren çeşitli malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik çok büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. İskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan ilk başarılı sentetik protezler kemik plakalarıdır. 1937'de diş protezlerinde önemli gelişmeler yaşanmıştır. Daha sonraki süreçte 1950'lerde kan damarlarının değişimi, kalp vanalarının ve 1960'larda protezlerin geliştirilmesi gibi büyük adımlar atılmıştır [2].

Bir bilim dalı olarak biyomalzeme kavramının temelleri 1969 yılında Clemson Üniversitesinde düzenlenen bir toplantıda atılmış ve günümüze kadar gelişimini sürdürmüştür. Biyomalzemeler, yapay veya doğal malzemelerden üretilen implant malzemesinin, tahrip olmuş vücut parçasının fonksiyonlarını sürdürebilmesi veya tedavi edilmesi amacıyla geliştirilen malzeme grupları olarak da tanımlanabilir. Böylelikle biyomalzemeler insanoğlunun hayat kalitesinin ve ortalama yaşam süresinin artmasına, özellikle toplumlarda yaşlı nüfusun ihtiyaçlarına cevap vermesi amacıyla hızlı bir gelişme göstermektedir. Biyomalzemeler insan vücudunun değişik bölgelerinde; kalp kapakçığı, stent, omuz, diz, eklem ve dirsekte implant olarak ve ortodental yapılarda kullanılmaktadır. Aynı zamanda kalp simülatörü ve idrar yolları konstrüksiyonunda da kullanım alanlarına sahiptirler. Ancak tüm bu uygulamalarda en fazla kullanım alanı bulan belkemiği, kalça ve diz implantasyonudur [3].

1.2. Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler

Biyomalzemelerin seçimi, kullanılacak olan medikal uygulamaya bağlıdır. Seçilen malzemeler kullanım süreleri boyunca birçok farklı etkiye maruz kalır. Çoğu zaman biyomalzemeler uygulandıkları dokuyu, dokular da kendilerine uygulanan malzemeyi etkilemek isterler. Sonuçta toksik veya toksik olmayan tepkimeler ortaya çıkmaktadır. Eğer verilen tepkime toksik ise canlı dokunun o malzemeyi kabul etmediğini anlamına gelmektedir. Eğer verilen tepki toksik değil ise vücutta biyoaktif, biyoinert veya biyotolore etki olarak adlandırılan etkiler yaratmaktadır. Biyomalzeme, uygulandığı bölgede, sınırlı fibröz doku ile çevreleniyorsa biyotolere etkiden söz edilir. Günümüzde kullanılan çoğu biyomalzemede bu durum görülmektedir. Biyoinert etki ise doku-biyomalzeme arası etkileşimin görülmediği durumdur. Biyomalzeme uygulandığı dokuda benzer hücrelerin oluşmasını sağlıyorsa biyoaktif etkiden söz edilebilir [4].

1.2.1. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk, uygulama sırasında malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmıştır. Biyouyumlu, yani "vücutla uyumlu" bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb.) meydana getirmeyen malzemelerdir. Biyouyumluluk kısaca, malzeme ve vücut sıvılarının kimyasal etkileşimi ve bu etkileşimin fizyolojik sonuçlarının vücuda zarar verip vermediğidir [1].

1.2.1.1. Sitotoksisite

Toksisitenin tüm organizmalar (insan, bakteri veya bitki) üzerine etkisi vardır. Toksisitede temel konu dışarıdan gelen, organizmaya yabancı madde ve bu maddenin organizma, organ sistemleri, doku, hücre ve hücre altı yapılara zararlı etkilerinin incelenmesidir. Maddenin toksisitesi uygulama yöntemi, toksine maruz kalma süresi, maruz kalma sayısı, toksinin fiziksel formu (katı, sıvı, gaz), bireyin genetik yapısı, genel sağlık durumu vb. birçok faktörden etkilenebilmektedir [5].

Başka bir tanıma göre biyouyumluluk, bir materyalin canlı dokular ile temas halinde iken sistemik ve lokal toksisite, alerjik, mutajenik ve karsinojenik etkiler gibi doku reaksiyonları oluşturmamasıdır. Yeni bir malzemenin biyolojik olarak kabul edilebilirliğini saptamak için günümüzde çeşitli testler kullanılmaktadır. Materyallerin biyolojik özelliklerinin test edilmesine genellikle hücre kültürlerinin kullanıldığı basit in vitro test yöntemleri ile başlanır, sonrasında hayvan deneyleri ve klinik deneyler ile devam edilmektedir. Biyolojik uyumluluğun değerlendirilmesi için uygulanan in vitro testler arada herhangi bir bariyer olmaksızın materyalin hücre ile temas ettirilerek direkt uygulanabildiği gibi malzeme ile hücre arasında küçük bir bariyer yerleştirilerek indirekt bir şekilde de uygulanabilmektedir [6].

ISO 10993, medikal ürünlerin biyolojik olarak değerlendirilmesi için farklı metotların önerildiği, ISO 10993–5 ise in-vitro sitotoksite testleri için önerilen genel bir test protokolüdür. Bu protokole göre in-vitro sitotoksisite testleri ekstrakt testi, direkt kontakt testi veya indirekt kontakt testi kullanılarak yapılabilmektedir. Ekstrakt testte sitotoksik etkisi araştırılacak malzemeden elde edilen ekstrakt, kültür ortamındaki hücreler ile etkileştirilir. Direkt kontakt testte ise sitotoksik etkisi araştırılacak materyal direkt olarak kültürdeki hücrelerle temas eder. İndirekt kontakt testte, test materyali ile hücreler arasında agar veya filtre bulunur. Böylelikle testte difüze olan test malzemesinin toksisitesi incelenir [7].

Sitotoksisite saptanmasında kalitatif veya kantitatif testler uygulanabilir. Kalitatif değerlendirmede hücreler genel morfoloji, vakuolizasyon, hücre ölümü ve membran bütünlüğü bozulması açısından mikroskobik olarak değerlendirilir, ardından 0 ile 4 arasında skorlama yapılır. Kantitatif değerlendirmede ise hücre ölümü, hücre büyüme inhibisyonu, hücre proliferasyonu gibi parametreler spektrofotometrik veya florometrik olarak tespit edilir. Hücre canlılığında % 30'dan fazla azalma meydana gelmesi sitotoksik etki olarak değerlendirilir [7-8].

1.2.1.2. Antibakteriyel etki

Cerrahi bir müdahale sonrası vücuda uygulanan implant malzemesi, uygulandığı bölgedeki fonksiyonların devam etmesini amaçlamaktadır. Ancak uygulama sırasında veya uygulama sonrası kullanımda bakteriyel enfeksiyon oluşumu sonucu ameliyatın tekrar edilmesi veya uzvun kesilmesi sonucunda hastaların mağdur

olmasına sebep olabilmektedir [9]. Literatüre göre implant kaybının temel sebebi bakteriyel enfeksiyondan oluşmaktadır. Amerika'daki ortopedik implant uygulamalarında yıllık enfeksiyon oranı % 4,3 olarak rapor edilmiştir [10]. Protez eklemlerinde oluşan bozuklukların sebebi sterilizasyon kaybı sonucu eklemin enfekte olmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle kalça, diz ve omuz cerrahisinde oluşan enfeksiyon oranı sırasıyla % 1,7-3,2, % 2,5-5,6 ve % 1,3 civarındadır. Ortopedik implant enfeksiyonu sadece iyileşme süresini uzatmakla kalmaz aynı zamanda implantasyonun da etkisini azaltmaktadır. Hatta bazı ciddi enfeksiyon vakalarında sadece ameliyat tekrarı ve uzvun kesilmesi değil, ölüm riski bile oluşabilmektedir. [11].

Antimikrobiyal duyarlılık testleri, bir antimikrobiyal ajanın belli bir bakteri türüne karşı in-vitro etkinliğini saptamak amacıyla uygulanan testlerdir. Antibiyotik duyarlılık testlerinde "difüzyon" ve "dilüsyon" olmak üzere başlıca iki metod kullanılır. Dilüsyon testleri, antimikrobiyal ajanın bir mikroorganizmanın üremesini inhibe etmek veya öldürmek için gerekli olan minimum konsantrasyonunu belirlemek için uygulanır. Dilüsyon testleri "tüp dilüsyon" ve "agar dilüsyon" olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır. Dilüsyon testlerinde, antimikrobiyal ajanın dilüsyonlarını içeren mikroplak kuyucuklarında ya da agar yüzeyinde üremenin gözle görülebilir olması temel alınır [12].

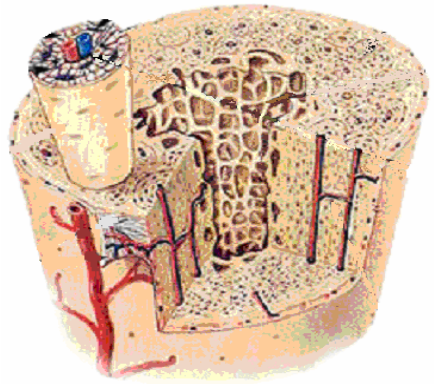
Difüzyon testleri, kâğıt disklerde bulunan antibiyotiğin veya metal disklerde bulunan antimikrobiyal etkiye sahip maddelerin, duyarlılığı araştırılan organizmanın inoküle edildiği besiyerine difüze olması temeline dayanmaktadır. Disklerdeki antimikrobiyal maddeler bir süre sonra çözünüp agara doğru difüze olurken, inoküle edilen mikroorganizma da çoğalmaya başlar. Belirli bir inkübasyon süresinden sonra ilacın inhibitör konsantrasyonlarının sağlandığı diskin çevresinde üreme görülmez. Mikroorganizma antimikrobik ajana ne kadar duyarlı ise, diskin etrafında oluşan inhibisyon bölgesi o kadar geniş olacaktır. İnhibisyon bölgesinin çapı milimetre cinsinden ölçülerek, standart zon tablolarına göre değerlendirmeler yapılır ve mikroorganizmanın kullanılan antimikrobik ajanlara karşı duyarlılık durumu belirlenir [13].

1.2.2. Korozyon direnci

Korozyon direnci biyomalzeme kullanımında en önemli faktörlerden biridir. İnsan vücudu, bünyede barındırdığı çözünmüş gazlar, elektrolitler, hücreler ve proteinler sebebiyle oldukça korozif özelliklere sahip bir ortamdır [4]. Hücrelerden gelen güçlü oksitlenme ajanları ve enzimler de, kullanılacak olan biyomalzeme üzerinde korozyona neden olabilmektedir. Normal şartlar altında vücut sıvısında % 0,9 NaCl bulunur ve ortamın pH değeri yaklaşık 7,4 mertebesindedir. Ameliyat vb. cerrahi müdahalaleler sonrası pH değerinin 7,8'e çıkması, ardından 5,5 değerine kadar inmesi mümkündür [14]. Korozyon ürünleri de ortam pH'ını değiştirir ve vücutta çeşitli biyolojik reaksiyonların gerçekleşmesine imkân verir. Düşük korozyon direncine sahip bir biyomalzemenin vücuda uygulanması ile metalik biyomalzemeden salınan iyonların vücut sıvısına geçerek alerjik ve toksik reaksiyonlara yol açması mümkündür [3]. Bu sebeplerden dolayı vücuda uygulanacak olan biyomalzemelerin biyolojik açıdan uyumlu olup aynı zamanda korozyona meydan vermeyecek şekilde seçilmesi gerekmektedir. Biyomalzeme yüzeyinin kimyasal yapısı, biyomalzeme-doku ara yüzeyi tabakasının kimyasal yapısı ve çevreleyen doku ile etkileşimi önemlidir.

1.2.3. Mekanik özellikler

Kemik, protein ağırlıklı maddelerden ve damarlardan oluşan kompozit bir malzemedir. Şekil 1.1'de kemiğin yapısı gösterilmektedir. Kemik, yapısal açıdan bakıldığında iç içe sıkıca geçmiş iki dokudan oluşmaktadır. Üst kabuk (kortikal) yoğun kompakt halde, iç kısım (süngerimsi) ise gözenekli yapıya sahiptir. Kortikal üst kabuktaki porozite miktarı % 5-10 iken süngerimsi iç kısımda bu oran % 75-90 aralığındadır. Kortikal kemiğin yoğunluğu 1,99 g/cm^3 iken süngerimsi iç kısmın yoğunluğu 0,05-1,0 g/cm^3 tür [15].



Şekil 1.1. Kemik yapısı [15]

Kullanılacak biyomalzemenin mekanik özelliklerinin kemiğin mekanik özelliklerine yakın olması son derece önem arz etmektedir [16]. Mekanik özellikler, spesifik uygulamada kullanılacak olan malzemenin türünü belirler. Kemiğin boydan yapılan çekme dayanımı 79-151 MPa, basma dayanımı ise 131-224 MPa civarında iken enden yapılan çekme dayanımı 51-56 MPa, basma dayanımı 106-133 MPa değerindedir. Elastisite modülü ise boydan 17-20 GPa iken enden 6-13 GPa aralığındadır [15]. Biyomalzeme seçiminde en önemli mekanik özellikler sertlik, çekme mukavemeti, elastisite modülü ve uzamadır. Malzemenin tekrarlı yüklere veya gerilmelere karşı gösterdiği tepki ise yorulma testiyle hesaplanmaktadır. Elde edilen değerler impant malzemesinin bu etki altında ne kadar süre hasarsız çalışacağını öngörebilmektedir. Eğer implant malzemesi aşırı yüke maruz kalması veya implant-kemik arasında mekanik uyum olmaması sebebiyle hasara uğrarsa biyomekanik uyumsuzluk sebepli hasar ortaya çıkmaktadır. Bir başka durum ise implant malzemesinin elastisite modülünün kemiğinkinden daha yüksek olması kullanım sırasında oluşacak olan gerilmelerin bağlantılı olduğu kemiğe iletimini sağlamakta zorlanmasına sebep olur, bu da implant çevresinde kemik dokusuna zarar vermesi sebebiyle problemlere neden olabilmektedir. Bu sebeplerden dolayı kemik yerine monte edilen implant malzemesinin mekanik değerlerinin kemiğinkine mümkün olduğunca yakın olması istenmektedir [3].

İşlenebilirlik de biyomalzeme seçiminde dikkat edilmesi gereken noktalardan biri olarak gösterilebilir. Malzemenin vücuda uyumlu olması, bakteriler tarafından enfekte olmaması veya hücreler üzerinde toksik etki yaratmaması kadar işlenebilir olması da önemli bir husustur. Kemik, karmaşık morfolojiye sahip bir yapıdır, bu

sebeple yerine kullanılacak implant malzemesi de benzer şekilde bir morfolojide üretilebilir olmalıdır.

1.3. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Son 20 yılda biyomalzeme alanında yapılan çalışmalarda büyük gelişmeler yaşanmıştır. Beklendiği gibi biyomalzemeler, global gelişimde ayrıcalıklı ve büyüyen bir etki yaratmıştır. Biyomalzemeleri kullanım alanlarına göre birçok gruba ayırmak mümkündür. Tablo 1.1'de biyomedikal alanda kullanılan implant malzemelerinin uygulama alanları gösterilmiştir. Diş implantları, otopedi ve ortopedik parçalarda (vida, plaka vs.) metalik malzemeler tercih edilirken biyosensörlerin yapımında veya mikroelektrotlarda yarıiletkenler tercih edilmektedir. Protez kemik, diş yapımında ve kalp kapakçıklarında seramik malzemeler tercih edilirken kan damarlarının üretiminde ve oküler implantlarda polimer malzemeler kullanılmaktadır [17].

Tablo 1.1. İmplant uygulamalarında kullanılan malzemeler [18]

Uygulama Alanı	İmplant Malzemesi
İskelet sistemi	
Eklemler	Titanyum ve alaşımları
Kırık kemik ucu tamiratı	Paslanmaz çelik, kobalt krom alaşımları
Yapay tendon ve bağlar	Polimetil Metakrilat (PMMA)
Diş implantı	Titanyum, Alümina
Kalp damar sistemi	
Kan damarı protezleri	Polietilen tereftalat, teflon, poliüretan
Kalp kapakçıkları	Titayum, paslanmaz çelik, karbon
Organlar	
Yapay kalp	Poliüretan
Duyu organları	
İç kulak kanalı	Platin elektrotlar
Göz içi lensler	PMMA, silikon kauçuk

Seramikler, atomları arasında düzensiz dizilmiş iyonik veya kovalent bağ bulunan inorganik malzemelerdir. Biyouyumlu seramikler sınıfı başlıca alümina, zirkonya, kalsiyum fosfat ve biyoaktif camlardan oluşmaktadır. Seramikler çok sert malzemelerdir ve metallere göre daha yüksek korozyon direncine sahiptir. Ancak gevrek bir yapıya sahiptirler [1].

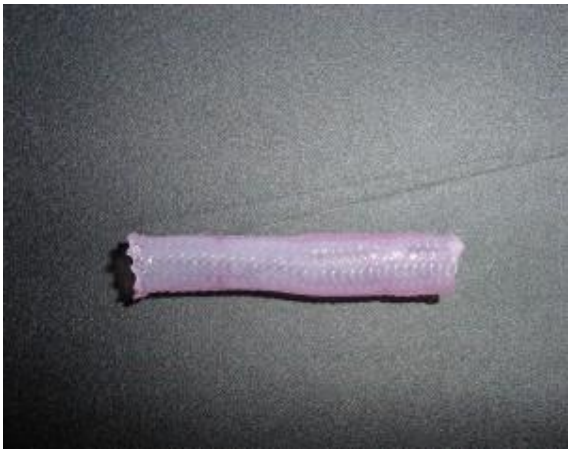
Kemik yapısına benzer kimyasal özellikler sergileyen seramik malzemeler, ortopedk implant veya diş implantı olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Şekil 1.2'de seramik

malzemelerin dental uygulamalardaki kullanımı gösterilmektedir. Birçok biyouyumlu seramik özellikle diş yapısı ile benzerlik göstermesinden dolayı dental uygulamalarda kullanılmaktadır [1].



Şekil 1.2. Seramik biyomalzemelerin dental uygulamaları [19]

Polimerler seramiklerin aksine organik yapılı malzemelerdir. Birbirine kovalent bağ ile bağlı "monomer" zincirlerinin oluşturduğu malzeme türüdür. Polimerik malzemelerin üretim aşaması kolaydır ve yüzey özellikleri de kolayca değiştirilebilir. İmplant malzemesi olarak kullanılan polimerler protein gibi doğal kaynaklardan veya sentetik kaynaklardan üretilebilir. Polimerler biyomalzeme olarak kullanıldığında birçok noktaya dikkat edilmesi gerekmektedir. Çevreden kolayca su ve biyomolekül emme eğilimine sahiptirler ve böylece yüzey kimyalarını değiştirebilirler. Daha da fazlası metal ve seramiklerle kıyaslandığında yumuşak malzemeler olduğundan mekanik aşınma oluşturabilir ve sonuç olarak biyomalzemenin tahrip olmasına sebep olabilmektedir [1]. Biyomedikal alanda en çok kullanılan polimer malzemeler polietilen (PE), polietilenteraftalat (PET), poliüretian (PU), politetrafloroetilen (PTFE), silikon kauçuk (SR), poliasetal (PA) olarak bilinmektedir. Biyomalzeme olarak kullanım alanları ise bel kemiği cerrahisi, kemik dolgu ve onarımı, yara örtü materyali, stent, sinir hücre rejenerasyonu, kornea ve diyaliz membranı gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [4]. Şekil 1.3'de kan damarlarında kullanılan, polimerik malzemeden üretilmiş stent görülmektedir.



Şekil 1.3. Kan damarlarında kullanılan polimerik stent [20]

Metaller, atomları arasında düzenli bir diziliş olan ve atomların birbirlerine metalik bağ ile bağlı olduğu inorganik malzeme türleridir. Yüksek dayanım ve kolay şekillendirilebilir özellikleri en büyük avantajlarıdır. Metalik biyomalzemeler temel kalça, diz veya omuz implantasyonunda, kırık sabitlemede, damar içerisindeki stentlerde kullanılmaktadır. Dental uygulamalarda da kullanım alanına sahiptirler. Metalik malzemeler kemik yapısına yakın sertlik değeri sergilemesinin yanında kullanım süresi boyunca uygulandığı bölgede yük iletimini sağlayabilmesi için başka üstün mekanik özellikleri de sağlaması gerekmektedir. Canlı organizma içerisindeki metalik malzemenin aynı zamanda korozyon özelliklerinin yüksek olması istenir [1].

Metalik biyomazlemeler, polimer ve seramik malzemelere göre üstün çekme dayanımı, yorulma dayanımı ve kırılma tokluğu gibi mekanik özellikler sergilemesinden dolayı iskelet sisteminde sıklıkla kullanılmaktadır [4]. İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal "Vanadyum Çeliği" dir. Metalik biyomalzemelerde en çok kullanılan, demir, krom, kobalt, nikel, titanyum, tantal, molibden, nibobyum ve tungsten gibi metaller, belli miktarda kullanılmak koşuluyla canlı vücuduna uyumluluk göstermektedir [2]. Biyomedikal alanda sıklıkla kullanılan metalik malzemeler ve uygulama alanları Tablo 1.2'de gösterilmiştir.

Tablo 1.2. Metalik malzemelerin implant olarak kullanım alanı [1]

Metal	Uygulama Alanı
Kobalt-Krom Alaşımları	Kalp Kapakçıkları, diş protezleri, damar stenti
Paslanmaz Çelik	Diş protezleri, ortopedik bağlantı elemenları, damar stentleri
Titanyum alaşımları	Kalp Kapakçıkları, diş implantları, ortopedik vidalar, kalp pili, damar stentleri
Altın veya Platin	Dişçilik dolguları, elektrodes for cochlear implants
Gümüş-tin-bakır alaşımları	Dental uygulamalar

Kobalt-krom alaşımları üstün mekanik özellikleri, korozyon ve aşınma direnci sayesinde ortopedik, kardiyovasküler ve dental uygulamalarda kullanım alanına sahiptir. Diğer ortopedik alaşımlarla kıyaslandıklarında (paslanmaz çelik gibi) aşınma özellikleri açısından çok daha iyi sonuçlar vermektedirler. Biyomalzeme alanında kullanılan Kobalt-krom alaşımları genelde % 20'den fazla krom içermektedir. Bu sebeple malzeme yüzeyinde pasif oksit tabakasının oluşumu ile üstün korozif özellikler elde edilmektedir [21].

20. yüzyılın başlarında kobalt-krom alaşımlarından olan ve "Stellite" adı ile bilinen alaşım geliştirilmiştir. Stellite'in diğer alaşımlarla kıyaslandığında daha iyi korozyon direnci ve yüksek sıcaklıkta daha iyi mukavemete sahip olduğu görülmüş bu sepeble önce uçak motorlarında kullanılmıştır. 1930'larda "Vitalyum" adı ile geliştirilen Co-Cr-Mo alaşımı, biyomedikal alanda, uzun yıllardan beri dişçilikte ve son dönemlerde yapay eklemlerin üretiminde kullanılmaktadır. Co-Ni-Mo alaşımı ise daha yeni bir malzeme olup, daha fazla yük altındaki eklemlerde (diz ve kalça gibi) ve protezlerde kullanılmaktadır [4].

Zirkonyum alaşımları genelde nükleer enerji endüstrisinde kullanılmaktadır. Medikal uygulamalarda ise yüksek aşınma direncinden dolayı Zr-2,5Nb alaşımı kalça ve diz implantasyonunda kullanılmaktadır. Zr-2,5Nb alaşımının yüksek aşınma direncinin sebebi, 700°C'de havada yapılan ısıl işlemi sonucu, üzerinde oluşan güçlü oksit tabakasından (yaklaşık 5μm) kaynaklanmaktadır. Ayrıca alaşımın manyetik özelliklerinin kontrolü, malzeme kompozisyonunun değiştirilmesiyle sağlanabilmekte, böylelikle manyetik etki ile çalışan cihazlardan etkilenmemektedir. Zr alaşımı Co-Cr alaşımına benzer veya daha üstün özellikte kemik bağlantısına sahiptir [22].

Birçok klinik çalışması üstün biyouyumluluk özelliklerinin yanında mekanik ve fiziksel özellikleriyle tantalyum alaşımının biyomalzeme alanında kullanımının gün geçtikçe arttığını göstermektedir. Gözenekli tantalyum % 75-80 arasında boşluklu yapıya sahiptir. Bu özellikleriyle tantalyum doku büyümesine yardımcı olması, kemiğe yakın elastisite modülü ve nispeten yüksek aşınma direnci sayesinde son dönemde medikal alanda yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır. Üstün biyouyumluluk özellikleri sayesinde tantalyum, başta ortopedi olmak üzere eklem değişimi, ayak ve ayak bileği cerrahisinde çok geniş ölçüde kullanılmaktadır [23].

Niyobyum, üstün korozyon direnci ve biyouyumluluk özellikleriyle büyük potansiyel oluşturmaktadır. Yüzeyinde oluşan inert bir tabakaya sahip olması sebebiyle metalik biyomalzemlerde tercih edilen bir element konumundadır. Niyobyum paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları ve altın gibi metallere göre daha düşük yoğunluk değerine sahiptir. Bu sebeple biyomalzeme olarak kullanımı üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Ancak mekanik özelliklerindeki yetersizlikler bu alandaki kullanımını sınırlandırmaktadır. Özellikle mukavemet ve yorulma direnci birçok uygulama için beklentileri karşılayamamaktadır [23].

Günümüzde implant üretimi için yaygın olarak kullanılan çelikler 316 ve 316L paslanmaz çelikleridir. Paslanmaz çeliklerin biyolojik uyumluluğu zayıf olduğundan kemik veya yumuşak bir doku ile tamamen birleşmesi mümkün değildir. Örneğin paslanmaz çelik vücutta kemiğe yakın bir yere yerleştirildiğinde kemik ile metal arasında mikroskobik seviyede ince bir lifsi doku oluşur. Bu olay implantın başarısının doku ile bütünleşmesine bağlı olduğu uygulamalarda paslanmaz çeliğin kullanımını engeller [4].

Nikel-titanyum alaşımları şekil hafızalı alaşımlardır. Bu malzemeler çok iyi süneklik, yorulma dayanımı, korozyon direnci ve biyouyumluluk özelliklerine sahiptir. Ni-Ti alaşımlarının gerekli olduğu bazı biyomalzeme uygulamaları; diş köprüleri, kafatası içerisindeki damar bağlantıları, yapay kalp için kaslar ve ortopedik protezler olarak sıralanabilir [4].

2. TİTANYUM VE ALAŞIMLARI

2.1. Titanyum Tarihçesi

Titanyum yer kabuğu'nun % 0,6'sını kaplayan ve Al, Fe ve Mg'dan sonra en çok bulunan dördüncü metaldir. En önemli mineralleri ilmenit ($FeTiO_3$) ve rutil (TiO_2)'dir. Titanyum'un doğadaki ilk keşfi bir rahip ve aynı zamanda amatör bir malzeme bilimci olan William Gregor tarafından 1791'de Cornwall (İngiltere) bölgesinde olmuştur. Gregor bulduğu bu yapıya "mekanit" ismini vermiştir. Çağımızda "ilmenit" olarak bilinen minerali bir nehir kıyısından elde ettiği siyah kumları manyetik etki altında demirden ayrıştırarak ve HCl ile dağlayarak yeni bir elementin oksidi'ni elde etmeyi başarmıştır. O dönem için bu keşif ilgi çekmemesine karşın dört yıl sonra 1795 yılında Alman kimyager Klaproth, Macaristanda yaptığı çalışmasında günümüzde "rutil" olarak bilinen minerali incelemiş ve o dönemde henüz tanınmayan bu mineralden titanyum oksidi tamamen bağımsız hale getirmeyi başarmıştır. Klaproth bu elemente Yunan mitolojisinde üstün gücün temsilcisi manasına gelen, Titan isminden türeterek "Titanyum" adını vermiştir [24].

Yüzyıl aradan sonra Matthey Albert Hunter 1910'da titanyum tetrakloridi ($TiCl_4$) Na ile reaksiyona sokarak saf titanyumu ayırmaya çalışmıştır. En sonunda Wilhelm Justin Kroll 1932'de kendi geliştirdiği yöntemle $TiCl_4$ ile kalsiyumun reaksiyonu sonucu önemli ölçüde saf titayum elde etmeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşı başlangıcında Amerika'ya giderek $TiCl_4$'ün redüklenmesiyle ticari saflıkta titanyum eldesinin mümkün olduğunu, özellikle redükleyici olarak kullanılan kalsiyum yerine magnezyum kullanılması ile daha yüksek ticari saflıktaki titanyumun eldesinin mümkün olabileceğini göstermiştir. Bu yöntemle elde edilen titanyuma gözenekli ve süngerimsi yapısından dolayı "sünger titanyum" adı verilmiştir. Günümüzde halen titanyumun eldesi hususunda en çok tercih edilen yöntem, mucidinin adından gelen "Kroll Prosesi"dir [25].

2.2. Titanyumun Elde Edilişi

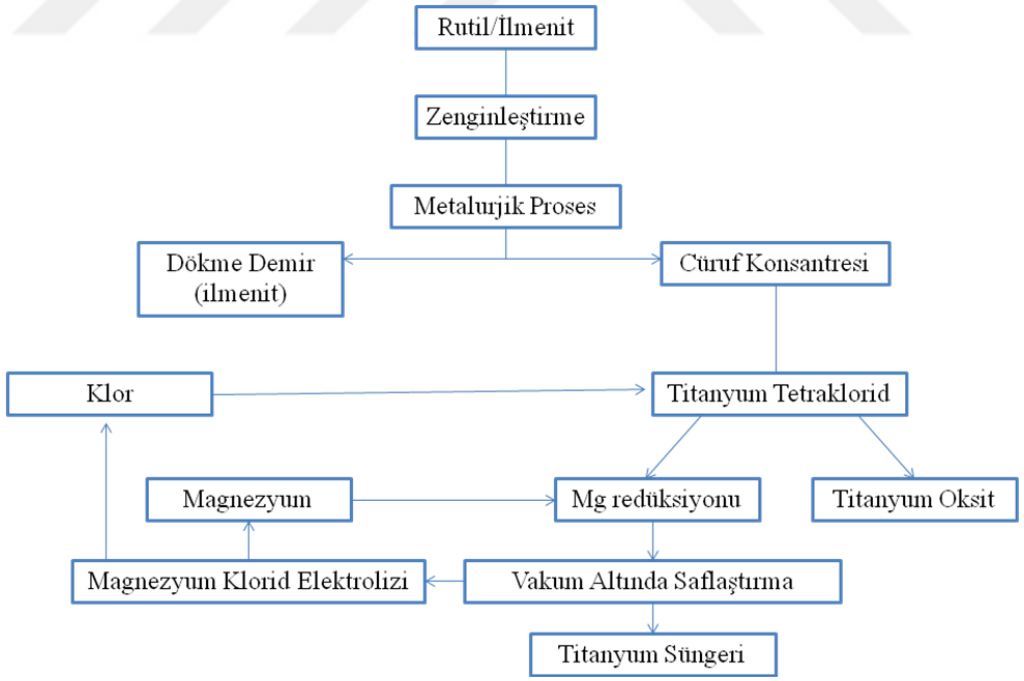
2.2.1. Kroll prosesi

Titanyum metali yaklaşık % 98'i titanyum dioksitten (TiO_2) meydana gelen rutil cevherinden elde edilmektedir. Rutil mineralinden elde edilen titanyum oksitin öncelikle yüksek sıcaklıklarda klor ile reaksiyonu sonucu (redükleyici element olarak karbon kullanılır) titanyum tetraklorid ($TiCl_4$) elde edilir.

$$TiO_2 + 2Cl_2 + C \rightarrow TiCl_4 + CO_2 + \text{ısı} \quad (2.1)$$

Elde edilen titanyum tetraklorürden saf titanyum elde etme işlemi daha önce bahsedildiği gibi Kroll prosesi olarak bilinir. Krol prosesi'nin şematik görüntüsü Şekil 2.1'de verilmiştir. 775-813°C sıcaklık aralığında titanyum tetraklorür ($TiCl_4$) paslanmaz çelik kap içerisinde sıvı magnezyumla reaksiyona girerek saf titanyum elde edilir. Reaksiyonun son ürünleri titanyum süngeri, $MgCl_2$ ve magnezyumdur.

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2 \quad (2.2)$$



Şekil 2.1. Ti süngeri elde etmede kullanılan Kroll prosesi [28]

2.2.2. Hunter prosesi

Sodyum redüksiyonu olarak bilinen Hunter prosesi ilk olarak 1906'da General Electric Company tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu proseste titanyum tetraklorür ($TiCl_4$) magnezyum yerine sodyumla reaksiyona girer. Hunter prosesinin avantajı $TiCl_4$'ün indirgenmesinin iki aşamada yapılabilmesidir. İlk aşamada $TiCl_4$ sürekli sürekli bir indirgeyicide Na ile $TiCl_2$ ve NaCl'ye indirgenir.

$$TiCl_4 + 2Na \rightarrow TiCl_2 + 2NaCl \quad (2.3)$$

İkinci aşamada, $TiCl_2$ ve NaCl içeren ergiyik, argon gazının üst atmosferine sahip bir sinter potasında ilave edilen Na ile reaksiyona girer;

$$TiCl_2 + 2Na \rightarrow Ti + 2NaCl \quad (2.4)$$

Üretim aşamasında şirketler arasında bazı farklılıklar olsa da İngiltere, Amerika ve Japonya'daki birçok şirket Hunter prosesi olarak bilinen sodyum-redüksiyon prosesi'ni kullanmaktadır. Düşük proses sıcaklıkları ve bu sayede azalan problemler bir avantaj olarak ifade edilmektedir [27, 29].

2.3. Titanyumun Temel Özellikleri

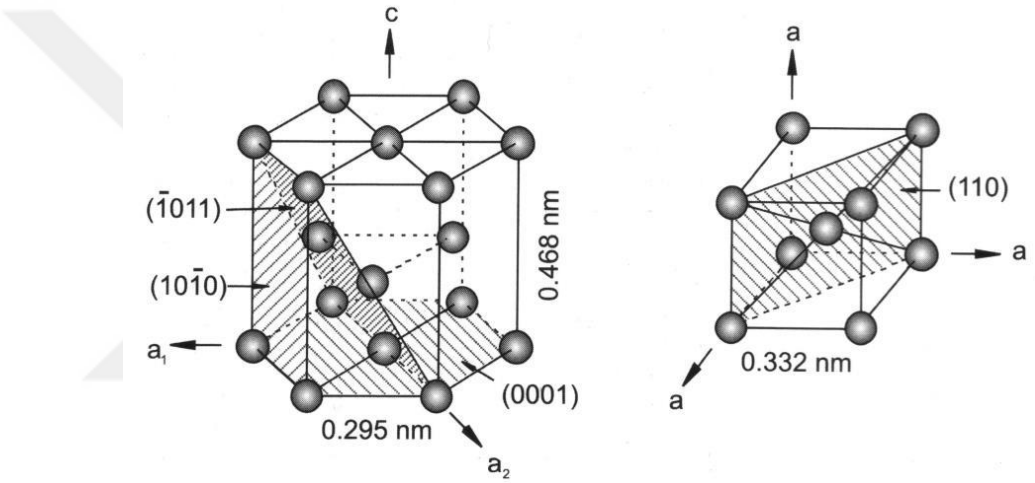
Ti, Al ile Fe arasında bir yoğunluk değerine sahiptir (yaklaşık 4,5 g/cm^3). Çeliğe nazaran % 57 daha hafif bir metaldir. Ti, Al kadar hafif ve Fe kadar dayanıklı olmasından dolayı son dönemde stratejik uygulamalarda ve biyomalzeme alanında oldukça geniş bir kullanım alanı bulmuştur [27]. Üstün korozif direnci yüzeyinde oluşan pasif titanyum oksit (TiO) tabakasından kaynaklanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda hava ile temas etmesi durumunda, oksijenin titanyuma difüze olmasıyla metal yüzeyinde TiO tabakası oluşmaktadır. Bu sayede titanyum alaşımlarında yüksek korozyon dirençlerine ulaşılabilmektedir [30]. Saf titanyumun sahip olduğu özellikler Tablo 2.1'de gösterildiği gibidir.

Tablo 2.1. Saf Titanyumun özellikleri

Element	Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	Ergime sıcaklığı (°C)	Allotropik dönüşüm sıcaklığı (°C)	Akma Mukavemeti (MPa)	Elastikisite Modülü (GPa)	Atom Ağırlığı ($g.mol^{-1}$)	Elektrik Direnci ($\mu\Omega \cdot m$)
Ti	4.506	1668	882	1000	116	47,867	0,420

2.4. Titanyumun Fiziksel Metalurjisi

Titanyumun iki allotropik formu mevcuttur; oda sıcaklığından 882 °C'ye kadar hegzagonal sıkı paket (HSP) α yapısına, 882 °C'den sonra ise hacim merkezli kübik (HMK) β yapısına sahip olmaktadır. Dönüşüm sıcaklığında, ilave edilen alaşım elementlerinin miktarına göre artma veya azalma olabilmektedir. Böylelikle farklı sıcaklık ve alaşım elementlerine göre mikroyapı kontrolü sağlanmaktadır. Titanyumun sahip olduğu bu allotropik dönüşüm özelliği, metalin mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir [31-34]. Titanyumun sahip olduğu iki farklı kristal yapı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



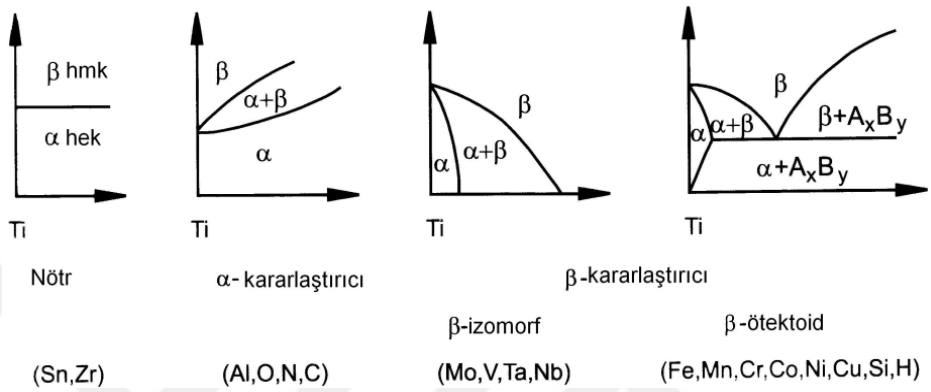
Şekil 2.2. HSP α ile HMK β'nın kristal yapıları [34]

2.4.1. Alaşım elementlerinin etkisi

Ti alaşımları oda sıcaklığındaki mikroyapılarına bağlı olarak α, β, α+β, α'ya yakın veya β yarı kararlı şeklinde sınıflandırılmaktadır. α alaşımları saf Ti içerisine Al, Sn gibi alaşım elementlerinin ilavesiyle oluşturulan alaşımlardır. α'ya yakın alaşımlar içerisinde az miktarda β kararlaştırıcı element (Nb, Ta, V, Mo) bulundururlar. α+β alaşımları, α fazında yeterli β kararlaştırıcı elementlerin ilave edilmesi ile elde edilmektedir. Bu yapı eş eksenli α fazı ve % 5-50 aralığında tane sınırına yerleşen lamelli β fazından oluşur. β kararlaştırıcı elementlerin oranının artmasıyla da yarı kararlı β alaşımı oluşmaktadır [18, 35].

Alaşım elementleri β dönüşüm sıcaklığına olan etkilerine göre nötral, α kararlaştırıcı veya β kararlaştırıcı olarak sınıflandırılmaktadır. β karalaştırıcı elementler de β

izomorf ve β ötektoid olmak üzere ikiye ayrılır. α kararlaştırıcı elementler dönüşüm sıcaklığını yükseltir, β kararlaştırıcı elementlerin ilavesi ise dönüşüm sıcaklığını düşürür. Mn, Cr ve Fe gibi elementler β ötektoid reaksiyonun oluşmasına sebep olur, böylece α+β dönüşümün meydana geldiği sıcaklık azalır ve oda sıcaklığında iki fazlı yapı gözlenir. Nötral elementlerin ise dönüşüm sıcaklığı üzerine etkisi yoktur [25]. Şekil 2.3'te alaşım elementlerinin Ti faz diyagramına etkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkisi [34]

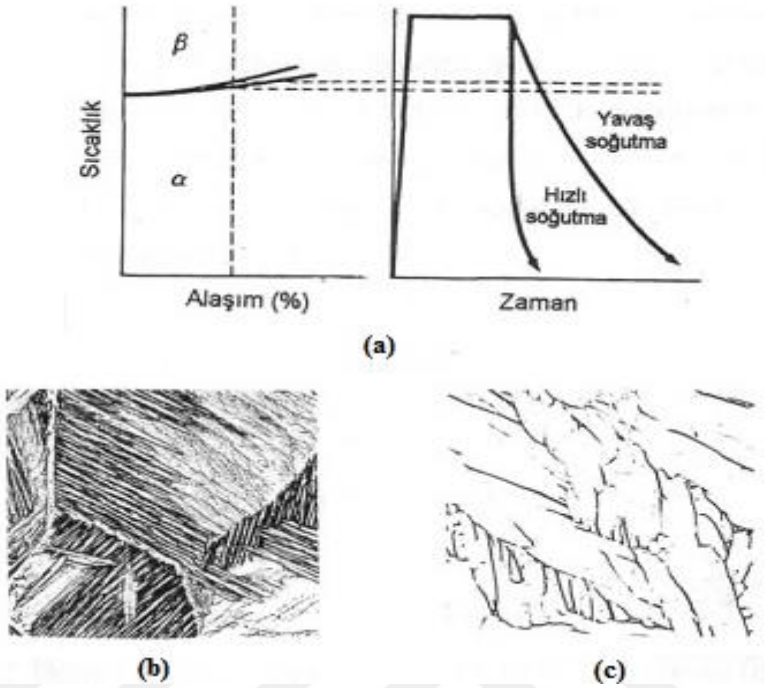
Oda sıcaklığında % 10'a kadar β yapının kararlı olduğu alaşımlara α'ya yakın alaşımlar denir. β veya α+β bölgesinden yapılan soğutma sonucu oda sıcaklıklarında oluşan yapı Şekil 2.4'te gösterilmiştir [24]. Tavlanmış alaşımsız titanyumun içyapısı, eşeksenli veya iğnesel olabilmektedir. İğnesel α fazının oluşumu, β fazından α fazına dönüşüm sırasında uygulanan soğumaya bağlıdır. Soğutma hızı arttıkça iğnesel α plakalarının genişliği azalır. Eşeksenli α ise yeniden kristalleşme tavlaması görmüş malzemelerde ortaya çıkmaktadır. İçyapıda iğnesel α fazının görülmesi, malzemenin β dönüşüm sıcaklığı üzerine kadar ısıtıldığını göstermektedir [36].

2.4.2. Titanyum alaşımlarının sınıflandırılması

2.4.2.1. α alaşımları

Saf Ti ve α kararlaştırıcı elementlerin Ti ile oluşturdukları alaşımlar, α alaşımları olarak tanımlanır. α alaşımlarının en bilinen üyelerinden biri Ti-5Al-2,5Sn'dir. Bileşime bağlı olarak α kararlaştırıcı element miktarı α+β→α dönüşüm sıcaklığını düşürmekte böylelikle yapıda α fazı kararlı olmaktadır. α alaşımları çok yüksek korozyon dayanımı ve deformasyon kabiliyetine sahiptir. Düşük sıcaklık

uygulamaları olan hidrojen depoları ve basınçlı araçlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [37].



Şekil 2.4. Titanyum alaşımının tavlanması (a), hızlı soğutma sonrası iğnemsi içyapı (b), yavaş soğutma sonrası plakalı içyapı (c) [36]

2.4.2.2. β Alaşımları

β alaşımlarının bileşimlerinde önemli miktarda β fazını kararlı hale getirici alaşım elementleri bulunmaktadır. Tamamen bir β yapısından söz etmek mümkün değildir. Çünkü her durumda az miktarda α fazı oluşmaktadır. β alaşımları yüksek sertleştirilebilme kabiliyetine, dövülebilirliğe, soğuk şekillendirilebilme kabiliyetine ve yüksek yoğunluğa sahip olduğundan diğer titanyum alaşımlarından bu açıdan farklılık göstermektedir. β alaşımları kararsız alaşımlardır ve α fazının β matrisi içinde çökeltilmesi ile sertleştirilirler. Bu alaşımların en klasik örnekleri Ti-10V-2Fe-3Al, Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr'dur [38].

2.4.2.3. α'ya yakın alaşımlar

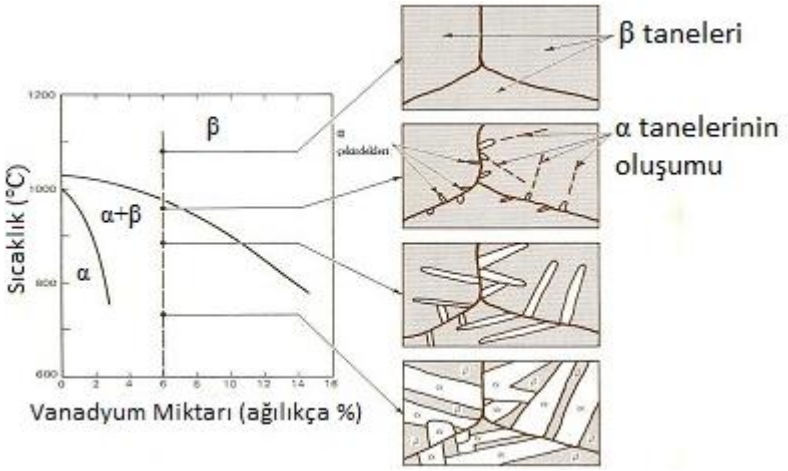
Süper α alaşımları ya da α'ya yakın alaşımlar olarak bilinen bu alaşımlar mikro yapılarında yüksek kararlılığa sahip α fazına sahiptir ve sınırlı miktarda β fazını kararlı hale getiren elementler içermektedirler. β fazı hacmi % 5-10 arasında bulunur. Bu alaşımlar, α alaşımlarının yüksek sürünme direnci ve α+β alaşımların yüksek dayanımı ile kombine halindedir ve yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklıkları 500-550 °C civarındadır [34].

2.4.2.4. Yarı kararlı β alaşımları

Son yıllarda yarı kararlı β alaşımların önemi giderek artmaktadır. Bu alaşım türleri 1400 MPa gibi yüksek mukavemet değerlerine ulaşabilirler. Kompleks mikro yapısı yüksek dayanım ve tokluk özelliklerinin elde edilmesini mümkün kılar. Yarı kararlı β alaşımlarının kullanımını sınırlayan olumsuz özellikleri ise yüksek yoğunluk, düşük kaynaklanabilirlik ve karmaşık mikro yapıya sahip olmalarıdır [28].

2.4.2.5. α+ β alaşımları

α ve β fazını kararlılaştırıcı elementlerin uygun bir şekilde ayarlanmasıyla oda sıcaklığında α ve β fazlarının karışımı olan bir içyapı elde edilebilmektedir. Oda sıcaklığında hacminde % 10-30 miktarında β fazı bulunduran alaşım yapılarına α+β alaşımları denir. Biyomalzeme olarak kullanılan titanyum alaşımlarının çoğu α+β veya yarı kararlı β faz yapısına sahiptir. Diğer alaşım türleriyle (α, β) kıyaslandığına çok yüksek korozyon direnci ve yorulma dayanımına sahip olmaları en önemli özelliklerindendir. Bu nedenle biyomalzeme alanında kullanılan titanyum alaşımları arasında en çok tercih edilen alaşım türüdür [3, 39]. β bölgesinden yapılan soğutma sonucu α tanelerinin içyapıda oluşması ve büyüme yönleri Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Bu dönüşüm sonucu Widmanstatten olarak isimlendirilen içyapı ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.5. Widmanstatten yapısının oluşumu [36]

α+β alaşımlarından en çok kullanılanları Ti-6Al-4V ile Ti-4Al-2Sn-4Mo-0,5Si alaşımlarıdır. Sadece Ti-6Al-4V malzemesi toplam titanyum üretiminin % 45'inden fazlasını oluşturmaktadır. Bu alaşımlardan yüksek mukavemet değerleri elde etmek için ısıl işlem uygulanabilmektedir. Dayanım artışı için, alaşım öncelikle yarı kararlı aşırı doymuş hale getirilmek üzere çözeltiye alma sıcaklığından hızla soğutulmakta ve daha sonra yaklaşık 500 °C' de yaşlandırılmaktadır. Bu sırada içyapıdaki aşırı doymuş α ve β fazları çözünerek yapıya düzgün bir şekilde dağılmakta ve dayanım artışı sağlanmaktadır. Böylelikle α+β alaşımları 350-400°C arasındaki sıcaklıklarda ve özellikle yüksek mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanılabilmektedir [36].

2.5. Kullanım Alanları, Avantaj ve Dezavantajları

Son yıllarda titanyum ve titanyum alaşımları üstün mekanik ve kimyasal özelliklerinden dolayı başta uzay ve havacılık sanayi, denizcilik, otomotiv, kimya, tıp gibi birçok uygulamada oldukça önemli rol oynamaya başlamıştır. Ancak titanyum ve alaşımları yüksek maliyetli olmalarından dolayı dezavantaj sergilemektedir [26]. Titanyumun diğer bir dezavantajı ise saf halde aşınma direncinin çok düşük olmasıdır. Bu sebeple yüksek aşınma direnci gerektiren uygulamalarda titanyum, alaşımlandırılarak kullanılmaktadır. Bu gibi dezavantajlarına rağmen, havacılık sektöründe oldukça önemli bir özellik kabul edilen düşük yoğunluğuna karşın yüksek dayanım sergilemesi, tıp ve biyomedikal alanında yüksek önem arz eden korozyon direnci ve biyouyumluluk gibi özelliklerinden dolayı en sık kullanımına başvurulan metallerden birisidir. Ayrıca titanyumun yüksek korozyon direnci onu deniz suyu ortamına dirençli hale getirmekte, bu yüzden denizcilik gibi başka birçok büyük

sektörde kullanılan değişik malzemelere öncülük etmektedir [27]. Tablo 2.2'de en yaygın kullanılan titanyum alaşımlarının endüstriyel uygulama alanları gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı Titanyum alaşımlarının endüstriyel uygulama alanları [40]

Alaşım	Karakteristik	Önemli Uygulama Alanları
Alaşımsız Ti (α)	Şekillendirilebilirlik ve kaynaklanabilirliği oldukça yüksek	Isı değiştiricileri, kimya-işleme endüstrisi
Ti-5Al-2,5Sn (α)	İyi kaynaklanabilirlik ve kararlılık. 480°C sıcaklığa kadar kararlı mukavemet	Jet motor ve türbin motor uygulamaları
Ti-6Al-2Sn-4Cr-2Mo (α'ya yakın)	Mükemmel sürünme dayanımı, yüksek tokluk ve mukavemet	Gaz türbin motorlarında dövme ve haddeleme ürünlerinde, uçak dış kaplama parçalarında
Ti-5,8Al-4Sn-3,5Zr0,7Nb-5Mo-0,3Si (α'ya yakın)	Kaynaklanabilirlik, yüksek sıcaklıkta geliştirilmiş yorulma dayanımı	Maksimum 590°C sıcaklıklardaki endüstriyel uygulamalarda
Ti-6Al-4V (α+β)	Mükemmel yorulma dayanımı, biyouyumluluk, 300°C sıcaklığa kadar ısıl kararlılık	Ortopedik implant, gaz türbin diskleri, kimyasal işlem üniteleri
Ti-6Al-7Nb (α+β)	Mükemmel biyouyumluluk, yüksek mukavemet	İmplant uygulamaları
Ti-5Al-2,5Fe (α+β)	Yüksek mukavemet, biyouyumluluk	İmplant uygulamaları
Ti-6Al-2,5Sn-4Zr-6Mo (α+β)	Yüksek sıcaklıkta uzun süreli yük taşıyıcı	Kompresör fan kanatçıkları ve gaz türbin motor uygulamaları
Ti-35Nb-5Ta-7Zr (yarı kararlı β)	Düşük elastisite modülü, biyouyumluluk	İmplant uygulamaları
Ti-13Nb-13Zr (α+β)	Düşük elastisite modülü, biyouyumluluk	İmplant uygulamaları
Ti-13V-11Cr-3Al (β)	İyi kaynaklanabilirlik, yüksek mukavemet	Yüksek mukavemetli uçak konstrüksiyonda

2.6. Biyomedikal Alanda Kullanılan Titanyum Alaşımları

Biyomedikal alanda üç tip titanyum kullanılmaktadır; Ticari saflıkta titanyum α, α+β ve β alaşımları. Kullanılan en eski biyomalzemeler ticari saflıktaki titanyum ve Ti-6Al-4V'dur.Bu malzemeler günümüzde halen birçok uygulamada kullanılmaktadır. Uzun vadeli kullanımında V'un toksik etki göstermesinden dolayı 1980'lerde (α+β) faz yapısına sahip Ti-6Al-7Nb ve Ti-5Al-2,5Fe geliştirilmiştir. Bu iki yeni alaşım Ti-6Al-4V'a benzer mikroyapı ve mekanik özelik göstermektedir [24].

Alaşım elementi içermeyen ticari saflıkta titanyum ASTM standartlarına göre içerdikleri empürite (özellikle oksijen) miktarına bağlı olarak 4 bölüme ayrılmıştır;

Grade 1: Yapısında az miktarda barındırdığı kalıntı elementlerle en düşük dayanıma sahip olan ticari saflıktaki titanyumdur. Bileşimindeki oksijen ve demir kalıntıları darbe dayanımını az miktarda arttırmaktadır. Oksijen ara yer atomu olarak hekzagonal sıkı paket α yapısının içinde bulunur. Düşük miktarda kalıntı element

varlığı dayanımı düşürmekte ancak ticari saflıkta titanyum ailesi içerisinde en sünek ve soğuk şekil verilebilir malzeme yapmaktadır [41].

Grade 2: Endüstriyel uygulamalarda yüksek dayanım ve süneklik kombinasyonundan dolayı en çok tercih edilen saf titanyum üyesidir. Dayanım değerleri paslanmaz çeliğinkine çok yakındır, ayrıca soğuk işlenebilirlik yeteneği de yüksektir [41].

Grade 3: Bu grup, düşük oksijen ve azot miktarından dolayı daha yüksek mukavemet ve süneklik özellikleri sergilemektedir [41].

Grade 4: Saf titanyum ailesi içerisindeki en yüksek mukavemet değerlerin sahip olan üye'dir. Bu özelliği sayesinde havacılık sektöründe oldukça geniş kullanım alanına sahiptir [41]. Ticari saflıktaki Titanyum içerisinde bulunan elementlerin yüzdece dağılımı Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. ISO 5832-2: 1999'a göre saf titanyumun kimyasal kompozisyonu (%) [42]

Saflık Derecesi	O	N	C	H	Fe	Ti
Grade 1	0,18	0,03	0,10	0,125	0,2	Kalanı
Grade 2	0,25	0,03	0,10	0,125	0,3	Kalanı
Grade 3	0,35	0,05	0,10	0,125	0,3	Kalanı
Grade 4	0,40	0,05	0,10	0,125	0,3	Kalanı

Ticari saflıktaki titanyum dışında geçmişten günümüze biyomedikal alanda kullanılmak üzere birçok titanyum alaşımı geliştirilmiştir. Ti64 olarak bilinen Ti-6Al-4V ve şekil hafızalı alaşımlar olarak bilinen Ni-Ti alaşımları biyomedikal alanda en çok kullanım alanına sahip alaşımlardır. Sergiledikleri üstün mekanik özellik ve korozyon direnci gibi özellikler sayesinde paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımlarına pek çok uygulamada rakip olmuşlardır [43]. Ti-6Al-4V alaşımı $\alpha+\beta$ faz yapısından oluşmakta ve yüksek korozyon direnci ve biyouyumluluk özellikleriyle tanınmaktadır. Üstün mekanik özelikleri ve doku uyumluluğu sayesinde biyomedikal alanda çok eski dönemlerden beri kullanılmaktadır [41].

Ti-6Al-4V alaşımında, vanadyumunun (V) toksik etkisini elimine etmek ve benzer mekanik ve korozif özellikler elde etme amacıyla yeni alaşımlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri Ti-6Al-7Nb alaşımıdır. Ti64 ile yaklaşık aynı mekanik özellikler sergilemesi, V içermemesi, daha üstün aşınma direnci özellikleri ve daha kolay işlenebilirlik özellikleriyle son dönemde kullanımı hızla artmaktadır [44]. Bu alaşımın faz yapısı da Ti-6Al-4V yapısıyla aynı α+β yapısına sahiptir. Ti-6Al-7Nb alaşımının sodyum klorür ortamında korozyon özellikleri saf titanyum ve Ti-6Al4-V alaşımıyla aynıdır [41].

3. Ti-5Al-2,5Fe ALAŞIMI

3.1. Mekanik, Kimyasal, Fiziksel ve Biyolojik Özellikleri

Titanyum ve alaşımları, biyomedikal alanda çok fazla tercih edilen malzemelerdir. Bu amaçla geliştirilmiş alaşımlardan biri, 1980'li yıllarda üretilen, üstün korozyon direnci ve mekanik özellikleriyle bilinen Ti-5Al-2,5Fe alaşımıdır. Ti-5Al-2,5Fe alaşımı, oda sıcaklığında α+β faz yapısına, 4,45 g/cm^3 yoğunluğa ve Ti-6Al-4V alaşımı ile yaklaşık aynı elastisite modülü (110 GPa) ve akma mukavemeti (800-900 MPa) değerlerine sahiptir. Ti-6Al-4V alaşımında bulunan, toksik özellik sergileyen ve yüksek maliyetli vanadyum elementi yerine, düşük maliyetli ve toksik özellik göstermeyen demir ile alaşımlanarak geliştirilmiş olan Ti-5Al-2,5Fe alaşımı, üstün mekanik ve antibakteriyel özellikler sergilemektedir [45-47].

Yüksek korozyon direnci, mekanik ve biyouyumluk özellikleri sayesinde titanyum ve alaşımlarının, dental uygulamalarda ve ortopedide kullanımları hızla artmaktadır. Ancak uygulamada karşılaşılan bakteriyel enfeksiyonlar, vücut içindeki implantların tahrip olmasına ve buna bağlı olarak birçok hastanın mağdur olmasına sebep olmuştur. Enfeksiyonlar, antibiyotik koruma ve sıkı cerrahi prosedürlere rağmen kalça eklem protezlerinde % 0,5-3 oranında, vücut dışı protezlerde ise % 2-30 oranlarında gözlenmektedir [10, 48]. Bu sebeple bakteriyel enfeksiyonun implant kullanımı sırasında oluşmuş aşınma atıkları ile meydana gelmesi, titanyum ve titanyum alaşımlarının üstün antibakteriyel özellikleri yanında aşınma özelliklerinin de iyileştirilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur [10].

3.2. Ti-5Al-2,5Fe Alaşımına Cu Etkisi

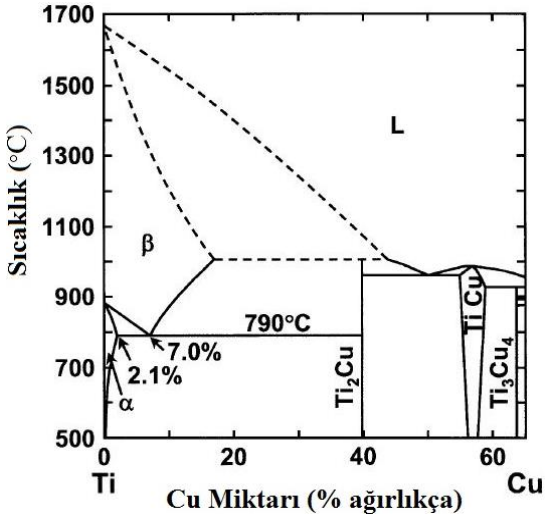
Cu insan sağlığı açısından önemli bir elementtir. Kırmızı kan hücrelerinin oluşumunda önemli göreve sahiptir. Demirin absorbe edilmesi ve vücutta kullanılmasında, hatta metabolizmadaki kolesterol ve glukoz dengesinin ayarlanmasında ve hayati proteinlerin sentezinde çok gerekli bir elementtir. Cu aynı zamanda geniş ölçüde antimikrobiyel etki göstermektedir, ancak vücutta fazla Cu

birikimi çeşitli mide rahatsızlıklarına, bulantı, ishal ve doku hasarlarına sebep olabilmektedir [49].

Antibakteriyel özellik çalışmalarında Cu elementinin etkisi birçok araştırmaya konu olmuştur. 1885 yılında Milharde, Cu iyonu içeren Bordeaux karışımını sentezleyerek bakteri öldürmeyi başarmıştır. Daha sonra 1893 yılında su içerisinde bulunan Cu iyonlarının antibakteriyel özelliklerinin olduğunu gözlemlemiştir [50].

Cu elementi, antibakteriyel özellik sergilemesinden dolayı Ti alaşımlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Shirai vd. yaptıkları çalışmada Ti-Cu alaşımlarının Staphylococcus aureus ve Eshcherichia coli bakterilerinin çoğalmasında gözle görülür azalma etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir. Aynı çalışmada saf titanyumun antibakteriyel etkisinin, Ti-5Cu alaşımına göre daha düşük seviyede olduğu gözlenmiştir [51].

Titanyum ve alaşımlarının ergime dereceleri nispeten yüksektir. Cu elementi ilavesi, Ti içerisinde β fazı kararlaştırıcı olmasından dolayı ergime derecesinin düşürülmesi ve döküm prosesini kolaylaştırması açısından önemli rol oynamaktadır. Şekil 3.1'de Ti-Cu faz diyagramı gösterilmiştir. Ti-Cu ikili faz diyagramına bakıldığında % 7 Cu bileşiminde ötektoid ($\alpha Ti+Ti_2Cu$) yapısının oluştuğu görülmektedir. Ötektoid sıcaklıkta Cu elementinin α Ti içerisindeki çözünürlüğü % 2,1'dir ve düşen sıcaklıkla çözünürlük hızla azalmaktadır. Bu sayede Ti-Cu alaşımlarına ısıl işlem yaparak çökelti sertleşmesi oluşturmak mümkün olabilmektedir [52-53].



Şekil 3.1. Ti-Cu denge diyagramı [52]

Ti alaşımlarının antibakteriyel aktiviteleri, aynı zamanda yüzey özelliklerine de bağlıdır. Düşük aşınma direnci malzeme yüzeyinde oluşan TiO_2 tabakasının tahrip olmasına sebep olmakta, buna bağlı olarak tahrip olan TiO_2 tabakası malzemenin antibakteriyel özelliklerini kaybetmesine sebep olmaktadır. Bu sebeple antibakteriyel etkinin sadece yüzeyde oluşacak ince bir oksit tabakasıyla değil malzemenin tamamında oluşması gerekliliği, Cu ve Ag gibi alaşım elementlerinin ilavesiyle mümkün olduğu ortaya atılmıştır [11, 48, 54, 55].

Kaplamalarla kıyaslandığında, Ti ve Ti alaşımlarında Cu veya Ag elementleriyle yapılan alaşımlamayla elde edilen antibakteriyel iyon salınımı daha uzun süre etkisini göstermektedir [10]. Ren vd. yaptıkları çalışmada Ti-6Al-4V alaşımına % 1, 3 ve 5 oranlarında Cu eklemişler ve artan Cu miktarıyla, implant uygulamalarında hayati önem arz eden antibakteriyel etkinin, korozyon ve sitotoksisite direncinin arttığını gözlemlemişlerdir [56].

Antibakteriyel etkinin dışında önemli olan özelliklerden biri biyouyumluluktur. Alaşım yüzeyinden salınan Cu ve Ag iyonları bakterileri zararsız hale getirebilir. Ancak bu etki hücrenin zarara uğramasına da yol açabilmektedir. Örneğin Ag iyonları geniş ölçüde antibakteriyel özellik sergilemektedir ancak bazı gümüş tuzları kan dolaşım sistemi tarafından absorbe edilebilir ve çeşitli dokularda birikerek halk arasında “mavi insan hastalığı” olarak bilinen ciltte ve gözlerde mavimsi bir renk oluşumu ile tanımlanan “argyria” hastalığına sebep olabilmektedir [49].

Cu elementinin ilavesi sadece antibakteriyel özelliklerin gelişmesine veya biyouyumluluk sağlamasına değil aynı zamanda mekanik özelliklerin de gelişmesinde etkilidir. Kikuchi vd. çalışmalarında Ti-Au, Ti-Ag ve Ti-Cu elementlerini 4’er kombinasyonda alaşım elementleri ilavesi yapmışlar (ağırlıkça, % 5, 10, 20 ve 30). Alaşım elementlerinin ilavesiyle yoğunluk artışı meydana gelmiştir. Ag ve Au oranları % 20 değerlerine vardığında elastisite modülünde önemli derecede bir düşüş görülmüştür. Cu ilavesinin artması ise elastisite modülünde sürekl bir artışa sebep olmuştur [57]. Aşınma özellikleri üzerine yapılan çalışmalarda Wang vd. saf Ti ve Ti-6Al-4V elementine % 5 oranında Cu ilave etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre yapıda oluşan Ti_2Cu intermetalik fazın oluşumu, aşınma direncinde artışa sebep olmuştur [10].

3.3. Ti-5Al-2,5Fe Alaşımına Ag Etkisi

Ag elementi, Cu elementinden daha yüksek antibakteriyel özellikler sergilemektedir. Bu sebeple geniş yelpazede antibakteriyel kaplama ve alaşımlama elementi olarak kullanılmaktadır. Az miktarda Ag ilavesi bile gözle görülür güçlü antibakteriyel özellikler ortaya çıkarmaktadır [58].

Nano yapılı Ag mükemmel antibakteriyel özellikler sunmaktadır. Ag elementinin hücre duvarında bol miktarda bulunan sülfür ve fosfora olan afinitesi, antibakteriyel etkinin oluşmasında kilit roldür. Nano yapılı Ag, hücre duvarı içinde veya dışında bulunan, sülfür içeren proteinlerle reaksiyona girerek bakteriyel hücrenin canlılığını etkilemektedir [9]. Li vd. nano-Ti/Ag alaşımını plazma sprey yöntemiyle Ti yüzeye tatbik etmişler ve üstün antibakteriyel özellikler elde etmişlerdir [59].

Ti alaşımlarına Ag ilavesiyle ilgili olarak yapılan birçok çalışmada, sinterleme aşamasında nano veya mikro partiküllü Ag tozunun kullanımının bakterileri öldürücü etkisi olduğu ortaya çıkmasıyla beraber aynı zamanda mantarlar, mayalar ve virüsleri de yok ettiği ortaya çıkmıştır [60].

Korozyon direnci, dental uygulamalarda büyük öneme sahiptir. Ti ve Ti alaşımları yüzeyde oluşan kararlı TiO_2 tabakası sayesinde üstün korozyon direnci göstermekte bu yüzden biyomedikal alanda kullanılmaktadır. Ancak bu alaşımların korozyon dirençleri ağız ortamında sıklıkla bulunan florür iyonlarından etkilenmektedir. Bu amaçla Ti içerisine Ag eklenmesiyle florürlü ortamlara dirençli malzemeler geliştirilmektedir [61]. Shim vd. yaptıkları korozyon çalışmalarında Ti-Ag alaşımları arasında, Ti-3Ag (at.%) alaşımında florür iyonlarına karşı direncin arttığını gözlemlemişlerdir [62].

Geliştirilmiş Ti-Ag ikili alaşımları saf Ti'ye göre birçok avantaj ortaya koymaktadır. Bunlar;

- Ti-5Ag alaşımı saf Ti'a göre daha yüksek akma mukavemeti sergilemektedir (280 MPa)
- Ti-Ag alaşımları saf Ti'a göre daha kolay işlenebilmektedir

- Üç boyutlu yazıcı teknolojisiyle üretilmiş ardından 1300 °C'de sinterlenmiş Ti-5Ag alaşımı vücut sıvısında saf Ti'a göre daha kararlı pasivite özelliği göstermektedir [63].

Xiao ve diğ. yaptıkları çalışmada toz metalurjisi yöntemiyle ürettikleri Ti-5Al-4Mo-4V alaşımına Ag elementinin ilavesinin etkisini incelemişlerdir. Artan Ag miktarıyla alaşım yoğunluğunun arttığını ve mekanik özelliklerin geliştiğini gözlemlemişlerdir [64]. Kikuchi vd. toz metalurjik üretim yöntemiyle, Ti içerisine % 5, 10, 20 ve 30 oranlarında Ag ekleyerek, elastisite modülü ve Poison oranındaki değişimi incelemişlerdir. Çalışmaya göre artan alaşım elementi miktarıyla yoğunlukta artma gözlenmiştir. Ancak Ti-20 Ag bileşimine kadar elastisite modülü gözle görülür biçimde düşme, ardından artan Ag miktarıyla tekrar yükselme göstermiştir [57].

3.4. Kullanım Alanları

Ti alaşımları üstün korozyon dirençleri sayesinde kimya, petrokimya ve denizcilik sektöründe kullanılan oldukça geniş kullanım alanına sahiptirler. Biyouyumluluk özellikleri sayesinde medikal alanda sıklıkla diz, kalça, diş vs. implant malzemesi olarak kullanılmaktadır. Tüketici ürünleri olarak kullanımları da oldukça geniştir. Kamera, saat, takı ve spor ekipmanlarında sıklıkla tercih edilir. En fazla kullanım alanlarından birisi de havacılıktır. Kompresör disklerinde, jet motorlarının pervanelerinde, uzay araçlarında, roketlerde oldukça yaygın bir şekilde kullanılır. Havacılıkta çok geniş kullanım alanı bulmasının en büyük sebebi yüksek dayanım düşük ağırlık oranıdır (spesifik mukavemet). Ayrıca yüksek sıcaklıklarda bu spesifik mukavemetini koruyabilmesi de diğer bir avantajıdır (400-500°C) [37].

Kemik ve Eklem Değişimi: Dünya çapında yılda yaklaşık bir milyon hastanın kalça ve diz eklemlerine Ti alaşımlı protezler takılmaktadır. Protezler farklı boyut ve şekillerde olabilmektedir. Kalça eklemlerinin gövde kısmı Ti alaşımı, vücuda bağlandığı uç kısımları ise polietilenden üretilebilmektedir. Vücut içi ve dışı protez sabitlemede vida, kemik plakası, iğne, çivi gibi malzemelerde sıklıkla kullanılmaktadır [65]. Titanyumun kalça implantı olarak kullanımı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Titanyumun kalça implantı olarak kullanımı [66]

Dental İmplant: Ti alaşımları kullanımının restoratif dental uygulamalarında büyük payı vardır. Çene kemiğine yerleştirilen implant zamanla osseointegrasyona olanak sağlamaktadır. Beyaz üst diş, implant malzemesi üzerine yerleştirilmektedir [65]. Titanyum alaşımlarının dental uygulamalardaki kullanımı Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Titanyum alaşımlarının dental uygulamaları [67]

Üst Çene ve Kafatası Tedavisi: Zarar görmüş yüz bölgesinin tedavisinde hastanın kendi dokularını kullanarak bir iyileşme elde etmek mümkün olmayabilmektedir. Konuşma, yeme-içme ve estetik görünüm için yapay parçalar gerekli olabilmektedir. Ti alaşımlı implant malzemeleri tüm gerekli biyouyumluluk ve dayanım özellikleri karşılayarak başarılı tedavi ile tıbbi gelişmelere destek olmaktadır [65]. Şekil 3.4'te Titanyum alaşımlarının kafatası uygulamaları gösterilmiştir.

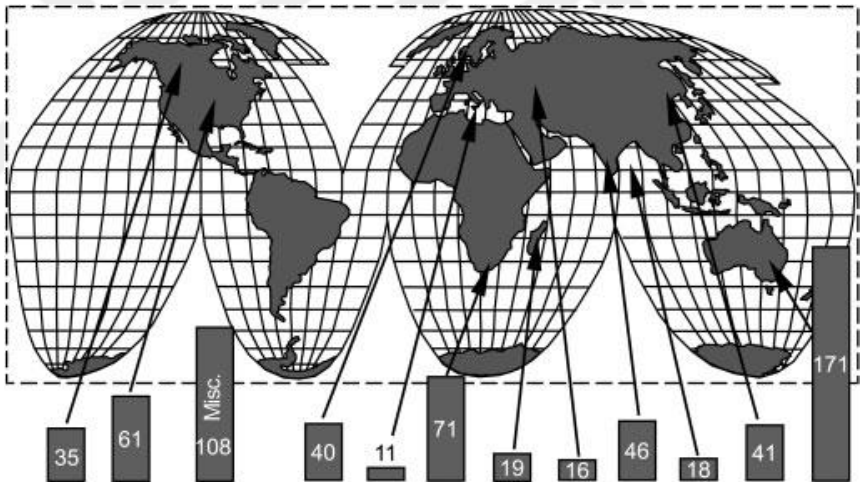


Şekil 3.4. Titanyum alaşımlarının kafatası uygulamaları [68]

4. TOZ METALURJİSİ, MEKANİK ALAŞIMLAMA VE SİNTERLEME

4.1. Toz Metalurjisi ve Titanyum İlişkisi

Titanyum'un yeryüzündeki oksit formunun 650 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir. Şekil 4.1 bu muzzam miktarın dünya haritası üzerindeki dağılımını göstermektedir. Titanyum oksit birçok mineralin bir parçasıdır. Ancak bunlardan kullanılabilir hale getirilen sadece rutil (TiO_2) ve ilmenit ($FeTiO_3$) cevherleridir. İşlenebilir kaynaklar Avustralya, Güney Afrika, Kanada, Norveç, Rusya ve Kazakistan bölgelerinde bulunmakta ancak titanyum süngerini üreten ülkelerin başında Rusya, Japonya ve ABD gelmektedir [28].



Şekil 4.1. Titanyum oksit kaynaklarının yeryüzündeki dağılımı (milyar ton, 1999) [28]

Titanyum ve alaşımları yüksek mukavemet, ısıl direnci, korozyon direnci, antibakteriyel özellikleri, yüksek sıcaklıklarda mukavemetini koruma ve diğer birçok üstün özelliklerinin olması nedeniyle çeşitli sektörlerde uygulamaları mevcuttur. Ancak Ti alaşımlarının ticari uygulamalardaki en büyük dezavantajı yüksek maliyetli olmasıdır. Yüksek maliyetli olmasının sebepleri arasında; çıkarılma ve ayrıştırılma sırasında karmaşık proseslere ihtiyaç duyulması, yoğun bulunmaması sebebiyle tesis

yatırım maliyetini karşılayamaması ve son olarak da işleme maliyetleri olarak sıralanabilir [36]. Saf Titanyumu cevherden ayrıştırdıktan sonra, Mg indirgeme prosesinden kalan artıkları gidermek ve nihai üründe saflığı elde edebilmek için birçok defa tekrarlı ergitme gereklidir. Tekrarlı ergitme proseslerinde, daha sonra yapılacak olan döküm işlemi için ingot ve slabların yüksek saflıkta olması istendiğinden, yapıdan artıkları uzaklaştırmak önemli bir husustur. Böylece tekrarlı ergitme işlemi, maliyeti arttıran etkenlerden sadece bir tanesi olarak karşımıza çıkmaktadır [28]. Kabaca bir matematik hesabı yapıldığında Ti-6Al-4V alaşımının döküm yoluyla üretimi için gerekli maliyet şu şekildedir; cevherden ayrıştırma ile elde edilen Ti süngerinin maliyeti yaklaşık 10 dolar/kg civarındadır. Ergitme potasında işlem görme için ise 4 dolar/kg daha maliyete ilave edilir. Potada ergitme işlemi homojenizasyon amacıyla en az iki defa daha uygulanacağı göz önünde bulundurulursa yeni maliyet 28 dolar/kg olarak karşımıza çıkar ve daha sonraki işleme maliyetleri de hesaba katılırsa kabaca bir ürünün maliyeti 58 dolar/kg olarak hesaplanır [24].

Titanyum ve alaşımları, yapısal uygulamalarda en çok kullanılan alüminyum ve çelikle kıyaslandığında da pahalı malzemelerdir. Ancak Ti, uçak motorlarının yapımında ağırlıktan tasarruf sağlaması, yüksek korozyon direnci, birçok uygulamada uzun ömürlü olması vb. üstün özellikleri sayesinde en düşük maliyetli malzeme haline gelebilmektedir. Böylece toplam maliyet hesaplarında, başlangıçtaki maliyetlere üründen elde edilecek performans ve işletme maliyetleri de eklenmelidir. Ancak tüm üstün özelliklerine rağmen titanyum üretimi, diğer metallere göre yine maliyetli bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır. Tablo 4.1'de görüldüğü gibi Ti, Al ve çelikle kıyaslandığında yüksek üretim maliyeti ve yüksek işleme maliyetine sahiptir. Bu nedenle titanyum ve alaşımlarında, düşük maliyetli üretim yöntemleri tercih edilmektedir [27]. Tablo 4.2'de ise yapısal uygulamalarda kullanılan malzemelerin yıllık tüketim miktarı gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Yapısal uygulamalarda kullanılan metallerin maliyeti [27]

Fiyat Karşılaştırması, 2004 U.S: dolar/Ib			
Form	Çelik	Alüminyum	Titanyum
Cevher	0,02	0,1	0,22 (rutil)
Metal	0,1	1,1	5,44
İngot	0,15	1,15	9,07
Levha	0,30-0,60	1,00-5,00	15,00-50,00

Ti ve alaşımlarının üretiminde genellikle döküm, dövme, toz metalurjisi ve yeni gelişmekte olan dijital üretim yöntemlerinden elektron ışın ergitme, lazer sinterleme ve lazer teknolojisiyle net şekillendirme yöntemleri kullanılmaktadır [69]. Bu yöntemlerin her birinin avantaj ve dezavantajlı olduğu durumlar vardır. Ancak geleneksel üretim yöntemlerine bakılacak olursa döküm yoluyla tiyanyum ergitmek için çok yüksek sıcaklıklara (saf Ti için yaklaşık 1700°C) çıkılması gerekmektedir [33]. Ti ve alaşımlarının yüksek sıcaklıklarda oksijen ve azota olan ilgisi döküm prosesini zorlaştırmakta, vakum veya koruyucu atmosfer gerekliliği ortaya koyarak zaten yüksek olan maliyeti daha da arttırmaktadır [70]. Ayrıca döküm yönteminin kullanılması durumunda ergimiş titanyum ile kalıp malzemesi arasında oluşacak olan reaksiyondan kaynaklanan, yüzeyde gevrek bir tabaka oluşumunun giderilmesi istenir [71]. Bu anlamda toz metalurjisi prosesi diğer üretim yöntemlerine göre malzeme kullanımı ve nihai şekle yakın parça üretme noktasında önemli kazanımlar ortaya koymaktadır [72].

Tablo 4.2. Yapısal uygulamalarda kullanılan malzemelerin yıllık tüketim miktarı [27]

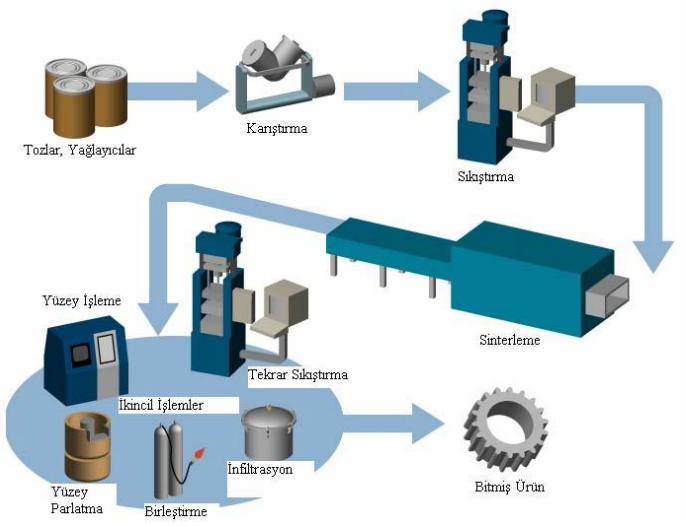
Malzeme	Yıllık Tüketim, 10^3 ton
Titanyum	50
Magnezyum	320
Alüminyum	25.000
Çelik	700.000
Ahşap	400.000

Geleneksel üretim yöntemleriyle kıyaslandığında toz metalurjisi yöntemi ile üretimin birçok avantajı bulunmaktadır; nihai şekle yakın parça üretimi, düşük enerji

gerekliliği ve basit işlem prosesi, düşük boyutsal toleranslara sahip parçaların ekonomik olarak üretilebilmesi bunlardan sadece birkaçıdır [73]. Toz metalurjisi prosesi ileri teknoloji malzemelerinin-alaşımlarının üretilmesine olanak sağlayan bir üretim yöntemidir [74]. Toz metalurjisi ile üretim, döküm yöntemindeki gibi sadece düşük sıcaklıkta ergiyen metallere uygulanan bir yöntem değil hemen hemen her malzemeye uygulanabilir bir yöntemdir. Bundan dolayı toz metalurjisi yoluyla üretilen ürünlerin pek çoğu döküm yoluyla üretilemezler. Böylece toz metalurjisi geleneksel üretim yöntemlerini değiştirmektedir. Sonuç itibariyle daha esnek üretim sağlayarak geniş bir alanda yeni malzemelerin geliştirilmesi ve üretilmesi sağlanabilmektedir [75]. Toz metalurjik üretim yöntemi, ham malzemenin % 90'ını kullanma imkanı vererek, diğer üretim yöntemlerinin maliyetlerinden çok daha az bir maliyetle ve sonrasında da bir işlem gerektirmeyen üretim sağlar [44].

Titanyumun toz metalurjik üretimine 1980'li yıllarda başlanmıştır. Maliyet ve malzeme tasarrufu sağlayan toz metalurjsi tekniği, titanyum ve alaşımlarında iki şekilde yapılabilmektedir; (1) ön alaşımlı tozların kullanımıyla ve (2) elementel tozların karıştırılmasıyla. Ön alaşımlı tozların kullanıldığı yöntem, döküm yöntemine benzer özellikte (özellikle yorulma dayanımı) ürün elde edilmesinden dolayı havacılıkta kullanılan ürünler için tercih edilmektedir. Elementel toz karışımının kullanıldığı yöntemde, üretilen nihai ürünler içerdikleri porozite sebebiyle yorulma direncinin kritik olduğu havacılık uygulamalarında kullanılmazlar. Bu ürünler yüksek yorulma dayanımı gerektirmeyen uygulamalarda tercih edilmektedir. Ön alaşımlı toz ile üretim yönteminin nihai parça üretimine daha elverişli, daha karmaşık şekilli ve daha büyük parça üretimini sağlamasına rağmen elementel toz ile üretimin maliyeti düşük olması, bu yöntemi daha cazip hale getirir [27].

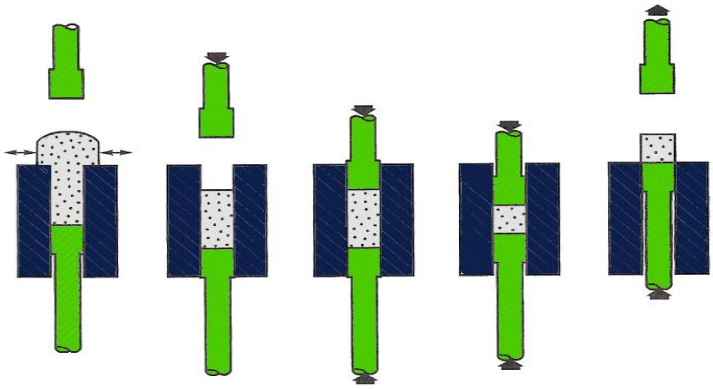
Toz metalurjisi prosesi, Şekil 4.2'de görüldüğü gibi toz üretimi, üretilen tozların homojen bir şekilde karıştırılması, toz karışımının kalıp içerisinde sıkıştırılması ve toz partiküllerinin difüzyon yoluyla gerekli sıcaklık-sürede bağ oluşturarak kompakt hale gelmesi basamaklarından oluşan bir süreçtir [18].



Şekil 4.2. Toz metalurjisi akış şeması [75]

1980'li yıllarda titanyum esaslı malzemeleri toz metalurjik üretim yöntemleriyle üretmek için birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları; sıkıştırma ve ardından sinterleme, sıcak izostatik presleme ve tek eksenli sıcak pres yöntemidir [75]. Titanyum parça üretilmesinde sıklıkla kullanılan yöntemlerden olan sıcak pres, sıcaklık ve basıncın eş zamanlı uygulandığı ve neticede geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında çok yüksek yoğunluk değerlerinin elde edildiği hatta bazen tam yoğunluk değerlerinin elde edildiği bir toz metalujik üretim yöntemidir [76].

Toz metalurjik üretim yöntemlerinden biri olan sıcak pres (hot pressing) yöntemi, sıcaklıkla basıncın eş zamanlı uygulandığı bir yöntemdir. Bu işlem sonrası nihai üründe elde edilen yoğunluk değerleri, geleneksel toz metalurjik yöntemlerle üretilmiş ürünlere göre çok daha yüksek olmaktadır. Şekil 4.3'de sıcak pres kademeleri gösterilmiştir. Sıcak pres yöntemi, yoğunlaştırma teknikleri arasında en basit olan yöntemdir. Genellikle grafit bir kalıp içerisinde, alt ve üst zımba arasına tozlar yerleştirilerek fırında sıcaklıkla eş zamanlı olarak sıkıştırılır. Sıcak pres yönteminde en yaygın ısıtma yöntemi direnç esaslı ısıtmadır. Alt ve üst zımba arasından akım geçer, akıma direnç gösteren toz partikülleri ısınmaya sebep olur. Grafit çevresine bir iletken sarılıp indüksiyon akımı oluşturarak ısıtmanın gerçekleştirildiği farklı türleri de bulunmaktadır [77].



Şekil 4.3. Tek eksenli sıcak pres üretim kademeleri [75]

1970'li yıllarda yapılan çalışmalar, titanyum ve alaşımlarının sıcak pres ile kullanımına yoğunlaşmış ancak bu çabalar Kroll prosesinden elde edilen düşük kaliteli tozlardan etkilenmiştir. Son yıllarda titanyumun geleneksel sıcak pres ile yoğunlaştırılmasına ilave işlemler oluşturulmuş ve bu tekniğin uygulanmasıyla üstün özellikler elde edilmiştir. Kıvılcım plazma sinterleme yöntemleriyle kıyaslandığında, sıcak pres yönteminde daha yüksek ısıtma oranlarına çıkılabilir, akım toz partikülleri içinden geçmektedir, daha yüksek soğutma oranları ve daha fazla mekanik yükün uygulandığı bir prosestir [78].

Sıcak pres veya sıcak yoğunlaştırma işleminde geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında kısa sürede yüksek yoğunluk elde etme imkanı vardır. Ayrıca bu proses, intermetalik oluşumunun kontrolünü sağlaması açısından da avantaj sağlamaktadır [78]. Bu tekniğin kullanımı yüksek üretim maliyetini düşmektedir. Sıcak pres yöntemi ayrıca kaplama çalışmalarında da son dönemde kullanılmaya başlanmıştır. Yamanoğlu, saf Mg tozlarından oluşan altlığın üzerine ön alaşımlı Al-4Cu-1Mg tozlarının kaplanmasında sıcak pres yöntemini kullanmış, yoğunluk, sertlik ve aşınma özelliklerinde artış gözlemlemiştir [79].

Literatürde toz partiküllerinin prosesinde iki farklı terim sıklıkla kullanılmaktadır. Bunlar; mekanik alaşımlama ve mekanik karıştırmadır. Bunlardan mekanik alaşımlamada, iki veya daha fazla bileşimdeki tozun karıştırılması sonucu homojen bir karışım oluşması amacıyla malzeme transferi söz konusudur. Mekanik karıştırmada ise saf metaller, intermetalikler veya ön alaşımlı tozların karıştırma işlemidir [80].

4.2. Mekanik Alaşımlama

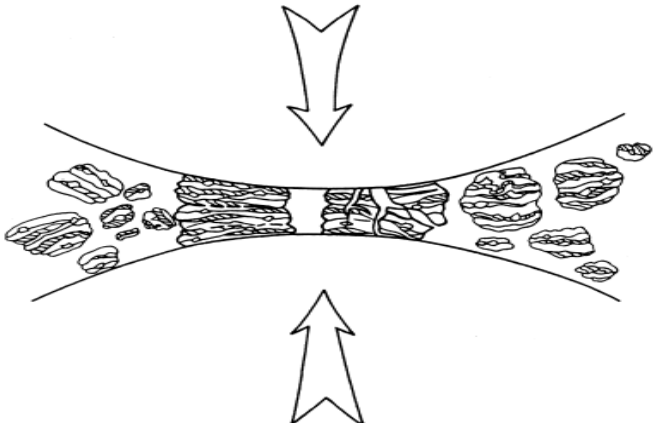
Mekanik alaşımlama yöntemi 1966 yılında John Benjamin ve arkadaşları tarafından Nickel Company (INCO) bünyesindeki Paul D. Merica Araştırma Laboratuvarında geliştirilmiştir. Bu yöntem, gaz türbinlerinde kullanılan nikel bazlı süper alaşım üretimi için yapılan uzun çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır [80]. Mekanik alaşımlama tekniği, geleneksel üretim yöntemleriyle üretimi zor veya sınırlı olan özellikle aralarındaki ergitme dereceleri farkı çok fazla olan iki elementi alaşımlamayı mümkün kılmaktadır. Ayrıca bu yöntemle sadece yeni bir kompoziyon oluşturma değil aynı zamanda uzun alaşımlama süreleriyle nano boyutlu parçacıkların üretimi de mümkündür [75].

4.3. Mekanik Alaşımlamanın Mekanizması

Mekanik alaşımlama, iki veya daha fazla elementel tozun karıştırılmasıyla, homojen dağılmış yapının oluşmasını sağlayan bir toz metalurjisi prosesidir. Yüksek enerjili öğütme sırasında toz partiküllerinin soğuk kaynaklanma, kırılma ve ardından tekrar kaynaklanma sürecini içeren bir katı hal tekniğidir [80].

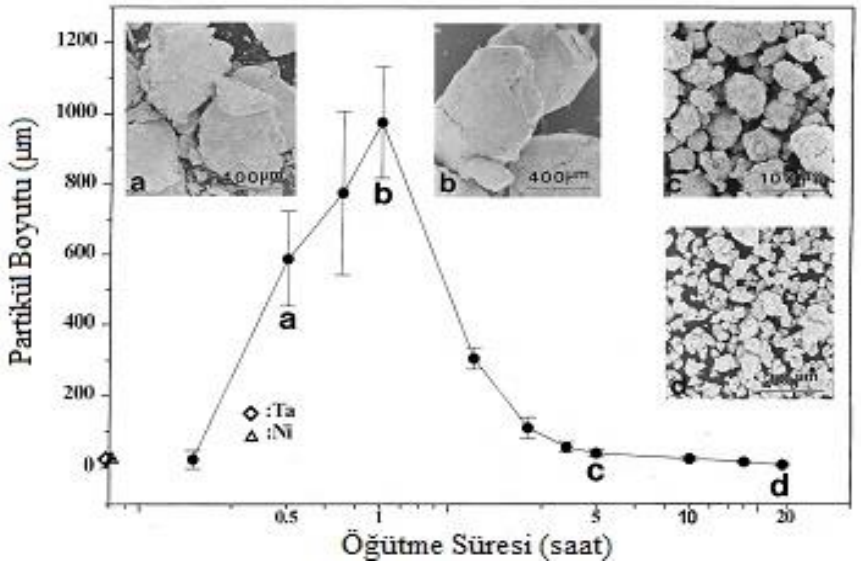
Mekanik alaşımlamadaki en önemli sorunlardan bir tanesi kirlenmedir. Bu sorun bilyeler ve değirmenin alaşımlanacak malzemenin bileşimiyle aynı olacak şekilde seçilmesi ile azaltılabilir. Ayrıca alaşımlama esnasında organik bir sıvı ortamı kullanmak öğütme ve soğuk kaynama işlemleri arasındaki dengeyi kurmak için etkili olabilir. Buna ek olarak tozlar yüksek oranda deformasyon sertleşmesine maruz kalmaktadır. Bu da artan alaşımlama süreleriyle partiküllerin kırılmasına olanak sağlamaktadır [75].

Yüksek enerjili öğütmede toz partikülleri devamlı olarak düzleşme, soğuk kaynak, kırılma ve yeniden kaynaklanmaya maruz kalmaktadır. İki çelik bilye çarpıştığında bir miktar partikül çeliklerin arasında kalmaktadır. Şekil 4.4'te mekanik alaşımlama sırasında bilyeler arasında kalan partiküllerin görüntüsü verilmiştir. Bilyelerin çarpma etkisiyle partiküller plastik şekil değişimine uğrar, bu işlemin devamlı olması kaynaklanma ve tekrar kırılma şeklinde sürmektedir [80].



Şekil 4.4. Bilyelerin tozlar ile çarpışmasının şematik gösterimi [75]

Temiz partikül yüzeyleri, kaynaklanma etkisiyle partikül boyutunun artmasına sebebiyet vermektedir. Sünek partiküllerin kullanımı, alaşımlamanın ilk aşamasında, partikül boyutunun artmasında çok etkilidir. Partikül boyutundaki artma başlangıç toz boyutunun 3 katına kadar çıkabilmektedir. Devam eden deformasyon etkisiye birlikte, partiküllerde soğuk sertleşme artar ve yorulma sonucu kırılmaya maruz kalır. Böylelikle partikül boyutunda bir küçülme gözlenir [80]. Şekil 4.5'te mekanik alaşımlama sırasındaki partikül boyutu değişimi gösterilmiştir.

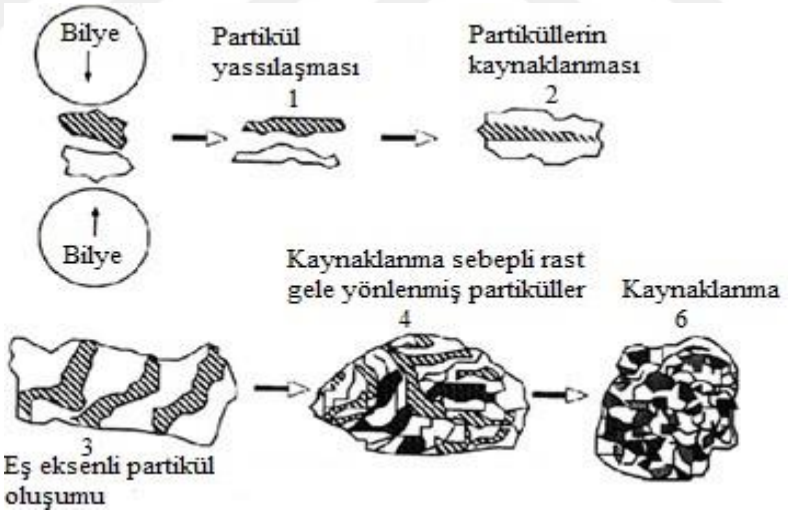


Şekil 4.5. Başlangıç partiküllerinin kaynak etkisiyle birleşerek partikül boyutunu arttırması ve daha sonra kırılma etkisiyle partikül boyutunun azalması [75]

4.4. Mekanik Alaşımlama Sistemleri

4.4.1. Sünek-sünek sistemi

Benjamin ve Volin alaşımlama mekanizmasını ilk olarak iki farklı sünek bileşen içeren bir sistem olarak tanımlamıştır. Mekanik alaşımlamanın ilk evrelerinde partiküller mikro dövmenin etkisiyle plaka/yassı şekiller alırlar. Çok az miktardaki tozlar, bir yada iki partikül kalınlığındadır ve yüzeylerde ayrıca kaynaklaşma başlar. İleriki aşamada bu partiküller birbirlerine soğuk kaynaklanır ve kompozit lameller şeklini alır. Bu aşamada partikül boyutunda bir artış gözlenir. Artan mekanik alaşımlama zamanıyla kompozit toz partikülleri sertleşir. Sertlik sonucunda kırılganlık artar ve partiküller eş eksenli boyutlarda parçalanır. Daha fazla öğütme ile kaynamış tabakanın elementel lamelleri ve hem kaba hem de ince tozlar lineer halden daha kıvrık bir hale gelirler ve her hangi bir tercihli yönlendirme olmaksızın eş taneli toz partikülleri birbirleriyle rastgele kaynar [81]. Sünek-sünek sistemin işlem basamakları Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

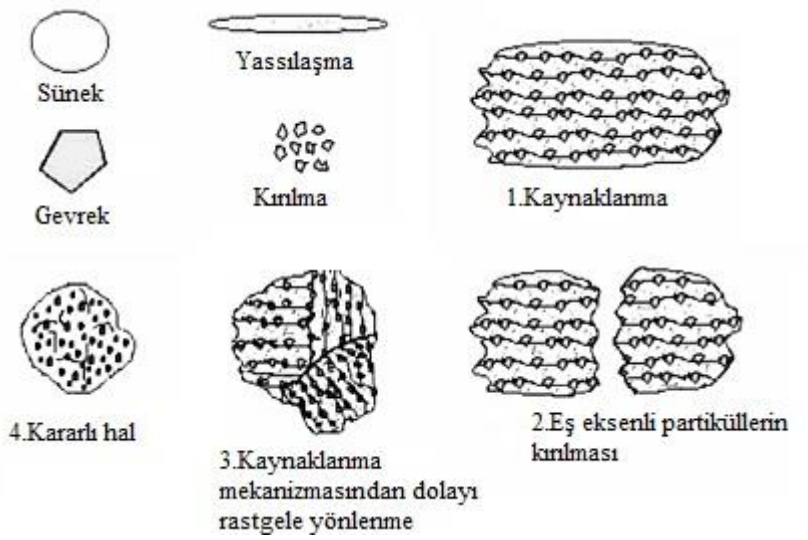


Şekil 4.6. Mekanik alaşımlama esnasındaki sünek-sünek sistem işlem basamakları [75]

4.4.2. Sünek-gevrek sistemi

Geleneksel oksit dağılımlı güçlendirilmiş alaşımlar sünek matris içerisine gevrek oksit partiküllerinin dağıldığı sünek-gevrek kategorisine girer. Şekil 4.7 sünek-gevrek alaşım sisteminin mekanik alaşımlama işleminin basamaklarını göstermektedir. Alaşımlamanın ilk aşamalarında sünek metalin partikülleri bilyelerin

çarpma etkisiyle basık bir şekil alır, kırılgan metalin partikülleri ise ufalanmaktadır. Bu ufalanan sert partiküller sünek metal içerisine gömülme eğilimindedir. Kırılgan parçacıklar yassılaşmış sünek metal tarafından çevrelenir. Sonuç olarak kırılgan parçacıklar sünek metal ara yüzey sınırlarına yerleşerek kompozit bir ürün oluştumaktadır. Devam eden alaşımlamayla birlikte lameller daha homojen bir dağılıma sahip olur, partiküller arası boşluk azalır ve kırılgan partiküller üniform dağılım sergiler [81].



Şekil 4.7. Mekanik alaşımlama esnasındaki sünek-gevrek sistem işlem basamakları [75]

4.4.3. Gevrek-gevrek sistemi

Sezgisel bir bakış açısından bakıldığında iki ya da daha fazla gevrek-gevrek bileşenli sistemlerde benzer alaşımlama gerçekleşmeyecektir. Sistemde sünek bir bileşenin olmaması kaynak olayının meydana gelmeyeceğini düşündürebilir. Ancak Mn-Bi ve Si-Ge gibi gevrek-gevrek sistemlerde alaşımlamanın olduğuna dair yapılmış çalışmalar vardır. Gevrek-gevrek sistemlerin bileşenlerin öğütülmesi esnasında daha sert olan bileşen ufalanır ve daha yumuşak olan bileşen içine gömülür. Gevrek intermetalik karışımların alaşımlanması sonucu amorf fazlar da üretilebilmektedir. [81].

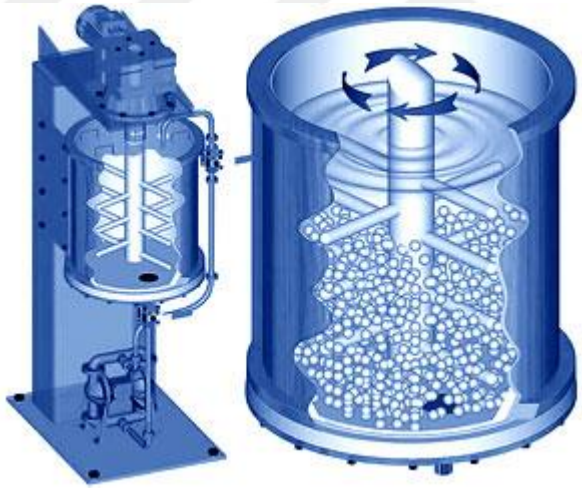
Daha önce de bahsedildiği gibi gevrek partiküller öğütme esnasında sürekli olarak parçalanmakta ve boyutları git gide küçülmektedir. Ancak çok küçük partikül

boyutuna erişildiğinde partikül sünek bir yapı gibi davranır ve daha küçük partikül boyutuna erişilemez. Bu sınıra ufalanma ya da parçalanma sınırı denmektedir [81].

4.5. Öğütme Tipleri

4.5.1. Atritör tipi öğütücü

1922 yılında Szigvari tarafından kauçuk malzemelerinin vulkanizasyon işleminde, kükürtün dispersiyonu için geliştirilen bir öğütme tipidir. Şekil 4.8'de bu öğütme düzeneğinin şematik gösterimi verilmiştir. Atritör öğütme düzeneği küçük çelik bilyelerde yarısı doldurulmuş dönen bir şafttan oluşmaktadır. Dikey şaft üzerinde yatay konumlandırılmış kollar, şaftın tahrik edilmesiyle güç kollara iletilir şaftın dönel hareketiyle öğütme gerçekleştirilir. Merkez şaftta dönüş hızı 250 rpm dolaylarındadır [81].



Şekil 4.8. Atritör tipti karıştırıcının şematik gösterimi [82]

4.5.2. Gezegen tipi öğütücü

Mekanik alaşımlama içerisinde kullanılan en popüler öğütme tipi gezegen tipi öğütmedir. Bu öğütme tipinde öğütme ortamı öğütme ürünleri ve bilyelerin iç duvara hızla çarpması ve santrifüj kuvvetlerinin yer çekimi ivmesinin yirmi katına kadar çıkması sebebiyle yüksek enerjiye sahiptir [81]. Bu öğütme tipi adını, öğütme kavanozlarının gezegen gibi dönmesi hareketinden almaktadır. Öğütücü kavanozlar kendi eksenlerinde döner ve destekleyici diskler kavanozları gezegen hareketinin ters yönünde tutar. Bu durum partiküller üzerinde ve öğütücü bilyelerde her yarım turda

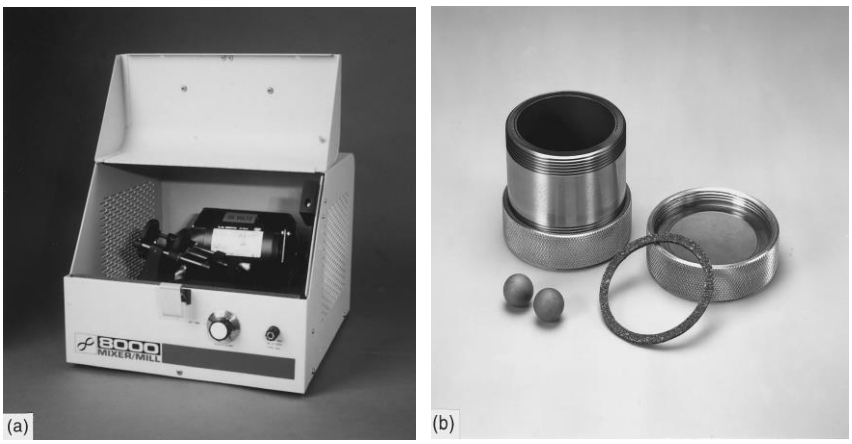
merkezkaç kuvvetinin yönünün değişmesine neden olur. Öğütücü bilyeler haznenin iç yüzünden kalkarak ve çok hızlı şekilde karşı iç duvara çarpar. Şekil 4.9'da gezegen tipi değirmen ve öğütme esnasında bilye hareketinin şematik gösterimi verilmiştir [75].



Şekil 4.9. Gezegen tipi karıştırıcı ve işlem mekanizması [83]

4.5.3. SPEX tipi öğütücü

Laboratuar çalışmalarında en çok tercih edilen öğütücü SPEX tipi öğütücüdür. Yaklaşık olarak 10-20 g arasında toz öğütme kapasitesine sahiptir. Bu tip öğütücüler malzemenin ve bilyelerin içine koyulacağı kavanozdan, kilit mekanizması ve dakikada birkaç bin devir sarsıntı üreten karıştırma cihazından oluşmaktadır. İleri-geri karıştırma hareketiyle birlikte yanal hareketin de olması sebebiyle 8 şekli çizen bir hareket sergilemektedir. Her salınımda bilyeler malzemeye çarpar ve böylelikle hem öğütme hem de karıştırma işlemi gerçekleştirilmiş olur [81].



Şekil 4.10. (a) SPEX 8000 karıştırıcı/öğütücü, (b) Tungsten karbür değirmen [80]

4.6. Sinterleme Mekanizması

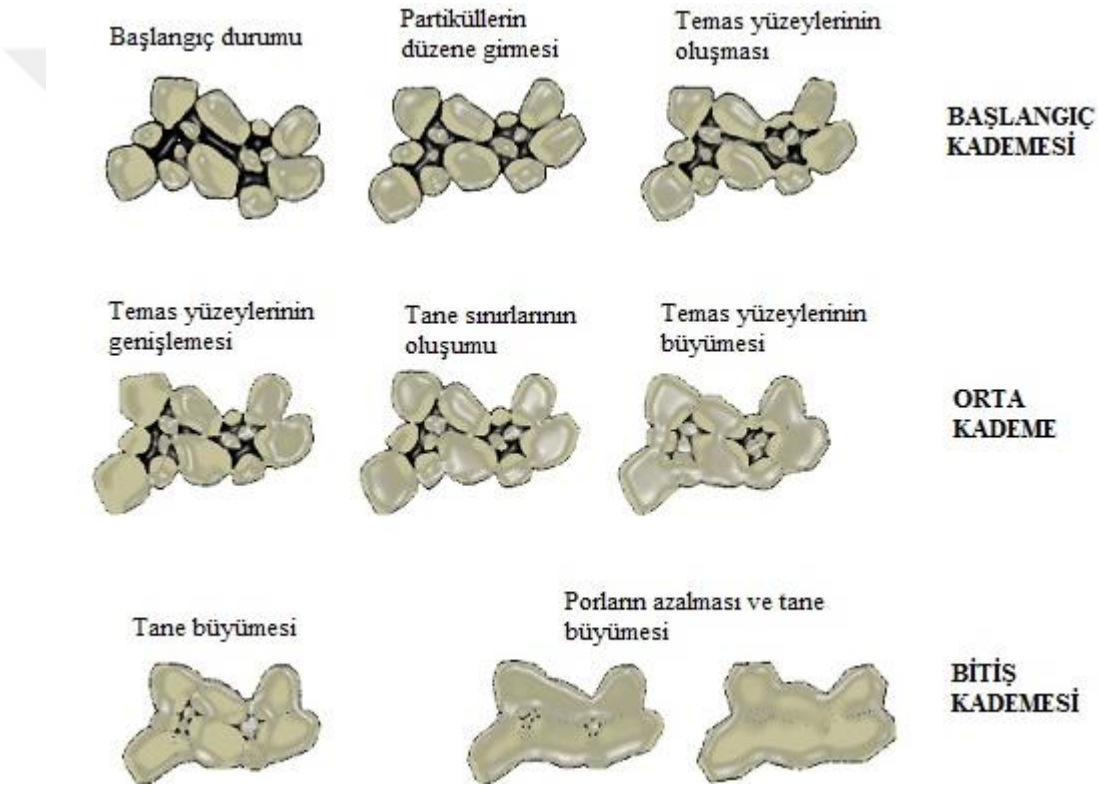
Toz metalurjisinin en önemli adımlarından birisi sinterleme işlemidir. Sinterleme metal veya seramik tozlarından oluşan bileşimleri ısı enerjisi uygulayarak yoğun malzemeler elde etme tekniği olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntem tarihin en eski teknolojilerinden birisi olarak kabul edilmektedir ve çanak, çömlek pişirilmesi ile başlamaktadır. Sinterleme tekniğinin bilimsel araştırma konusu oluşu 1940'lı yıllardan sonra olmuştur. Bu tarihten itibaren sinterleme teknolojisinde ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir [75].

Sinterleme sıcaklığı tayini, tek bileşenli sistemlerde genellikle metalin ergime sıcaklığının 2/3'ü veya 4/5'i alınmaktadır. Çok bileşenli sistemlerde (Ti-6Al-4V veya Ti-5Al-2,5Fe gibi) ise sinterleme sıcaklığı, bu alaşımların sinterleme sıcaklığının ergime sıcaklığına oranı (T/T_E) 0,75'in üzerinde seçilmesi önerilmektedir. Sinterleme öncesi yapılan şekillendirme işleminde preslenmiş toz partiküllerinin arasındaki bağlantılar, mekanik kilitlenme, yapışma gibi zayıf bağlardır. Sıkıştırılmış toz partikülleri birbiriyle temas durumunda olsa bile gerçekte her bir partikül diğerinden bağımsızdır. Sinterleme aşaması ile partiküllerin temas ettikleri boyun bölgelerinin genişlemesi sonucu özgül yüzey alanının küçülmesi, gözenek hacminin azalması veya küreselleşmesi sağlanır. Bu sayede atomlar ve iyonlar arasında fiziksel bir bağ oluşur [18].

Sinterleme aşaması malzemede bazı istenen veya istenmeyen gelişmeleri de beraberinde getirebilmektedir. Bu değişimler en çok:

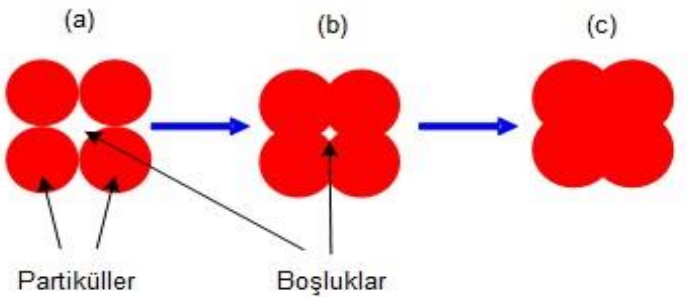
- Tane sınırlarının ve şeklinin dağılımı
- Dayanım, elastik modül
- Ortalama tane sayısı, boyutu ve şekli
- Sertlik, kırılma tokluğu
- Kimyasal bileşim ve kristal yapı
- Sıvı ve gaz geçirgenliği
- Ortalama gözenek boyutu ve şekli
- Elektrik ve termal iletkenlik
- Gözenek boyutu ve şeklinin dağılımı [75].

Metalurjik anlamda sinterleme işlemi, altı adımda gerçekleşir. Bunlar; başlangıç toz-partikül bağlarının oluşması, partiküller arası boyun olarak adlandırılan köprü bağlarının oluşması, gözeneklerin küresel hale gelmesi, gözenek kanallarının kapanması, gözeneklerin daralması ile hacmin küçülmesi ve yoğunluk artışının sağlanması şeklinde sıralanabilir. Ancak, malzeme transfer mekanizması için, yüzey difüzyonu, hacim difüzyonu, buharlaşma-yoğunlaşma ve tane sınırı difüzyonu gereklidir [18]. Böylelikle sinterleme işleminin gerçekleşmesi için gerekli kademelerin sayısı artmaktadır. Şekil 4.11'de sinterleme aşamasının farklı kademeleri şekilsel olarak ifade edilmiştir.



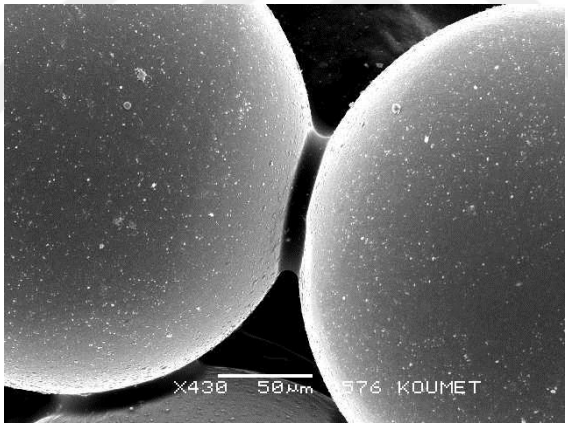
Şekil 4.11. Sinterlemenin farklı kademelerinin şekilsel gösterimi [75]

Temel olarak sinterleme prosesi iki gruba ayrılabilir. Bunlar katı hal sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesidir. Katı hal sinterlemesi toz kompaktın uygulanan sinterleme sıcaklığında katı haldeyken yoğunlaşmasıdır, sıvı faz sinterlemesinde ise sinterleme esnasında toz kompaktta sıvı fazın oluşması durumudur. Genellikle katı hal sinterlenmesi için kabul gören sinterleme mekanizmaları üç temel grupta incelenmektedir. Bu durum Şekil 4.12'de verilmektedir [75].



Şekil 4.12. Sinterleme aşamalrı (a) birinci aşama, (b) ikinci aşama ve (c) üçüncü aşama [18]

Birinci aşama: Partiküller arası temas ile arada oluşan boyun, sinterleme işlemi için köprü görevi görmektedir. Bu aşamada toz partikülleri halen birbirinden bağımsızdır. Ancak, iki partikül arasındaki temas yüzeylerinde tane sınırı oluşmaya başlar. Partiküllerin merkezleri çok küçük miktarda birbirine yaklaşır ve hacimsel daralmanın başlangıcını teşkil eder [18]. Şekil 4.13'te partiküller arası boyun oluşumu gösterilmiştir.

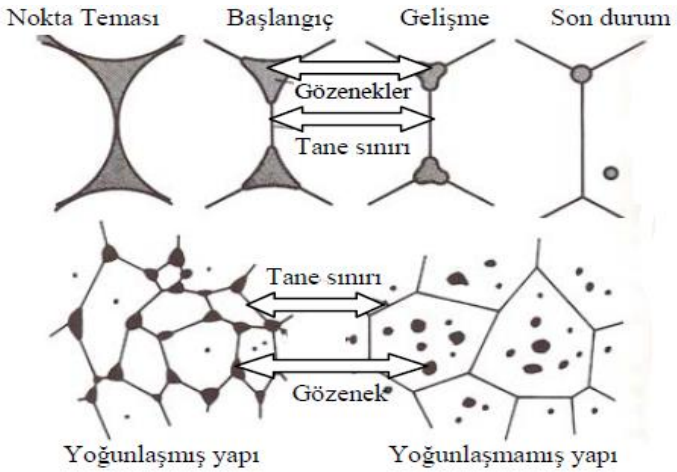


Şekil 4.13. Sinterleme esnasında partiküller arası oluşan boyun

İkinci aşama: İki partikül arasında güçlü bir boyun bölgesinin oluşumundan sonra, r/R oranı belli bir değerin üzerine çıkacak olursa, bireysel partikül şekli ortadan kalkar. Düzenli bir boşluk ağı oluşur ve tane büyümesi olarak adlandırılan yeni mikroyapı oluşur. Bu aşamada, toz karışım içerisine katılan bağlayıcı ve yağlayıcıların büyük çoğunluğu buharlaşır ve hacimsel daralmanın en fazla gözlemlendiği aşamadır [18].

Üçüncü aşama: Bu aşamada kapalı gözenek oranı hızla azalır, birbirinden izole edilen gözenekler küresel forma dönüşür. Gözenekler içerisinde, yağlayıcı ve

bağlayıcı elementlerin atılması sırasında oluşan gaz ve gaz basıncı ile yüzey geriliminden doğan basınç denge durumunu aldığında, sinterlenmiş yapıda istenilen teorik yoğunluğa ulaşılamaz. Vakumla sinterleme ile gözeneklerde herhangi bir gaz yok ise veya gaz ana yapıdan kolayca difüze edilebiliyorsa yoğunluk artışı devam ederek % 90-99 teorik yoğunluğa ulaşılabilmektedir. Tüm bu aşamalar sonrası partiküller arası bağ oluşumu, yoğunlaşmış ve yoğunlaşmamış yapılar Şekil 4.14'te görülmektedir [18].

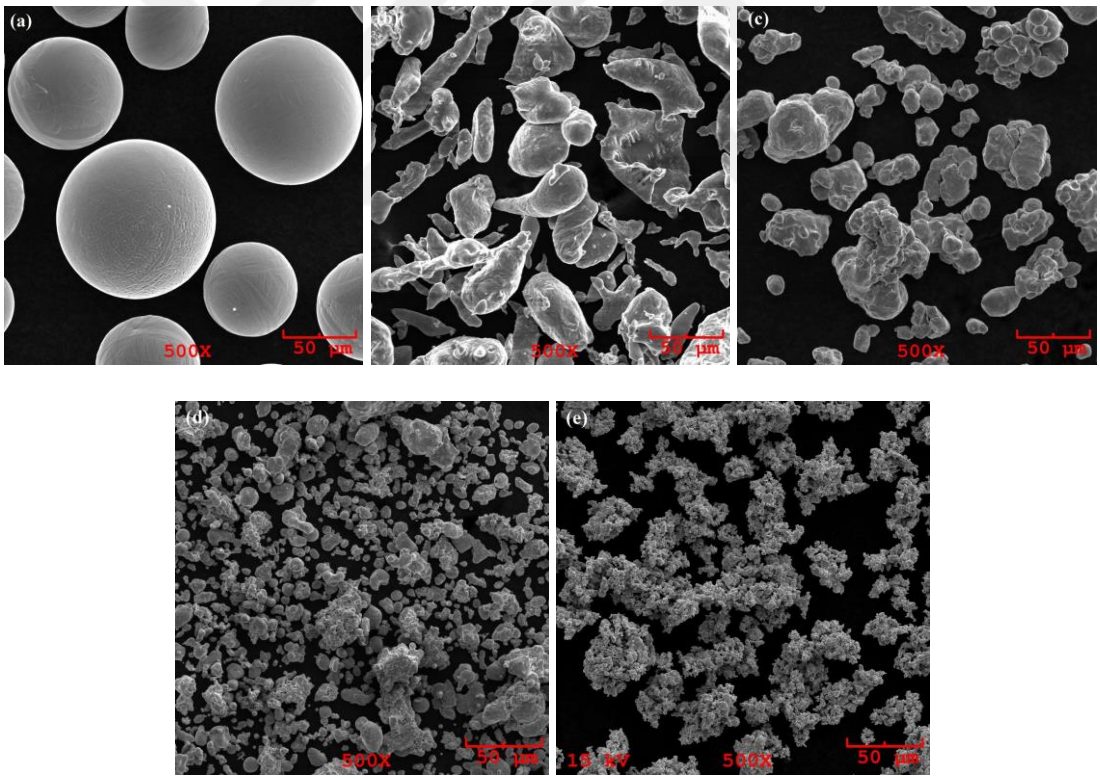


Şekil 4.14. Sinterleme sırasında partiküller arası boyun bölgelerinin gelişimi [18]

5. MALZEME VE YÖNTEM

5.1. Elementel Tozların Karakterizasyonu

Bu çalışmada elementel toz olarak ticari saflıktaki Ti, Al, Fe, Cu ve Ag kullanılmıştır. Ti ve Ag tozları Alfa Aesar, Al tozları Sentes-BİR A.Ş., Fe tozları Baymet Dış Tic. Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir. Alaşımı oluşturmada kullanılan elementel tozların taramalı elektron mikrobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.1'de verilmiştir. Ti tozları küresel bir morfolojiye sahipken diğer tozların karmaşık şekilli morfolojiye sahip olduğu gözükmektedir. Partiküller arası boyut ve şekil farklılığı tozların üretim yöntemlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.1. Saf (a) Ti, (b) Al, (c) Fe, (d) Cu ve (e) Ag tozlarının SEM görüntüleri

Ti, Al ve Fe elementleri Ti-5Al-2,5Fe alaşımını (% ağırlıkça) oluşturacak şekilde hazırlanmış ardından bu alaşıma 1, 3 ve 5 oranlarında (% ağırlıkça) sırasıyla Cu ve Ag ilavesi yapılmıştır. Ayrıca Cu ve Ag elementlerinin alaşım içerisinde birlikte yarattıkları etkiyi gözlemlemek amacıyla, alaşım içerisine % 5 Cu ve 5 Ag birlikte eklenerek Tablo 5.1'de görülen çeşitli kompozisyonlar hazırlanmıştır.

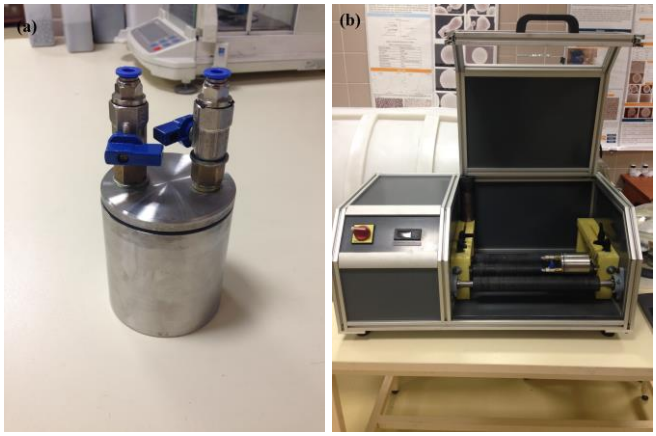
Tablo 5.1. Alaşımlamada kullanılan toz bileşimleri ve alaşımlama süresi

Referans numuneleri	Saf Ti
	Ti-5Al-2,5Fe
Cu ilavesi	Ti-5Al-2,5Fe + 1Cu
	Ti-5Al-2,5Fe + 3Cu
	Ti-5Al-2,5Fe + 5Cu
Ag ilavesi	Ti-5Al-2,5Fe + 1Ag
	Ti-5Al-2,5Fe + 3Ag
	Ti-5Al-2,5Fe + 5Ag
Cu ve Ag ilavesi	Ti-5Al-2,5Fe + 5Cu + 5Ag

5.2. Mekanik Alaşımlama İşlemi

Tablo 5.1'deki ağırlık oranları doğrultusunda hazırlanan toz karışımları paslanmaz çelik kap (Şekil 5.2 (a)) içerisinde mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla değirmen içerisine, değirmen hacminin % 50'si dolacak şekilde 8 mm çapında paslanmaz çelik bilyeler ve % 25 toz karışımları ilave edilmiştir. Titanyumun yüksek reaktifliği nedeniyle mekanik alaşımlama için kullanılan kavanoz koruyucu atmosfer altında çalışacak şekilde tasarlamış ve proses öncesi ortam vakuma alınmıştır.

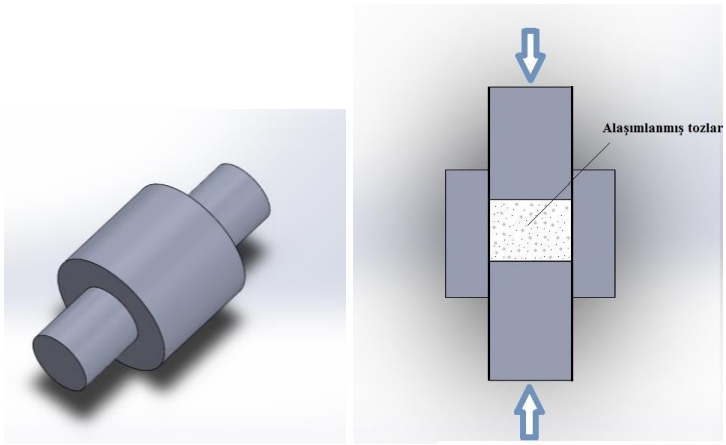
Alaşımlama işlemi MSE-TEC marka bilyeli değirmen cihazında 400 rpm'de 10 saat sürmüştür. Her bir bileşim için aynı alaşımlama parametreleri uygulanmıştır.



Şekil 5.2. (a) Paslanmaz çelik kap ve (b) MSE-TEC marka bilyeli değirmen

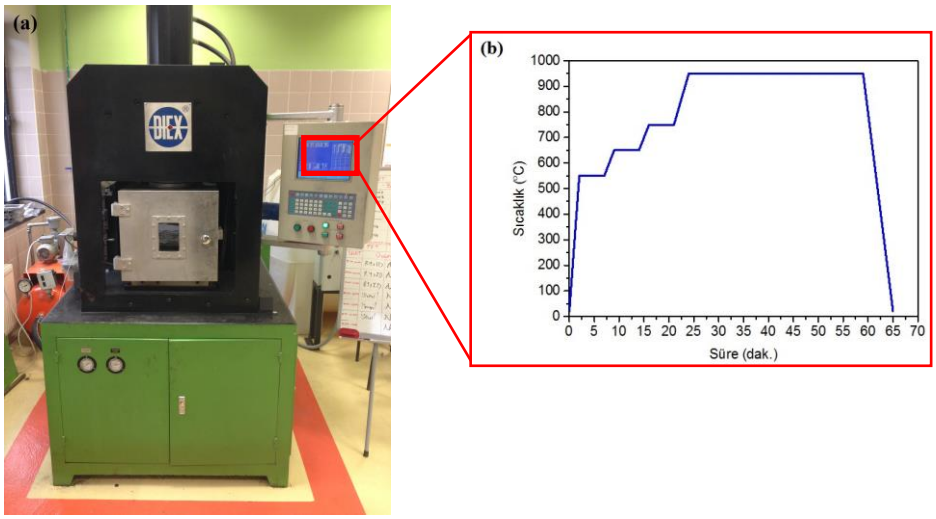
5.3. Alaşımlanmış Tozların Sıcak Pres ile Sinterlenmesi

Alaşımlama sonrası elde edilen tozlar, nihai numune boyutları 20 mm çap ve 4 mm kalınlık olacak şekilde hazırlanarak grafit kalıp içerisine yerleştirilmiştir. Grafit kalıp (Şekil 5.3) içerisine sinterleme işlemi sırasında numunenin kalıba yapışmasının önlenmesi amacıyla numuneyi kalıptan tamamen izole edecek şekilde karbon kâğıt yerleştirilmiştir. Grafit kalıp ve içerisine yerleştirilen karbon kâğıt MERSEN firmasından temin edilmiştir.



Şekil 5.3. Sinterleme işleminde kullanılan grafit kalıp

Alaşımlanmış tozların kalıba yerleştirilmesinin ardından DIEX marka (Şekil 5.4 (a)) sıcak pres ile sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme işlemi 10^{-4} mbar vakum atmosferi altında uygulanmıştır. Sinterleme aşamasında uygulanan sıcaklık profili Şekil 5.4 (b)'de görüldüğü gibidir.

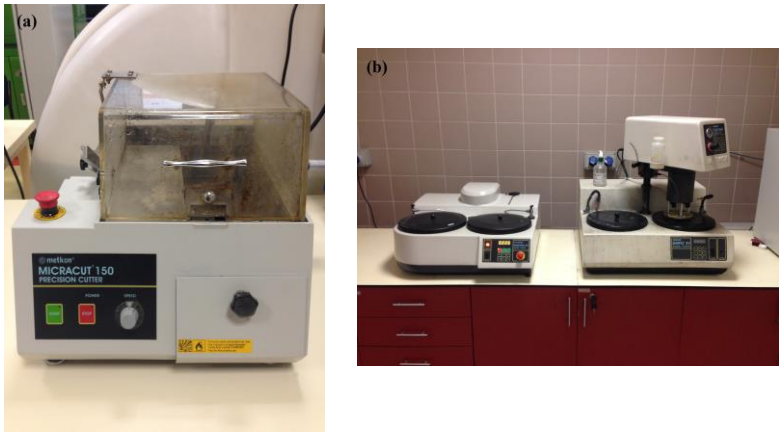


Şekil 5.4. (a) DIEX Sıcak pres cihazı ve (b) sinterlemede kullanılan sıcaklık-zaman grafiği

Sinterleme işlemine öncelikle 30 MPa basınç altında oda sıcaklığından 550°C'ye ısıtma ve bu sıcaklıkta 5 dk. bekletme, ardından 650°C'ye ısıtma ve bu sıcaklıkta 5 dk. bekletme, daha sonra da 750°C'ye ısıtma ve bu sıcaklıkta 5 dk. bekletme kademeleriyle başlanmıştır. Bu sıcaklık basamaklarının uygulanma sebebi ergime derecesi 660°C olan Al elementinin alaşım içerisinde difüzyonuna fırsat tanıyarak ani sıcaklık yükselmelerinden oluşabilecek ergimeyi önlemektir. Kademeli sıcaklık artışının ardından alaşım, nihai sinterleme sıcaklığı olan 950°C'ye ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta, 10'ar dakikalık periyotlarda basınç değeri kademe kademe arttırılmıştır. İlk periyotta 30 MPa, ikinci periyotta 35 MPa, üçüncü periyotta 40 MPa ve son periyotta 45 MPa basınç uygulanmıştır. Kademeli basınç artışı uygulanmasının sebebi, sinterleme başlangıcında ergime derecesi düşük olan fazların basınç etkisiyle kalıptan çıkmasını önlemektir.

5.4. Sinterlenmiş Numunelerin Metalografik İşlemlerle Hazırlanması

Zımparalama işleminde 600, 1000 ve 2000 gridlik zımparalar kullanılmıştır. Ardından parlatma işlemi sırasıyla 9, 6, 3 ve 1 µm'lik elmas pasta ile yapılmış ve her bir numune için yaklaşık 20 dk. kadar sürmüştür (Şekil 5.5 (b)). Faz analizi yapmak amacıyla tüm numuneler Kroll solüsyonu (3 mL HF, 6 mL HNO_3, 100 mL H_2O) ile dağlanmıştır. Eğme numunesi hazırlama amacıyla ise numuneler öncelikle hassas kesme cihazında (Şekil 5.5 (a)) 4x4x20 mm ölçülerinde kesilmiş, ardından daha önce bahsedilen metalografik hazırlama işlemlere tabi tutulmuştur.



Şekil 5.5. (a) Hassas kesme cihazı ve (b) zımparalama ve parlatma cihazı

5.5. Yoğunluk Ölçümü

Numunelerin yoğunluk ölçümü Arşimet prensibiyle yapılmıştır. Bu işlem için AND GR-200 marka hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil 5.6. AND marka hassas terazi

5.6. Mekanik Testler

5.6.1 Sertlik testleri

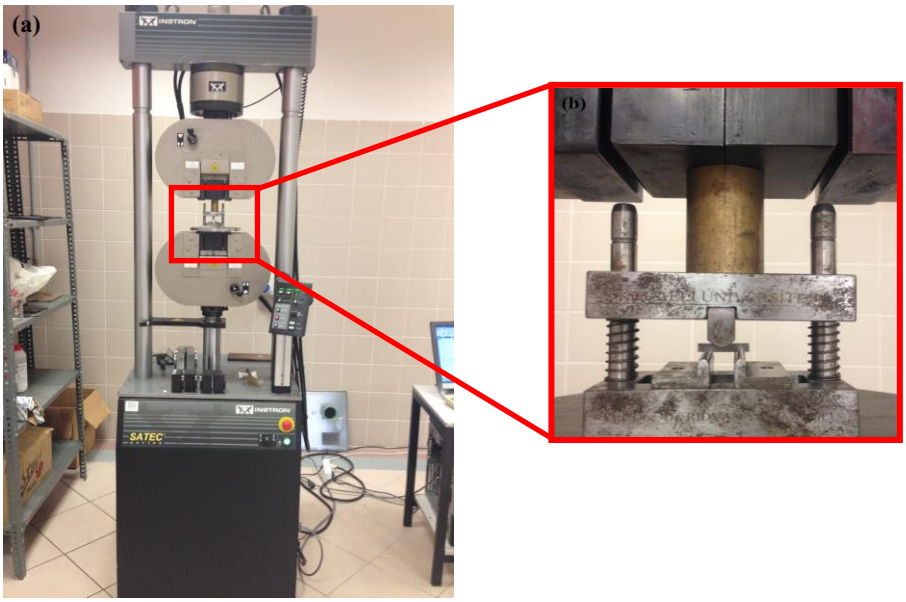
Sertlik ölçümü Future Tech marka cihazda, 10 kgf yük altında 10 sn. süre ile uygulanmıştır. Numune kesitinden 5 farklı bölgede yapılan ölçüm sonuçlarının ortalaması alınmıştır ve diyagramlar standart sapma hesaplanarak oluşturulmuştur.



Şekil 5.7. Future Tech marka sertlik ölçme cihazı

5.6.2 Eğme testleri

Eğme deneyi INSTRON marka çekme cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.8 (a)). Eğme testi, cihazın basma yönünde kuvvet uygulamasıyla, özel düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan düzenek 3 nokta eğme aparatıdır (Şekil 5.8 (b)). Çene ilerleme hızı 0,5 mm/dk. olarak ayarlanmıştır.



Şekik 5.8. Eğme deneyinin yapılışı (a) INSTRON marka çekme cihazı (b) eğme test düzeneği

5.7. Görüntü Analizi

5.7.1. SEM ve EDX ile karakterizasyon

Numunelerin SEM görüntülerinin alınması ve EDX analizi JEOL JSM-6060 marka taramaları elektron mikroskobunda yapılmıştır (Şekil 5.9)



Şekil 5.9. JEOL JSM-6060 marka taramaları elektron mikroskobu

5.7.2 Optik mikroskop ile karakterizasyon

Dağlanmış numunelerin optik mikroskop görüntüleri Olympus BX41M-LED marka optik mikroskopta çekilmiştir (Şekil 5.10).



Şekil 5.10. Olympus marka optik mikroskop

5.8. XRD Analizi ile Faz Tayini

Numunelerin XRD analizi RigakuSA-HF3 marka cihazda yapılmıştır. 40 V ve 20 mA ile gerçekleştirilen analizde oluşan Cu-K_α X-ışınları 1.54 Å dalga boyunda'dır (λ=1.54 Å) ve ölçümlerde tarama alanı olarak 10-80° ve tarama hızı 1°/dk. seçilmiştir.



Şekil 5.11. RigakuSA-HF3 marka XRD cihazı

5.9. Biyolojik Testler

5.9.1. Antibakteriyel etkilerin belirlenmesi

Antibakteriyel testler Escherichia coli ve Staphylococcus aureus bakterileri kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla PBS içerisinde E.coli kolonisi süspanse edilmiş, spektrofotometrede 600 nm'de 0,08-0,1 arası absorbans değerine eş değer bulanıklık elde edilmiştir (10^8 CFU/ml). Bu süspansiyondan PBS ile sulandırma yapılarak 10^4 CFU/ml bakteri içeren süspansiyon elde edilmiştir. Bu süspansiyondan 0,4 ml alınıp, alaşımlar üzerine bırakılmıştır. Alaşımlar, % 90 nemli ortamda 37 ^oC'de 18-24 s. inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrasında alaşımların üzerindeki sıvılar alınıp 3,6 ml PBS içeren tüp içerisine konulmuştur. Aynı şekilde alaşımlar da aynı tüp içerisine alınıp vortekslenmiştir. Vorteks sonrasında, tüplerden 20 µL sıvı çekilip MHA besiyerine cam baget ile ekim yapılmıştır. 37°C'de 18-24 s. inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrası üreyen kolonilerin sayımı yapılmıştır.

5.9.2. Sitotoksisite özelliklerinin belirlenmesi

HeLa (ATCC, CCL-2) hücrelerinin çoğaltılması, stoklanması ve sitotoksisite çalışması esnasında kullanılan besiyerleri;

Fötal Dana Serumu (FBS) (Gibco, ABD) kullanılmadan önce +56°C'de 30 dk. bekletilerek inaktive edilmiştir. FBS'un eklendiği tüm solüsyonlarda inaktive edilen bu FBS kullanılmıştır. Sıvı azotta saklanan hücrelerin çözülmesi esnasında kullanmak üzere % 80 DMEM (Gibco, ABD) + % 20 FBS içeren besiyeri hazırlanmıştır. Toplamda 20 ml hacimde hücre çözme besiyeri hazırlamak için 50 ml'lik tüp içerisine 16 ml DMEM ve 4 ml FBS ilave edilmiştir.

Üreyen hücrelerin pasajlanması için % 90 DMEM + % 10 FBS + % 1 L-Glutamin (200 mM) (Gibco, ABD) + % 1,4 Penisilin/Streptomisin (100x) (Gibco, ABD) içeren besiyeri hazırlanmıştır. Toplam 20 ml hacimde hücreleri pasajlamak amacıyla besiyeri hazırlamak için 50 ml'lik tüp içerisine 18 ml DMEM, 2 ml FBS, 0,2 ml L-Glutamin ve 0,28 ml Penisilin/Streptomisin koyulmuştur.

Hücrelerin daha sonraki işlemlerde kullanılmak üzere saklanması için % 90 FBS + % 10 DMSO (AppliChem, Almanya) içeren besiyeri hazırlanmıştır. Toplam 2 ml hacimde hücre saklama besiyeri hazırlamak için vida kapaklı tüp içerisine 1,8 ml FBS ve 0,2 ml DMSO ilave edilmiştir.

Çalışmada kullanılan hücre HeLa, (CCL-2; American Type Culture Collection, ATCC, Amerika Birleşik Devletleri) sıvı azottan çıkarılarak önceden +37°C'ye ayarlanmış su banyosunda (Nüve, Türkiye) çözülmüştür. Ardından çözülen hücreler +37°C'de ısıtılmış 10 ml çözme besiyeri içeren tüp içerisine damlatılarak ilave edilmiştir. Tüp, soğutmalı santrifüjde (Hettich, Almanya) +4°C'de 1800 x g'de 5 dk. santrifüj edilmiştir. Dipteki hücreler üzerindeki üst faz uzaklaştırılmıştır. Hücreler üzerine tekrar 10 ml çözme besiyeri ilave edilmiş, ardından süspanse edilen hücreler bir kez daha 1800 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası oluşan üst faz uzaklaştırılmıştır. Pasaj besiyerinden 2 ml alınıp hücreler üzerine bırakılmış ve pipetaj yapılarak hücreler süspanse edilmiştir.

Hücre pasaj besiyerinden 5'er ml alınarak 25 cm^2'lik hücre kültür flasklarına (Nest Scientific, ABD) bırakılmıştır. Süspanse edilen hücrelerden 1'er ml alınıp içerisinde 5 ml besiyeri bulunan flasklara damlatılarak ilave edilmiştir. Flasklar % 5 CO_2 içeren +37°C'lik etüvde (MCO-18AIC, Sanyo, Japonya) inkübasyona bırakılmıştır.

Saklamadan çıkartılıp canlandırma için inkübasyona bırakılan hücreler 24 saat sonra etüvden çıkartılıp inverted mikroskopta (Leica, Almanya) 10x'lik büyütmede incelenmiştir. Ardından hücreler flask yüzeyini tam olarak kaplayana kadar (tam tabaka görünüm) inkübasyona devam edilmiştir. İstenilen görüntü elde edildikten sonra hücre pasaj işlemine geçilmiştir.

Flasklar % 70'lik etil alkol (EtOH) ile silindikten sonra kabin (Clean Air Techniek, Woerden, Hollanda) içine alınmıştır. Flask içindeki besiyeri hücrelerin yapışık olmadığı taraftan dökülmüştür. Hücreler bir miktar Phosfate Buffered Saline (PBS) (Gibco, ABD) ile yıkandıktan sonra, flask yüzeyinden kaldırılması için üzerlerine 1 ml tripsin solüsyonu eklenmiş ve +37°C'lik etüvde (MIR-162, Sanyo, Japonya) 5 dk. bekletilmiştir. Sonra üzerlerine FBS içeren pasaj besiyerinden 2 ml eklenmiş ve pipetleme yapılarak hücrelerin flask yüzeyinden iyice ayrılması sağlanmıştır. Pipet yardımıyla toplanan hücreler tüp içerisine alınıp, 1800 rpm'de 5 dk. santrifüj edilmiştir. Üst faz atıldıktan sonra dipteki hücreler üzerine 5 ml PBS eklenerek süspanse edilmiş ve tekrar 1800 rpm'de 5 dk. santrifüj edilmiştir. Üst faz tekrar atıldıktan sonra hücreler 1 ml pasaj besiyeri ile süspanse edilmiştir.

Eldeki hücre sayısının belirlenmesi için Thoma lamı (Witeg, Almanya) ile sayım yapılmıştır. Hücreleri sayılabilecek miktara seyreltmek için 1 ml'lik hücre süspansiyonundan 50 µl alınıp üzerine 450 µl PBS eklenerek 10 kat sulandırma yapılmıştır. Bu karışımdan 50 µl alınıp üzerine 50 µl % 0,4'lük trypan mavisi boyası eklenerek karıştırılmıştır. Bu karışımdan bir miktar alınıp Thoma lamı ile lamel arasına boşaltılmıştır. Kapiller kuvvet ile yeteri miktar sıvının lam-lamel arasına girmesi sağlandıktan sonra 10x'lik objektifte iki farklı 1 mm^2'lik alanın sayımı yapılmıştır. Çıkan sayılar toplanıp ikiye bölünerek ortalama hücre sayısı hesaplanmıştır. Aşağıdaki formüller kullanılarak elimizdeki toplam canlı hücre sayısı belirlenmiştir:

n: Bir mililitredeki hücre sayısı

n= Ortalama hücre sayısı x seyreltme katsayısı (20) x 10^4

Toplam hücre sayısı belirlendikten sonra 2 x 10^3 - 1 x 10^4 canlı hücre/cm^2 olacak şekilde seyreltilen hücreler, içerisine 20 ml pasaj besiyeri koyulan 75 cm^2'lik flasklara eklenmiştir. Flasklar % 5 CO_2 içeren +37°C'lik etüvde inkübasyona bırakılmıştır. Hücreler flask yüzeyini % 80 oranında kaplayana kadar inkübe edilmiş, daha sonra bu hücrelere de pasaj protokolü uygulanarak eldeki hücre miktarı arttırılmıştır.

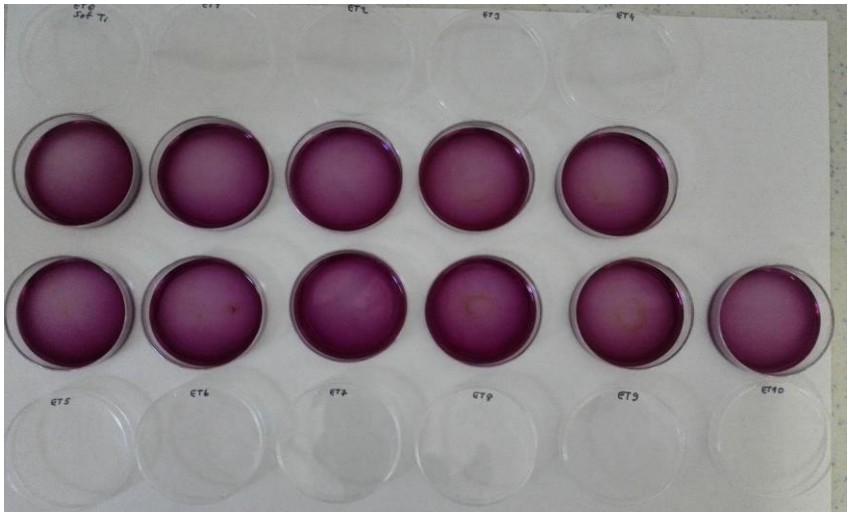
Eldeki hücreler yeteri kadar çoğaltıldıktan sonra, sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere saklamaya alınmıştır. Hücrelerin 75 cm^2'lik flask yüzeyini kapladığı gözlendikten sonra kabin içine alınmıştır. Hücre kültür sıvısı boşaltıldıktan sonra hücreler PBS ile yıkanmıştır. İki ml tripsin eklendikten sonra 2-3 dk. etüvde bekletilmiş, etüvden çıkarılan flaskın kenarına hafifçe vurularak hücrelerin yüzeyden iyice kalkması sağlanmıştır. Hücre pasaj besiyerinden 4 ml eklendikten sonra pipetaj yapılarak hücreler duvardan iyice çözülmüştür. Tüm sıvı toplanarak 15 ml tüp içerisine bırakılmış ve 1800 rpm'de 5 dk. santrifüj edilmiştir. Üst sıvı uzaklaştırıldıktan sonra 5 ml PBS eklenerek hücreler resüspanse edilmiş ve tekrar 1800 rpm'de 5 dk. santrifüj edilmiştir. Üst sıvı atıldıktan sonra hücreler üzerine bir miktar PBS ilave edilerek resüspanse edilmiştir. Bu sıvıdan bir miktar alınıp hücre sayım işlemi gerçekleştirilmiştir. Mililitrede 5-6 x 10^6 hücre olacak şekilde seyreltilen hücreler, 15 ml'lik tüplere alınıp 1800 rpm'de 5 dk. santrifüj edillmiştir. Dipteki hücreler üzerine 1 ml hücre saklama besiyeri ilave edilerek hücreler süspanse edilmiştir. Tüm sıvı, dondurma işlemine dayanıklı tüp (cryotüp) içerisine alınıp etiketleme yapılmıştır. Dakikada 1°C ısı düşüşü sağlayarak hücrelerin hasar görmeden saklanmasını sağlayan hücre soğutma kabı (Nalgene, Thermo Fisher Scientific, Amerika Birleşik Devletleri) içerisinde -80°C'lik soğutucuda bir gün bekletilen tüpler bir gün sonra sıvı azot tankına kaldırılmıştır.

MTT (Sigma, ABD), üreticinin önerisi doğrultusunda 5 mg/ml son konsantrasyon olacak şekilde DMEM ile sulandırılmıştır. Oluşan süspansiyon 2'şer ml'lik tüplere porsiyonlanmış ve -20°C'de stoklanmıştır.

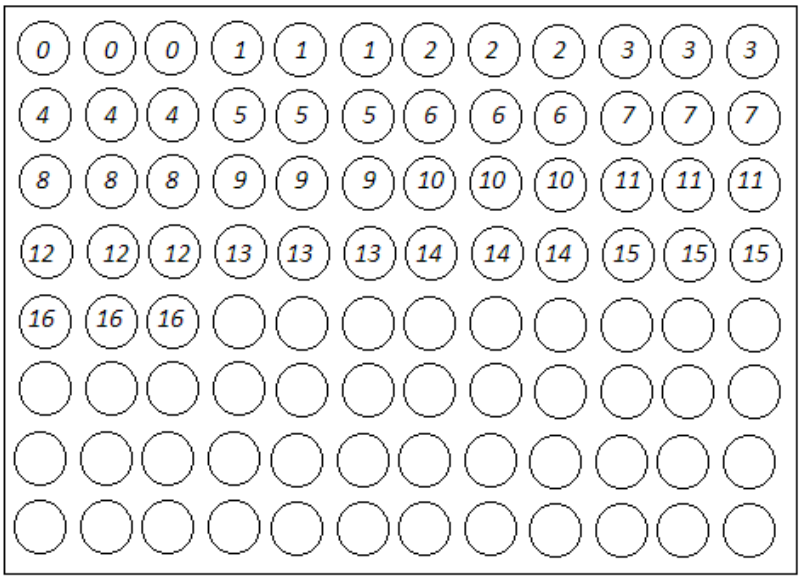
Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Toz Metalurjisi Laboratuarı'nda hazırlanan alaşımlar, otoklavda (Alp, Japonya) 1 atm. basınç altında 121°C'de 15 dk. bekletilerek steril edildi.

Hazırlanan alaşımların sitotoksik özelliklerin araştırılması amacıyla ISO 10993-5 yönergesi [7] ve M. Koike vd. çalışması [84] temel alınarak toksisite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tüm işlemler, farklı günlerde 3 kez tekrar edilmiştir.

Önceden steril edilmiş olan alaşımlar steril penset yardımıyla 35 mm çaplı hücre kültür petrilerine (Nest Scientific, ABD), bir alaşım bir petri içerisinde olacak şekilde bırakılmıştır. T-75 flask içerisinde üretilen HeLa hücreleri yüzeyden kaldırılmış ve hücre sayım işlemi gerçekleştirilmiştir. Hücreler 131.500 hücre/ml olacak şekilde besiyeri ile sulandırılmıştır. Oluşan hücre süspansiyonundan her bir petri içerisine 1,5 ml ilave edilmiştir. Petrilerdeki hücre yoğunluğu 22.000 hücre/cm^2 olarak hesaplanmıştır. İçerisinde alaşım ve hücre bulunan petriler, % 5 CO_2 içeren +37°C'lik etüvde inkübasyona bırakılmıştır. 72 s. sonra petriler etüvden çıkarılarak kabin içerisine alınmıştır. Alaşımlar steril penset yardımıyla dikkatlice petrilerin içinden çıkarılmıştır. Hücrelerin üzerindeki besiyeri dökülmüş, hücreler 2 kere steril PBS ile yıkanmıştır. Stoktan çıkarılan MTT (5 mg/ml) PBS ile sulandırılarak 1 mg/ml'lik konsantrasyon elde edilmiştir. Oluşan bu solüsyondan tüm petrilere 2'şer ml ilave edilmiştir. Petriler % 5 CO_2 içeren +37°C'lik etüvde 3 s. inkübe edilmiştir. Üç saat sonunda, petriler etüvden çıkarılarak kabin içerisine alınmıştır. Bu aşamada hücrelerin üzerinde mor renkte formazan bileşiklerinin oluştuğu gözlenmiştir. Hücreler üzerindeki MTT solüsyonu dökülmüş tüm petrilerin üzerine 1 ml DMSO eklenmiş ve homojen bir solüsyon elde edilene kadar pipetaj yapılmıştır. Bu aşamada solüsyon mor renge dönmüştür (Şekil 5.12). Her bir petriden 200 µL'lik 3 örnek alınıp 96 kuyulu mikroplate'lere sırayla bırakılmıştır (Şekil 5.13). Plate içerisindeki örnekler ELISA cihazında (Thermo Multiskan FC, ABD) 560 nm dalga boyunda okutulmuştur.



Şekil 5.12 Hücreler üzerine DMSO eklenmesi sonrasında, formazan bileşiğinin çözülmesi ile oluşan mor renkli solüsyon görüntüsü

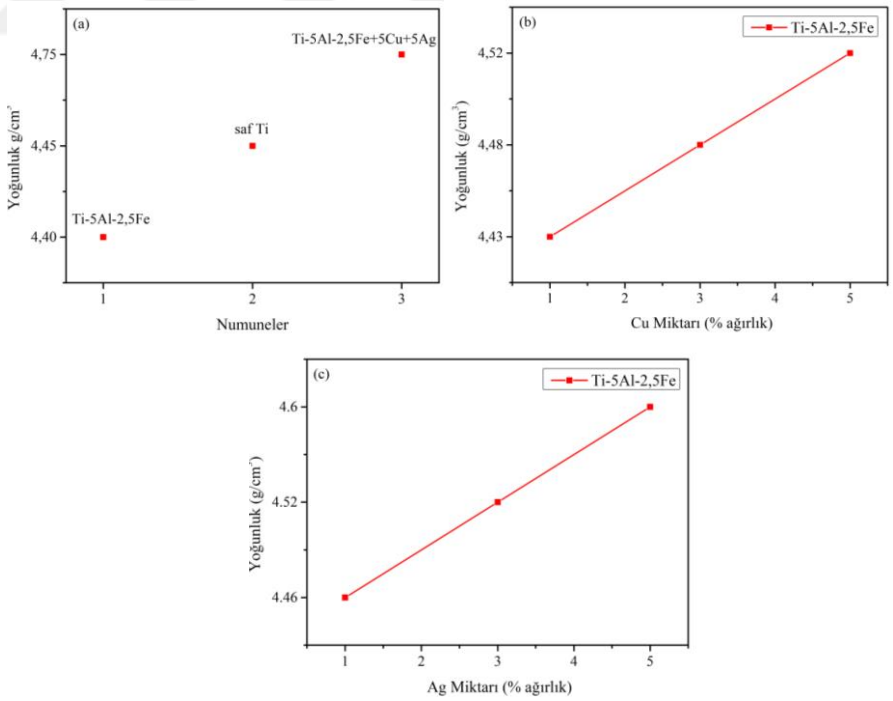


Şekil 5.13. 96 kuyulu plate içerisine koyulan örneklerin şeması

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Yoğunluk Sonuçları

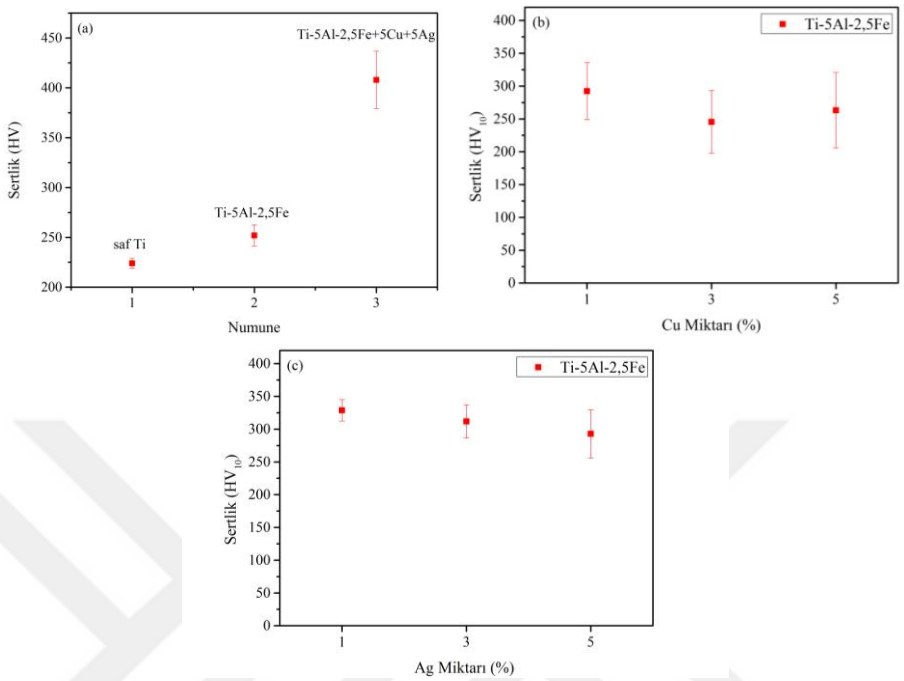
Arşimet prensibiyle yapılan yoğunluk ölçümleri sonucunda artan alaşımlama elementleri miktarıyla yoğunlukta beklendiği gibi artma olduğu gözlenmiştir. Sinterlenmiş numunelerde % 95-99 arasında değişen değerlerde yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Numunelerin Arşimet prensibi ile elde edilen yoğunluk değerleri Şekil 6.1'de verilmiştir. Ti-5Al-2,5Fe alaşımına % 5 Cu ilave edilmesi ile elde edilen yoğunluk artışı % 2 olarak ölçülmüştür. % 5 Ag ilavesinde ise yoğunluk artışı % 4'e çıkmıştır. % 5 Cu ve 5 Ag ilave edilen alaşımda yoğunluk değeri, Ti-5Al-2,5Fe alaşımına göre % 8 artmıştır. Xiao vd. yaptıkları çalışmada Ti-5Al-4Mo-4V alaşımı içerisine 0, 2, 5 ve 10 oranlarında (% ağırlıkça) yapılan Ag ilavesi ile alaşım yoğunluğunun arttığını gözlemlemişlerdir [64].



Şekil 6.1. Yoğunluk ölçümü sonucu elde edilen değerler (a) saf Ti, Ti-5Al-2,5Fe ve Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag, (b) Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Cu etkisi ve (c) Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Ag etkisi

6.2. Mekanik Testler

6.2.1. Sertlik testi sonuçları



Şekil 6.2. Sertlik testi sonuçları (a) saf Ti, Ti-5Al-2,5Fe ve Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag, (b) Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Cu etkisi ve (c) Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Ag etkisi

Sertlik sonucu elde edilen değerler Şekil 6.2'de gösterilmiştir. Saf Ti'den elde edilen sertlik değeri yaklaşık 225 HV iken, Ti-5Al-2,5Fe alaşımında sertik değeri 265 HV ve Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag alaşımının sertlik değeri yaklaşık 410 HV olarak ölçülmüştür (Şekil 6.2 (a)). Ti-5Al-2,5Fe alaşımına 1, 3 ve 5 oranlarında ilave edilen Cu miktarı ile birlikte sertlikte önemli değişiklikler olduğu Şekil 6.2 (b)'de görülmektedir. Ti-5Al-2,5Fe alaşımı içerisine % 1 Cu ilavesiyle sertlikte artış meydana gelmiş (264→292 HV), ardından yapılan % 3 Cu ilavesiyle bir düşüş yaşanmıştır (245 HV). % 5 Cu ilavesinde ise sertlik değeri yeniden yükselmeye başlayarak 263 HV değerine ulaşmıştır. Sertlik değerlerinde oluşan bu değişimin nedeninin XRD sonuçlarınca gözlenen gevrek karakterli intermetalik fazların % 1 Cu ilavesiyle kaybolması ve artan Cu miktarı ile birlikte (% 3 ve 5) yapıda yeni intermetalik fazların oluşması sonucu sertliğin yeniden artmaya başlaması ile ilişkilendirilmiştir.

Ag ilavesinin etkisi Şekil 6.2 (c)'de görüldüğü gibidir. Ti-5Al-2,5Fe içerisine % 1 Ag ilavesi ile sertlikte bir yükseliş meydana gelmiştir (264→328 HV). Ardından artan Ag miktarı ile birlikte sertlikte kademeli azalma meydana geldiği görülmüştür. % 3 Ag ilavesiyle alaşımın sertliği 311 HV iken % 5 Ag ilavesiyle sertlik değeri 292 HV değerine kadar azalma göstermiştir. Chen vd. yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmalarında Ti içerisine % 1, 3 ve 5 oranlarında Ag ilave etmiş ardından 15-30 MPa basınç altında 900 °C'de sıcak pres yöntemi ile sinterleme işlemine tabi tutmuşlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre artan Ag ilavesi ile sertlikte düşme olduğunu gözlemlemişlerdir [60].

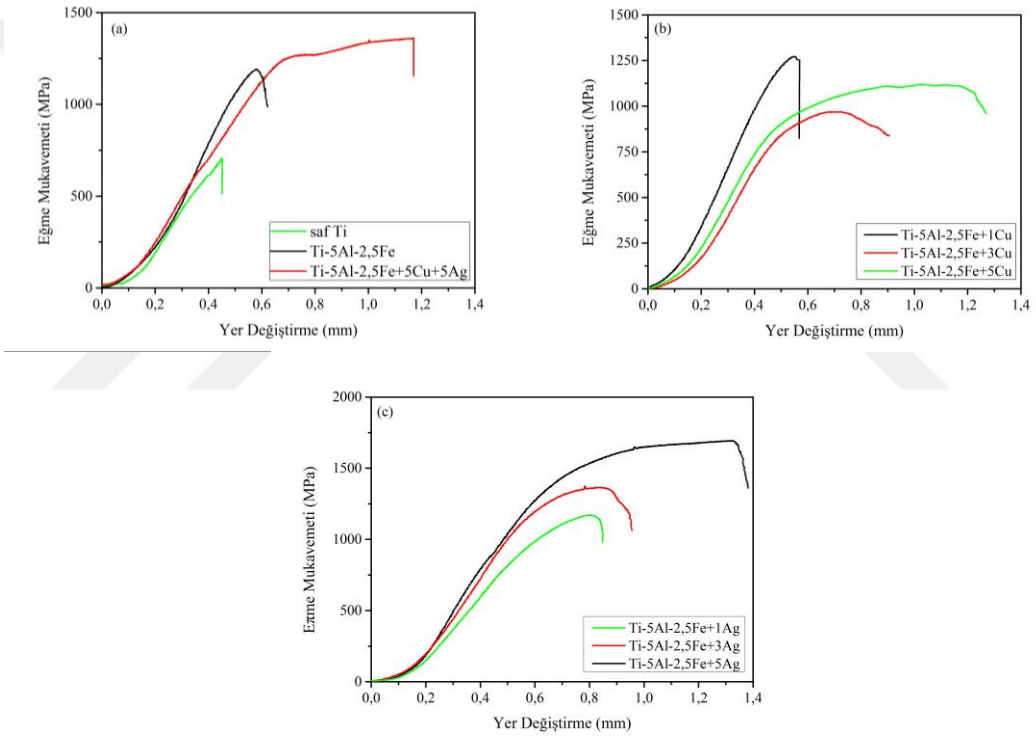
6.2.2. Eğme testi sonuçları

Eğme testleri sonucunda elde edilen eğme mukavemeti-yer değiştirme diyagramları Şekil 6.3'te görüldüğü gibidir. Şekil 6.3 (a)'da saf Ti, Ti-5Al-2,5Fe ve Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag alaşımlarının eğme testi sonuçları gösterilmiştir. Bu diyagrama göre en düşük eğme mukavemeti değeri saf Ti (700 MPa) numunesine aittir. Ti-5Al-2,5Fe numunesinde elde edilen eğme mukavemeti değeri 1190 MPa ve Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag numunesinden elde edilen değer 1360 MPa'dır. Yalçın vd. yaptıkları çalışmada biyomedikal Ti alaşımlarını (Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2,5Fe ve Ti-6Al-7Nb) geleneksel toz metalurjik yöntemlerle üretmiş ve 3 nokta eğme testine tabi tutmuşlardır. Ti-5Al-2,5Fe alaşımın üç nokta eğme testinden elde ettikleri sonuca göre eğme mukavemeti değeri yaklaşık 1000 MPa civarındadır [40].

Şekil 6.3 (b)'de Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Cu ilavesinin eğme mukavemetindeki değişimi gösterilmiştir. Ti-5Al-2,5Fe alaşımının eğme mukavemeti değeri (1190 MPa) ile kıyaslandığında % 1 Cu ilavesi ile eğme mukavemeti değeri artmıştır (1270 MPa). Ancak % 3 Cu miktarında eğme mukavemeti değeri düşme göstermiştir (970 MPa). % 5 Cu eklenen alaşımda ise eğme mukavemeti değeri yeniden artarak 1120 MPa değerine ulaşmıştır. Eğme mukavemeti değerindeki bu dalgalanma, sertlik testi sonuçlarındakine benzerdir. XRD sonuçlarına göre Ti-5Al-2,5Fe alaşımı içerisinde α, β, Ti_3Al, Ti_2Al_5 fazları gözlenmiş, % 1 Cu ilave edildiğinde ise α, β, Ti_3Al ve Ti_3Cu_4 fazları gözlenmiştir. Ortaya çıkan bu yeni Ti_3Cu_4 intermetaliği yapının eğme mukavemetini arttırmaktadır. % 3 Cu ilavesi yapılan alaşımda ise Ti_3Al fazı

kaybolarak mukavemet değerini düşürmektedir. % 5 Cu ilavesiyle yapıda gözlenen α, β, Ti_3Cu_4 ve yeni oluşan Ti_2Cu mukavemet değerlerini tekrar arttırmaktadır.

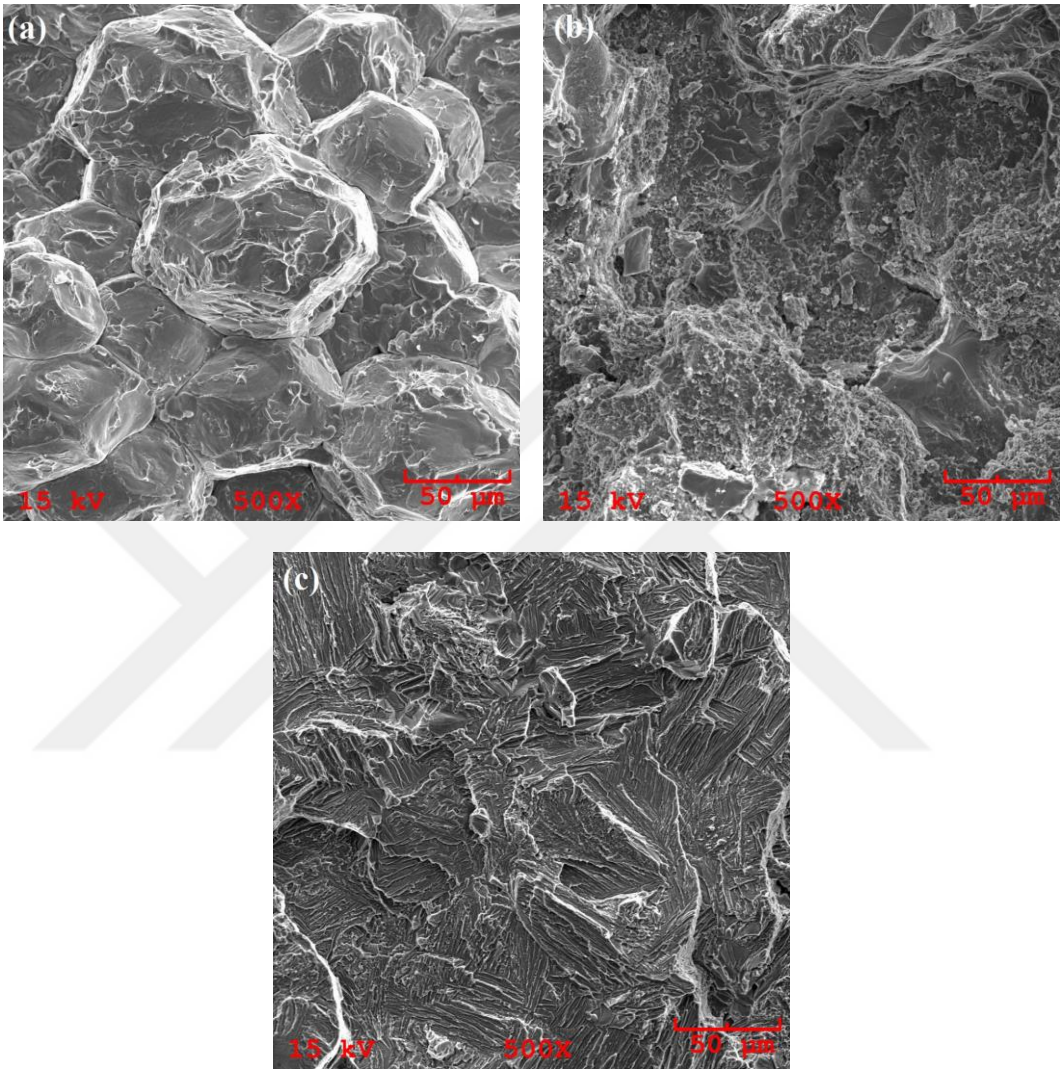
Ag ilavesinin de benzer sonuçlar ortaya çıkardığı Şekil 6.3 (c)'de görülmektedir. Artan Ag miktarı hem eğme mukavemetinde hem de uzamada artma göstermiştir. % 1 Ag ilavesiyle 1240 MPa eğme mukavemeti elde edilirken, % 3 Ag ilavesiyle bu değer 1370 MPa ve % 5 Ag ilavesiyle 1750 MPa değerine ulaşmıştır. Artan Ag ilavesiyle eğme mukavemeti ve uzamada oluşan artış sertlik sonuçlarıyla paralellik göstermektedir. Sertlik sonuçlarına göre Ag miktarının artması, sertlik değerinde düşüşe sebep olmaktadır.



Şekil 6.3. Eğme mukavemeti sonuçları (a) saf Ti, Ti-5Al-2,5Fe ve Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag, (b) Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Cu etkisi ve (c) Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Ag etkisi

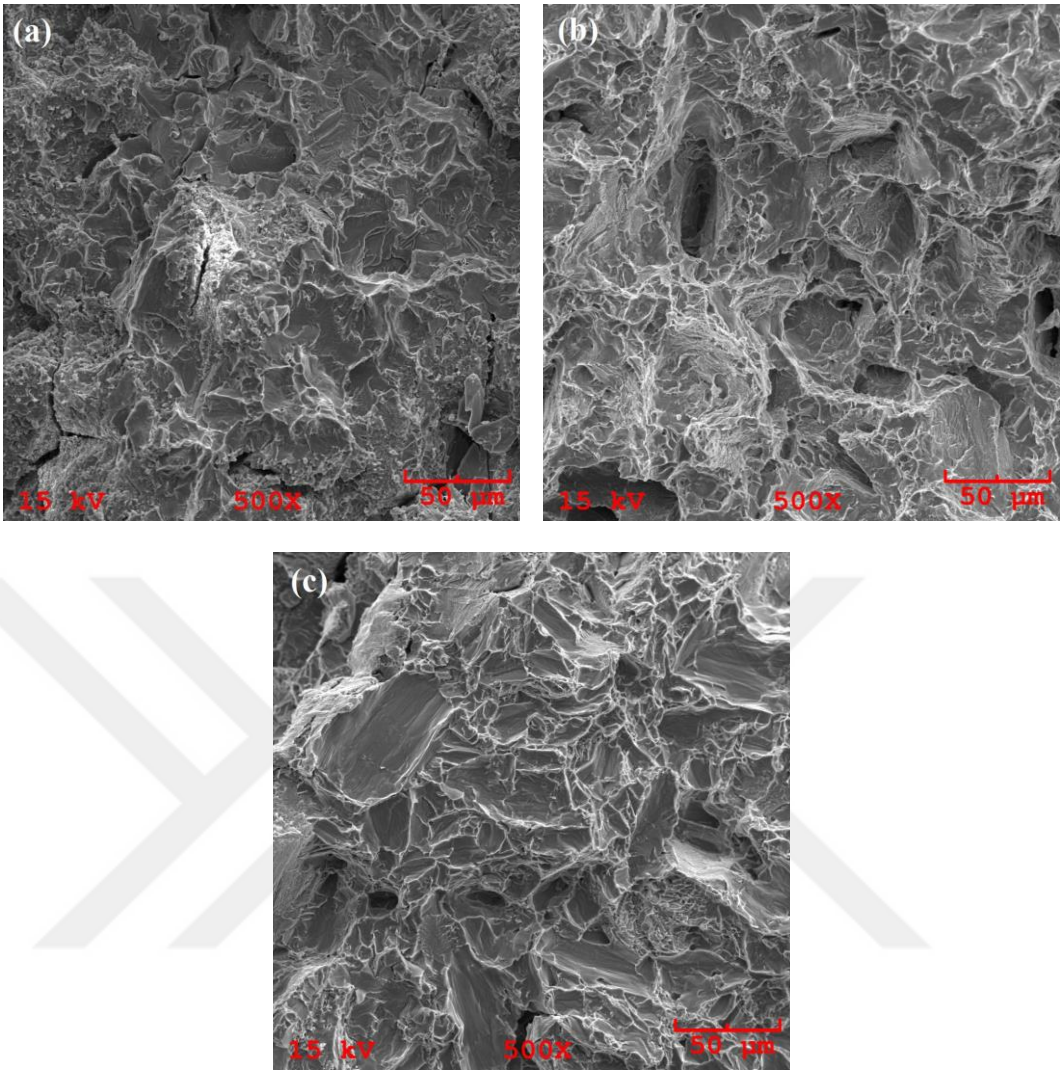
Eğme testi sonucu oluşan kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 6.4'te gösterilmiştir. Saf Ti'de oluşan kırılma yüzeyinin görüntüsünden (Şekil 6.4 (a)) partiküllerin yoğun deformasyona uğradığı ve kırılmanın partiküller arasından, yani boyun bölgelerinden gerçekleştiği söylenebilir. Bilindiği gibi saf Ti, HSP α yapısına sahiptir. HSP kristal yapısının, HMK β ya göre kayma düzlemlerinin az olması sebebiyle, yapı gevrek karakterli olmaktadır. Şekil 6.4 (b)'de kırılma yüzeyinin saf

Ti'ye göre daha sünek karakterli olduğu, kırılma bölgesinde gözlenen peteksi yapı oluşumundan anlaşılmaktadır. Al ve Fe alaşım elementlerinin ilavesiyle oda sıcaklığında α+β yapısı kararlı olmuş, bu da kırılma karakteristiğine yansımıştır.



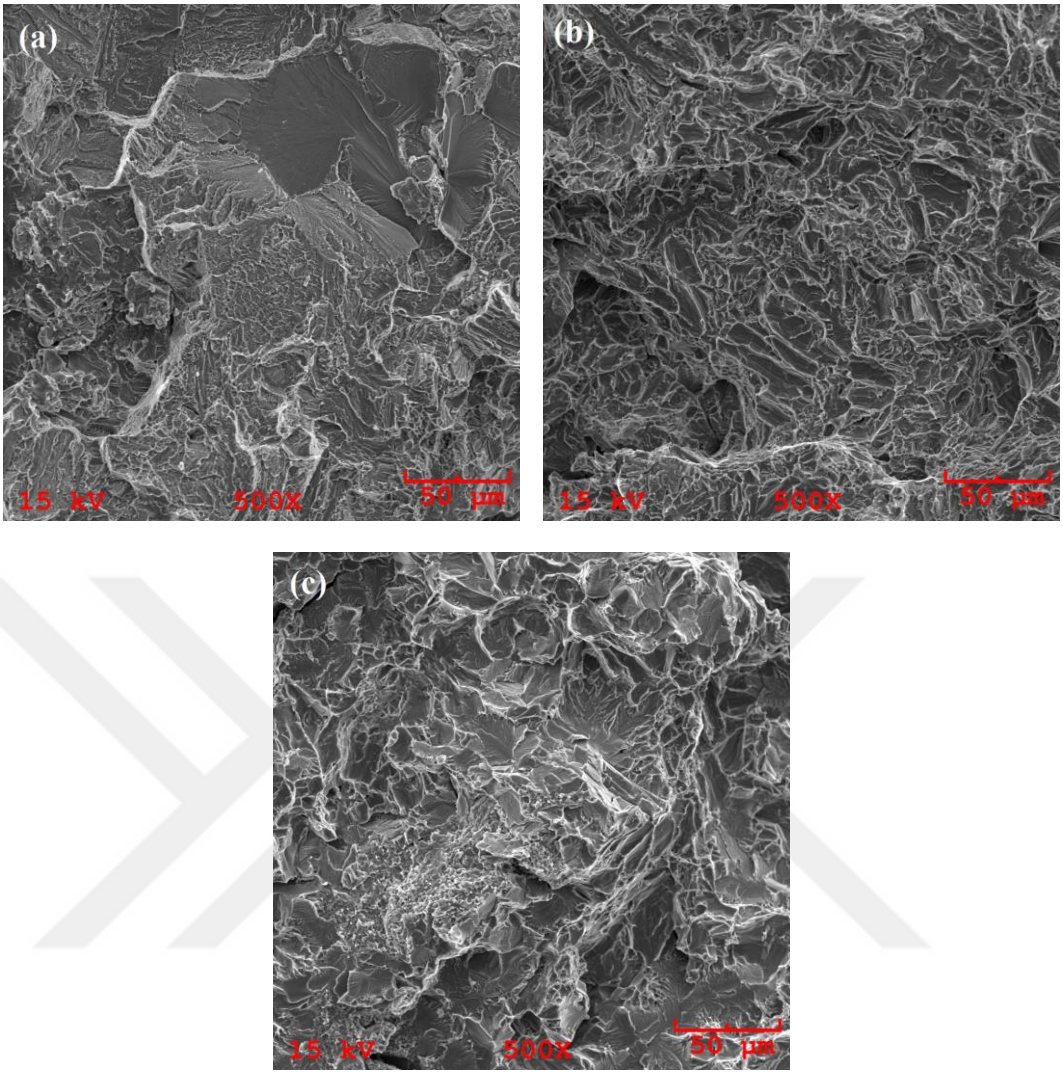
Şekil 6.4. Eğme deneyi sonucu oluşan kırık yüzeylerin SEM görüntüleri (a) saf Ti 500X, (b) Ti-5Al-2,5Fe 500X, (c) Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag 500X

Şekil 6.4 (c)'de Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag alaşımının eğme sonucu oluşmuş kırılma yüzeyi görülmektedir. Yapıda uzunlamasına oluşmuş oyuklar, klivaj kırılma yüzeyleri ve lokal peteksi bölgeler gözlenmektedir. Benzer şekilde, Li vd. yaptıkları çalışmada, toz metalurjik yöntemle üretilmiş Ti'un kırılma yüzeyini incelemişler ve Şekil 6.4 (c)'deki kırılma karakteristiğine benzer bir kırık yüzey elde etmişlerdir. Kırılma karakteristiğinin transkristalin kırılma, klivaj kırılma ve lokal sünek kırılma bölgelerinden oluştuğunu açıklamışlardır [85].



Şekil 6.5. Cu ilaveli alaşımların kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri (a) Ti-5Al-2,5Fe+1Cu ve EDX analizi, (b) Ti-5Al-2,5Fe+3Cu ve (c) Ti-5Al-2,5Fe+5Cu

Şekil 6.5'te Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Cu ilavesinin kırılma davranışına etkisi gösterilmiştir. Kırılma yüzeylerinde, Şekil 6.3 (b)'deki diyagram sonuçlarına benzer etkiler oluştuğu gözlenmiştir. XRD sonuçları referans alındığında Ti-5Al-2,5Fe alaşımına (Şekil 6.5 (b)) % 1 Cu ilavesiyle oluşan kırılma yüzeyinde, oluşan Ti_3Cu_4 intermetalik bileşiği ile gevrek kırılma bölgeleri artmıştır. % 3 Cu ilavesiyle Ti_3Al intermetalik bileşiğinin kaybolması, peteksi kopma bölgeleri ve uzamış boşluklar içeren sünek kırılma bölgelerinin oluşmasına sebep olmuştur. Artan Cu miktarı ile Ti_3Cu_4 ve Ti_2Cu fazları artarak parlak görünümlü gevrek kırılma bölgeleri oluşturmuş, ayrıca yapıda β fazının da bulunmasından dolayı sünek kopma bölgeleri (lifsi yapıda) de varlığını korumuştur.



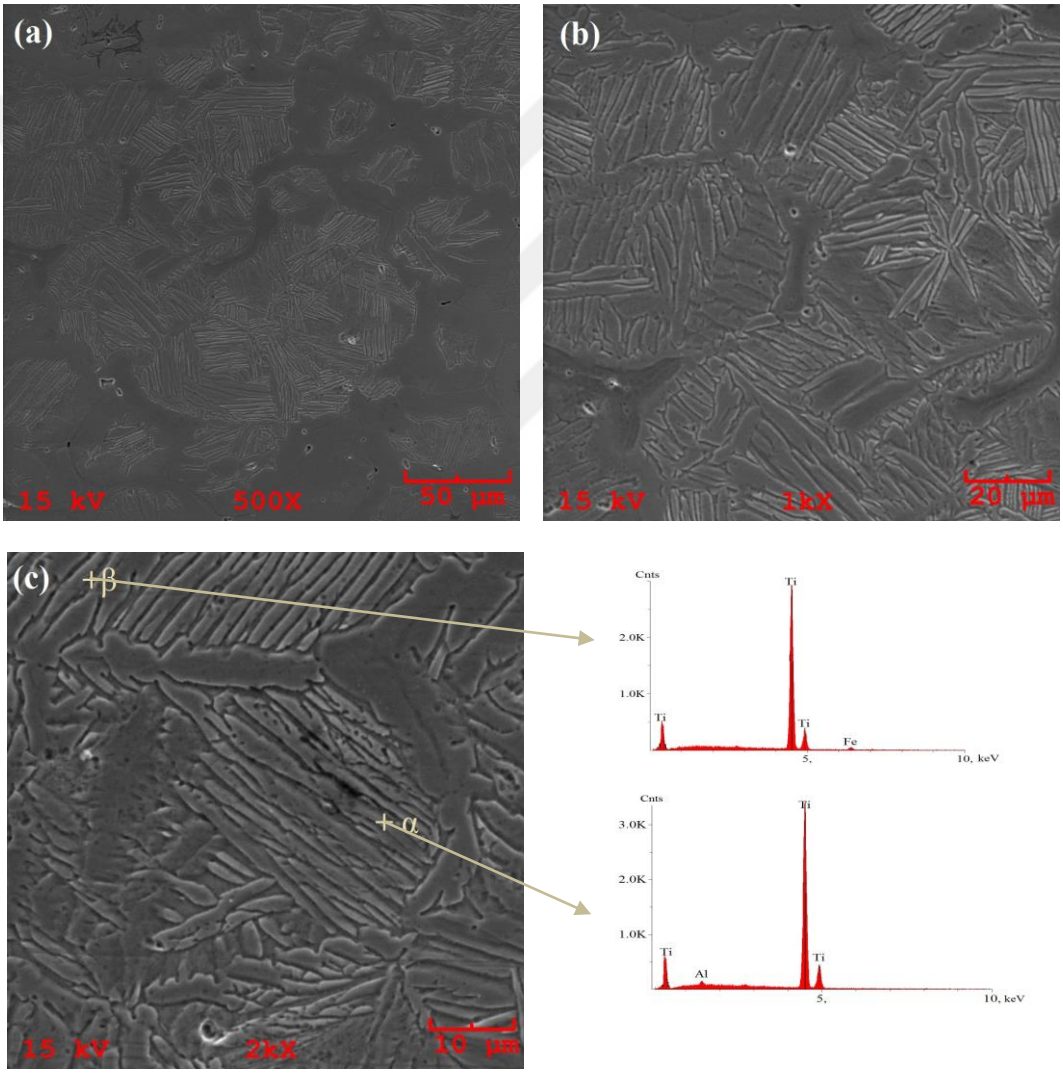
Şekil 6.6. Ag ilaveli alaşımların kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri ve (a) Ti-5Al-2,5Fe+1Ag ve EDX analizi, (b) Ti-5Al-2,5Fe+3Ag ve (c) Ti-5Al-2,5Fe+5Ag

Şekil 6.6 Ag ilaveli alaşımların, eğme sonucu kırık yüzey görüntülerini göstermektedir. Artan Ag ilavesinin etkisiyle yoğun deformasyonla şekil değiştirmiş boşluklar ve peteksi kırılma bölgelerinde artma olduğu gözlenmiştir. Tokluk artışına işaret olan bu yapılar Ag miktarının artmasıyla, yapıda daha homojen bir dağılıma sahip olmuştur. Takahashi vd. yaptıkları çalışmada Ti içerisine % 22,5, 27,5 ve 30 oranlarında Ag ilavesi yapılmış ve artan Ag miktarıyla yapıda sünekliğin arttığını gözlemlemişlerdir [86].

6.3. Görüntü Analizi

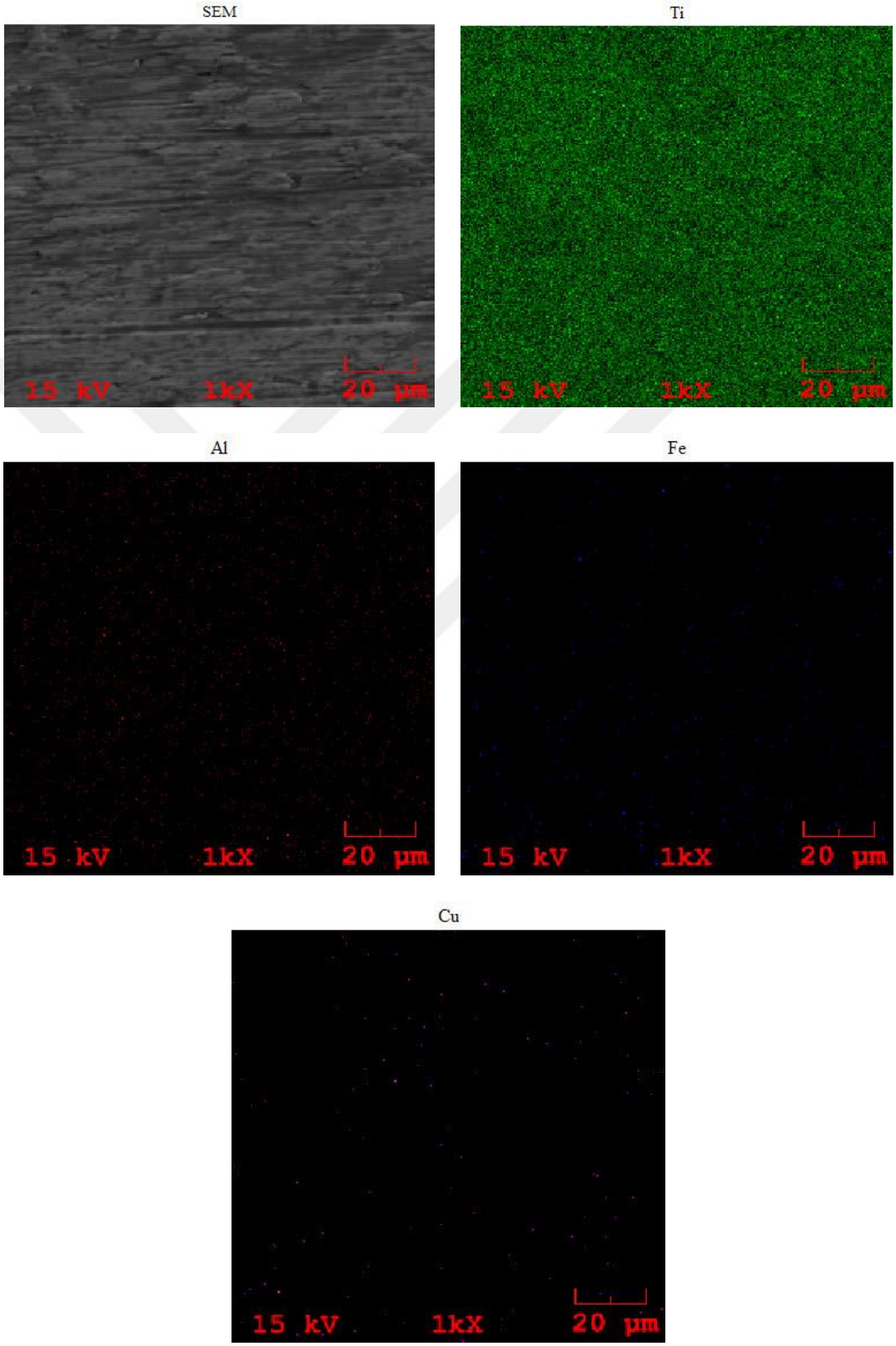
6.3.1. SEM ve EDX

Ti-5Al-2,5Fe alaşımının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 6.7'de gösterilmiştir. Bileşim içerisindeki alaşım elementlerinin etkisiyle oluşan α+β yapısı, yüksek büyütmedeki SEM görüntüsünde net bir şekilde gözlenmiştir (Şekil 6.7 (c)). Alaşım içerisine Al ilavesiyle oluşmuş eş eksenli, iğnesel ve kaba taneli α yapıları ve Fe etkisiyle oluşmuş β yapısı net bir şekilde görülebilmektedir.



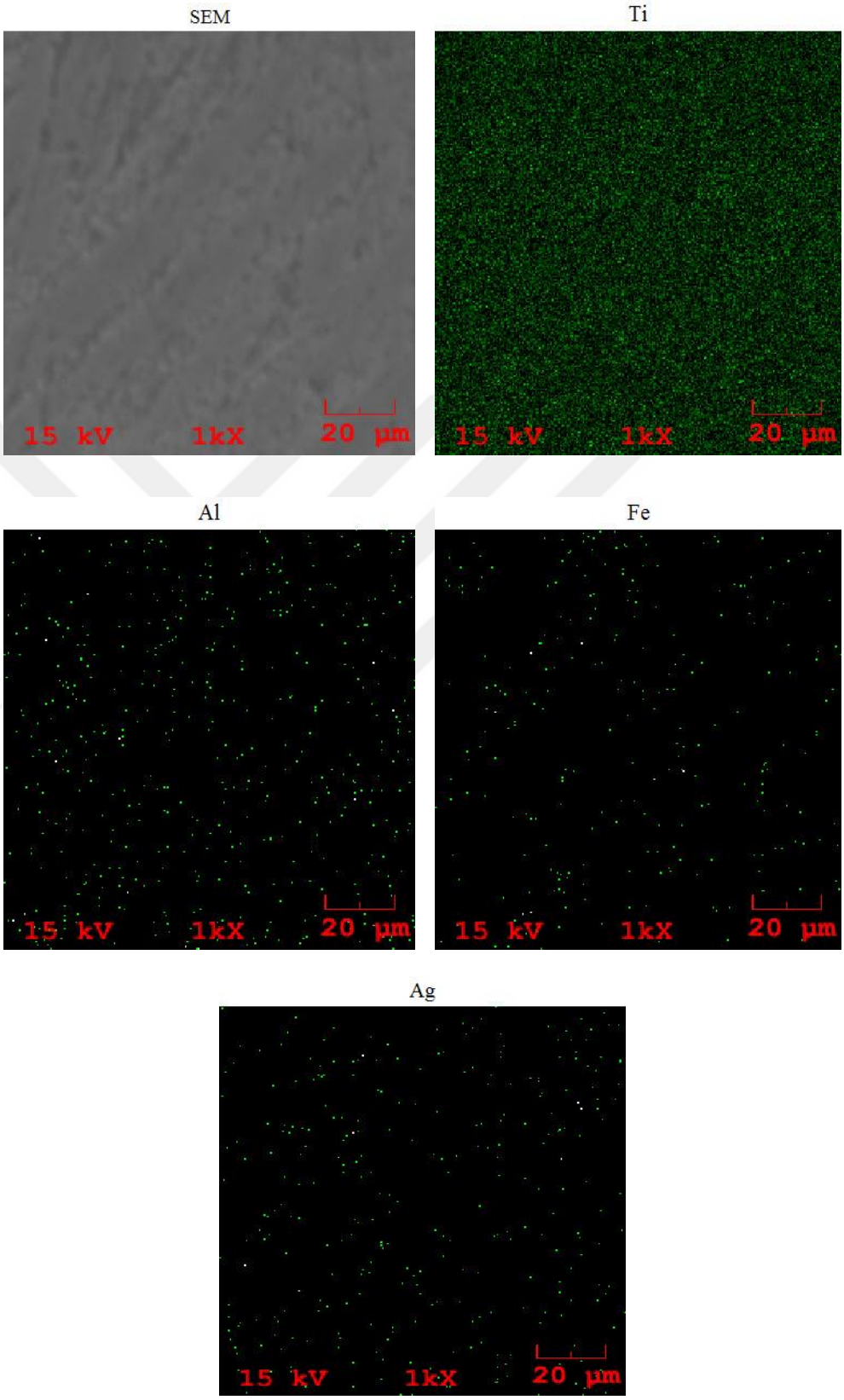
Şekil 6.7. Ti-5Al-2,5Fe alaşımının (a) 500X , (b) 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü ve (c) 2000X büyütmedeki SEM görüntüsü ve EDX analizi

Ti-5Al-2,5Fe+5Ag alaşımından elde edilen elementel dağılım analizi Şekil 6.8'de görüldüğü gibidir. Elementel dağılımın homojen bir şekilde oluştuğu söylenebilir.



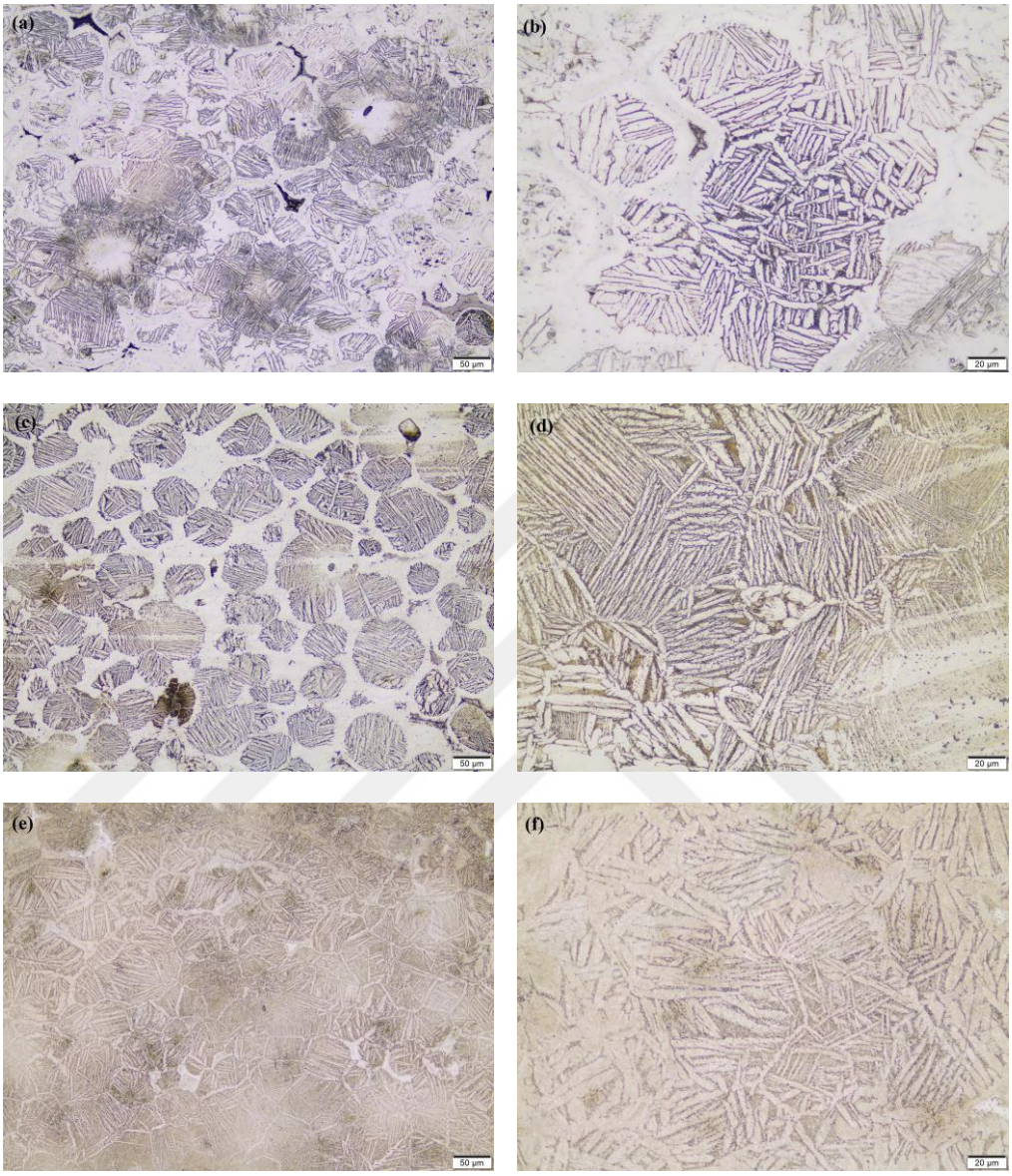
Şekil 6.8. Ti-5Al-2,5Fe+5Cu alaşımının elementel dağılım analizi

Ti-5Al-2,5Fe+5Ag alaşımından elde edilen elementel dağılım analizi Şekil 6.9'da görüldüğü gibidir. Elementel dağılımın homojen bir şekilde oluştuğu söylenebilir.



Şekil 6.9. Ti-5Al-2.5Fe+5Ag alaşımının elementel dağılım analizi

6.3.2. Optik Mikroskop

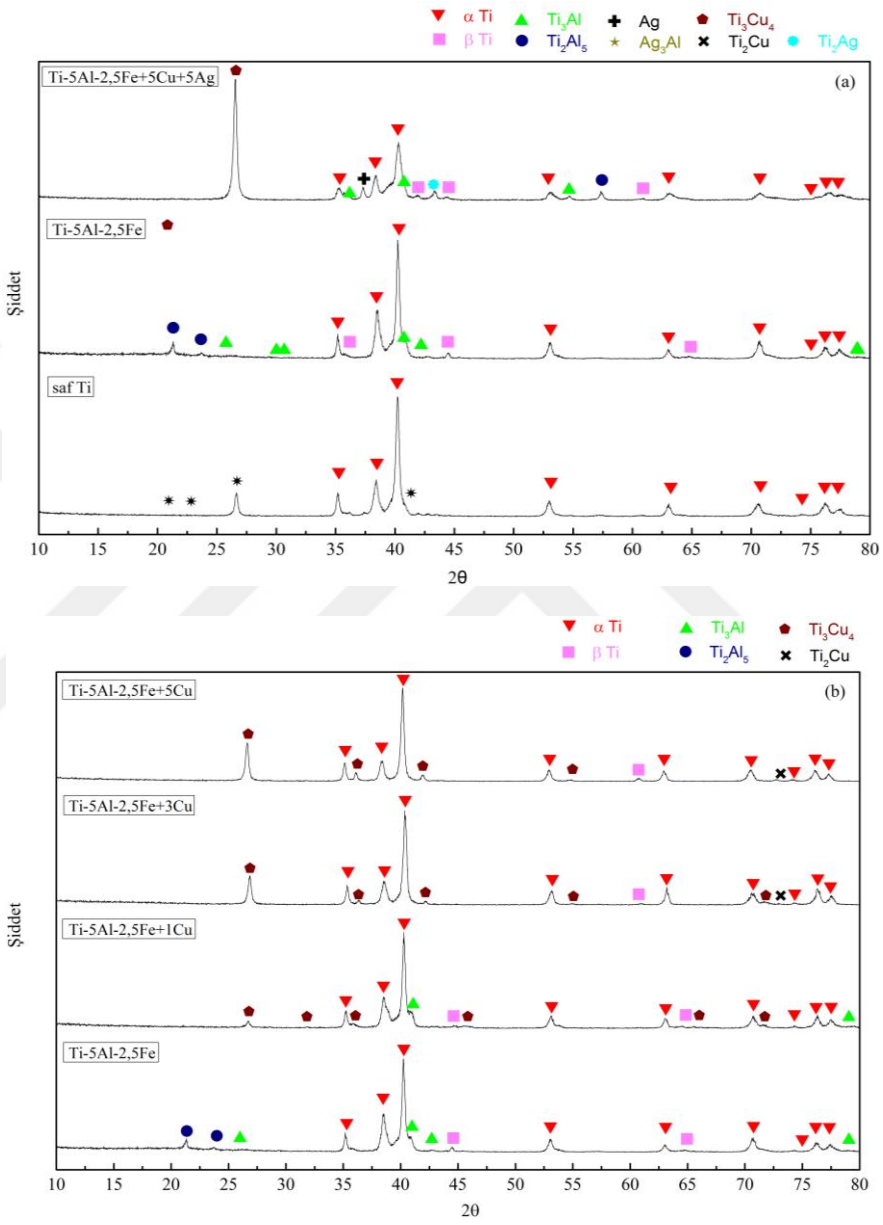


Şekil 6.10. Ti-5Al-2,5Fe alaşımının (a) 20X ve (b) 50X, Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag alaşımının (c) 20X ve (d) 50X, Ti-5Al-2,5Fe+5Ag alaşımının (e) 20X ve (f) 50X optik mikroskop görüntüleri

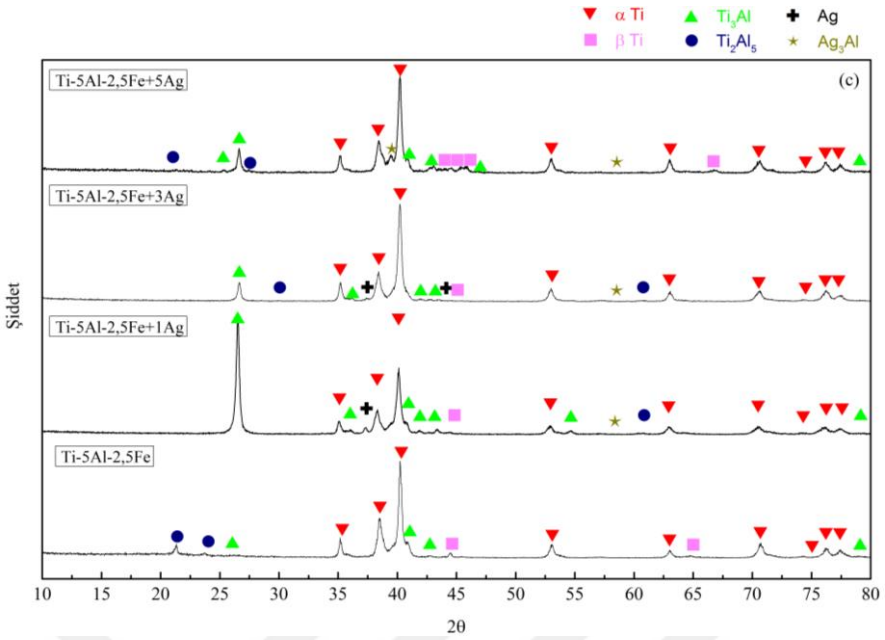
Şekil 6.10'da Ti-5Al-2,5Fe, Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag ve Ti-5Al-2,5Fe+5Ag alaşımlarının optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Tüm alaşımlarda α+β yapısının oluşturduğu Widmanstatten yapısı görülmektedir. Şekil 6.10 (c)'de α+β yapısın çevresinde oluşan açık renkli bölgenin artan Cu ve Ag miktarı ile yapıdaki diğer elementlerle oluşturduğu farklı fazlar nedeniyle oluşmuştur. Ti içerisinde çözünmeden kalan elementler tane sınırlarında birikerek yeni intermetalik fazlar

oluşturmaktadır. Şekil 6.10 (e-f)'de ise yapının çok daha homojen dağıldığı görülmektedir.

6.4. XRD Sonuçları



Şekil 6.11. XRD sonuçları (a) saf Ti ve Ti-5Al-2,5Fe, (b) Cu ilavesinin etkisi, (c) Ag ilavesinin etkisi



Şekil 6.11. (Devam) XRD sonuçları (a) saf Ti ve Ti-5Al-2,5Fe, (b) Cu ilavesinin etkisi, (c) Ag ilavesinin etkisi

Şekil 6.11 sinterlenmiş numunelerden elde edilen XRD sonuçlarını göstermektedir. Şekil 6.11 (a)'da saf Ti ile Ti-5Al-2,5Fe XRD sonuçları verilmiştir. Saf Ti XRD sonuçlarında, yapıda sadece α ve Ti_2O_3 piklerine rastlanmış iken, alaşım elementlerinin (Al, Fe) etkisiyle yapıda α ve β fazının ve intermetalik fazların oluştuğu görülmüştür (Ti_3Al, Ti_2Al_5). Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Cu ilavesinin etkisi şekil 6.11 (b)'de görülmektedir. Ti-5Al-2,5Fe alaşımı α, β ve intermetalik Ti-Al fazlarından oluşurken, yapıya Cu ilavesiyle birlikte Ti_2Al_5 pikinin kaybolup yerine önce Ti_3Cu_4, artan Cu miktarıyla da Ti_2Cu intermetalik bileşiklerin oluştuğu gözlenmiştir. Ren ve d. yaptıkları çalışmada Ti-6Al-4V içerisine 1, 3 ve 5 oranlarında (% ağırlıkça) Cu ilave etmişler, XRD sonuçlarında artan Cu miktarıyla Ti_2Cu'nun alaşım içersindeki dağılımının arttığını gösteren, pik şiddetinde artma olduğunu gözlemlemişlerdir [56]. Benzer bir durum Şekil 6.11 (c)'de de gözlenmiştir. % 1 Ag ilavesiyle Ti_2Al_5, 22 ve 24° deki pikler kaybolmuş, 62° de yeni bir Ti_2Al_5 pikinin oluştuğu gözlenmiştir. Artan Ag mitarı ile β fazının arttığı ve yapıda dönüşmeden kalan Ag piklerine rastlanmıştır. Xiao vd. yaptıkları çalışmada Ti-5Al-4Mo-4V alaşımına artan oranlarda Ag ilavesi yapmışlar ve artan Ag miktarıyla birlikte XRD sonuçlarında β fazını gösteren piklerin de arttığını gözlemlemişlerdir [64].

6.5. Biyolojik Test Sonuçları

6.5.1. Antibakteriyel etki sonuçları

Antibakteriyel test sonuçları Tablo 6.1'de görüldüğü gibidir. Cu ve Ag ilavesinin E. coli ve S. Aureus bakteri sayısında önemli değişiklikler oluşturduğu gözlenmiştir. Cu ilaveli alaşımlarda S. aureus koloni üremesi gözlenmezken, Ag ilaveli alaşımlarda ise E. coli ile yapılan deneyde, alaşım yüzeyinde koloni oluşumuna rastlanmamıştır. Cu ve Ag'nin birlikte ilave edildiği Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag alaşımında ise E. coli ile yapılan testlerde üreme görülmemiş, S. Aureus ile yapılan çalışmalarda ise koloni oluşumu gözlenmiştir. Zheng Ma vd. yaptığı çalışmada Ti-6Al-4V içerisine % 5 Cu ilave etmiş, ardından farklı sıcaklıklarda ısıl işlem ve yaşlandırmaya tabi tutarak, alaşımın S. Aureus ile antibakteriyel test uygulamışlardır. Elde ettikleri sonuçlarda saf Cu üzerinde hiç bakteri üremediği ve ısıl işleme tabi tutulan Ti-6Al-4V+5Cu alaşımının antibakteriyel özelliklerinin Cu'suz olana göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir [11]. Benzer bir sonuca çalışmamızda da rastlanmıştır. Ti-5Al-2,5Fe içerisine % 1, 3 ve 5 oranlarında katılan Cu ile numune yüzeyinde S. Aureus koloni oluşumu gözlenmemiştir. Ren vd. yaptıkları çalışmada, Ti-6Al-4V içerisine % 1, 3 ve 5 oranlarında Cu ilave etmiş ve antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre artan Cu miktarı ile koloni sayısında azalma olduğu gözlenmiştir [56]. Yapılan birçok çalışmada Ti içerisine Cu ve Ag ilavesinin antibakteriyel etkiyi arttırdığı gözlemlenmiştir [48, 58, 87].

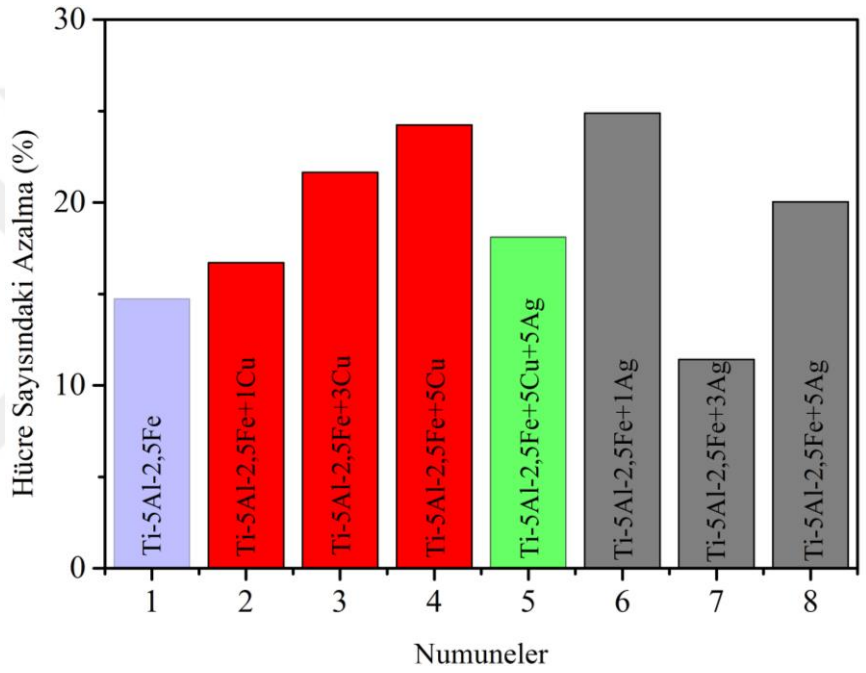
Tablo 6.1. E. Coli ve S. Aureus koloni sayılarındaki değişim

	Escherichia coli		Staphylococcus aureus	
Malzeme	Koloni Sayısı (20 µl)	Koloni Sayısı (CFU/ml)	Koloni Sayısı (20 µl)	Koloni Sayısı (CFU/ml)
Saf Ti	62	3100	7	350
Ti-5Al-2,5Fe	96	4800	1	50
Ti-5Al-2,5Fe+1Cu	117	5850	0	0
Ti-5Al-2,5Fe+3Cu	0	0	0	0
Ti-5Al-2,5Fe+5Cu	0	0	0	0

Tablo 6.1. (Devam) E. Coli ve S. Aureus koloni sayılarındaki değişim

Ti-5Al-2,5Fe+1Ag	0	0	0	0
Ti-5Al-2,5Fe+3Ag	0	0	2	100
Ti-5Al-2,5Fe+5Ag	0	0	2	100
Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag	0	0	3	150
Kontrol	76	3800	170	8.500

6.5.2. Sitotoksisite testi sonuçları



Şekil 6.12. Sitotoksite testi sonucu hücrelerde meydana gelen % azalma

Şekil 6.12'de alaşımların sitotoksisite test sonuçları gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre alaşımların hiçbirinde standartlarca belirlenen hücre canlılığındaki azalma % 30 değerini geçmemiştir [8]. Bunun anlamı test numunelerinin sitotoksik etki açısından standartlara uygun olduğudur. Numunelerin kendi aralarında farklı sitotoksik etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en az sitototoksik etki gösteren alaşım Ti-5Al-2,5Fe+3Ag iken en fazla sitotoksik etki gösteren alaşım Ti-5Al-2,5Fe+1Ag olmuştur. Ti-5Al-2,5Fe alaşımı Cu ilaveli alaşımlara göre daha az sitotoksik etki göstermiş ancak Tablo 6.1'deki sonuçlarla kıyaslandığında antibakteriyel özellik açısından Cu ilaveli alaşımlardan daha kötü antibakteriyel etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Ancak Cu ilaveli Ti-5Al-2,5Fe

alaşımları hem sitotoksisite açısından standartlara uygun olmaları hem de güçlü antibakteriyel özellikler göstermesi sebebiyle, biyouyumluluklarının Ti-5Al-2,5Fe alaşımına göre daha üstün olduğu düşünülmektedir [48].

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ti-5Al-2,5Fe alaşımına Cu ve Ag ilavesinin etkisiyle meydana gelen mekanik, antibakteriyel ve sitotoksik özellikler incelenmiştir. Artan oranda Cu ve Ag ilavesi alaşım yoğunluğunu % 2-8 arası arttırmıştır.

Sertlik sonuçlarında Cu ilaveli alaşımlarda sertlik değerinde önce bir düşüş, ardından yükseliş gözlenmiştir. Ag ilavesi ise alaşım sertliğini düşürmüştür. Elde edilen bu sonuçlar, XRD analizine göre yapıda oluşan veya kaybolan fazlar ve daha önce yapılmış benzer çalışmalarla kıyaslanarak yorumlanmıştır.

Eğme testi sonuçlarında Cu ve Ag'nin alaşımın sünekliğini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Cu ilavesinin eğme testi diyagramlarında, sertlik sonuçlarına benzer bir düşme ardından yükselme gözlenmiştir. Bu durum da XRD sonuçlarına göre açıklanmıştır. Eğme sonucu oluşan kırık yüzeylerin morfolojisi kırılma karakteristiği hakkında bilgi vermiştir.

Ti-5Al-2,5Fe alaşımında oluşan α+β yapısı, SEM analizinden elde edilen sonuçlarda gösterilmiştir. Elementel dağılım analiz sonuçlarına dağılımın homojen olduğu gözükmektedir. Bu sonuç mekanik alaşımlamanın yeterli olduğunu göstermektedir.

Dağlanmış numunelerden alınan optik mikroskop görüntülerinde Cu ve Ag alaşımlarının birlikte ilave edildiği Ti-5Al-2,5Fe-5Cu-5Ag alaşımında α+β yapısı çevresinde kalın bir intermetalik tabakasının oluştuğu gözlenmiştir.

XRD sonuçları, sertlik ve eğme testi sonuçlarının yorumlanmasında büyük bir fayda sağlamıştır. Yapıda oluşan fazların tayininin, mekanik özelliklerde oluşacak değişimin yorumlanmasında kullanılmıştır.

Antibakteriyel özellik testleri sonucunda, S. aureus koloni oluşumu Cu ilaveli numunelerde gözlenmezken Ag ilaveli numunelerde ise E. coli bakterilerinde üreme gözlenmemiştir.

Sitotoksisite testlerinden elde edilen sonuçlara göre tüm numunelerde hücre sayısındaki azalma % 30'u geçmemiştir, yani standartlara göre numuneler sitotoksik değildir. Numunelerin kendi aralarında sitotoksisite değerli değişmektedir. Cu ilaveli numunelerde artan Cu miktarıyla hücre sayısındaki azalmanın arttığı görülmüştür. Ag ilaveli numunelerde ise azalma ardından artma gözlenmiştir. Sitotoksik özelliği en düşük olan numunenin Ti-5Al-2,5Fe+5Cu+5Ag ve en yüksek olan alaşımın Ti-5Al-2,5Fe+1Ag olduğu tespit edilmiştir.

Çalışma sonunda, Cu ve Ag ilavesi ile Ti-5Al-2,5Fe alaşımının antibakteriyel ve sitotoksik özelliklerinin mekanik özellikler ile birlikte önemli derecede geliştiği görülmüştür. İnsan vücudu korozif bir ortamdır. Bu sebeple biyomalzeme olarak kullanılacak olan malzemenin korozyon testleri yapılması gereklidir. Ti alaşımlarında en önemli konulardan biri korozif özelliklerdir. Çalışmanın devamında tüm bu yapılan testlere korozyon testlerinin de dahil edilmesinin yararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Bauer S., Schmuki P., Mark K., Park J., Engineering biocompatible implant surfaces Part I: Materials and surfaces, *Progress in Materials Science*, 2013, **58**(3), 261-326.

[2] Pasinli A., Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2004, **4**, 25-34.

[3] Geetha M., Singh A. K., Asokamani R., Gogia A. K., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science*, 2009, **54**(3), 397-425.

[4] Bordji K., Jouzeau J. Y., Mainard D., Payan E., Netter P., Rie K. T., Stucky T., Hage-Ali M., Cytocompabilty of Ti-6Al-4V and Ti-5Al-2.5Fe alloys according to three surface treatments, using human fibroblast and osteoblast, *Biomaterials*, 1996, **17**, 929-940.

[5] Oshida Y., Biological Reaction, Editors: Oshida Y., *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*, 1st ed., Elsevier, Oxford, 127-148, 2010.

[6] Tuncer S., Demirci M., Dental materyallerde biyouyumluluk değerlendirmeleri, *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 2011, **21**(2), 141-149.

[7] ISO 10993-5, Biological evaluation of medical devices-Tests for in vitro cytotoxicity-Part 5, *International Organization for Standardization*, Geneva, 2009.

[8] Uzun İ. H., Bayındır F., Dental materyallerin biyouyumluluk test yöntemleri, *Gazi Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 2011, **28**(2), 115-122.

[9] Wen M., Wen C., Hodgson P., Li Y., Fabrication of Ti–Nb–Ag alloy via powder metallurgy for biomedical applications, *Materials and Desing*, 2014, **56**, 629-634.

[10] Wang S., Ma Z., Liao Z., Song J., Yang K., Liu W., Study on improved tribological properties by alloying copper to CP-Ti and Ti-6Al-4V alloy, *Materials Science and Engineering*, 2015, **57**, 123-132.

[11] Ma Z., Ren L., Liu R., Yang K., Zhang Y., Liao Z., Liu W., Qi M., Misra R. D. K., Effect of heat treatment on cu distribution, antibacterial performance and cytotoxicity of Ti-6Al-4V-5Cu alloy, *Journal of Materials Science and Technology*, 2015, **31**(1), 723-732.

[12] http://www.klimik.org.tr/wp-content/uploads/2012/02/128201112107-49.pdf (Ziyaret tarihi: 10 Kasım 2016).

[13] Jorgensen J. H., Ferraro M. J., Antimicrobial susceptibility testing: a review of general principles and contemporary practices, *Clinical Infectious Disease*, 2009,**49**(11), 1749-1755.

[14] Breme J., Eisenbarth E., Biehl V., Titanium and its alloys for medical applications, Editors: Leyens C., Peters M., *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*, 3rd ed., WILEY-VCH, Weinheim, 423-451, 2003.

[15] Nouri A., Hodgson P., Wen C., Biomimetic porous titanium scaffolds for orthopedic and dental applications, *In Biomimetics Learning From Nature*, DOI: 10.5772/8787.

[16] Navarro M., Michiardi A., Castano O., Planell J. A., Biomaterials in orthopaedics, *Journal of the Royal Society Interface*, 2008, **5**, 1137-1158.

[17] Wojcieszak D., Kaczmarek D., Antosiak A., Mazur M., Rybak Z., Rusak A., Osekowska M., Poniedzialek A., Gamian A. , Szponar B., Influence of Cu–Ti thin film surface properties on antimicrobial activity and viability of living cells, *Materials Science and Engineering*, 2015, **56**, 48-56.

[18] Yalçın B., Toz Metalurjisi Yöntemiyle İmal Edilen Titanyum Alaşımı İmplantların Temel Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2007, 200076.

[19] http://www.prweb.com/releases/2007/03/prweb511748.htm (Ziyaret tarihi: 2 Aralık 2016).

[20] https://www.polymersolutions.com/blog/polymer-for-tissue-regeneration/ (Ziyaret tarihi: 2 Aralık 2016).

[21] Niinomi M., Narushima T., Nakai M., *Advances in Metallic Biomaterials. Tissues, Materials and Biological Reactions*, 1st ed., Springer, Heidelberg, 157-178, 2015.

[22] Nomura N., Zirconium alloys for orthopedic applications, Editors: Niinomi M., Narushima T., Nakai M., *Advances in Metallic Biomaterials. Tissues, Materials and Biological Reactions*, 1st ed., Springer, Heidelberg, 215-221, 2015.

[23] Patil N., Goodman S. B., The use of porous tantalum for reconstructing bone loss in orthopedic surgery, Editors: Niinomi M., Narushima T., Nakai M., *Advances in Metallic Biomaterials. Tissues, Materials and Biological Reactions*, 1st ed., Springer, Heidelberg, 223-243, 2015.

[24] Lütjering G., Williams J. C., *Titanium*, 2nd ed, Springer, Berlin, 2003.

[25] Peters M., Hamptenmacher J., Kumpfert J., Leyens P., Structure and properties of titanium and titanium alloys, Editors: Leyens C., Peters M., *Titanium and Titanium Alloys*, 3rd ed., WILEY-VCH, Weinheim, 1-36, 2003.

[26] Sha W., Malinov S., *Titanium alloys: modelling of microstructure, properties and applications*, 1st ed., CRC Press, Washington, 2009.

[27] Froes F. H., *Titanium, Phsyical Metallurgy Processing and Applications*, 1st ed., ASM International, Ohio, 2015.

[28] Sibum H., Titanium and Titanium Alloys – From Raw Material to Semi-finished Products, Editors: Leyens C., Peters M., *Titanium and Titanium Alloys*, 3rd ed., WILEY-VCH, Weinheim, 231-244, 2003.

[29] Çelik Ş., Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Üretilen Titanyum Bazlı Kompozit Malzemelerin Öğütülebilirliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 2004, 150945.

[30] Broumas A. P., Degnan N. M., Meier M. L., Oxygen Diffusion Into Titanium, *NASA Conference Publication*, 2003, 457-468.

[31] Özyürek D., Tekeli S., Wear properties of titanium and Ti6Al4V titanium alloy by mechanical milling, *High Temperature Materials and Processes*, 2011, **30**, 175-180.

[32] Rocha S. S., Adabo G. L., Henriques G. E. P., Nobilo M. A. A., Vickers hardness of cast commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy submitted to heat treatments, *Brazilian Dental Journal*, 2006, **17**(2), 126-129.

[33] Rocha S. S., Adabo G. L., Vaz L. G., Henriques G. E. P., Effect of thermal treatments on tensile strength of commercially cast pure titanium and Ti-6Al-4V alloys, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2005, **16**, 759-766.

[34] Akdaş Y. F., Termal Oksidasyon yöntemi ile Cp-Ti ve Ti6Al4V alaşımının yüzey modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 172142.

[35] Motyka M., Kubiak K., Sieniawski J., Ziaja W., Hot Plasticity of alpha beta alloys, Editors: Amin N., *Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications*, 1st ed., InTech, Rijeka, 87-116, 2012.

[36] Akyol S., Ti6Al4V Titanyum alaşımının işlenebilirliğinin ısıl işlem yardımıyla arttırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 223609.

[37] Pederson R., Microstructure and Phase Transformation of Ti-6Al-4V, Licentiate Thesis, Doctoral Dissertation, Lulea University of Technology, 2002.

[38] Sıcakyüz Ö., Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Anodik Oksidasyon Davranışı ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 252461.

[39] Han C. M., Kim H. E., Kim Y. S., Han S. K., Enhanced biocompatibility of Co-Cr implant material by Ti coating and micro- arc oxidation. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2009, **90**(1), 165-170.

[40] Yalçın B., Varol R., Sinterlenmiş Titanyum Alaşımlarının Aşınma Performansı ve Bazı Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2009, **24**(1), 63-72.

[41] Oshida Y., Materials Classification, Editors: Oshida Y., *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*, 1st ed., Elsevier, Oxford, 127-148, 2010.

[42] Acar A., Döküm Yoluyla Elde Edilen Titanyuma Farklı Yüzey İşlemleri Uygulandıktan Sonra 3 Tip Titanyum Porseleni ile Bağlantısının Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2005, 163269.

[43] Padgett D. E., Windsor R. E., Understanding Implants in Knee and Hip Replacement, *Titanium Today: Medical Edition*, 2016, **12**(3), 11-18.

[44] Bolzoni L., Ruiz-Navas E. M., Neubauer E., Gordo E., Mechanical properties and microstructural evolution of vacuum hot-pressed titanium and Ti–6Al–7Nb alloy, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2012, **9**, 91-99.

[45] Siqueira R. P., Sandim H. R. Z. Hayama A. O. F., Henriques V. A. R., Microstructural evolution during sintering of the blended elemental Ti–5Al–2.5Fe alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **476**, 130-137.

[46] Subaşı M., Karataş Ç., Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme, *Politeknik Dergisi*, 2012, **15**(2), 87-103.

[47] Fuji H., Takahashi K., Development of High Performance Ti-Fe-Al Alloy Series, *Nippon Steel Technical Report*, 2002, **85**, 113-117.

[48] Zhang E., Li F., Wang H., Liu J., Wang C., Li M., Yang K., A new antibacterial titanium–copper sintered alloy: Preparation and antibacterial property, *Materials Science and Engineering*, 2013, **33**, 4280-4287.

[49] Liu J., Zhang X., Wang H., Li F., Li M., Yang K., Zhang E., The antibacterial properties and biocompatibility of a Ti–Cu sintered alloy for biomedical application, *Biomedical Materials*, 2014, **9**(2), 1-11.

[50] Ren L., Yang K., Guo L., Chai H., Preliminary study of anti-infective function of a copper-bearing stainless steel, *Materials Science and Engineering*, 2012, **32**, 1204-1209.

[51] Shirai T., Tsuchiya H., Shimizu T., Ohtani K., Zen Y., Tomita K., Prevention of Pin Tract İnfection with Titanium-Copper Alloys, *Journal of Biomedical Materials Research-Applied Biomaterials*, 2009, **91**(1), 373-380.

[52] Kikuchi M., Takada Y., Kiyosue S., Yoda M., Woldu M., Cai Z., Okuno O., Okabe T., Mechanical Properties and Microstructure of Cast Ti-Cu Alloys, *Dental Materials*, 2003, **19**, 174-181.

[53] Luangvaranunt T., Pripanapong P., Pin-On-Disc Wear of Precipitation Hardened Titanium Copper Alloys Fabricated by Powder Metallurgy, *Materials Transactions*, 2012, **53**, 518-523.

[54] Zhang E., Zheng L., Liu J., Liu C., Influence of Cu content on the cell biocompatibility of Ti–Cu sintered alloys, *Materials Science and Engineering*, 2015, **46**, 148-157.

[55] Liu R., Mamarzadeh K., Chang B., Zhang Y., Ma Z., Allaker R. P., Ren L., Yang K., Antibacterial effect of copperbearing titanium alloy (Ti-Cu) against Streptococcus mutans and Porphyromonas gingivalis, *Scientific Reports*, DOI: 10.1038/srep29985.

[56] Ren L., Ma Z., Li M., Zhang Y., Liu W., Liao Z., Yang K., Antibacterial Properties of Ti-6Al-4V-xCu Alloys, *Journal of Materials and Science and Technology*, 2014, **30**(7), 699-705.

[57] Kikuchi M., Takahashi M., Okuno O., Elastic moduli of cast Ti–Au, Ti–Ag, and Ti–Cu alloys, *Dental Materials*, 2006, **22**, 641-646.

[58] Chen M., Zhang E., Zhang L., Microstructure, mechanical properties, bio corrosion properties and antibacterial properties of Ti–Ag sintered alloys, *Materials Science and Engineering*, 2016, **62**, 350-360.

[59] Li B., Liu X., Meng F., Chang J., Ding C., Preparation and antibacterial properties of plasma sprayed nano-titania/silver coatings, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **118**, 99-104.

[60] Chen M., Zhang E., Zhang L., Microstructure, mechanical properties, bio corrosion properties and antibacterial properties of Ti–Ag sintered alloys, *Materials Science and Engineering*, 2016, **62**, 350-360.

[61] Zhang B. B., Zheng Y. F., Liu Y., Effect of Ag on the corrosion behavior of Ti–Ag alloys in artificial saliva solutions, *Dental Materials*, 2009, **25**, 672-677.

[62] Shim H. M., Oh K .T., Woo J. Y., Hwang C. J., Kim K. N., Corrosion Resistance of Titanium–Silver Alloys in an Artificial Saliva Containing

Fluoride Ions, *Journal of Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2005, **73**(2), 252-259.

[63] Zhang B. B., Wang B. L., Zheng Y. F., Corrosion behavior of Ti–5Ag alloy with and without thermal oxidation in artificial saliva solution, *Dental Materials*, 2011, **27**, 214-220.

[64] Xiao D. H., Yuan T. C., Ou X. Q., He Y. H., Microstructure and mechanical properties of powder metallurgy Ti-Al-Mo-V-Ag alloy, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, **21**, 1269-1276.

[65] http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1794 (Ziyaret tarihi: 5 Kasım 2016).

[66] http://www.drtolgaakkaya.com/blog_detay.php?bid=2 (Ziyaret tarihi: 5 Kasım 2016)

[67] Manivasagam G., Dhinasekaran D., Rajamanickam A., Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention-A Review, *Recent Patents on Corrosion Science*, 2010, **2**, 40-54.

[68] http://googletechhome.blogspot.com.tr/2014/09/top-10-latest-healthcare innovations.html (Ziyaret tarihi: 6 Kasım 2016)

[69] Murr L. E., Quinones S. A., Gaytan S. M., Lopez M. L., Rodela A., Martinez E. Y., Hernandez D. H., Martinez E., Medina F., Wicker R. B., Microstructure and mechanical behavior of Ti–6Al–4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications, *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2009, **2**, 20-32.

[70] Bolzoni L., Ruiz-Navas E. M., Gordo E., Feasibility study of the production of biomedical Ti–6Al–4V alloy by powder metallurgy, *Materials Science and Engineering*, 2015, **49**, 400-407.

[71] Yamanoğlu R., German R. M., Karagoz Ş., Bradbury W. L., Zeren M., Li W., Olevsky E. A., Microstructural investigation of as cast and PREP atomised Ti–6Al–4V alloy, *Powder Metallurgy*, 2011, **54**(5), 604-607.

[72] Park J., Jeong G., Kang S., Lee S. J., Choi H., Fabrication of Fe-Cr-Mo powder metallurgy steel via a mechanical-alloying process, *Metals and Materials International*, 2015, **21**(6), 1031-1037.

[73] Sanderow H. I., Powder Metallurgy Methods and Design, Editors: Lee P. W., Trudel Y., Iacocca R., German R. M., Ferguson B. L., Eisen W., Moyer K., Madan D., Sanderow H., *ASM Handbook*, 9th ed., ASM International, Ohio, 9-15, 1998.

[74] Yurtsever Ö., Ni-Ti Sistemindeki Farklı Bileşimlerin Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Toz Halde Sentezi ve Sinter Sonrası Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014, 384897.

[75] Söyler A. U. Mekanik Alaşımlama Yöntemleri ile Üretilmiş Al-Fe Tabanlı SiC ve Y_2O_3 Pekiştiricili Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, 223111.

[76] Bolzoni L., Ruiz-Navas E. M., Neubauer E., Gordo E., Inductive hot-pressing of titanium and titanium alloy powders, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **131**, 672-679.

[77] Bolzoni L., Ruiz-Navas E. M., Gordo E., Processing of Elemental Titanium by Powder Metallurgy Techniques, *Materials Science Forum*, 2013, **765**, 383-387.

[78] Yamanoğlu R., Production and characterization of Al-xNi in situ composites using hot pressing, *Journal of Mining and Metallurgy Section B: Metallurgy*, 2014, **50**, 45-52.

[79] Yamanoğlu R., In Situ Aluminum Alloy Coating on Magnesium by Hot Pressing, *Acta Metallutgica Sinica (English Letters)*, 2015, **28**(8), 1059-1064.

[80] Suryanarayana C., Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 2001, **46**, 1-184.

[81] Eskandarany M. S., *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*, 1st ed., Noyes Publıcations, New York, 2001.

[82] http://www.attritor.in/attritor_working.html (Ziyaret tarihi: 18 Kasım 2016).

[83] http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/cs/c3cs35468g (Ziyaret tarihi: 18 Kasım 2016).

[84] Koike M., Lockwood P. E., Wataha J. C., Okabe T., Initial cytotoxicity of novel titanium alloys, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2007, **83**(2), 327-331.

[85] Li B. Q., Yan F., Lu X., Effect of microstructure on the tensile property of porous Ti produced by powder metallurgy technique, *Materials Science and Engineering*, 2012, **534**, 43-52.

[86] Takahashi M., Kikuchi M., Takada Y., Mechanical properties of dental Ti-Ag alloys with 22.5, 25, 27.5 and 30 mass % Ag, *Dental Materials Journal*, 2015, **34**(4), 503-507.

[87] Tavoosi M., Karimzadeh F., Enayati M. H., Kim H. S., Consolidation of Amorphous Al80Fe10Ti5Ni5 Powders by Hot Pressing, *Journal of Nanomaterials*, DOI:10.1155/2012/814915.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] Yamanoğlu R., **Efendi E.**, Enhanced surface properties of iron by in situ hard nickel coating, *Materials Testing*, 2016, **58**(2), 151-154.

[2] Yamanoğlu R., **Efendi E.**, Nickel coating on alumum by hot pressing, *World PM-2016 Congress and Exhibition*, Hamburg, Germany, 9-13 October 2016.

[3] Yamanoğlu R., **Efendi E.**, Ti5Al2,5Fe alaşımının sıcak pres ile sinterlenmesi, *Metal Dünyası Dergisi*, 2016, **279**, 109-112.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında yılında Ardino'da (Bulgaristan) doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ardino'da, lise öğrenimini Bursa'da tamamladı. 2009 yılında girdiği Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Öğretmenliği Bölümü'nden 2013 yılında Teknik Öğretmen olarak mezun oldu. 2014 yılında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2015 yılı Ekim ayından 2016 yılı Haziran ayına kadar 2015/42 nolu BAP projesinde bursiyer olarak çalıştı. 2017 Ocak ayında Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.