KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN Ti-HA BİYOKOMPOZİT KAPLAMANIN BİYOMEDİKAL ALANDA KULLANILAN TİTANYUM ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

HASAN İSMAİL YAVUZ

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN Ti-HA BİYOKOMPOZİT KAPLAMANIN BİYOMEDİKAL ALANDA KULLANILAN TİTANYUM ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

HASAN İSMAİL YAVUZ

Doç. Dr. Rıdvan YAMANOĞLU
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

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

Prof. Dr. Kenan YILDIZ
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 03.01.2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmasında,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı, beyan ederim.

[ ] Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

[X] Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler **Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi** tarafından **FYL-2021-2473** no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Hasan İsmail Yavuz

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.
Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.
Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan ***"Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"*** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐	Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyettarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
☐	Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılmasımezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
X	Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Hasan İsmail Yavuz

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde insanoğlu her yıl önceki 200.000 yıl boyunca üretilmiş bilgilerin tamamından fazlasını üretmektedir. Gelişen teknolojini sonucunda insanların iletişim kurmasının kolaylaşması ve her alanda yapılan araştırma sayısının inanılmaz artış göstermesinin bir sonucu olarak beklentilerimiz değişkenlik göstermektedir. Malzeme bilimi yaşanan teknolojik ilerlemelerin altında yatan ana unsur olarak karşımıza çıkmaktadır. Mühendislik biliminden tıp bilimine kadar birçok alanda malzeme bilimi ortak payda olmaktadır. Malzeme biliminin uygulama alanları arasında sağlık sektörü insanı odak noktası haline getirerek hayat kalitesini arttırmayı amaçlamaktadır.

Biyomalzemeler geçmişe kıyasla çok daha fazla insanın hayatını etkilemektedir. Biyomalzemeler aracılığıyla milyonlarca insanın hayat standardı iyileşmektedir. Malzeme grupları arasında metaller, toplam biyomalzeme üretiminin %70-80'ini oluşturmaktadır. Çok çeşitli metallerin insan vücudunda kullanımı için araştırmalar devam etse de titanyum esaslı malzemeler sağlık alanında kendisini birçok kez ispatlamıştır. Saf Ti ve Ti alaşımları sergiledikleri üstün mekanik mukavemet, biyouyumluluk ve yüksek korozyon direnci gibi özellikleriyle metalik biyomalzemeler arasında ön plana çıkmaktadır.

Titanyum esaslı malzemelerin belirtilen avantajlarına rağmen biyoinert yapıda olması bu malzemelerin kemik ile etkileşimini sınırlandırmaktadır. Bu sorunu ortadan kaldırmak amacıyla tez çalışması kapsamında Ti alaşımlarının yüzey özelliklerinin değiştirilmesi üzerine odaklanılmıştır. Biyoaktif yapıda olan hidroksiapatit implant malzemesinin osseointegrasyon kabiliyetini arttırmak amacıyla kullanılmıştır. Bu bağlamda, Ti6Al4V alaşımı üzerine toz metalurjik yöntemler ile Ti-HA kompoziti kaplanmıştır. Bu çalışmanın özellikle 3. nesil biyomalzemelerin araştırma sürecine katkı sunacağı düşünülmektedir.

Çalışmalarımda tüm bilgi birikimi ve tecrübelerini en ince detayına kadar büyük bir özveri ile paylaşan, bu uzun yolculukta beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, akademik gelişimimde en büyük pay sahibi saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Rıdvan YAMANOĞLU'na yol göstericiliği ve motive edici yaklaşımı için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın gerçekleşmesinde sağladığı maddi destekleri (Proje No: FYL-2021-2473) için Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Elektrokimyasal çalışmalarımda yardım, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Öğr. Gör. Dr. Serap GÜMÜŞ'e destekleri için çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın bir bölümü Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Antibakteriyel özelliklerin belirlenmesi aşamasında destek veren Sayın Prof. Dr. Fetiye Kolaylı ve Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin UZUNER'e gösterdiği sabır, özveri ve paylaştığı tecrübeleri sebebiyle teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel çalışmalarına katkıda bulunan ve gece gündüz demeden yardımlarını eksik etmeyen değerli çalışma arkadaşım Onur MURATAL'a ve manevi desteklerini her zaman hissettiren Burak BARUTÇUOĞLU'na teşekkür ederim.

Ve her şeyden öte, hayatım boyunca her an yanımda olan ve bana güç veren annem, babam ve kardeşime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ocak 2022 Hasan İsmail YAVUZ

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER v
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
TABLOLAR DİZİNİ x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xi
ÖZET xiv
ABSTRACT xv
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1. Biyomalzemelerin Tarihsel Gelişimi 3
2.2. Biyomalzemelerin Dünyadaki Pazar Payı ve Market Analizi 4
2.3. Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler 5
2.3.1. Biyouyumluluk 6
2.3.2. Biyoaktivite/Biyoişlevsellik 8
2.3.3. Antibakteriyel Etki 9
2.3.4. Mekanik Gereksinimler 9
2.3.5. Korozyon Direnci 12
2.3.6. Aşınma Direnci 13
2.3.7. İmplant Optimizasyonu 14
2.4. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması 15
2.4.1. Metalik Biyomalzemeler 17
2.4.2. Seramik Biyomalzemeler 19
2.4.3. Polimerik Biyomalzemeler 21
2.4.4. Kompozit Biyomalzemeler 22
3. TİTANYUM VE ALAŞIMLARI 23
3.1. Titanyumun Tarihçesi 23
3.2. Titanyumun Temel Özellikleri 24
3.3. Alaşım Elementlerinin Titanyumun Özelliklerine Etkisi 26
3.4. Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması 28
3.4.1. α alaşımları 28
3.4.2. β alaşımları 29
3.4.3. α+β alaşımları 31
3.5. Titanyum Esaslı Malzemelerin Kullanım Alanları 32
3.6. Saf Ti ve Ti Alaşımlarının Biyomedikal Uygulamaları 33
4. BİYOAKTİF SERAMİKLER 36
5. BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN HİDROKSİAPATİT KAPLAMA TEKNİKLERİ 43
6. TOZ METALURJİSİ İLE BİYOKOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ 47
6.1. Toz Metalurjisi 47
6.2. Toz Özelliklerinin Nihai Ürüne Olan Etkisi 48
6.3. Toz Karıştırma Yöntemleri 49
6.4. Sinterleme Mekanizması 49
6.4.1. Geleneksel Sinterleme 52
6.4.2. Basınç Destekli Sinterleme 53

6.5. Toz Metalurjisi ile Biyomalzeme Üretimi 54
6.6. Toz Metalurjisi ve Titanyum İlişkisi 55
6.7. Ti-HA biyokompozitinin toz metalürjisi ile üretimi ve kaplanabilirliğinin incelenmesi 57
7. MALZEME VE YÖNTEM 59
7.1. Toz Karakterizasyonu 59
7.2. Titanyum-Hidroksiapatit Biyokompozit Kaplamanın Hazırlanması 59
7.3. Tozların Karıştırma İşlemi 60
7.4. Sıcak Pres ile Numunelerin Üretimi 61
7.5. Yoğunluk Ölçümü 63
7.6. Numunelerin Metalografik İşlemler ile Hazırlanması 63
7.7. Mekanik Testler 64
7.7.1. Sertlik Testi 64
7.7.2. Üç Nokta Eğme Testi 65
7.7.3. Kuru Sürtünme Aşınma Testi 65
7.7.4. Simule Edilmiş Vücut Sıvısı İçerisinde Aşınma Testi 66
7.8. Mikroyapısal Karakterizasyon 67
7.8.1. Optik Mikroskop İncelemeleri 67
7.8.2. SEM ve EDX Analizi 67
7.9. XRD Analizi 68
7.10. Antibakteriyel Analiz 69
7.11. Elektrokimyasal Deneyler 72
8. BULGULAR VE TARTIŞMA 75
8.1. Yoğunluk Sonuçları 75
8.2. XRD Sonuçları 77
8.3. Mikroyapısal Karakterizasyon 78
8.3.1. Optik Mikroskop ile İnceleme 78
8.3.2. SEM ve EDX 81
8.4. Mekanik Testler 85
8.4.1. Sertlik testi sonuçları 85
8.4.2. Üç nokta eğme testi sonuçları 87
8.4.3. Kuru sürtünme aşınma testi sonuçları 89
8.4.4. Simule edilmiş vücut sıvısı içerisinde aşınma testi sonuçları 94
8.5. Antibakteriyel Analiz Sonuçları 99
8.6. Elektrokimyasal Deney Sonuçları 103
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 108
KAYNAKÇA 112
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 126
ÖZGEÇMİŞ 127

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Biyomedikal alanda yapılan araştırmaların yıllara göre değişimi ve titanyumun biyomalzemeler içerisindeki yeri 4
Şekil 2.2. Biyouyumluluğun şematik gösterimi 6
Şekil 2.3. Metalik implant üretiminde kullanılan element ve alaşımların biyouyumluluk ve polarizasyon direnci ilişkisi 7
Şekil 2.4. Biyoaktif özellik gösteren malzemeler 8
Şekil 2.5. Malzeme gruplarına göre elastisite modülü aralıkları 10
Şekil 2.6. Metalik biyomalzemeler ve kemik dokunun elastisite modülü değerleri 10
Şekil 2.7. Gerilme kalkanı mekanizmasının şematik gösterimi 11
Şekil 2.8. Korozyon sonucu oluşabilecek durumların şematik gösterimi 12
Şekil 2.9. a) Kalça implantının aşınmaya uğramasıyla aşınma kalıntılarının oluşumu b) Kalça implantının bileşenleri 13
Şekil 2.10. Biyomalzemelerin temel bilimlerden klinik uygulamalara doğru giden süreci 14
Şekil 2.11. Ürün performansını etkileyen optimizasyon parametreleri 15
Şekil 2.12. Biyomedikal ürünler ve implant malzemelerinin vücut içerisinde kullanıldığı bölgelerin şematik gösterimi 16
Şekil 2.13. Tıbbi uygulamalar için ticari biyoseramik örnekleri 20
Şekil 3.1. Titanyumun tarihsel gelişimi 23
Şekil 3.2. Titanyum elementinin kimyasal özellikleri 24
Şekil 3.3. 5 yılda bir titanyum esaslı malzemeler ile ilgili yayınlanmış makalelerin toplam sayısı 26
Şekil 3.4. Allotropik yapısı gereği titanyumun sahip olduğu kristal kafes yapıları 27
Şekil 3.5. Titanyuma ilave edilen alaşım elementlerinin dönüşüm sıcaklığı üzerindeki etkisi 27
Şekil 3.6. Ti6Al4V alaşımına ait optik mikroskop görüntüleri; a) bimodal b) lamelar c) eş eksenli morfoloji 31
Şekil 3.7. Titanyum alaşımlarının karakteristik özellikleri ve tipik uygulama alanları 33
Şekil 3.8. Titanyum esaslı malzemelerin biyomedikal uygulama alanları; a) Kalça implantı, b) diş teli, c) kemik vidası, d) kalp kapakçığı 34
Şekil 3.9. Ti esaslı biyomalzemelerin biyouyumluluğunun arttırılması amacıyla uygulanan yaygın yöntemler 35
Şekil 4.1. Biyoseramik malzemelerin sınıflandırılması 36
Şekil 4.2. Biyoseramiklerin vücut içindeki uygulama alanları 38
Şekil 4.3. Kortikal kemiğin hiyerarşik yapısı 41
Şekil 6.1. Çeşitli üretim yöntemleri ile üretilmiş toz şekilleri 48
Şekil 6.2. Cu partikülleri arasında gerçekleşen boyun oluşumunun SEM görüntüleri 51
Şekil 6.3. Katı hal ve sıvı faz sinterlemesinin bölümleri 51
Şekil 6.4. Geleneksel toz metalurjisi işlem adımları 52
Şekil 6.5. Ti6Al4V alaşımı yorulma dayanımının tavlanmış karıştırılmış elementel toz kompaktı, ön alaşımlı toz kompaktı ve metalurjik ingot malzemesi ile karşılaştırılması 56

Şekil 6.6. Farklı sinterleme yöntemleri için Ti partikül boyutu gereksinimleri 57
Şekil 7.1. Tez çalışmasında kullanılan tozların SEM görüntüleri (a) Saf Ti, (b) Ti6Al4V ve (c) HA tozu 59
Şekil 7.2. Çalışma kapsamında üretilen numunelerin kimyasal kompozisyonu ve şematik gösterimi 60
Şekil 7.3. (a-b) 40cc cam kavanoz ve 5mm çaplı Zr bilya (c) MSE-TEC marka bilyalı değirmen 61
Şekil 7.4. a) Grafit kalıp şematik çizimi b) Grafit kalıp üstten görünümü c) Grafit kalıp karşıdan görünümü 62
Şekil 7.5. a) DIEX VS50 marka sıcak pres cihazı b) Sinterleme çevrimi 62
Şekil 7.6 AND GR-200 marka hassas terazi cihazı ve yoğunluk ölçüm kiti 63
Şekil 7.7. Metkon Microcut 150 marka hassas kesme cihazı 64
Şekil 7.8. Future Tech EV-700 marka Vickers sertlik cihazı 64
Şekil 7.9. INSTRON marka Universal 300LXJ model çekme cihazı ve üç nokta eğme aparatı 65
Şekil 7.10. a) Turkyus marka POD/HT/WT model aşınma cihazı, b) Aşınma deney düzeneği 66
Şekil 7.11. a) SBF içerisinde aşınma işleminin gerçekleştirildiği aşınma cihazı b) SBF'nin içerisine koyulduğu aşınma aparatı 66
Şekil 7.12. Olympus marka BX41M-LED model optik mikroskop 67
Şekil 7.13. JEOL marka JSM-6060 model taramalı elektron mikroskobu 68
Şekil 7.14. RigakuSA-HF3 marka XRD cihazı 68
Şekil 7.15. Sterilizasyon amacıyla uygulanan ultraviole ışın görüntüsü 69
Şekil 7.16. Spektrofotometre cihazı 70
Şekil 7.17. Antibakteriyel analiz çalışmaları a) vorteksleme, b) pipetaj c) numune üzerinden süspansiyon alım işlemi 71
Şekil 7.18. Besiyerlerin fotoğraflarının çekildiği görüntüleme cihazı 71
Şekil 7.19. AMETEK marka VersaSTAT 4 model potantiyostat 72
Şekil 7.20. Elektrokimyasal analiz kapsamında kullanılan deney ekipmanları 73
Şekil 7.21. a) 400 ml beher, b) Multimetre c) %0,9'luk NaCl çözeltisi 73
Şekil 7.22. Elektrokimyasal analiz deney düzeneği 74
Şekil 8.1. Üretilen numunelerin nihai ve relatif yoğunlukları 75
Şekil 8.2. Üretilen numunelerin XRD analizi sonuçları 78
Şekil 8.3. Ti64-Ti10HA numunesine ait parlatılmış konumda kesit görüntüsü 79
Şekil 8.4. Ti64-Ti10HA numunesine ait dağlanmış konumda optik mikroskop görüntüsü 80
Şekil 8.5. Tez kapsamında üretilen numunelerin dağlanmış konumda mikroyapı görüntüleri; a) Ti6Al4V b) Ti64-Ti c) Ti64-Ti2.5HA d) Ti64-Ti5HA e) Ti64-Ti7.5HA f) Ti64-Ti10HA 81
Şekil 8.6. Ti64-Ti10HA numunesine ait SEM görüntüleri; a) 250X b) 500X c) 1kX d) 2kX e) Ti6Al4V 1kX 82
Şekil 8.7. Üretilen numunelere ait SEM görüntüsü ve EDX analizi a) Ti64-Ti b) Ti6Al4V c) Ti64-Ti10HA 83
Şekil 8.8. Ti64-Ti numunesine ait SEM görüntüleri a) 100X b) 500X c) 1kX büyütme oranı 84
Şekil 8.9. Üretilen numunelere ait SEM görüntüleri; a) Ti6Al4V b) Ti64-Ti c) Ti64-Ti2.5HA d) Ti64-Ti5HA e) Ti64-Ti7.5HA f) Ti64-Ti10HA 84

Şekil 8.10. Ti64-Ti10HA numunesinin kaplama tabakası, arayüzey ve altlık malzemesinden ölçülen sertlik değerleri 85
Şekil 8.11. Üretilen numunelerin sertlik değerleri 86
Şekil 8.12. Eğme mukavemeti sonuçları 89
Şekil 8.13. Üretilen numunelerin aşınma oranları 90
Şekil 8.14. Aşınma yüzeyi SEM görüntüleri; a-b) Ti6Al4V c-d) Ti64-Ti10HA..... 91
Şekil 8.15. Aşınma sonrası Ti64-Ti7.5HA numunesine ait SEM görüntüleri ve EDX analizi 92
Şekil 8.16. Kuru sürtünme aşınma testinde elde edilen sürtünme katsayıları 93
Şekil 8.17. Aşınma izi genişliğinin makro ve mikro görüntüsü a) Ti6Al4V b) Ti64-Ti10HA..... 94
Şekil 8.18. SBF içinde uygulanan aşınma testi sonrasında elde edilen aşınma oranları 95
Şekil 8.19. Sıvı ortamda aşınma izi SEM görüntüleri; a-b) Ti6Al4V c-d) Ti64-Ti..... 96
Şekil 8.20. SBF içinde aşınan numunelerin aşınma izi SEM görüntüleri; a) Ti6Al4V b) Ti64-Ti c) Ti64-Ti2.5HA d) Ti64-Ti5HA e) Ti64-Ti7.5HA f) Ti64-Ti10HA..... 97
Şekil 8.21. SBF içerisinde uygulanan aşınma testinde elde edilen sürtünme katsayıları 99
Şekil 8.22. Ti64-Ti2.5HA numunesine ekim işlemi gerçekleştirilen E.coli'nin MHA besiyerinde 24 saat inkübasyonundan sonra oluşturduğu koloni görüntüsü 100
Şekil 8.23. E.coli ile yapılan antibakteriyel analiz sonrasında besiyeri görüntüleri a) Kontrol numunesi 0. saat b) Kontrol numunesi 24. saat c) Ti6Al4V d)Ti64-Ti e) Ti64-Ti2.5HA f) Ti64-Ti5HA g) Ti64-Ti7.5HA h) Ti64-Ti10HA..... 102
Şekil 8.24. S.aureus ile yapılan antibakteriyel analiz sonrası besiyeri görüntüleri a) Kontrol numunesi 0. saat b) Kontrol numunesi 0. saat c) Ti6Al4V d) Ti64-Ti e) Ti64-Ti2.5HA f) Ti64-Ti5HA g) Ti64-Ti7.5HA h) Ti64-Ti10HA..... 102
Şekil 8.25. Aktif-pasif geçiş gösteren metalin polarizasyon eğrisi..... 104
Şekil 8.26. Tafel ekstrapolasyonu sonrasında oluşan eğrinin incelenmesi 105
Şekil 8.27. Üretilen numunelerin toplu Tafel eğrileri 106
Şekil 8.28. Numunelerin SBF içerisinde alınan polarizasyon eğrileri 107

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Biyomalzemeler ile ilgili tarihteki önemli gelişmeler 3
Tablo 2.2. ABD' de bulunan biyomalzemeler ve sağlık hizmetlerine ait pazar hacmi 5
Tablo 2.3. Biyomedikal alanda olarak kullanılan metaller ve uygulama alanlar 17
Tablo 2.4. ASTM F138 standardına göre 316L kimyasal kompozisyonu 18
Tablo 2.5. Biyoseramiklerin karşılaştırmalı mekanik özellikleri 20
Tablo 2.6. Polimerik biyomalzemelerin biyomedikal uygulama alanları 21
Tablo 3.1. Titanyum alaşımlarının sınıflandırılması 28
Tablo 3.2. Titanyumun temel üç faz yapısı ve faz yapısına göre değişkenlik gösteren özellikleri 32
Tablo 4.1. HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri 40
Tablo 4.2. Kompakt bir insan kemiğinin mekanik özellikleri 40
Tablo 5.1. Farklı hidroksiapatit kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması 46
Tablo 7.1. Numune kodları ve kimyasal kompozisyon içeriği 60
Tablo 8.1. Aşınma izi genişliği sonuçları 94
Tablo 8.2. Antibakteriyel analiz sonuçları 100
Tablo 8.3. Tafel ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon direnci testi sonuçları 105

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C : Derece (Celcius)
µA : Mikroamper
µm : Mikrometre
Å : Angström
dak : Dakika
E_{kor} : Korozyon potansiyeli (mV)
E_{pp} : Birincil pasiflik potansiyeli (mV)
E_t : Pasifilik bozulma (transpasivasyon) potansiyeli (mV)
E_{tp} : Tam pasifleşme potansiyeli (mV)
i_a : Anodik akım yoğunluğu (µA/cm^2)
i_k : Katodik akım yoğunluğu (µA/cm^2)
i_{kor} : Korozyon akım yoğunluğu (µA/cm^2)
$i_{O,A}$: Anot metaline ait değişim akım yoğunluğu (µA/cm^2)
$i_{O,K}$: Katot metaline ait değişim akım yoğunluğunu (µA/cm^2)
$K_{ıc}$: Kırılma tokluğu (MPa.m$^{1/2}$)
m : Metre
mL : Mililitre
nm : Nanometre
R_p : Polarizayon direnci (ohm)
sa : Saat
SCE : Doymuş Kalomel Elektrot
s : Saniye
T/M : Toz Metalurjisi
T_{oda} : Oda Sıcaklığı
α : Hegzagonal sıkı paket yapısındaki titanyum alaşımı
β : Hacim merkezli kübik yapısındaki titanyum alaşımı
β_A : Anot tafel sabiti
β_K : Katot tafel sabiti
γ : Co-Cr alaşımlarında görülen yarıkararlı faz yapısı
ε : Co-Cr alaşımlarında görülen martenzitik faz yapısı

Kısaltmalar

ABD : Amerika Birleşik Devletleri
ACP : Amorf Kalsiyum Fosfat
Ag : Gümüş
Al : Alüminyum
Al_2O_3 : Alümina
ASTM : American Society for Testing Materials
Au : Altın
B : Bor
C : Karbon
CaO : Kalsiyum Oksit
CDHA : Kalsiyumu Eksik Hidroksiapatit
Ce : Seryum

Co : Kobalt
Cr : Krom
Cu : Bakır
DCP : Dikalsiyum Fosfat
E. coli : Escherichia Coli
EDX : Energy Dispersive X-Ray (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi)
FA : Florapatit
Fe : Demir
Ga : Galyum
Ge : Germanyum
GPa : Gigapascal
H_2O_3 : Hidrojen Trioksit
HA : Hidroksiapatit
Hf : Hafniyum
HF : Hidroflorik Asit
HMK : Hacim Merkezli Kübik
HNO_3 : Nitrik Asit
HSP : Hegzagonal Sıkı Paket
HV : Vickers Sertlik Birimi
La : Lantan
Mg : Magnezyum
MHA : Mueller Hinton Aga
Mo : Molibden
MPa : Megapascal
MS : Milattan Sonra
N : Azot
Na_2O : Sodyum Oksit
NaCl : Sodyum Klorür
Nb : Niyobyum
Ni : Nikel
O : Oksijen
P : Fosfor
P_2O_5 : Fosfor Pentoksit
Pt : Platin
Rpm : Revolution Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
S. aureus : Staphylococcus Aureus
SBF : Simule Edilmiş Vücut Sıvısı
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elekton Mikrokobu)
Si : Silisyum
SiO_2 : Silisyum Dioksit
Sn : Kalay
Ta : Tantalyum
TCP : Trikalsiyum Fosfat
TDA : Total Diz Artroplastisi
Ti : Titanyum
TKA : Total Kalça Artroplastisi
TTCP : Tetrakalsyium Fosfat
UHMWPE : Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen

V	: Vanadyum
W	: Tungsten
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
Zr	: Zirkonyum

TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN Ti-HA BİYOKOMPOZİT KAPLAMANIN BİYOMEDİKAL ALANDA KULLANILAN TİTANYUM ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Biyomedikal malzeme endüstrisi üretilen implantların konak canlıda gösterdiği performansı arttırmak amacıyla hızla gelişmeye devam etmektedir. 3. nesil biyomalzemeler, implant ile kemik doku arasındaki bağ kuvvetini arttırmayı ve malzemenin vücudun bir parçası gibi davranmasını hedeflemektedir. Dolayısıyla HA gibi biyoaktif malzemelerin kullanımı gün geçtikçe artış göstermektedir. Buna rağmen bu malzemelerin yetersiz mekanik özelliklere sahip olması tek başına kullanımını sınırlamaktadır. Saf Ti ve Ti alaşımları ise üstün mekanik özelliklere sahip olsa da biyoinert yapısı sebebiyle kemik doku ile tam entegrasyonu sağlayamamaktadırlar. Dolayısıyla HA ve titanyum esaslı malzemelerin kombinasyonu, 3. nesil biyomalzemelerin üretimi için umut vadetmektedir. Literatür çalışmalarında HA'nın Ti üzerine ağırlıklı olarak termal sprey yöntemleriyle kaplandığı görülmektedir. Ancak bu yöntemde uygulanan yüksek sıcaklık HA'nın dekompozisyona uğramasına ve özelliklerini kaybetmesine yol açmaktadır. Ayrıca Ti alaşımları üzerine yalnızca HA kaplanması, Ti-HA arayüzeyinde istenilen mekanik kararlılığın elde edilememesine ve bunun sonucunda kaplama ile altlık malzemenin ayrılmasına sebep olmaktadır. Tez kapsamında mevcut sorunlara çözüm üretebilmek amacıyla ilk olarak kaplama yaklaşımı değiştirilmiş ve basınç destekli sinterleme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem kaplamanın termal sprey yöntemlerine kıyasla daha düşük sıcaklıklarda yapılabilmesine imkân sağlamış ve dekompozisyon sorununu ortadan kaldırmıştır. Bir kaplama malzemesi olarak sadece HA yerine Ti-HA kompozit bileşiminin tercih edilmesinin sebebi Ti6Al4V altlık ile kaplama arasında arayüzey kararlılığını arttırmaktır. Bu sayede saf Ti, Ti6Al4V altlık ile arayüzey dayanımını arttırırken kaplama tabakasına yapılan HA ilavesiyle de kemik dokunun üretilen malzeme ile olan bağ kuvveti arttırılmıştır. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar incelendiğinde Ti-HA kompozit kaplamanın malzemenin mekanik, antibakteriyel ve elektrokimyasal özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Biyomalzemeler, Biyoaktivite, Hidroksiapatit, Titanyum, Toz Metalurjisi

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF Ti-HA BIOCOMPOSITE COATING ON THE PROPERTIES OF TITANIUM ALLOYS USED IN BIOMEDICAL FIELD PRODUCED BY POWDER METALLURGY

ABSTRACT

The biomedical material industry is rapidly evolving to improve the performance of implants placed in patients. The 3rd generation biomaterials aim to increase the bond strength between the implant and the bone tissue and enable the implant to act as part of the body. In this regard, the use of bioactive materials such as HA in implant materials is increasing day by day. However, the insufficient mechanical properties of these materials limit their sole use in the manufacture of implants. Although pure Ti and Ti alloys have excellent mechanical properties, they cannot guarantee complete integration into the bone tissue due to their bioinert structure. Therefore, the combination of HA and titanium-based materials seems promising to produce third-generation biomaterials. The literature shows that HA is mainly applied to Ti by thermal spraying. However, the high temperature applied in this method causes HA to decompose and lose its properties. Furthermore, only HA coating on Ti alloys leads to the separation of coating and substrate, as the desired mechanical stability at the Ti-HA interface is not achieved. To solve the existing problems in the sense of the thesis, the coating process was first changed, and the pressure-assisted sintering process was used. This method allowed the coating process to be carried out at lower temperatures than thermal spraying and solved the problem of decomposition. The selection of a Ti-HA composite coating instead of HA only allowed the formation of an interface with high mechanical stability as a result of diffusion between the Ti6Al4V substrate and the coating under the impact of pressure and temperature. On the other hand, the addition of HA to the coating increased the bond strength of the bone tissue with the material. When examining the results obtained in the thesis, it was found that the Ti-HA composite coating improves the mechanical, antibacterial, and electrochemical properties of the material.

Keywords: Biomaterials, Bioactivity, Hydroxyapatite, Powder Metallurgy, Titanium

1. GİRİŞ

Clemson Üniversitesi'nde (ABD) 1969 yılında gerçekleştirilen ilk biyomalzeme zirvesinde biyomalzemeler bilim dünyasına tanıtılmış ve insan sağlığını etkileme potansiyeli sebebiyle oldukça ilgi görmüştür. Yaşlanma süreci ve kazalar gibi vücut fonksiyonlarının kaybına sebep olan olaylardan dolayı insanoğlunun tıbbi implantlara duyduğu ilgi ve ihtiyaç o günden itibaren hızla artış göstermiştir. Kalça ve diz eklemleri gibi yük taşıyıcı bölgelerde görülen fonksiyonel bozukluklar hastaya cerrahi operasyonların uygulanmasıyla sonuçlanmaktadır. Araştırmalar yalnızca ABD'de her yıl yaklaşık olarak 230.000 total kalça artroplastisi operasyonunun yapıldığını göstermektedir. 2002-2010 yılları arasında bu sorunları yaşayan kişi sayısının yedi kat arttığı bildirilmiştir (Khorasani ve diğ., 2015). Kurtz ve ark. (Kurtz ve diğ., 2007) yaptıkları bir çalışmaya göre kalça ve diz operasyon sayısının 2030 yılının sonuna kadar sırasıyla %174 ve %673 oranında artacağı tahmin edilmektedir. 2005 yılında 208.600 olan total kalça artroplastisi (TKA) ameliyatı sayısının 2030 yılında 572.000' e çıkması beklenmektedir. Benzer şekilde 2005 yılında 450.000 olan total diz artroplastisi (TDA) cerrahi operasyonlarının 2030 yılında 3,48 milyona ulaşacağı ön görülmektedir.

İnsan vücudu, her biri beynimizi ve diğer organlarımızı doğrudan veya dolayı olarak etkileyen 206 kemik tarafından desteklenmektedir. Yapılan akademik çalışmalar kemik ile uyumlu malzeme arayışı üzerine yoğunlaşmaktadır (Shahrjerdi ve diğ., 2011). Eksik veya hastalıklı biyolojik parçaların yerine kullanılan implantların üretiminde metaller, seramikler, polimerler, kompozitler veya doğal malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemelerin arasında metaller, yük taşıyıcı uygulamalarda yüksek mukavemetleri sebebiyle tercih edilmektedir. Toplam biyomalzeme üretiminin %70-80'ine sahip olan metalik biyomalzemeler arasında saf Ti ve Ti alaşımları üstün mekanik özellikler, yüksek korozyon direnci ve biyouyumluluk gibi mükemmel özellikleri sebebiyle ön plana çıkmaktadır (Uwais ve diğ., 2017). Ancak titanyum esaslı malzemelerin biyoinert yapıda olması implantasyon sonrasında doğrudan canlı kemiğe bağlanmasını engellemektedir. Saf Ti ve Ti alaşımlarının biyoaktivitesinin geliştirilmesi bu malzemelerin vücut içindeki performansını büyük ölçüde arttıracaktır. Bu noktada vücudumuzdaki kemik ve diş yapının ana bileşenlerinden birisi olan HA'nın önemi vurgulanmaktadır. Biyoaktif özelliğe sahip bir biyoseramik malzeme olan HA ile titanyum esaslı malzemelerin yüzey

özellikleri değiştirilebilmekte ve oluşturulan kompozit malzeme ile osseointegrasyon kabiliyeti arttırılabilmektedir. Tüm bu bilgiler ışığında HA ve Ti'nin mükemmel biyouyumluluğu ve biyoaktivitesi bu malzemeleri ortopedi ve dental uygulamalarda umut verici bir malzeme haline getirmektedir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde HA'nın Ti üzerine genellikle termal sprey yöntemleriyle kaplandığı görülmektedir. Termal sprey yöntemleri yüksek bağlanma mukavemeti sağladığından dolayı diğer yöntemlere göre daha popüler bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Wei ve diğ., 2001). Buna rağmen bu yöntemde uygulanan yüksek sıcaklıklar HA kaplamaların kristallilik derecesini düşürmekte ve HA'nın bozunmasına sebep olmaktadır. Dekompozisyon sonucunda kristalin HA'nın kararlılığı olumsuz yönde etkilemekte ve HA vücut sıvısında hızlı bir şekilde çözünmektedir. Bu durum HA'nın karakteristik özelliklerini kaybetmesine yol açmaktadır. Bununla birlikte termal sprey yöntemi karmaşık geometriye sahip malzemelerde homojen olarak uygulanamamaktadır (Weinand ve diğ., 2006). Bu durum kaplama uygulamalarında alternatif yenilikçi tekniklerin önünü açmıştır. Bu noktada toz metalurjik teknikler sağladığı imkanlar ile dikkat çekmektedir. Ergime olmaksızın katı formdan yola çıkarak yapılan bu üretim metodu sayesinde karmaşık şekilli ve küçük boyutlu parçalar, yüksek ergime derecesine sahip metal ve seramik malzemeler yüksek performanslı olarak üretilebilmektedir (Yamanoglu, 2019; Yamanoglu ve diğ., 2012). Tez çalışmasının amacına uygun olacak şekilde Ti ve HA gibi farklı tür malzemelerin homojen olarak karıştırılması da toz metalurjisi sayesinde mümkün olmaktadır. Basınç destekli sinterleme yönteminde sıcaklık ve basıncın eş zamanlı olarak malzemeye uygulanması, termal püskürtme yöntemine kıyasla 150-200 °C daha düşük sıcaklıkta kaplama yapılmasına olanak sağlamaktadır. Bu durum HA'nın sıcaklık sebebiyle bozunmasının da önüne geçmektedir. Tüm bu bilgiler ışığında tez kapsamında toz metalurjik bir yöntem olan basınç destekli sinterleme ile Ti6Al4V alaşımı üzerine Ti-HA kompoziti kaplanmış ve malzemenin fiziksel, mekanik, elektrokimyasal ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Tez çalışması Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından desteklenen projeyle (Proje no: 2021/2473) birlikte yürütülmüştür

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyomalzemelerin Tarihsel Gelişimi

Biyolojik olmayan materyallerin insan vücudu ile etkileşimi, tarih öncesi dönemlere dayanmaktadır. 9000 yıl öncesinde günümüzde ABD'nin Washington eyaletinin Kennewick şehrine denk gelen bölgesinde kalçasına bir mızrak ucu saplanmış halde bulunan insan kalıntısı bu durumun ilk örneğini oluşturmaktadır. Vücuduna giren mızrak ucuna rağmen bu kişi iyileşmeyi başarabilmiş ve hayatına devam edebilmiştir. Bu durum insan vücudunun dışardan gelen yabancı bir maddeye karşı toleranslı olduğunun ilk kanıtını oluşturmaktadır (Migonney, 2014). Maya medeniyetinin M.S. 600 yılında deniz kabuklarını kullanarak yaptıkları dişler ise insan yapımı bir maddenin vücut ile entegre olabildiğini gösteren önemli bir gelişmedir. Benzer şekilde M.S. 200 yılında Avrupa' da bulunan bir insan kalıntısının ağız yapısında demirden yapılmış bir diş implantına rastlanmıştır. Bütün bu örnekler insanoğlunun karşılaştığı sorunlar karşısında çözüm üretebilmek amacıyla biyomalzemelerin temelini attıklarını göstermektedir. Biyomalzeme tarihinde yaşanan önemli gelişmeler Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

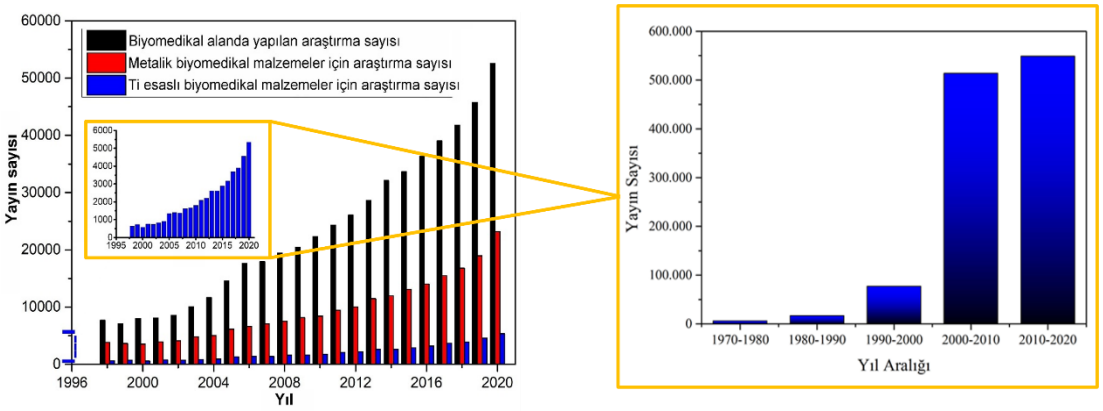
Tablo 2.1. Biyomalzemeler ile ilgili tarihteki önemli gelişmeler (Ong ve diğ., 2014)

Yıl	Bilim İnsanı	Kaydedilen İlerlemeler
Tarih Öncesi	-	Dikişler, metal teller, pimler
1860'lı yıllar	J.Listen	Aseptik cerrahi teknik
1886	C.Hansmann	Plaka, vida
1887	A.Fick	Cam kontakt lens
1912	W.D. Sherman	V çelik plaka ve vidalar
1930-1931	H.Ridley	Göz içi merceği
1951	G.K. McKee, J.Watson-Ferrar	Total kalça protezi tasarımı
1952	I.Branemark	İmplant osseointegrasyonu
1958	E.E. Bakken	Kalp pili
1959	J.Charnley	Polimerik implant üretimi
1960	L.Edwards, A.Starr	Mitral kapak değişimi
1981	W.Kolff	Yapay kalp
1980'li yıllar	J. Palmaz	Genişletilebilir stent

Görüldüğü gibi biyomalzemelerin tarihi çok eskiye dayanıyor olsa da bilimsel olarak 1860'lı yıllardan itibaren çalışılmaya başlanmıştır. O dönemden kısa bir süre sonra meydana gelen 1. ve 2. Dünya Savaşları ise biyomalzeme biliminin gelişimini hızlandırmıştır. Özellikle 2. Dünya Savaşı, biyomalzemelerin tarihi ve geliştirilmesi açısından önemli bir kilometre taşını oluşturmuştur. O günlerden günümüze kadar geliştirilen biyomalzemeler aktif olarak vücut içinde ortopedik, kardiyovasküler, dental, göz vb. gibi birçok bölgede kullanılmaktadır (Ratner ve diğ., 2006).

2.2. Biyomalzemelerin Dünyadaki Pazar Payı ve Market Analizi

Biyomalzemelerin insanlar için önemi ve insan hayatına kattığı değer yadsınamaz bir gerçektir. Bu sektörde yaşanan gelişmelerle birlikte bazı faktörlerin bir araya gelmesi biyomalzeme pazarının büyümesini sağlamıştır. Bu büyümenin sebepleri incelendiğinde; (i) plastik cerrahi ve yara iyileşme uygulamaları, (ii) dünya çapında görülen demografik değişim ile yaşlı nüfusun artış göstermesi, (iii) obezite gibi sağlık problemlerinin vücutta yarattığı fonksiyonel bozukluklar, (iv) insanların ortalama yaşam beklentilerinin artması ve (v) gelişen teknoloji ile doğru orantılı olarak artan mobilite-hareketlilik gibi durumlar karşımıza çıkmaktadır (Zhang ve Chen, 2019). Bu durum biyomalzeme pazarının ticari hacmi gün geçtikçe büyümeye devam etmesine yol açmaktadır. Şekil 2.1'de son 40 yıllık süreçte biyomalzeme alanında yayınlanmış makale sayısı belirtilmiştir.



Şekil 2.1. Biyomedikal alanda yapılan araştırmaların yıllara göre değişimi ve titanyumun biyomalzemeler içerisindeki yeri (Web of Science)

2018 yılında dünya pazarında medikal ürünlerin toplam değeri 425,5 milyar dolar olurken bu sayının 2025 yılında 612,7 milyar dolara çıkması beklenmektedir. Aşağıda verilen

Tablo 2.2'de ise yalnızca ABD' de yıllık biyomalzeme ve sağlık hizmetleri pazarının ticari değeri verilmiştir.

Tablo 2.2. ABD' de bulunan biyomalzemeler ve sağlık hizmetlerine ait pazar hacmi (Ratner ve diğ., 2006)

Medikal Sektör Pazarı	
Toplam sağlık harcamaları (1990)	714 milyar $
ABD'de yapılan toplam sağlık harcaması (2009)	2,5 trilyon $
Toplam sağlık araştırma ve geliştirme harcaması	139 milyar $
Tıbbi cihaz endüstrisinde çalışan sayısı	425,000
Tıbbi cihaz üreten şirket sayısı	12,000
Tıbbi cihaz endüstrisinde yapılan satış tutarı	286 milyar $

Görüldüğü gibi ABD başta olmak üzere dünyanın geri kalan bölgelerinde de biyomalzeme pazarının büyümesinin devam etmesi beklenmektedir. 2019 yılında biyomalzeme pazar hacmi 106,5 milyar dolara ulaşırken bu sayının yıllık %15,9 büyüme ile 2027 yılında 353,5 milyar dolara çıkması ön görülmektedir (Das ve diğ., 2021).

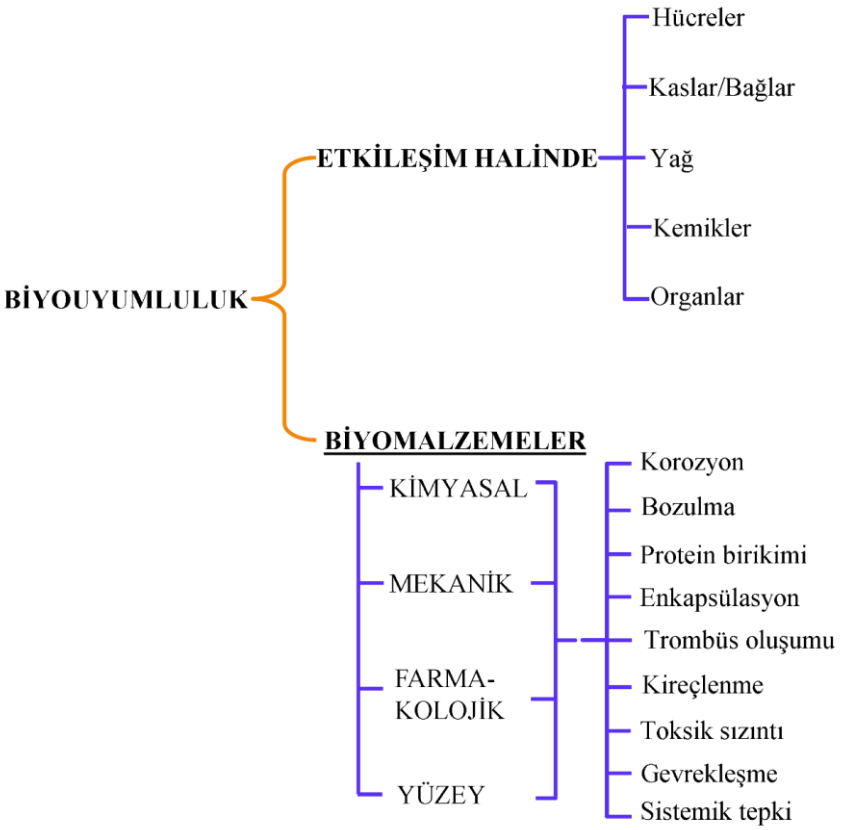
2.3. Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler

Bir biyomalzemenin başarısı malzeme özellikleri ve biyouyumluluğu, konak canlının sağlık durumu ve cerrahın yetkinliği olacak şekilde 3 ana faktöre bağlıdır. Vücut özelliklerinin detaylı analizi sonucunda bir implant malzemesinin sahip olması gereken özellikler kolaylıkla belirlenebilir. Bu özellikler;

1. Biyouyumluluk
2. Farmakolojik açıdan kabul edilebilirlik (toksik, alerjik, immunojen ve kanserojen olmaması)
3. Kimyasal olarak inert ve kararlılık (zamana bağlı bozulma görülmemesi)
4. Yeterli mekanik mukavemet
5. Yeterli servis süresi
6. Uygun ağırlık ve yoğunluk
7. Büyük ölçekli üretim için uygun maliyet
8. Üretimi ve işlenmesi kolay olması olarak belirtilmektedir.

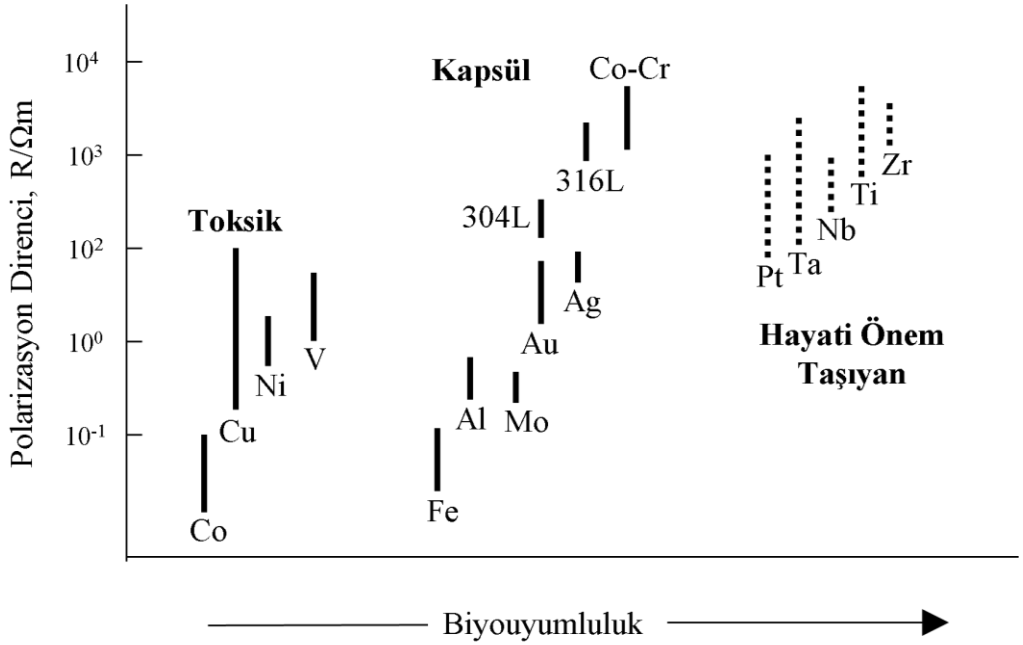
2.3.1. Biyouyumluluk

Biyomalzemeleri oluşturan bütün ana malzeme gruplarının ortak noktası karmaşık biyolojik sistemler ile fiziksel ve kimyasal etkileşim içerisinde olmasıdır. Biyouyumluluk kavramı temel anlamıyla bir malzemenin vücut içerisinde işlevini yerine getirme yeteneğini ifade etmektedir (Bauer ve diğ., 2013). Biyomalzeme vücut içerisinde; akut sistemik toksisite, hücre zehirlenmesi (sitotoksisite), alyuvar çözünmesi (hemoliz), damar içi toksisite, mutajeniklik, oral toksisite ve pirojeniklik gibi sorunlara yol açmamalıdır (Park ve Lakes, 2007). Şekil 2.2'de biyomalzemelerin etkileşim halinde bulunduğu vücut bileşenlerinde oluşturabileceği problemler gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Biyouyumluluğun şematik gösterimi (Park ve Lakes, 2007)

Görüldüğü gibi implant malzemesinin biyouyumluluğu malzemenin vücutta oluşturabileceği birçok olumsuz etkinin önüne geçebilmek amacıyla oldukça önem arz etmektedir. Buradan yola çıkılarak Şekil 2.3'te vücut içerisinde sıklıkla kullanılan biyomalzemelerin biyouyumluluk seviyeleri ile polarizasyon direnci arasındaki ilişki verilmiştir.

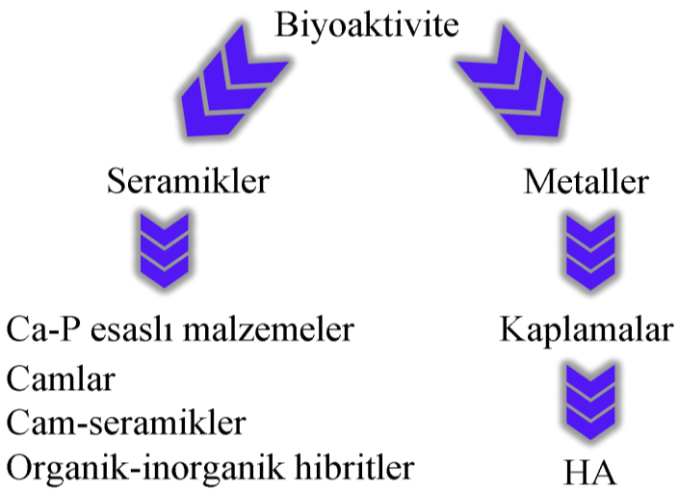


Şekil 2.3. Metalik implant üretiminde kullanılan element ve alaşımların biyouyumluluk ve polarizasyon direnci ilişkisi (Yavuz ve Yamanoglu, 2021)

Görüldüğü gibi Co, Cu, Ni, V ve Al gibi elementler düşük biyouyumluluk göstermektedirler. Bu elementler vücutta toksik etki oluşturarak hasta hayatını tehlikeye atmaktadır. Bunun yanı sıra 316L, 304L ve Co-Cr alaşımları konak canlıda kapsül fibroblastların oluşumuna sebebiyet vermektedir. Kapsül fibroblastlar bağışıklık sisteminin vücut içinde sorun oluşturan yabancı bir nesnenin varlığına karşı koruyucu görev üstlenmektedir. Oluşan kapsüller ilk aşamada sorun yaratmasa da kapsüllerin zamanla kalınlaşması implantın sıkışmasına ve sonucunda revizyon cerrahisine yol açmaktadır. Buna karşın Ti, Zr, Mo, Pt ve Ta gibi elementlerin yüksek biyouyumluluk ve polarizasyon direncine sahip olduğu görülmektedir. Bu elementlerin yüksek biyouyumluluğun yanında yüksek polarizasyon direnci göstermesi korozif vücut sıvısına karşı kimyasal kararlılıklarının yüksek olduğu anlamına gelmektedir (Yavuz ve Yamanoglu, 2021). Yüksek mekanik özellikleri sebebiyle özellikle ortopedik uygulamalarda sıklıkla metalik biyomalzemeler tercih edilse de bu malzemelerin biyoinert özellikte olması malzemenin işlevselliğini kısıtlamaktadır. Bu sebeple konu hakkında günümüzde yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak biyoişlevsel özelliğe sahip biyomalzemelerin üretimi üzerine yoğunlaşmaktadır.

2.3.2. Biyoaktivite/Biyoişlevsellik

Biyomalzemelerin vücut içerisindeki işlevi, gelişen teknoloji ve yapılan araştırmaların bir sonucu olarak her geçen gün artmaktadır. Günümüzde 3. nesil biyomalzemelerin geliştirilmesi ve optimizasyonu ile ilgili araştırmalar hızla devam etmektedir. 1. nesil biyomalzemelerde (1950-1960) malzemenin konak canlı içerisinde minimum toksisite oluşturması ve kullanım yerine uygun fonksiyonellik hedeflenmiştir. Dolayısıyla bu dönemde genellikle vücut ile sınırlı reaksiyona giren biyoinert malzemeler tercih edilmiştir. 2. nesil biyomalzemelerde (1980) ise amaç malzemenin vücut içerisinde işlevsellik kazanması ve konak canlı ile kontrollü etkileşime girmesi olmuştur. Hızla ilerleyen teknolojinin son eseri olan 3. nesil biyomalzemelerde ise biyoaktivite ön plana çıkmaktadır. Hali hazırda geliştirilmeye devam edilen 3. nesil biyomalzemeler, konak canlı içerisinde yerleştirildiği bölgeye tam entegrasyon sağlayarak çevre dokunun yenilenmesini amaçlamaktadır (Li ve diğ., 2014). Biyomalzemeler, biyoaktif özellikle birlikte canlı doku ile etkileşime girebilme kabiliyeti kazanmıştır. Bu noktada biyoaktif seramik malzemeler ön plana çıkmaktadır. Biyoaktif seramikler implante edildiği canlı dokuya doğrudan bağlanmaktadır. Bu malzemeler arasında hidroksiapatit (HA) kemik dokuya benzer yapısı sebebiyle dikkat çekmekte ve birçok implant uygulamasında kullanılmaktadır. Ancak HA'nın seramik karakteristiğinden dolayı sahip olduğu düşük mekanik özellikler bu malzemenin tek başına implant üretiminde kullanılmasını sınırlamaktadır. Bu nedenle ağırlıklı olarak metalik biyomalzemelerle birlikte kullanılmaktadır. Şekil 2.4'te biyoaktif özellik sergileyen malzemeler gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Biyoaktif özellik gösteren malzemeler (Salinas ve Vallet-Regi, 2013)

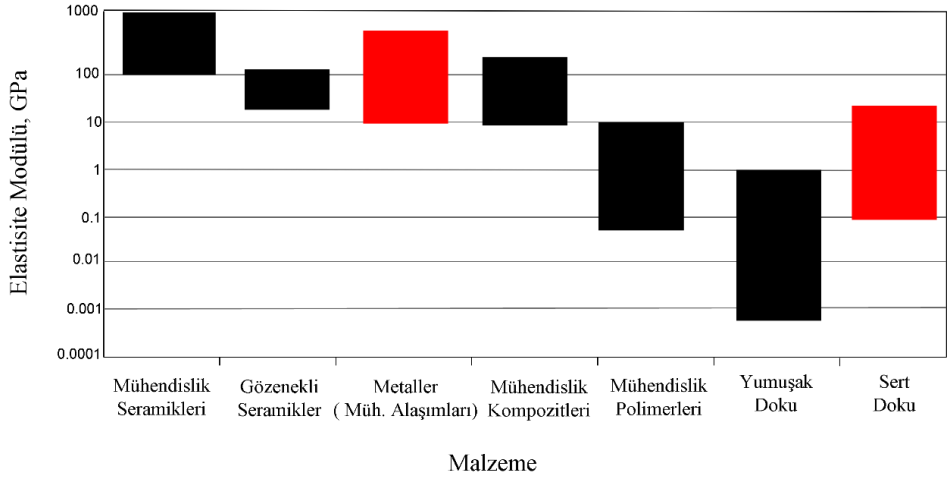
2.3.3. Antibakteriyel Etki

Total eklem artoplastisi gibi cerrahi işlemler hastalarda eklem fonksiyonunun geri kazanılması amacıyla yaygın olarak uygulanmaktadır. Ancak implantasyon sırasında enfeksiyon oluşumunun görülmesi yüksek tıbbi maliyet ve kronik rahatsızlıklara sebebiyet vermesinden dolayı aşılması gereken bir sorun olarak görülmektedir (Yamanoglu ve diğ., 2019). Biyomalzeme ilişkili enfeksiyonlar özellikle dental ve ortopedik uygulamalarda ciddi komplikasyonlar oluşmasına yol açmaktadır. Kapsamlı sterilizasyon, profilaktik antibiyotikler ve sıkı aseptik cerrahi protokoller gibi ameliyat prosedürlerine rağmen ameliyat sonrasında enfeksiyon oluşumuna sıklıkla rastlanmaktadır. Komplikasyon oluşumu genelllikle implantasyonun yapıldığı bölgenin yakınındaki dokulardan veya hematojen (kan dolaşımıyla yayılan) bir kaynaktan gelen bakteri istilasından kaynaklanmaktadır. Dental implantlarda görülen biyomalzeme kaynaklı enfeksiyon sıklığının %5-10 oranında gerçekleştiği belirtilirken bu oran ortopedik uygulamalarda %2-5 aralığında değişkenlik göstermektedir (Li ve diğ., 2016). Ameliyat sonrasında enfeksiyonun oluştuğu hastalar diğerlerine kıyasla iki kattan daha fazla tedavi görmekte ve bu durum operasyon maliyetini önemli ölçüde arttırmaktadır. Diğer bir yandan revizyon cerrahisi uygulanan hastalarda ilk kez implantasyon uygulanan hastalara göre enfeksiyon oluşma riski birkaç kat daha yüksek olarak gerçekleşmektedir. Literatür çalışmalarında kalça implantasyonu sırasında enfeksiyon oluşma ihtimalinin revizyon cerrahisine maruz kalan hastalarda %0,5-3 aralığında olduğu, ilk kez implantasyon uygulanan hastalarda ise bu oranın %8'e ulaştığı belirtilmiştir (Jafari ve diğ., 2010). Dünya çapında gün geçtikçe artış gösteren implantasyon sayısı göz önünde bulundurulduğunda bu durum aynı zamanda enfeksiyon kaynaklı acı çeken potansiyel hasta sayısının da arttığı anlamına gelmektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde antibakteriyel özelliğe sahip implantların geliştirilmesinin büyük önem taşıdığı görülmektedir.

2.3.4. Mekanik Gereksinimler

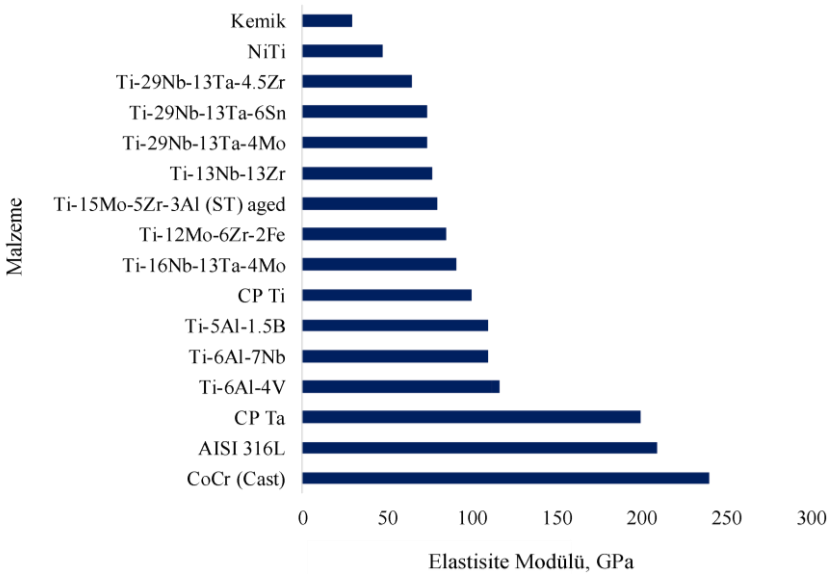
Biyomalzemeler açısından elastisite modülü kavramı en az malzemenin biyouyumluluğu kadar önem taşımaktadır. Biyomalzemeler vücutta kullanılacakları yere göre farklı malzeme gruplarından seçilmekle beraber her malzeme grubunun sahip olduğu elastisite

modülü aralığı da farklılık göstermektedir. Konak canlıda kullanılan malzemelerin elastisite modülü aralıkları Şekil 2.5'te verilmiştir.



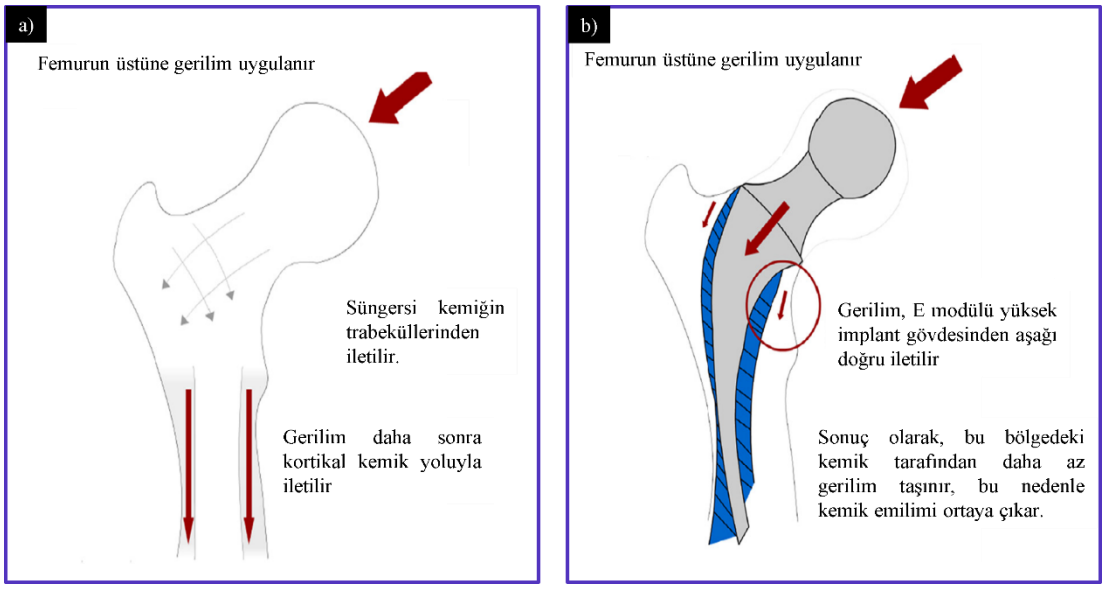
Şekil 2.5. Malzeme gruplarına göre elastisite modülü aralıkları (Pruitt ve Chakravartula, 2012)

Yukarıda verilen malzeme gruplarından özellikle yük taşıyıcı uygulamalarda tercih edilen metalik biyomalzemeler mekanik özellikler, korozyon direnci ve biyouyumluluk açısından gerekli şartları büyük ölçüde sağlamaktadır. Buna rağmen metalik biyomalzemelerin sahip olduğu elastisite modülü değerleri kemik yapı ile kıyaslandığında yüksek kalmaktadır. Şekil 2.6'da vücut içinde sıklıkla kullanılan metalik biyomalzeme grupları ile kemik dokunun elastisite modülü değerleri verilmiştir.



Şekil 2.6. Metalik biyomalzemeler ve kemik dokunun elastisite modülü değerleri (Long ve Rack, 1998)

Görüldüğü gibi kemik dokunun elastisite modülü 10-40 GPa aralığındayken metalik biyomalzelerin elastisite modülü kemiğe göre oldukça yüksek kalmaktadır. Saf Ti 105 GPa, AISI 316L 210 GPa ve Co-Cr alaşımları ise 240 GPa elastisite modülü değerine sahiptir. Kemik yapı ile metalik biyomalzemeler arasındaki yüksek elastisite modülü farkı gerilme kalkanı sorunun oluşmasına yol açmaktadır (Sidambe, 2014). Gerilme kalkanı, (stress shielding) kemik ile implant malzemesinin elastisite modülü değeri arasındaki farktan kaynaklanmakta ve iki yapı arasındaki yük transferinin homojen olarak gerçekleşmemesine neden olmaktadır. İmplantasyon uygulanmamış kalça eklemi üzerine yük binmesi sonucu oluşan gerilim, femur başı üzerinden süngerimsi yapıdaki kemiğin trabekülleri aracılığıyla kortikal kemiğe homojen olarak iletilir. Aynı bölgeye elastisite modülü yüksek bir implantın yerleştirilmesi durumunda ise femur başı üzerine gelen gerilim doğrudan implant gövdesinden aşağılara doğru iletilir. Gerilimin doğrudan implant üzerinden geçmesi çevrede bulunan kemik dokunun implanta göre daha az gerilim taşımasına yol açmaktadır. Homojen yük transferinin ortadan kalkması sonucu kemik doku zamanla işlevini kaybetmekte ve bu durum kemiğin körelmesine sebebiyet vermektedir (Arifin ve diğ., 2014). Şekil 2.7'de gerilim kalkanı mekanizması görsel üzerinde açıklanmıştır.



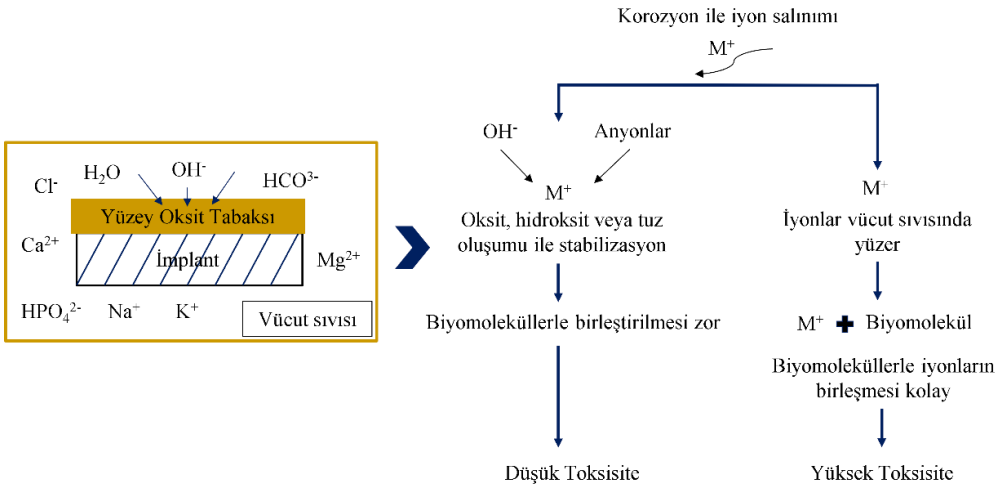
Şekil 2.7. Gerilme kalkanı mekanizmasının şematik gösterimi (Arifin ve diğ., 2014)

Körelmeye uğrayan kemik doku implantın gevşemesine sebep olarak revizyon cerrahisi gereksinimi oluşturmaktadır. Karşılaşılan bu sorun literatürde ''biyomekanik uyumsuzluk'' olarak adlandırılmaktadır. Hastanın hayat kalitesini son derece olumsuz

yönde etkileyen gerilme kalkanı sorununun çözülmesi kullanılan implant malzemesinin elastisite modülünün düşürülmesi ve kemik yapıya yakın bir elastisite modülüne sahip olmasına bağlıdır.

2.3.5. Korozyon Direnci

Vücut sıvısı oldukça aktif kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği, saldırgan ve korozif özelliklere sahiptir. İmplant ile vücut sıvısı arasında yaşanan olumsuz etkileşimler implantın servis ömrünü azaltmakta ve hastanın revizyon cerrahisine maruz kalmasına neden olmaktadır (Eliaz, 2019). Bu sebeple vücut içerisine implante edilen biyomalzeme gruplarının korozyon direnci biyomalzeme seçimi için en önemli faktörlerden birisini oluşturmaktadır. Seramik ve polimerik malzeme grubuna kıyasla doğal karakteristik yapısı gereği daha düşük korozyon direncine sahip olan metalik malzemelerde korozyon kaynaklı implant değişimine sıklıkla rastlanmaktadır. Bunun sebebi implant malzemesinin biyolojik ortama dayanıklılığı ve korozyon ürünlerinin oluşumu arasında doğru orantı bulunmasıdır. Kısa vadede çok görülmese de uzun vadede bu durum hasta hayatını tehlikeye atmaktadır.



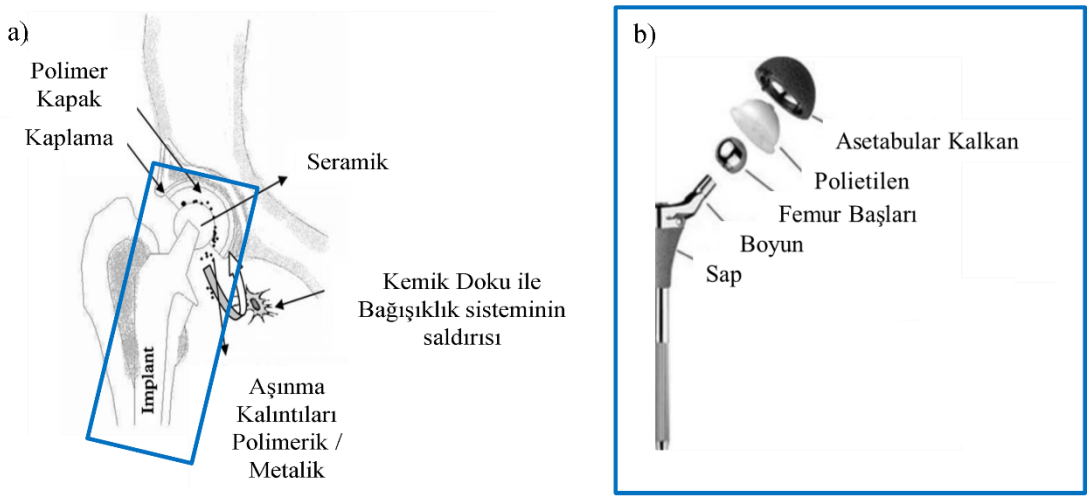
Şekil 2.8. Korozyon sonucu oluşabilecek durumların şematik gösterimi (Eliaz, 2019)

Şekil 2.8'de görüldüğü gibi elektrokimyasal reaksiyonlar ve biyolojik sıvılar ile sürekli temas halinde olan metalik biyomalzemeler bu sıvılardan yüzeylerinde oluşturdukları oksit tabakası sayesinde korunmaktadırlar. Yüzeyde oluşan oksit tabakası ise doğrudan malzeme türüne bağlı olup, dayanıklılıkları kimyasal kompozisyonunda bulunan alaşım elementleri ile ilişkilendirilmektedir. Yüzey oksit tabakasının kararlılığını kaybedip

bozunmaya uğraması durumunda, metalik yüzey doğrudan vücut sıvısı ile temas ederek korozyona uğramaktadır. Korozyon neticesinde metalik biyomalzemelerden vücut sıvısına salınan metal iyonları, vücutta bulunan biyomoleküller ile birleşerek vücutta toksisite oluşumuna sebebiyet vermektedir (Pruitt ve Chakravartula, 2012). Bu olumsuz durum karşında metalik biyomalzemelerin korozyon direnci arttırabilmek amacıyla plazma nitrürleme veya alaşımlama yoluyla oksit tabakasının güçlendirilmesi gibi işlemlere başvurulmaktadır.

2.3.6. Aşınma Direnci

Kalça ve diz eklemi gibi yük taşıyıcı uygulamalarda kullanılan metalik biyomalzemelerin maruz kaldığı çevrimsel dinamik yükler malzemenin sürtünmeye bağlı aşınmasına yol açmaktadır. Aşınma sonucunda bozunmaya uğrayan oksit tabakası metal yüzeyini yüklere karşı savunmasız bırakmakta ve aşınma kalıntılarını oluşturmaktadır. Bu yönüyle korozyon mekanizmasıyla benzerlik gösteren aşınma kavramı sonucunda serbest kalan iyonik gruplar vücuttaki biyomoleküller ile birleşerek toksik zehirlenmeye sebebiyet vermektedir (Long ve Rack, 1998). Bununla birlikte aşınma sonucu malzeme yüzeyinden kopan parçacıklar, implantın gevşemesine sebep olmakta ve bu durum revizyon cerrahisi ile sonuçlanmaktadır (Buford ve Goswami, 2004). Her biri birbiri ile bağlı zincirleme olaylar sonucunda yaşanan implant kaybı durumu Şekil 2.9'da şematize edilmiştir.



Şekil 2.9. a) Kalça implantının aşınmaya uğramasıyla aşınma kalıntılarının oluşumu b) Kalça implantının bileşenleri (McGee ve diğ., 2000)

Yapay kalça ve diz eklemlerinin kayma gerilmelerine en fazla maruz kalan asebatular kap ve femur başı kısımlarında bu durumun önüne geçebilmek amacıyla yüksek hareket aralığı sağlayan Co-Cr alaşımları tercih edilmektedir (Cuckler ve diğ., 2004). Kristal kafes yapısı sebebiyle aşınma direnci diğer metalik biyomalzemelere göre daha yüksek olan Co-Cr alaşımları biyomalzemelerde yaşanan aşınma sorununa çözüm olarak geliştirilmeye devam etmektedir.

2.3.7. İmplant Optimizasyonu

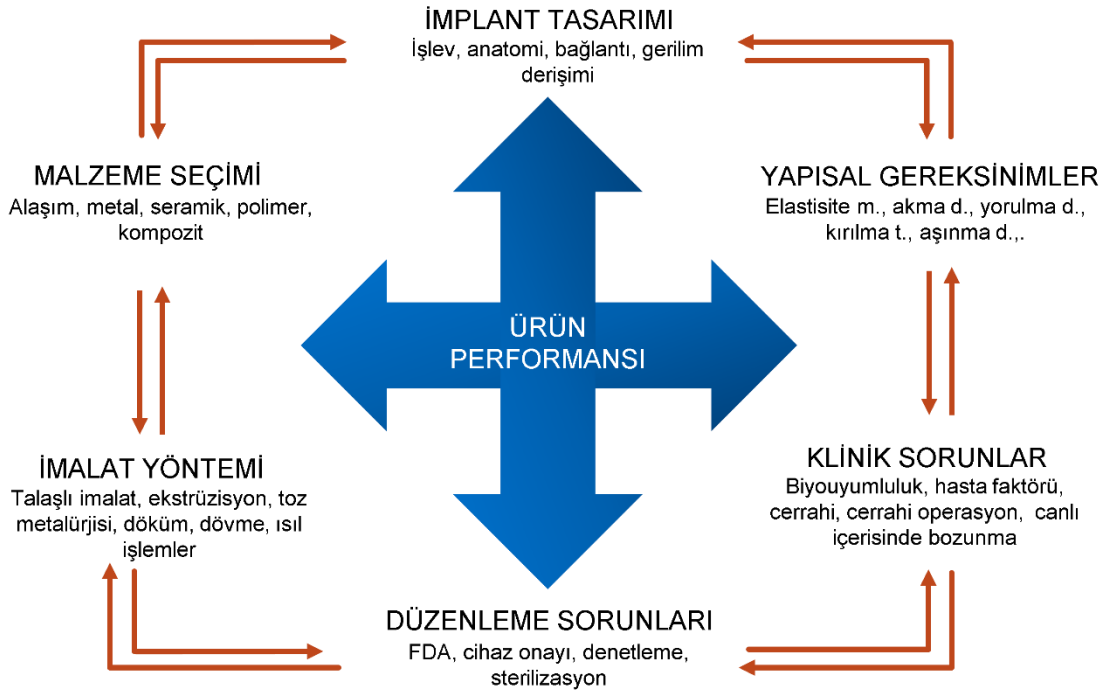
Biyomalzemeler biyoloji, fizik, kimya, malzeme, mühendislik ve tıp bilimlerinin multidisipliner çalışması sonucunda geliştirilmektedir. Üretimi yapılan biyomalzemelerin hayatımıza girişi kademeli olarak gerçekleşmektedir. Aşamalardan oluşan süreç mühendislik tasarımı ile başlayıp malzemenin in vitro ve in vivo denemeleriyle devam etmektedir. Bu test süreçlerinin ardından düzenleyici makamın birçok kriterinden geçmek durumunda olan biyomalzemeler sonrasında ise ticarileştirilmektedir. Birçok kademeden geçen ve ticari olarak kullanılmaya başlanan biyomalzemelerin kabul aşamaları Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Biyomalzemelerin temel bilimlerden klinik uygulamalara doğru giden süreci (Ratner ve diğ., 2006)

Biyomalzemelerin konak canlı içerisinde ortaya koyduğu performans birçok parametreye bağlı olup insan hayatının kalitesini doğrudan etkilemektedir. Optimizasyon yapılmadan üretilen ve implante edilen malzemeler kısa vadede vücut içerisinde sorun çıkartarak revizyon cerrahisine sebep olmakta ve revizyon sonrasında operasyonun başarı oranı düşmektedir. Hayat kalitesini arttırıp insanlara yardımcı olmak amacıyla geliştirilen biyomalzemelerin tam tersi etki yaratması uygun optimizasyonunun yapılmamasından kaynaklanmaktadır. İmplant optimizasyonunda dikkat edilmesi gerek kriterler ise; (i) implant tasarımı, (ii) yapısal gereksinimler, (iii) klinik sorunlar, (iv) düzenleme sorunları, (v) imalat yöntemi ve (vi) malzeme seçimidir (Geetha ve diğ., 2009). Bu noktada her bir

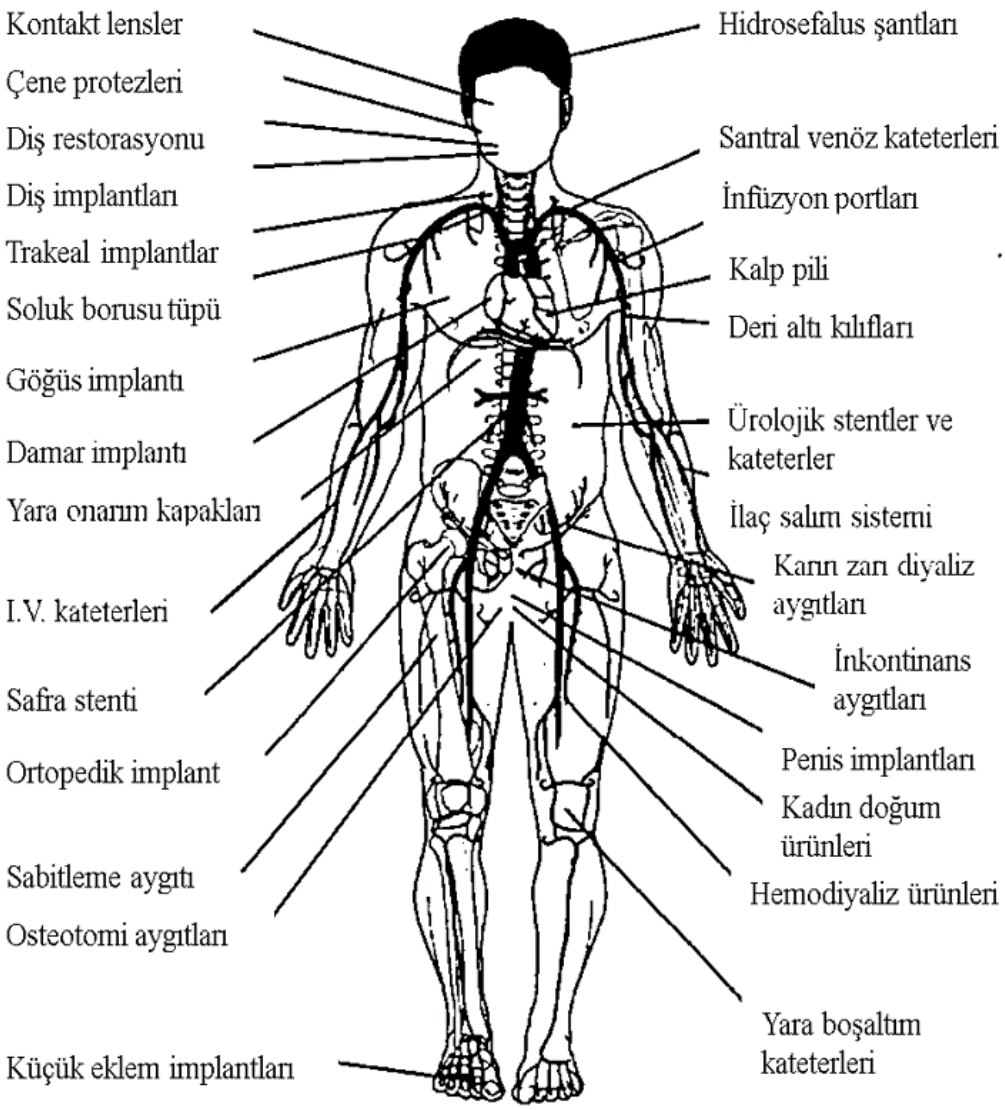
kriter birbirini etkilemektedir ve hepsi eşit derecede öneme sahiptir. Bu kriterlerin alt başlıkları ve şematik gösterimi Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11. Ürün performansını etkileyen optimizasyon parametreleri (Pruitt ve Chakravartula, 2012)

2.4. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler, çeşitli durumlar sonucunda (hastalık, travma, kaza, yaşlılık vb.) hasar gören canlı dokuları değiştirmek veya iyileştirmek amacıyla kullanılan doğal veya sentetik malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Başka bir ifadeyle Biyomalzemeler, vücut içerisindeki bir bölümün işlevinin yeniden kazanılmasını güvenli ve fizyolojik olarak kabul edilebilir şekilde sağlamak amacıyla üretilmektedir (Parida ve diğ., 2012). Biyomalzemeler konak canlıda birden fazla bölgede kullanılmaktadır. Şekil 2.12'de vücut içerisinde biyomalzemelerin kullanıldığı bölgeler gösterilmiştir. Canlı organizmada kullanılacak biyomalzemeler için uygun malzeme seçimi, vücut içerisindeki bölgeler ve uygulama amaçlarına göre farklılıklar göstermektedir. Örnek olarak kemik dokusunun değiştirilmesi için üretilen implantlarda temel hedef yüksek yük kapasitesine sahip mekanik özellikler göstermesidir. Diğer bir yandan kan damarı implantları için kan pıhtılaşmasını (trombojeniklik) en alt seviyeye indirmek amacıyla malzemenin yüzey özellikleri ve kimyasal bileşimi önem taşımaktadır.



,

Şekil 2.12. Biyomedikal ürünler ve implant malzemelerinin vücut içerisinde kullanıldığı bölgelerin şematik gösterimi (Park ve Lakes, 2007)

Dolayısıyla biyomalzemeleri kullanmadan önce malzemenin biyouyumluluğu, sterilizasyonu, mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri, üretilebilirliği, ağırlığı, fiyat/performans oranı değerlendirilmelidir. Değerlendirme sonucunda kullanım amacı ve uygulama yerine göre değişkenlik gösteren malzeme grupları ön plana çıkmaktadır. Biyomalzemeler için bu genel gereksinimlerle, belirli bir uygulama için uygun malzemeleri seçmek biyomalzeme uzmanının birincil rollerinden biridir. Bu açıdan incelendiğinde biyomalzeme üretiminde kullanılan malzemeler; metaller, seramikler, polimerler, kompozitler ve doğal malzemeler olarak geniş bir şekilde sınıflandırılmaktadır (Rezaie ve diğ., 2015).

2.4.1. Metalik Biyomalzemeler

Biyomalzeme üretiminde metaller oldukça kritik uygulamalarda tercih edilmektedir. Yük taşıyıcı uygulamalar gibi mekanik mukavemetin gerekli olduğu bölgelerde metalik biyomalzemeler gösterdikleri yüksek mukavemet, kırılma tokluğu, üretim kolaylığı, şekillendirilebilirlik vb. özelliklerinden dolayı ön plana çıkmaktadır (Yamanoglu ve Yavuz, 2020). Üstün mekanik özellikler bu malzemelerin tıbbi alanda yapay eklemler (ör: kalça ve diz implantı), spinal fiksasyon (sabitleme) cihazları, omurga sabitleme aygıtları, kemik plakaları ve vidalar ve diş implantları gibi uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamaktadır. Günümüzde toplam implant üretiminin %70-80' ini metalik biyomalzemeler oluşturmaktadır. Metalik biyomalzemeler arasında saf Ti ve Ti alaşımları, Co esaslı alaşımlar ve paslanmaz çelik en sık kullanılan malzeme grupları olarak dikkat çekmektedir (Uwais ve diğ., 2017). Bununla birlikte Mg, Ta, Nb, Au esaslı alaşımlar ve yüksek miktarda platin ve altın içeren gümüş bazlı alaşımlarda metalik biyomalzemelerin diğer örneklerini oluşturmaktadır. Tablo 2.3'te metalik biyomalzemelerin uygulama alanları verilmiştir.

Tablo 2.3. Biyomedikal alanda olarak kullanılan metaller ve uygulama alanları (Niinomi ve diğ., 2015).

Metal	Uygulama Alanı
Co-Cr alaşımları	Yapay kalp kapakçığı, ortopedik sabitleme plakaları
Paslanmaz çelik	Diş protezi, ortopedik sabitleme plakaları
Titanyum esaslı malzemeler	Yapay kalp kapakçığı,yapay eklem bileşenleri
Ag-Sn-Cu alaşımları	Diş amalgamı
Altın veya platin	Diş dolguları, koklear implantlar için elektrotlar

Görüldüğü gibi titanyum esaslı malzemeler, paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımları klinik uygulamalarda oldukça fazla kullanım alanına sahiptir. Dolayısıyla metalik biyomalzemeler bölümünde bu üç malzeme grubunun özellikleri üzerinde durulmuştur. Paslanmaz çelikler biyomedikal alanda kemik vidası, pin, çivi gibi osteosentez uygulamaları ve yük taşıyıcı uygulamalar için tasarlanan implantlarda tercih edilmektedir. Bu malzemelerin biyomedikal alanda ilk kullanımı 1936 yılına dayanmaktadır (Niinomi ve diğ., 2012). Kullanım alanı olarak ise eklem bölgeleri seçilmiştir. O dönem için değerlendirme yapıldığında paslanamaz çelikler konak canlı

içerisinde sorunsuz şekilde en uzun işleve sahip malzeme olarak kayda geçmiştir. Günümüzde ise paslanmaz çeliklerin kullanımı aktif olarak devam etmektedir (Buford ve Goswami, 2004). Biyomedikal uygulamalarda kullanılmak amacıyla geliştirilmiş olan östenitik yapıdaki AISI 316L'nin kimyasal kompozisyonu ASTM F138 standardına göre Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4. ASTM F138 standardına göre 316L kimyasal kompozisyonu

Element	C	Mn	P	Si	Cr	Ni	Mo	Fe
Ağ.%	0,03	2,00	0,03	0,75	17-20	12-14	2-4	Kalan

Görüldüğü gibi AISI 316L'nin kimyasal kompozisyonunda yapının östenitik halde kalmasını sağlayan Ni elementi ile yapıya paslanmazlık özelliğini veren Cr elementi diğer elementlere göre baskın durumdadır (Dewidar ve diğ., 2006). Oksit tabakası ağırlıklı olarak Cr_2O_3' ten oluşan 316L, oksit yapısı gereği çukurlaşma tipi korozyona oldukça yatkındır. 316L'nin vücut içerisinde korozyona uğramasının sonucu olarak implanttan salınabilecek Ni^+ ve Cr^+ iyonları alerjik reaksiyonlara sebep olarak konak canlıda hayati tehlike oluşturmaktadır (Bartolomeu ve diğ., 2017). Bu nedenle konvansiyonel 316L'ye alternatif olarak Ni içeremeyen paslanmaz çeliklerin araştırma ve geliştirme süreçleri devam etmektedir (Patnaik ve diğ., 2020). Bununla birlikte 316L'nin diğer bir çözülmesi gereken sorunu sahip olduğu 210 GPa'lık elastisite modülüdür (Casati ve diğ., 2016). Yüksek elastisite modülü elastisite modülü konu başlığında belirtildiği gibi vücutta gerilme kalkanı etkisi oluşturmaktadır.

Paslanmaz çeliklerle benzer şekilde Co-Cr alaşımlarının vücut içerisinde kullanımı 1930' lu yıllara kadar uzanmaktadır (Moore ve Bohlman, 1943; Pramanik ve diğ., 2005). Konak canlıda gösterdikleri yüksek aşınma direnci ve biyouyumluluk özellikleriyle dikkat çeken Co-Cr alaşımları ağırlıklı olarak yapay kalça ve diz eklemlerinin asetabular kap ve femur başı kısımlarında tercih edilmektedir. Co-Cr alaşımlarının aşınma direncinin yüksek olmasının altında yatan sebep ise sahip olduğu kristal kafes yapısı, iç yapıda oluşturduğu karbür formları ve içerdiği karbon miktarıdır (Chiba ve Kumagai, 2007). Co-Cr alaşımları ile birlikte sıklıkla kullanılan Mo, Ni, Fe ve W gibi elementler mikroyapıda M_7C_3, $M_{23}C_6$ (M=Co, Cr veya Mo) karbür formlarını oluşturarak yapının sertliğini arttırmaktadır (Narushima ve Ueda, 2015). Yapının sertliğinin artış göstermesi ise malzemenin aşınma

direncini olumlu etkilemektedir. Bununla birlikte yapıda bulunan γ yarıkararlı faz yapısının deformasyona ve alaşım elementlerine bağlı olarak ε martenzitik faza dönüşümü aşınma direncini olumlu etkileyen diğer bir parametredir (Koizumi ve diğ., 2013). Bu sebeplerle metalik biyomalzemeler arasında aşınma direnci saf Ti ve Ti alaşımları ile 316L' ye göre yüksek olan Co-Cr alaşımları, biyomalzeme sektörünün vazgeçilmesi zor alaşımı haline gelmiştir. Buna rağmen 316L' den dahi daha yüksek elastisite modülüne sahip olan (240 GPa) Co-Cr alaşımlarının elastisite modülünü düşürmek amacıyla araştırma ve geliştirme yapılmaya devam edilmesi gerekmektedir.

Paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımları gibi sıklıkla kullanılan metalik biyomalzemeler arasında saf Ti ve Ti alaşımları en yüksek biyouyumluluğa sahip metalik malzeme olarak ön plana çıkmaktadır (Niinomi ve diğ., 2012). Bununla birlikte titanyum esaslı malzemeler yüksek spesifik mukavemet, mükemmel korozyon direnci ve üstün mekanik özellikler sergilemektedir. Bu sebeplerden dolayı metalik biyomalzemeler arasında tez kapsamında tercih edilen titanyum esaslı malzemeler ile ilgili detaylı mekanik, fiziksel ve kimyasal inceleme Bölüm 3'te gerçekleştirilecektir.

2.4.2. Seramik Biyomalzemeler

Seramikler, inorganik ve metalik olmayan malzemelerdir. Bu malzemeler yüksek sıcaklıklarda oluşan iyonik veya kovalent bağ yapısına sahiptir. Vücut içerisinde iskelet ve/veya sert doku onarımı için kullanılan seramik malzemeler biyoseramikler olarak adlandırılmaktadır. Biyoseramik malzemeler kendi içerisinde biyoinert (alümina, zirkonya), biyo-emilebilir (Trikalsiyum Fosfat), biyoaktif (hidroksiapatit, biyoaktif camlar ve cam seramikler) veya doku büyümesi için gözenekli (metalik malzemeler üzerine hidroksiapatit veya biyocam kaplamalar) yapılara ayrılmaktadır (Rezaie ve diğ., 2015). Tıbbi açıdan gruplara ayrılan biyoseramik malzemer mekanik özellikler açısından da farklılık göstermektedir. Yukarıda belirtilen biyoseramik malzeme gruplarının mekanik özellikleri Tablo 2.5'te verilmiştir. Biyomedikal uygulama alanları açısından değerlendirildiğinde biyoseramikler ilaç taşıyıcı sistemleri, doku mühendisliği, diş restorasyonu, implantlar ve implant kaplamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Detaylı olarak incelendiğinde biyoseramiklerin kullanım alanları arasında orta kulak içi kemik bileşenleri, sert doku implantlarının yük taşıyan parçaları, metal eklem implantları üzerindeki kaplamalar, kemik çimentosu ve gözenekli iskelet yapıları olduğu

görülmektedir. Belirtilen tıbbi uygulamalar için üretilen ticari biyoseramik örnekleri Şekil 2.13'te verilmiştir.

Tablo 2.5. Biyoseramiklerin karşılaştırmalı mekanik özellikleri (Kumar ve diğ., 2018)

Biyoseramikler	Yoğunluk (g/cm^3)	Bağ Kuvveti (GPa)	Basma Dayanımı (GPa)	Elastisite Modülü (GPa)
Hidroksiapatit	3,1	120	500-1000	73-117
Zirkonya	6,0	200-500	2000	150-200
Alümina	3,3-3,9	300-400	2000-5000	260-410
Biyocam	2,5	50	600	75
Cam Seramik	2,8	215	1080	118
Kemik	3,88	60-160	130-180	3-30



Şekil 2.13. Tıbbi uygulamalar için ticari biyoseramik örnekleri (Baino ve diğ., 2015)

Biyoseramik malzemeler arasında Al_2O_3 ve ZrO_2 gösterdikleri yüksek korozyon direnci, yüksek aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı ve yüksek basma mukavemeti sebebiyle 30 yılı aşkın süredir yük taşıyıcı kalça implantlarında ve dental implantlarda tercih edilmektedir. Ancak bu malzemelerin biyoinert özellikte olması son 10 yılda kullanım oranının düşmesine yol açmıştır (Christel ve diğ., 1988). Günümüzde üretilen 3. nesil implantların biyoaktif özellikte olması ve çevre doku ile tam entagrasyonunun sağlanmasının istenmesi biyoinert seramiklerin kullanımın oranındaki düşüşün sebebi olarak gösterilmektedir. Dolayısıyla biyoseramik malzeme grupları arasında özellikle hidroksiapatit gibi biyoaktif seramiklerin kullanım oranında Al_2O_3 ve ZrO_2'nin tersine artış gözlenmektedir. Cam-seramik ve biyocamlar gibi biyoaktif malzemeler arasında

HA'nın ön plana çıkmasının sebebi bu malzemenin vücudumuzdaki kemik ve diş yapının ana bileşenini oluşturmasıdır. Tez çalışması kapsamında kullanılan kritik malzemeler arasında yer alan HA hakkında detaylı inceleme Bölüm 3'te yapılacaktır.

2.4.3. Polimerik Biyomalzemeler

Polimerik biyomalzemeler 21. yüzyılda yapılan biyomedikal araştırmalar ve tıbbi uygulama alanları açısından kritik önem taşımaktadır. Bu malzemelerin biyomedikal alandaki kullanım oranının yıllık %10-20 oranında artması ve günümüzde yaklaşık 1 milyar dolarlık bir pazar hacmine sahip olması bu etkiyi açıkça ortaya koymaktadır. Tablo 2.6'da sentetik polimer çeşitlerine göre vücut içindeki uygulama alanları verilmiştir. Polimerik biyomalzemeler günümüzde; tek kullanımlık tıbbi malzemeler, dental malzemeler, ilaç dağıtım sistemleri, doku mühendisliği ürünleri ve metal ve seramik altlıklarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tablo 2.6. Polimerik biyomalzemelerin biyomedikal uygulama alanları (Parida ve diğ., 2012; Rezaie ve diğ., 2015)

Sentetik Polimerler	Uygulama Alanları
Polivinil klorür (PVC)	Kan ve çözelti torbası, diyaliz cihazları, kanüller
Polietilen (PE)	Farmasötik, ortopedik implantlar
Polipropilen (PP)	Tek kullanımlık şırınga, yapay vasküler greftler
Polimetil metakrilat (PMMA)	Kan pompası ve hazneler, diyaliz membranı
Polistiren (PS)	Dokü kültürü şişeleri, makaralı şişeler,
Polietilen tereftalat (PET)	İmplante edilebilir dikiş, örgü, kalp kapakçığı
Politetrafloroetilen (PTFE)	Kateter ve yapay vasküler greftler
Poliamit (PA)	Ambalaj filmi, kateterler, dikişler
Akrilik	Trakeal tüp
Polisiloksan	Parmak eklemi protezi

Polimerik biyomalzemelerin yukarıda belirtilen alanlarda tercih edilmesinin başlıca sebepleri arasında üretim kolaylığı ve değiştirilebilen yüzey özellikleri gösterilmektedir. Bununla birlikte bu biyomalzeme grubunun sterilizasyonun zor olması, kolay su emilimi göstermesi, zayıf mekanik özelliklere sahip olması ve insan vücudu için zararlı olduğu tespit edilen monomerlerin salınması, araştırılması ve çözülmesi gereken sorunlar olarak karşımıza çıkmaktadır (Lee ve diğ., 2007).

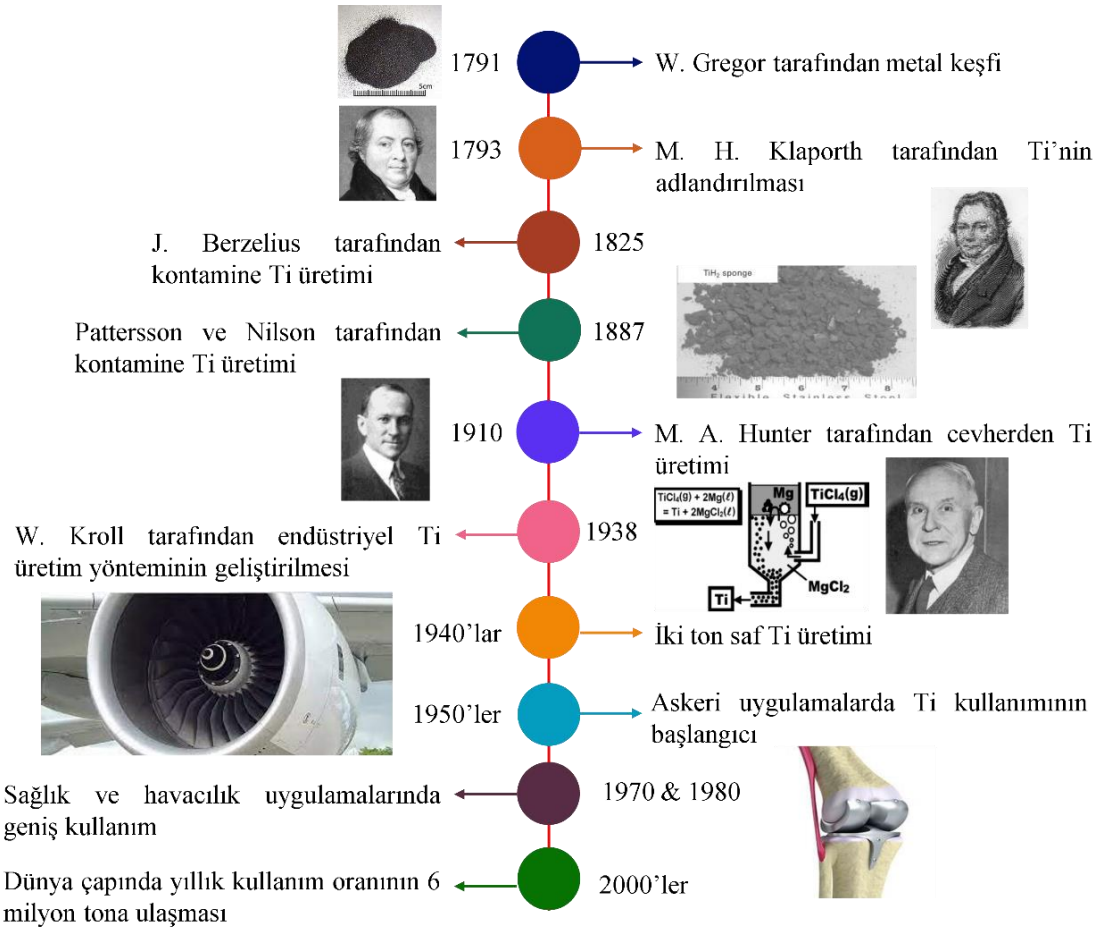
2.4.4. Kompozit Biyomalzemeler

Kompozit malzemeler, atomik ölçekten büyük iki veya daha fazla bileşen, malzeme veya faz içeren katı maddeler olarak tanımlanmaktadır (Lakes, 2007). Doğal biyolojik malzemeler kompozit yapı özellikleri göstermektedirler. Kemik, diş kemiği (dentin), kıkırdak ve cilt yapıları doğal kompozitlere örnek olarak verilebilir (Ehrlich, 2010). Sentetik yapıdaki kompozit malzemeleri etkileyen temel faktörler; (i) takviyenin şekil, boyut ve dağılımı, (ii) takviye elemanının özellikleri ve yapı içerisindeki hacimce yüzdesi, (iii) takviye elemanının biyoaktivitesi, (iv) moleküler ağırlık ve tane büyüklüğü gibi matris özellikleri ve (v) matris-takviye arayüzey durumu olarak belirtilmektedir (Rezaie ve diğ., 2015). Belirtilen faktörlere dikkat edilerek sentetik kompozit malzemeler önemli ölçüde istenilen özelliklere sahip hale getirilebilir. Kompozit biyomalzemeler homojen malzemelere göre çeşitli avantajlar sunmaktadır. Buna rağmen tıbbi alanda kullanılmak için üretilen kompozit biyomalzemelerin her bir bileşeninin biyouyumlu olması ve bileşenler arasındaki arayüzün vücut ortamı tarafından bozulmaya uğramaması gerekmektedir (Lakes, 2007). Vücut içinde kompozit biyomalzemeler, kemik parçacığı veya karbon fiber takviyeli metil metakrilat kemik çimentosu, gözenekli yüzeye sahip ortopedik implantlar ve diş dolgularında tercih edilmektedir (Lakes, 2014).

3. TİTANYUM VE ALAŞIMLARI

3.1. Titanyumun Tarihçesi

Titanyum elementinin keşfi iki yüzyıl öncesine dayanıyor olsa da dünya çapında ticari olarak kullanımı yirminci yüzyılın ortalarına doğru başlamıştır. Yer kabuğunun yaklaşık %0,6 'sını (%0,565) oluşturan titanyum elementi Al, Fe ve Mg'den sonra en çok bulunan dördüncü metal olma özelliğine sahiptir. Ayrıca yer kabuğunda en fazla bulunan elementler arasında dokuncu sırada yer almaktadır. Titanyum elementinin en önemli mineralleri ilmenit ($FeTiO_3$) ve rutil (TiO_2)'dir. Şekil 3.1'de titanyumun tarihsel süreci akış şeması içerisinde verilmiştir.



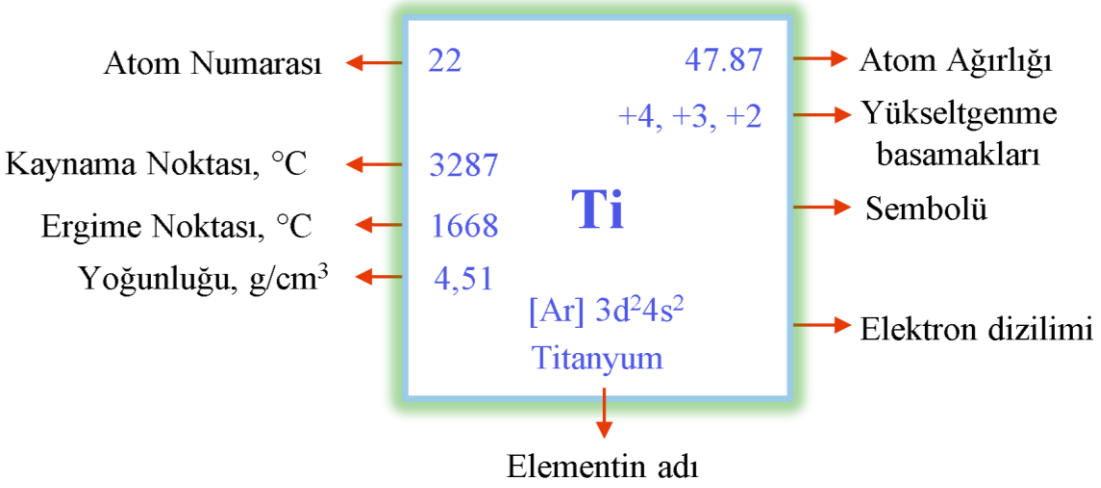
Şekil 3.1. Titanyumun tarihsel gelişimi (Elfghi, 2020)

Titanyum ilk olarak İngiliz kimyager ve mineralog W. Gregor tarafından 1791'de Cornwall'da (İngiltere) keşfedilmiştir. Gregor keşfettiği bu yeni yapıyı ($FeTiO_3$) "mekanit" olarak adlandırmıştır. 1795 yılında Alman kimyager Martin Heinrich

Klaproth, rutil bileşiği üzerinde çalışırken Gregor tarafından bildirilene benzer ve tanımlanamayan bir elementin oksidini keşfetmiştir. Titanyum elementine isim veren kişi Klaproth olmuştur. 1910 yılında Matthey Albert Hunter, titanyum tetrakloridi ($TiCl_4$) sodyum (Na) ile reaksiyona sokarak saf titanyumu elde etmeye çalışmıştır. 1932 yılına gelindiğinde Wilhelm Justin Kroll kendi geliştirdiği yöntemle $TiCl_4$'ü kalsiyum (Ca) reaksiyona sokmuş ve bunun sonucunda önemli ölçüde saf Ti'yi ayrıştırabilmiştir. İkinci dünya savaşı sırasında yaptığı çalışmalarla Kroll, redükleyici olarak kalsiyum yerine magnezyum kullanılmasının daha yüksek saflıkta Ti eldesini sağladığını görmüştür. Elde edilen titanyum elementi, gözenekli ve süngerimsi yapısından dolayı "sünger titanyum" olarak adlandırılırken üretim yöntemi "Kroll Prosesi" olarak isimlendirilmiştir (Efendi, 2017).

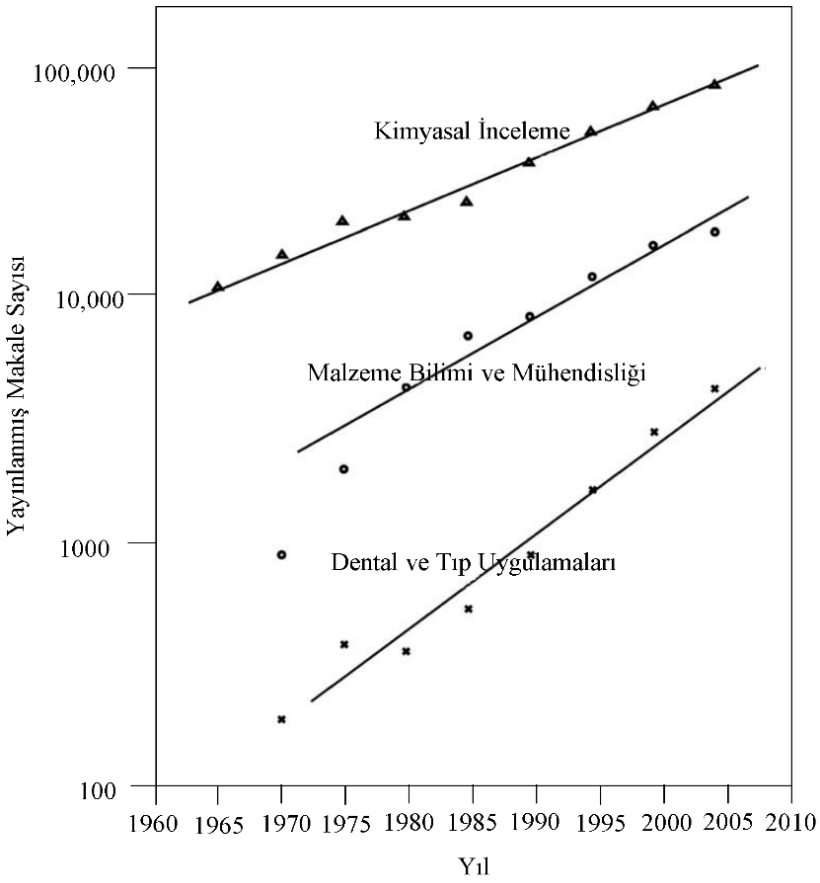
3.2. Titanyumun Temel Özellikleri

Alman kimyager Martin Heinrich Klaproth tarafından keşfedilen titanyumun ismi Yunan mitolojisine dayandırılmaktadır. Yunan mitolojisinde, Uranos' un (cennetin babası) ve Gaia' nın (toprağın anası) oğlu olan dev tanrısal varlık Titanın, olimpik tanrılarına karşı birçok savaş kaybetmesinin sonucu olarak yer altı karanlık dünyasına hapsolduğuna inanılmaktadır. Rutil cevheri (TiO_2) içerisinde hapsolmuş olan Ti elementi, 1795 yılında bulunarak Yunan miti Titan' ın adı verilmiştir (Oshida, 2010). Titanyum elementinin kimyasal özellikleri Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Titanyum elementinin kimyasal özellikleri (Yücel, 2018)

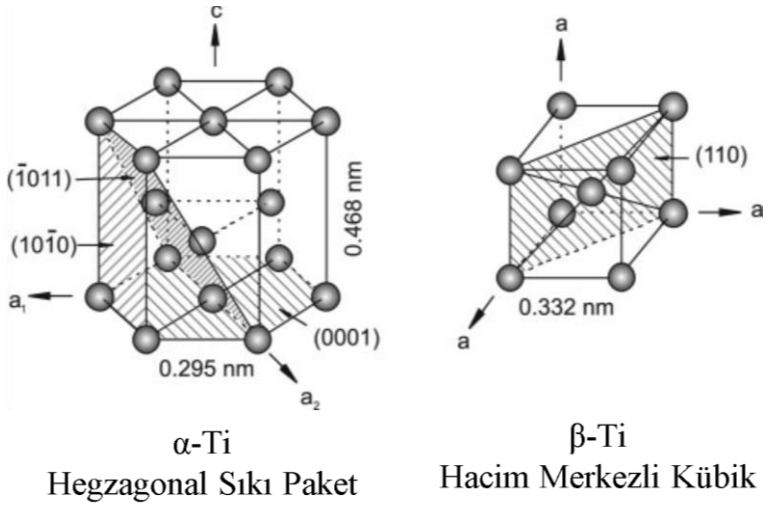
Sahip olduğu hafiflik, yüksek mukavemet/düşük ağırlık oranı, düşük elastisite modülü ve mükemmel korozyon direnci nedeniyle titanyum esaslı malzemeler kendisine ilk olarak 1950'li yıllarda havacılık sektöründe yer bulmuştur (Yamanoglu ve diğ., 2011). Teknolojide yaşanan gelişmeler doğrultusunda fizik, kimya, biyolojik metalurji, mekanik, yüzey ve arayüz bilimlerinin disiplinler arası ortak çalışması sonucunda saf Ti ve Ti alaşımları günümüzde havacılık, askeri, uzay ve biyomedikal alan gibi birçok alanda vazgeçilmez hale gelmiştir (Liu ve diğ., 2004). Tez kapsamında titanyumun biyomalzeme alanıında kullanımı üzerine odaklanılmıştır. Tıbbi alanda saf Ti ve Ti alaşımları kardiyovasküler, dental, ortopedik ve osteosentez uygulamalarda kullanılan çok yönlü bir metalik biyomalzeme olma özelliğini taşımaktadır. 316L ve Co-Cr alaşımları gibi biyomalzeme alanında titanyumun rakipleri incelendiğinde titanyum, çeliğe kıyasla %55 daha hafif olmasına rağmen üstün mukavemeti ile öne çıkmaktadır (Leyens ve Peters, 2003). Bu durum konak canlıda gereksiz yük fazlalığını ortadan kaldırarak hastanın hayat kalitesine katkıda bulunmaktadır. Benzer şekilde yüzeyinde oluşturduğu oksit tabakasının (TiO_2) kararlılığının 316L ve Co-Cr alaşımlarına göre yüksek olması sayesinde bu malzemelere göre vücut içerisinde üstün korozyon direnci sergilemektedir (Eliaz, 2019). Bununla birlikte titanyumun biyouyumluluk seviyesinin 316L ve Co-Cr alaşımlarına kıyasla daha yüksek olması bu malzemenin vücutta herhangi bir alerjik reaksiyon oluşturmasının önüne geçmektedir (Yamanoglu ve diğ., 2017). Bütün bu parametreler titanyum esaslı biyomalzemeler üzerine çalışan insan sayısı ve yapılan araştırma sayısının hızla artış göstermesine yol açmaktadır. Şekil 3.3'te titanyum esaslı malzemeler ile ilgili yayınlanmış makale sayısının grafiği gösterilmiştir. Farklı endüstriyel sektörler, titanyum alaşımlarının özelliklerini geliştirmeye çalışmaktadır. Örneğin Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo ve Ti-4Al-4Mo-2Sn-0.5Si alaşımları gaz türbini motorlarında tercih edilirken, Ti-10V-2Fe-3Al alaşımı uçak gövdesinde kullanılmaktadır. Benzer şekilde Ti-6Al-1.8Fe-0.2Si alaşımı balistik zırh yapımı için kullanılırken Ti6Al4V, saf Ti ve başka birçok alaşım türü tıbbi alanda ön plana çıkmaktadır (Lautenschlager ve Monaghan, 1993; Oshida, 2010; Tuominen ve Wojcik, 1995). Bu açıdan değerlendirildiğinde saf titanyuma eklenen alaşım elementlerinin titanyumun özellikleri ile bağlantılı olarak kullanım alanını değiştirdiği görülmektedir. Bir sonraki bölümde alaşım elementlerinin titanyum esaslı malzemelerin mikroyapısına olan etkisi üzerinde durulacaktır.



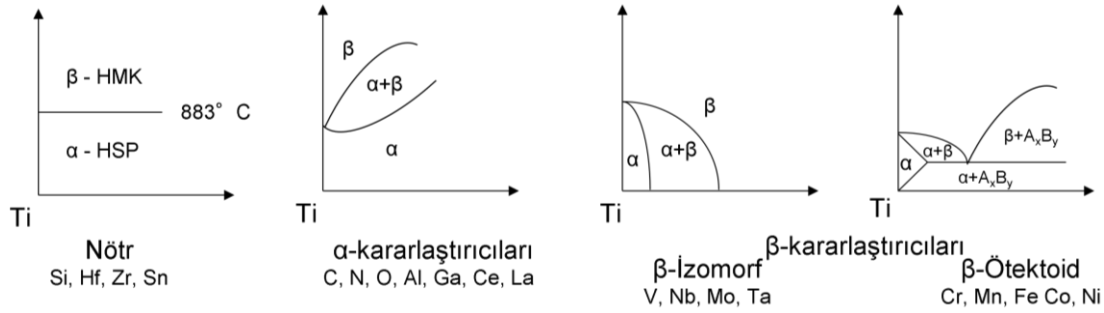
Şekil 3.3. 5 yılda bir titanyum esaslı malzemeler ile ilgili yayınlanmış makalelerin toplam sayısı (Oshida, 2010)

3.3. Alaşım Elementlerinin Titanyumun Özelliklerine Etkisi

Saf Ti ve Ti alaşımlarının kristal kafes yapısı allotropik özelliğe sahip olması sebebiyle sabit basınç altında sıcaklığa bağlı olarak değiştirilebilmektedir. Saf Ti' nin allotropik dönüşüm sıcaklığı 883 °C' dir. Bu sıcaklığın altında hegzagonal sıkı paket (HSP-α fazı) kristal kafes yapısı gösteren saf Ti, 883 °C' nin üzerinde ise hacim merkezli kübik (HMK-β fazı) yapıda bulunmaktadır (Kumar ve diğ., 2008). Faz yapısına göre değişkenlik gösteren kristal kafes düzlemleri Şekil 3.4'te gösterilmiştir. α ve β olarak adlandırılan ana fazların yanında kimyasal kompozisyon ve/veya üretim parametrelerine bağlı olarak üretilen Ti alaşımlarında omega (ω), ortorombik (α'') ve martenzik (α') fazları da görülmektedir. Titanyum esaslı malzemelerin faz yapısını alaşım elementleri doğrudan etkilemektedir. Alaşım elementleri kendi içerisinde α-kararlaştırıcılar, β-kararlaştırıcılar ve nötr kararlaştırıcılar olarak 3 grupta incelenmektedir. Alaşım elementlerinin saf Ti' nin faz diyagramına olan etkisi Şekil 3.5'te detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Allotropik yapısı gereği titanyumun sahip olduğu kristal kafes yapıları (Leyens ve Peters, 2003)



Şekil 3.5. Titanyuma ilave edilen alaşım elementlerinin dönüşüm sıcaklığı üzerindeki etkisi (Leyens ve Peters, 2003)

Görüldüğü gibi C, N, O, Al, Ga, Ce ve La gibi α-kararlaştırıcı elementler titanyumun α fazından β fazına geçiş sıcaklığını yükselterek yapının α fazında kalmasını sağlamakta bu sebeple α-kararlaştırıcıları olarak adlandırılmaktadır. V, Mo, Cr, Ta, Fe gibi β-kararlaştırıcı elementler α-kararlaştırıcı elementlerin aksine α fazından β fazına geçiş sıcaklığını düşürerek yapıda β fazının yapıda kararlı kalmasını sağlamaktadır. Si, Hf, Zr ve Sn gibi nötr kararlaştırıcı elementler ise Ti ile katı çözeltiler oluştururken faz yapısı üzerinde tek başlarına bir etkide bulunmamaktadır. Buna rağmen bu elementlerin alaşım içerisinde α-kararlaştırıcıların fazla olması durumunda α-kararlaştırıcı, tam tersi durumda ise β-kararlaştırıcı olarak davrandığı bilinmektedir. Bir sonraki bölümde titanyum alaşımları faz yapılarına göre sınıflandırılmasından ve faz yapılarının titanyumun özelliklerine olan etkisinden bahsedilecektir.

3.4. Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması

Saf Ti ve Ti alaşımları α, β ve α+β alaşımları olmak üzere başlıca üç gruba ayrılmaktadır. Kimyasal kompozisyonuda yalnızca α-kararlaştırıcılarını bulunduran ve tek fazdan oluşan alaşımlar α-alaşımları olarak adlandırılmaktadır. Buna karşın mikroyapısında %10-30 oranında β-fazı bulunduran alaşımlar α+β alaşımları olarak tanımlanmaktadır. Yavaş hızda soğutma sonrasında dahi oda sıcaklığında yapısında β fazını muhafaza edebilecek kadar β-kararlaştırıcı elemente sahip alaşımlar ise β alaşımları olarak adlandırılmaktadır. Titanyum esaslı malzemelerde ana faz yapılarına ek olarak yakın-α ve yarı kararlı β olarak adlandırılan ara fazlarda görülmektedir. Tablo 3.1'de faz yapısına göre sınıflandırılan saf Ti ve Ti alaşımları verilmiştir (Leyens ve Peters, 2003).

Tablo 3.1. Titanyum alaşımlarının sınıflandırılması (Efendi, 2017; Gepreel ve Niinomi, 2013; Yıldız, 2010)

Alaşım Grubu	Alaşım Türü
(α) Alaşımları	Saf Ti (Grade 1, 2, 3 ve 4)
	Ti-Pd alaşımları (Grade 7 ve 11)
	Ti5Al2.5Sn
(α-yakın) Alaşımları	Ti8Al1Mo1V
	Ti6Al5Zr0.5Mo0.2Si
	Ti6Al2Sn4Zr2Mo0.8Si
(α+β) Alaşımları	Ti6Al4V
	Ti5Al2.5Fe
	Ti6Al7Nb
(Yarı Kararlı β) Alaşımları	Ti15V3Cr3Sn3Al
	Ti35Nb5Ta7Zr
	Ti15Mo3Nb3Al0.2Si
(β) Alaşımları	Ti13V11Cr3Al
	Ti8Mo8V2Fe3Al
	Ti10V2Fe3Al

3.4.1. α alaşımları

α-kararlaştırıcı elementlerin saf Ti ile oluşturdukları alaşımlar literatürde α alaşımları olarak belirtilmektedir. Al, O ve C yaygın kullanılan α-kararlaştırıcı elementlerdir. Bu

elementler arasında Al dönüşüm sıcaklığını yükselterek α ve β fazların kararlı alanlarını arttırmaktadır. Bir arayer elementi olan O, yapıda sertlik değerini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Al ve O'ya kıyasla diğer α-kararlaştırıcıların (B, Ga, Ge) katı çözünürlüklerinin düşük olması sebebiyle bu elementler alaşım elementi olarak kullanılmamaktadır (Özbağ, 2021). Alaşım içerisindeki α-kararlaştırıcı elementler α fazına geçiş sıcaklığını düşürerek yapıda α fazının kararlı durumda bulunmasını sağlamaktadır. α alaşımları üstün kaynaklanabilirlik ve yüksek sürünme dayanımı göstermektedir. Yüksek sürünme dayanımı sayesinde bu alaşımlar ağırlıklı olarak yüksek sıcaklık ve sıfır altı (kriyojenik) uygulamalarda tercih edilmektedir (Donachie, 2000). Bununla birlikte α alaşımlarında sünek-gevrek geçiş sıcaklığının olmaması bu alaşımları kriyojenik uygulamalar için daha uygun hale getirmektedir. β alaşımlarının aksine α alaşımları kararlı faz yapısına sahiptir ve ısıl işlem ile güçlendirilemezler. Saf Ti'nin mukavemet gereksinimi için yetersiz kaldığı durumlarda Ti5Al2.5Sn alaşımı kullanılmaktadır. α alaşımları genellikle kimya sanayii ve hidrojen depoları ve basınçlı araçlarda tercih edilmektedir (Oshida, 2010).

Mikroyapılarında sınırlı miktarda β-kararlaştırıcıları içeren yüksek kararlılıkta α fazına sahip alaşımlar süper α alaşımları veya α-yakın alaşımları olarak adlandırılmaktadır. 1-2% β-kararlaştırıcı elementleri içeren α-yakın alaşımlarının mikroyapısında 5-10% β fazı bulunmaktadır (Leyens ve Peters, 2003). α-yakın Ti alaşımları, yüksek sıcaklıkta α ve β fazının mükemmel özelliklerinden yararlanarak gaz türbininin kompresör bileşenlerinin üretiminde kullanılmaktadır (Gao ve diğ., 2017). Lamellar mikroyapıya sahip α-yakın alaşımları daha çok yüksek sıcaklık uygulamaları için daha iyi özellikler sağlarken 600°C' ye kadar üstün performans sergilemektedir. Eş eksenli mikroyapıya sahip α-yakın alaşımları yorulma dayanımının kritik olduğu uygulamalarda tercih edilmektedir. Diğer bir yandan α-yakın alaşımlarının pratikte uygulanması süneklikleri ile sınırlanmıştır. Bu alaşım sistemlerinde görülen Ti_3Al intermetalik fazı, silisitler ve alaşım yüzeyinde oluşan oksit tabakası α-yakın alaşımların düşük süneklik göstermesine yol açmaktadır (Jia ve diğ., 2014).

3.4.2. β alaşımları

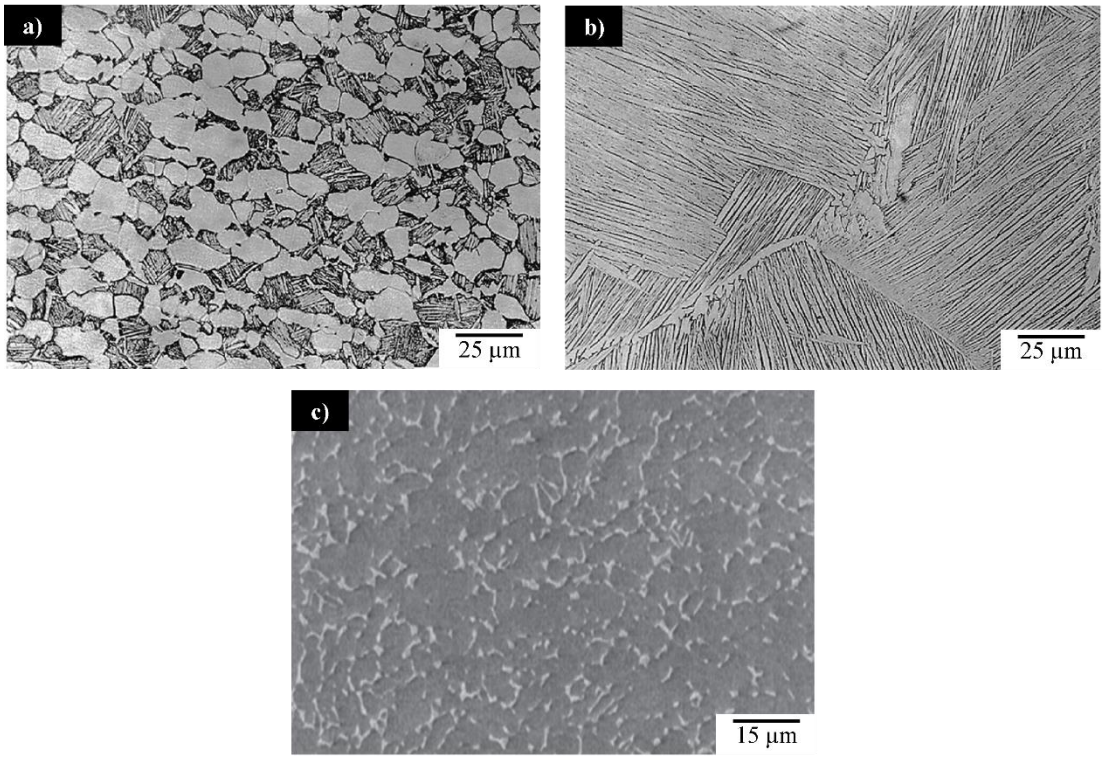
Oda sıcaklığında mikroyapıda β fazının muhafaza edildiği alaşımlar β alaşımları olarak adlandırılmaktadır. Bu alaşımların kimyasal kompozisyonlarında yüksek oranda β fazını

kararlı hala getirici alaşım elementleri bulunmaktadır. Bu alaşım elementleri β-kararlaştırıcı olarak isimlendirilmektedir. β-kararlaştırıcı elementler izomorf ve ötektoid olarak iki farklı gruba ayrılmaktadır. V, Nb, Mo ve Ta gibi β-izomorf elementler titanyum içerisinde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Dolayısıyla izomorf elementler β fazını kararlı kılmada oldukça etkilidir. Diğer yandan Cr, Fe, Ni, Co ve Mn gibi β-ötektoid elementler hacimce çok düşük oranlarda dahi mikroyapıda intermetalik bileşiklerin oluşmasına yol açmaktadır. β alaşımları hacim merkezli kübik (HMK) kristal kafes yapısı sayesinde düşük elastisite modülü, mükemmel dövülebilirlik, sıcak-soğuk şekillendirme kabiliyeti ve yüksek kırılma tokluğu gibi karakteristik özelliklere sahiptir. Bununla birlikte bu alaşımların işlenebilirlik kabiliyetini arttırmak amacıyla ısıl işlem prosesi uygulanabilmektedir. Dolayısıyla β alaşımları işleme, potansiyel uygulamalar ve sahip olduğu özellikler açısından en umut verici titanyum alaşım gruplarından birini oluşturmaktadır.

β-fazının yapıda ancak hızlı soğutma uygulandığı durumda korunabildiği alaşımlar yarı-kararlı β alaşımları olarak isimlendirilmektedir. Ti alaşımlarında β fazının kararlılık seviyesi molibden eşdeğerinden (Mo. Eş.) faydalanılarak belirlenmektedir. [Mo. Eş. =1.0Mo+0.67V+0.44W+2.9Fe+1.6Cr+0.3Nb+0.22Ta-1.0Al]. Denkleme göre Mo. Eş. Sonucunun %10-11'in üzerinde olması, β dönüşüm sıcaklığı üzerinde tutulan alaşıma su verme sonucunda β fazının oda sıcaklığında yarı kararlı olarak tutulabileceğini göstermektedir. Ancak sonucun %10'un altında kalması β-geçiş sıcaklığı üzerinde bulunan alaşıma su verme sonucunda yapıda martenzitik dönüşüm meydana gelmesi ve çözünen alaşım konsantrasyonuna bağlı olarak α' (HSP) veya α'' (Ortorombik) oluşmasına yol açmaktadır. Yarı-kararlı β alaşımlarının 1400 MPa gibi yüksek mukavemet değerlerine ulaşabilmesi bu alaşımların önemini günden güne arttırmaktadır. Kompleks mikroyapısı sayesinde yüksek dayanım ve tokluk özelliklerinin bir arada eldesini mümkün kılar. Bu alaşımların içerdiği β-kararlaştırıcı elementlerin yüksek biyouyumluluk göstermesi biyomalzeme alanında kullanımını her geçen gün arttırmaktadır. Ti35Nb7Zr5Ta0.35O ve Ti15Zr12Nb gibi yarı-kararlı β alaşımları bu alanda özellikle ilerleme göstermektedir (Mohammed, 2017; Vishnu ve diğ., 2020).

3.4.3. α+β alaşımları

Genel morfolojide yapıda bulunan β-fazının %10-50 arasında olmasını sağlayabilecek miktarda β-kararlaştırıcısı içeren (%4-6) alaşımlar α+β alaşımları olarak tanımlanmaktadır. β fazı içermesinden dolayı ısıl işlem uygulanabilmektedir. Termomekanik işlemler sonucunda lamelar, bimodal ve eş eksenli olarak 3 farklı mikroyapıda bulunabilmektedirler. Şekil 3.6'da bu gruba ait Ti6Al4V alaşımının farklı ısıl işlemler sonucunda dönüştüğü mikroyapılar verilmiştir.



Şekil 3.6. Ti6Al4V alaşımına ait optik mikroskop görüntüleri; a) bimodal b) lamelar c) eş eksenli morfoloji (Nalla ve diğ., 2002; Wu ve diğ., 2013)

α+β alaşımlarının içinde en bilindik olanı Ti6Al4V'dir. Günümüzde Ti6Al4V alaşımı en yüksek kullanım oranına sahip yüksek mukavemetli bir Ti alaşımıdır. Havacılık endüstrisi, askeri, denizcilik gibi alanlarda sıklıkla tercih edilmektedir (Sha & Malinov, 2009). Sahip olduğu yüksek korozyon direnci ve yorulma dayanımı sebebiyle biyomalzeme alanında da kullanılmaktadır. Tek başına Ti6Al4V alaşımı toplam titanyum üretiminin %60'ını oluşturmaktadır (Zhou ve diğ., 2018). Yaygın kullanıma sahip diğer α+β alaşımları yüksek mukavemete sahip Ti6Al6V2Sn ve yüksek mukavemet-tokluk kombinasyonunu gösteren Ti6Al2Sn4Zr6Mo alaşımlarıdır (Yasemin, 2019). Yukarıdaki

bilgiler değerlendirildiğinde titanyum esaslı malzemelerin sahip olduğu özelliklerin α ve β fazlarının yapıda bulunma oranlarına, düzenlerine ve bu iki fazın özelliklerine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Tablo 3.2'de faz yapısına göre değişen fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikler verilmiştir.

Tablo 3.2. Titanyumun temel üç faz yapısı ve faz yapısına göre değişkenlik gösteren özellikleri (Oshida, 2010)

Sınıf / Malzeme Özelliği	α ve yakın α	α + β	β ve yakın β
α - stabilizatörleri	Al, Sn, Ga, Zr, C, O, N		
β - stabilizatörleri			V, Mo, Nb, Ta, Cr
Tipik Malzeme	Ticari Saf Ti Ti-5Al-2.5Sn Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo Ti-8Al-1Mo-1V	Ti-5Al-2.5Fe Ti-5Al-2Mo-2Fe Ti-6Al-7Nb Ti-6Al-4V Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe Ti-13Nb-13Zr Ti-30Ta Ti-30Mo, Ti-40Mo Ti-35V-15Cr
β Geçiş Sıcaklığı	Daha Yüksek ←		→ Daha Düşük
Özgül Yoğunluk	Daha Düşük →		→ Daha Yüksek
Oda Sıcaklığında Mukavemet	→		
Oda Sıcaklığında Tokluk	→		
Elastisite Modülü	←		
Sürünme Dayanımı	←		
İşlenebilirlik	←		
Isıl İşlem Uygulanabilirlik	→		
Plastik Şekillendirilebilirlik	→		
Deformasyon Hızı Duyarlılığı	→		
Dökülebilirlik	←		

3.5. Titanyum Esaslı Malzemelerin Kullanım Alanları

Saf Ti ve Ti alaşımlarının sahip olduğu yüksek spesifik mukavemet, yüksek ergime derecesi, düşük termal genleşme katsayısı, mükemmel korozyon direnci ve biyouyumluluk gibi özellikler bu malzemelerin farklı sektörlerde kullanımını mümkün kılmaktadır (Yamanoglu ve diğ., 2021). Günümüzde titanyum esaslı malzemeler havacılık, otomotiv, kimya, askeri, uzay, tıp ve denizcilik gibi birçok alanda yoğun olarak kullanılmaktadır (Khoshnaw ve diğ., 2020). Şekil 3.7'de titanyum alaşımlarının sahip olduğu karakteristik özellikler doğrultusunda kullanıldığı alanlar verilmiştir. Şekil 3.7 incelendiğinde Ti alaşımlarının sürünme direnci sayesinde yüksek sıcaklıklarda mikroyapısının kararlılığını koruması bu malzemelerin jet motoru parçalarında kullanımını elverişli hale getirmektedir. Bununla birlikte yüksek spesifik mukavemet, kolay şekillenebilirlik ve yüksek yorulma direnci gibi özellikleri de havacılık sektöründe

Ti alaşımlarının kullanımını teşvik etmektedir. Titanyum esaslı malzemelerin kullanıldığı diğer diğer bir kritik öneme sahip sektör kimya ve mühendislik uygulamalarıdır. Yüksek korozyon direnci, Ti alaşımlarının özellikle kimya sektöründe kullanımını mümkün kılmaktadır (Weston ve diğ., 2015).



Şekil 3.7. Titanyum alaşımlarının karakteristik özellikleri ve tipik uygulama alanları (Joshi, 2006)

3.6. Saf Ti ve Ti Alaşımlarının Biyomedikal Uygulamaları

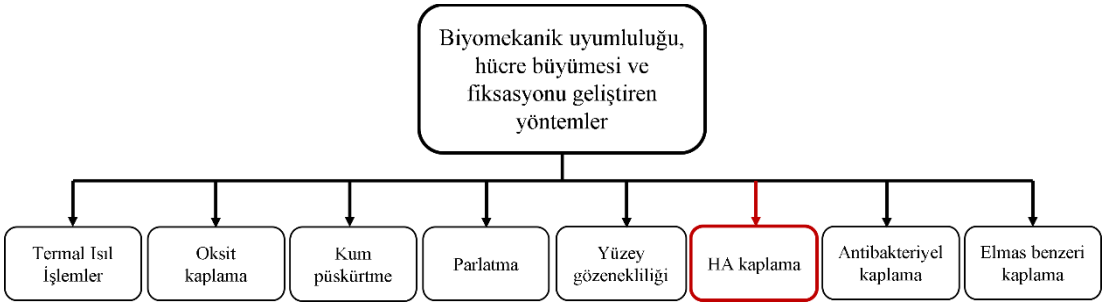
Osteogenez açısından bakıldığında Ti alaşımlarının biyouyumluluk seviyesi bilinen tüm metalik biyomalzemeler arasında en yükseğidir. Dolayısıyla titanyum esaslı malzemeler toksik olmayan ve düşük alerjenik özellikleri sebebiyle insan vücudunda sıklıkla tercih edilmektedir. Bununla birlikte düşük yoğunluk, yüksek spesifik mukavemet, mükemmel korozyon direnci düşük elastisite modülü, biyoinert yapı ve antimanyetik özellikler saf Ti ve Ti alaşımlarının biyomalzeme olarak tercih edilmesinin diğer sebeplerini oluşturmaktadır (Ahmed ve diğ., 2016). Ti6Al4V ve saf Ti en sık kullanılan titanyum esaslı malzemeler olarak ön plana çıkmaktadır (Niinomi ve diğ., 2012). Şekil 3.8'de Ti alaşımlarının uygulama alanları örneklendirilmiştir.



Şekil 3.8. Titanyum esaslı malzemelerin biyomedikal uygulama alanları; a) Kalça implantı, b) diş teli, c) kemik vidası, d) kalp kapakçığı (Yavuz ve Yamanoglu, 2021; Jackson ve diğ., 2016)

Saf Ti'ye ilave edilen alaşım elementleri arasında Nb, Mo, Sn, Ta ve Zr gibi elementler biyomalzemenin mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini ayarlamak ve implantasyon kabiliyetini arttırmak amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan 26 grup Ti alaşımları bulunmaktadır. Bu gruplar; Ti, Ti-Al-B, Ti-Al-Nb, Ti-Al-Nb-Ta, Ti-Al-V, Ti-Fe-Ta, Ti-Mo, Ti-Mo-Al, Ti-Mo-Ga, Ti-Mo-Ge, Ti-Mo-Nb, Ti-Mo-Nb-Si, Ti-Mo-Zr-Al, Ti-Mo-Zr-Fe, Ti-Mo-Zr-Sn, Ti-Nb-Hf, Ti-Nb-Sn, Ti-Nb-Ta-Mo, Ti-Nb-Ta-Sn, Ti-Nb-Ta-Zr, Ti-Nb-Zr, Ti-Sn-Nb-Ta, Ti-Ta, Ti-Ta-Zr, Ti-Zr, Ni-Ti olarak literatürde yer almaktadır (Khorasani ve diğ., 2015; Niinomi ve Boehlert, 2015; Yamanoglu, 2020). Alaşım gruplarının vücut içinde kullanıldığı bölgeler dört grupta incelenmektedir. Ti alaşımlarının kardiyovasküler, (stent, oklüzyon bobini, intravasküler cihaz, kalp pili, kalp kapakçığı, yüksek hızlı kan santrifüjü vb.) dental, (diş kronu, köprü, takma diş, vida vb.), ortopedik (kalça, diz, omuz, omurga, bilek eklemleri vb.) ve kırık kemiği sabitlenmesini için kullanılan osteosentez (vida, plaka, somun) uygulamalarında kullanımı günden güne artış göstermektedir.

Biyomalzemelerin dokuya bağlanma durumu dört grupta incelenmektedir. Bu gruplar inert, gözenekli, biyoaktif ve yeniden emilebilir olarak isimlendirilmektedir. Saf Ti ve Ti alaşımları biyoinert özellik göstermektedirler (Rattan, ve diğ., 2012a). Bu sebeple canlı kemik doku ile implant yüzeyi arasında özellikle yük taşıyıcı uygulamalar için ihtiyaç duyulan yapısal ve fonksiyonel bağlantı (osseointegrasyon) sınırlı kalmaktadır. 3. nesil biyoişlevsel implant üretiminin sağlanabilmesi için üretilen implantların osseointegrasyon kabiliyetinin arttırılma çalışmaları artan bir ivme ile devam etmektedir. Şekil 3.9, biyomekanik uyumluluğu, hücre büyümesini ve fiksasyonu iyileştirmek amacıyla geliştirilen farklı yöntemleri göstermektedir.



Şekil 3.9. Ti esaslı biyomalzemelerin biyouyumluluğunun arttırılması amacıyla uygulanan yaygın yöntemler (Khorasani ve diğ., 2015)

Kemik yapı ve implant arasındaki bağ kuvvetinin geliştirilmesi amacıyla titanyum alaşımlarının yüzey özelliklerinin değiştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle biyoaktif yüzey modifikasyonu titanyum alaşımlarının osseointegrasyon kabiliyetini arttırmak amacıyla uygulanmaktadır. Biyoaktif seramik olarak adlandırılan HA, Ti alaşımları ile birlikte ya da Ti alaşımlarının üzerinde kaplama tabakası olarak kullanılarak kemik ile entegrasyonu arttırmayı amaçlamaktadır. Dolayısıyla HA'nın mükemmel biyouyumluluğu ve titanyumun üstün mekanik özelliklerinin birleşimi olarak ortaya çıkan ve biyoişlevsel özelliğe sahip Ti-HA biyokompozileriyle, implantın vücut içerisindeki servis ömrü ve kullanım miktarının arttırılması amaçlanmaktadır (Ye ve diğ., 2009).

4. BİYOAKTİF SERAMİKLER

Sentetik biyoseramik malzemeler mühendislik ve fen bilimleri uygulamalarının ışığında hasarlı doku veya organları onarmak, değiştirmek ve iyileştirmek amacıyla doku mühendisliğinde 1960 yılından beri kullanılmaktadır (P. Kumar, B. Dehiya, & A. Sindhu, 2018). Biyoseramik malzemelerin en önemli özellikleri arasında; (i) toksik olmaması, (ii) alerjik olmaması, (iii) biyouyumlu olması, (iv) biyoişlevsel olması gösterilebilir (Parida ve diğ., 2012). Bu malzemeler biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur olarak sınıflandırılmaktadır. Aşağıda verilen Şekil 4.1'de bu gruplar içerisinde yer alan seramik malzemeler verilmiştir.

Orijin	Doğal	Biyojenik silika Dişler Kemikler
	Yapay	Ca-P esaslı malzemeler Hidroksiapatit (HA) Biyocam
Doku cevap türü	Biyoaktif	Ca-P esaslı malzemeler HA Biyocam
	Biyoinert	Alümina
Kompozisyon	Al esaslı	Alümina Alüminosilikatlar
	Zr esaslı	Zirkonyum Kübik zirkonyum
	C esaslı	Grafit Camsı karbon
	Kalsiyum-fosfat esaslı	Amorf kalsiyum fosfat HA
Kristallilik	Silika esaslı	Trikalsivum silikat Alüminosilikat
	Kristalin	HA Zirkonyum
	Amorf	Biyocam

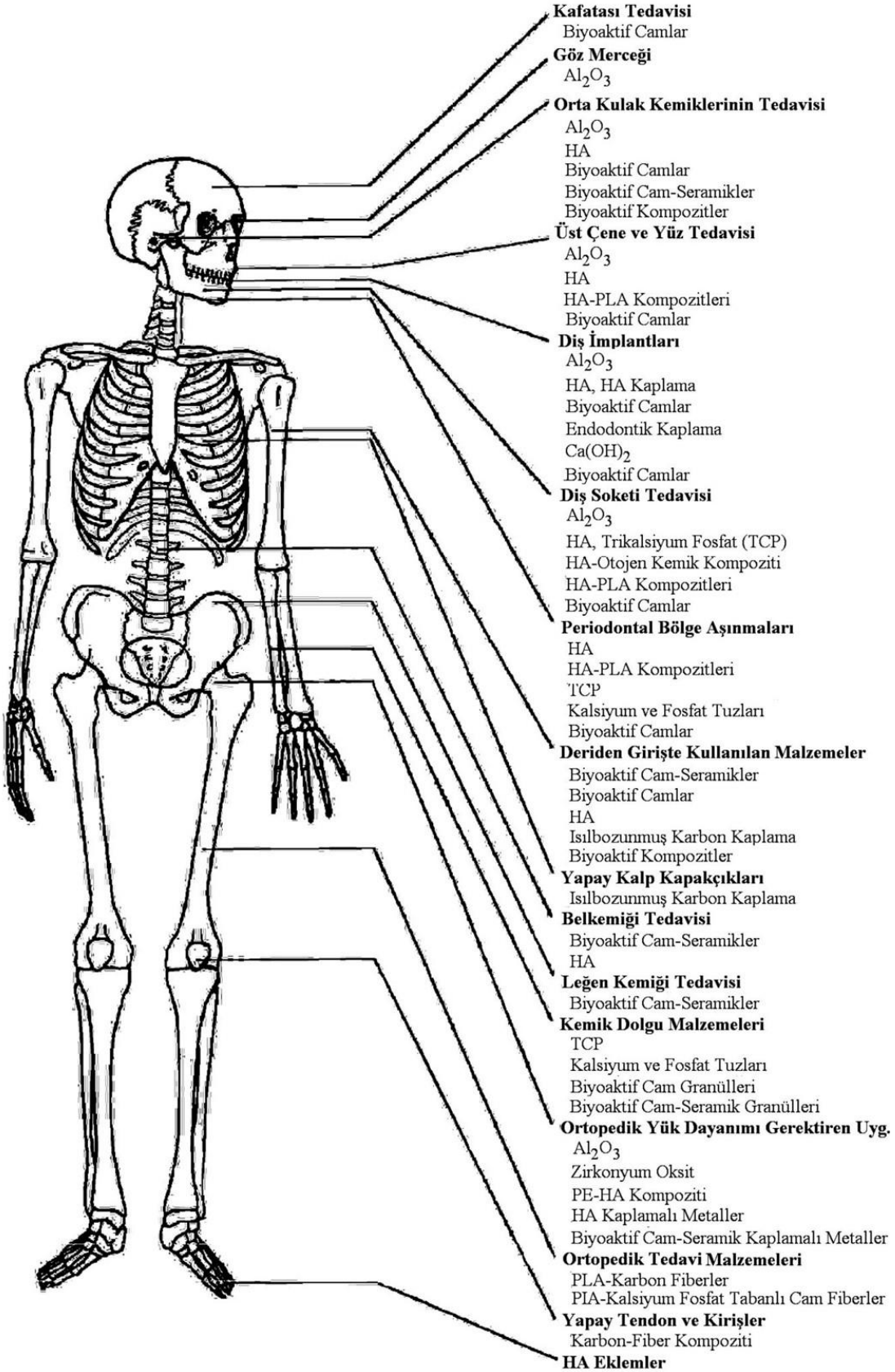
Şekil 4.1. Biyoseramik malzemelerin sınıflandırılması (Gul ve diğ., 2020)

Diğer bir yandan biyoseramik malzemelerin vücut içindeki kullanım yerleri Şekil 4.2'de paylaşılmıştır. Biyoseramik malzemelerin bir kolu olan biyoaktif seramikler vücut dokularının yenilenmesine, onarılmasına ve yeniden yapılandırılmasına yardımcı olarak canlı dokular üzerinde olumlu bir etki oluşturmaktadır. Başka bir ifadeyle biyoaktif malzemeler vücuda girdiğinde malzeme arayüzü ile sert kemik dokusu arasında kimyasal

bağ oluşmasına yol açan belirli bir biyolojik yanıt üretir (Kumar ve diğ., 2018). Biyoaktif seramikler vücut içerisinde ortopedik, kraniyofasiyal (kafa ve yüz kemikleri) ve dental uygulamalarda tercih edilmektedir.

1960'lı yılların sonunda Prof. Larry Hench'in kemik onarımı için vücutta cam (45% SiO_2 24,5%CaO, 24,5%Na_2O ve 6%P_2O_5) kullanılmasının potansiyelini fark etmesiyle keşfedilen biyoaktif malzemeler son 50 yıldır geliştirilmeye devam etmektedir (Juhasz ve Best, 2012; Salinas ve Vallet-RM, 2013). Biyoaktif seramikler arasında 45S5 olarak adlandırılan biyocam biyomedikal uygulamalar için en yaygın araştırılan cam olmuştur. SiO_2-CaO-Na_2O-P_2O_5 sistemine sahip olan biyocamlar implant malzemelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyocamlar konak canlının iskelet sistemiyle kimyasal olarak bağlar yaparak canlı bir doku, organizma veya hücre ile etkileşime geçmektedir. Biyocamlar mikroyapısı sayesinde implantın tüm bölümlerinin eğme mukavemetini 215 MPa, basma mukavemetini 1080 MPa güçlendirme özelliğine sahiptir (Kumar ve diğ., 2018). Tüm bunlarla birlikte biyocamdan yapılan dental implantlar bu malzemeyi umut verici hale getirmektedir. Biyocamların üstün özelliklerine rağmen HA, en yaygın kullanılan biyoaktif malzeme olarak ön plana çıkmaktadır. Bu durumun sebebi olarak sentetik HA'nın kemiklerde bulunan apatitin doğal mineral formuna benzemesi gösterilmektedir. Tez kapsamında biyoaktif HA kullanılmış ve HA'nın özellikleri üzerinde yoğunlaşılmıştır.

Hidroksiapatitin sahip olduğu fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikler Tablo 4.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi HA, normal sıcaklıklarda en kararlı kalsiyum tuzu olan ve 1.67 Ca/P molar oranına sahip bir sitokiyometrik bir apatit fazıdır. 4-12 aralığında değişken pH değeri gösteren HA, $P2_1/b$ uzay grubuna ait monoklinik ve $P6_3/m$ uzay grubuna ait hegzagonal olarak iki farklı kristal kafes yapısına sahip olabilmektedir. Bu iki kristal kafes yapısı arasındaki temel fark kimyasal formülde hidroksil iyonlarının diziliş şeklidir. Hegzagonal kristal kafes yapısına sahip HA'nın hidroksil grupları "O-H H-O, O-H H-O" şeklinde dizilim gösterirken monoklinik HA'nın hidroksil grupları "O-H O-H, O-H O-H" şeklinde sıralanmaktadır (Flee ve diğ., 2000). HA'nın Kimyasal yapısı içerisinde Ca ve P elementleri bulunmaktadır.



Şekil 4.2. Biyoseramiklerin vücut içindeki uygulama alanları (Kürkürtcü, 2008)

Genel anlamda HA gibi kalsiyum fosfat biyoseramiklerinin en karakteristik özellikleri Ca/P atom oranıdır. Bu değer malzemenin asitlik ve çözünebilirlik ve pH değerini doğrudan etkilemektedir. Ca/P oranının düşmesi ile daha asidik bir suda çözünebilir özellikte kalsiyum fosfat malzemesi oluşmaktadır. Dorozhkin ve ark. (Dorozhkin, 2011) asidik bir tampon çözeltisi içerisinde gerçekleştirdikleri çalışma doğrultusunda kalsiyum fosfat seramiklerinin göreceli çözünürlüğü aşağıdaki gibi belirtmişlerdir.

$$ACP >> DCP > TTCP > \alpha\text{-}TCP > \beta\text{-}TCP > CDHA >> HA > FA$$

Sıralamada görüldüğü gibi HA sahip olduğu Ca/P oranı sayesinde diğer kalsiyum fosfat seramiklerine kıyasla asidik tampon çözeltisi içerisinde bozunmadan kalabilmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde HA ve diğer kalsiyum fosfat seramikleri arasında vurgulanan en büyük farklardan birisi bileşiklerin bozunma oranı olarak belirtilmektedir. Kristalin yapıdaki sentetik HA vücut sıvısı gibi saldırgan ortamlarda dekompozisyona uğramazken, β-TCP fazı vücut sıvısı içerisinde bozunarak çözünmektedir. Dolayısıyla β-TCP fazının çözünmesi sonucunda malzeme üretim amacını yerine getirememekte ve hastanın hayat kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir (Rahaman, 2014). Bu açıdan değerlendirildiğinde kristalin yapıdaki HA'nın vücut içerisinde çözünmeden kararlı halde bulunması ve biyoaktif özelliğe sahip olması sonucunda osseointegrasyonu arttırarak implant ve sert kemik doku arasında bağ oluşumunu indüklediği görülmektedir (Laonapakul ve diğ., 2012).

HA ile kemik yapı arasında oluşan etkileşimlerin anlaşılabilmesi amacıyla kemik dokunun özelliklerinin incelenmesi gerekmektedir. Kemik, sürekli değişime uğrayan canlı bir doku olma özelliğine sahiptir. Bununla birlikte diş minesinin ardından insan vücudunda bulunan en sert maddedir. Tablo 4.2'de insan kemik yapısının mekanik özellikleri daha detaylı verilmiştir. Kemik doku, kortikal (sıkı yapılı-sert) ve trabeküler (süngerimsi-yumuşak) olarak iki kısımda incelenmektedir. Kemiğin iç yapısında bulunan canlı olmayan hücreler arasındaki malzemenin organik bir bileşik olan kolajenden oluştuğu görülmektedir. Kortikal kemik yapısı %69 kalsiyum fosfat mineralleri, %22 organik kısım ve %9 oranında sudan oluşmaktadır (Wei,ve diğ., 2001). Organik fazın ağırlıkça %95'ini kolajen, (tip 1) geri kalan kısmı ise proteoglikanlar ve başka kolajen olmayan proteinlerden oluşmaktadır.

Tablo 4.1. HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri (Dedeoglu, 2007)

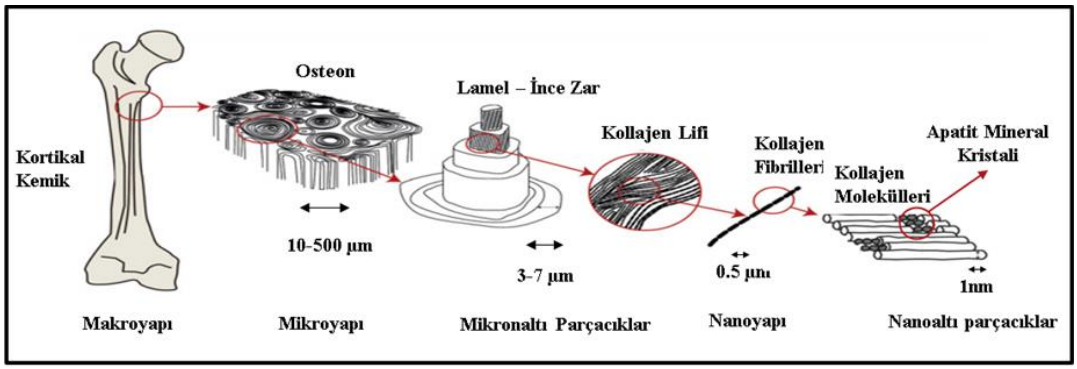
Özellikler	Deneysel Veri
Kimyasal kompozisyon	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Ca/P molar oranı	1.67
Kristal kafes yapısı	Hegzagonal veya Monoklinik
Elastisite modülü (GPa)	80-110
Basma dayanımı (MPa)	400-900
Eğme dayanımı (MPa)	115-200
Yoğunluk (g/cm^3)	3.16
Sertlik (HV)	600
Dekompozisyon sıcaklığı	>1000
Ergime sıcaklığı (°C)	1614
Biyouyumluluğu	Yüksek
Biyoaktivitesi	Yüksek
Biyoemilebilirlik	Düşük
Hücresel-uyumluluk	Yüksek

Tablo 4.2. Kompakt bir insan kemiğinin mekanik özellikleri (Suchanek ve Yoshimura, 1998)

Mekanik Özellikler	Kemik eksenine bağlı test yönü	
	Paralel	Normal
Çekme dayanımı (MPa)	124-171	49
Basma dayanımı (MPa)	170-193	133
Eğme dayanımı (MPa)	160	-
Kesme dayanımı	54	-
Elastisite modülü (GPa)	17-18.9	11.5
Kırılma tokluğu (K_{IC}) ($MPa.m^{1/2}$)	2-12	-
Maksimum çekme uzaması	0.0014-0.031	0.007
Maksimum basma uzaması	0.0185-0.0.26	0.028

Biyolojik apatitler kolajen faz içerisinde iğnesel formda bulunmakta ve kalınlıkları 1,5-7,5 nm, uzunlukları 20-70 nm arasında değişkenlik göstermektedir. Şekil 4.3'te kemik yapısının bileşenleri ve hiyerarşik yapısı verilmiştir. Bu malzemenin iki ana bileşeni olan

kollajen ve kalsiyum fosfat, kemiği kitin, emaye ve kabuk gibi diğer sert dokulardan ayırmaktadır.



Şekil 4.3. Kortikal kemiğin hiyerarşik yapısı (Minagar ve diğ., 2012)

Kemiğin vücut içindeki işlevleri arasında; i) kasların kasılması ve akciğerlerin genişlemesi gibi yumuşak dokuların mekanik etkisi için yapısal destek, ii) yumuşak organ ve dokuların korunması, (Ör: Kafatası) iii) kemik iliği gibi kan oluşturucu özel dokular için koruyucu bir bölge sağlaması ve iv) endokrin sisteminin dolaşımdaki vücut sıvılarındaki kalsiyum ve fosfat seviyesini düzenlediği bir mineral deposu görevi görmesi bulunmaktadır (Senior, 2010). Tüm bu bilgiler ışığında HA'nın kemik yapının inorganik bileşiklerinde bulunması malzemenin biyouyumluluk ve osteokondüktif özelliklerinin artmasına yol açtığı görülmektedir.

Osteoblast olarak adlandırılan genç kemik hücrelerinin yüksek biyoaktiviteye sahip HA üzerindeki tutumu ve çoğalması diğer biyoseramikler ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir (Kühne ve diğ., 1994). Bu sebeple HA, biyomedikal alanda kemik dolgusu, kemik-iskelet doku mühendisliği, biyoaktif kaplamalar, yumuşak doku onarımları ve ilaç/protein/gen yükleme ve dağıtım sistemleri gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Lin ve Chang, 2015). HA, vücudumuzun kemik dokunun bileşenlerinden birisi olmasına rağmen düşük çekme dayanımı ve kırılma tokluğu gibi özellikleri sebebiyle tek başına kullanıldığında vücut içerisinde soruna yol açmaktadır (Arifin ve diğ., 2014). Örnek olarak HA, 1 $MPa.m^{1/2}$ 'den daha az kırılma tokluğu değerine sahipken bu değer kemik dokuda 2-12 $MPa.m^{1/2}$ aralığında değişmektedir (Xiu ve diğ., 2008). HA, dezavantajlarının giderilmesi amacıyla genellikle metalik biyomalzemelerin üzerine kaplanarak veya yapı içerisine ilave edilerek kullanılmaktadır. Genel olarak HA, titanyum esaslı malzemelerin üzerine kaplanarak veya yapı içerisinde ilave edilerek

kullanılmaktadır. Bu noktada kaplamaların uygulanmasında kullanılan yöntemler önem kazanmaktadır. Uygulanan yönteme göre HA'nın yapı içerisindeki kararlılığı, kemik yapı ile etkileşimi ve servis süresi değişkenlik göstermektedir. Bu durum implant özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu sebepten ötürü bir sonraki bölümde HA'nın biyomedikal alanda ile kullanımı için uygulanan mevcut kaplama teknikleri incelenecektir.

5. BİYOMEDİKAL UYGULAMALAR İÇİN HİDROKSİAPATİT KAPLAMA TEKNİKLERİ

HA kaplamalar, biyolojik ve biyomedikal kaplama alanında özellikle biyouygulamalar ve nanoteknoloji açısından oldukça önemli bir yere sahiptir. Biyomedikal implant endüstrisi açısından vazgeçilmez olarak kabul edilen paslanmaz çelik, Ti ve Co-Cr alaşımları gibi metalik biyomalzemelerin biyoinert özellikte olmasından dolayı tek başlarına yeterli özelliklere sahip olamamaktadır. Buna rağmen Ti esaslı malzemelerin sahip olduğu üstün biyolojik, mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikler bu malzemeleri diğer metalik biyomalzemelerden ayırarak 3. nesil biyomalzemelerin geliştirilmesi için en uygun bileşenlerden birisi haline getirmektedir (Zhang, 2013). Bölüm 3'te Ti esaslı biyomalzemelerin biyolojik özelliklerinden detaylı olarak bahsedilmiş ve kullanım alanlarına örnekler verilmiştir. Titanyum esaslı malzemelerin çevresinde oluşan kemik dokunun oldukça sınırlı olması bu malzemelerinin biyoaktivitesinin geliştirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Bu sebeple biyomedikal alanda kullanılan Ti alaşımlarının kemik ile temas eden yüzey özelliklerinin değiştirilmesi gerekmektedir. Bu noktada HA hızlı bir iyileşme etkisi için kemik büyümesini teşvik eden biyoaktif yüzey oluşturma imkanı sağlamaktadır. Gerek bir önceki bölümde belirtildiği gibi Ti esaslı malzemelerin gerek ise HA' nın dezavantajlarının olduğunu söylemek mümkündür. Dolayısıyla Ti esaslı HA takviyeli biyokompozit malzemelerin kullanımının implantın vücut içindeki performansını geliştireceği ön görülmektedir (Rattan ve diğ., 2012; Singh ve diğ., 2014). HA, genel anlamda titanyum esaslı malzemeler üzerine termal sprey püskürtme, (Roy ve diğ., 2011) mikro ark oksidasyonu (MAO), (Chen ve diğ., 2006) sol-jel, (Kim ve diğ., 2021) elektroforetik biriktirme (Asgari ve Rajabi, 2021) ve biyomimetik yöntemlerin (Türk ve diğ., 2018) uygulanmasıyla kaplanmaktadır. Termal sprey püskürtme bu yöntemler arasında en yaygın kullanılan kaplama yöntemi olan dikkat çekmektedir. 1980'li yıllardan itibaren kullanılan termal sprey püskürtme yöntemi ticari olarak uygulanabilir bir teknik olup araştırmacılar tarafından HA'yı düşük maliyetle kaplamak için kullanılmaktadır (Juhasz ve Best, 2012). Bu yöntemde kullanılan HA tozu, sıcaklığın oluşturulduğu bölgeye gönderilerek ergiyik veya yarı ergiyik formda ses hızından daha yüksek hızda yüzeye püskürtülmektedir. Püskürtülen partiküller altlık malzeme ile yüksek hızlı çarpışmasından dolayı deformasyona uğramakta ve altlık yüzeyine biriktirilmektedir. Bu yöntemde elde edilmek istenilen kaplama tabakası

soğuma ve hızlı katılaşma sırasında meydana gelmektedir. Termal sprey yöntemiyle uygulanan HA kaplama ile altlık arasında oluşan arayüzey mekanik bağ ile bağlı bulunmaktadır. Buna karşın termal sprey yönteminde uygulanan yüksek sıcaklıklar HA kaplamaların kristallilik derecesini düşürmekte ve HA' nın dekompozisyona uğrayarak α ve/veya β-trikalsiyum fosfat (α-TCP/β-TCP), tetrakalsiyum fosfat (TTCP), CaO, amorf kalsiyum fosfat (ACP) ve oksihidroksiapatit (OCP) fazlarına ayrışmasına neden olmaktadır. Dekompozisyon sonucu ortaya çıkan TCP türü faz yapıları biyobozunur özellikte olduğundan dolayı HA' nın kararlılığını olumsuz yönde etkilemekte ve vücut sıvısında hızlı bir şekilde çözünmesine sebep olmaktadır. Dekompozisyon sonucu ortaya çıkan TCP türü faz yapıları biyobozunur özellikte olduğundan HA'nın kararlılığını olumsuz yönde etkilemekte ve vücut sıvısında hızlı bir şekilde çözünmektedir (Ruys ve diğ., 1995). Bu durum HA' nın karakteristik özelliklerini kaybetmesine yol açmaktadır. Bununla birlikte termal sprey yöntemi karmaşık geometriye sahip malzemelerde homojen olarak uygulanamamakta ve malzemenin kaplama kalınlığında bölgeye göre farklılıklar oluşturmaktadır (Weinand ve diğ., 2006). Popüler bir yöntem olan termal spreyin HA üzerinde oluşturduğu olumsuz durum farklı kaplama yöntemlerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Termal sprey yöntemlerine alternatif olarak kullanılan mikro ark oksidasyonu incelendiğinde bu işlemin oda sıcaklığında gerçekleştirilen ve karmaşık geometrilere sahip bileşenlerin kaplanabildiği bir yöntem olduğu görülmektedir (Wei ve diğ, 2007). Mikro ark oksidasyonu, farklı yüzey dokularına sahip Ca-P kaplamaları üretmek amacıyla kullanılan, basit ve ekonomik bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. Mikroplazma oksidasyonu olarak da adlandırılan mirko ark oksidasyonu özellikle Ti ve alaşımlarının yüzeyinde oksit seramik tabakaların oluşturulmasındaki etkinliği sayesinde gün geçtikçe daha fazla dikkat çekmektedir. MAO tekniği kullanılarak gözenekli kaplamalar üretilebilmektedir. Buna karşın MAO ile yapılan kaplama tabakasında gözlenen mikrogözenekler, yumru şeklinde veya içbükey bölgeler bu yönteminde eksikliklerinin olduğunu açıkça göstermektedir (Song ve diğ., 2004). Yüksek sıcaklıklarda HA birikimi gerektirmeyen bir diğer teknik de elektroforetik biriktirmedir. Elektroforetik biriktirme, kararlı bir süspansiyondan gelen yüklü parçacıkların zıt yüklü bir karşıt yüzeyde doğru akım altında depolanması olarak tanımlanmaktadır. Üç basamaktan oluşan bir elektrokimyasal teknik olan bu yöntemde biriktirme süresi, uygulanan gerilim, süspansiyon içerisindeki katı konsantrasyon, altlık malzemenin

iletkenliği ve elektrolit kimyası gibi parametreler bulunmaktadır. Bu yöntemde uygulanan teknik sebebiyle kaplanacak malzemenin iletken olması gerekmektedir. Elde edilen kaplama tipik olarak amorf yapıda olmakla birlikte kristallillik oranının arttırılması için yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine ihtiyaç duyulmaktadır (Riau ve diğ., 2020; Şenol, 2021). Hali hazırda Ti üzerine uygulanan HA kaplamalarda görülen düşük yapışma mukavemeti (20-30 MPa) yük taşıyıcı uygulamalarda sorun oluşturmaktadır (Kim ve diğ., 2004). Bu noktada Sol-jel, altlık malzemesi ve kaplama tabakası arasında artık gerilmelerden kaynaklanan arayüzeyin kayma mukavemetinin düşmesini engellemek amacıyla uygulanmaktadır. Oluşturduğu kaplamanın homojen kompozisyonu ve ince partikül boyutu, prosesin düşük kristalizasyon sıcaklığı ve seri üretilebilirliği bu yöntemin tercih edilme sebeplerini oluşturmaktadır (Rattan ve diğ., 2012). Buna karşın kaplama kenarlarında görülen çatlamalar, hammaddenin yüksek maliyeti ve bazı işlem adımlarında kontrollü atmosfer ortamına ihtiyaç duyulması gibi dezavantajlara sahiptir. Tablo 5.1'de farklı HA biriktirme yöntemleri karşılaştırılmıştır.

Bu yöntemler arasında toz metalürjik proseslerin biyokompozit kaplama üretiminde kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Toz metalürjik prosesler ile oluşturulan gözenekli yapı kemik dokunun geliştirilen implant içerisinde büyümesine olanak sağlamaktadır. Bu durum kemik ile implant arasındaki osseointegrasyonu arttırmaktadır. Bununla birlikte toz metalürjisi sayesinde kompleks şekilli malzemelerde kaplama homojen olarak uygulanabilmektedir. Sıcak pres yönteminde basınç ve sıcaklığın malzemeye eş zamanlı olarak uygulanması HA'nın dekompozisyon sıcaklığının altında kaplama yapılmasına olanak sağlamaktadır. Bu durum HA' nın yüksek sıcaklık sebebiyle bozunmasının önüne geçmektedir. Bu üretim yöntemi sayesinde literatürde mevcut olan yöntemlere kıyasla 150-200 °C daha düşük bir sıcaklıkta üretim yapılabilmektedir (Liao ve diğ., 1999). Vakum ortamında sıcak presleme işlemi ile hazırlanan Ti6Al4V/HA kompozitinde HA' nın metalik matrise sıkıca bağlandığı ve kararlılığını koruduğu görülmüştür (Miranda ve diğ., 2016). Dolayısıyla Ti-HA biyokompozitinin sıcak pres yöntemiyle bir metal altlık üzerine kaplanması umut vaat etmektedir. Sonraki bölümde toz metalürjik prosesler incelenecek ve biyokompozit kaplamalarının üretimi değerlendirilecektir.

Tablo 5.1. Farklı hidroksiapatit kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması (Zhang, 2013)

Teknik Adı	Avantajları	Dezavantajları	Kaplama Kalınlığı (µm)
Termal sprey	-Yüksek biriktirme oranı -Düşük maliyet	-Yüksek uygulama sıcaklığı -Amorf kaplama yapısı	30-200
Biyomimetik kaplama	-Kemik benzeri apatit oluşumu -Karmaşık şekillere uygulanabilirlik	-Düşük kaplama hızı -Sabit koşullar gerektirir	<30
Elektroforetik kaplama	-Karmaşık şekilli uygulanabilirlik -Yüksek kaplama hızı -Tekdüze kaplama kalınlığı	-Kaplama tabakasında çatlak oluşumu -Yüksek sinterleme sıcaklığı	0,1-2,0
Sol-jel	-Düşük proses sıcaklığı -Karmaşık şekillere uygulanabilirlik -Düşük kaplama kalınlığı	-Bazı işlem adımları kontrollü atmosfer ortamı gerektirmektedir. -Yüksek maliyetli hammadde	<1
Magnetron püskürtme birikimi	-Tek düze kaplama kalınlığı -Yoğun gözeneksiz kaplama -Yüksek saflıkta kaplama filmi	-Yüksek maliyet -Düşük biriktirme oranı -Düşük kaplama hızı	~ 0,04-3,5

6. TOZ METALURJİSİ İLE BİYOKOMPOZİT KAPLAMALARIN ÜRETİMİ

6.1. Toz Metalurjisi

Toz metalurjisi çeşitli metal, polimer ve seramik tozlarının üretimi, karakterizasyonu ile üretilen tozlara çeşitli ısıl ve mekanik deformasyon süreçlerinin uygulanması sonucunda nihai ürünün elde edilmesini amaçlayan bir üretim yöntemidir (Muratal ve diğ., 2019). Toz metalurjisinin tarihsel gelişimi incelendiğinde malzemelerin sinterlemesinin uzun bir geçmişi olduğu görülmektedir. İlk medeniyetlerde toz metalürjisi tekniği ile tozdan faydalı şekiller üretilmesi bu durumun en net kanıtını oluşturmaktadır. Altın, gümüş, bakır ve demir tozlarının öğütülmesinin ardından ergime derecesinin altında ısıtılan tozlar yapı malzemelerinin üretiminde kullanılmıştır. Demir implantlar, madeni paralar, hançerler ve Delhi'nin demir direği toz metalürjisi ile üretilmiş en eski parçalara örnek olarak gösterilebilir. Toz metalurjisi geleneksel üretim tekniklerine göre üretilen malzeme açısından birçok avantaj sağlamaktadır. Toz metalurjisi ile elde edilen numunelerde ince ve homojen olarak dağılmış bir mikroyapı elde edilmektedir. Buna birlikte üretim sonrasında parçanın nihai şekle yakın olması talaşlı imalat gibi ikincil işlemlere gerek duyulmadan malzeme kullanımını mümkün kılmaktadır. Bu durum üretim maliyetlerinin düşmesine yol açmakta ve diğer yöntemlere kıyasla seri üretimle birlikte düşük maliyetli numune üretimini sağlamaktadır (Yamanoglu, 2015). Bunun yanı sıra üretim yönteminde herhangi bir ergime oluşmaması ve üretimin katı formda gerçekleşmesi önemli maliyeti düşüren diğer bir etkeni oluşturmaktadır. Dolayısıyla maliyet açısından değerlendirildiğinde sinterleme işlemi seri üretim şartlarında en ekonomik yöntemlerden birisi olarak gösterilmektedir (Yamanoglu ve Efendi, 2019). Diğer yandan karmaşık şekilli malzemelerin bu yöntem ile üretiminin mümkün olması T/M'nin sunduğu avantajlar arasında gösterilmektedir (Yamanoglu ve diğ., 2021). Toz metalurjik prosesler arasında; geleneksel sinterleme, plazma sprey kaplama, mikrodalga sinterleme, kıvılcım plazma sinterleme, metal enjeksiyon kalıplama, sıcak pres, sıcak izotstatik pres (HIP), soğuk izostatik pres gibi farklı yöntemler bulunmaktadır (Yamanoglu ve diğ, 2021). Gelişen teknoloji ile birlikte eklemeli imalat yöntemleri gibi güncel toz metalurjik proseslerin de kullanımı günden güne artış göstermektedir.

6.2. Toz Özelliklerinin Nihai Ürüne Olan Etkisi

Tozlar, boyutu 1000 μm'nin altında olan ve kübik, silindirik, küresel, açısal, dendritik, süngerimsi, poligonal, ligament, iğnesel veya düzensiz şekle sahip partiküllerden oluşmaktadır. Şekil 6.1'de çeşitli üretim teknikleri ile üretilmiş partikül şekilleri gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Çeşitli üretim yöntemleri ile üretilmiş toz şekilleri (Karagöz ve diğ., 2009)

Tozların saflığı, şekli, boyutu ve boyut dağılımı toz metalurjik yöntemler ile üretilen nihai ürünün özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Chang ve Zhao, 2013). Başka bir ifadeyle mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikler; i) tozun kimyasal bileşimi, ii) partikül boyutu, iii) partikül akışkanlığı ve iv) partikül şekli ile bağlantılıdır (Basci ve Yamanoglu, 2019). Üretim esnasında yaşanan sorunlar; yüzey alanı, partiküller arası sürtünme, akışkanlık ve paketleme, partikül mikroyapısı, kompozisyon, homojenite ve kirlilik gibi toz özelliklerinden kaynaklanabilir. Toz metalurjik üretim proseslerinin geliştirilmesiyle daha küçük partikül boyutu, daha dar boyut dağılımı ve daha yüksek saflığa sahip tozlara yönelik tozlara yönelik talepler de artış gözlenmektedir. Bununla birlikte daha iyi yüzey morfolojisi ve küresel şekle sahip partiküller de ön plana çıkmaktadır. Düzensiz şekil ve kaba partikül boyutuna sahip numunelerin geleneksel sinterleme yöntemiyle üretilmesi malzemenin düşük yoğunluk değerlerine sahip olmasına yol açmaktadır (Yamanoglu ve diğ., 2021). Bununla birlikte sinterleme sonrasında malzemede oluşan gözenekliliklerin

boyutu ve şeklinin başlangıç tozlarının boyut ve şekli ile belirlenmektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde sinterleme sonrasında elde edilen nihai ürünün istenilen performansı göstermesi için üretim hazırlığının ilk kademesi olan toz özelliklerinin optimizasyonunun yapılması gerektiği görülmektedir.

6.3. Toz Karıştırma Yöntemleri

Toz karıştırma işlemi çeşitli tozların ve katkı maddelerinin birbirleri içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla gerçekleştirilmektedir. Bu adımda kullanılan tozların boyut, şekil ve saflık özellikleri karıştırma işlemini doğrudan etkilemektedir. Toz karıştırma işlemiyle hedeflenen amaçlardan birisi istenilen partikül boyut dağılımını elde etmektir. Örnek olarak aynı malzeme için ince ve kaba partikül boyutuna sahip tozlar sinterleme sonrası yoğunluğu arttırmak için birlikte kullanılabilir. Karıştırma işleminin diğer bir amacı nihai ürünün bileşimini oluşturmak için yağlayıcılar, katkı maddeleri ve alaşım tozlarının birbiri içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamaktır (Kumkumoğlu, 2016). Toz karıştırma işlemleri için farklı tip ve özelliklere sahip yüksek enerjili karıştırma cihazları kullanılmaktadır. Cihazlar, tasarımları, kapasiteleri ve karıştırma verimliliği açısından farklılık göstermektedir (Bahadır, 2021). Basit karıştırma işlemleri için V-tipi karıştırıcılar ve çift koni karıştırıcıları kullanılmaktadır. Diğer yandan karıştırma işlemi ile birlikte partikül boyutunun da düşürülmesi isteniyorsa bu durumda bilyalı değirmen, atritör ve spex tipi öğütücü gibi cihazlar tercih edilmektedir. Bu cihazların kullanılmasıyla dar partikül boyut dağılımı, minimum aglomerasyon ve homojenize bir yapı hedeflenmektedir.

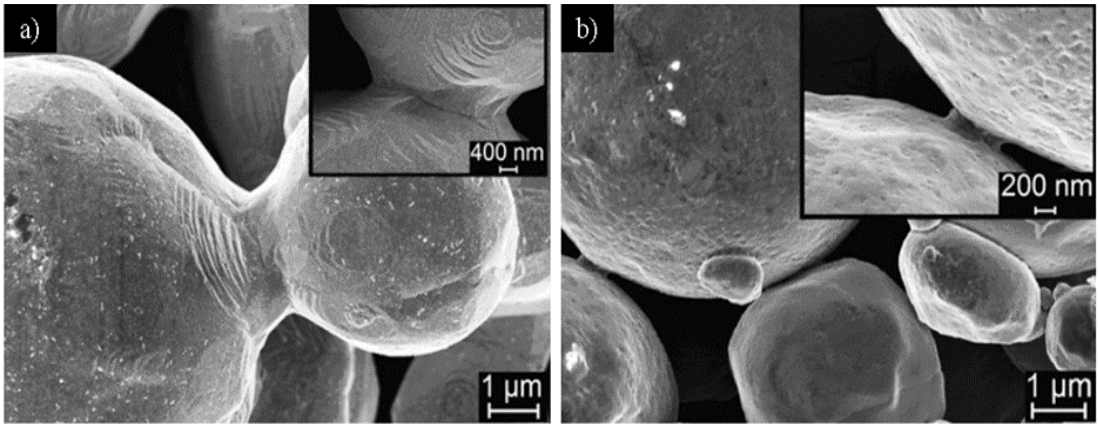
6.4. Sinterleme Mekanizması

Sinterleme işlemi toz metalürjisinin en kritik işlem adımlarından birisini oluşturmaktadır. Bu işlem metal veya seramik tozlarının ısı enerjisi ile yoğunlaştırılması olarak tanımlanmaktadır. 26.000 yıl önce çanak ve çömlek gibi seramiklerin pişirilmesi ile başlayan sinterleme işlemi bilinen en eski üretim yöntemi olarak belirtilmektedir. Modern sinterleme bilimi 1940'lı yıllarda başlamış olup 1980'li yılların ortalarında olgunlaşmıştır (German, 2013). Sinterleme sıcaklığı, tek bileşenli sistemler için metalin ergime sıcaklığının 2/3 veya 4/5'i olarak belirlenmektedir. Çok bileşenli sistemlerde ise (Ör: Ti6Al4V, Ti16Al7Nb) sinterleme sıcaklığının, alaşımların ergime sıcaklığına oranının

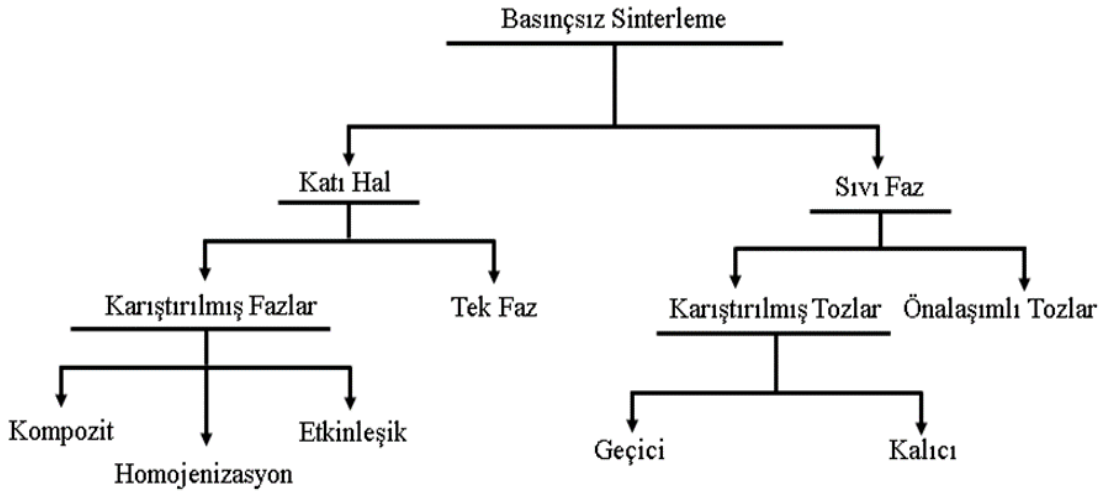
0,75'in üzerinde olması tavsiye edilmektedir (Archbold, 2001). Bronz alaşımlarının 600-800°C, demir esaslı alaşımların 1000-1300°C, yüksek sertliğe sahip alaşımların 1400-1600°C ve refrakter metallerin (Mo, W, Ta) 2000-2900°C sıcaklık aralığında sinterlenmesi önerilmektedir. Sinterleme işlemi öncesinde uygulanan ön sıkıştırma işleminde toz partikülleri arsında mekanik kilitlenme ve yapışma gibi zayıf bağlar oluşmaktadır. Sıkıştırma sonrasında partiküller birbirleriyle temas halinde veya nüfuz etmiş olsa da her bir partikül diğerinden bağımsız olarak davranış sergilemektedir. Sinterleme işleminde uygulanan sıcaklıkla birlikte partikül temas bölgeleri büyümekte ve yüzey alanı azalmaktadır. Bu sayede atomlar ve iyonlar arasında fiziksel ve kimyasal bağ oluşumu meydana gelmektedir. Bu durum yapıdaki gözenek miktarının azalması ve küreselleşmesine yol açmaktadır (Yalçın, 2007). Dolayısıyla sinterleme işlemi öncesinde uygulanan şekillendirme işlemi sonucunda zayıf olan mekanik özellikler sinterleme işleminin ardından diğer partiküller arası ısı etkisiyle oluşan difüzyon sonucunda temel üretim teknikleri ile rekabet edebilecek özelliklere sahip olmaktadır (German, 2013). Metalurjik olarak sinterleme işlemi; i) başlangıç toz-partikül bağlarının oluşması, ii) partiküller arası boyun olarak isimlendirilen köprü bağlarının oluşması, iii) gözeneklerin küreselleşmesi, iv) zamanla gözenek kanallarının kapanmasıyla hacmin azalması ve v) gözeneklerin azalması sonucu yoğunluk artışının sağlanması kademeleriyle gerçekleşmektedir. Diğer bir yandan malzeme transfer mekanizması için yüzey difüzyonu, hacim difüzyonu, buharlaşma-yoğunlaşma ve tane sınırı difüzyonu gerekmektedir (Efendi, 2017). Bu durum sinterleme işlem kademelerinin sayısını arttırmaktadır. Şekil 6.2'de partiküller arasında oluşan ve boyun olarak adlandırılan köprü bağlarının görüntüleri verilmiştir.

Temel anlamda basınçsız sinterleme teknikleri katı hal sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesi olarak iki gruba ayrılmaktadır. Aşağıda verilen Şekil 6.3'te bu ayrım gösterilmiştir. Katı hal sinterlemesi toz kompaktının uygulanan sinterleme sıcaklığında katı halde yoğunlaşması ile gerçekleşmektedir. Sıvı faz sinterlemesinde ise sinterleme esnasında yapı içerisinde sıvı faz oluşmaktadır. Genel olarak katı hal sinterlenmesi için kabul gören sinterleme mekanizmaları 3 ana grupta değerlendirilmektedir. İlk aşamada partiküller arasında yüzey difüzyonu ile oluşan boyun bölgeleri, sinterleme işlemi köprü rolü oynamaktadır. Bu aşamada toz partikülleri birbirinden bağımsızdır ancak partiküllerin temas yüzeylerinde tane sınırı oluşmaktadır. İki partikül arasında boyun

oluşumunu gözlenmesinin ardından ikinci aşamada r/R oranının belli bir değerin üzerine çıkmasıyla bireysel partikül şekli ortadan kalkar. Bu aşamada düzenli bir boşluk ağı oluşur ve tane büyümesi gerçekleşir. Bu aşamada görülen hacimsel daralma miktarı diğer aşamalara kıyasla daha yüksektir. Son aşamada ise kapalı gözenek oranı giderek azalır ve birbiriyle bağlantısı bulunmayan gözenekler küresel formda şekillenir. Sinterleme esnasında malzemede bulunan gözenek miktarı ve geometrisinde oluşan değişim dilatometre, gaz absorbsiyonu, porozimetre, dolaylı metodlar (sertlik vb.) ve mikroskobi teknikleriyle karakterize edilebilir. Katı hal sinterlemesinin sonucunda %90-99 arasında teorik yoğunluk değeri elde edilebilmektedir.



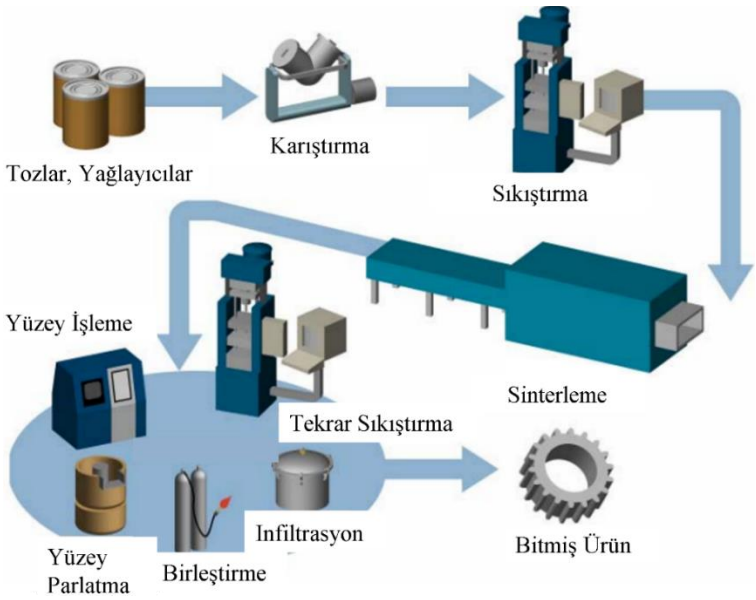
Şekil 6.2. Cu partikülleri arasında gerçekleşen boyun oluşumunun SEM görüntüleri (Aman ve diğ., 2012)



Şekil 6.3. Katı hal ve sıvı faz sinterlemesinin bölümleri (German ve diğ., 2009)

6.4.1. Geleneksel Sinterleme

Geleneksel sinterleme prosesi; toz üretimi, tozların homojen bir şekilde karıştırılması, karışımın kalıp içerisinde sıkıştırılması ve toz parçacıklarının sıcaklık etkisiyle oluşan difüzyon yoluyla yeterli sıcaklık ve sürede bağ oluşturarak kompakt hale gelmesi gibi işlem basamaklarından oluşan bir süreçtir. Şekil 6.4'te bu süreçler şematize edilmiştir.



Şekil 6.4. Geleneksel toz metalurjisi işlem adımları (Söyler, 2008)

Görüldüğü gibi ilk aşamada tozlar bir kalıbın içerisine dökülür ve tozlar preslenerek ön sıkıştırma işlemi uygulanır. Ardından sıkıştırılan tozlar malzemenin ergime derecesinin altında sinterlenir. Sıkıştırma basıncı ve sinterleme parametrelerini değişmesiyle yapı içerisindeki gözeneklilik oranı değişkenlik gösterir. Gözenekli numunelerin üretilmesi için ön sıkıştırma işlemi gerekli değildir. Sıkıştırılmamış tozların sinterlenmesi sonucunda daha yüksek gözeneklilik elde edilir. Ön sıkıştırma işlemi uygulanmamış tozların sinterlenmesi ile %40-60 arasında gözeneklilik oranına sahip numuneler üretilebilmektedir. Dolayısıyla geleneksel sinterleme yöntemi gözenekli toz metalurjik numunelerin üretilmesi için en uygun yol olarak belirtilmektedir. Düzensiz şekil ve kaba partikül boyutuna sahip numunelerin geleneksel pres ve sinterleme yöntemiyle üretilmesi malzemenin yoğunluk değerlerini olumsuz yönde etkilemektedir (Yamanoglu ve diğ., 2021). Yeterli yoğunluğa ulaşılabilmesi amacıyla sinterleme esnasında malzemeye bir dış basınç uygulandığı toz metalurjik teknikler kullanılmaktadır.

6.4.2. Basınç Destekli Sinterleme

Geleneksel yöntemlerin ortaya koyduğu dezavantajları önlemek amacıyla basınç destekli sinterleme teknikleri geliştirilmiştir. Basınç destekli sinterleme yöntemlerinde geleneksel sinterleme tekniğine göre daha yüksek yoğunluğa sahip malzeme üretimi sağlanmaktadır. Sinterleme esnasında toz kompakta sıcaklıkla birlikte eş zamanlı olarak basınç uygulamak yüksek yoğunluk için itici gücü oluşturmakta ve yoğunluk kinetiğinde artışa yol açmaktadır. Dış basıncın yoğunlaşma oranını arttırması, daha düşük sinterleme sıcaklığı ve süresinde malzeme üretimine imkan sağlamaktadır (Yamanoglu, 2019). Bu durumun aynı zamanda tane partikül büyümesini baskılamakta ve mekanik özelliklerin gelişmesine yol açmaktadır. Uygulanan dış basınç tek yönlü veya izostatik olarak iki şekilde uygulanabilir. Basıncın tek yönlü uygulandığı teknik sıcak pres (HP) olarak adlandırılırken izostatik basıncın uygulandığı teknik sıcak izostatik presleme (HIP) olarak isimlendirilmektedir. Sıcak presleme, bir toz karışımına aynı anda ısı ve basınç uygulayan geleneksel olmayan bir yöntemdir. Tozlara eş zamanlı uygulanan basınç ve sıcaklık mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikler açısından tüm malzemenin homojen özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır. Sıcak presleme yönteminde gevşek halde bulunan tozlar bir kalıp içerisine yerleştirilerek ve basınç altında ısıtılır. Bu işlem tozların oksitlenmesini engellemek amacıyla koruyucu atmosfer altında gerçekleştirilir. Genellikle sıcak presleme işlemlerinde grafit kalıp ve iticiler tercih edilmektedir. Yüksek termal iletkenlik ve kendiliğinden yağlama özellikleri bu işlem için grafiti en uygun aday haline getirmektedir (Yamanoglu ve diğ., 2017). Diğer bir yandan sıcak pres hızlı ve seri üretime olanak sağlamaktadır. Literatür çalışmaları incelendiğinde sıcak pres tekniği parametrelerinin (sıcaklık, zaman, basınç) malzemenin mikroyapısal, mekanik ve korozyon gibi karakteristiklerini doğrudan etkilediği görülmüştür. Bartolomeu ve ark. (Bartolomeu ve diğ., 2017) gerçekleştirdikleri bir çalışmada biyomedikal Ti6Al4V alaşımlarının mikroyapısal, mekanik ve tribolojik davranışına üretim yönteminin etkisini incelemişlerdir. Çalışmada Ti6Al4V alaşımı konvansiyonel döküm, sıcak pres (HP) ve seçici lazer ergitme (SLM) yöntemleriyle üretilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda üretim yönteminin malzemenin mikroyapısına büyük etkide bulunduğu görülmüştür. Döküm ile üretilen numunenin mikroyapısı incelendiğinde kısmen uzamış α taneleri ve 13±4 μm tane boyutuna sahip taneler arası β fazı. HP numunesinin mikroyapı görüntülerinde partikül boyutuna sahip lamellar α+β yapısı tespit edilmiştir. SLM ile elde edilen

numunede ise β partikül sınırlarının yanında martenzitik α' (α acicular) yapısı görülmüştür. Bu açıdan değerlendirildiğinde sıcak pres yönteminin yüksek performanslı veya sinterleme davranışı zayıf olan malzemelerin üretimi için uygun bir yöntem olduğu görülmektedir (Engin ve diğ., 2013).

6.5. Toz Metalurjisi ile Biyomalzeme Üretimi

Toz metalürjisinin tıp alanında kullanımı, yöntemin uzay ve havacılık alanında kullanımı sonucunda elde edilen bilgi birikiminin tıp bilimine transferi ile gerçekleşmiştir. Yüksek standartlarda özellikler gerektiren karmaşık şekildeki implantların üretiminde geleneksel yöntemlerin yetersiz kalması toz metalürjisinin ön plana çıkmasını sağlamıştır. Bu yöntem ile üretim sonucunda biyomalzemelerden beklenilen işlevsellik, biyouyumluluk, aşınma ve korozyon direnci gibi özellikler geliştirilebilmektedir. Bunun yanı sıra toz metalürjisinin gözenekli yapıda malzeme üretimine olanak sağlaması biyomalzeme alanında sağlanan en büyük avantajlardan birisi olarak görülmektedir. Fonksiyonel gözenekliliğe sahip implant üretimiyle özellikle malzemenin titreşimleri absorbe etmesi ve implant ile temas halindeki kemik doku için güçlü bir tutunma yüzeyinin oluşması mümkün olabilmektedir (Akdoğan ve Sarıtaş, 2002). Ayrıca, metalik biyomalzemelerin sahip olduğu yüksek elastisite modülü kaynaklı gerilim kalkanı sorununun önüne geçilebilmektedir. Diğer bir yandan, geleneksel yöntemler ile işlenmesi zor olan Ti, Mg ve nitinol gibi metalik biyomalzemelerde üretim kolaylığı sağlamaktadır. Dolayısıyla çok sayıda karmaşık şekilli parça üretimi veya kapsamlı birleştirme işlemleri gibi ikincil işlemlerden kaçınmak amacıyla toz metalürjisi cazip bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır (Bram ve diğ., 2013).

Sert doku uygulamaları için üretilen implant malzemelerinden istenilen en kritik özelliklerden birisi yüksek mekanik dayanımdır. Bu noktada metalik biyomalzemeler sahip oldukları yüksek mekanik özellikler ile kalça, omuz ve diz gibi ortopedik implantlarda kullanım için oldukça elverişlidir. Bu malzemeler arasında saf Ti ve Ti alaşımları yüksek spesifik mukavemeti, mükemmel korozyon direnci, düşük elastisite modülü ve üstün biyouyumluluk özellikleri ile 316L ve Co-Cr gibi diğer metalik biyomalzemelerden ayrışmaktadır. Ancak Ti esaslı malzemelerin oksijen, azot ve hidrojene olan yüksek afinitesi bu malzemelerden üretiminde karşılaşılan en büyük

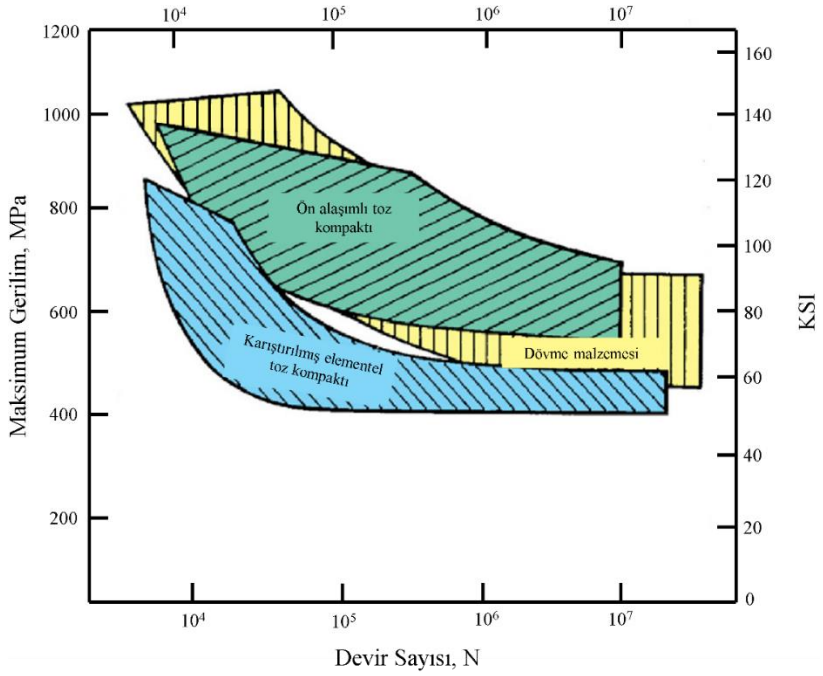
sorunlardan birisi olarak görülmektedir. Bu sorunun ortadan kaldırılması için üretimin vakum atmosferi altında gerçekleştirilmesi gerekmektedir (Efendi ve diğ, 2017). Bölüm 3.1'de belirtildiği gibi titanyum esaslı malzemelerin tıp alanında kullanımı 1970'li yıllarda başlamış olup kullanım oranı 2000'li yılların başından itibaren yüksek hızda artış göstermiştir. Biyomedikal alanda kullanılan Ti alaşımlarının döküm gibi konvansiyonel üretim yöntemlerine göre toz metalürjisi ile üretilmesi malzemeye mekanik, fiziksel ve kimyasal açıdan ciddi avantajlar sağlamaktadır. Bu yaklaşımdan yola çıkılarak sıcak pres gibi toz metalurjik tekniklerin bu malzemelerin üretimi için oldukça uygun olduğunu söylemek mümkündür. Sonuç olarak biyomalzeme alanında yapılan araştırmaların sayısı günden güne artış göstermektedir. Başka bir ifadeyle günümüzde vücut ile daha uyumlu olarak çalışabilen, daha yüksek aşınma ve korozyon direncine sahip ve daha uzun servis süresi sağlayan biyomalzemelerin geliştirilmesi devam etmektedir. İnsanların hayat standartlarını geliştirmeye yönelik olan bu araştırmalara üretim yöntemi açısından toz metalürjisinin katkısı açıkça görülmektedir.

6.6. Toz Metalurjisi ve Titanyum İlişkisi

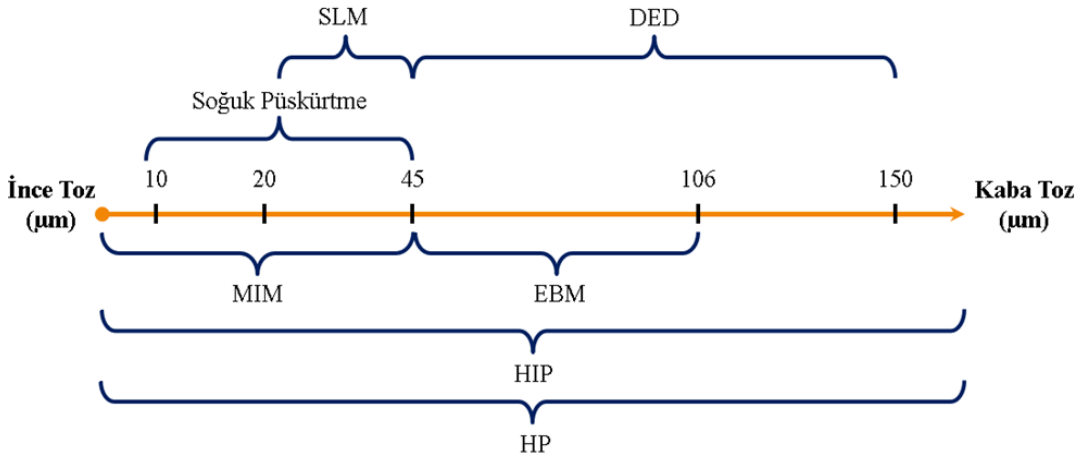
Titanyumun toz metalürjisi hakkında bilinen ilk çalışmalar Dr. Kroll tarafından gerçekleştirilmiştir. 1937 yılında yayınlanan ilk çalışmada 14 farklı ikili titanyum alaşımı titanyuma ağırlıkça %2-9 aralığında alaşım elementleri (Mo, W, Fe, Co, Be, Si vb.) ilave edilerek sıkıştırılmış ve argon atmosferi altında sinterlenmiştir. O günden günümüze 80 yıldan fazla süre geçmiş olmasına rağmen titanyum bileşenlerinin yüksek maliyeti çelik ve alüminyum gibi daha düşük maliyetli yapısal malzemelere kıyasla kullanımını sınırlamaya devam etmektedir. Bu nedenle titanyum üretim ve işlenmesinde maliyetin düşürülmesi yapılan Ar-Ge çalışmalarında itici gücü oluşturmaktadır. Bu noktada toz metalürjisi tekniklerinin düşük maliyetli ve nihai şekle yakın titanyum parçalarının üretimine olanak sağlaması bu malzemelerin üretimi için toz metalürjisinin avantajlı duruma getirmektedir (Qian ve Froes, 2015). Titanyum alaşımlarının toz metalürjisi ile üretimine 1980'li yıllarda başlanmıştır. 80 ve 90'lı yıllarda toz metalürjisi ile üretilen Ti alaşımlarının mekanik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar düşük maliyet-yüksek performans kombinasyonunun sağlanabilmesi için bu yöntemin oldukça uygun olduğunu göstermiştir. Toz metalürjisi tekniğiyle Ti alaşımlarının üretiminde elementel tozların karıştırılması veya ön alaşımlı tozların kullanılması olarak iki farklı yöntem

kullanılmaktadır. Elementel tozların karıştırılmasıyla üretilen Ti alaşımlarının içerdiği porozite miktarının fazla olması bu alaşımların mekanik özelliklerini düşürdüğünden dolayı ileri teknoloji uygulamalarında kullanım için uygun bir yöntem değildir. Diğer yandan ön alaşımlı tozlar kullanılarak üretilen Ti alaşımlarında diğer yönteme kıyasla daha yorulma dayanımı gibi mekanik özelliklerde daha yüksek sonuçlar elde edilmesi toz metalürjisi ile üretilen Ti alaşımlarının ileri teknoloji uygulamalarında kullanılmasını mümkün kılmaktadır (Wang, ve diğ., 2010). Şekil 6.5'te verilen diyagramda ön alaşımlı toz kompaktlarının karıştırılmış elementel tozlara göre daha yüksek mukavemet sergilediği açıkça görülmektedir.

Ti tozundan parça üretiminde tozun özellikleri kadar üretim yöntemi de malzeme özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu noktada Ti tozunun kullanıldığı 7 farklı tekniğin olduğunu söylemek mümkündür. Sıcak pres, metal enjeksiyon kalıplama (MIM), seçici lazer ergitme, sıcak izostatik pres, elektron ışın ergitmesi (EBM), doğrudan enerji birikimi (DED) ve soğuk püskürtme bu yöntemler arasında gösterilmektedir (Elfghi, 2020). Ti tozunun boyutu, oksijen içeriği, kimyasal bileşimi, akış kabiliyeti ve partikül boyut dağılımı sinterleme yönteminin seçiminde kritik rol oynamaktadır. Toz boyutu ile sinterleme yöntemi arasındaki ilişki Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.5. Ti6Al4V alaşımı yorulma dayanımının tavlanmış karıştırılmış elementel toz kompaktı, ön alaşımlı toz kompaktı ve metalurjik ingot malzemesi ile karşılaştırılması (Froes, 2015)



Şekil 6.6. Farklı sinterleme yöntemleri için Ti partikül boyutu gereksinimleri (Sun, ve diğ., 2017)

Ti tozu sinterleme yöntemleri arasında sıcak pres tekniğinin kullanımı 1970'li yıllarda yapılan çalışmalar doğrultusunda başlamıştır. Günümüzde sıcak pres yönteminin kullanımı yoğun bir şekilde devam etmekte ve bu teknik ile üstün özelliklere sahip Ti esaslı parçalar elde edilmektedir. Diğer yöntemlere kıyasla sıcak pres tekniği; yüksek ısıtma oranlarına çıkılması, üretilen akımın toz partiküllerinin içinden geçmesi, daha yüksek soğutma oranları ve daha fazla mekanik yükün uygulanabilmesi, yapı içerisinde oluşan intermetaliklerin kontrol edilmesi ve kısa sürede yüksek yoğunluk elde edilmesi gibi avantajlarıyla ön plana çıkmaktadır. Diğer bir yandan yüksek maliyete sahip Ti parçaları sıcak pres ile üretilerek üretim maliyetinde düşüş sağlanabilmektedir (Efendi, 2017).

6.7. Ti-HA biyokompozitinin toz metalürjisi ile üretimi ve kaplanabilirliğinin incelenmesi

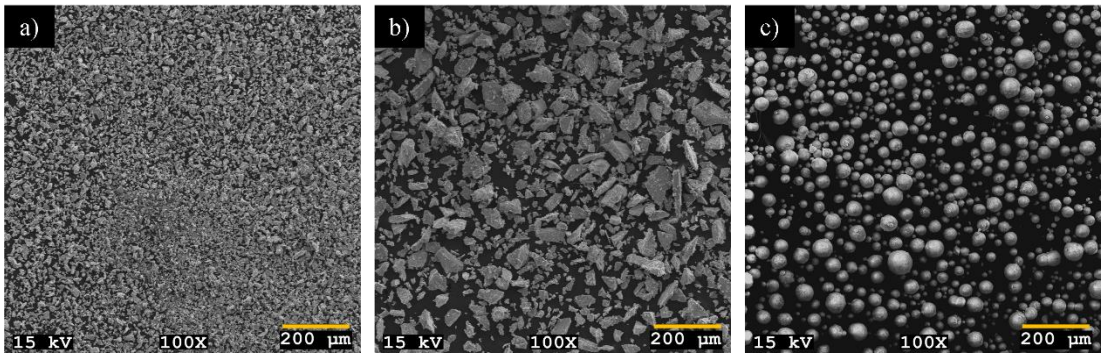
Bölüm 5'te özellikle termal sprey yöntemleriyle Ti alaşımları üzerine uygulanan HA kaplamalarda karşılaşılardan sorunlardan bahsedilmiştir. Yaşanan sorunlar alternatif kaplama tekniklerinin önünü açmıştır. Toz metalürjisi ile kaplama uygulamaları bu teknikler arasında yer almaktadır. Literatür çalışmaları incelendiğinde toz metalurjik teknikler kullanılarak üretilmiş birçok Ti-HA kompozit çalışması olduğu görülmektedir (Arifin et al., 2014; Shahrjerdi ve diğ., 2011; Yılmaz ve diğ., 2020). Örnek olarak Chenglin ve ark. (Chenglin ve diğ., 1999b) yaptıkları çalışmada HA-Ti sisteminde işlevsel olarak derecelendirilmiş (FGM) biyomalzeme toz metalurjik prosesler kullanılarak üretilmiştir. İncelenen SEM görüntülerinde FGM metodu sayesinde altlık ve

kaplama tabakası arasında makroskobik arayüzey oluşumunun ortadan kaldırıldığı belirtilmiştir. Mekanik özellikler açısından elde edilen sonuçların sert doku uygulamaları için uygun olduğu bildirilmiştir. Konu hakkında yapılmış diğer bir çalışma Omidi ve ark. (Omidi ve diğ., 2018) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışma doğrultusunda işlevsel olarak derecelendirilmiş ve sırasıyla 2, 3 ve 5 katmandan oluşan hacimce %0-40 aralığında HA içeriğine Ti-HA biyokompoziti üretilmiştir. Üretim bir toz metalurjik yöntem olan kıvılcım plazma sinterleme tekniği kullanılarak yapılmıştır. Çalışma sonuçları incelendiğinde HA ilavesinin artış göstermesiyle sertlik değerleri ilk olarak artış göstermiş ardından gözeneklilik ve aglomerasyondan kaynaklı azalma görülmüştür. HA ilavesiyle birlikte sünek yapıdan gevrek yapıya doğru geçiş yapan malzemeler eğme testleri sonucunda gevrek kırılma göstermiştir. Ancak optimum HA oranı ile istenilen özelliklerde malzemenin kıvılcım plazma sinterlemesiyle üretilebildiği belirtilmiştir. Farklı özelliklerdeki kompozit parçaların üretilmesinde çok önemli avantajlar sağlayan T/M nin yaygın olarak kullanım alanı bulduğu bir örnekte, Ti6Al4V/HA birlikteliğidir. Bu kompozit uygulama; ortopedide, dişçilikte ve kalp kapakçığında dahi kullanım alanı bulmuştur. Bu noktada Miranda ve ark. (Miranda ve diğ., 2016) yaptıkları çalışmada sıcak pres yöntemiyle hacimce %5 ve 10 HA içeren Ti6Al4V-HA kompozitini üretmişlerdir. Sıcak pres yönteminin kullanılması diğer üretim tekniklerine kıyasla daha düşük sıcaklıklarda üretim yapılması için olanak sağlamıştır. Bu durum aynı zamanda HA'nın dekompozisyonunu engellemiştir. Diğer bir yandan sıcak pres ile üretim ve öncesinde uygulanan karıştırma işlemi sayesinde HA partiküllerinin Ti6Al4V matrisi içerisinde homojen dağılımı sağlanabilmiştir. Literatür çalışmaları değerlendirildiğinde toz metalürjisinin gerek Ti alaşımları üzerine HA kaplamaların uygulanması gerekse Ti alaşımları ve HA'dan oluşan kompozit sistemlerin üretimi için oldukça uygun bir teknikler içerdiği görülmüştür.

7. MALZEME VE YÖNTEM

7.1. Toz Karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında altlık ve kaplamaların üretimi için saf Ti, Ti6Al4V ve HA tozları kullanılmıştır. Saf Ti tozu Alfa Aesar, HA tozu Nanografi Nano Teknoloji A.Ş. ve Ti6Al4V tozu Baoji RuiHong Metal Materials Co. Ltd. firmasından temin edilmiştir. Bu tozların taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 7.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi saf Ti ve Ti6Al4V tozu karmaşık şekilli morfolojiye sahiptir. Toz üretiminde kimyasal yöntemlerin kullanılması karmaşık şekilli morfolojinin sebebini oluşturmaktadır. Ayrıca, partiküller arasında görülen şekil ve boyut farklılığı da tozların üretim yönteminden kaynaklanmaktadır. Diğer yandan HA tozunun Ti6Al4V ve saf Ti tozunun aksine küresel şekle sahip olduğu görülmektedir. Toz boyutları değerlendirildiğinde Ti6Al4V'nin 100-150 µm, saf Ti'nin 43 µm ve HA tozunun 10-20 µm partikül boyutuna sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 7.1. Tez çalışmasında kullanılan tozların SEM görüntüleri (a) Saf Ti, (b) Ti6Al4V ve (c) HA tozu

7.2. Titanyum-Hidroksiapatit Biyokompozit Kaplamanın Hazırlanması

Çalışma kapsamında Ti6Al4V alaşımından oluşan altlık üzerine saf Ti ve farklı oranlarda HA tozlarının karışımından oluşan bir kaplama uygulanması hedeflenmiştir. Hazırlanan tez numuneleri altlık ve kaplama tabakası olacak şekilde 2 farklı bölüme ayrılmaktadır. Altlık malzemesi olarak kullanılan Ti6Al4V tozu bütün numunelerde sabit tutulmuş, kaplama tabakasında kullanılan saf Ti ve HA toz miktarları değiştirilmiştir. Altlık ve kaplama tabakasına ait bileşimler Tablo 7.1'de numune kodları ile birlikte verilmiştir.

Farklı malzeme bileşimlerinin tez içeriğine göre daha net anlaşılabilmesi amacıyla Tablo 7.1'de verilen bileşimler Şekil 7.2'de şematize edilmiştir.

Tablo 7.1. Numune kodları ve kimyasal kompozisyon içeriği

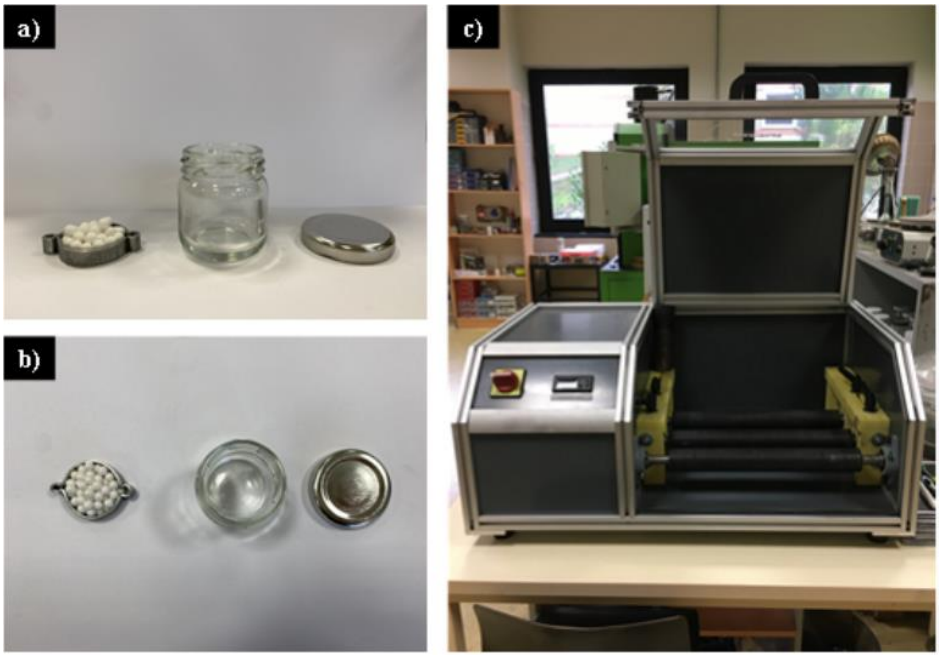
Numune Kodu	**Altlık**	**Kaplama Tabakası**
Ti6Al4V	Ti6Al4V	-
Ti64-Ti		Saf Ti
Ti64-Ti2.5HA		Saf Ti + ağ. %2,5 HA
Ti64-Ti5HA		Saf Ti + ağ. %5 HA
Ti64-Ti7.5HA		Saf Ti + ağ. %7,5 HA
Ti64-Ti10HA		Saf Ti + ağ. %10 HA



Şekil 7.2. Çalışma kapsamında üretilen numunelerin kimyasal kompozisyonu ve şematik gösterimi

7.3. Tozların Karıştırma İşlemi

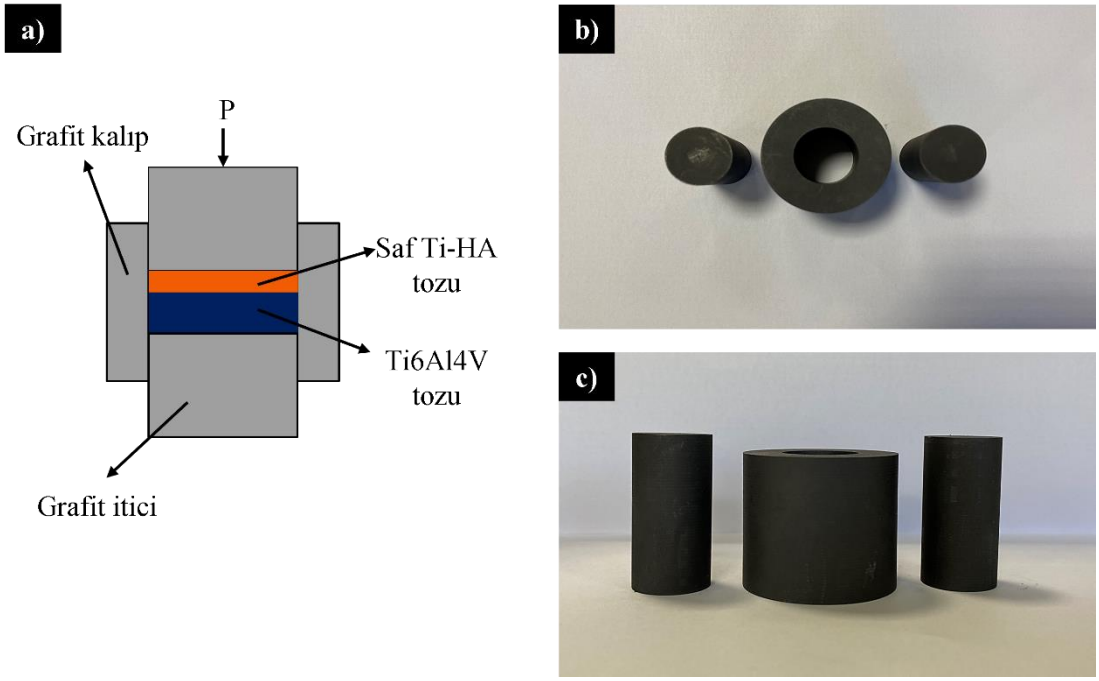
Kaplama tabakasında yer alan Ti ve HA tozları, farklı oranlarda hazırlanmış ve 40 cc hacme sahip cam kavanoz (Şekil 7.3 (a-b)) içerisinde karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemi öncesinde cam kavanozun %50'si dolacak şekilde 5mm çapında Zr bilyeler ve %25 oranında Ti ve HAp tozları ilave edilmiştir. Karıştırma işlemi MSE-TEC marka bilyalı değirmen içerisinde (Şekil 7.3 (c)) 315 rpm devir hızında 1 saat gerçekleştirilmiştir. Her bileşim için aynı karıştırma parametreleri uygulanmıştır.



Şekil 7.3. (a-b) 40cc cam kavanoz ve 5mm çaplı Zr bilya (c) MSE-TEC marka bilyalı değirmen

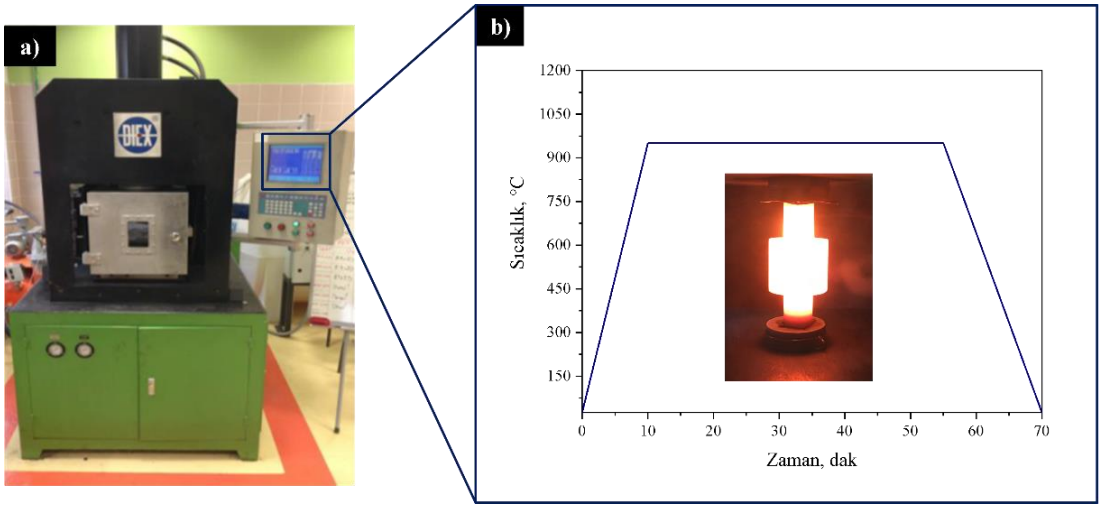
7.4. Sıcak Pres ile Numunelerin Üretimi

Kaplama tabakasını oluşturan tozların miktarı nihai numune ölçüleri 20mm çap ve 4.20 mm kalınlık elde edilecek şekilde hesaplanarak grafit kalıp içerisine yerleştirilmiştir. Grafit kalıbın hazırlık aşamasında, numunenin kalıptan rahat bir şekilde çıkarılması için kalıp içerisine grafit kağıt yerleştirilmiştir. Tez kapsamında kullanılan grafit kalıp Beta Karbon, grafit kağıt ise MERSEN ISTANBUL INDUSTRIAL PRODUCTS INC. firmasından alınmıştır. Üretimlerde kullanılan grafit kalıbın görüntüsü Şekil 7.4'te verilmiştir. Tozların kalıba yerleştirilmesi aşamasında ilk olarak grafit kalıbın alt iticisi kalıp gövdesine sokulmuş ve Ti6Al4V tozu kalıp içerisine boşaltılmıştır. Ardından kaplama tabakasını oluşturan saf Ti ve HA tozlarının karışımı altlık tozunun üzerine ilave edilmiştir. Daha sonra üst itici gevşek halde bulunan tozların üzerine yerleştirilmiştir. Alt ve üst itici ile kalıp gövdesi arasında düzgün bir temas direnci sağlamak amacıyla grafit kâğıt kullanılmıştır.



Şekil 7.4. a) Grafit kalıp şematik çizimi b) Grafit kalıp üstten görünümü c) Grafit kalıp karşıdan görünümü (Khoshnaw ve diğ., 2020)

Tozların kalıba yerleştirilmesinin ardından sinterleme işlemi DIEX VS50 marka sıcak pres cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıcak pres cihazının görüntüsü ve üretimlerde kullanılan sinterleme çevrimi Şekil 7.5'te verilmiştir.



Şekil 7.5. a) DIEX VS50 marka sıcak pres cihazı b) Sinterleme çevrimi

Şekil 7.5 (b)'da görüldüğü gibi tozlar 950°C'ye ısıtılmış ve sinterleme işlemi 950°C'de 45 dak gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işleminin ardından grafit kalıp sıcak pres cihazının içerisinde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sinterleme işlemi 50 MPa basınç altında ve

partiküllerin oksidasyonunu engellemek amacıyla 10^{-4} mbar vakum atmosferi ortamında gerçekleştirilmiştir.

7.5. Yoğunluk Ölçümü

Numunelerin yoğunluk değerleri Arşimet prensibine göre ölçülmüştür. Bu işlem için kullanılan AND GR-200 marka hassas terazi ve yoğunluk ölçüm kiti Şekil 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.6 AND GR-200 marka hassas terazi cihazı ve yoğunluk ölçüm kiti

7.6. Numunelerin Metalografik İşlemler ile Hazırlanması

Numunelerin yoğunluk ölçümlerinin ardından metalografik işlem adımlarına geçilmiştir. İlk olarak numuneler Metkon Microcut 150 marka hassas kesme cihazında kesilmiş ardından soğuk kalıplanmışlardır. Hassas kesme cihazı Şekil 7.7'de gösterilmiştir. Zımparalama işlemi için 320, 600, 1000 ve 2000 grid SiC zımpara kağıtları kullanılmış ardından sırasıyla 9, 6, 3 ve 1 µm'lik elmas parlatma solüsyonları ve parlatma çuhaları kullanılarak numuneler parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Son olarak numuneler Kroll reaktifi (2ml HF, 6ml HNO_3, 92 ml H_2O_3) ile 20-30s dağlanarak mikroyapısal karakterizasyon için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 7.7. Metkon Microcut 150 marka hassas kesme cihazı

Zımparalama işlemi için 320, 600, 1000 ve 2000 grid SiC zımpara kağıtları kullanılmış ardından sırasıyla 9, 6, 3 ve 1 µm'lik elmas parlatma solüsyonları ve parlatma çuhaları kullanılarak numuneler parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Son olarak numuneler Kroll reaktifi (2ml HF, 6ml HNO_3, 92 ml H_2O_3) ile 20-30s dağlanarak mikroyapısal karakterizasyon için hazır hale getirilmiştir.

7.7. Mekanik Testler

7.7.1. Sertlik Testi

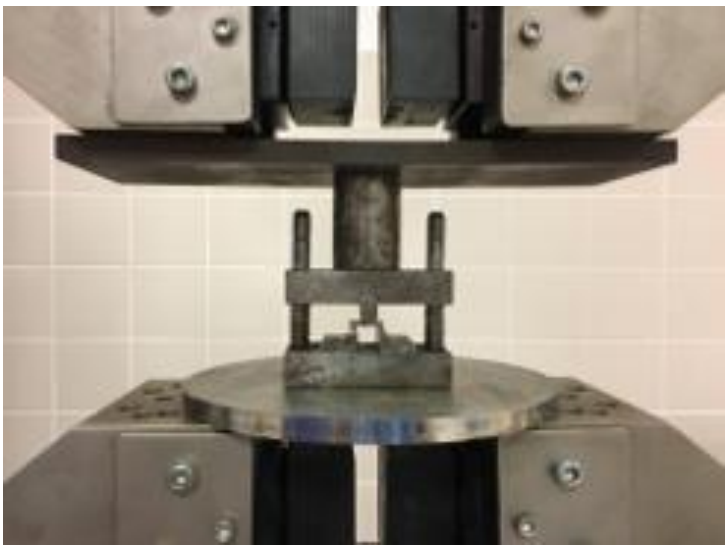
Sertlik ölçümü için Future Tech EV-700 marka Vickers sertlik cihazı (Şekil 7.8) kullanılmıştır. Ölçüm, 3 kgf yük altında 10 s süre ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda kaplama tabakası, arayüzey ve altlık bölgelerinin sertlik değerleri tek bir diyagramda gösterilmiştir. Sertlik diyagramları standart sapma dikkate alınarak oluşturulmuştur.



Şekil 7.8. Future Tech EV-700 marka Vickers sertlik cihazı

7.7.2. Üç Nokta Eğme Testi

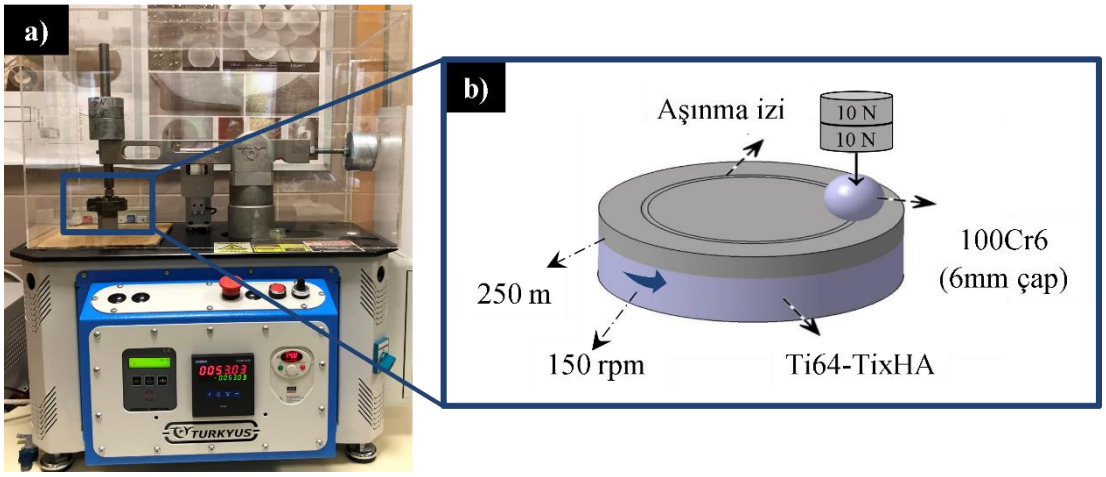
Eğme deneyi için INSTRON marka Universal 300LXJ model çekme cihazı kullanılmıştır. Eğme testi, özel düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyde kullanılan düzenek üç nokta eğme aparatıdır. Çene ilerleme hızı 0,5mm/dak olacak şekilde ayarlanmıştır. Üç nokta eğme testi ASTM E290 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Deney kapsamında kullanılan çekme cihazı ve eğme aparatı görüntüleri Şekil 7.9'da verilmiştir.



Şekil 7.9. INSTRON marka Universal 300LXJ model çekme cihazı ve üç nokta eğme aparatı

7.7.3. Kuru Sürtünme Aşınma Testi

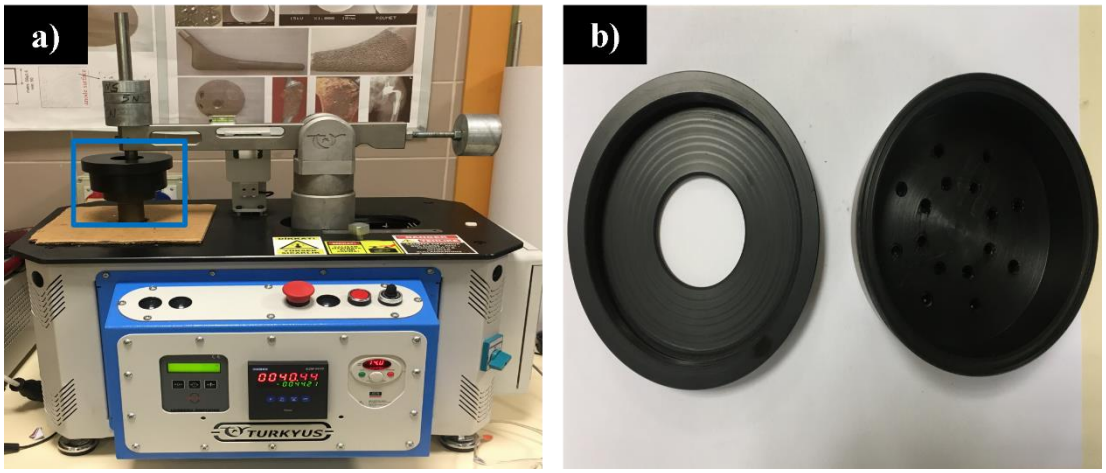
Üretilen numunelerin tribolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ASTM G133 standardına göre ball-on-disk tipi kuru sürtünme aşınma testleri uygulanmıştır. Gerçekleştirilen aşınma testleri için Turkyus marka POD/HT/WT model aşınma cihazı kullanılmıştır. Aşınma testinin yapıldığı cihaz Şekil 7.10a'da gösterilmiş olup deney düzeneği Şekil 7.10b'de şematize edilmiştir. Test parametreleri olarak 250 metre kayma mesafesi, 20 N yük ve 150 rpm devir hızı belirlenmiştir. Aşındırıcı bilya olarak 6mm çapında 100Cr6 çelik bilya kullanılmış olup deney oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kuru sürtünme aşınma testi sonrasında aşınan yüzeylerin taramalı elektron mikroskobu kullanılarak görüntüleri çekilmiş ve aşınma mekanizmaları incelenmiştir.



Şekil 7.10. a) Turkyus marka POD/HT/WT model aşınma cihazı, b) Aşınma deney düzeneği

7.7.4. Simule Edilmiş Vücut Sıvısı İçerisinde Aşınma Testi

Test kapsamında numuneler kuru sürtünme aşınması testinden farklı olarak simule edilmiş vücut sıvısı içerisinde (SBF) aşındırılmıştır. SBF olarak %0.9'luk NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Deney, içerisinde çözelti, numune ve aşındırıcı bilyanın olduğu bir aşınma aparatı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma aparatı yerleştirilen aşınma cihazının görüntüsü Şekil 7.11a'da verilmiş ve aparatın detaylı görünümü Şekil 7.11b'de paylaşılmıştır.



Şekil 7.11. a) SBF içerisinde aşınma işleminin gerçekleştirildiği aşınma cihazı b) SBF'nin içerisine koyulduğu aşınma aparatı

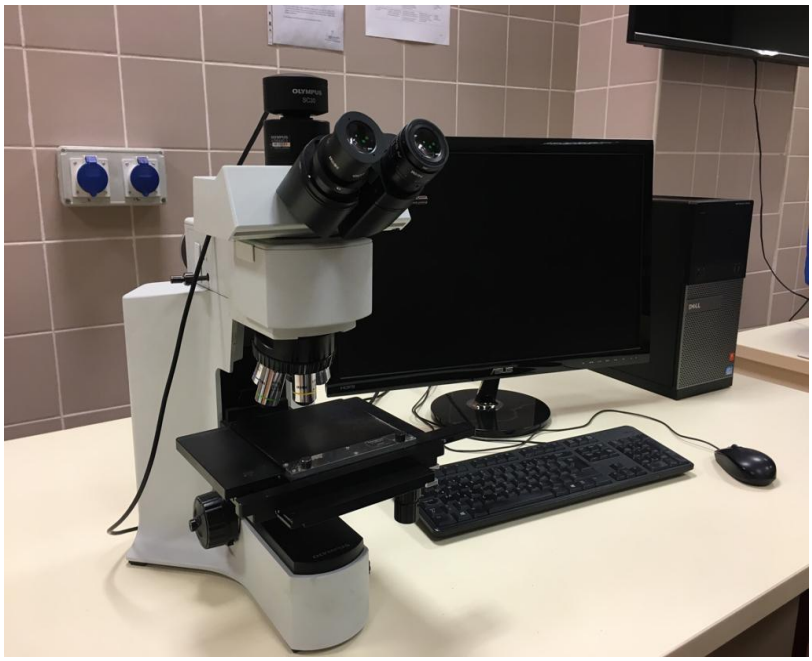
İlk olarak aşınma aparatının içerisine numune tutucu ve numune yerleştirilmiştir. Daha sonra 200 ml fizyolojik serum aparatın içerisine dökülmüş ve bu şekilde numune bir saat stabilizasyon amacıyla çözelti içinde bekletilmiştir. Devir hızı ve kayma mesafesi

sırasıyla yine 150 rpm ve 250 m olarak belirlenmiştir. 20 N yük altında gerçekleştirilen deney kapsamında sürtünme katsayısı değerleri anlık olarak kayıt altına alınmıştır. Deney öncesi ve sonrasında numunelerin ağırlıkları hassas terazi ile ölçülmüştür ve ağırlık kayıpları dikkate alınarak aşınma oranları hesaplanmıştır. Diğer bir yandan test sonrasında aşınma izlerinin görüntüleri taramalı elektron mikroskobu ile çekilerek korozyon ürünlerinin oluşup oluşmadığı analiz edilmiştir.

7.8. Mikroyapısal Karakterizasyon

7.8.1. Optik Mikroskop İncelemeleri

Numunelerin parlatılmış ve dağlanmış konumdaki görüntüleri Olympus marka BX41M-LED model optik mikroskopla çekilmiştir. Kullanılan optik mikroskop görüntüsü Şekil 7.12'de verilmiştir.



Şekil 7.12. Olympus marka BX41M-LED model optik mikroskop

7.8.2. SEM ve EDX Analizi

Çalışma kapsamında Ti, HA ve Ti6Al4V tozlarının görüntüleri JEOL marka JSM-6060 model (Şekil 7.13) taramalı elektron mikroskobu kullanılarak çekilmiştir. Bununla birlikte dağlanmış numunelerin arakesitleri de bu cihaz kullanılarak incelenmiş, görüntüleri çekilmiş ve enerji dağılım x-ışını spektrometresi (EDX) analizi yapılmıştır.



Şekil 7.13. JEOL marka JSM-6060 model taramalı elektron mikroskobu

7.9. XRD Analizi

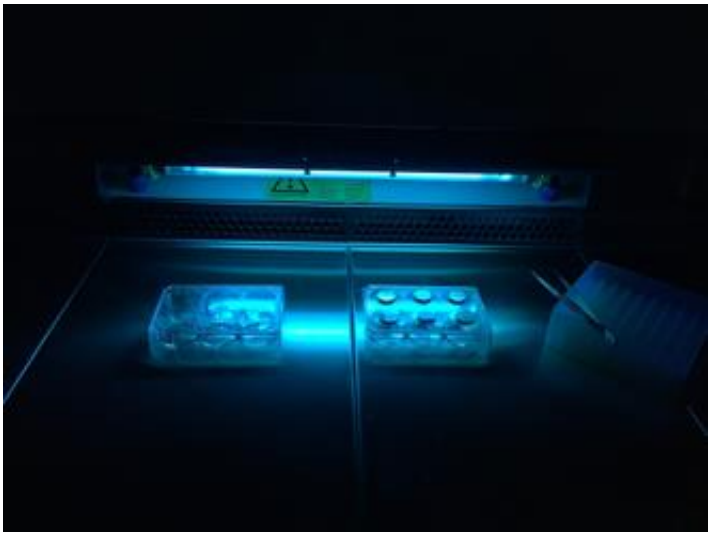
XRD analizi ile faz tayininin yapılabilmesi amacıyla RigakuSA-HF3 marka cihaz (Şekil 7.14) kullanılmıştır. 40V ve 20mA ile gerçekleştirilen analiz kapsamında oluşan Cu-K_α ışınları 1.54 Å dalga boyuna sahiptir (λ=1.54 Å) ve ölçümlerde tarama alanı olarak 10-80°, tarama hızı olarak ise 1°/dak seçilmiştir.



Şekil 7.14. RigakuSA-HF3 marka XRD cihazı

7.10. Antibakteriyel Analiz

Üretilen numunelerin antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Mikrobiyoloji Ana Bilim Dalı Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Numunelerin antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla gram-pozitif *Staphylococus aureus* (ATCC 29213) ve gram-negatif *Escherichia coli* (ATCC 25922) standard bakterileri kullanılmıştır. Bakteriler Meuller-Hinton Agar (MHA) (Merck, Almanya) besiyerinde üretilmiştir. MHA besiyerleri üreticinin önerileri doğrultusunda hazırlanmıştır. Toz halindeki MHA besiyerinden 34 g tartılarak 1 L distile su içerisinde ısıtılarak çözülmüştür. Daha sonra besiyeri otoklavda (Alp, Japonya) 121 ºC'de 15 dak bekletilerek steril edilmiştir. Bir miktar soğuması beklendikten sonra steril plastik petrilere aseptik şartlarda dökülmüştür. Petriler bir gün boyunca oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Besiyerleri ertesi gün buzdolabına kaldırılmış ve çalışma esnasına kadar saklanmıştır. -80ºC'de stoklanmış olan bakteriler, en az 2 kere pasajlandıktan sonra çalışmaya başlanmıştır. Çalışma gününden bir gün önce bakteriler MHA besiyerine pasajlanarak 18-24 saat 37ºC'de inkübasyona bırakılmıştır. Çalışma günü ilk olarak numuneler steril edilmiştir. Sterilizasyon esnasında ultraviyole C (UVC) ışığı kullanılmıştır. Biyogüvenlik kabini içerisinde numunelerin tüm yüzeyleri 30 dakika boyunca UVC ile steril edilmiştir (Şekil 7.15).



Şekil 7.15. Sterilizasyon amacıyla uygulanan ultraviole ışın görüntüsü

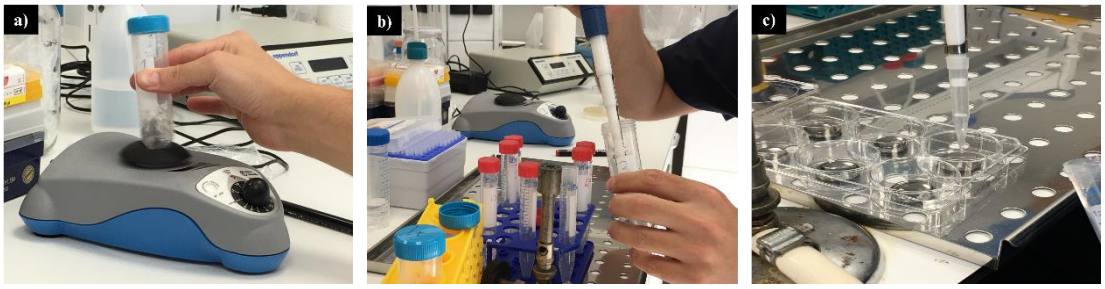
Antibakteriyel analiz işlemlerinin tümü bek alevi yayında aseptik şartlarda gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar *E.coli* ve *S.aureus* bakterileri için farklı günlerde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalara başlamadan önce numunelerin sterilizasyon işlemi

tekrarlanmıştır. Analiz doğrultusunda ilk olarak bakteriler steril serum fizyolojik (SF) çözeltisi içerisinde süspanse edilmiş ve spektrofotometre (Şekil 7.16) kullanılarak 0,5 McFarland bulanıklığına eşdeğer (*E.coli* için 600nm'de OD: 0,14, *S.aureus* için 600 nm'de 0,08-0,1 arası absorbans) bulanıklık elde edilmiştir (10^8 CFU/mL).

Elde edilen bakteri süspansiyonları steril SF içerisinde 10'ar kat sulandırılarak seyretilmiş ve 10^4 CFU/mL bakteri içeren yeni süspansiyonlar hazırlanmıştır. Seyreltik süspansiyon içerisinden otomatik pipet yardımıyla 0,4 mL alınıp steril numuneler üzerine bırakılmıştır. Numuneler üzerine bırakılan bakteri sayılarını tespit etmek amacıyla, seyreltik bakteri süspansiyonundan 20 mikrolitre alınıp MHA besiyerine bırakılarak tek kullanımlık steril spatül yardımıyla besiyeri yüzeyine ekim yapılmıştır (kontrol ekimi 0. saat). Bunun ardından numuneler ve kontrol ekimi yapılan besiyeri %90 nemli ortama sahip 37°C'lik etüv içerisinde 18-24 saat boyunca inkübe edilmiştir. Bunlara ek olarak, numunelere temas etmeyen bakterilerin inkübasyon süresi sonundaki sayılarını tespit etmek ve numunelerle temas eden bakterilerin sayılarıyla karşılaştırmak amacıyla, içerisinde 10^4 CFU/mL bakteri bulunan falkon tüpü de aynı şartlarda inkübe edilmiştir (kontrol ekimi 24. saat). İnkübasyon sonrasında numunelerin üzerindeki sıvılar alınıp içerisinde 3,6 mL steril SF bulunan 6 adet 50 mL'lik falkon tüplerin içerisine bırakılmıştır. Benzer şekilde numuneler de steril penset yardımıyla ve aseptik şartlar altında falkon tüplerin içerisine aktarılmıştır. Falkon tüplerin içerisindeki numunelere pipetaj ve vorteksleme (Şekil 7.17) işlemi uygulanmıştır. Pipetaj işlemi ile metalik numuneler üzerine tutunmuş bakterilerin metalden ayrılması sağlanmıştır.



Şekil 7.16. Spektrofotometre cihazı



Şekil 7.17. Antibakteriyel analiz çalışmaları a) vorteksleme, b) pipetaj c) numune üzerinden süspansiyon alım işlemi

Vorteksleme işleminin ardından falkon tüplerinin içerisinden 20 µL sıvı çekilip MHA besiyerine bırakılmış ve steril spatül ile ekilmiştir. Bunlara ek olarak, inkübasyon süresi sonundaki bakteri sayısını kontrol etmek amacıyla aynı şartlarda inkübe edilen (kontrol ekimi 24. saat) tüpten de 20 µL sıvı çekilip besiyerine ekilmiştir. Çalışmada yapılan tüm ekim işlemleri 3 tekrar olması amacıyla 3'er tane MHA besiyerine yapılmıştır. Ardından besiyerleri 37°C'lik etüv içerisinde 18-24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrasında görüntüleme sistemi (VersaDoc, BIORAD) (Şekil 7.18) kullanılarak tüm besiyerlerinin fotoğrafı çekilmiştir.



Şekil 7.18. Besiyerlerin fotoğraflarının çekildiği görüntüleme cihazı

E.coli için uygulanan antibakteriyel analiz işleminin ardından numuneleri bakterilerden arındırmak amacıyla dekontaminasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla numuneler, içerisinde %70 etil alkol bulunan çözelti içerisinde 10 dakika boyunca bekletilmiştir. Ardından numuneler su altında yıkanarak peçete yardımıyla kurutulmuş ve UVC ışığı ile steril edilmiştir. *E.coli* ile yapılan çalışmadan farklı olarak *S.aureus* için spektrofotometre

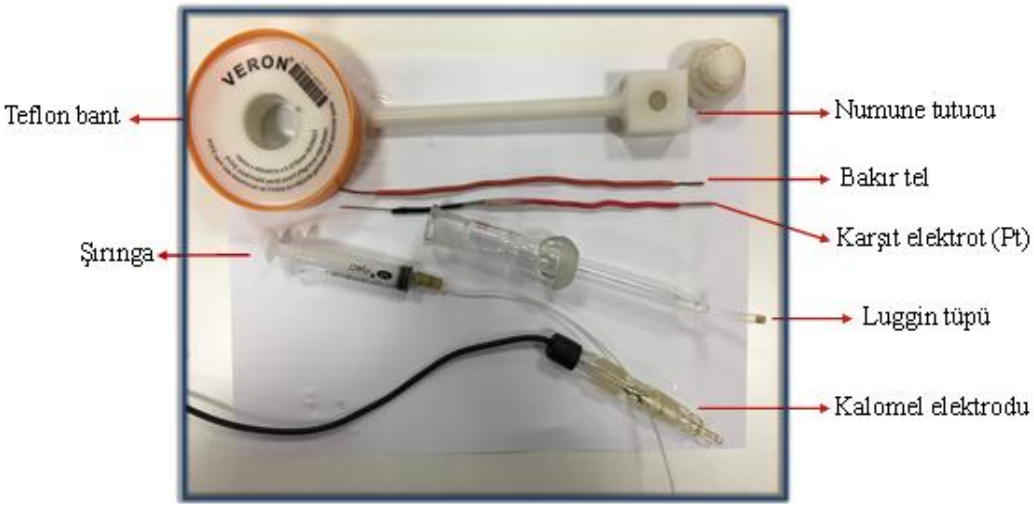
cihazında 600 nm'de 0,08-0,1 absorbans değeri elde edilmiştir. Bu basamaktan sonra *E.coli* için uygulanan işlemler takip edilmiştir.

7.11. Elektrokimyasal Deneyler

Tez doğrultusunda üretilen numunelerin biyobozunma mekanizmalarını açıklayabilmek amacıyla farklı elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir. Bunun için, AMETEK marka VersaSTAT 4 model potantiyostat/galvanostat tarafından kontrol edilen üç elektrotlu bir hücre kullanılmıştır. Elde edilen eğriler VersaStudio programı (version 2.42.3) ile işlemlenmiş ve ilgili sonuçlar hesaplanmıştır. Çalışma elektrotu olarak tez doğrultusunda üretilen numuneler, referans elektrot olarak da platin kullanılmıştır. Ölçümler yapılmadan önce numuneler 1 saat SBF içinde bekletilmiştir. Korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}), ve polarizasyon direnci ($R_{p)}$ Tafel ektstrapolasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Test, 1 mV/s tarama hızı ile –250 mV ile 250 mV (SCE'ye karşı) arasında gerçekleştirilmiştir. HA'nın Ti'nin çözünmesine etkisinin belirlenebilmesi amacıyla HA ilaveli kaplamalar ve HA içermeyen numunelere 1.0 mV/s tarama hızında, -200 ile 2000 mV arasında gerçekleştirilen potansiyodinamik test ile belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan potantiyostat/galvanostat cihazının görseli şekil 7.19'da verilmiştir. Diğer bir yandan deneyde kullanılan malzemeler Şekil 7.20'de verilmiştir. Deney öncesinde referans elektrot ve bakır telin iletkenliği multimetre (Şekil 7.21(b)) ile kontrol edilmiştir. Bununla birlikte %0,9'luk NaCl (Şekil 7.21(c)) elektrolit içerisindeki numunelerin çözelti ile temas halindeki alanı (korozyona maruz bırakılan) 1cm^2 olarak ayarlanmıştır ve fizyolojik serum Şekil 7.21a'da görülen beher içerisine ilave edilmiştir.

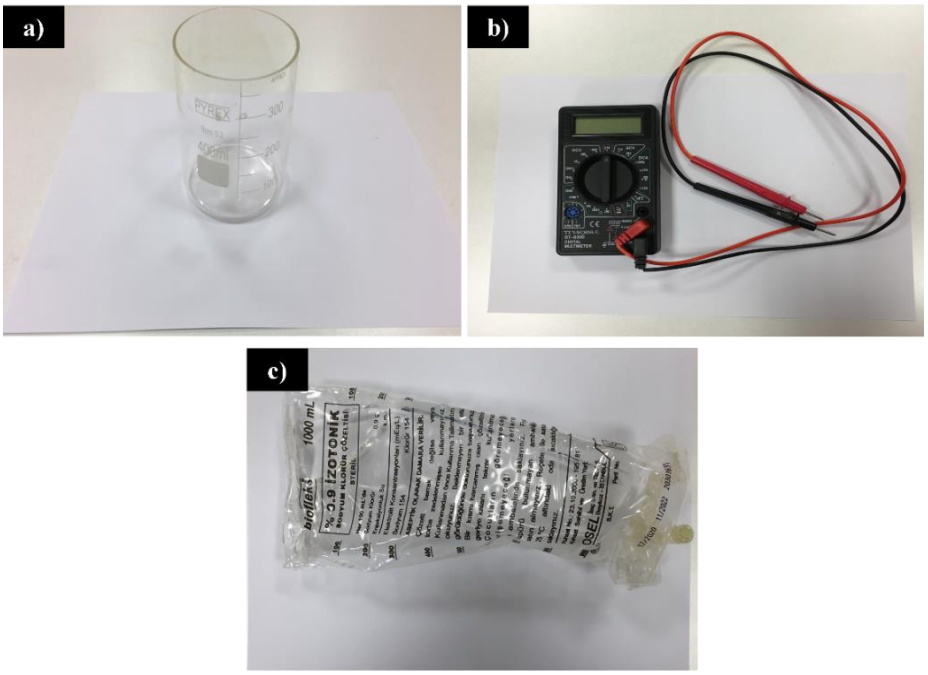


Şekil 7.19. AMETEK marka VersaSTAT 4 model potantiyostat



Şekil 7.20. Elektrokimyasal analiz kapsamında kullanılan deney ekipmanları

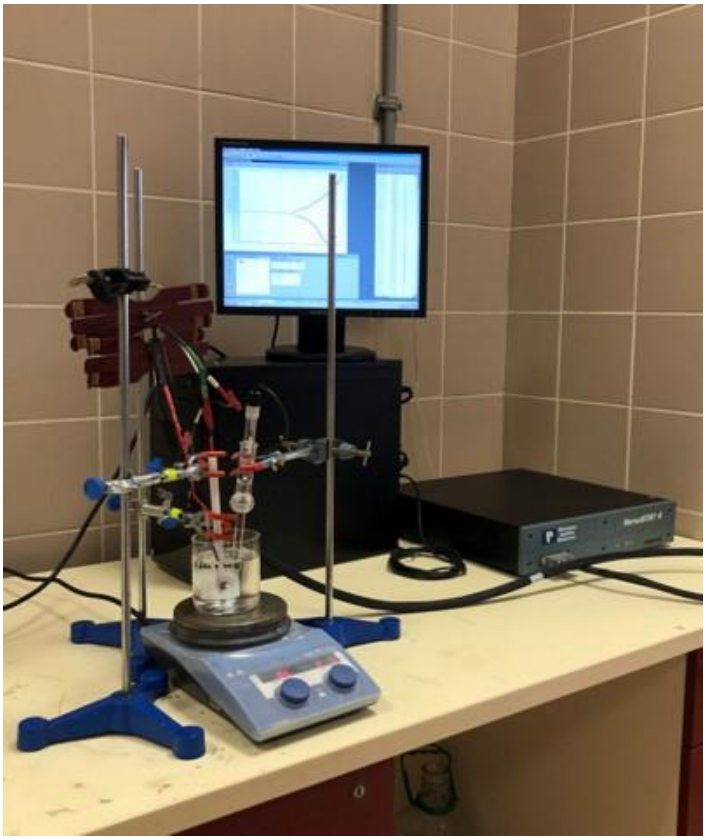
Deney düzeneğinin hazırlanmasına 20mm çapa ve 4.20 mm yüksekliğe sahip numunelerin numune tutucunun içerisine yerleştirilmesiyle başlanmıştır. Numune tutucusunun iç boşluğu içerisinden geçirilen bakır tel numuneye sabitlenmiştir. Ardından bakır tel ve numune arasına elektrolit girişini engellemek amacıyla arka sabitleyici teflon bant ile sarılmış ve sızdırmazlık sağlanmıştır.



Şekil 7.21. a) 400 ml beher, b) Multimetre c) %0,9'luk NaCl çözeltisi

Bu şekilde elektrokimyasal hücrenin ilk elektrodu deney için hazır hale getirilmiştir. Ardından ise luggin tüpünün içerisine %0,9'luk NaCl ilave edilmiş ve tüp içerisinde

oluşan baloncuklar şırınga ucuna bağlanan elastik özellikteki pipet vasıtasıyla giderilmiştir. Daha sonra kalomel elekrotu luggin tüpünün üzerine geçirilerek elektrokimyasal hücre içerisine yerleştirilmek için hazır hale getirilmiştir. Son olarak üçüncü elektrot olarak kullanılan karşıt elektrot (Pt) elektrokimyasal hücre içerisine yerleştirilmiş ve elektrot uçları potantiyostata bağlanmıştır. Hazırlanan üç elektrotlu hücre düzeneği Şekil 7.22'de paylaşılmıştır.



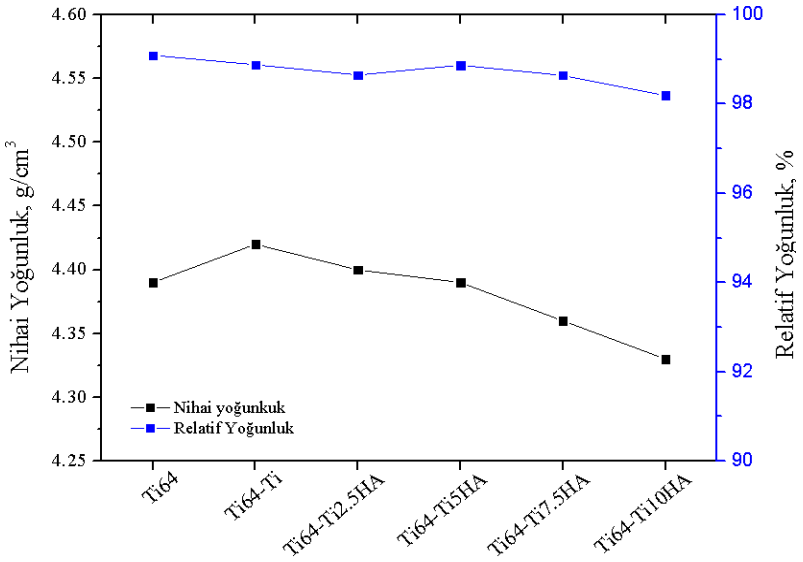
Şekil 7.22. Elektrokimyasal analiz deney düzeneği

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde tez çalışmasında gerçekleştirilen deneysel süreçlerin detaylı bir şekilde değerlendirmesi yapılmış ve elde edilen sonuçlar literatür çalışmalarıyla karşılaştırılmıştır. Basınç destekli sinterleme yöntemi ile uygulanan Ti-HA biyokompozit kaplama tabakasının, Ti6Al4V altlığın biyolojik, kimyasal, mekanik ve elektrokimyasal özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Üretilen numunelerin ilk olarak yoğunluk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ardından yapıda oluşan fazların tespit edilebilmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Mikroyapısal karakterizasyon, optik mikroskop ve SEM kullanılarak gerçekleştirilmiş ve EDX analizi uygulanmıştır. Mekanik özelliklerin değerlendirilebilmesi amacıyla numunelere sertlik, kuru sürtünme aşınması testi, SBF içerisinde aşınma testi ve üç noktalı eğme testi yapılmıştır. Biyolojik açıdan malzeme performansını incelemek amacıyla malzemelerin antibakteriyel özellikleri belirlenmiş ve bu deney E.coli ve S.aureus bakteri kültürleriyle gerçekleştirilmiştir. Son olarak elektrokimyasal özellikler için Tafel ekstrapolasyonu, potansiyodinamik polarizasyon ve lineer polarizasyon direnci testleri uygulanmış malzemelerin korozyon direnci tespit edilmiştir.

8.1. Yoğunluk Sonuçları

Numunelerin Arşimet prensibi ile elde edilen yoğunluk değerleri Şekil 8.1'de verilmiştir.



Şekil 8.1. Üretilen numunelerin nihai ve relatif yoğunlukları

Sıcak pres ile üretilen Ti6Al4V referans numunesinde %99,1 yoğunluk elde edilmiştir. Ti6Al4V alaşımının üzerine kaplanan saf Ti ve HA'dan oluşan biyokompozit kaplama tabakasında HA miktarının artış göstermesiyle yoğunluk değerlerinde azalış meydana gelmiştir. Yük taşıyıcı uygulamalar için üretilen implant malzemelerinin yüksek mukavemet göstermesi gerekmektedir (Chu ve diğ., 2006). Bu nedenle çalışma kapsamında üretilen numunelerin yüksek yoğunluk göstermesi istenilen durumdur. Bununla birlikte benzer literatür çalışmalarına kıyasla üretilen numunelerde daha yüksek yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Niespodziana ve ark. (Niespodziana ve diğ., 2009) yaptıkları bir çalışmada Ti-HA (hacimce %3, 10, 20, 50) nanokompozitlerini toz metalurjisi ile üretilmiştir. Argon atmosferi altında 44 saat boyunca mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulan HA ve Ti tozları bu işlemin ardından 1300 MPa basınç altında kalıp içerisinde şekillendirilmiştir. Daha sonra numuneler 1150 °C'de %95 Ar ve %5 H_2 gaz atmosferi altında 2 saat boyunca sinterlenmiştir. Üretilen numunelerin yoğunluk değerleri Arşimet prensibine göre belirlenmiştir. %3, 10, 20 ve 50 HA içeren Ti-HA biyokompozitlerinin yoğunlukları sırasıyla 3.51g/cm^3 (%78,5), 4,03 g/cm^3 (%91,9), 3,91 g/cm^3 (%91,3) ve 3,76 g/cm^3 (%92,8) olarak ölçülmüştür. Konu hakkında yapılan benzer bir literatür çalışmasını Singh ve ark. (Singh ve diğ., 2020) gerçekleştirmiştir. Çalışmalarında ağ. %2,5 ve 5 HA içeren Ti6Al4V-HA biyokompozitler karıştırma işleminin ardından 140 ve 180 MPa arasında değişen farklı sıkıştırma basınçlarında preslenmiştir. Ardından numunelere Ar atmosferi altında 900, 1000 ve 1100 °C'de 45 dak. geleneksel sinterleme işlemi uygulanmıştır. Üretimin ardından yoğunluk değerleri incelendiğinde bütün numuneler arasında en yüksek yoğunluk değerinin 3.52 g/cm^3 olduğu belirtilmiştir. Bu açıdan değerlendirildiğinde daha yüksek sıkıştırma basıncı ve sinterleme sıcaklığında üretim yapılmasının yoğunluk değerini arttırdığı görülmüştür. Sonuç olarak tez kapsamında üretilen numunelerin belirlenen yoğunluklarının literatür ile uyumlu ve bazı çalışmalara göre daha yüksek olduğunu söylemek mümkündür. Yüksek yoğunluk değerlerine ulaşılmasının altında yatan temel sebep üretimlerin geleneksel sinterleme yerine basınç destekli sinterleme yöntemiyle yapılmasıdır. Chu ve ark. (Chu ve diğ., 2006) yaptıkları bir çalışmada hacimce %20 HA içeren Ti-HA biyokompozitini sıcak pres ile üretmişlerdir. Üretim öncesinde 24 saat boyunca bilyalı değirmende öğütme işlemi uygulanan tozlar bu işlemin ardından 200 MPa basınç altında sıkıştırılmıştır. Elde edilen kompaktlar 1100°C' de 20 MPa basınç altında azot atmosferinde 10 °C/dak ısıtma

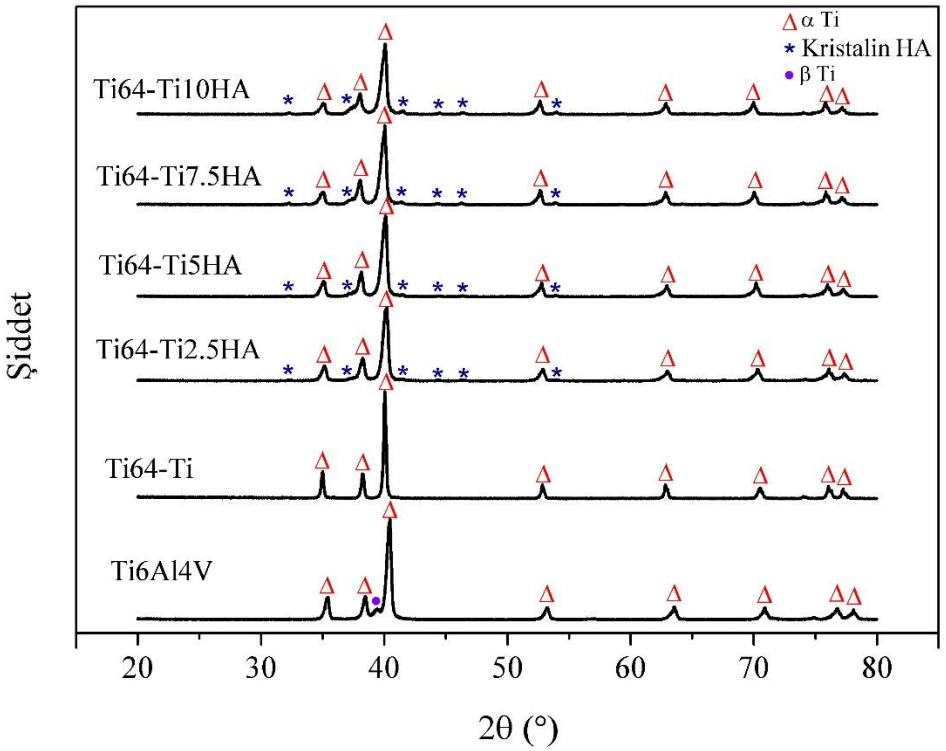
hızı ile 30 dak boyunca sinterlenmiştir. Üretim sonrasında hacimce %20 HA içeren Ti-HA biyokompozit malzemenin yoğunluğu %97,86 olarak belirtilmiştir. Dolayısıyla geleneksel sinterlemeye göre sıcaklık ve basıncın eş zamanlı olarak partiküllere uygulandığı yenilikçi yöntemlerin kullanılması, tez kapsamında üretilen numunelerde yüksek yoğunluk değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır.

8.2. XRD Sonuçları

Ti-HA biyokompozitin üretimi esnasında uygulanan yüksek sıcaklıklar (1200-1400°C), HA' nın faz kararlılığını olumsuz yönde etkilemektedir (Ye ve diğ., 2009). Yüksek sıcaklık yapı içerisindeki HA'nın kristallilik derecesi düşürerek dekompozisyona uğramasına neden olmaktadır. Dekompozisyon sonucu; α ve/veya β-trikalsiyum fosfat (α-TCP/β-TCP), tetrakalsiyum fosfat (TTCP), kalsiyum oksit (CaO), amorf kalsiyum fosfat (ACP) ve oksihidroksiapatit (OCP) fazları oluşmaktadır. TCP türü faz yapılarının biyobozunur özellikte olması HA' nın mekanik kararlılığını olumsuz yönde etkilemedir. Düşük kararlılık seramik takviyesinin vücut sıvısında hızlı bir şekilde çözünmesine sebep olmaktadır (Ruys ve diğ., 1995; Wang ve diğ., 2009). Yüksek sıcaklıkta üretim sonucu oluşan dekompozisyonu engellemek amacıyla bu tez kapsamında basınç destekli sinterleme yöntemi kullanılmıştır. Basınç ve sıcaklığın kalıp içerisinde bulunan partiküllere eş zamanlı olarak uygulanması literatürde Ti-HA kaplamaları için kullanılan plazma püskürtme, sol-jel, mikro ark oksidasyonu, elektrostatik sprey biriktirme gibi yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda üretimi mümkün kılmıştır. Miranda ve ark. (Miranda ve diğ., 2016) yaptıkları çalışmada HA katkılı Ti6Al4V alaşımını sıcak pres yöntemi ile üretmişlerdir. 20 MPa basınç altında 1100°C' de 30 dak sinterlenen numunelere yapılan XRD analizi sonucunda HA'nın dekompozisyona uğramadığı ve HA piklerinin tanımlanabilir olduğunu belirtmişlerdir. Destekleyici bir çalışma Popa ve ark. (Popa ve diğ., 2005) tarafından ortaya konulmuştur. Ti-HA biyokompozitlerinin 1160 °C'de 30 dak sinterlendiği çalışmada XRD analizine göre HA'nın dekompozisyona uğramadığı bildirilmiştir. Buna karşın Weng ve ark. (Weng ve diğ., 1994) 800 ile 930 °C arasında vakum atmosferi altında sinterlenen Ti-HA biyokompozitlerine yaptıkları XRD analizi sonucunda HA'nın trikalsiyum fosfat ve tetrakalsiyum fosfat fazlarına dekompoze olduğunu belirtmişlerdir. Dolayısıyla HA'nın dekompozisyon sıcaklığı konusunda çelişkili sonuçlar içeren çalışmalar bulunmaktadır. Şekil 8.2'de tez çalışmasında üretilen

numunelere ait XRD grafikleri birlikte verilmiş olup, numunelerde görülen piklere ait bileşikler şekil üzerinde gösterilmiştir.

Saf Ti' nin XRD analizinde yalnızca α-Ti pikleri tespit edilmiştir. Buna karşın Saf Ti' ye HA takviyesinin ardından ise XRD sonuçlarında HA ve Ti' nin karakteristik pikleri görülmüştür. HA katkılı biyokompozit kaplama tabakasında yalnızca kristalin HA piklerinin görülmesi HA'nın dekompozisyona uğramadığını göstermektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde basınç destekli sinterleme ile üretimin dekompozisyon sıcaklığının altında üretime imkân verdiği görülmektedir.



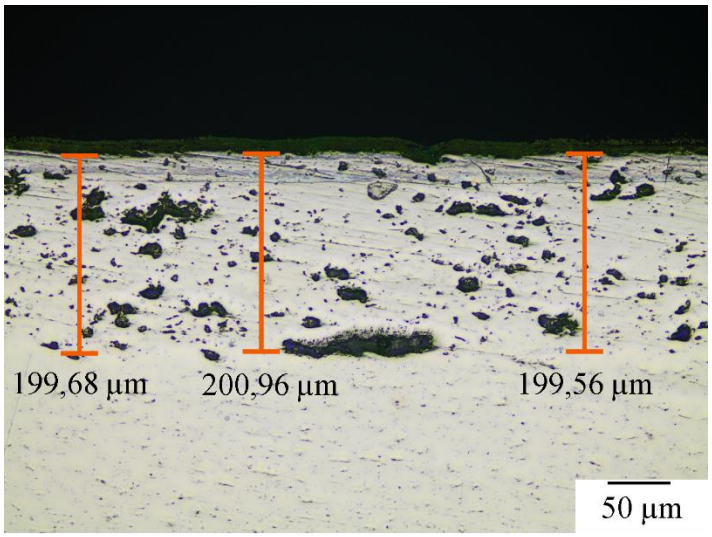
Şekil 8.2. Üretilen numunelerin XRD analizi sonuçları

8.3. Mikroyapısal Karakterizasyon

8.3.1. Optik Mikroskop ile İnceleme

Biyokompozit kaplama ve altlık arasında oluşan arayüzey, tek düze olmayan kaplama kalınlığı, termal genleşme katsayısının uyumsuzluğu ve metal altlık ile fosfat esaslı kaplamaların arasında görülen zayıf arayüz bağlanmasından kaynaklanan delaminasyon gibi faktörler biyouyumlu kaplamaların geliştirilmesindeki başlıca sorunları oluşturmaktadır. Kaplama kalınlığının artması delaminasyon görülme ihtimalini

arttırmakta iken düşük kalınlığa sahip kaplamaların ömrü kısa olmaktadır. Dolayısıyla kaplama kalınlığı kemik ile malzeme temas yüzeyi arasında yaşanacak reaksiyonlar açısından oldukça kritik bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır (Math ve Basu, 2010). Çalışma kapsamında literatür çalışmaları incelenerek maksimum biyokompozit kaplama kalınlığının maksimum 200 µm olması gerektiği belirlenmiştir (Ji ve diğ., 1992; Søballe ve diğ., 1990; Wang ve diğ., 1993). Bu yaklaşımdan yola çıkılarak tez çalışmasında kaplama kalınlığı 200 µm olarak hedeflenmiştir. Şekil 8.3'te Ti64-Ti10HA numunesine ait parlatılmış konumda arakesit görüntüsü verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde 200 µm kalınlık hedefine ulaşıldığı görülmüştür. Şekil 8.3'te ayrıca kaplama kalınlığının homojenliği de görülmektedir.

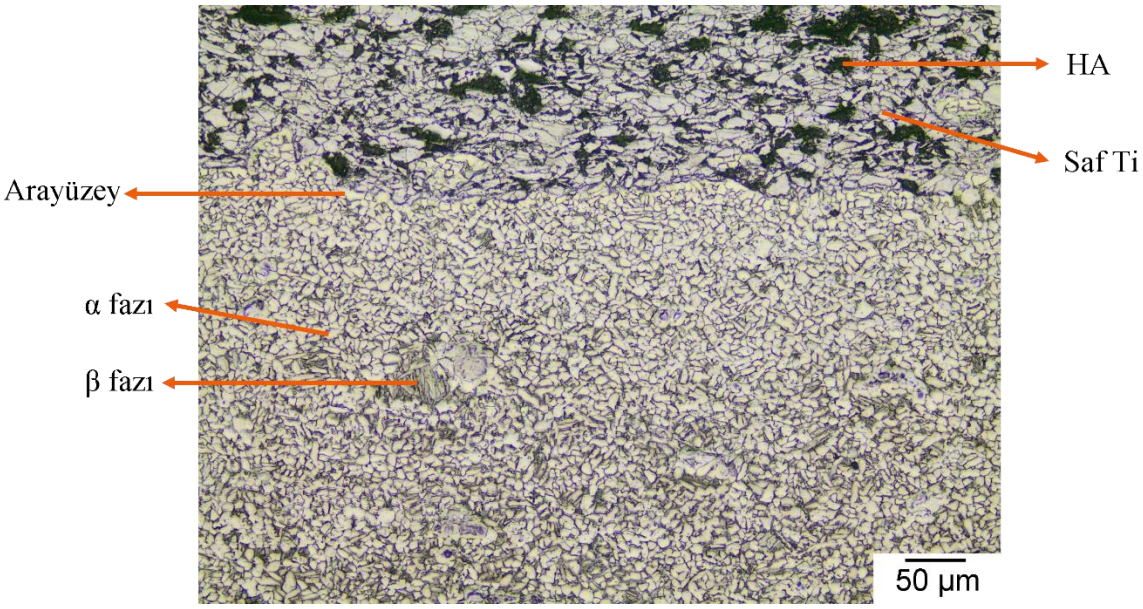


Şekil 8.3. Ti64-Ti10HA numunesine ait parlatılmış konumda kesit görüntüsü

Bu homojenlik, kaplama uygulamaları için oldukça önemli bir özelliktir. Çünkü altlık ve kaplama arasında oluşan arayüzey bölgesinin özellikleri implantın özelliklerini önemli bir şekilde etkilemektedir. Kaplama ve altlık arasında görülen zayıf bağ kuvveti arayüzeyin çekme mukavemeti ve tokluk özelliklerinde azalmaya neden olmaktadır. Bu durumun bir sonucu olarak arayüzey bölgesinde çatlaklar ve delaminasyon oluşumları görülmektedir. Çatlak ve delaminasyon bölgeleri implantın servis ömrünün azalmasına sebep olmaktadır (Khoshnaw ve diğ., 2020). Kaplama tabakasında yer alan koyu bölgeler kompozit içerisinde yer alan HA partiküllerine aittir. HA partiküllerinin bazı bölgelerde topaklandıkları görülmüştür. HA ilavesiyle doğru orantılı olarak topaklanma miktarında artış meydana gelmiştir. Diğer bir yandan HA'nın kaplama tabakası içerisinde homojen dağılıma sahip olduğu tespit edilmiştir. Parlatılmış arakesit görüntülerinde dikkat çeken

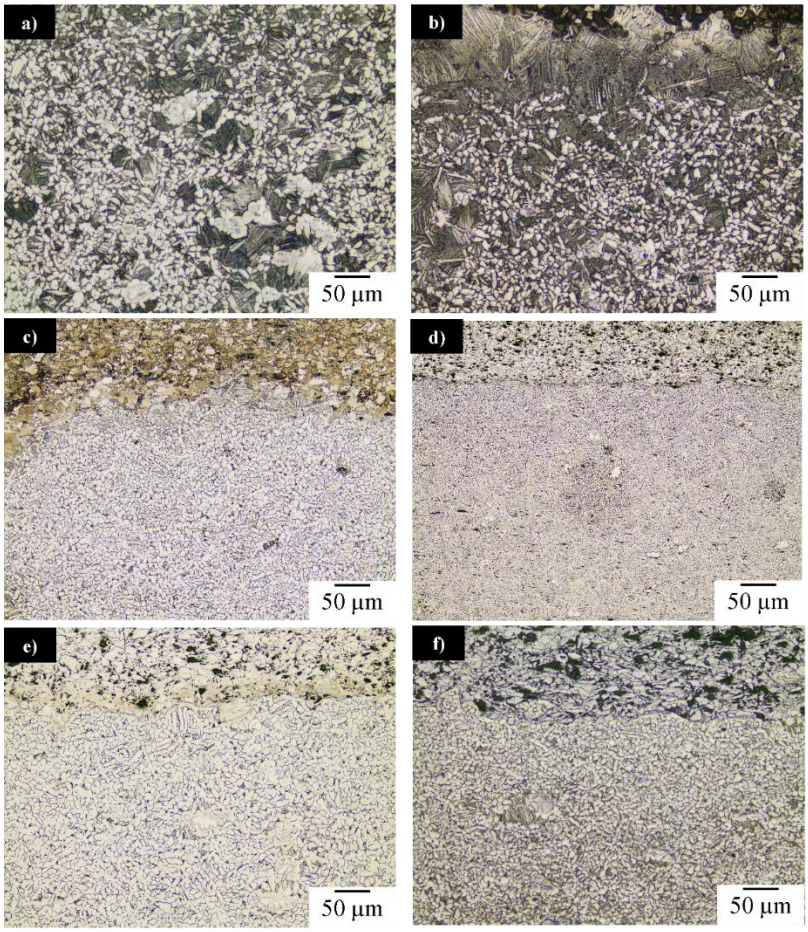
diğer bir nokta ise malzemenin gözeneklilik oranıdır. Basınç destekli sinterleme yöntemi sayesinde ulaşılan yüksek yoğunluk değerleri düşük gözenekliliğe sahip numunelerin elde edilmesini sağlamıştır.

Kaplama tabakası ve altlık malzemesi arasında arayüzey etkileşimlerini incelemek amacıyla üretilen malzemelerin arakesitleri dağlanarak optik mikroskop ile incelenmiştir. Yukarıda parlatılmış konumda verilen Ti64-Ti10HA'ya ait dağlanmış kesit görüntüsü Şekil 8.4'te verilmiştir. Mikroyapıda Ti6Al4V'den oluşan altlık malzemesinde açık renkli bölgeler α fazını gösterirken koyu renkli bölgeler β fazını temsil etmektedir. V elementinin yapıda bulunması β-fazının oluşumunu sağlarken Al, α-kararlaştırıcı olması sebebiyle α fazının görülmesine yol açmıştır. Genel olarak değerlendirildiğinde altlık malzemesinin α+β fazından oluştuğu görülmüştür. Kaplama tabakasında ise saf Ti ve HA partikülleri kullanıldığından açık renkli bölgeler saf Ti'yi koyu renkli bölgeler HA'yı göstermektedir. Şekil 8.4 değerlendirildiğinde altlık ve kaplama tabakası arasında güçlü bir arayüzey oluşumu tespit edilmiştir. Ti ile Ti6Al4V arasında gerçekleşen difüzyon bölgesi net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 8.4. Ti64-Ti10HA numunesine ait dağlanmış konumda optik mikroskop görüntüsü

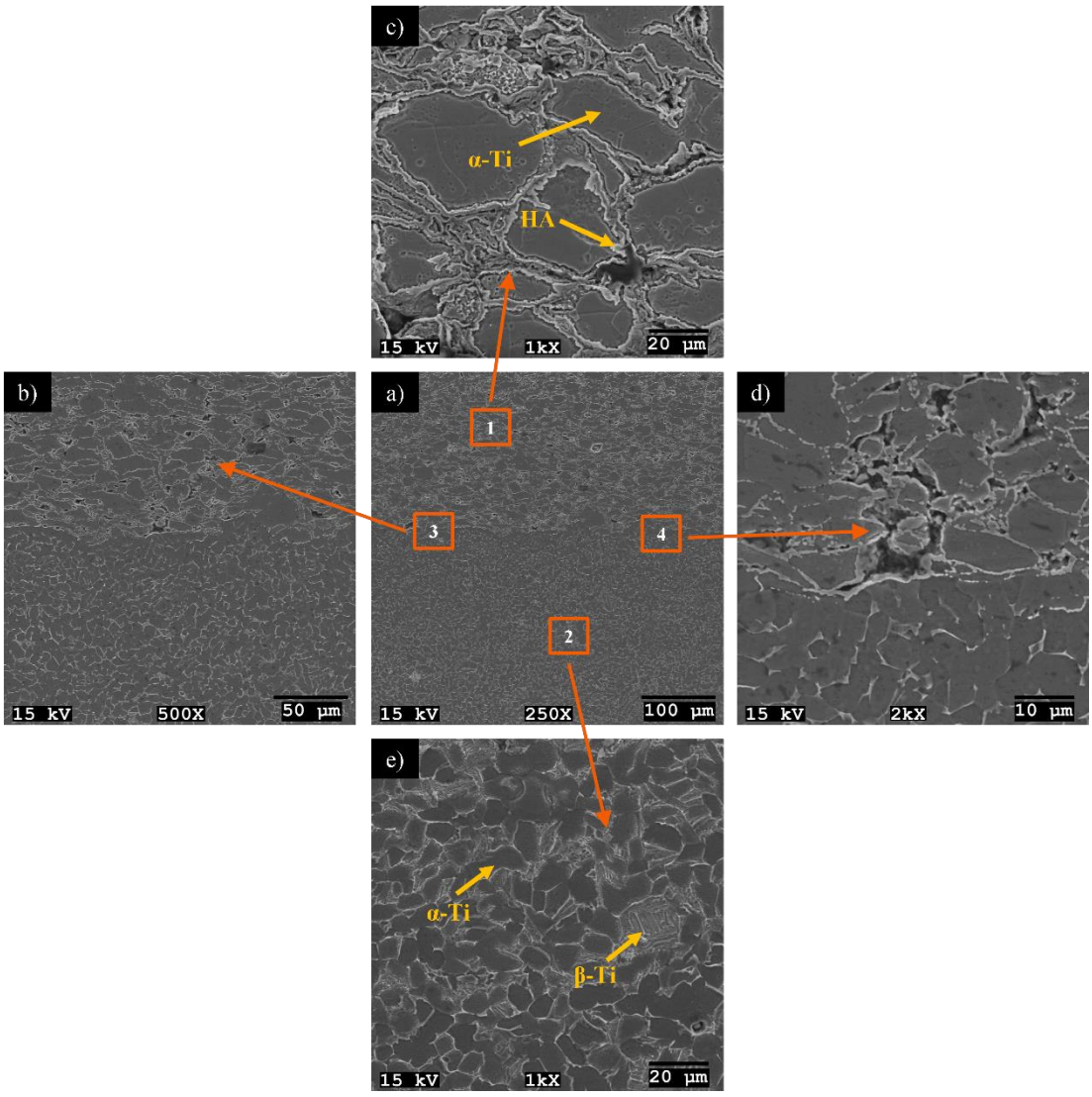
Ti64-Ti10HA numunesinde görülen arayüzey oluşumu HA ilaveli tüm kaplama tabakalarında ve Ti64-Ti numunesinde de görülmüştür. Şekil 8.5'te tüm numunelere ait dağlanmış görüntüler verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde 200 µm kalınlığa sahip, tek düze bir kaplama elde edilmiş ve güçlü arayüzey oluşumu görülmüştür.



Şekil 8.5. Tez kapsamında üretilen numunelerin dağlanmış konumda mikroyapı görüntüleri; a) Ti6Al4V b) Ti64-Ti c) Ti64-Ti2.5HA d) Ti64-Ti5HA e) Ti64-Ti7.5HA f) Ti64-Ti10HA

8.3.2. SEM ve EDX

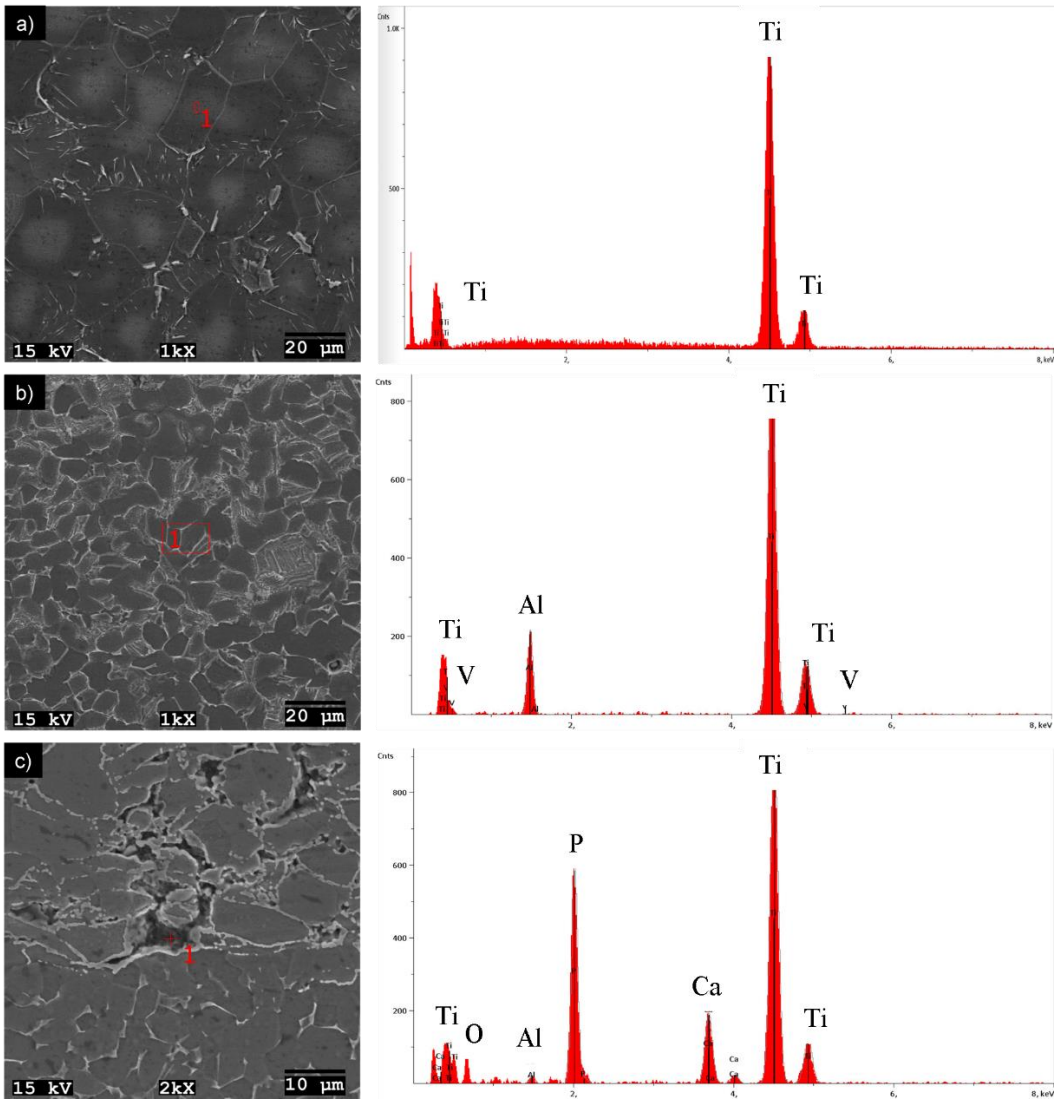
Şekil 8.6'da Ti64-Ti10HA numunesine ait SEM görüntüsü verilmiştir. 1. bölge malzemenin kaplama tabakasını göstermektedir. Ti-HA kompozitinden oluşan kaplama tabakasında α-Ti ve kristalin HA yapısı görülmüştür. 2. bölge ise malzemenin altlık kısmını göstermektedir. Ti6Al4V alaşımından oluşan altlık bölgesinin eş eksenli HSP α tanelerinin etrafında dağılmış KHM β fazından oluştuğu görülmüştür. Koyu renkli eş eksenli taneler α zengin bölgeleri temsil ederken vanadyumca zengin bölgeler lamelar yapıda ve açık renkli olarak gözükmektedir. 3 ve 4. bölgelerde kaplama ve altlık malzemesinin etkileşimi sonucu oluşan arayüzey net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 8.6. Ti64-Ti10HA numunesine ait SEM görüntüleri; a) 250X b) 500X c) 1kX d) 2kX e) Ti6Al4V 1kX

Arayüzey, altlık ve kaplama tabakasına yapılan EDX analizi sonuçları Şekil 8.7'de verilmiştir. Görüldüğü gibi kaplama tabakasında Ti, Ca, P pikleri görülürken altlık malzemesinde Ti, Al ve V pikleri tespit edilmiştir. Titanyum esaslı malzemelere HA kaplama uygulanan çalışmalarda HA kaplama ve altlık arasında zayıf kararlılığa sahip mekanik bağın oluştuğu bildirilmiştir. Zayıf bağ kuvveti, Ti-HA arayüzeyinde cerrahi operasyon ya da implant kullanımı sırasında sorun çıkartabilmektedir (Anaee, 2016; Chenglin ve diğ., 1999a; Zhang ve diğ., 2021). Tez çalışmasında bu durumun önüne geçmek amacıyla kaplama tabakasında HA ile birlikte saf Ti kullanılmıştır. Bu durum arayüzeyde mekanik bağın yanı sıra metalurjik bağ oluşumuna yol açmıştır. Arayüzeye yapılan EDX analizi sonucunda piklerin Ti, Al, V, Ca, P elementlerine ait olduğu

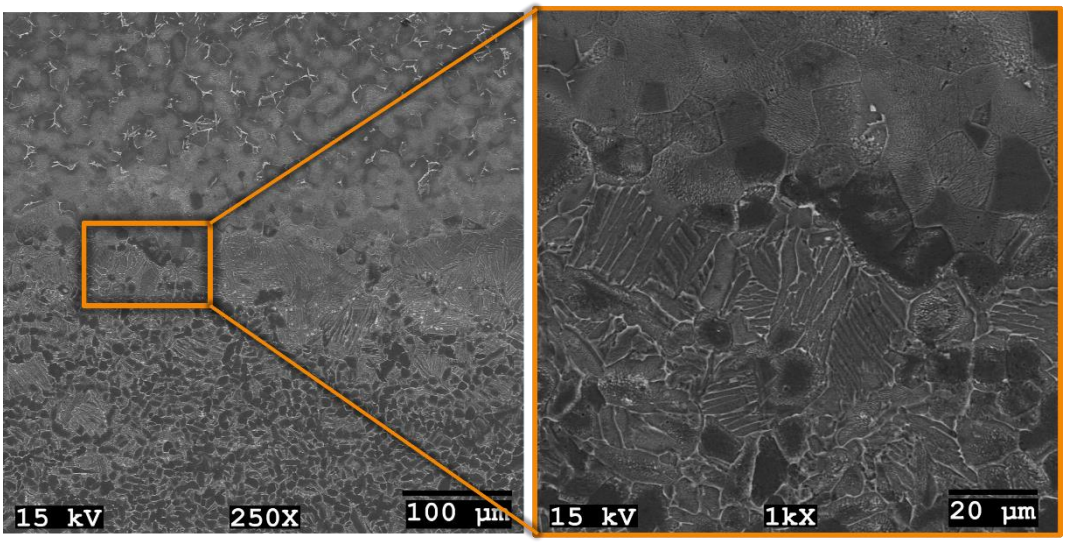
görülmüştür. Bu durum kaplama ve altlık arasında sıcaklık ve basınç etkisiyle gerçekleşen difüzyon sonucunda metalurjik bağ oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Saf Ti ve Ti6Al4V'nin difüzyonu sonucu gerçekleşen arayüzey Şekil 8.8'de yer alan Ti64-Ti numunesinde de görülmektedir. Kaplama ve altlık arasında oluşan metalurjik bağ, arayüzey bağ kuvvetinin artmasına yol açmıştır. Arayüzey incelemelerinde herhangi bir çatlak ve/veya delaminasyon bölgesinin görülmemesi bu yargıyı güçlendirmektedir. Dolayısıyla literatürde karşılaşılan soruna karşı üretilen bu fikir uygulaması başarılı bir şekilde sonuçlanmıştır.



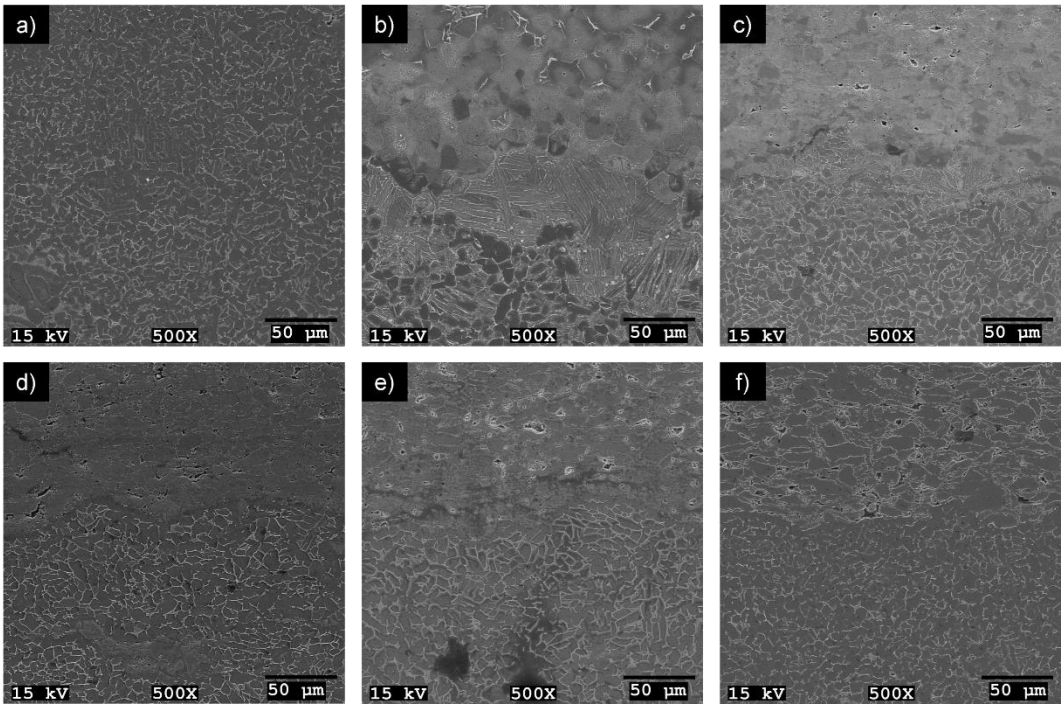
Şekil 8.7. Üretilen numunelere ait SEM görüntüsü ve EDX analizi a) Ti64-Ti b) Ti6Al4V c) Ti64-Ti10HA

Şekil 8.9'da üretilen numunelerin aynı büyütmede çekilen SEM görüntüleri verilmiştir. Kaplama tabakasına sahip tüm numunelerde geniş ve homojen dağılımlı arayüzey

oluşumu görülmüştür. Bu durum uygulanan üretim parametrelerinin difüzyon oluşumu için yeterli olduğunu göstermektedir. Tüm bu bilgiler ışığında altlık ve kaplama tabakası arasında görülen başarılı arayüzey oluşumuyla implant servis ömrünün artacağı ön görülmektedir.



Şekil 8.8. Ti64-Ti numunesine ait SEM görüntüleri a) 100X b) 500X c) 1kX büyütme oranı

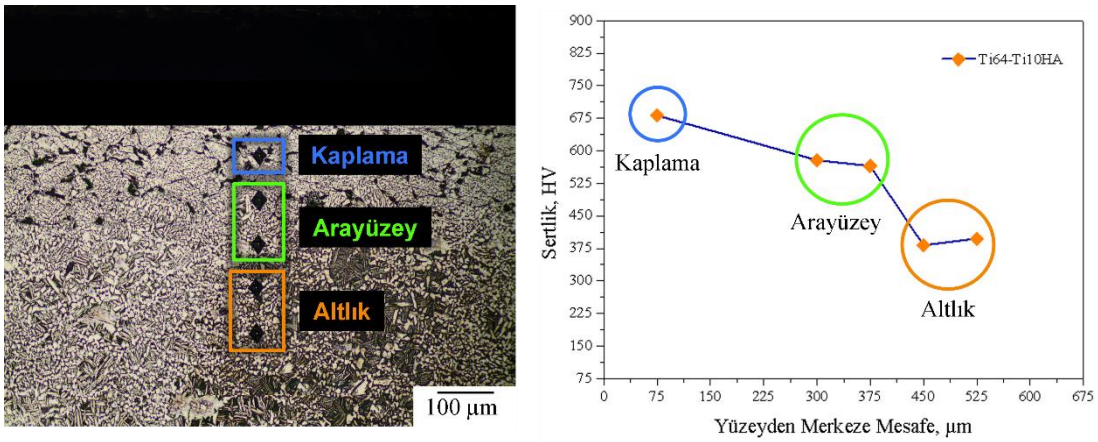


Şekil 8.9. Üretilen numunelere ait SEM görüntüleri; a) Ti6Al4V b) Ti64-Ti c) Ti64-Ti2.5HA d) Ti64-Ti5HA e) Ti64-Ti7.5HA f) Ti64-Ti10HA

8.4. Mekanik Testler

8.4.1. Sertlik testi sonuçları

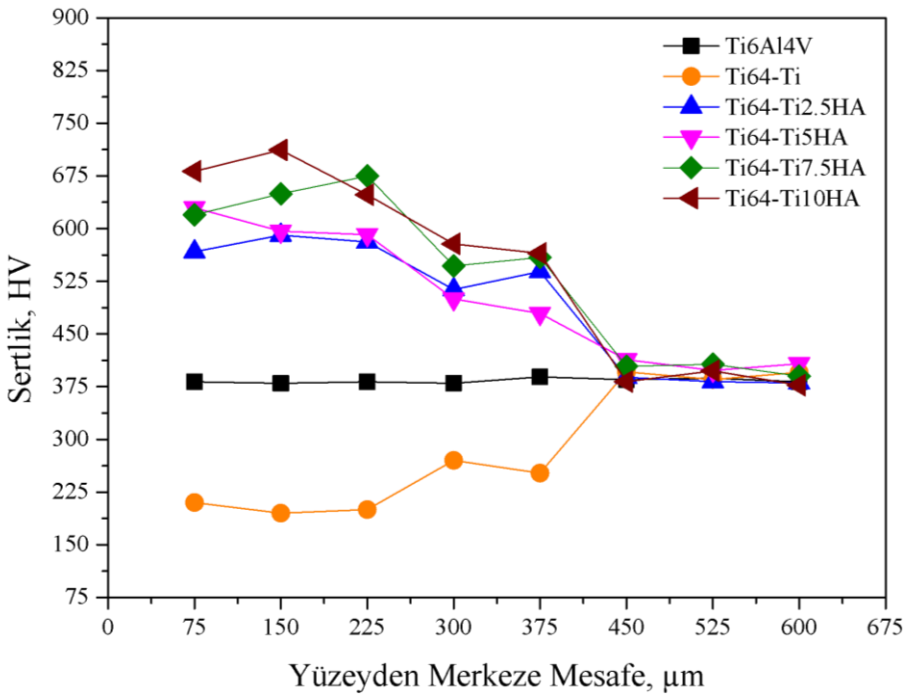
Sertlik ölçümünde kullanılan Ti64-Ti10HA numunesine ait mikroyapı görüntüsü ve elde edilen sertlik diyagramı Şekil 8.10'da verilmiştir. Bununla birlikte kaplama tabakası, arayüzey ve altlık malzemesinden alınan sertlik ölçümleri tüm numuneler için tek bir diyagram üzerinde Şekil 8.11'de gösterilmiştir. Bu sayede kaplama tabakasından altlığa doğru geçiş ile birlikte numunelerin sertlik değerlerinde meydana gelen değişim net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 8.10. Ti64-Ti10HA numunesinin kaplama tabakası, arayüzey ve altlık malzemesinden ölçülen sertlik değerleri

Sonuçlar incelendiğinde en yüksek sertlik değerleri HA ilaveli biyokompozit kaplama tabakalarında tespit edilmiştir. HA'nın sertlik değerinin (717.9 HV) (Ramesh ve diğ., 2012) saf Ti (218 HV) (Muratal ve Yamanoglu, 2018) ve Ti6Al4V'den (396 HV) (PartsBadger, 2021) yüksek olması kompozit yapının sertliğinde ciddi oranda artışa yol açmıştır. Ti64-Ti numunesinde kaplama tabakasından ölçülen ortalama sertlik değeri 201.6 HV iken kaplama tabakasına HA ilavesiyle bu değer ortalama 628.4 HV'ye yükselmiştir. Dolayısıyla biyokompozit kaplama tabakasına sahip numunelerin ortalama sertliğinde saf Ti kaplama tabakasına göre %211,7 artış gözlenmiştir. En yüksek sertlik değeri 711.9 HV ile Ti64-Ti10HA numunesinde ölçülmüştür. HA ilavesinin artış göstermesiyle doğru orantılı şekilde kaplama tabakasının sertliğinde de artış gözlenmiştir. Ti64-Ti2.5HA numunesinin kaplama tabakasının ortalama sertliği 579.5 HV iken bu değer Ti64-Ti5HA'da 605.7 HV, Ti64-Ti7.5HA'da 648 HV ve Ti64-Ti10HA'da 680.5

HV ölçülmüştür. Biyokompozit kaplama tabakasından arayüzey bölgesine geçildiğinde tüm numunelerin sertlik değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Tüm numunelerde arayüzey sertlik değeri kaplama tabakası ve Ti6Al4V altlık için ölçülen ortalama sertlik değerlerinin arasında ölçülmüştür. Ti6Al4V'nin Ti-HA kaplama tabakasına göre düşük sertliğe sahip olması oluşan arayüzeyin sertliğinin düşüş göstermesine neden olmuştur. Ancak Ti64-Ti numunesinin arayüzey sertlik değerleri incelendiğinde diğer numunelerin aksine sertlik değerlerinde kaplamaya göre artış gözlenmiştir. Bu durumun sebebi Ti6Al4V'nin saf Ti'ye göre daha yüksek sertliğe sahip olmasıdır. Buradan yola çıkılarak arayüzey sertlik değerleri incelendiğinde bu değerlerin tüm numunelerde kaplama ve altlık malzeme sertliğinin arasında yer aldığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla kaplama ve altlık arasında oluşan difüzyon sonucu arayüzey bölgesinin meydana gelişi ölçülen sertlik değerleriyle de doğrulanmıştır. Diğer bir yandan tüm numunelerde Ti6Al4V'nin ortak altlık alaşımı olarak kullanılması sertlik diyagramının son kısmına doğru numune değerlerinin kesişmesine neden olmuştur.



Şekil 8.11. Üretilen numunelerin sertlik değerleri

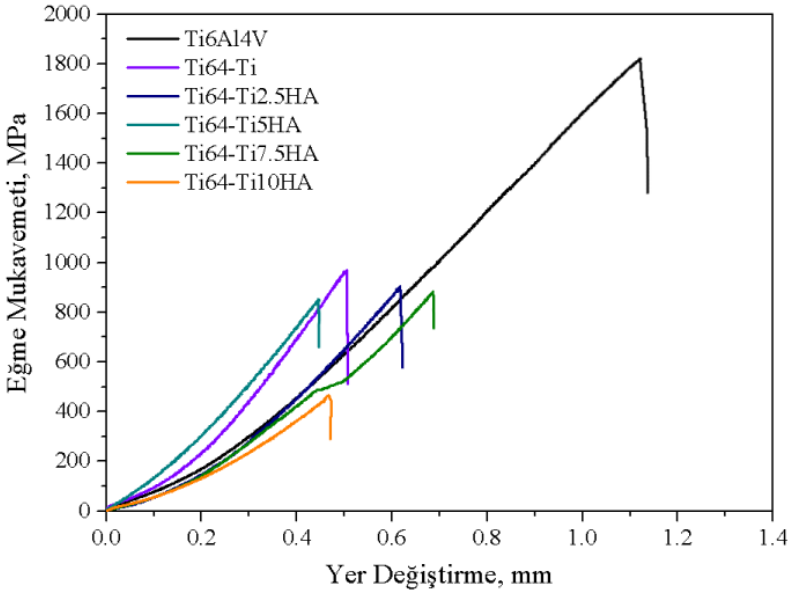
Konu ile ilgili yapılan literatür çalışmaları tez kapsamında ölçülen sertlik değerlerini destekler niteliktedir. Aygul ve ark. (Aygul ve diğ., 2020) yaptıkları çalışmada ağ. %5 ve 10 HA içeren Ti-HA biyokompozitini toz metalürjik yöntemler ile üretmişlerdir. İlk olarak bilyalı değirmende 2 saat karıştırılan HA ve Ti tozları ardından 20 MPa basınç

altında sıkıştırılmıştır. 900, 1000 ve 1150°C sıcaklıklarda 4 saat sinterlenen numunelerin Vickers sertlik ölçümü yapılmıştır. Sertlik sonuçları incelendiğinde en yüksek sertlik değerinin 528.64 HV ile 1150°C'de sinterlenen ve ağ. %5 HA içeren Ti-HA biyokompozitinde elde edildiği bildirilmiştir. Çalışmamızla ortak olarak saf Ti'ye HA ilavesi ile üretim sıcaklığından bağımsız olarak tüm numunelerin sertliğinde artış meydana gelmiştir. Xiu ve ark. (Xiu ve diğ., 2008) gerçekleştirdikleri benzer bir çalışmada ise hacimce %15, 20 ve 25 Ti içeren HA-Ti biyokompozitleri 950 ve 1050°C'de sıcak pres ile sinterlenmiştir. Vakum atmosferinde yapılan sinterleme işlemleri 30 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelerin sertlik sonuçları analiz edildiğinde Ti ilavesinin artmasıyla sertlik değerlerinin düşüş gösterdiği bildirilmiştir. Çalışmada en yüksek sertlik değerine 509.8 HV ile 1050°C'de sinterlenen ve %100 HA'dan oluşan numunede ulaşılmıştır. Sertlik sonuçlarını desteklemek amacıyla örnek gösterilecek diğer bir çalışma Kumar ve ark. tarafından yapılmıştır. Çalışmada ağ. %5, 10 ve 20 Ti içeriğine sahip HA-Ti biyokompozitleri spark plazma sinterleme ile üretilmiştir. Sinterleme sıcaklığı olarak 950 °C seçilmiştir. Sinterleme işlemi 30 MPa basınç altında ve Ar atmosferinde gerçekleştirilmiş olup sinterleme süresi 5 dak olarak uygulanmıştır. Sertlik sonuçları değerlendirildiğinde Ti ilavesinin artmasıyla beraber kompozit sertliğinin düşüş gösterdiği belirtilmiştir.

8.4.2. Üç nokta eğme testi sonuçları

Eğme testi sonucunda elde edilen eğme mukavemeti (MPa) ve yer değiştirme (mm) diyagramı Şekil 8.12'de paylaşılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde Ti6Al4V alaşımı için 1800 MPa eğme mukavemeti değeri elde edilirken Ti64-Ti numunesinin eğme mukavemeti 961 MPa olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte biyokompozit kaplama tabakasına sahip numunelerin eğme mukavemetinde Ti6Al4V ve Ti64-Ti'ye göre azalma meydana geldiği görülmüştür. Başka bir ifadeyle artan HA oranı ile doğru orantılı olarak eğme mukavemeti değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu açıdan incelendiğinde HA ilavesinin eğme mukavemetini düşürmesi beklenen durumdur. Bu durumun sebebi olarak HA'nın sahip olduğu düşük kırılma tokluğu (K_{IC}=2-12 MPa.$m^{1/2}$) ve mukavemeti (α_b= 36.89 MPa) gösterilebilir. Saf Ti'nin kırılma tokluğu (K_{IC}=29.691 MPa.$m^{1/2}$) ve eğme mukavemeti değeri (α_b=971.96 MPa) düşünüldüğünde biyokompozit kaplama tabakasına sahip numunelerin eğme mukavemetinde azalma gözlenmesi normal karşılanmaktadır

(Chenglin ve diğ., 1999). Elde edilen sonuçlar literatür çalışmalarıyla da desteklenmektedir. Xiu ve ark. (Xiu ve diğ., 2008) yaptıkları çalışmada hacimce %0, 15, 20, 25 Ti içeren Ti-HA biyokompozitini sıcak pres yöntemi ile üretmişlerdir. 950 °C ve 1050 °C olacak şekilde iki farklı üretim sıcaklığı seçilen çalışmada elde edilen çıktılar incelendiğinde HA içindeki hacimce %Ti oranının artış göstermesinin eğme mukavemetini olumlu yönde etkilediği belirtilmiştir. Dolayısıyla en yüksek eğme mukavemeti değeri 1050 °C'de üretilen ve hacimce %20 Ti içeriğine sahip HA-Ti kompozitinde elde edilmiştir. 1050 °C ile üretilen tüm numunelerin eğme mukavemeti 950 °C'de üretilen numunelerin yaklaşık iki katı olarak ölçülmüştür. Çalışmada bu durumun sebebi olarak ise daha yüksek sıcaklıkta üretim sonucu malzemelerin yoğunluk değerlerinin artması ve dolayısıyla yapıdaki porozitenin azalması gösterilmiştir. Malzeme mukavemeti ve gözenekliliği arasındaki deneyimsel ilişki Ryskewitsch eşitliğiyle (Chu ve diğ., 2006) ifade edilmektedir. Eşitliğe göre açık %10 porozite, porozitesiz malzemenin eğme mukavemetini %50 oranında düşürmektedir. Yukarıda yer alan yoğunluk değerlendirmesinde de belirtildiği gibi üretilen malzemelerin tümünde yüksek yoğunluk-düşük porozite elde edilmiştir. Dolayısıyla çalışma kapsamında HA ilaveli numunelerin eğme mukavemetinde meydana gelen düşüş doğrudan HA'nın karakteristik özellikleri ile ilişkilendirilmiştir. Konu ile ilgili olarak yapılan diğer bir çalışma Moonchaleanporn ve ark. (Moonchaleanporn ve diğ., 2015) katkılarıyla gerçekleştirilmiştir. Toz metalürjisi ile üretilen ve hacimce %20, 40, 60 HA içeren Ti-HA kompozitleri ve HA sinterleme öncesinde 100 rpm devir hızında 15 dak karıştırılmıştır. 20 MPa basınç uygulanan numuneler ardından argon atmosferi altında, 1300 °C'de, 2 saat sinterlenmiştir. Sonuçların analizinde eğme mukavemetinin HA oranına bağlı olarak değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde hacimce %HA miktarının artış göstermesiyle eğme mukavemetinin düştüğü belirtilmiştir. Ti-HA biyokompozitinin eğme mukavemetinin değerlendirildiği diğer bir çalışmada ise hacimce %20 HA içeren Ti-HA kompoziti 1100 °C'de 20 MPa basınç altında azot atmosferinde 30 dak. sinterlenmiştir. Chu ve ark. (Chu ve diğ., 2006) tarafından gerçekleştirilen çalışma incelendiğinde eğme mukavemeti değerleri incelendiğinde hacimce %20 HA içeriğine sahip alaşımın mukavemet değerinin (170.1 MPa) saf Ti'ye göre (971.9 MPa) düşük çıktığı görülmüştür. Bu durum HA'nın kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti değerleri ile bağdaştırılmıştır.



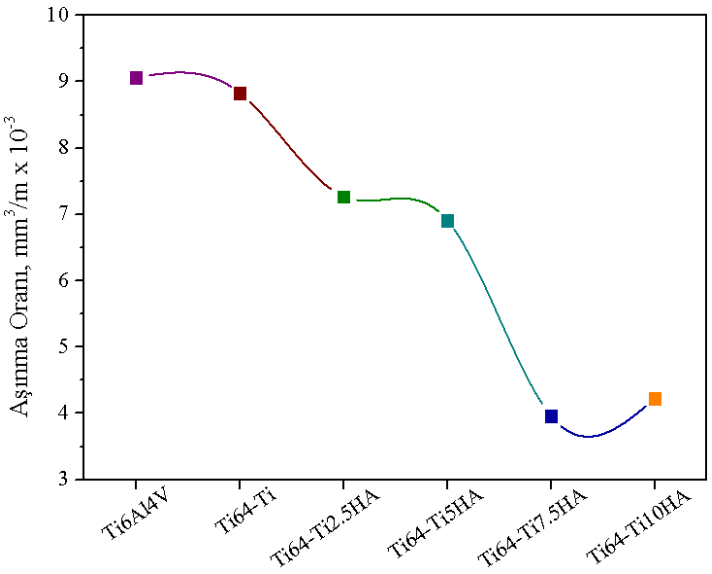
Şekil 8.12. Eğme mukavemeti sonuçları

8.4.3. Kuru sürtünme aşınma testi sonuçları

Saf Ti ve Ti alaşımları zayıf tribolojik özellikler göstermektedir. Bu durumun sebebi olarak elektron konfigürasyonu, kristal kafes yapısı ve düşük termal iletkenlik özellikleri gösterilmektedir (Dong, 2010; Hanawa, 2004). Diğer bir yandan bu malzeme grubunun deformasyon sertleşmesine karşı dayanımının düşük olması ve malzeme yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakasının sürtünme ile bozunması bu durumun diğer sebepleri arasında yer almaktadır. Oksit tabakası titanyumun sahip olduğu korozyon direnci gibi çok sayıda üstün özelliğin sebebi olarak belirtilmektedir. Ancak oksit tabakasının malzemeyle olan zayıf bağ kuvveti aşınma durumunda yüksek malzeme kaybı ile sonuçlanmaktadır (Şengül ve Yamanoglu, 2019). Zayıf tribolojik özellikler, yüksek ve kararsız sürtünme ile şiddetli adhesiv aşınma sorununa yol açmaktadır (Lee ve diğ., 2015; Yamanoglu, 2020).

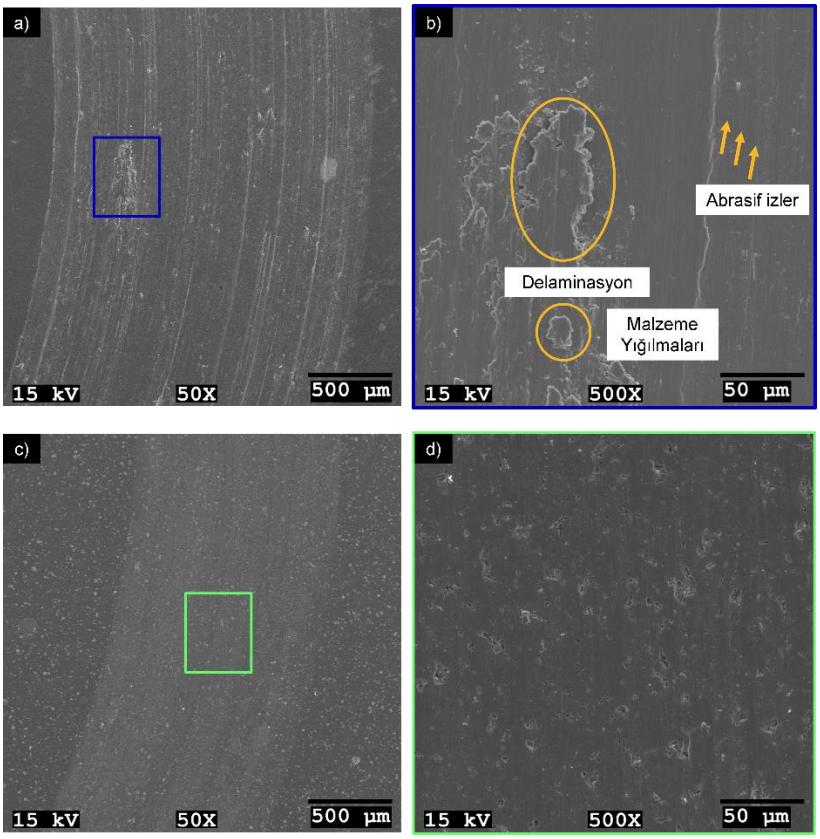
Tez kapsamında üretilen numunelere kuru ortamda sürtünme aşınması testleri uygulanmıştır. Aşınma testleri ilk olarak Ti6Al4V ve saf Ti kaplı Ti6Al4V'ye uygulanmış ardından biyokompozit kaplama tabakasına sahip numunelere geçilmiştir. Metalografik işlemlerin ardından, parlatılan numunelerin ağırlıkları aşınma testi öncesinde ve sonrasında hassas terazi yardımıyla ölçülmüştür. Bu sayede aşınma sonucunda malzemede meydana gelen ağırlık kaybı değerleri belirlenmiştir. Belirlenen değerler üzerinden malzemelerin aşınma oranları hesaplanmış ve Şekil 8.13'te verilmiştir.

Diyagramda görüldüğü gibi kaplama tabakasına HA ilavesiyle aşınma direnci artış göstermiştir. En düşük aşınma oranı Ti64-Ti7.5HA numunesinde elde edilmiştir. Ti64-Ti7.5HA numunesinin aşınma oranı Ti6Al4V'ye göre %56, Ti64-Ti'ye göre %54,5 daha düşük çıkmıştır.



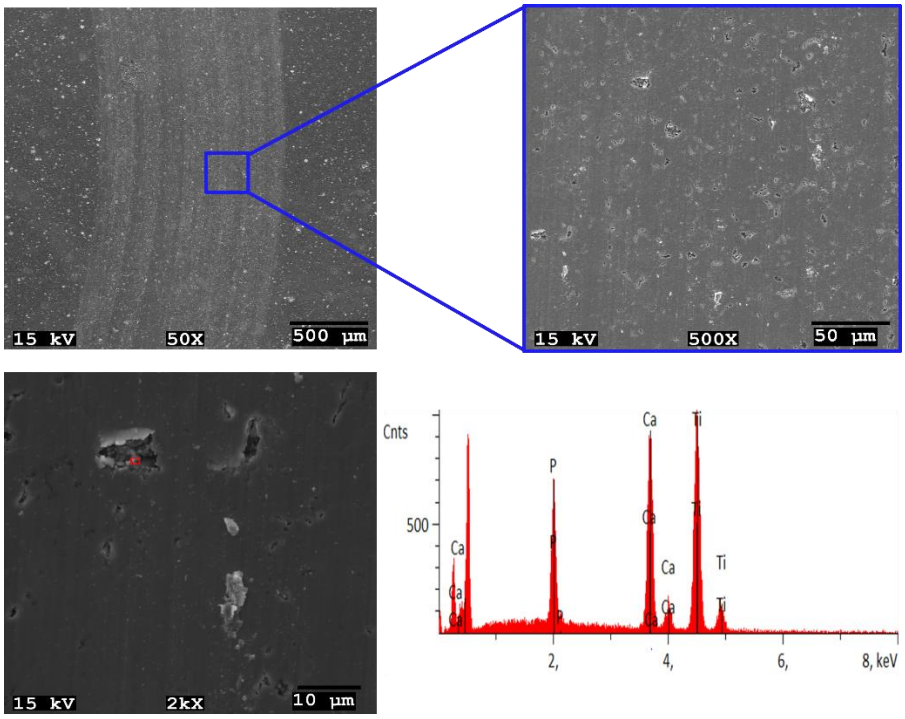
Şekil 8.13. Üretilen numunelerin aşınma oranları

Aşınma oranı değerleri SEM ile çekilen mikroyapı görüntüleri ile desteklenmiştir. Şekil 8.14'te Ti6Al4V ve Ti64-Ti10HA numunelerine ait aşınma izi SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde Ti6Al4V'nin aşınma yüzeyinde delaminasyon bölgeleri, abrasif aşınma izleri ve delaminasyon sonucu yüzeyden kopan partikülün tekrardan yüzeye sıvanması sonucu oluşan malzeme yığılma bölgeleri tespit edilmiştir (Enderle, 2012). Buna karşın Ti64-Ti10HA numunesinde aşınma dolayısıyla malzeme yüzeyinde oluşan herhangi bir aşınma hasarına rastlanmamıştır. Şekil 8.15'te ise en iyi aşınma oranı değeri elde edilmiş olan Ti64Ti-7.5HA numunesine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde malzeme yüzeyinde aşınmaya bağlı hasarın minimum seviyede olduğu görülmüştür.



Şekil 8.14. Aşınma yüzeyi SEM görüntüleri; a-b) Ti6Al4V c-d) Ti64-Ti10HA

Başka bir ifadeyle Ti64-Ti7.5HA numunesinde Ti6Al4V ve Ti64-Ti'nin aksine yüzeyde delaminasyon ve malzeme yığılmaları ile karşılaşılmamıştır. Ancak yüksek büyütme görüntüsünde (Şekil 8.15) çok ince abrazif aşınma izleri dikkat çekmektedir. Ayrıca yapıda bulunan HA partiküllerinin aşınma testi sırasında yük altında yerlerinden çıktıkları da görülmektedir. Artan sertliğin bir göstergesi olarak aşınma mekanizması daha çok abrazif aşınmaya dönmüş, yüzeyde yük altında deforme olan tabaka ortadan kalkmış ve bu sayede kaplama bileşimi aşınma sonuçlarına olumlu etki etmiştir. Şekil 8.15'te kırmızı kutucuk ile işaretlenen bölgeye uygulanan EDX analizi sonucu parçacığın hidroksiapatit olduğunu göstermektedir. Aşınma oranı sonuçlarının değerlendirilmesi amacıyla konu ile ilgili olarak yapılan çalışmalar incelenmiştir. Toz metalurjik yöntemlerle üretilen biyokompozitlerin aşınma direnci genel olarak sıkıştırma basıncı, sinterleme sıcaklığı, aşınma esnasında uygulanan yüke ve metalik malzeme içerisine takviye edilen seramik malzemesinin yüzdesine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Singh ve diğ., 2020).

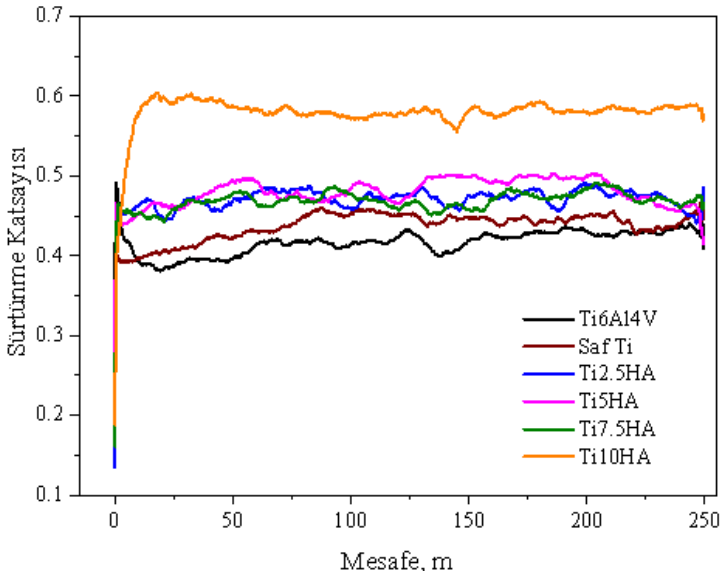


Şekil 8.15. Aşınma sonrası Ti64-Ti7.5HA numunesine ait SEM görüntüleri ve EDX analizi

Aşınma sonuçları incelendiğinde HA'nın kaplama içerisindeki yüzdesinin belli bir seviyeye kadar artış göstermesiyle birlikte malzemenin aşınma direnci gelişme göstermiştir. Biyokompozit kaplama tabakasında yer alan HA'nın aşınma oranlarını düşürmesi beklenen bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. Saf Ti ve Ti alaşımlarının zayıf tribolojik özelliklere sahip olması ile birlikte HA'nın seramik yapısından kaynaklanan yüksek sertliği, artan aşınma direncinin sebebi olarak karşımıza çıkmaktadır.

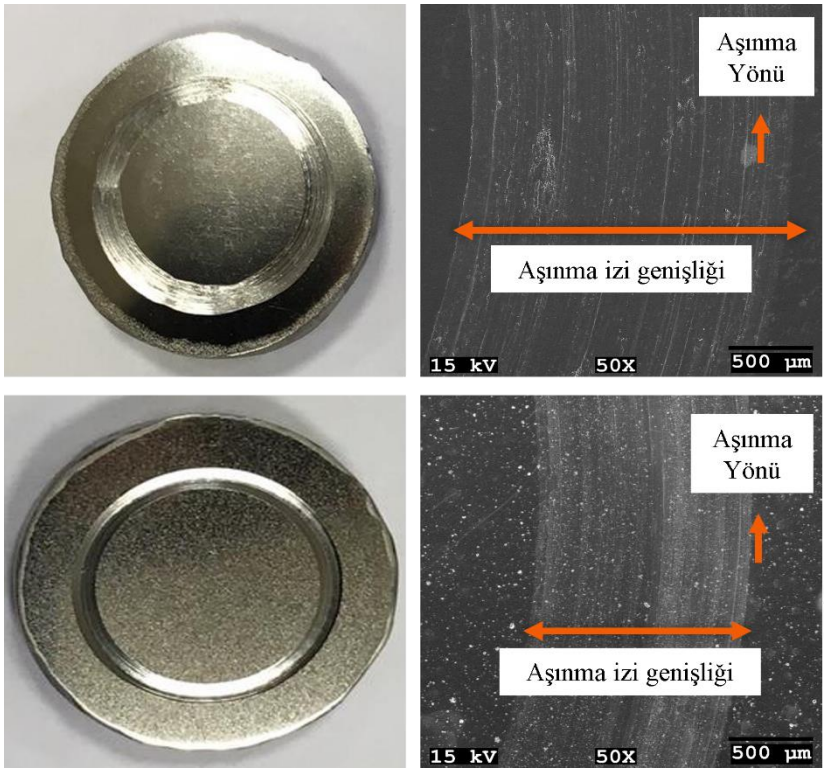
Ball-on-disk tipi kuru sürtünme aşınma testi sırasında zamana bağlı olarak kaydedilen sürtünme katsayısı sonuçları Şekil 8.16'da verilmiştir. Üretilen numuneler arasında en yüksek sürtünme katsayısı 0.6 ile Ti64-Ti10HA numunesinde görülmüştür. Saf Ti kaplamalı Ti6Al4V ve kaplamasız Ti6Al4V'ün sürtünme katsayıları, titanyumun karakteristik özelliklerinden dolayı 0.4 çıkmıştır. Bununla birlikte biyokompozit kaplama içerisindeki HA oranının artmasıyla sürtünme katsayısında da artış gözlenmiştir. Elde edilen deney sonuçlarını karşılaştırabilmek amacıyla literatürdeki veriler incelenmiştir. Gingu ve ark. (Gingu ve diğ., 2011) yaptıkları çalışmada toz metalurjik tekniklerle (spark plazma sinterleme ve iki adımlı sinterleme) üretilen Ti-HA biyokompozitine ball-on-disk tipi kuru aşınma testi uygulamıştır. Biyokompozitlerin üretim tekniğine bağlı olarak

aşınma davranışı incelenmiş olup kimyasal kompozisyon sabit tutulmuştur. Aşındırıcı bilya olarak 6mm çaplı DIN 100Cr6 çeliği kullanılan deneylerde tribolojik davranışlar; aşınma iz genişliği, aşınma oranı ve sürtünme katsayısı sonuçları dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda sürtünme katsayısı değerlerinin üretim tekniğine bağlı olarak 0.53-0.74 aralığında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Karşılaştırma amacıyla ölçülen saf Ti numunesinin sürtünme katsayısı 0.4 olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte en düşük aşınma oranı [1.49 (mm^3/m)×10^{-4}] spark plazma sinterleme kullanılarak 1000 °C'de 20 dak sinterlenen numunede görülmüştür. Dolayısıyla HA ilavesiyle sürtünme katsayısı artmış, aşınma oranı azalmıştır. Bu açıdan değerlendirildiğinde tez kapsamında üretilen biyokompozit kaplamaya sahip numunelerde elde edilen sürtünme katsayısı değerleri literatürdeki çalışmalar ile uyumluluk göstermektedir. Aşınma oranları açısından ise tez kapsamında elde edilen değerlerin literatür çalışmalarındaki verilere kıyasla oldukça düşük gözükmektedir.



Şekil 8.16. Kuru sürtünme aşınma testinde elde edilen sürtünme katsayıları

Biyokompozit kaplama içerisindeki HA miktarının artış göstermesiyle birlikte numunelerin aşınma izi genişliğinde azalma meydana gelmiştir. Numunelerin aşınma izi görüntüleri Şekil 8.17'de verilmiş olup Tablo 8.1'de ölçülen aşınma izi genişliği verileri paylaşılmıştır.



Şekil 8.17. Aşınma izi genişliğinin makro ve mikro görüntüsü a) Ti6Al4V b) Ti64-Ti10HA

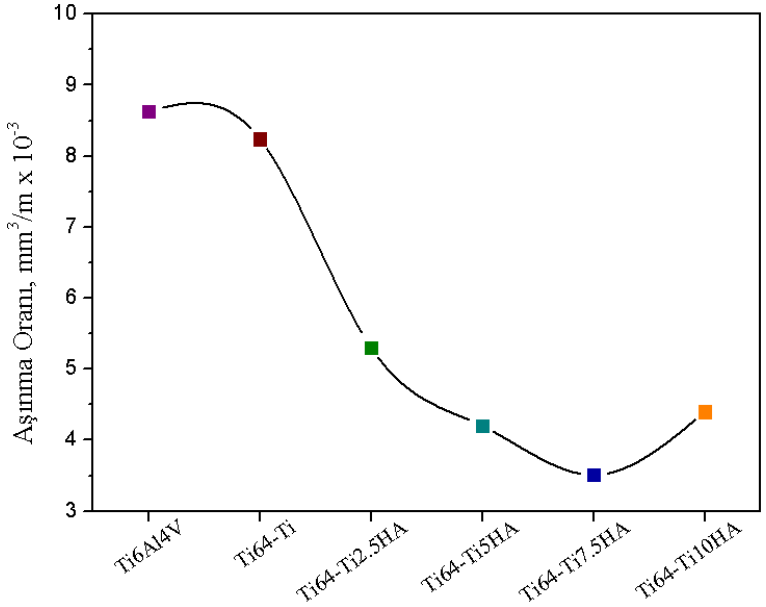
Tablo 8.1. Aşınma izi genişliği sonuçları

Numune kodu	Aşınma izi genişliği (mm)
Ti6Al4V	1,79
Ti64-Ti	1,75
Ti64-Ti2.5HA	1,12
Ti64-Ti5HA	0,85
Ti64-Ti7.5HA	0,80
Ti64-Ti10HA	0,82

Deney kapsamında elde edilen sonuçlar incelendiğinde HA'nın malzemenin kuru sürtünme aşınma özelliklerini her yönüyle geliştirdiği tespit edilmiştir. Sıvı ortamda aşınma davranışının incelenmesi bir sonraki bölümde gerçekleştirilmiştir.

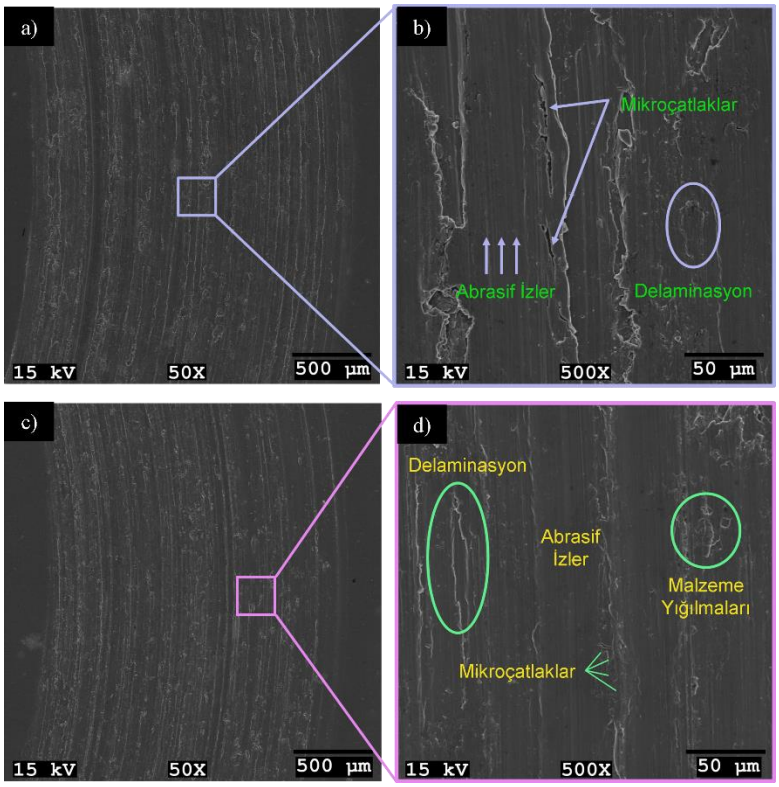
8.4.4. Simule edilmiş vücut sıvısı içerisinde aşınma testi sonuçları

Fizyolojik serum (%0.9 NaCl) kullanılarak SBF içerisinde gerçekleştirilen aşınma testi sonucunda numunelerin aşınma oranı hesaplanmış ve değerler Şekil 8.18'de gösterilmiştir.



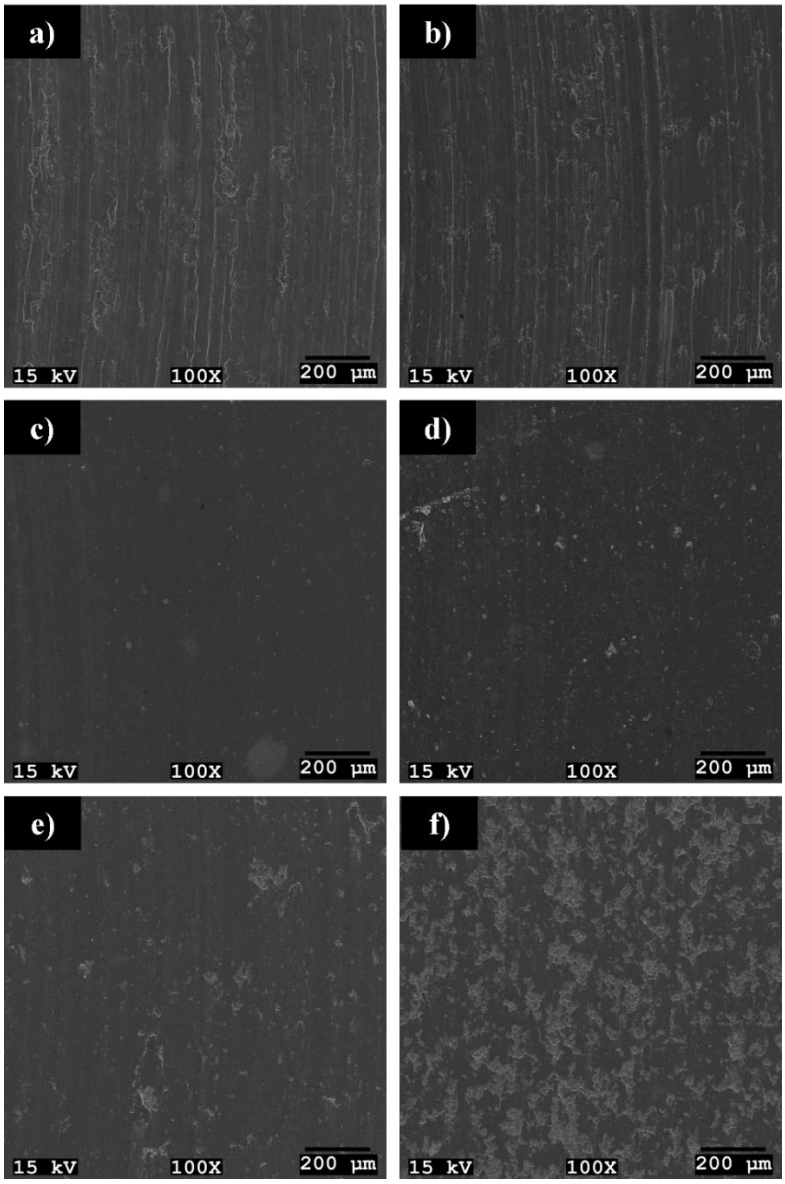
Şekil 8.18. SBF içinde uygulanan aşınma testi sonrasında elde edilen aşınma oranları

Aşınma oranı sonuçları değerlendirildiğinde kuru sürtünme aşınmasında olduğu gibi en yüksek aşınma oranı Ti6Al4V numunesinde elde edilmiştir. Ti6Al4V ve Ti64-Ti'ye ait aşınma izi SEM görüntüleri Şekil 8.19'da verilmiştir. Ti6Al4V numunesinin aşınma yüzeyi incelendiğinde abrasif izler, delaminasyon bölgeleri ve mikroçatlaklar tespit edilmiştir. Aşınma ile meydana gelen deformasyon esnasında oksitlenen parçacıklar kırılarak delaminasyon bölgelerinin oluşumuna sebebiyet vermektedir. Delaminasyon sonucunda da aşınma artıkları oluşmaktadır. Malzemenin sertliği arttıkça delaminasyon bölgelerinden aşınma debrisi oluşumu zorlaşmaktadır. Ancak belirtilen durum titanyum esaslı malzemeler için geçerli değildir. Saf Ti ve Ti alaşımlarında delaminasyon sonrasında malzemeden toplu şekilde parça kalkması gözlenmektedir. Mikroçatlaklar ise malzemenin yüzeyden kalkma sürecinin başlangıç aşamasını ifade etmektedir. Dolayısıyla mikroyapı görüntüleri ile numunenin aşınma oranı sonucu da desteklenmektedir. Ti64-Ti numunesinin aşınma oranı Ti6Al4V'ye yakın olmasına rağmen daha düşük (%13) çıkmıştır. Şekil 8.19 incelendiğinde delaminasyon bölgeleri ve oluşan mikroçatlak büyüklüğü ve sayısında Ti6Al4V'ye göre düşüş gözlenmiştir. Diğer bir yandan her ne kadar Ti6Al4V ve saf Ti aynı aşınma mekanizmasına sahip olsa da saf Ti'nin aşınma oluklarının daha dar olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun sebebi bir önceki bölümde açıklanmış ve oksit tabakasının özellikleri ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 8.19. Sıvı ortamda aşınma izi SEM görüntüleri; a-b) Ti6Al4V c-d) Ti64-Ti

Kaplama tabakasına ilave edilen HA ile birlikte, Ti6Al4V ve Ti64-Ti'nin aşınma direncinde artış gözlenmiştir. Başka bir ifadeyle biyokompozit kaplama tabakasına sahip numunelerde Ti6Al4V ve Ti64-Ti'ye göre aşınma oranı düşüş göstermiştir. Numuneler arasında minimum aşınma oranına Ti64-7.5Ti numunesinde ulaşılmıştır. Ağırlıkça %7,5 HA ilavesi ile aşınma oranı Ti6Al4V'ye göre %61, Ti64-Ti'ye göre %57 oranında azalmıştır. Meydana gelen azalma Şekil 8.20'de SEM görüntüleri ile de doğrulanmıştır. HA ilavesinin aşınma oranının düşürdüğü yukarıda verilen mikroyapı görüntülerinde net bir şekilde görülmektedir. HA miktarının artış göstermesiyle malzeme metalik karakteristikten seramik karakteristik yapıya doğru geçtiğinden belli bir orandan sonra yapının aşınma özellikleri olumsuz yönde etkilenmektedir. HA'nın seramik yapısından dolayı düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Bu durum aşınma esnasında bilya tarafından malzemeye uygulanan basınç sebebiyle HA partikülleri kırılıp yüzeyden kalkarak malzemenin daha fazla aşınmasına yol açmaktadır. Diğer bir yandan aşınma sonucu yüzeyden kalkan parçacıkların malzemeye sıvanması aşınma oranında artış gözlenmesi ile sonuçlanmıştır



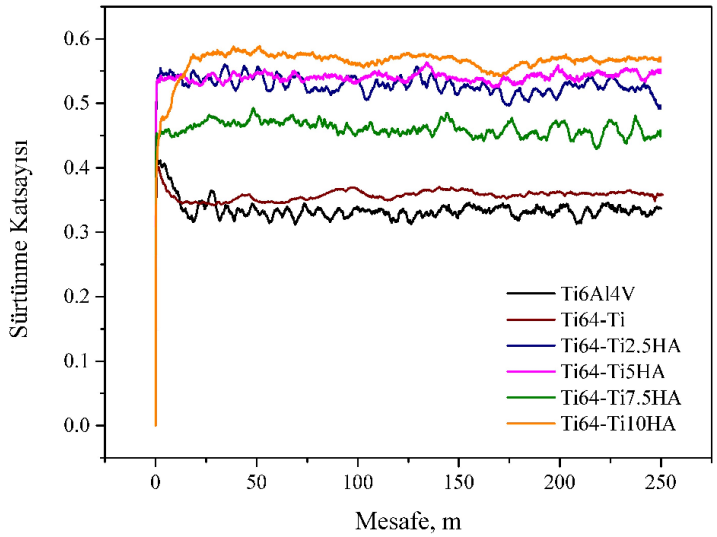
Şekil 8.20. SBF içinde aşınan numunelerin aşınma izi SEM görüntüleri; a) Ti6Al4V b) Ti64-Ti c) Ti64-Ti2.5HA d) Ti64-Ti5HA e) Ti64-Ti7.5HA f) Ti64-Ti10HA

Ti64-Ti10HA aşınma yüzeyinde çok sayıda sıvanan parçacıklar görülmüştür. Sonuç olarak ıslak aşınma testi kapsamında optimum aşınma oranı sonucuna Ti64-Ti7.5HA ile ulaşılmıştır. Kuru sürtünme aşınma testi sonucunda elde edilen aşınma oranlarına göre tüm numuneler daha düşük aşınma oranı göstermiştir. Belirtilen durumun gerçekleşmesinde %0,9 NaCl'nin aşınma esnasında yağlayıcı olarak görev yapması ve aşınan partikülleri yapıdan uzaklaştırması etkili olmuştur. Elde edilen sonuçlar ile literatür çalışmaları kıyaslandığında benzer sonuçlar karşımıza çıkmaktadır. Bu noktada Kumar ve ark. (Kumar ve diğ., 2013) gerçekleştirdikleri bir çalışmada ağ. %0, 10 ve 20 Ti içeren HA-Ti biyokompozitlerini kuru ve sıvı ortamında aşınma testine tabi

tutmuşlardır. Sıvı ortamda gerçekleştirilen aşınma testi için kan plazmasında bulunan iyonlar ve miktarları dikkate alınarak simule edilmiş vücut sıvısı (5 gl^{-1} BSA) hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında yapılan testlerde aşındırıcı bilya olarak 10 mm çapında ZrO_2 bilya kullanılmış ve test 10 N yük altında uygulanmıştır. Kuru ve ıslak koşullarda yapılan aşınma testleri için aynı parametreler kullanılmıştır. Çalışma sonuçları incelendiğinde SBF içerisinde yapılan aşınma testi sonucunda kuru sürtünme aşınması testine göre tüm numunelerin aşınma oranında düşüş tespit edilmiştir. Örnek olarak HA-10Ti numunesinin kuru sürtünme testi sonrasında hesaplanan aşınma oranı değeri SBF içerisinde gerçekleştirilen aşınma testine kıyasla daha yüksek çıkmıştır. Bu durumun sebebi olarak simule edilmiş vücut sıvısının aşınma testi esnasında ortamda yağlayıcı olarak davranması belirtilmiştir. Dolayısıyla malzemenin ıslak koşullarda aşındırılması SBF'nin yağlayıcı görevi görmesiyle malzemenin ağırlık kaybını azaltmıştır. Konu ile alakalı yapılan diğer literatür çalışmaları da ıslak koşullarda karşılaşılan daha düşük aşınma oranı verilerini desteklemektedir. Niu ve ark. (Niu ve diğ., 2013) titanyum esaslı alaşımların kuru ve ıslak ortamda gösterdiği aşınma performansını araştırmışlardır. Islak koşullarda gerçekleştirilen aşınma testi için saf su kullanılmıştır. Aşınma testi parametreleri kuru ve ıslak koşullar için aynı seçilmiştir. 112 mm/s kayma hızı, 3 N yük, WC-Co aşındırıcı bilye, 20 dak aşınma süresi test parametrelerini oluşturmaktadır. Sonuçlar değerlendirildiğinde tüm numunelerin ıslak koşullarda kuru koşullara kıyasla daha yüksek aşınma performansı gösterdiği belirtilmiştir. Bu noktada tez kapsamında SBF içerisinde yapılan aşınma testi sonucunda elde edilen aşınma oranları incelendiğinde bu değerlerin kuru sürtünme aşınmasındaki aşınma oranına göre daha düşük çıktığı görülmüştür. Şekil 8.21'de verilen sürtünme katsayıları incelendiğinde kuru sürtünme aşınması ile benzer şekilde biyokompozit kaplama tabakasına sahip numunelerde sürtünme katsayısında artış gözlenmiştir.

Ti6Al4V ve saf Ti'nin sürtünme katsayısı 0.35-0.4 arasında ölçülürken HA ilavesiyle bu değer 0.45-0.55 aralığına yükselmiştir. En yüksek sürtünme katsayısı değeri 0.55 ile Ti64-Ti10HA numunesinde elde edilmiştir. Buna rağmen HA ilaveli numunelerin sürtünme katsayıları kuru sürtünme aşınmasında elde edilen sonuçlara kıyasla düşük çıkmıştır. Sürtünme katsayısının aşındırıcı bilya türü ve temas yüzeylerinin karakteristik yapısına bağlı olduğu bilinmektedir (Kumar ve diğ., 2013). Başka bir ifadeyle malzemenin yüzeyinde oluşan oksit film yapısı, malzeme sertliği, yüzey pürüzlülüğü ve

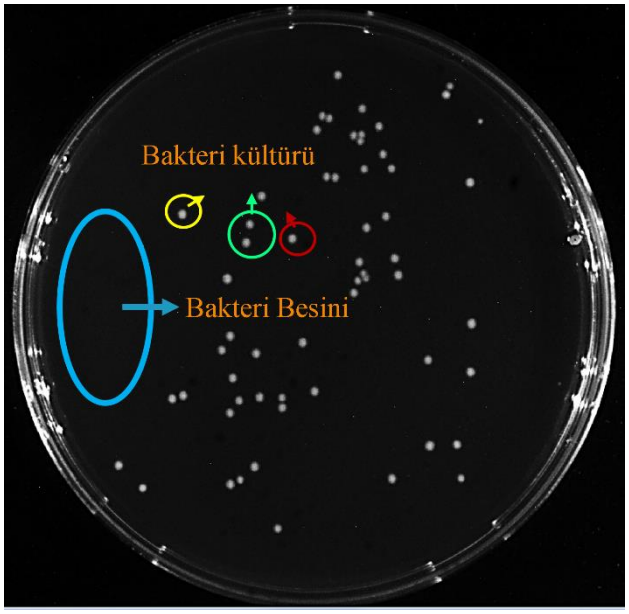
süneklik aşınma ve sürtünme katsayısı değerlerini doğrudan etkilemektedir (Kato, 2000). Bu sebeple sürtünme katsayısı ve aşınma oranları arasında tek bir parametreye bağlı ilişki kurulamamaktadır. Bu bilgilere ek olarak SBF içerisinde yapılan aşınma testi sonucunda malzemelerin yüzeyinde herhangi bir korozyon ürünü oluşumu görülmemiştir. Bu durumun sebebi olarak Bölüm 8.6'da belirtildiği gibi Ti esaslı malzemelerin yüksek korozyon direnci gösterilmektedir.



Şekil 8.21. SBF içerisinde uygulanan aşınma testinde elde edilen sürtünme katsayıları

8.5. Antibakteriyel Analiz Sonuçları

Antibakteriyel analiz sonuçlarını değerlendirme amacıyla besiyerlerindeki bakteri kolonileri sayılmış ve oluşan kolonilerin görüntüleri çekilmiştir. Şekil 8.22'de besiyeri içerisinde siyah olarak gözüken bölgeler bakterilerin üreyebilmesi için gerekli besini sağlamaktadır. Beyaz noktalar ise bakteri kolonilerini göstermektedir. Bu kolonilerin sayılması sonucunda elde edilen antibakteriyel test sonuçları Tablo 8.2'de verilmiştir. Tablo 8.2 incelendiğinde HA'nın E. coli üzerine olan antibakteriyel etkisinin S.aureus'a kıyasla daha fazla olduğu görülmüştür. Diğer bir yandan Tablo 8.2'de E.coli ile yapılan çalışmanın sayısal sonuçları Şekil 8.23'te görsel olarak desteklenmiştir. Şekil 8.23'te görülen a ve b numuneleri, bakterinin kendi kültür ortamından besiyerine direkt ekilmiştir. (c-h) numuneleri ise deney prosedürü gereği 1/10 oranında seyreltildikten sonra besiyerine ekilmiştir.



Şekil 8.22. Ti64-Ti2.5HA numunesine ekim işlemi gerçekleştirilen E.coli'nin MHA besiyerinde 24 saat inkübasyonundan sonra oluşturduğu koloni görüntüsü

Tablo 8.2. Antibakteriyel analiz sonuçları

	Escherichia coli		Staphylococcus aureus	
Malzeme	Koloni Sayısı (20 µl)	Koloni Sayısı (CFU/ml*)	Koloni Sayısı (20 µl)	Koloni Sayısı (CFU/ml)
Ti6Al4V	440	22.000	YÜ**	YÜ
Ti64-Ti	1170	58.500	YÜ	YÜ
Ti64-Ti2.5HA	610	30.500	YÜ	YÜ
Ti64-Ti5HA	10	500	YÜ	YÜ
Ti64-Ti7.5HA	10	500	3150	3150
Ti64-Ti10HA	0	0	1860	157.500
Kontrol (0.saat)	267	13.350	375	18.750
Kontrol (24.saat)	1.322	66.100	73	3.650

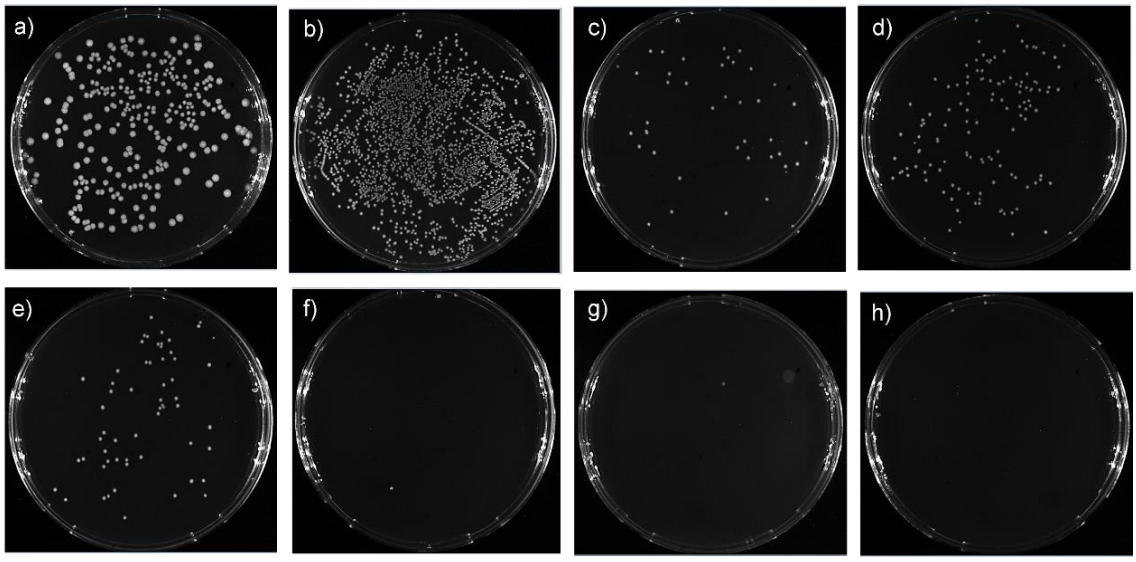
*CFU/ml: Bir mililitre sıvıda bulunan koloni oluşturan birim sayısı (CFU: Colony forming unit)

**YÜ: Yaygın Üreme

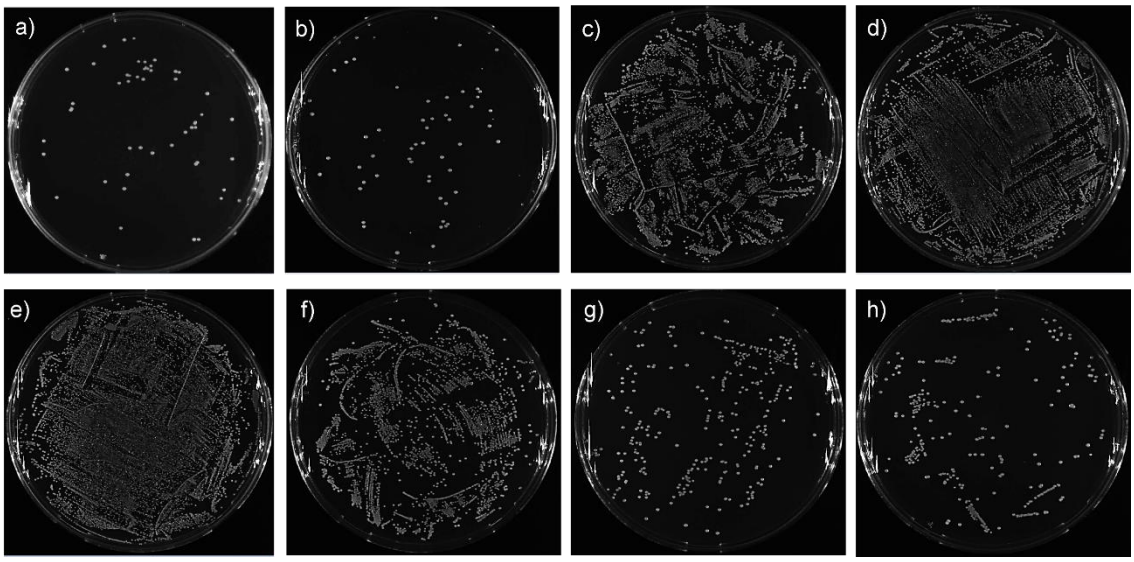
Dolayısıyla (c-h) görsellerinde normalde üremesi beklenen bakterilerin 1/10'u görülmektedir. Antibakteriyel analiz sonuçlarını içeren tablo ise bu 1/10'luk fark düzeltilerek oluşturulmuştur. Her bakteri kültürünün 2. sütununda belirtilen sayısal değerler yer almaktadır. Sonuç olarak, a ve b görsellerindeki sayı ile tablodaki sayılar aynıyken, (c-h) numunelerindeki görseller tablodaki değerlerin 1/10 katıdır. Kontrol numunesinin (24. saat kontrolü) 18-24 saat inkübasyonu sonunda oluşan koloni sayısı, metal numuneleri ile karşılaşmayan bakterilerin normalde oluşturacağı koloni sayısını göstermektedir. Bu sayının altında veya üzerinde oluşacak koloni sayısı, metal

numunelerinin bakteri üremesi üzerine olan etkisiyle gerçekleşecektir. Şekil 8.23 (c-d)' de sırasıyla Ti6Al4V ve Ti64-Ti'ye ait besiyeri görüntüleri yer almaktadır. Referans numuneleri olarak kabul edilen alaşımlarda 24 saat inkübasyon sonucunda yüksek oranda bakteri üremesi tespit edilmiştir. Ti64-Ti-2.5HA alaşımına ait besiyerinde ise Ti64-Ti ve Ti6Al4V'ye göre daha az sayıda bakteri üremiştir. HA oranının ağ. %2,5'tan 5'e çıkarılması sonucunda da üreyen bakteri koloni sayısında azalış meydana gelmiş ve besiyerinde yalnızca bir bakteri kolonisi görülmüştür. Ti64-Ti7.5HA ile Ti64-Ti5HA numunelerinin sonuçları aynı çıkmıştır. Ti64-Ti10HA besiyerinde %100 bakteri ölümü gözlemlenmiştir. Dolayısıyla Ti64-Ti10HA E.coli ile yapılan antibakteriyel analiz için en iyi sonucu göstermiştir. Bunun yanı sıra deney sonucunda HA'nın E.coli bakterisini tamamen öldürebildiği belirlenmiştir. Şekil 8.24'te S.aureus ile yapılan antibakteriyel analiz sonucunda bakteri ekiminin gerçekleştirildiği besiyeri görüntüleri yer almaktadır. Ti-6Al-4V alaşımı ve Ti64-Ti'nin besiyerleri incelendiğinde besiyerleri üzerinde yüksek oranda bakteri üremesi görülmüştür. Bu sonuç belirtilen numunelerin S.aureus bakterilerine karşı herhangi bir antibakteriyel etki göstermediğini göstermektedir. Ti64-Ti2,5HA numunesinde S.aureus sayısında belirgin bir azalma görülmemiştir. Dolayısıyla kaplama tabakasına ağ. %2,5 HA katkısının yapılması malzemenin antibakteriyel özelliklerini değiştirmemiştir. Diğer bir yandan Ti64-Ti5HA besiyerinde Ti64-Ti2,5HA numunesine göre ciddi oranda azalma meydana gelmiştir. Azalma durumu HA oranının artmaya devam etmesiyle görülmeye devam etmiştir. S.aureus bakteri kültürüne karşı en yüksek antibakteriyel etkiyi Ti64-Ti10HA numunesi göstermiştir. Şekil 8.24'te görüldüğü gibi üretilen numuneler E.coli'ye kıyasla S.aureus bakterilerinde %100 öldürme sağlayamamıştır.

Bu durum Ti-HA biyokompozit kaplamasının gram pozitif bakterilerine nazaran gram negatif bakterilere göre daha etkili olduğunu göstermektedir. Deney doğrultusunda belirlenen sonuçlar ile literatür çalışmaları karşılaştırıldığında sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. Sato ve ark. (Sato ve diğ., 2018) yaptıkları bir çalışmada diş protez reçinesinde kullanılması amacıyla üretilen ağ. %3, 6 ve 9 HA içeren Ti-HA'nın bakterilerin oluşturduğu biyofilm yapısı üzerine antimikrobiyal etkisini araştırmışlardır.



Şekil 8.23. E.coli ile yapılan antibakteriyel analiz sonrasında besiyeri görüntüleri a) Kontrol numunesi 0. saat b) Kontrol numunesi 24. saat c) Ti6Al4V d)Ti64-Ti e) Ti64-Ti2.5HA f) Ti64-Ti5HA g) Ti64-Ti7.5HA h) Ti64-Ti10HA



Şekil 8.24. S.aureus ile yapılan antibakteriyel analiz sonrası besiyeri görüntüleri a) Kontrol numunesi 0. saat b) Kontrol numunesi 0. saat c) Ti6Al4V d) Ti64-Ti e) Ti64-Ti2.5HA f) Ti64-Ti5HA g) Ti64-Ti7.5HA h) Ti64-Ti10HA

Üretilen numunelerin farklı bakterilere karşı (E.coli, S.aureus, S. sanguinis ve A. naeslundii) antimikrobiyal etki gösterdiği belirtilmiştir. Buna karşın malzemelerin bütün bakteri biyofilmlerine karşı aynı oranda etki göstermediği grafikler ile açıklanmıştır. S. aureus bakterilerine kıyasla E.coli bakterilerine karşı daha yüksek antimikrobiyal etki görülmüştür. Bu açıdan değerlendirildiğinde Sato ve ark.'nın sonuçları ile bu tez çalışmasında ulaşılan sonuçlar uyumluluk göstermektedir. Her ne kadar HA numunelerin antibakteriyel özelliklerini geliştirse de HA ile birlikte yapıya gümüş (Ag) ilavesi bu

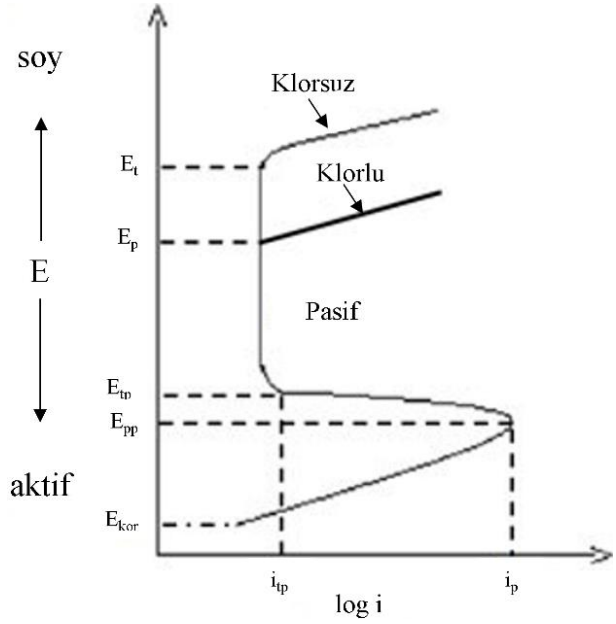
özelliğin daha da geliştirilmesine yol açmaktadır. Literatürde Ag katkısının HA'nın antibakteriyel etkisini arttırdığını gösteren birçok çalışma bulunmaktadır (Huang ve diğ., 2017; Ye ve diğ., 2009). Dolayısıyla kaplama tabakasının antibakteriyel özelliklerinin daha da geliştirilmesinin mümkün olduğu görülmektedir.

8.6. Elektrokimyasal Deney Sonuçları

Bir malzemenin biyouyumluluğunu belirleyen iki temel faktör bulunmaktadır. Bu faktörler vücut içinde malzemenin sebep olduğu reaksiyonlar ve malzemenin vücut içinde bozulması olarak adlandırılmaktadır. Bu noktada bir implant malzemesinin korozyon direnci, işlevsellik ve dayanıklılığını doğrudan etkilemesi sebebiyle önem taşımaktadır. Malzemenin korozyona uğraması sonrasında alerjenik, toksik veya kanserojen özellikte iyonlar vücuda salınmaktadır. Ek olarak, korozyon sonucunda implant gevşemesi gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, biyomalzemelerin elektrokimyasal özelliklerinin anlaşılabilmesi amacıyla çeşitli testler gerçekleştirilmesi gerekmektedir (Eliaz, 2019). Üretilen numunelerin çözünme mekanizmalarını inceleyebilmek amacıyla elektrokimyasal testler uygulanmış ve simule edilmiş vücut sıvısı içinde katodik ve anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bu testlerden Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile malzemelerin i_{kor}, E_{kor} ve polarizasyon direnci R_p değerleri belirlenmiştir. Numune yüzeyini oluşturan HA ilaveli ve ilavesiz Ti kaplama tabakasının çözünme mekanizmasının anlaşılabilmesi için potansiyodinamik ölçümler ile malzemelerin pasivasyon özellikleri incelenmiştir. Aktif bölgeden pasif bölgeye geçiş gösteren bir metalin polarizasyon eğrisi Şekil 8.25'te verilmiştir. Başlangıç noktasında aktif bölge içerisinde yer alan metalin E_{kor}-E_{pp} arasında potansiyel ile birlikte akım yoğunluğu da artış göstermektedir. Bu bölge metalin Tafel bağlantısına göre çözündüğü yeri göstermektedir. E_{pp} potansiyel değerinde metal çözünme hızı düşüş göstermekte ve yüzeyde ince bir film tabakası oluşmaya başlamaktadır.

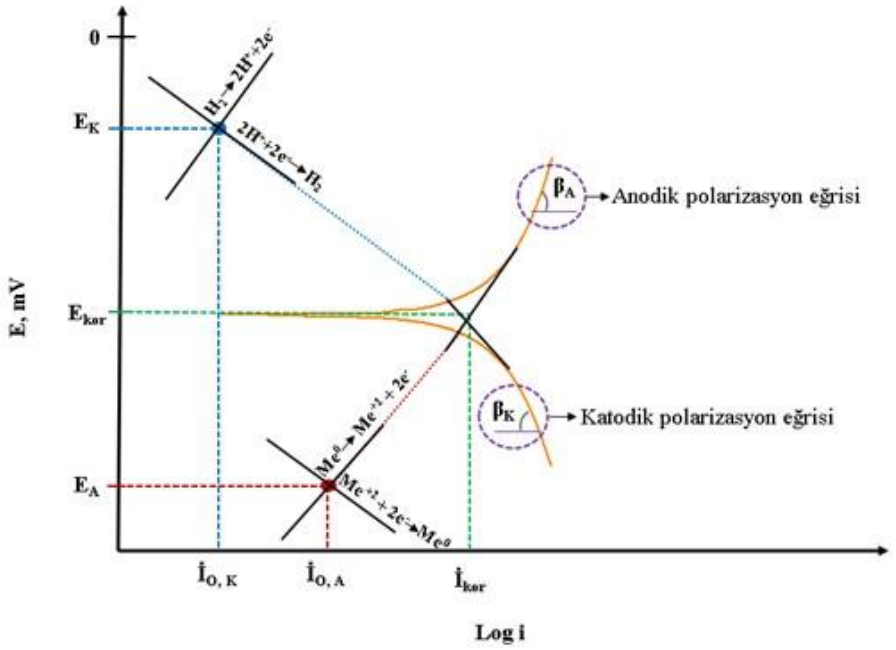
Pasifleşmenin başladığı bu bölge birincil pasiflik potansiyeli ve akım yoğunluğu (i_p) kritik akım yoğunluğu olarak isimlendirilmektedir. İnce film tabakasının oluşumunun tamamlanmasının ardından tam pasifleşme bölgesine (E_p) ulaşılmaktadır. E_{tp} ve E_t arasında tamamen pasif özellik gösteren metal bu bölgede pasiflik akım yoğunluğu i_{tp}, potansiyelden bağımsız olarak değişmektedir. Malzemenin pasif bölgeye geçmesi yüzeyinde oluşturduğu ince film tabakasına bağlıdır. İnce film tabakası, akım

yoğunluğunun yeniden artmaya başladığı transpasivasyon potansiyelinde (E_t) bozunmaya başlamaktadır. Bu bölge transpasif bölge olarak adlandırılmaktadır (Gümüş, 2017).



Şekil 8.25. Aktif-pasif geçiş gösteren metalin polarizasyon eğrisi (Gümüş, 2017)

Şekil 8.26'da asidik bir çözelti içerisinde bulunan bir metalin Tafel eğrisi verilmiştir. Şekil içerisinde yer alan "$i_{O,A}$" anot metaline ait değişim akım yoğunluğunu göstermektedir. Bu noktada anot ve katot reaksiyonları dengededir. "$i_{O,K}$" ise katot metaline ait değişim akım yoğunluğunu temsil etmektedir. Bu noktada katodik reaksiyonlar denge durumundadır. Bununla birlikte Şekil 8.26'da belirtilen "β_K" ve "β_A" bölgeleri sırasıyla katot ve anot Tafel sabitlerini simgelemektedir. $İ_{kor}$ değeri Tafel eğrilerinin lineer kısmına ekstrapolasyon yapılması sonucunda elde edilmektedir. Karışık potansiyel değeri teorisine göre herhangi bir elektrokimyasal reaksiyon iki veya daha fazla oksidasyon ve indirgenme reaksiyonuna ayrılabilir ve reaksiyon sırasında elektrik yük birikimi olmaz. Metalin oksidasyonu çözeltideki bileşenlerin indirgemesi anlamına gelmektedir. Bu durumda net akım sıfırdır. Elektrokimyasal deneyler sonucunda numunelere ait grafiklerin i_{kor} ve E_{kor} değerleri yukarıdaki bilgilerden yola çıkılarak hesaplanmıştır. Polarizasyon direnci ($R_{p)}$ sonuçları ise Potansiyel-Akım eğrisinde doğrusal olarak kabul edilen bölgenin ($E_{kor} \pm 10mV$) eğiminin alınmasıyla bulunmuştur. R_p çözünmeye karşı bir direncin göstergesi olup i_{kor} ile ters orantılıdır (Gümüş, 2017). Elde edilen değerler Tablo 8.3'te verilmiştir. Tüm numunelerin Tafel eğrileri Şekil 8.27'de tek bir grafik üzerinde gösterilmiştir.



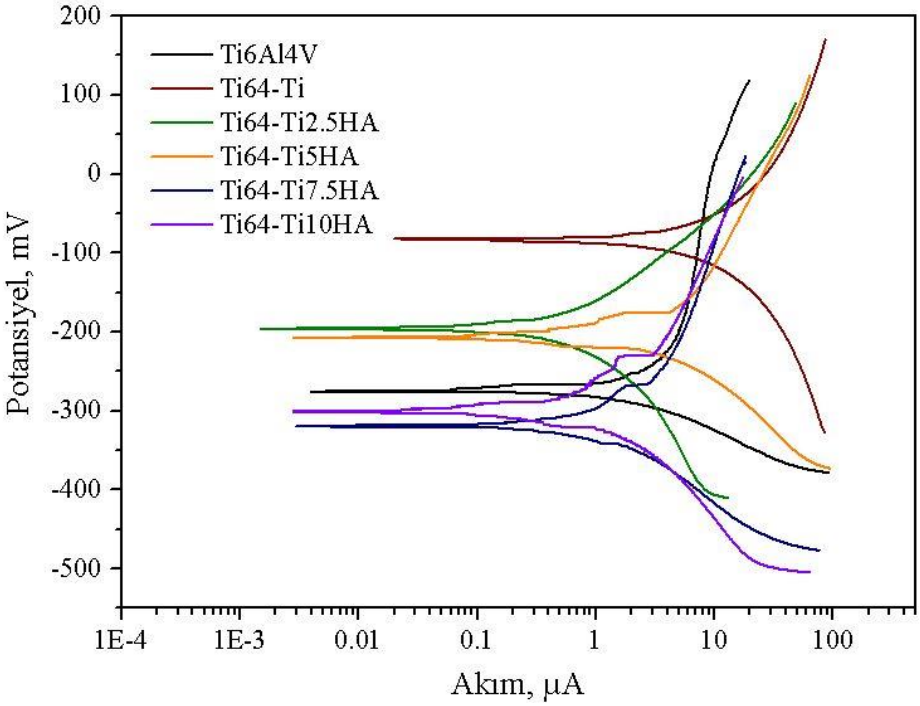
Şekil 8.26. Tafel ekstrapolasyonu sonrasında oluşan eğrinin incelenmesi

Tablo 8.3. Tafel ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon direnci testi sonuçları

Numune	$\dot{I}_{kor}$ ($\mu A/cm^2$)	E_{kor} (mV)	R_p (ohm)
Ti6Al4V	0.90	-283,55	4554
Ti64-Ti	1.20	-81,84	3289
Ti64-Ti2.5HA	0.81	-211,36	4785
Ti64-Ti5HA	0.77	-324,52	9984
Ti64-Ti7.5HA	0.65	-301,60	20364
Ti64-Ti10HA	0.74	-190,55	12014

SBF içinde bulunan metalin hangi akım değerinde korozyona uğradığını bulmak amacıyla tafel eğrileri geriye doğru çizilmektedir. Katodik polarizasyon eğrisi ve anodik polarizasyon eğrisinin kesiştiği bölge E_{kor}'un karşısına gelmekte ve bu sayede i_{kor} değeri bulunmaktadır. Korozyon anodik akımların sonucu olarak ortaya çıkan bir durumdur. E_{kor} korozyon potansiyelini temsil etmektedir. Başka bir ifadeyle numunenin bir korozif sıvı ile temas ettiğinde varsaydığı potansiyel değerinin adı anlamına gelmektedir. E_{kor} değerinde numune yüzeyinde hem anodik hem de katodik akımlar oluşmaktadır. Anodik akımlar, katodik akımlara eşit olduğundan dolayı ölçülecek net bir değer yoktur. Numune, çevre (ortam) ile denge halindedir. Bu bölgede oksidasyon oranı tam olarak indirgenme oranına eşittir. Korozyon akım yoğunluğundan (i_{kor}) yola çıkılarak korozyon hızı değeri hesaplanmaktadır. Bununla birlikte reaksiyonun anodik ya da katodik olduğu

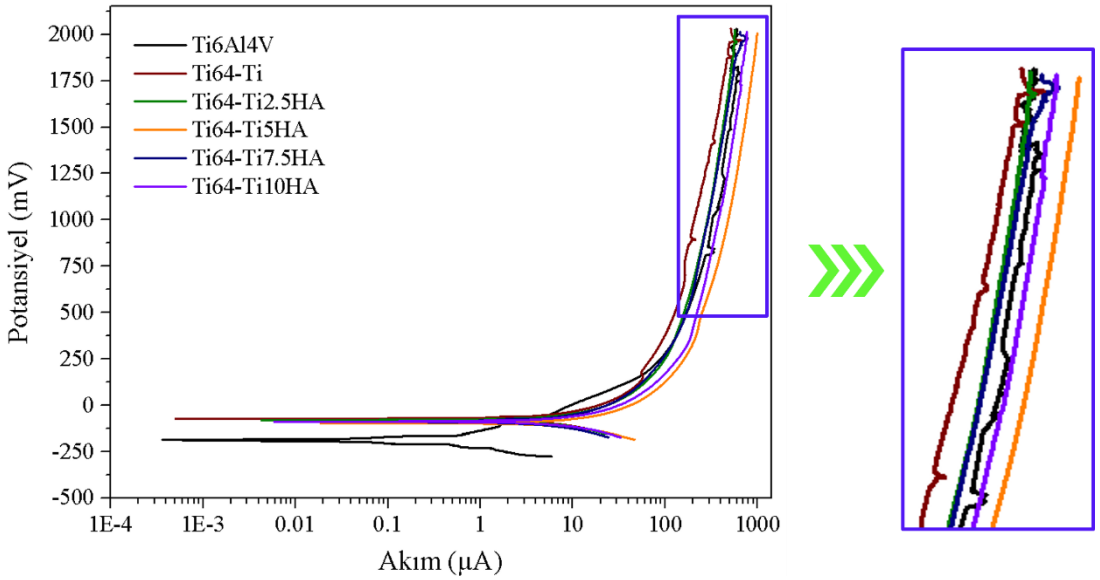
anlaşılmaktadır (Davis, 2000). Korozyon akım yoğunluğunun (i_{kor}) belirli bir potansiyel değerinde artmasıyla malzemenin korozyona karşı daha eğilimli hale geldiği literatür çalışmalarında belirtilmektedir (Kadam ve diğ., 2012; Kaur ve diğ., 2019).



Şekil 8.27. Üretilen numunelerin toplu Tafel eğrileri

Tablo 8.3 incelendiğinde en yüksek i_{kor} değeri Ti64-Ti numunesinde görülmüştür. Diğer yandan Ti6Al4V numunesinin i_{kor} değeri Ti64-Ti'ye göre daha düşük çıkmıştır. Başka bir ifadeyle Ti6Al4V'nin saf Ti ile kaplanması, Ti6Al4V numunesinin korozyon direncinde düşüşe yol açmıştır. Tablo 8.3'teki sayısal değerler Şekil 8.27'deki Tafel eğrileriyle de desteklenmiştir. Ti6Al4V eğrisinin Ti64-Ti'ye kıyasla sola kaydığı ve daha düşük i_{kor} değerine sahip olduğu görülmüştür. Diğer bir yandan kaplama tabakasına HA ilavesiyle birlikte i_{kor} değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Dolayısıyla yukarıdaki tabloda, HA'nın Ti'nin korozyon direncini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Genel olarak seramik malzemelerin korozyon direncinin metalik malzemelere kıyasla yüksek olduğu bilinen bir gerçekliktir. Bu bilgi ışığında seramik karakteristiğe sahip HA'nın metalik matris içerisine ilave edildiğinde korozyon direncini iyileştirmesi beklenmektedir. Yapılan literatür incelemeleri de HA'nın saf Ti ve Ti alaşımlarının korozyon direncini arttırdığını göstermektedir (Niespodziana ve diğ., 2010; Niespodziana ve diğ., 2009). Tafel ekstrapolasyon sonuçlarına göre en düşük i_{kor} değerine Ti64-Ti7.5HA numunesinde

ulaşılmıştır. HA oranının ağ. %7,5'tan %10'a çıkması sonucunda i_{kor} değerinde artış gözlenmiştir. Ti-HA biyokompozitlerinde HA içeriğinin artış göstermesinin yapıdaki gözenekliliğin artmasına yol açtığı bilinmektedir. Artan gözeneklilik oranı ise korozyon direncini olumsuz yönde etkilemektedir (Yılmaz ve diğ., 2020). Bu durum Ti64-Ti10HA numunesinin korozyon direncinde meydana gelen düşüşü açıklamaktadır. Aşağıda yer alan Şekil 8.28'de numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri karşılaştırma amacıyla aynı grafik içerisinde verilmiştir.



Şekil 8.28. Numunelerin SBF içerisinde alınan polarizasyon eğrileri

Şekil 8.28 incelendiğinde Ti6Al4V ve Ti64-Ti numunelerinin tipik bir salınım potansiyeli gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte bu eğrilerde yerel oksidasyondan kaynaklı aktif-pasif bölgeler görülmüştür. Diğer yandan HA ilaveli numunelerde Ti6Al4V ve Ti64-Ti'ye göre nispeten pürüzsüz bir eğri oluşmuştur. Eğri tiplerinden yola çıkılarak HA ilavesinin 2000 mV potansiyel değerine kadar yüzeyde oluşan pasif filmi kararlı kıldığı görülmüştür.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde "3. nesil" olarak adlandırılan yeni nesil biyomalzemelerin geliştirilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar hız kazanmıştır. 1. ve 2. nesil biyomalzemelerin sahip olduğu özelliklerin yanı sıra 3. nesil biyomalzemelerden biyoaktivite ve biyoişlevsellik gibi kritik öneme sahip özellikler beklenmektedir. Bu özellikler ile birlikte implantın vücudun bir parçası gibi davranması ve revizyon cerrahisi ile sonuçlanan implantasyon oranının azaltılması hedeflenmektedir. Bu hedefler ışığında biyomalzeme alanında hali hazırda yüksek kullanım oranına sahip saf Ti ve Ti alaşımları ve HA gibi biyoaktif malzemelerin birlikte kullanımı gün geçtikçe artış göstermektedir. İncelenen literatür çalışmalarında ağırlıklı olarak titanyum esaslı malzemeler üzerine yalnızca HA kaplamanın yapıldığı görülmüş ve bu durumun kaplama ile altlık malzeme arasında zayıf arayüzey bağ kuvvetinden dolayı ayrışmaya sebebiyet verdiği tespit edilmiştir. Diğer bir yandan kaplama yöntemi olarak sıklıkla termal püskürtme yöntemleri ile karşılaşılmıştır. Bu yöntemin HA'nın dekompozisyonuna neden olmasından dolayı implantasyon işlemi sonrasında HA'nın vücut sıvısında çözünmesi gibi olumsuz durumlar oluşturduğu anlaşılmıştır. Yaşanılan bu iki soruna çözüm getirmek amacıyla tez çalışmasında kaplama yöntemi değiştirilerek basınç destekli sinterleme yöntemi kullanılmıştır. Bununla birlikte kaplama tabakasında yalnızca HA yerine Ti-HA biyokompoziti kullanılmış ve bu sayede altlık malzeme ile kaplama arasında arayüzey bağ kuvvetinin arttırılması hedeflenmiştir. Hedeflenen çıktılara ulaşılabilmesi amacıyla tez çalışmasında;

Ti6Al4V alaşımı üzerine Ti-HA kompoziti basınç destekli sinterleme yöntemiyle kaplanmış olup elde edilen nihai ürünün yoğunluk değerleri Arşimet prensibine göre ölçülmüştür. Mikroyapı içerisinde oluşan fazlar XRD analizi ile belirlenmiştir. Malzemelere sertlik, üç noktalı eğme testi, kuru ve SBF içerisinde aşınma testleri uygulanmıştır. Mikroyapısal karakterizasyon amacıyla numunelerin optik mikroskop ve SEM ile görüntüleri çekilmiş ve EDX analizi yapılmıştır. Diğer yandan malzemelerin antibakteriyel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla S.aureus ve E.coli bakteri kültürleriyle testler gerçekleştirilmiştir. Son olarak SBF içerisinde elektrokimyasal deneylerle numunelerin korozyon direnci tespit edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde;

- Basınç ve sıcaklığın eş zamanlı olarak uygulanması neticesinde tüm malzemelerde %98 ve üzeri nihai yoğunluk elde edilmiştir. Geleneksel sinterleme yöntemleri ile

kıyaslandığında basınç destekli sinterleme yöntemiyle üretilen numunelerin teorik yoğunluğa daha yakın olduğu görülmüştür.

- XRD analizi sonucunda HA'nın yapıda dekompozisyona uğramadığı görülmüştür. Basınç destekli sinterleme yöntemi sayesinde termal sprey yöntemlerine kıyasla daha düşük sıcaklıklarda kaplama yapılması dekompozisyonu engellemiştir. Kaplama tabakasında kristalin HA ve α-Ti fazları görülürken altlık malzemesi olan Ti6Al4V'de α-Ti ve β-Ti fazları tespit edilmiştir.
- Sertlik sonuçları incelendiğinde kaplama tabakasına HA ilavesinin kaplamanın sertliğinde artışa yol açtığı görülmüştür. Bu noktada en yüksek sertlik değeri Ti64-Ti10HA numunesinde 711.9 HV olarak ölçülmüştür. Altık sertliğinin tüm numunelerde yaklaşık 390 HV olduğu tespit edilmiştir. Arayüzey sertlik değerleri ise tüm numunelerde kaplama ve altlık sertlik değerlerinin arasında ölçülmüştür.
- Üç nokta eğme testi neticesinde artan HA oranlarıyla doğru orantılı olarak eğme mukavemeti değerlerinde azalma görülmüştür. HA'nın saf Ti ve Ti6Al4V'ye göre daha düşük kırılma tokluğuna sahip olması belirtilen sonucun oluşmasına yol açmıştır. Kaplama tabakasının kırılmasının ardından eğme mukavemetinde görülen düşüş bir süre sonra sona ermiş ve mukavemet değeri artmaya devam etmiştir. Kaplama tabakasının ardından altlık malzemesi Ti6Al4V'nin basma kuvvetine karşı gösterdiği mukavemetin HA ilaveli kaplama tabakasına sahip numunelere göre yüksek olması belirtilen durumu oluşturmuştur. Seramik malzemelerin düşük kırılma tokluğu ile birlikte yapının sertliğini arttırması, eğme mukavemetinde görülen azalmanın diğer bir sebebini oluşturmaktadır. Diğer bir yandan geleneksel sinterleme yöntemleri ile üretilen Ti-HA biyokompozit malzemelerine göre daha düşük gözenekliliğe sahip numune üretimiyle gözeneklilikten kaynaklanan kırılmanın önüne geçilmiş ve literatürde yer alan çalışmalara göre daha Ti-HA biyokompozit kaplamada daha yüksek mukavemet değerleri elde edilmiştir.
- Kuru sürtünme testi aşınması sonucunda HA ilavesinin aşınma performansını geliştirdiği gözlenmiştir. En düşük aşınma oranı Ti64-Ti7.5HA numunesinde elde edilmiştir. HA ilavesiyle kaplama sertliğinde meydana gelen artış aşınma testi sonuçlarına yansımıştır. Kaplama tabakasına ağırlıkça %7,5 HA ilavesiyle aşınma sonuçlarında Ti6Al4V'ye göre %56, Ti64-Ti'ye göre %54,5 iyileşme görülmüştür. Titanyum esaslı malzemelerin zayıf tribolojik özelliklerinden dolayı implant

malzemelerinde oluşturduğu sorunlar düşünüldüğünde HA katkısının malzemenin tribolojik özelliklerini geliştirdiği görülmüştür.

- SBF içerisinde aşınma testi sonuçları değerlendirildiğinde kuru sürtünme aşınmasına benzer şekilde en yüksek aşınma oranı Ti6Al4V'de tespit edilmiştir. Bununla birlikte en düşük aşınma oranı Ti64-7.5HA'da görülmüştür. SBF içerisinde uygulanan aşınma testi sonucunda incelenen aşınma yüzeyi SEM görüntülerinde yüzeyde herhangi bir korozyon ürünü oluşumuna rastlanmamıştır.
- Optik mikroskop incelemeleri sonucunda tez doğrultusunda hedeflenen kaplama kalınlığı olan 200µm'ye ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu durum basınç destekli sinterleme yöntemiyle düşük kaplama kalınlığına sahip implantların üretilebildiğini göstermektedir. Diğer yandan artan HA ilavesiyle birlikte kaplama tabakasında bölgesel topaklanmaların oluştuğu gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde ise kaplama tabakası ve altlık malzeme arasında oluşan arayüzey net bir şekilde görülmüştür. Kaplama ve altlık malzeme arasında mekanik bağın yanı sıra difüzyon sonucunda metalurjik bağında oluştuğu EDX analizi ile doğrulanmıştır. Titanyum esaslı malzemeler üzerine HA kaplamanın uygulandığı çalışmalarda seramik ve metal arasında yalnızca mekanik bağın oluştuğu belirtilmektedir. Bu durum kaplama kararlılığını olumsuz yönde etkilemektedir. Tez doğrultusunda kaplama tabakasında HA ile birlikte Ti bulunması, Ti6Al4V ile Ti arasında sıcaklık etkisiyle oluşan difüzyonun sonucu olarak metalurjik bağın oluşmasına yol açmıştır. Bu durum altlık ile kaplama arasındaki bağ kuvvetinin artmasını sağlamıştır.
- Antibakteriyel özellik testleri sonucunda Ti6Al4V ve Ti64-Ti numunelerinde E.coli ve S.aureus bakteri kültürlerinde yoğun üreme tespit edilmiştir. HA ilaveli numunelerin ise gram-negatif özelliğe sahip E.coli bakterilerine karşı gram-pozitif S.aureus bakterilerine kıyasla daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Ti64-Ti10HA besiyerinde E.coli bakterilerinin tamamının öldüğü tespit edilmiştir. S.aureus bakterileriyle yapılan çalışmada ise ağ. %5HA ilavesine kadar herhangi bir antibakteriyel etki gözlenmemiştir. HA oranının artmaya devam etmesiyle bakteri kültürü sayısında azalma tespit edilmiştir. Buna rağmen S.aureus ile yapılan çalışmada hiçbir numune %100 bakteri ölümünü sağlayamamıştır.
- Elektrokimyasal analiz sonucunda en yüksek i_{kor} değeri Ti6Al4V numunesinde görülmüştür. Ti6Al4V numunesinin Ti ile kaplanması sonucunda i_{kor} değeri düşüş

göstermiş dolayısıyla korozyon direnci artmıştır. Bununla birlikte HA ilavesi ile doğru orantılı olarak i_{kor} değerlerinde düşüş gözlenmiştir. En düşük i_{kor} değeri Ti64-Ti7.5HA numunesinde görülmüştür. HA ilavesinin ağ. %7,5'tan %10'a çıkarılması sonucunda i_{kor} değerinde artış meydana gelmiştir. Artan HA oranıyla birlikte kaplama tabakasındaki topaklanmanın artış göstermesi ve yapıdaki gözeneklilik oranının artması sonucunda malzemenin korozyon direncinde azalma görülmüştür. Pasivasyon davranışlarının incelenebilmesi amacıyla malzemelere potansiyodinamik polarizasyon deneyi uygulanmıştır. Deney sonucunda çizilen eğriler incelendiğinde Ti6Al4V ve Ti64-Ti numunelerinde 2000 mV potansiyel değerinin altında yerel oksidasyon bölgelerinden kaynaklanan aktif-pasif bölgeler tespit edilmiştir. Biyokompozit kaplama tabakasına sahip numunelerin eğrileri incelendiğinde HA'nın yerel oksidasyon bölgesi oluşumunu 2000 mV potansiyel değerine kadar engellediği görülmüştür. Dolayısıyla HA'nın varlığı kaplama tabakasının kararlılığının artmasına yol açmıştır.

Çalışma sonunda HA katkısı, titanyum esaslı malzemelerin mekanik, antibakteriyel, elektrokimyasal özelliklerinin önemli derecede gelişmesine yol açmıştır. Basınç destekli sinterleme yönteminin konvansiyonel kaplama tekniklerine göre 150-200°C altında üretime imkân vermesiyle HA dekompozisyona uğramadan üretilebilmiştir. HA'nın bozunma göstermemesi çalışma doğrultusunda görülen üstün özelliklerin ana sebebini oluşturmaktadır.

Çalışma doğrultusunda implantın altlık ve kaplama tabakası arasında difüzyon sonucunda oluşan arayüzey etkileşimleri ile kaplama tabakası ile değiştirilen yüzey özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışmanın devamında kemik ve implant yüzeyi arasındaki etkileşimlerin incelenebilmesi amacıyla osseointegrasyon kabiliyetini değerlendiren çalışmalar yapılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca hücre canlılığı ve ölümü, hücre membranı ve organelleri, protein veya DNA sentezi ve hücre bölünmesi ile ilgili ayrıntılı analiz için *In vitro* sitotoksisite testlerinin uygulanması çalışma devamı açısından yararlı olacaktır.

KAYNAKÇA

Ahmed, A., Mhaede, M., Wollmann, M., & Wagner, L. (2016). Effect of Micro Shot Peening on The Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Two Microstructure Ti-6Al-4V Alloy. *Applied Surface Science*, 363, 50-58.

Akdoğan, G., & Sarıtaş, S. (2002). Toz Metalurjisinin Biyomalzemelerin Gelişimindeki Katkısı. *3rd International Powder Metallurgy Conference, Ankara*, Türkiye, 4-8 Eylül 2002.

Aman, Y., Garnier, V., & Djurado, E. (2012). Pressure-Less Spark Plasma Sintering Effect on Non-Conventional Necking Process During The Initial Stage of Sintering of Copper and Alumina. *Journal of Materials Science*, 47(15), 5766-5773.

Anaee, R. (2016). Behavior of Ti/HA in Saliva at Different Temperatures as Restorative Materials. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 2(2), 5.

Archbold, J. (2001). Sintering Temperature Effects on The Mechanical Properties of Porous-Coated Ti-6Al-4V ELI Alloy. Doctoral Thesis, Institute of Science, Toronto, 1807/13618.

Arifin, A., Sulong, A., Muhamad, N., Syarif, J., & Ramli, M. (2014). Material Processing of Hydroxyapatite and Titanium Alloy (HA/Ti) Composite as Implant Materials Using Powder Metallurgy: A Review. *Materials and Design*, 55, 165-175.

Asgari, N., & Rajabi, M. (2021). Electrophoretic Deposition of Biocompatible Composite Coatings Containing Hydroxyapatite, Alumina, and Yttria-Stabilized Zirconia from İodine-Stabilized Acetone/İsopropanol Suspensions. *Journal of The Australian Ceramic Society*, 1-10.

Aygul, E., Yalcinkaya, S., & Sahin, Y. (2020). Microstructural Analysis of Sintered Pure-Titanium and Titanium/Hydroxyapatite (HA) Surgical Implant Materials Under Different Temperatures and HA Doped Conditions Produced by Powder Metallurgy. *Materials Research Express*, 7(3), 035402.

Bahadır, A. (2021). Toz Metalurjisi Yöntemi ile A356 Matrisli Hibrit Kompozit Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 673266.

Baino, F., Novajra, G., & Vitale-Brovarone, C. (2015). Bioceramics and Scaffolds: A Winning Combination for Tissue Engineering. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 3, 202.

Bartolomeu, F., Buciumeanu, M., Pinto, E., Alves, N., Carvalho, O., Silva, F., & Miranda, G. (2017). 316L Stainless Steel Mechanical and Tribological Behavior-A Comparison Between Selective Laser Melting, Hot Pressing and Conventional Casting. *Additive Manufacturing*, 16, 81-89.

Bartolomeu, F., Buciumeanu, M., Pinto, E., Alves, N., Silva, F., Carvalho, O., & Miranda, G. (2017). Wear Behavior of Ti6Al4V Biomedical Alloys Processed by Selective Laser Melting, Hot Pressing and Conventional Casting. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(4), 829-838.

Basci, U., & Yamanoglu, R. (2019). 4140 Çeliği Tozunun Sıcak Pres ile Sinterlenmesi ve Yüzey Sertliğinin Geliştirilmesi. Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi, Kocaeli, Türkiye, 26- 28 Nisan 2019.

Bauer, S., Schmuki, P., Von Der Mark, K., & Park, J. (2013). Engineering Biocompatible Implant Surfaces: Part I: Materials and Surfaces. *Progress In Materials Science*, 58(3), 261-326.

Bram, M., Ebel, T., Wolff, M., Barbosa, A. C., & Tuncer, N. (2013). Applications of Powder Metallurgy in Biomaterials. *Advances in Powder Metallurgy* (520-554): Elsevier.

Buford, A., & Goswami, T. (2004). Review of Wear Mechanisms in Hip Implants: Paper I–General. *Materials and Design*, 25(5), 385-393.

Casati, R., Lemke, J., & Vedani, M. (2016). Microstructure and Fracture Behavior of 316L Austenitic Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting. *Journal of Materials Science Technology*, 32(8), 738-744.

Chang, I., & Zhao, Y. (2013). *Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications*; Elsevier.

Chen, J., Shi, Y., Wang, L., Yan, F., & Zhang, F. (2006). Preparation and Properties of Hydroxyapatite-Containing Titania Coating by Micro-Arc Oxidation. *Materials Letters*, 60(20), 2538-2543.

Chenglin, C., Jingchuan, Z., Zhongda, Y., & Shidong, W. (1999). Hydroxyapatite–Ti Functionally Graded Biomaterial Fabricated by Powder Metallurgy. *Materials Science And Engineering:A*, 271(1-2), 95-100.

Chiba, A., & Kumagai, K. (2007). Pin-on-Disk Wear Behavior in A Like-on-Like Configuration in A Biological Environment of High Carbon Cast and Low Carbon Forged Co-29Cr-6Mo Alloys. *Acta Materialia*, 55(4), 1309-1318.

Christel, P., Meunier, A., Dorlot, J. M., Crolet, J. M., Witvoet, J., Sedel, L., & Boutin, P. (1988). Biomechanical Compatibility and Design of Ceramic Implants for Orthopedic Surgery. *Annals of The New York Academy of Sciences*, 523(1), 234-256.

Chu, C., Xue, X., Zhu, J., & Yin, Z. (2006). Fabrication and Characterization of Titanium-Matrix Composite with 20 vol% Hydroxyapatite for Use as Heavy Load-Bearing Hard Tissue Replacement. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17(3), 245-251.

Cuckler, J. M., Moore, K. D., Lombardi Jr, A. V., Mcpherson, E., & Emerson, R. (2004). Large Versus Small Femoral Heads in Metal-on-Metal Total Hip Arthroplasty. *The Journal of Arthroplasty*, 19(8), 41-44.

Das, P. P., Bachchan, A. A., Sahu, R., & Chaudhary, V. (2021). Whole Body Vibration: Effects on Human Body and Role of Biomaterials in Repairing Fracture Joints and Tissues. *Materials Today: Proceedings*, 43, 141-147.

Davis, J. (2000). *Corrosion: Understanding The Basics*; Asm International.

Dedeoglu, S. (2007). Hydroxyapatıte Coatıng on 316L Staınless Steel by Dip Coating Method. Master Of Science, Yıldız Technical University, Institute of Science, Istanbul, 338879.

Dewidar, M. M., Yoon, H.-C., & Lim, J. K. (2006). Mechanical Properties of Metals for Biomedical Applications Using Powder Metallurgy Process: A Review. *Metals Materials International*, 12(3), 193.

Donachie, M. (2000). *Titanium: A Technical Guide*: Asm İnternational.

Dong, H. (2010). Tribological Properties of Titanium-Based Alloys. *In Surface Engineering of Light Alloys* (58-80): Elsevier.

Dorozhkin, S. (2011). Medical Application of Calcium Orthophosphate Bioceramics. *Bio*, 1(1), 1-51.

Efendi, E. (2017). Mekanik Alaşımlama ile Üretilen Ti-5Al-2.5Fe-XCu-YAg Alaşımlarının Sinterlenmesi ve Kararkterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 455551.

Efendi, E., Yamanoglu, R., Kuscu, B., & Daoud, I. (2017). Titanyum Esaslı Biyomalzemelerin Toz Metalurjik Yöntemlerle Üretimi. Geleceğin Mühendisleri Uluslararası Öğrenci Sempozyumu, Zonguldak, Türkiye, 15-17 Haziran 2017.

Ehrlich, H. (2010). *Biological Materials Of Marine Origin*: Springer.

Elfghi, M. (2020). Mechanıcal Propertıes of Powder Metallurgy (Ti-6Al-4V) Alloy Manufactured with Hot Isostatıc Pressing. Doctoral Thesis, Karabük University, Institute of Science, Karabük, 652969.

Eliaz, N. (2019). Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials*, 12(3), 407.

Enderle, J. (2012). *Introduction to Biomedical Engineering*: Academic Press.

Engin, N., Gökkaya, H., & Gökhan, S. (2013). Sıcak Presleme Yöntemi Kullanılarak Kompozit Malzemelerin Üretilebilirliği Üzerine Bir Değerlendirme. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3(2), 56-65.

Fleet, M., Liu, X., & Pan, Y. (2000). Site Preference of Rare Earth Elements in Hydroxyapatite [Ca10 (PO4)6 (OH)2]. *Journal of Solid State Chemistry*, 149(2), 391-398.

Froes, F. (2015). A Historical Perspective of Titanium Powder Metallurgy. *Titanium Powder Metallurgy*, 1-19.

Gao, X., Zeng, W., Zhang, S., & Wang, Q. (2017). A Study of Epitaxial Growth Behaviors of Equiaxed Alpha Phase at Different Cooling Rates in Near Alpha Titanium Alloy. *Acta Materialia*, 122, 298-309.

Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti Based Biomaterials, The Ultimate Choice for Orthopaedic Implants-A Review. *Progress in Materials Science*, 54(3), 397-425.

Gepreel, M. A. H., & Niinomi, M. (2013). Biocompatibility of Ti-Alloys for Long-Term Implantation. *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 20, 407-415.

German, R. (2013). History of Sintering: Empirical Phase. *Powder Metallurgy*, 56(2), 117-123.

German, R., Suri, P., & Park, S. (2009). Liquid Phase Sintering. *Journal of Materials Science*, 44(1), 1-39.

Gingu, O., Benga, G., Olei, A., Lupu, N., Rotaru, P., Tanasescu, S., Sima, G. (2011). Wear Behaviour of Ceramic Biocomposites Based on Hydroxiapatite Nanopowders. *Proceedings of The Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal Of Process Mechanical Engineering*, 225(1), 62-71.

Gul, H., Khan, M., & Khan, A. (2020). *Bioceramics: Types and Clinical Applications. Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites* (53-83): Elsevier.

Gümüş, S. (2017). Peek Esaslı Spinal İmplantların Antibakteriyel Özelliklerinin ve Osteokondüktivitesinin Nano Yapılı Kaplamalarla Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 466642.

Hanawa, T. (2004). Metal İon Release from Metal Implants. *Materials Science Engineering: C*, 24(6-8), 745-752.

Yavuz H. İ., & Yamanoglu, R. (2021). β Tipi Ti Alaşımlarının Özellikleri Üzerine Bir Derleme: Mikroyapı, Mekanik, Korozyon Özellikleri ve Üretim Yöntemleri. *Journal Of Polytechnic*. DOI: 10.2339/politeknik.987216

Huang, Y., Xu, Z., Zhang, X., Chang, X., Zhang, X., Li, Y., . . . Gao, Y. (2017). Nanotube-Formed Ti Substrates Coated with Silicate/Silver Co-Doped Hydroxyapatite as Prospective Materials for Bone Implants. *Journal of Alloys And Compounds*, 697, 182-199.

Jackson, M., Kopac, J., Balazic, M., Bombac, D., Brojan, M., & Kosel, F. (2016). *Titanium and Titanium Alloy Applications in Medicine. In Surgical Tools and Medical Devices* (475-517): Springer.

Jafari, S. M., Coyle, C., Mortazavi, S. J., Sharkey, P. F., & Parvizi, J. (2010). Revision Hip Arthroplasty: Infection is the Most Common Cause of Failure. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 468(8), 2046-2051.

Ji, H., Ponton, C., & Marquis, P. (1992). Microstructural Characterization of Hydroxyapatite Coating on Titanium. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 3(4), 283-287.

Jia, W., Zeng, W., & Yu, H. (2014). Effect of Aging on The Tensile Properties and Microstructures of A Near-Alpha Titanium Alloy. *Materials and Design* 58, 108-115.

Joshi, V. (2006). *Titanium Alloys: An Atlas of Structures and Fracture Features*: Crc Press.

Juhasz, J., & Best, S. (2012). Bioactive Ceramics: Processing, Structures and Properties. *Journal of Materials Science*, 47(2), 610-624.

Kadam, S., Jagdeo, K., & Nair, M. (2012). Corrosion Study of ZrN Coated Ti6Al4V Alloy in Normal Saline (0.9% NaCl) Solution. International Refereed *Journal of Engineering and Science*, 4, 42.

Karagöz, Ş., Yamanoglu, R., & Atapek, Ş. (2009). Metalik Toz İşleme Teknolojisi ve Prosesleme Kademeleri Açısından Parametrik İlişkiler. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*. 22(3), 77-87.

Kato, K. (2000). Wear in Relation to Friction—A Review. *Wear*, 241(2), 151-157.

Kaur, S., Sharma, S., & Bala, N. (2019). A Comparative Study of Corrosion Resistance of Biocompatible Coating on Titanium Alloy and Stainless Steel. *Materials Chemistry And Physics*, 238, 121923.

Khorasani, A., Goldberg, M., Doeven, E., & Littlefair, G. (2015). Titanium in Biomedical Applications-Properties and Fabrication: A Review. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*. 5(8), 593-619.

Khoshnaw, F., Yamanoglu, R., Basci, U., & Muratal, O. (2020). Pressure Assisted Bonding Process of Stainless Steel on Titanium Alloy Using Powder Metallurgy. *Materials Chemistry and Physics*, 124015.

Kim, H., Koh, Y., Li, L., Lee, S., & Kim, H. (2004). Hydroxyapatite Coating on Titanium Substrate with Titania Buffer Layer Processed by Sol–Gel Method. *Biomaterials*, 25(13), 2533-2538.

Kim, J., Kang, I., Cheon, K., Lee, S., Park, S., Kim, H., & Han, C. (2021). Stable Sol–Gel Hydroxyapatite Coating on Zirconia Dental Implant for Improved

Osseointegration. *Journal Of Materials Science: Materials in Medicine*, 32(7), 1-10.

Koizumi, Y., Suzuki, S., Yamanaka, K., Lee, B.-S., Sato, K., Li, Y., . . . Chiba, A. (2013). Strain-Induced Martensitic Transformation Near Twin Boundaries in A Biomedical Co-Cr-Mo Alloy with Negative Stacking Fault Energy. *Acta Materialia*, 61(5), 1648-1661.

Kumar, A., Biswas, K., & Basu, B. (2013). Fretting Wear Behaviour of Hydroxyapatite-Titanium Composites in Simulated Body Fluid, Supplemented with 5 gL−1 Bovine Serum Albumin. *Journal Of Physics Applied Physics*, 46(40), 404004.

Kumar, A., Jayakumar, T., Raj, B., & Banerjee, D. (2008). A New Methodology for İdentification of β-Transus Temperature in α+β and β Titanium Alloys Using Ultrasonic Velocity Measurement. *Philosophical Magazine*, 88(3), 327-338.

Kumar, P., Dehiya, B., & Sindhu, A. (2018). Bioceramics for Hard Tissue Engineering Applications: A Review. *International Journal of Applied Engineering Research*, 13(5), 2744-2752.

Kumkumoğlu, F. (2016). Comparative Effects of Ni-Co Addition and Milling Parameters on Corrosion Resistance Behavior of W-Cu Based P/M Alloys. Master Thesis, İstanbul Technical University, Institute of Science, Istanbul, 439654.

Kurtz, S., Ong, K., Lau, E., Mowat, F., & Halpern, M. (2007). Projections of Primary and Revision Hip and Knee Arthroplasty in The United States from 2005 to 2030. *Jbjs*, 89(4), 780-785.

Kühne, J.-H., Bartl, R., Frisch, B., Hammer, C., Jansson, V., & Zimmer, M. (1994). Bone Formation in Coralline Hydroxyapatite: Effects of Pore Size Studied in Rabbits. *Acta Orthopaedica Scandinavica*, 65(3), 246-252.

Kürkürtcü, B. (2008). Biyoaktif Cam ve Cam-Seramik Malzemelerin Üretimi ve Yapay Vücut Sıvısı İçerisindeki Davranımlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 251562.

Lakes, R. S. (2007). *Composite Biomaterials. In Biomaterials* (4-1): Crc Press.

Lakes, R. S. (2014). *Composite Biomaterials. In Biomedical Engineering Fundamentals* (585-598): Crc Press.

Laonapakul, T., Otsuka, Y., Nimkerdphol, A. R., & Mutoh, Y. (2012). Acoustic Emission and Fatigue Damage Induced in Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating Layers. *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 8, 123-133.

Lautenschlager, E. P., & Monaghan, P. (1993). Titanium and Titanium Alloys as Dental Materials. *International Dental Journal*, 43(3), 245-253.

Lee, H. B., Khang, G., & Lee, J. H. (2007). *Polymeric Biomaterials*. Biomaterials (3-1): Crc Press.

Lee, Y.-S., Niinomi, M., Nakai, M., Narita, K., & Cho, K. (2015). Predominant Factor Determining Wear Properties of β-Type and (α+β) Type Titanium Alloys in Metal-to-Metal Contact for Biomedical Applications. *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 41, 208-220.

Leyens, C., & Peters, M. (2003). *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*: John Wiley & Sons.

Li, P., Tong, Z., Huo, L., Yang, F., & Su, W. (2016). Antibacterial and Biological Properties of Biofunctionalized Nanocomposites on Titanium for Implant Application. *Journal of Biomaterials Applications*, 31(2), 205-214.

Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X., & Li, Y. (2014). New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications. *Materials*, 7(3), 1709-1800.

Liao, C.-J., Lin, F.-H., Chen, K.-S., & Sun, J.-S. (1999). Thermal Decomposition and Reconstitution of Hydroxyapatite in Air Atmosphere. *Biomaterials*, 20(19), 1807-1813.

Lin, K., & Chang, J. (2015). *Structure and Properties of Hydroxyapatite for Biomedical Applications. In Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications* (3-19): Woodhead Publishing.

Liu, X., Chu, P. K., & Ding, C. (2004). Surface Modification of Titanium, Titanium Alloys, and Related Materials for Biomedical Applications. *Materials Science Engineering R*: Reports, 47(3-4), 49-121.

Long, M., & Rack, H. J. (1998). Titanium Alloys in Total Joint Replacement-A Materials Science Perspective. *Biomaterials*, 19(18), 1621-1639.

Basu, B., Katti, D. S., & Kumar, A. (2010). *Advanced Biomaterials: Fundamentals, Processing, and Applications*: John Wiley & Sons.

Mcgee, M. A., Howie, D. W., Costi, K., Haynes, D. R., Wildenauer, C. I., Pearcy, M. J., & Mclean, J. D. (2000). Implant Retrieval Studies of The Wear and Loosening of Prosthetic Joints: A Review. *Wear*, 241(2), 158-165.

Migonney, V. (2014). History Of Biomaterials. *Biomaterials* (1-10); Wiley

Minagar, S., Berndt, C., Wang, J., Ivanova, E., & Wen, C. (2012). A Review of The Application of Anodization for The Fabrication of Nanotubes on Metal Implant Surfaces. *Acta Biomaterialia*, 8(8), 2875-2888.

Miranda, G., Araújo, A., Bartolomeu, F., Buciumeanu, M., Carvalho, O., Souza, J., . . . Henriques, B. (2016). Design of Ti6Al4V-HA Composites Produced by Hot Pressing for Biomedical Applications. *Materials and Design*, 108, 488-493.

Mohammed, M. (2017). Development of A New Metastable Beta Titanium Alloy for Biomedical Applications. *Karbala International Journal Of Modern Science*, 3(4), 224-230.

Moonchaleanporn, P., Poolthong, N., & Tongsri, R. (2015). Sintered Titanium-Hydroxyapatite Composites as Artificial Bones. *In Key Engineering Materials*, 659, 35-39.

Moore, A. T., & Bohlman, H. R. (1943). Metal Hip Joint. A Case Report. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 25(3), 688-692.

Muratal, O., Gümüş, S., & Yamanoglu, R. (2019). Ti4Al4Mo Alaşımının Toz Metalurjisi ile Üretimi ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi. *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 26-28 Nisan 2019.

Muratal, O., & Yamanoglu, R. (2018). Farklı Toz Partikül Boyutlarının Saf Titanyumun Mekanik Özelliklerine Etkisi. *2nd International Symposium On Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies*, Ankara, Turkey, 19-21 October 2018.

Nalla, R., Ritchie, R., Boyce, B., Campbell, J., & Peters, J. (2002). Influence of Microstructure on High-Cycle Fatigue of Ti-6Al-4V: Bimodal vs. Lamellar Structures. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(3), 899-918.

Narushima, T., & Ueda, K. (2015). *Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials. Advances in Metallic Biomaterials* (157-178): Springer.

Niespodziana, K., Jurczyk, K., Jakubowicz, J., & Jurczyk, M. (2010). Fabrication and Properties of Titanium-Hydroxyapatite Nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 123(1), 160-165.

Niespodziana, K., Jurczyk, K., & Jurczyk, M. (2009). Mechanical and Corrosion Properties of Titanium–Hydroxyapatite Nanocomposites. *In Solid State Phenomena*, 151, 217-221.

Niinomi, M., & Boehlert, C. (2015). Titanium Alloys for Biomedical Applications. *Advances in Metallic Biomaterials* (179-213): Springer.

Niinomi, M., Nakai, M., & Hieda, J. (2012). Development of New Metallic Alloys for Biomedical Applications. *Acta Biomaterialia*, 8(11), 3888-3903.

Niinomi, M., Narushima, T., & Nakai, M. (2015). *Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions* (Vol. 3): Springer.

Niu, Q., Zheng, X., Ming, W., & Chen, M. (2013). Friction and Wear Performance of Titanium Alloys Against Tungsten Carbide Under Dry Sliding and Water Lubrication. *Tribology Transactions*, 56(1), 101-108.

Ong, J. L., Appleford, M. R., & Mani, G. (2014). *Introduction to Biomaterials: Basic Theory with Engineering Applications*. Cambridge University Press.

Omidi, N., Jabbari, A., & Sedighi, M. (2018). Mechanical and Microstructural Properties of Titanium/Hydroxyapatite Functionally Graded Material Fabricated by Spark Plasma Sintering. *Powder Metallurgy*, 61(5), 417-427.

Oshida, Y. (2010). *Bioscience And Bioengineering Of Titanium Materials*: Elsevier.

Özbağ, İ. (2021). AlN ve Al2O3 Katkılı Ti6Al4V Alaşımının Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 676489.

Parida, P., Behera, A., & Mishra, S. (2012). Classification of Biomaterials Used in Medicine. *International Journal of Advances in Applied Sciences*, 1(3), 31-35.

Park, J., & Lakes, R. S. (2007). *Biomaterials: An Introduction*. Springer Science & Business Media.

Partsbadger. (2021). *Properties of Ti6Al4V (Grade 5)*. https://Parts-Badger.Com/Properties-Of-Grade-5-Titanium/ (Ziyaret tarihi: 13 Kasım 2021).

Patnaik, L., Maity, S. R., & Kumar, S. (2020). Status of Nickel Free Stainless Steel in Biomedical Field: A Review of Last 10 Years and What Else Can be Done. *Materials Today: Proceedings*, 26, 638-643.

Popa, C., Simon, V., Vida-Simiti, I., Batin, G., Candea, V., & Simon, S. (2005). Titanium-Hydroxyapatite Porous Structures for Endosseous Applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 16(12), 1165-1171.

Pramanik, S., Agarwal, A. K., & Rai, K. (2005). Chronology of Total Hip Joint Replacement and Materials Development. *Trends in Biomaterials Artificial Organs*, 19(1), 15-26.

Pruitt, L. A., & Chakravartula, A. M. (2012). Mechanics of Biomaterials: Fundamental Principles for Implant Design. *Mrs Bulletin*, 37(7), 698.

Qian, M., & Froes, F. H. (Eds.). (2015). *Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*: Elsevier.

Rahaman, M. (2014). *Bioactive Ceramics and Glasses for Tissue Engineering. Tissue Engineering Using Ceramics and Polymers* (67-114): Elsevier.

Ramesh, S., Tan, C., Tolouei, R., Amiriyan, M., Purbolaksono, J., Sopyan, I., & Teng, W. (2012). Sintering Behavior of Hydroxyapatite Prepared from Different Routes. *Materials and Design*, 34, 148-154.

Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., & Lemons, J. E. (2006). Biomaterials Science: An İntroduction to Materials in Medicine. *Mrs Bulletin*, 31, 59.

Rattan, P., Sidhu, T., & Mittal, M. (2012). An Overview of Hydroxyapatite Coated Titanium Implants. *Asian Journal of Engineering Applied Technology*, 1(2), 40-43.

Rezaie, H. R., Bakhtiari, L., & Öchsner, A. (2015). *Biomaterials and Their Applications* (15-19). Berlin, Germany: Springer International Publishing.

Riau, A., Venkatraman, S., & Mehta, J. (2020). Biomimetic vs. Direct Approach to Deposit Hydroxyapatite on The Surface of Low Melting Point Polymers for Tissue Engineering. *Nanomaterials*, 10(11), 2162.

Roy, M., Bandyopadhyay, A., & Bose, S. (2011). Induction Plasma Sprayed Nano Hydroxyapatite Coatings on Titanium for Orthopaedic and Dental Implants. *Surface Coatings Technology*, 205(8-9), 2785-2792.

Ruys, A., Sorrell, C., Brandwood, A., & Milthorpe, B. (1995). Hydroxyapatite Sintering Characteristics: Correlation with Powder Morphology by High-Resolution Microscopy. *Journal of Materials Science Letters*, 14(10), 744-747.

Salinas, A. J., & Vallet-Regí, M. (2013). Bioactive Ceramics: from Bone Grafts to Tissue Engineering. *RSC Advances*, 3(28), 11116-11131.

Sato, W., Yoshida, Y., Komasa, S., Hasegawa, Y., & Okazaki, J. (2018). Antimicrobial Effect of Titanium Hydroxyapatite in Denture Base Resin. *Applied Sciences*, 8(6), 963.

Senior, K. R. (Ed.). (2010). *Blood: Physiology and Circulation*: The Rosen Publishing Group, Inc.

Sha, W., & Malinov, S. (2009). *Titanium Alloys: Modelling of Microstructure, Properties and Applications*: Elsevier.

Shahrjerdi, A., Mustapha, F., Bayat, M., Sapuan, S., & Majid, D. (2011). Fabrication of Functionally Graded Hydroxyapatite-Titanium by Applying Optimal Sintering Procedure and Powder Metallurgy. *International Journal of Physical Sciences*, 6(9), 2258-2267.

Sidambe, A. T. (2014). Biocompatibility of Advanced Manufactured Titanium Implants-A Review. *Materials*, 7(12), 8168-8188.

Singh, A., Singh, G., & Chawla, V. (2014). Behavior of Thermally Sprayed Bioceramic Coatings After Immersion in SBF: A Review. *5th International & 26th All India Manufacturing Technology, Design And Research Conference*, Guwahati, Assam, India, 12-14 December 2014.

Singh, G., Sharma, N., Kumar, D., & Hegab, H. (2020). Design, Development and Tribological Characterization of Ti–6Al–4V/Hydroxyapatite Composite for Bio-Implant Applications. *Materials Chemistry and Physics*, 243, 122662.

Søballe, K., Hansen, E., Brockstedt-Rasmussen, H., Pedersen, C., & Bünger, C. (1990). Hydroxyapatite Coating Enhances Fixation of Porous Coated Implants: A Comparison in Dogs Between Press Fit and Noninterference Fit. *Acta Orthopaedica Scandinavica*, 61(4), 299-306.

Song, W., Jun, Y., Han, Y., & Hong, S. (2004). Biomimetic Apatite Coatings on Micro-Arc Oxidized Titania. *Biomaterials*, 25(17), 3341-3349.

Söyler, A. (2008). Mekanik Alaşımlama Yöntemleri ile Üretilmiş Al-Fe Tabanlı SiC ve Y2O3 Pekiştiricili Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 223111.

Suchanek, W., & Yoshimura, M. (1998). Processing and Properties of Hydroxyapatite-Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implants. *Journal of Materials Research*, 13(1), 94-117.

Sun, P., Fang, Z., Zhang, Y., & Xia, Y. (2017). Review of The Methods for Production of Spherical Ti and Ti Alloy Powder. The Journal of The Minerals, *Metals & Materials Society*, 69(10), 1853-1860.

Şengül, F., N, & Yamanoglu, R. (2019). Ti6Al4V Alaşımının Aşınma Davranışına Mo Etkisi. *3. Geleceğin Mühendisleri Uluslararası Öğrenci Sempozyumu*, Zonguldak, Türkiye, 16-17 Mayıs 2019.

Şenol, V. (2021). Elektroforetik Hidroksiapatit Kaplamaların Tutunma Özelliklerine Ti6Al4V Anodizasyon Parametrelerinin Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 668127.

Tuominen, S., & Wojcik, C. (1995). Alloys for Aerospace. *Advanced Materials and Processes*, 147(4), 23-26.

Türk, S., Altınsoy, I., Efe, G., İpek, M., Özacar, M., & Bindal, C. (2018). A Comparison of Pretreatments on Hydroxyapatite Formation on Ti by Biomimetic Method. *Journal of The Australian Ceramic Society*, 54(3), 533-543.

Uwais, Z., Hussein, M., Samad, M., & Al-Aqeeli, N. (2017). Surface Modification of Metallic Biomaterials for Better Tribological Properties: A Review. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(11), 4493-4512.

Vishnu, J., Sankar, M., Rack, H., Rao, N., Singh, A., & Manivasagam, G. (2020). Effect of Phase Transformations During Aging on Tensile Strength and Ductility of Metastable Beta Titanium Alloy Ti-35Nb-7Zr-5Ta-0.35O for Orthopedic Applications. *Materials Science Engineering: A*, 779, 139127.

Wang, B., Lee, T., Chang, E., & Yang, C. (1993). The Shear Strength and The Failure Mode of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating to Bone: The Effect of Coating Thickness. *Journal of Biomedical Materials Research*, 27(10), 1315-1327.

Wang, C., Quan, R., Wang, H., Wei, X., & Zhao, Z. (2009). Investigation on High-Temperature Decomposition Characteristic of Hydroxyapatite. *IEEE 3rd International Conference on Nano/Molecular Medicine and Engineering*, Tainan, Taiwan, 18-21 October 2009.

Wang, H., Fang, Z., & Sun, P. (2010). A Critical Review of Mechanical Properties of Powder Metallurgy Titanium. *International Journal of Powder Metallurgy*, 46(5), 45-57.

Wei, D., Zhou, Y., Wang, Y., & Jia, D. (2007). Characteristic of Microarc Oxidized Coatings on Titanium Alloy Formed in Electrolytes Containing Chelate Complex and Nano-HA. *Applied Surface Science*, 253(11), 5045-5050.

Wei, M., Ruys, A., Milthorpe, B., Sorrell, C., & Evans, J. (2001). Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings on Metal Substrates: A Nanoparticulate Dual-Coating Approach. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 21(1), 39-48.

Weinand, W. R., Goncalves, F. F. R., & Lima, W. M. (2006). Effect of Sintering Temperature in Physical-Mechanical Behaviour and in Titanium-Hydroxyapatite Composite Sinterability. *In Materials Science Forum*, 530, 249-254.

Weng, J., Liu, X., Zhang, X., & Ji, X. (1994). Thermal Decomposition of Hydroxyapatite Structure Induced by Titanium and Its Dioxide. *Journal Of Materials Science Letters*, 13(3), 159-161.

Weston, N., Derguti, F., Tudball, A., & Jackson, M. (2015). Spark Plasma Sintering of Commercial and Development Titanium Alloy Powders. *Journal of Materials Science*, 50(14), 4860-4878.

Wu, G., Shi, C., Sha, W., Sha, A., & Jiang, H. (2013). Effect of Microstructure on The Fatigue Properties of Ti-6Al-4V Titanium Alloys. *Materials and Design*, 46, 668-674.

Xiu, Z., Liu, Y., Li, J., Huo, D., Li, X., Sun, X., Hu, X. (2008). Fabrication and Properties of Hydroxyapatite-Ti Network Composites. *Advanced Materials Research*, 41, 41-48.

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

Yamanoglu, R. (2015). In Situ Aluminum Alloy Coating on Magnesium by Hot Pressing. *Acta Metallurgica Sinica*, 28(8), 1059-1064.

Yamanoglu, R. (2019). Pressureless Spark Plasma Sintering: A Perspective from Conventional Sintering to Accelerated Sintering without Pressure. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 57(9-10), 513-525.

Yamanoglu, R. (2020). Network Distribution of Molybdenum among Pure Titanium Powders for Enhanced Wear Properties. *Metal Powder Report*, 76(1), 32-39.

Yamanoglu, R., Bahador, A., & Kondoh, K. (2021). Fabrication Methods of Porous Titanium Implants by Powder Metallurgy. *Transactions of The Indian Institute of Metals*, 74(11), 2555-2567.

Yamanoglu, R., Bahador, A., Kondoh, K., Gumus, S., Gokce, S., & Muratal, O. (2021). New Magnesium Composite with Mg17Al12 Intermetallic Particles. *Powder Metallurgy Metal Ceramics*, 60(3), 216-224.

Yamanoglu, R., & Efendi, E. (2019). Sıcak Pres ile Üretilmiş Al-Nano SiC Kompozitin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(2), 597-600.

Yamanoglu, R., Efendi, E., & Daoud, I. (2017). Sintering Properties of Mechanically Alloyed Ti-5Al-2.5Fe. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, 11(5), 360-364.

Yamanoglu, R., Efendi, E., & Daoud, I. (2017). Sintering Properties of Mechanically Alloyed Ti-5Al-2.5Fe. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 11(5), 360-364.

Yamanoglu, R., German, R., Karagoz, S., Bradbury, W., Zeren, M., Li, W., & Olevsky, E. (2011). Microstructural Investigation of as Cast and Prep Atomised Ti-6Al-4V Alloy. *Powder Metallurgy*, 54(5), 604-607.

Yamanoglu, R., Khoshnaw, F., Kolayli, F., & Uzuner, H. (2019). Antibacterial Properties of Stainless Steel Coated on Ti6Al4V Alloy. *International Journal of Mechanical and Production Engineering*, 7(9), 53-56

Yamanoglu, R., Yavuz, H. İ., (2020). Metalik Biyomalzemelerin Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi. *Euro Asia 7.th International Congress on Applied Sciences*, Trabzon, Türkiye, 21-22 Ağustos 2020.

Yasemin, Y. (2019). Ti6Al4V Titanyum Alaşımının Bilyalı Dövme Sonrası Aşınma Davranışının İncelenmesi. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 575805.

Ye, H., Liu, X., & Hong, H. (2009). Characterization of Sintered Titanium/Hydroxyapatite Biocomposite Using FTIR Spectroscopy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine,* 20(4), 843-850.

Yıldız, H. (2010). Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Modifikasyonu ve İn Vitro Biyoaktivitesinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 295797.

Yılmaz, E., Kabataş, F., Gökçe, A., & Fındık, F. (2020). Production and Characterization of A Bone-Like Porous Ti/Ti-Hydroxyapatite Functionally Graded Material. *Journal of Materials Engineering And Performance*, 29(10), 6455-6467.

Yücel, M. (2018). *Dünyada ve Türkiyede Titanyum*. https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/Titanyum/ (Ziyaret tarihi: 12 Eylül 2021).

Zhang, L. C., & Chen, L. Y. (2019). A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect. *Advanced Engineering Materials*, 21(4), 1801215.

Zhang, J., Jiang, Z., Guo, H., Sun, T., Chen, A., Zhou, Y., & He, Y. (2021). Function-Structure-Integrated Ti-HA Coatings on Ti-Nb-Zr with Enhanced Mechanical Properties and Bioactivity Prepared by Spark Plasma Sintering. *Vacuum*, 184, 109863.

Zhang, S. (2013). *Hydroxyapatite Coatings for Biomedical Applications*: Taylor & Francis.

Zhou, H., Li, C., Ji, G., Fu, S., Yang, H., Luo, X., Li, C. (2018). Local Microstructure Inhomogeneity and Gas Temperature Effect in In-Situ Shot-Peening Assisted Cold-Sprayed Ti-6Al-4V Coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 766, 694-704.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Yavuz H. İ., Karadaglı E., Öztürk B., Cicek B. (2019). Recycling of Fly Ash as an Additive in Industrial Porcelain Tiles. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, Afyon, Turkey, 14-16 October 2019.

Yavuz H. İ., Yamanoglu R. (2020). β-Type Titanium Alloys for Biomedical Applications. *Annals of Advanced Biomedical Sciences*, 3(2), 1-4.

Yamanoglu R., **Yavuz H. İ.** (2020). Gümüş ve Bakırın Metalik Biyomalzemelerde Kullanımı. *Euro Asia 7th. International Congress on Applied Sciences*, Trabzon, Turkey, 21-22 August 2020.

Yamanoglu R., **Yavuz H. İ** (2020). Metalik Biyomalzemelerin Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi. *Euro Asia 7th. International Congress on Applied Sciences*, Trabzon, Turkey, 21-22 August 2020.

Yamanoglu R., Karayunlu S., **Yavuz H. İ.**, Muratal O., Uzuner H., Kolaylı F., Erkan S. (2020). Toz Metalurjisi ile Biyomedikal Ti5Ag Alaşımının Üretimi. *EJONS International Journal on Mathematic, Engineering and Natural Sciences*, 15, 549-559.

Yavuz H. İ., Yamanoglu R. (2021). β Tipi Ti Alaşımlarının Özellikleri Üzerine Bir Derleme: Mikroyapı, Mekanik, Korozyon Özellikleri ve Üretim Yöntemleri. *Journal Of Polytechnic*, DOI: 10.2339/Politeknik.987216.

Yamanoglu R., **Yavuz H. İ.** (2021). Basınç Destekli Sinterleme ile Ti6Al4V Alaşımı Üzerine Ti-HA Biyokompozit Kaplanması. *13th. International Congress On Mathematics, Engineering, Natural And Medical Sciences*, Kapadokya, Turkey, 26-27 October 2021.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini İskenderun'da tamamladı. 2013 yılında girdiği Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden 2018 yılından Metalurji ve Malzeme Mühendisi olarak mezun oldu. 2019 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2020 yılında yatay geçiş yaparak Yüksek Lisans eğitimini Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı'nda devam ettirdi. 2019 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.