

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TiNbSn ALAŞIMININ TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİMİ VE
BİYUYUMLULUK ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ**

ÖMER ÇAKMAK

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

2017

T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TiNbSn ALAŞIMININ TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİMİ VE
BİYOUYUMLULUK ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ

Ömer ÇAKMAK

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez 22/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Mehmet KAYA
BAŞKAN (DANIŞMAN)

Yrd. Doç. Dr. Zuhal KARAGÖZ GENÇ
(ÜYE)

Yrd. Doç. Dr. Musa KILIÇ
(ÜYE)

Prof. Dr. Ramazan GÜRBÜZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: MÜFLTP/2017-0001

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TiNbSn ALAŞIMININ TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİMİ VE BİYOUYUMLULUK ÖZELLİĞİNİN İNCELENMESİ

Ömer ÇAKMAK

Adıyaman Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metaller ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Mehmet KAYA
Yıl: 2017, Sayfa sayısı: 117
Jüri : Doç. Dr. Mehmet KAYA
: Yrd. Doç. Dr. Zuhar KARAGÖZ GENÇ
: Yrd. Doç. Dr. Musa KILIÇ

Bu çalışmada, TiNbSn alaşımı toz metalurjisi (T/M) yöntemlerinden geleneksel sinterleme ile farklı gözenek oranlarında üretildi. Üretilen numunelerin optik görüntüleri, SEM-EDX görüntü analizleri, XRD desen analizleri, basma dayanımları ve in vivo ortamda biyouyumlulukları incelendi. Üretim yapılırken toz karışımlarının homojen olması için, atomik olarak Ti-16Nb-4Sn element tozları dönen bir kap içerisinde 12 saat süreyle karıştırıldı ve sonrasında gözenek oluşturmak için amonyum bikarbonat ile karıştırılarak farklı basınçlarda briketlendi. Briketlenen ham numuneler daha sonra farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde argon gazı korumalı bir fırın içerisinde sinterlendi. Böylece % 5.92 ile % 62.5 aralığında gözenekliliğe sahip numuneler üretildi. Sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve soğuk presleme basıncının artması ile gözenek oranlarının azaldığı görüldü. Üretilen numunelerin SEM-EDX ve XRD analizlerinde α (hcp) ve β (bcc) fazlarının oluştuğu, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresinin artması ile α'' faz yapısının varlığı görüldü. Üretilen numunelerden gözenek oranının azalması ile basma dayanımlarının arttığı ve kemiğin basma dayanımından daha fazla olduğu belirlendi. İn vivo ortamda yapılan biyouyumluluk çalışmasında gözenek oranının artması ile yeni kemik ve fibröz doku oluşumunun iyi olduğu, ayrıca herhangi bir doku nekrozunun olmadığı anlaşıldı.

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

ABSTRACT

Msc Thesis

INVESTIGATION OF BIOCOMPATIBILITY PROPERTY AND PRODUCTION OF TiNbSn ALLOYS BY POWDER METALLURGY

Ömer ÇAKMAK

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mehmet KAYA
Year: 2017, Number of pages: 117
Jury : Assoc. Prof. Dr. Mehmet KAYA
: Asst. Prof. Dr. Zuhale KARAGÖZ GENÇ
: Asst. Prof. Dr. Musa KILIÇ

In this study, TiNbSn alloy was produced at different porosity ratios by conventional sintering from powder metallurgy (P/M) methods. Optical images of produced samples, SEM-EDX image analysis, XRD pattern analysis, compression strengths and their biocompatibility in vivo environment were examined. In order to make the powder mixtures homogeneous during the production, atomic Ti-16Nb-4Sn element powders were mixed in a rotating vessel for 12 hours, and then briquetted at different pressures by mixing with ammonium bicarbonate to form pores. The briquetted raw samples were then sintered in an argon gas-protected furnace at different temperatures and at different times. Thus, porous samples with porosity from 5.92 % to 62.5 % were produced. It was seen that the porosity decreased with increasing sintering temperature, sintering times and briquetting pressure. The SEM-EDX analyzes of the produced samples showed that the α (hcp) and β (bcc) phases formed, and α'' phase structure was seen with increasing sintering temperature and sintering times. In XRD analyzes, it was realized that extra α'' martensite phase also formed together the α and β phases. It was determined that the decrease of the porosity of the produced specimens increased the compressive strengths and was higher than the compressive strength of the bones. In vivo biocompatibility study, it was understood that the increase of porosity, the formation of new bone and fibrous tissue was good, and there was no tissue necrosis.

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

TEŞEKKÜR

Kendim, ailem, ülkem ve bilim adına daha faydalı bir birey olmak amacıyla başladığım bu tez çalışmasının her aşamasında fikirlerinden son derece yararlandığım, bilgi ve deneyimleriyle çalışmalarımı sürekli yönlendiren, tez çalışmam boyunca sağladığı özgür fakat aynı zamanda disiplinli çalışma ortamı ile her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Doç. Dr. Mehmet Kaya'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

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

Son olarak, tez ile ilgili deneysel çalışmaların sürdürülmesinde maddi olanakların çoğunu sağlayan Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyonu Birimine (BAP), tüm hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, sevgi ve yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme ve tüm emeği geçenlere teşekkür ederim.

Ömer ÇAKMAK
Adıyaman, 2017

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. TOZ METALURJİSİ	2
2.1. Toz Metalurjisinin Tarihçesi ve Tanımı	2
2.2. Toz Metalurjisinin Avantajları ve Dezavantajları	3
2.3. Toz Metalurjisinin Proses Adımları	4
2.3.1. Toz karıştırma	4
2.3.2. Presleme	4
2.3.3. Sinterleme.....	5
2.4. Metalik Toz Üretim Yöntemleri.....	6
2.4.1. Mekanik yöntemler	6
2.4.2. Kimyasal yöntemler	6
2.4.3. Elektroliz yöntemi	8
2.4.4. Atomizasyon yöntemi	8
2.5. Toz Metalurjisi İle Numune Üretim Yöntemleri.....	9
2.5.1. Geleneksel sinterleme	9
2.5.2. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS = Self-propagating high-temperature synthesis) yöntemi.....	9
2.5.3. Spark plazma sinterleme (SPS)	10
3. BİYOMALZEMELER VE BİYOUYUMLULUK.....	12
3.1. Biyomalzemelerin Tanımı ve Tarihçesi	12
3.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	13
3.2.1. Seramik biyomalzemeler	13
3.2.2. Polimerik biyomalzemeler	13
3.2.3. Kompozit biyomalzemeler	14

3.2.4. Metalik biyomalzemeler.....	14
3.2.4.1. Titanyum ve alaşımları	14
3.2.4.2. Paslanmaz elikler	15
3.2.4.3. Kobalt-krom (Co-Cr) alaşımları	16
3.3. Kemiğin Yapısı.....	17
3.4. Kemiğin Mekanik zellikleri.....	18
3.5. Biyouyumluluk.....	19
3.5.1. Biyouyumluluğu belirleyen bazı malzeme zellikleri.....	20
3.5.2. Vucudun biyouyumluluk zellikleri.....	20
3.5.3. İn vitro ortamında biyouyumluluk	21
3.5.4. İn vivo ortamında biyouyumluluk.....	21
4. KAYNAK ÖZETLERİ	22
5. MATERYAL VE YÖNTEM	29
5.1. TiNbSn Alaşımının Farklı Gözenek Oranlarında Üretilme Gerekçesi	29
5.2. Numunelerin Hazırlanması.....	30
5.3. Toz Karışımlarının Yüzdelik Oranlarının Hesaplanması.....	36
5.4. Gözenek Oranlarının Belirlenmesi	36
5.5. Optik Mikroskobu Görüntü Analizleri	37
5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX=Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray) Görüntü Analizleri	38
5.7. X- Işını Kırınımı (XRD=X-Ray Diffraction) Görüntü Analizleri.....	39
5.8. Basma Dayanımı lümleri	39
5.9. Cerrahi Süreç	40
5.9.1. Etik kurul raporu	40
5.9.2. Cerrahi metot.....	40
5.9.3. Cerrahi yöntem	41
5.9.4. Operasyon sonrası yapılan uygulamalar	41
5.9.5. Histopatolojik inceleme.....	42
6. BULGULAR VE TARTIşMA	44
6.1. Gözenek Oluşum Mekanizması ve Optik Görüntü Analizleri	44
6.1.1. Az gözenekli numunelerde gözenek oluşumu ve optik görüntü analizi....	44
6.1.1.1. Gözenek oluşumunda sinterleme sıcaklığının etkisi.....	44

6.1.1.2. Gözenek oluşumunda sinterleme süresinin etkisi.....	47
6.1.1.3. Gözenek oluşumunda soğuk presleme basıncının etkisi.....	49
6.1.2. Çok gözenekli numunelerde gözenek oluşumu ve optik görüntü analizi..	51
6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM- EDX= Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray) Görüntü Analizleri	53
6.2.1. Az gözenekli numunelerin sem-edx görüntü analizleri.....	53
6.2.2. Çok gözenekli numunelerin sem-edx görüntü analizleri.....	72
6.3. X-Işını Kırınımı (XRD=X-Ray Diffraction) Görüntü Analizleri.....	80
6.3.1. Az gözenekli numunelerin xrd görüntü analizleri.....	80
6.3.2. Çok gözenekli numunelerin xrd görüntü analizleri.....	88
6.4. Basma Dayanımı Ölçümleri	90
6.4.1. Sinterleme sıcaklığının basma dayanımı üzerine etkisi	90
6.4.2. Sinterleme süresinin basma dayanımı üzerine etkisi.....	94
6.4.3. Soğuk presleme basıncının basma dayanımı üzerine etkisi	95
6.4.4. Gözenek oranının basma dayanımı üzerine etkisi.....	97
6.5. Histopatolojik İnceleme	99
6.5.1. A grubuna (Ti-16Nb-4Sn) ait histopatolojik bulgular.....	99
6.5.2. B grubuna (Ti-16Nb-4Sn) ait histopatolojik bulgular	101
6.5.3. C grubuna (Ti-16Nb-4Sn) ait histopatolojik bulgular	103
6.5.4. Morfolojik inceleme	105
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	107
KAYNAKLAR	109
Ek-1. Etik Kurul Kararı.....	116
ÖZGEÇMİŞ	117

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 3.1. En çok kullanılan metalik biyomalzemelerin yoğunluk ve elastisite modülünün kemik ile karşılaştırılması.....	17
Çizelge 5.1. Bu çalışmada sentezlenen numunelerin üretim parametreleri.	31
Çizelge 5.2. Ti, Nb ve Sn tozlarının özellikleri.	32
Çizelge 5.3. Üretilen numunelerin gözenek oranları.	37
Çizelge 6.1. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C ve (d) 1400 °C’de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları.	83
Çizelge 6.2. 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1300 °C’de (a) 2 saat, (b) 3 saat ve (c) 4 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait XRD sonuçları ve faz yapıları.	86
Çizelge 6.3. 300 Mpa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C ve (b) 1400 C sinterleme sıcaklığında 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları.	88
Çizelge 6.4. 300 Mpa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat süreyle sinterlenen çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları.	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1.	T/M yöntemi ile parça eldesinin şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.2.	Metal kalıpta presleme (a) Tek etkili presleme, (b) Çift etkili presleme.	5
Şekil 2.3.	Mekanik öğütme.	6
Şekil 2.4.	Elektroliz yöntemi ile toz üretiminin mekanizması.	8
Şekil 2.5.	Sinterleme aşamalarında tozlar arası bağlanmanın gelişimi ve sinterleme sırasındaki yapısal değişiklikler (a) gevşek toz (b) ilk aşama (c) orta aşama (d) son aşama.....	9
Şekil 2.6.	SHS yönteminin şematik gösterimi.	10
Şekil 2.7.	Spark plazma sinterleme işleminin şematik görüntüsü.....	11
Şekil 3.1.	Titanyum alaşımından üretilmiş stent ve diş protezi	15
Şekil 3.2.	Paslanmaz çelikten üretilmiş implantlar, a) Kalça kırıklarının tedavisinde kullanılan implant b) Kardiyak stent.....	16
Şekil 3.3.	Co-Cr alaşımından üretilmiş kalça protezi	16
Şekil 3.4.	Kemik yapısının şematik gösterimi	18
Şekil 3.5.	Kortikal kemik, bazı dokular ve biyomalzemelerin çekme mukavemeti ve elastisite modül değerleri (UHMWPE: Yüksek molekül ağırlıklı polietilen, PMMA: Yüksek saydamlıkta termoelastik polimer)	19
Şekil 5.1.	(a) Toz karıştırma aparatı ve basma kalıbı, (b) Toz presleme cihazı.....	33
Şekil 5.2.	(a) Etüv fırını ve (b) argon gaz bağlantılı sinterleme fırını görüntüleri.....	34
Şekil 5.3.	Sinterlenmiş (a) çok gözenekli ve (b) az gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin makro görüntüleri.....	34
Şekil 5.4.	Ti, Nb ve Sn üçlü faz diyagramı.....	35
Şekil 5.5.	Parlatma cihazı ve optik mikroskobu görüntüleri.....	38
Şekil 5.6.	SEM-EDX cihazı görüntüsü.....	38
Şekil 5.7.	X-ışını kırınım ölçümü için kullanılan XRD cihazı.....	39
Şekil 5.8.	Ti-16Nb-4Sn alaşımından üretilen bir numunenin basma deneyi sırasında ve sonrasında görüntüsü.....	40
Şekil 5.9.	İmplant malzemenin defekte yerleştirilme aşamaları.....	43
Şekil 6.1.	100 MPa basınçla briketlendikten sonra (a) 1100 °C, (b) 1200 °C , (c) 1300 °C ve (d) 1400 °C, sıcaklıklarında sinterlenen Ti-16Nb-4Sn numunelerine ait optik mikroskop görüntüleri.....	46

Şekil 6.2.	100 MPa basınçla briketlendikten sonra 1300 °C sıcaklıkta (a) 2 saat, (b) 3 saat ve (c) 4 saat sinterlenen Ti-16Nb-4Sn numunelerine ait optik mikroskop görüntüleri.	48
Şekil 6.3.	(a) 100 MPa ve (b) 300 MPa basınçla soğuk preslendikten sonra 1200 °C’de 2 saat süreyle sinterlenen numunelerin optik görüntüleri.	50
Şekil 6.4.	(a) 100 MPa ve (b) 300 MPa basınçla soğuk preslendikten sonra 1400 °C’de 2 saat süreyle sinterlenen numunelerin optik görüntüleri.	51
Şekil 6.5.	300 MPa basınçla briketlendikten sonra (a) 1100 °C, (b) 1200 °C , (c) 1400 °C sıcaklıklarında sinterlenen çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn numunelerine ait optik mikroskopu görüntüleri.....	53
Şekil 6.6.	100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1100 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat bekletilerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri.	56
Şekil 6.7.	100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1200 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat bekletilerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri.	58
Şekil 6.8.	100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1300 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat bekletilerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri.	60
Şekil 6.9.	100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat bekletilerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri.	63
Şekil 6.10.	100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1300 °C sinterleme sıcaklığında 3 saat bekletilerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri.	65
Şekil 6.11.	100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1300 °C sinterleme sıcaklığında 4 saat bekletilerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri.	68
Şekil 6.12.	300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1200 °C’de 2 saat sinterlenerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri.	70

Şekil 6.13. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 °C’de 2 saat sinterlenerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri.	72
Şekil 6.14. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat 180 °C ön sinterleme işlemine maruz bırakılıp ardından 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri.	75
Şekil 6.15. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat 180 °C ön sinterleme işlemine maruz bırakılıp ardından 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri.	77
Şekil 6.16. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat 180 °C ön sinterleme işlemine maruz bırakılıp sonrasında 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri.	80
Şekil 6.17. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait XRD görüntüleri; (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1200 °C, (d) 1400 °C.....	82
Şekil 6.18. 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1300 °C sıcaklıkta (a) 2, (b) 3 ve (c) 4 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD görüntüleri.	85
Şekil 6.19. 300 MPa soğuk presleme basıncı ile preslendikten sonra, (a) 1200 °C’de 2 saat süreyle sinterlenen ve (b) 1400 °C’de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD görüntüleri.	87
Şekil 6.20. 300 MPa soğuk preslendikten sonra sırasıyla (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C’de 2 saat süreyle sinterlenmiş çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD görüntüleri.	89
Şekil 6.21. 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C ve (d) 1400 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri.....	93

Şekil 6.22. 100 MPa soğuk preslendikten sonra 1300 °C’de (a) 2 saat (b) 4 saat süreyle sinterleme işlemi yapılan Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri.	95
Şekil 6.23. 300 MPa soğuk prelendikten sonra (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri.	96
Şekil 6.24. 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat süreyle sinterlenen çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri.	98
Şekil 6.25. A grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütme ölçeklerinde çekilen görüntüleri (Hematoksilen & Eosin boyama, sırasıyla X4, X10, X40 ve X100’lük büyütme ölçeklerine ait görüntüler).....	100
Şekil 6.26. A grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütme ölçeklerinde çekilen görüntüleri (Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X10, X10, X40 ve X100’lük büyütme ölçeklerine ait görüntüler).....	101
Şekil 6.27. B grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütme ölçeklerinde çekilen görüntüleri (Hematoksilen & Eosin boyama, sırasıyla X4, X10, X40 ve X100’lük büyütme ölçeklerine ait görüntüler).....	102
Şekil 6.28. B grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütme ölçeklerinde çekilen görüntüleri (Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X10, X10, X40 ve X100’lük büyütme ölçeklerine ait görüntüler).....	103
Şekil 6.29. C grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütme ölçeklerinde çekilen görüntüleri (Hematoksilen & Eosin boyama, sırasıyla X4, X10, X40 ve X100’lük büyütme ölçeklerine ait görüntüler).....	104
Şekil 6.30. C grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütme ölçeklerinde çekilen görüntüleri (Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X10, X10, X40 ve X100’lük büyütme ölçeklerine ait görüntüler).....	105

SİMGELER VE KISALTMALAR

A_f	: Austenit bitiş sıcaklığı (Austenit finish)
A_s	: Austenit başlama sıcaklığı (Austenit start)
Al	: Alüminyum
α	: Alfa fazı
α''	: Martensit faz
β	: Beta fazı
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry)
d	: Yoğunluk
E	: Elastik Modülü (Young Modülü)
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını (Energy Dispersive X-Ray)
HIP	: Sıcak İzostatik Presleme
m	: Kütle
M_f	: Martensit bitiş sıcaklığı (Martensit finish)
Mo	: Molibden
M_s	: Martensit başlama sıcaklığı (Martensit start)
N	: Avagadro sayısı
Nb	: Niyobyum
Ni	: Nikel
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy)
SHS	: Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi
Sn	: Kalay
SPS	: Kıvılcım Plazma Sinterleme (Spark Plasma Sintering)
T/M	: Toz metalurjisi
Ti	: Titanyum
V	: Vanadyum
XRD	: X-ışını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

1. GİRİŞ

Teknolojik alandaki hızlı gelişmeler ve endüstriyel alandaki hızlı tüketim bilim insanlarını yeni malzemeler üretmeye ve geliştirmeye teşvik etmektedir. Üretim ve geliştirme sırasında kullanılan hammadde kaynaklarının sınırlı olmasından dolayı uygun üretim yöntemini belirlemek çok önemlidir. Toz metalurjisi (T/M) üretim yöntemi, düşük maliyeti, karmaşık geometriye sahip malzemelerin seri üretilebilmesi, üretilen numunenin mekanik özelliklerinin ayarlanabilir olması, yüksek verimliliği ve malzeme kayıplarının az olmasından dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem yılda bir milyon tonu aşan üretimi ile yıllık yaklaşık sekiz milyar dolarlık bir pazarı temsil etmektedir. Aynı zamanda istenilen şekle en yakın ürün elde edilebilmesi ve ciddi bir malzeme tasarrufu sağlamasından dolayı diğer üretim yöntemleri ile kıyaslandığında rekabetçi bir hale gelebilmektedir. T/M, enerji sektörü, otomotiv endüstrisi, uzay teknolojisi, medikal endüstrisi ve daha birçok uygulama alanına sahip olan bir üretim yöntemidir (Kahkeci 2011, Seetharaman 2005).

Biyomalzeme olarak kullanılacak implant malzemelerin birçok üretim yöntemi olmasına rağmen toz metalurjisi üretim yönteminde malzemelerin istenilen teknik değerlerde basılabilmesi, malzeme kayıplarının az olması ve talaşlı işlem ihtiyacının gerekmemesi veya çok az gerekli olmasından dolayı diğer üretim yöntemlerine göre daha avantajlıdır. Gün geçtikçe artan yaşlı nüfusu, kalıtsal bozukluklar ve çeşitli nedenlerle oluşan kazalar biyomalzemelerin değerini ve uygulama alanlarını arttırmaktadır. Biyomalzemelerde en önemli özellik biyoyumluluktur. Yani biyomalzemenin doku ile biyolojik ve mekanik olarak uyumlu olması gerekmektedir. Biyomalzeme olarak metal, kompozit, seramik ve polimer malzemeler kullanılmaktadır (Gür ve Taşkın 2004, Yıldız 2009).

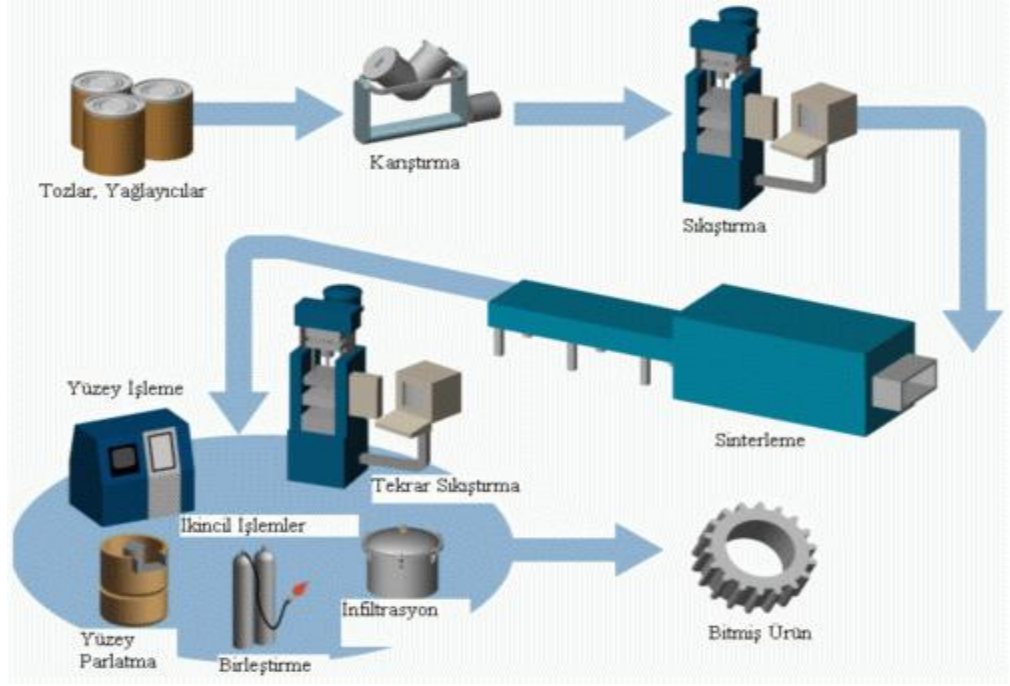
Bilim ve teknoloji alanlarındaki hızlı gelişmeler ile birlikte birçok yeni biyomalzeme türü ortaya çıkmaktadır. İnsanın kemik ve doku yapısına en yakın özelliklere sahip biyomalzemeler üzerine yapılan çalışmalar ve araştırmalar devam etmektedir. Bu tez çalışmasında TiNbSn alaşımının üstün özellikleri göz önünde bulundurularak yüksek saflıkta ve biyoyumlu Ti, Nb, Sn tozları Ti-16Nb-4Sn atomik oranlarında karıştırılıp soğuk preslendikten sonra geleneksel sinterleme yöntemi ile az gözenekli ve çok gözenekli implant malzemeler üretildi. Üretilen numunelerin mikro yapı karakterizasyonu, mekanik özellikleri ve biyoyumluluk özellikleri incelendi.

2. TOZ METALURJİSİ

2.1. Toz Metalurjisinin Tarihçesi ve Tanımı

Toz Metalurjisi yaklaşık 5000 yıllık geçmişe sahip olan en eski metal şekillendirme yöntemidir. Bu yöntemi Sümerler 4000 yıl önce alet ve silah yapımında kullanmışlardır. T/M yöntemi ile karmaşık şekilli parçaların üretimi ve sinterlenmesi ilk olarak 19. yüzyılda başlamıştır. 1829 yılında Wollaston'un çözeltilerde amonyak-platin klorür çökeltmesi ile başlayıp, platin sünger tozundan son ürün olarak kompakt platin üretimi yapması modern toz metalurjisinin başlangıcı olarak kabul edilmektedir. 1830 yılında ise Osann'ın parayı T/M yöntemini kullanarak presleme ve sinterleme işlemi yapmasıyla tarihi bir gelişme yaşanmıştır. Elektrik ampüllerindeki filamentlerin bu yöntem kullanılarak üretilmesi toz metalurjisindeki ilk ticari gelişmedir. 1910 yılında Coolidge, preslenen Tungsten tozunu yüksek sıcaklıklarda sinterledikten sonra tel şekline getirmiş ve bu materyalin daha düşük sıcaklıklarda çalışmasını sağlamıştır. Bu uygulama günümüzde hâlâ kullanılmaktadır. İkinci dünya savaşının başlarında otomotiv endüstrisindeki gelişmelerle birlikte demir tozu kullanımının artmasıyla T/M yöntemi de dünya çapında büyük bir güç haline gelmiştir (Ramakrishnan 1983).

Toz metalürjisi metal tozlarının üretimi ve kullanımınıdır. Tozlar genellikle 1000 nm'den (1 mm) küçük parçacıklar olarak tanımlanır. Bu küçük parçacıklar toz metalurjisi yöntemi ile birbirlerine bağlanarak parça haline getirilir. Toz metalurjisi ile üretilen malzemelerin özellikleri toz tanelerinin şekline, boyutuna, bileşimine, presleme basıncına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. T/M küçük parçaların seri ve ekonomik üretimini sağlayan, teknolojik malzemelerin üretilmesinde önemli bir yere sahip olan bir yöntemdir. Toz metalurjisi genel olarak, üretilecek parçanın şekil ve boyutlarına uygun olarak metal esaslı tozların preslenip istenilen sıcaklıklarda vakum ya da koruyucu gaz atmosferinde sinterlenmesi ile gerçekleştirilen üretim yöntemidir (Raja ve Rajkumar 2015). T/M ile parça üretiminin aşamaları Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. T/M yöntemi ile parça eldesinin şematik gösterimi (Ateş 2012)

2.2. Toz Metalurjisinin Avantajları ve Dezavantajları

Diğer üretim yöntemleri gibi toz metalurjisi üretim yönteminin de avantajları ve dezavantajları vardır.

T/M'nin avantajları (Söyler 2007);

- Malzeme kaybı yoktur,
- Ergime kayıpları yoktur,
- Düzgün yüzey kalitesine sahip parçalar elde edilebilir,
- Üretilen parçalarda talaşlı işlem gerekmebilir,
- Seri üretime uygundur,
- İstenilen yoğunluk değerlerinde parçalar üretilebilir,
- İstenilen değerlere uygun gözenek oranına sahip parçalar üretilebilir,
- Diğer üretim yöntemleriyle üretilemeyen farklı yoğunluk ve erime sıcaklıklarına sahip alaşımlar üretilebilir.

T/M'nin dezavantajları (Ak 2014);

- İlk yatırım maliyeti yüksektir,
- Metal tozlarının maliyeti yüksektir,
- Bazı karmaşık şekilli parçaların üretimi için uygun değildir,

- Büyük parçaların kalıp maliyeti yüksektir,
- Üretilen parçalar kesitleri boyunca değişik özellikler gösterebilir.

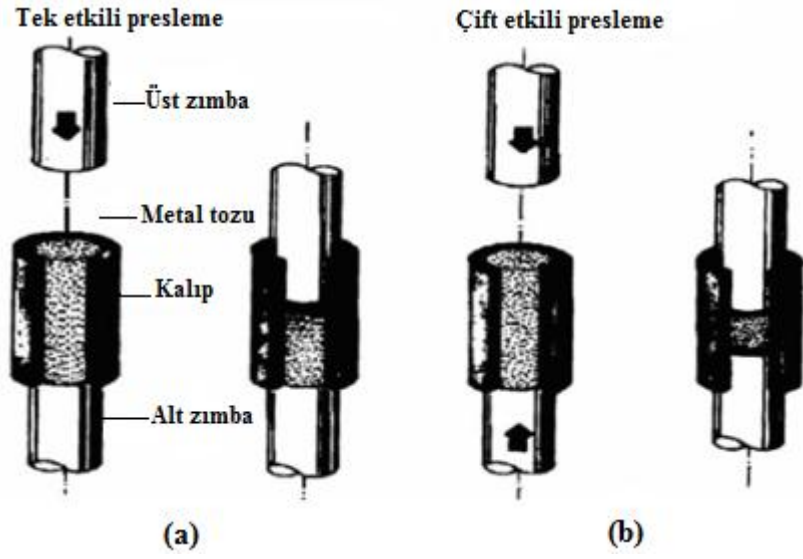
2.3. Toz Metalurjisinin Proses Adımları

2.3.1. Toz karıştırma

Karıştırma, homojen bir yapı elde etmek amacıyla tozların uygun bir düzenek içerisinde belirli bir süre karıştırılması işlemidir. İyi bir karışım için düzenek doluluk oranının % 20-% 40 arasında olması gerekir. Karıştırma işlemi tozların şekline ve tane boyutuna göre yığılmaları önler ve görünür yoğunluğu da değiştirir. Karıştırıcının tipi, yapıldığı malzeme, doluluk oranı, hacmi, karıştırma süresi ve sıcaklığı karıştırmayı etkileyen faktörler arasındadır. Karıştırma işleminin uzun olması tanelerin kırılmasına ve plastik deformasyona sebep olabilir. Bu da tozun sıkıştırılabilirlik özelliğini azaltır ve şekillendirme sırasında daha fazla soğuk işleme sebep olur (Kevenlik 2013).

2.3.2. Presleme

Presleme işlemi karıştırılan tozların rijit bir kalıp boşluğu içerisine aktarılmasıyla başlar. Kalıp içerisindeki toz iki ya da daha fazla eksende alt ve üst zımbalar ile istenilen şekli elde etmek amacıyla sıkıştırılır. Sıkıştırma işlemi Şekil 2.2'de görüldüğü gibi tek veya çift etkili olabilir. Tek etkili sıkıştırma işleminde kalıp ve alt zımba sabit olmak şartıyla üst zımba ile presleme yapılır. Çift etkili sıkıştırma işleminde kalıp sabittir. Alt ve üst zımbalar ile aynı anda presleme işlemi yapılır (Ateş 2012).



Şekil 2.2. Metal kalıpta presleme (a) Tek etkili presleme, (b) Çift etkili presleme (Ateş 2012)

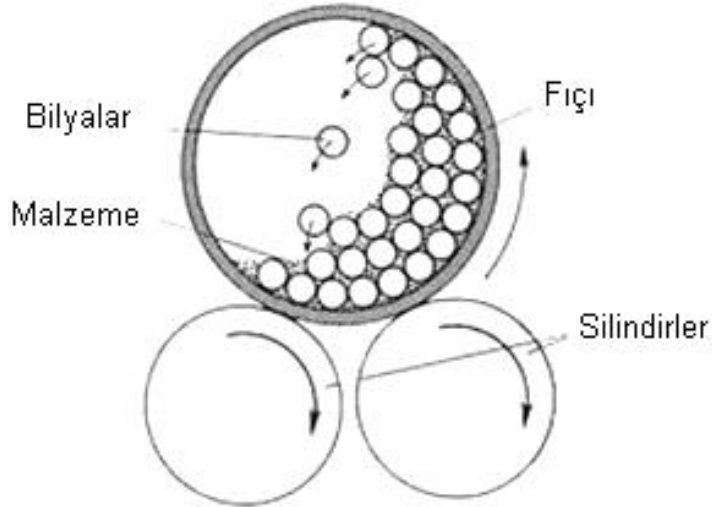
2.3.3. Sinterleme

Farklı oranlarda karıştırılıp preslenen toz malzemelerin yüksek sıcaklıklarda istenilen fiziksel ve mekaniksel özellikler kazandırmak amacıyla son olarak sinterleme işlemi yapılır. Bu işlem sonucunda toz parçacıkları arasında mükemmel metalurjik bağlar oluşur. Sinterleme işlemindeki itici güç parçacıklar arası bağların oluşması ile toplam yüzey alanının azalması ve bundan dolayı da parçanın toplam yüzey enerjisinin düşmesidir. Bu işlem sırasında parçacıkların birleşmesinin yanı sıra kimyasal değişimler, boyutsal değişimler, faz değişimleri ve alaşımlarda oluşur. Sinterleme yüksek sıcaklıklarda yapıldığından, bu sıcaklıklarda toz malzeme havadaki gazlarla tepkimeye girebilir. Bundan dolayı işlem sırasında koruyucu gazlar kullanılmakta veya vakumlu ortamda yapılmaktadır. Sinterleme işleminin sıcaklığı ve süresi üretilecek malzemenin özelliklerine göre seçilir. Üretilen parçalardaki düşük yoğunluk ve dayanım sinterleme sıcaklığının ve süresinin düşük seçilmesinden kaynaklanmaktadır. Sinterleme işleminde parçacıklarda önce boyun büyümesi gerçekleşir ve sinterleme işleminin ileri safhalarında da gözeneklerde büzülme olur. Gözenek kanalları kapanarak gözenekler kapalı gözenek şekline dönüşür (Ulutaş 2014).

2.4. Metalik Toz Üretim Yöntemleri

2.4.1. Mekanik yöntemler

Kırılgan ve gevrek yapıya sahip malzemelerin kırma, çarpma ve öğütme gibi işlemler yaparak toz haline getirilmesi işlemidir. Bu işlemler için kullanılan makineler kırıcılar ve öğütücüler olarak adlandırılmaktadır. Kırıcılar cevher hazırlama işleminde öğütücüler (kaba ve ince) ise birkaç mikrona kadar toz hazırlama amacıyla kullanılmaktadır. Sünük malzemelerin kırılması ve öğütülmesi zor olduğu için bu yöntem ile üretilememektedir. Ancak sünük malzemeler sıvı azot ile gevrekleştirilerek öğütme işlemine uygun hale getirilebilmektedir. Bu yöntem ile başlıca üretilen metal tozları Al, Cu, Sn, Pb, Mn, Zn, Fe ve pirinçtir. Tozu elde edilecek malzeme bilyalı bir fiçi içerisine konur ve aşınmaya dayanıklı bilyeler ile parçacıklar çarpışarak toz haline gelir (Şekil 2.3). Elde edilen tozların şekli pul puldur bu yüzden kullanılmadan önce tavlansarak gerginliğinin giderilmesi gerekmektedir (Ay 2014, Kondoh 2012).



Şekil 2.3. Mekanik öğütme (Söyler 2007)

2.4.2. Kimyasal yöntemler

Bu yöntem ile malzemelerin çoğu toz şeklinde üretilebilmektedir. Kimyasal sentezlemede tozlar katı, sıvı ve buhar fazı reaksiyonlarıyla üretilebilir. Bu sentezleme yöntemleri;

1. Katının gazla bozunması
2. Isıl bozunma

3. Sıvıdan çökeltme
4. Gazdan çökeltme

olmak üzere dörde ayrılır (German 2007).

1. Katının Gazla Bozunması

Metal tozu üretiminin geleneksel şekli oksit indirgemesidir. Bu işlem manyetik olarak ayrıştırılmış ve ince oksit tozlar şeklinde öğütülmüş metal oksitlerdeki gibi saflaştırılmış bir oksit ile başlar. Oksit, kireç taşı ve grafit gibi indirgeyiciler ile karıştırılarak ısıtılır. Karışımdan ortaya çıkan karbon monoksit gibi gazları içeren tepkimeler ile oksit indirgenir (German 2007).

2. Isıl Bozunma

Buhar bozunması ve yoğuşturmanın birlikte kullanılması ile metal tozlarını üretmek mümkündür. İşlem karbon monoksitin metal ile tepkimesiyle başlar ve karbonil molekülü 43 °C' ye soğutularak sıvı hale getirilir. Daha sonra kısmi bir damıtma ile saflaştırılır ve sıvı bir katalizör ile tekrar ısıtıldığında buhar bozunması ile toz oluşur. Bu yöntem ile üretilen en yaygın örnekler demir karbonil ve nikel karbonildir (German 2007).

3. Sıvıdan Çökeltme

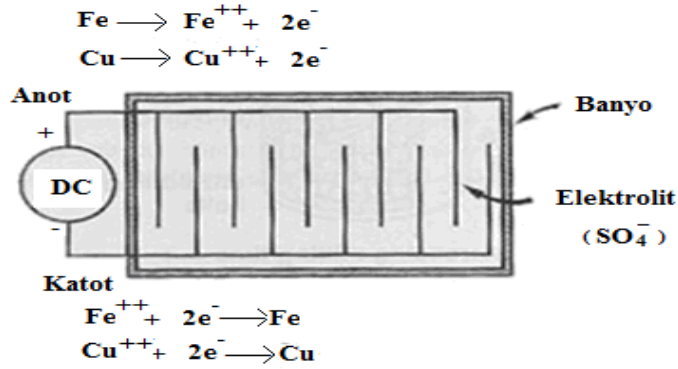
Bu yöntem ile nitrat, klorür ve sülfat gibi çözünmüş bileşikler kimyasal işleme tabi tutularak % 99,8 saflıkta tozlar üretilebilir. Üretilen tozlar küçük tane boyutuna sahiptir ve topaklanma eğilimleri yüksektir. Parçacık şekilleri düzensiz ve süngerimsi olduğundan akış özellikleri zayıftır (Karaman 2011).

4. Gazdan Çökeltme

Gaza dayalı tepkimeler sonucunda reaktif metallere küçük boyutlu tozlar az kirlilik ile üretilebilir. Molibden oksidin saf hidrojen ile tepkimeye girerek molibden tozu üretilmesi örnek verilebilir. Zirkonyum, nikel, titanyum, niyobyum ve vanadyum gibi metallere klorürleri veya oksitleri gazdan çökeltme işlemi için uygundur (German 2007).

2.4.3. Elektroliz yöntemi

Bu yöntem ile toz haline dönüştürülecek olan malzeme anot olarak elektrolitik banyo içerisine yerleştirilir. Daha sonra uygulanan gerilim ile anottaki malzeme elektrolitik banyoda çözünür ve katotta toplanır. Elde edilen metal parçacıkları yıkanır, kurutulur ve öğütülür. Elektroliz yönteminde % 99,99 gibi yüksek saflık değerinde tozlar üretilebilir. Üretilen yüksek saflıktaki tozlar iyi sinterlenebilme ve preslenebilme özelliğine sahiptir. Bu yöntem ile en çok bakır tozu üretilmekle birlikte demir, nikel, kobalt, krom ve magnezyum da üretilebilir. Şekil 2.4'de elektroliz yöntemi ile toz üretiminin mekanizması gösterilmektedir (Chang ve Zhao 2013, Kahkeci 2011).



Şekil 2.4. Elektroliz yöntemi ile toz üretiminin mekanizması (Kahkeci 2011)

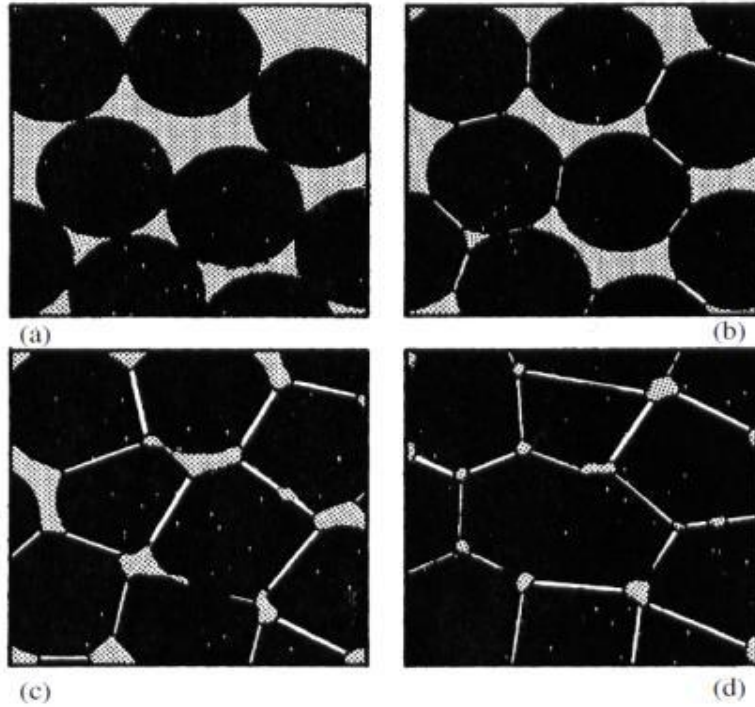
2.4.4. Atomizasyon yöntemi

Atomizasyon yönteminde ergitilebilen tüm metaller toz haline getirilebilir. Toz üretim tekniği; pota dibindeki bir delikten akan sıvı metal üzerine basınçlı su veya gaz gönderilerek sıvı metalin çok ince parçalara ayrıştırılıp katılaşması şeklinde gerçekleşir. Bu yöntemde diğer üretim tekniklerine göre tozların boyutunu ve dağılımını kontrol etmek daha kolaydır. Dünya toz üretiminin % 80'inden fazlası bu yöntem ile üretilmektedir. Özellikle alaşım tozlarının daha homojen bir şekilde elde edilebilmesinden dolayı bu yöntem alaşım tozu üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Atomizasyon yönteminde üretilen tozların boyutu, soğutma işlemi, basınç hızı ve atomizasyon türüne göre değişmektedir. Su atomizasyonu, gaz atomizasyonu, döner disk atomizasyonu ve döner elektrot atomizasyonu olmak üzere dört çeşit atomizasyon türü vardır. Bu yöntemlerin içerisinde en fazla kullanılan su atomizasyonudur (Angelo ve Subramanian 2008, Koç 2006).

2.5. Toz Metalurjisi İle Numune Üretim Yöntemleri

2.5.1. Geleneksel sinterleme

Geleneksel sinterleme yöntemi; tozların özel olarak tasarlanmış bir kalıp içerisinde istenilen değerlerde preslendikten sonra belirli sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesi işlemidir. Sinterleme işlemi koruyucu gaz atmosferinde ve erime sıcaklığının altındaki değerlerde gerçekleştirilir. Bu sıcaklık değerlerinde malzeme istenilen özelliklere sahip olana kadar argon gazı gibi koruyucu gaz ortamında belirli bir süre bekletilir. Bu yöntem ile üretilen malzemelerin gözenek oranı ve boyutu ayarlanabilmektedir. Şekil 2.5’de sinterleme aşamalarında tozlar arası bağlanmanın gelişimi ve sinterleme sırasındaki yapısal değişiklikler gösterilmektedir (Atik ve Çavdar 2011).

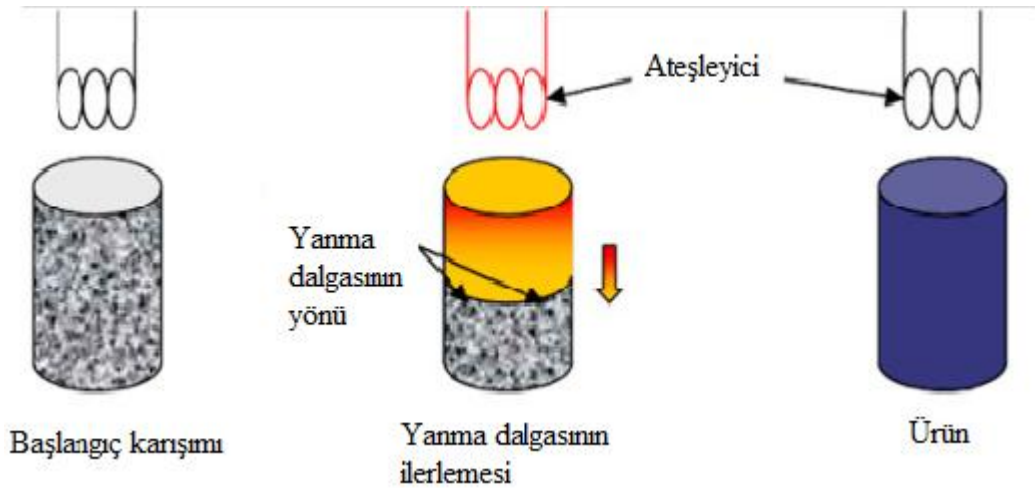


Şekil 2.5. Sinterleme aşamalarında tozlar arası bağlanmanın gelişimi ve sinterleme sırasındaki yapısal değişiklikler (a) gevşek toz (b) ilk aşama (c) orta aşama (d) son aşama (Selvi 2013)

2.5.2. Kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS = Self-propagating high-temperature synthesis) yöntemi

Bu yöntem 1967 yılında Rusya SSCB Bilimler Akademisi Kimyasal Fizik Enstitüsünde, Borovinskaya, Skhiro ve Merzhanov isimli bilim insanları tarafından

keşfedildi. SHS yöntemi, malzeme üretmek amacıyla reaksiyona giren maddelerin kimyasal enerjilerinin en üst seviyede kullanımı prensibine dayanmaktadır. Başlangıç karışımına ilk ısının verilmesiyle reaksiyonun ekzotermik ısısıyla karışım ürüne dönüşür (Şekil 2.6). Bu yöntemde reaksiyonun çok hızlı bir şekilde kendiliğinden ilerlemesinden dolayı yüksek enerji ihtiyacına gereksinim duyulmamaktadır. Ayrıca uygulanabilirliği basit ve ince taneli ürünlerin elde edilmesine imkân sağlayan bir yöntemdir. SHS yönteminin en büyük dezavantajları, reaksiyonun tamamlanamaması, patlayıcı niteliği, kontrolünün zor olması ve elde edilen ürünün yüksek porozite içermesidir. Reaksiyon karışımları; metal-metal, metal dışı-metal dışı, metal-metal dışı, veya bunların bileşikleri şeklinde olabilmektedir. SHS sentezinde kullanılan bu karışımların en önemli özelliği, etkileşim ile birlikte yüksek ısı açığa çıkarabilmeleridir (Nersisyan ve vd. 2005, Pacheco 2007).

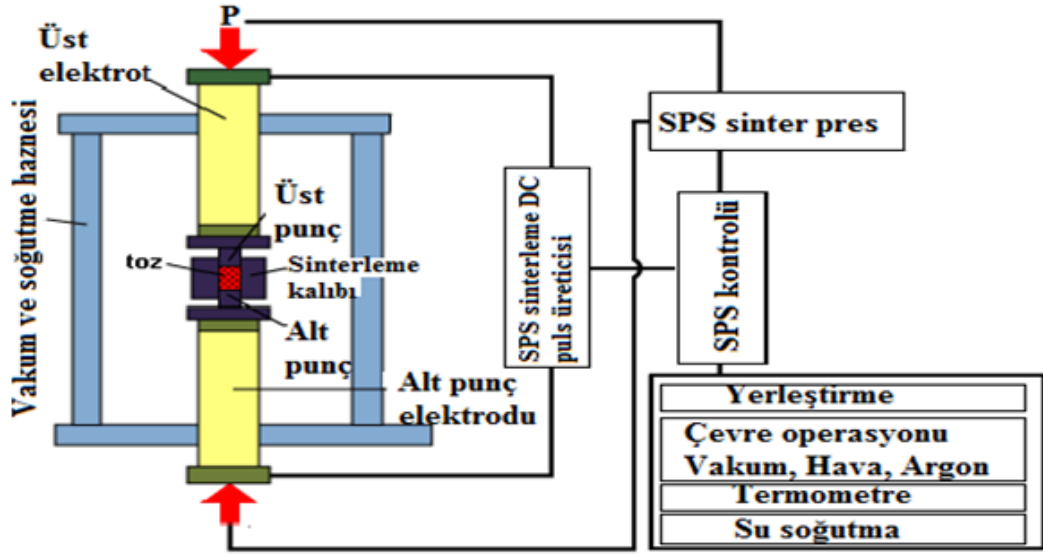


Şekil 2.6. SHS yönteminin şematik gösterimi (Pacheco 2007)

2.5.3. Spark plazma sinterleme (SPS)

Bu yöntem, toz parçacıklarına elektrik enerjisinin aralıklı olarak verilmesi ve bu sıcaklıklarda anlık spark plazmaların oluşturulması ile sinterleme olayının gerçekleştirilmesidir. Sinterleme işlemi diğer sinterleme yöntemlerine göre daha hızlı daha kısa sürelerde oluşur. Spark plazma sinterleme yönteminin temel çalışma prensibi, grafit kalıp sistemi ve sıkıştırılmak istenen tozun içerisinde yüksek elektrik akımının geçirilmesidir. SPS yönteminde, sisteme dışarıdan bağlı herhangi bir harici ısıtıcı olmaksızın, elektrik akımını oluşturan ve bu akımı kalıp sistemine götüren bir elektrik akım jeneratörü bulunmaktadır. Bu yöntem ile termoelektrik yarı iletken malzemeler,

biyomedikal malzemeler ve çeşitli ileri düzey yeni malzemeler üretilebilmektedir. Yöntemin şematik resmi Şekil 2.7’de gösterilmektedir (Denizalp 2012).



Şekil 2.7. Spark plazma sinterleme işleminin şematik görüntüsü (Denizalp 2007)

3. BİYOMALZEMELER VE BİYOUYUMLULUK

3.1. Biyomalzemelerin Tanımı ve Tarihçesi

Vücudun zarar gören veya işlevini yitiren doku ve organların işlevlerini kısmen veya tamamen yerine getirmek üzere tasarlanmış malzemelerin tümüne “biyomalzeme” denir. Biyomalzemelerin, toksik ve kanserojen özellikte olmaması, mekanik dayanımlarının yeterli olması, vücutta meydana gelen reaksiyonların dışında reaksiyonlara sebep olmaması ve korozyona uğramaması gerekmektedir. Biyomalzemeler bilimsel anlamda yeni bir alan olmasına karşın, uygulama açısından kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Ayrıca 2000 yıl öncesine kadar altının dişçilikte kullanıldığına dair kanıtlar da bulunmaktadır. 1860'lara kadar aseptik cerrahi tekniklerinin gelişmemesinden dolayı ameliyat sonrasında oluşan iltihaplanmalar yüzünden biyomalzeme uygulamalarında başarılı olunamamıştır. Ancak Doktor J. Lister aseptik cerrahi tekniğini geliştirerek biyomalzemelerin pratik olarak kullanılmasına imkân sağlamıştır. Başarılı olan ilk biyomalzeme uygulaması günümüz uygulamalarının da büyük bir kısmını oluşturan iskelet sistemi uygulamasıdır. 1930'larda tanışılan kobalt-krom alaşımları ve paslanmaz çelik, kemik kırıklarının tedavisinde ve eklem değişimlerinde kullanılmıştır. 1930'ların sonlarına doğru ise titanyum implant malzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır. Malzeme ve cerrahi tekniğin geliştirilmesinin ardından 1950'lerde kan damarları protezi, 1960'larda ise kalp kapağı protezi geliştirilmiştir. 1970'lerde alümina ve zirkonya vücutta biyolojik olumsuzluk oluşturmadığı için kullanılmasına rağmen implant-doku etkileşiminde zayıf kalmıştır. Ancak biyocam ve hidroksiapatit gibi biyoaktif seramik malzemelerin geliştirilmesiyle bu problemler büyük oranda giderilmiştir. 2000'li yıllardan itibaren bilim ve teknoloji alanındaki ilerlemeler ile birlikte bu gelişmeler devam etmektedir (Akyıldız 2014, Elden 2016).

3.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

3.2.1. Seramik biyomalzemeler

Seramik biyomalzemelerin kullanımı Eski Mısırlılar dönemine kadar uzanmakta olup doğal kaynaklara dayalı insanlık tarihinin en eski sentetik malzemeleridir. Biyoseramikler, yüksek korozyon direncine sahip, alerjik ve kanserojen olmayan inorganik maddelerdir. Ayrıca vücut ile biyouyumluluğu yüksek ve yoğunluğu düşük malzemelerdir. Biyoseramikler, temas halinde oldukları kemik dokusuna verdikleri tepkiye göre biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur seramikler olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Biyoinert seramikler kendilerini çevreleyen dokuyu değiştirmeden bir arada bulunabilirler. Ayrıca doku ile herhangi bir bağlanmada olmaz. Bu seramiklere en iyi örnek Zirkonya (ZrO_2) ve Alümina (Al_2O_3) verilebilir. Biyoaktif seramiklerin kimyasal yapısının kemiğin kimyasal yapısına benzer olmasından dolayı kemik doku ile hızlı ve kuvvetli bağ oluşturabilirler. Bu seramikler kemiğe göre daha düşük kırılma tokluğuna sahiptirler, ancak sert doku implantı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Mükemmel biyouyumluluğu ve biyoaktifliğinden dolayı birçok biyotıbbi uygulamada kaplama malzemesi olarak kullanılan hidroksiapatit biyoaktif seramiklere örnek olarak verilebilir. Biyobozunur seramikler biyolojik olarak parçalanabilen maddelerdir. Bu seramikler implant olarak kullanıldıklarında zamanla bozularak yerlerini normal dokuya bırakırlar. Bu seramiklere örnek olarak trikalsiyum fosfat (TCP) [$Ca_3(PO_4)_2$] verilebilir (Kükürtcü 2008).

3.2.2. Polimerik biyomalzemeler

Polimer yapılı biyomalzemeler, kalp kapakçıkları, lens, cerrahi iplik ve kan damarı protezi gibi geniş kullanım alanlarına sahip malzemelerdir. Polimetilmetakrilat (PMMA) ve polietilen (PE) kalça protezlerinde yaygın olarak kullanılan polimerik biyomalzemelerdir. Polivinilklorür (PVC) tüp formunda, kan nakli ve diyaliz uygulamalarında biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin vücut ortamında sıcaklık ve pH gibi faktörlerden etkilenmemesi için birtakım kimyasallar ve üretimini kolaylaştırmak amacıyla bazı maddeler kullanılmaktadır. Kullanılan bu kimyasallar ve yabancı maddelerin zamanla insan vücuduna sızma potansiyeli polimerik biyomalzemeler için dezavantaj oluşturmaktadır (Emin 2006).

3.2.3. Kompozit biyomalzemeler

Kompozit, farklı kimyasal yapıdaki iki veya daha fazla malzemenin kendi özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok fazlı malzemedir. Bu malzemelerin oluşturulma amacı daha üstün özelliklere sahip malzemeler elde etmektir. Canlı vücudunda implant olarak kullanılacak malzemenin hem fizyolojik ve mekanik yükü taşıyabilmesi hem de herhangi bir toksik etki oluşturmaması istenmektedir. Bu özelliklere sahip implant malzeme üretebilmek için geliştirilen kompozit biyomalzemeler fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler açısından farklılık gösteren seramik, polimer ve metallerin birleşiminden oluşmaktadır (Zümrüt 2009).

3.2.4. Metalik biyomalzemeler

Metalik biyomalzemelerin, üstün mekanik özellikleri, aşınma dirençleri ve şekillendirilebilir olmalarından dolayı biyomalzeme pazarındaki payları büyüktür. Bu malzemeler genellikle kalça eklem protezleri, diz eklem protezleri, diş implantları, kardiyovasküler cihazlar, cerrahi aletler gibi implant malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Ancak metalik biyomalzemeler korozyona uğramaları, yüksek yoğunluk değerleri, dokulara göre sert olmaları, alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilmeleri ve düşük biyouyumluluk gibi birtakım dezavantajlara da sahiptirler. Biyomalzeme alanında en çok kullanılan metalik malzeme türleri; titanyum ve alaşımları, paslanmaz çelikler ve kobalt-krom (CoCr) alaşımlarıdır. Çizelge 3.1’de en çok kullanılan metalik biyomalzemelerin yoğunluk ve elastisite modülünün kemik ile karşılaştırılması verilmiştir (Korsacılar 2012).

3.2.4.1. Titanyum ve alaşımları

Titanyumun, biyomalzeme olarak kullanımı 1930’lu yılların sonlarına dayanmaktadır. Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Özgül ağırlığı=4.5 gr/cm³, erime sıcaklığı 1680°C’ dir. Titanyum iki allotropik formda bulunur. Düşük sıcaklıklarda α olarak bilinen sıkı paket hegzagonal yapıya sahipken (cph), 882 °C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda β olarak adlandırılan hacim merkezli kübik (bcc) yapıya sahiptir. Günümüzde biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V’ dur. Titanyum alaşımlarının en büyük avantajı biyouyumluluğunun ve

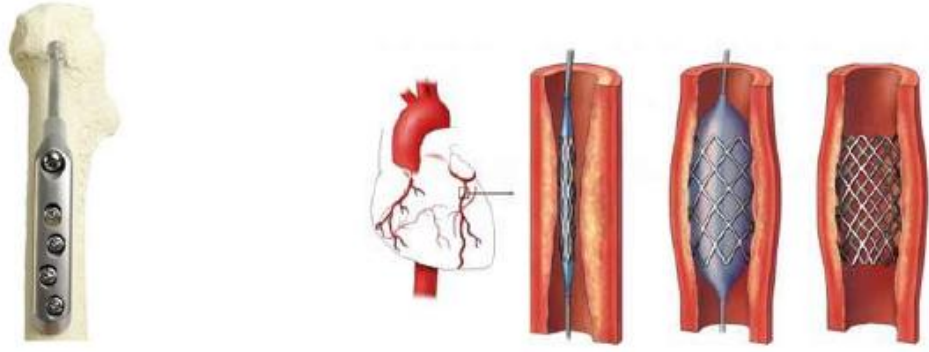
korozyon direncinin diğerk metalik malzemelere göre yüksek olmasıdır. Titanyum ve alaşımları, paslanmaz çelik ve CoCr alaşımlarına göre çok daha düşük elastisite modülüne sahiptir. Titanyum ve alaşımları genel olarak cerrahi splint, protez eklem, dental implant, damar stentleri ve protez yapımında kullanılmaktadır. Şekil 3.1’de titanyum alaşımlarına ait implant malzemeler gösterilmiştir (Daley 2005, Dicle 2010).



Şekil 3.1. Titanyum alaşımdan üretilmiş stent ve diş protezi (Akyıldız 2014)

3.2.4.2. Paslanmaz çelikler

Paslanmaz çelikler üstün biyouyumluluk özelliklerinden dolayı yıllardır biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Genel olarak 316 ve 316L paslanmaz çelik türleri biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. 316L paslanmaz çeliği üzerinde oluşan krom oksit tabakasının korozyon direnci sağlaması ve biyouyumluluğu arttırmasından dolayı implant malzeme olarak kullanılmaktadır. Paslanmaz çelikler, kalıcı olmayan implantlar için daha uygun olmasına rağmen bazı durumlarda kalıcı implantasyon için de kullanılmaktadır. Paslanmaz çelikten üretilmiş implant malzemeler Şekil 3.2’de gösterilmektedir (Elden 2016).



(a)

(b)

Şekil 3.2. Paslanmaz çelikten üretilmiş implantlar, a) Kalça kırıklarının tedavisinde kullanılan implant b) Kardiyak stent (Demir 2014)

3.2.4.3. Kobalt-krom (Co-Cr) alaşımları

CoCr alaşımları mükemmel mekanik özelliklere sahiptir ve yaygın olarak ortopedik implantlarda kullanılırlar. Alaşımlar genellikle CoCrMo veya CoNiCrMo olup tungsten veya demir (Fe) gibi diğer elementleri de içerebilir. CoCr alaşımı dişçilikte ve yapay eklemlerin yapımında kullanılmaktadır. CoNiCrMo alaşımı ise kalça ve diz protezlerinin yapımında bileşen olarak kullanılmaktadır. Bu alaşımlar paslanmaz çeliklere göre daha iyi korozyon direnci, elastik modül ve mekanik özelliklere sahiptir. Şekil 3.3’de CoCr alaşımından üretilmiş kalça protezi implantı gösterilmektedir (Yazıcı 2011).



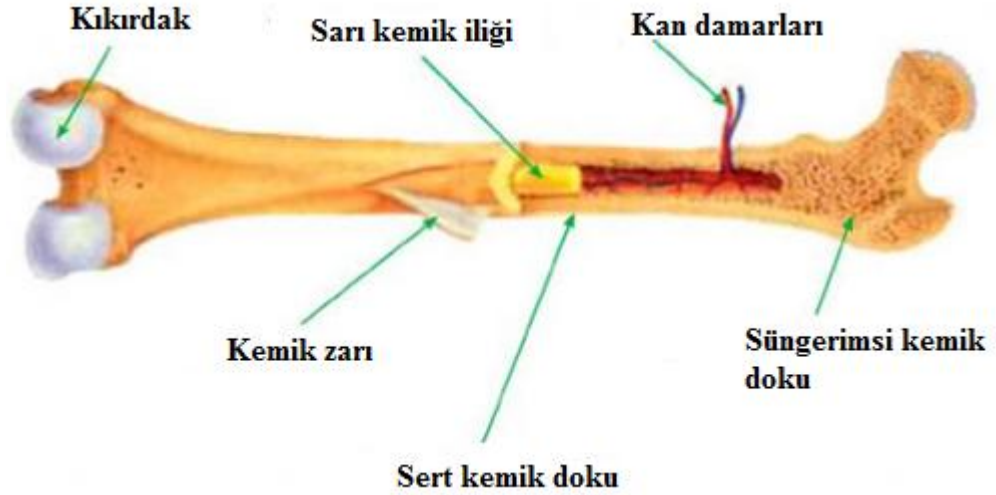
Şekil 3.3. Co-Cr alaşımından üretilmiş kalça protezi (Akyıldız 2014)

Çizelge 3.1. En çok kullanılan metalik biyomalzemelerin yoğunluk ve elastisite modülünün kemik ile karşılaştırılması (Vangölü 2004)

Malzemeler	Yoğunluk (gr/cm ³)	Elastisite modülü(GPa)
Kortikal kemik	2	7-30
Saf Titanyum	4,51	113
Ti6Al4V	4,40	106
316L paslanmaz çelik	8	200
CoCr alaşımı	8,5	230

3.3. Kemiğin Yapısı

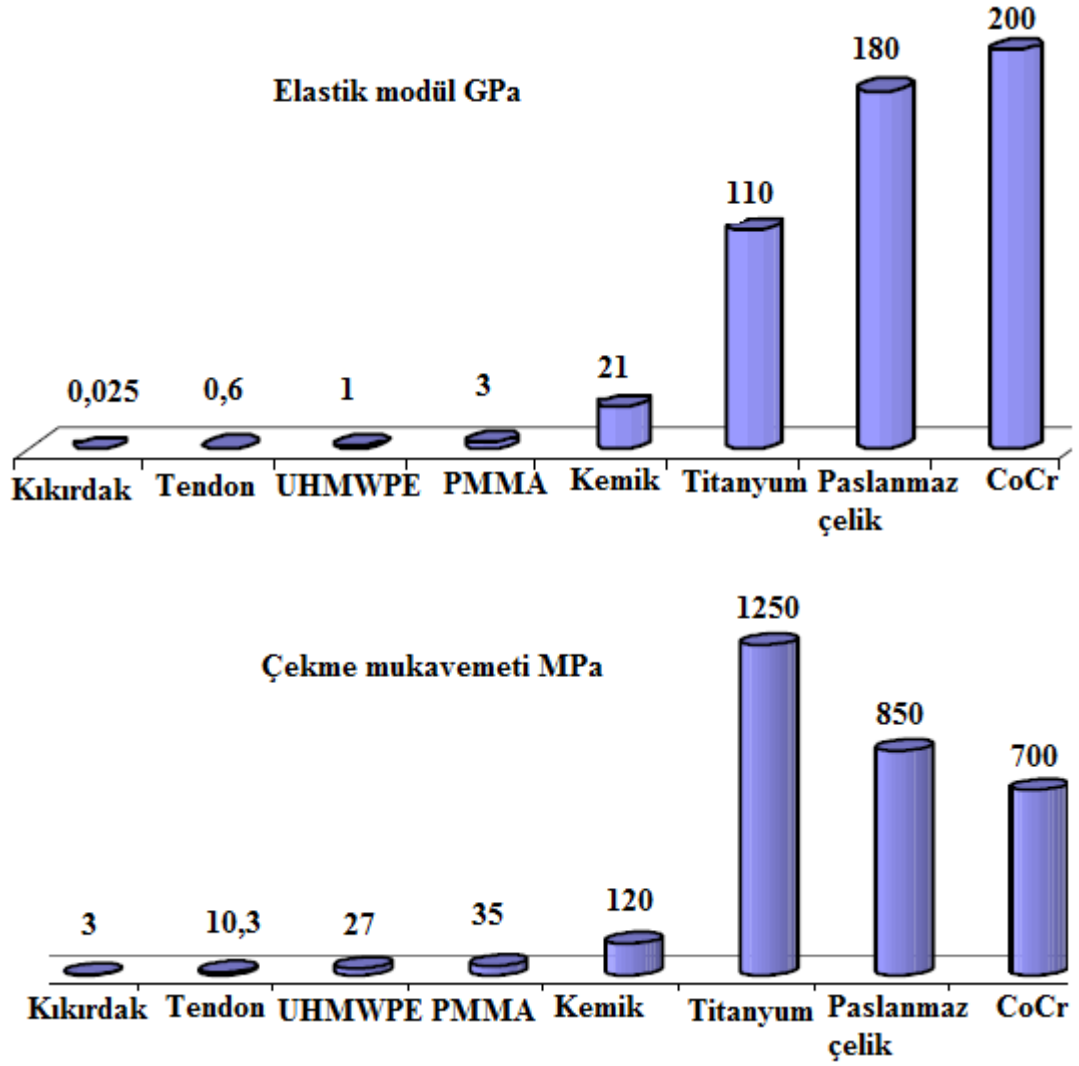
Kemik, vücudun iskelet sistemini meydana getiren, yüzeyine tutunan kaslarla beraber vücuda hareketlilik sağlayan ve iç organlarımızı koruyan sert bir dokudur. Kemikleri inceleyen bilim dalına osteoloji denir. Kemiğin mekanik özelliklerini gözenekli yapısı, kollajen dokusu ve minarel içeriği belirlemektedir. Kemiğin yapısındaki minareler sertlikten sorumluyken, hücreler ve kollajen mukavemet ve elastikiyetten sorumludur. Ayrıca yapıdaki kollajen fibriller, kemiğin yeniden şekillenmesini sağlayan osteon yapısının etrafını çevreleyerek kemiğe kırılma tokluğu sağlar. Kemiğin % 67'sini hidroksiapatit oluşturmaktadır. Kemiğin sertliği ve dayanıklılığı hidroksiapatit ile kollojen lifleri arasındaki ilişkiye bağlıdır. Kemik, dışarıdan gelen mekanik etkilere karşı hacmini, şeklini ve içeriğini yönlendirebilen, yapısal olarak kendini yenileyebilen bir dokudur. Kemik dokusunun % 70'i inorganik, % 30'u organik yapıdadır. İnorganik yapının büyük kısmını kalsiyum ve fosfatça zengin tuzlar oluştururken organik yapıların çoğunluğunu da kollajen lifler oluşturmaktadır. Kemik dokusu kortikal ve spongiöz (süngerimsi) olmak üzere ikiye ayrılır. Kortikal kemik yassı kemiklerin iç ve dış yüzeylerini, uzun kemiklerin ise dış yüzeylerini oluşturur. Spongiöz (Kansellöz) kemik ise kemik yapısının iç kısmını oluşturan gözenekli ve süngerimsi yapıdır. Kemiğin yapısı Şekil 3.4'de gösterilmektedir (Atalay 2011, Olszta 2007, Özer 2014, Sezer 2012, Şener 2006).



Şekil 3.4. Kemik yapısının şematik gösterimi (Tunçel 2006)

3.4. Kemiğin Mekanik Özellikleri

Kemiğin mekanik özellikleri incelenirken daha çok kortikal kemik dikkate alınmaktadır. Kortikal kemiğin mekanik özellikleri spongioz kemiğe göre çok daha yüksektir. Örneğin kortikal kemiğin elastisite modülü 17 GPa iken Spongioz kemiğin elastisite modülü 75,5 MPa'dır. Kortikal kemiğin maksimum yoğunluğu $1,8 \text{ g/cm}^3$ dür. Kortikal kemiğin elastisite modülü gözenek oranına, spongioz kemiğinki ise mineral oranına göre değişmektedir. Spongioz kemik, kortikal kemiğe göre yumuşak bir yapıya sahip olmasına rağmen strese ve gerilimlere karşı daha dayanıklıdır. Kemik, demir ile karşılaştırıldığında 10 kat esnek ve 3 kat daha hafif bir yapıya sahiptir. Kemik viskoelastik özelliğinden dolayı yüksek yükleme hızlarında iyi derecede dayanım ve rijit özellik sergilemektedir. Kemik biyolojik bir yapıya sahip olmasından dolayı mekanik özellikleri yaş ile değişmektedir. Erişkin bir canlıda kortikal kemiğin elastisite modülü ve akma dayanımı her 10 senede % 2 oranında azalır. Şekil 3.5'de kortikal kemik ile birlikte bazı doku ve biyomalzemelerin elastisite modül ve çekme mukavemeti değerleri verilmiştir. Bu şekle göre titanyum kemiğe en yakın elastisite modülüne sahip ve çekme mukavemeti en yüksek biyomalzemedir (Demirel 2012, Yalçın 2012).



Şekil 3.5. Kortikal kemik, bazı dokular ve biyomalzemelerin çekme mukavemeti ve elastisite modül değerleri (UHMWPE: Yüksek molekül ağırlıklı polietilen, PMMA: Yüksek saydamlıkta termoelastik polimer) (Yalçın 2012)

3.5. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk; canlı dokuya yerleştirilen bir malzemenin kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmadan ve herhangi bir olumsuz etkiye (iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb.) sebep olmadan kullanım amacına uygun fonksiyon gösterme kabiliyetidir. Bir biyomalzemenin en önemli özelliği biyouyumluluktur. Biyomalzemelerin biyouyumluluğuna birçok faktör etki etmektedir. Bu faktörler; malzemenin fiziksel ve kimyasal yapısı, doku ile temas şekli, dokunun özellikleri ve kullanım yeridir. Bir biyomalzemenin doku ile olan biyouyumu, yapısal ve yüzeysel uyumluluk olarak ikiye ayrılır. Yapısal uyumluluk, biyomalzemenin dokunun mekanik özelliklerine karşı sağladığı uyumdur. Yüzeysel uyumluluk ise biyomalzemenin, vücut

dokularının fiziksel, biyolojik ve kimyasal özelliklerine karşı sağladığı uyumdur (Cengiz 2007, Sarıgöl 2007).

Biyouyumluluk, dinamik ve devam eden bir durumdur. Vücudun hastalanmasına ve yaşlanmasına bağlı olarak biyomalzeme de korozyon ve yorulmanın etkisiyle sürekli değişmektedir. Bu değişim vücut ile biyomalzeme arasındaki dinamizmi arttırmaktadır. Eğer doku ile biyomalzeme arasındaki dinamizm devam etmezse başlangıçta biyouyumlu olan malzeme zamanla uyumsuz hale gelebilmektedir (Uzun 2009).

3.5.1. Biyouyumluluğu belirleyen bazı malzeme özellikleri

Bir biyomalzeme ile doku arasındaki uyum genellikle biyomalzemenin yüzey özelliklerine bağlıdır. Bu özellikler; malzeme yüzeyinin enerjisi, pürüzlülüğü, nem oranı, elektriksel yükü ve kimyası şeklindedir. Biyomalzeme ile doku arasındaki bir uyumsuzluk malzemenin yapısal bütünlüğünün zamanla bozularak vücut sıvısı içerisinde çözünmesine neden olacaktır. Bu bozulma ciddi sağlık problemlerine sebep olabilmektedir. Ancak biyomalzemenin zamanla çözünüp yerini dokuya bırakması isteniyorsa çözünme ile oluşan ürünlerin biyolojik fonksiyonlar açısından problem oluşturmaması gerekmektedir. Eğer biyomalzemenin bozunması ile ortaya çıkan ürünler yan dokulara veya kan ile taşınarak vücudun çeşitli bölgelerindeki doku ve organlarda istem dışı reaksiyonlar oluşturuyor ise biyomalzemenin çözünmesi istenmez (Yolun 2016).

3.5.2. Vücudun biyouyumluluk özellikleri

Bir biyomalzemenin vücutta kalma süresine bağlı olarak vücudun tepkisi değişmektedir. Kısa süreliğine takılıp çıkartılan bir implant malzeme çıkarıldıktan sonra dokuda normal iyileşme görülmektedir. Ancak vücutta uzun süreli kullanılacak olan implant malzemelerde normal doku iyileşmesi gerçekleşmemektedir. İmplant malzeme vücuda yabancı bir madde olduğundan vücudun ilk tepkisi implant malzemeyi yok etmeye çalışmak olacaktır. Daha sonra fagosit denilen biyolojik hücreler implantasyon bölgesine gelerek normal görünen iltihap sürekli hale gelir. Eğer implant malzeme fagositler tarafından yakalanabilir ve indirgenebilir bir malzeme değilse reaksiyon iki yoldan birini seçecektir. Bu iki yol iyileşme sürecinde implant malzemeyi vücudun geri kalan kısmından ayırabilmek için vücudun genel tepkisi fibroz doku oluşturma

olacaktır. Vücutun implant malzemeye karşı gösterdiği tepki ile ilgili bazı problemlerin oluşması kaçınılmazdır. Deriye yakın bir şekilde yerleştirilen implant malzemelere karşı vücudun tepkisi malzemenin dış yüzeyinde fibröz katman oluşturarak dışa doğru atmak şeklinde olacaktır. Bundan dolayı vücudun, implant malzemeyi epidermis ve dermisin içinde tutması oldukça zordur. Daha sonra implant malzeme üzerinde fibröz doku oluşarak epidermis ile teması kesilir. Böylece derinin koruyucu etkisi ortadan kalkarak dış ortamdan içeriye doğru bir yol oluşur ve bu durum iltihap oluşumunu kolaylaştırır (Demirel 2012).

3.5.3. İn vitro ortamında biyouyumluluk

İn vitro ortam; konağın sağladığı fiziksel ve kimyasal şartların oluşturulup, ihtiyaç duyulan besinlerin dış ortamdan tedarik edildiği, canlı vücuduna benzer yapay ortamlarda parazit, virüs ve bakteri gibi canlıların korunup geliştirildiği ortamdır. Hücre kültürleri, biyomalzemelerin in vitro olarak sitotoksitesini belirlemede en yaygın kullanılan biyolojik sistemlerdir. Bir malzemenin biyouyumluluğunu ölçmek için yapılan in vitro testler hücre kültürünün bulunduğu bir kap içinde veya canlı organizmanın dışında yapılabilir. İn vitro test metodunda implant malzeme ile hücre arasında herhangi bir bariyer olmadan kullanılabilindiği gibi küçük bir bariyer yerleştirilerek dolaylı bir şekilde de uygulanabilir. Bu tür testlerde implant malzemenin biyouyumluluğu, malzeme ile temas ettirilen hücrelerin büyüme oranı, sayıca canlılık oranı, metabolik fonksiyonları veya diğer hücresel fonksiyonları ölçülerek yapılır (Bölükbaş ve Doğanay 2008, Yolun 2016).

3.5.4. İn vivo ortamında biyouyumluluk

İn vivo test; malzemenin biyouyumluluğunun araştırılması için canlı ortamında veya yaşayan koşullarda incelenmesidir. İn vivo araştırmaları üretilen implant malzemelerin deney hayvanlarına yerleştirilmesiyle gerçekleştirilir. Araştırmalar için rat, hamster, tavşan, gibi çeşitli deney hayvanları kullanılabilir. Canlı vücuduna yerleştirilen implant malzemenin belirli süreler sonunda çıkartılıp, çevresinden alınan doku örneklerinin incelenmesi sonucunda malzemenin biyolojik uyumluluğu hakkında bilgi edinilir (Jensen 2009).

4. KAYNAK ÖZETLERİ

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

Eiji Takahashi ve arkadaşları (2002); “Biyolojik olarak uyumlu TiNbSn alaşımlarındaki ısıl işlem ve Sn içeriğinin süper elastisite üzerindeki etkisi” isimli makalede, TiNbSn alaşımını Ti-16Nb-4Sn ve Ti-16Nb-5Sn atomik oranlarında argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Elde edilen numuneler 1223 K’de 30 dakika bekletildikten sonra buzlu suyun içerisine atılarak ısıl işlem uygulamışlardır. Sn oranının artması ile martensitik dönüşüm sıcaklığının azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca Sn oranının artması ile M_s ve A_f sıcaklıkları arasındaki farkın azaldığını ancak elastiklik özelliğinin arttığını belirtmişlerdir.

Takashi Maeshima ve Minoru Nishida (2004); “Biyomedikal Ti-Mo-Ag ve Ti-Mo-Sn Alaşımlarının Şekil Hafıza Özellikleri” isimli makalede Ti-5Mo-xSn (x= 1, 2, 3, 4, 5) ve Ti-6Mo-xSn (x= 1, 2, 3, 4, 5) alaşımlarını argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Üretilen numunelerin çoğu şekil hafıza özelliğine sahip olmasına rağmen Ti-5Mo-1 ile 3Sn alaşımlarından üretilen numunelerin en iyi şekil hafıza özelliğine sahip numuneler olduğunu belirtmişlerdir. Çekme testi öncesinde ve sonrasında yaptıkları mikroyapı ve XRD analizlerinde strese bağlı martensitik dönüşümlerde β ve α'' fazlarının şekil hafıza özelliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Hiroki Matsumoto ve arkadaşları (2005); “Yüksek dayanım ve düşük elastik modülleri ile beta TiNbSn alaşımları” isimli makalede, Ti-35Nb-4Sn ve Ti-35-7.9Sn alaşımlarını belirtilen kütle oranlarında argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. TiNb alaşımlarına Sn eklenmesinin M_s sıcaklığını düşürdüğünü belirtmişlerdir. Ti-35Nb-4Sn ve Ti-35Nb-7.9Sn alaşımlarının elastik modüllerini sırasıyla 55 GPa ve 62 GPa olarak hesaplamışlardır. Ti-35Nb-4Sn alaşımının numuneleri % 89 soğuk haddelendiklerinde elastik modülleri 42 GPa’a düştüğünü belirtmişlerdir. Numuneler soğuk haddelendikten sonra ısıl işleme maruz bırakıldıklarında elastik modüllerinin tekrar arttığını belirtmişlerdir. Ti-35Nb-7.9Sn alaşımından elde edilen numunelere % 89 soğuk haddeleme uygulanıp ardından ısıl işlem uygulandığında elastik modüllerinde önemli bir değişiklik olmadığını belirtmişlerdir.

Y. L. Hao ve arkadaşları (2006); “Ti-Nb esaslı alaşımların süperelastiklik ve elastik modülleri üzerine Sn ve Zr’un etkisi” isimli makalede, dörtlü TiNbZrSn alaşımını argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile [Ti-(20-26)Nb-(2-8)Zr-(3.5-11.5)Sn] farklı kütle oranlarında üretmişlerdir. Farklı oranlardaki numuneler üzerine yapılan DSC ölçümleri sonucunda alaşıma % 1 kütle oranında Nb, Zr ve Sn eklenmesi ile M_s sıcaklığının 17.6, 41.2 ve 40.9 K’in düştüğünü gözlemlemişlerdir. Hem Sn hem de Zr kafes parametrelerindeki β fazını arttırdığını belirtmişlerdir. Mikro yapısındaki tek β fazı ile Ti-24Nb-4Zr-7.5Sn alaşımının % 2’den daha fazla elastik geri dönüşüm özelliğine ve 52 GPa elastik modülüne sahip olduğunu hesaplamışlardır.

Y.F. Zheng ve arkadaşları (2006); “Yapay vücut solüsyonlarında Ti-Nb-Sn şekil hafızalı alaşımların korozyon davranışı” isimli makalede Ti-16Nb-xSn (x=4, 4.5, 5) atomik oranlarda hazırlanmış alaşımlardan argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile numuneler üretmişlerdir. Üretilen numunelerin vücut sıvısına benzer çözeltiler hazırlayarak korozyon dirençlerini ölçmüşlerdir. Sonuç olarak Sn içeriğinin Hank çözeltilisinde (pH 7.4) anodik polarizasyon üzerinde hiçbir etkiye sahip olmadığını, ancak NaCl solüsyonunda (pH 7.4), atomik olarak 5.0 orana sahip Sn numunesinin, 4.0 Sn ve 4.5 Sn numunelerine göre daha pasif bir akım yoğunluğuna sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca pH değerindeki değişimin Hank çözeltilisindeki 4.5 Sn ve 5.0 Sn numunelerinin korozyon davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını ancak 4.0 Sn üzerinde zayıf etkisinin olduğunu belirtmişlerdir.

F. Nozoe ve arkadaşları (2007); “Düşük sıcaklık yaşlanmasının biyouyumlu β TiNbSn alaşımında süperelastik davranışı üzerine etkisi” isimli makalede, Ti-16Nb-xSn alaşımını (x= 4, 4.7, 4.8, 4.9) atomik oranlarda yüksek saflıkta Ti, Nb ve Sn elementleri kullanarak argon atmosferi altında ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Elde ettikleri ürünleri 923 K’de 30 dakika bekletip buzlu suyun içerisine atarak ısıl işlem uygulamışlardır. Artan Sn oranına bağlı olarak M_s ve A_f arasındaki dönüşüm sıcaklığının düştüğünü belirtmişlerdir. İnsan vücut sıcaklığı olan 310 K’de maksimum elastik özelliğin β Ti-16Nb-4.8Sn alaşımında olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Hiroaki Matsumoto ve arkadaşları (2007); “Isıl işlem görmüş ve soğuk haddelenmiş yarı kararlı β TiNbSn alaşımının mikroyapı ve mekanik özellikleri” isimli makalede alaşımı Ti-35Nb-4Sn kütle oranlarında argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. 8.9 mm kalınlığındaki numunelere 1423 K’ de 86,4 ks

homojenleştirme işlemi uygulandıktan sonra 1.4, 2 ve 3.3 mm kalınlığında soğuk haddelenmişlerdir. Daha sonra numunelere 523 K' de 7.2 ks ısıtma işlemi uygulanmıştır. Soğuk haddelenmiş Ti-35Nb-4Sn alaşımı α' fazından β fazına martensitik dönüşümün tamamlanması için 523 K' de ısıtma işlemi maruz bırakarak β fazının artmasını sağlamışlardır. Haddelenme kalınlığının azalması ile gerilme direncinin arttığını belirtmişlerdir.

B.L. Wang ve arkadaşları (2008); "TiNbSn alaşımında Sn içeriğinin mikroyapı, faz yapısı ve şekil hafıza özellikleri üzerine etkisi" isimli makalede Ti-16Nb-xSn (x=4, 4.5, 5 at%) alaşımını farklı atomik oranlarda hazırladıktan sonra argon atmosferli ortamda ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Üretilen kütükler 1.5 mm kalınlığında plakalar halinde kesilmiş ve sonrasında sıcak haddelenmiş plakalar 850 °C'de 1 saat bekletildikten sonra buzlu suya atılarak ısıtma işlemi uygulanmıştır. Sn içeriğinin tane boyutunu etkilemediği ancak faz dönüşümünü etkilediğini belirtmişlerdir. Sn oranının artması ile β fazının daha karalı hale geldiği ve Sn oranının artması ile şekil hafıza özelliğinin azaldığını belirtmişlerdir.

Jianyu Xiong ve arkadaşları (2008); "biyomedikal uygulamalar için üretilen gözenekli Ti-18Nb-4Sn alaşımının alkali ısıtma işlemi ile mekanik özellikleri ve biyoaktif yüzey değişimi" isimli makalede yüksek saflıktaki Ti, Nb ve Sn tozları, Ti-18Nb-4Sn atomik oranlarında özel bir kabın içerisine konularak 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra gözenek oranını arttırmak amacıyla karışımın içerisine amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3) eklemişlerdir. Elde edilen karışımı 50 tonluk pres makinasında yaş numuneler olarak belirli soğuk presleme basıncında briketlemişlerdir. Üretilen numuneleri iki aşamada sinterlemişlerdir. Birinci aşamada amonyum bikarbonatın uçup yerini gözenekli yapıya bırakması amacıyla 175 °C'de ön sinterleme işlemi yapmışlardır. İkinci aşamada gözenekli yapıya sahip numuneler 1200 °C'de 3 saat sinterlemişlerdir. Üretilen gözenekli Ti-18Nb-4Sn alaşımı kıyaslamak amacıyla 0.4, 0.5, 0.6 ve 0.7 bağıl yoğunluklarında hazırlanmıştır. Ayrıca numunelerin in vitro ortamda biyouyumluluklarını araştırmışlardır. Bağıl yoğunluğun artması ile numunelerdeki gözenek sayısının azaldığını ve 0.4, 0.5 bağıl yoğunluğa sahip numunelerin implant malzeme olarak kullanımı, vücut sıvısı ile iletişimi ve besin taşınması işleminin daha kolay gerçekleşmesinden dolayı diğer numunelere göre daha uygun olduğunu belirtmişlerdir. Bağıl yoğunluğun artması ile elastik modülünde arttığını belirtmişlerdir.

Üretilen gözenekli alaşımlarda bağıl yoğunluğun azalması ile mekanik özelliklerinde azaldığını belirtmişlerdir.

Keiki Miura ve arkadaşları (2011); “Düşük young modüle sahip Ti-Nb-Sn alaşımının kemik doku uyumluluğu” isimli makalede TiNbSn alaşımını Ti-25Nb-11Sn kütle oranlarında ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Elde edilen alaşımdan in vivo testler için 4.5 mm çapında 32 mm uzunluğunda çubuk numuneler hazırlamışlardır. Hayvan deneyleri için 3-3.5 kg ağırlığında 36 adet yetişkin beyaz tavşan kullanmışlardır. Kıyaslamak amacıyla hayvan deneylerinde hazır olarak elde ettikleri saf Ti ve Ti6Al4V alaşımlarını da kullanmışlardır. Sonuçları ortopedik alanda implant malzeme olarak kullanılan saf Ti ve Ti6Al4V ile kıyasladıklarında sitotoksitelerinin neredeyse eşit olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca Ti-25Nb-11Sn alaşımından üretilen implant malzemesiyle kemik-doku arasındaki biyouyumluluğun, saf Ti ve Ti6Al4V alaşımlarındaki uyumluluk ile arasında önemli bir fark olmadığını belirtmişlerdir.

F. Rosalbino ve arkadaşları (2012); “TiNbSn şekil hafızalı alaşımlarının Ringer fizyolojik çözeltisindeki in vitro korozyon davranışı” isimli makalede Ti-16Nb-5Sn ve Ti-18Nb-4Sn kütle oranlarında hazırladıkları alaşımları argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Korozyon davranışı için $8.64 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl} + 0.3 \text{ g L}^{-1} \text{ KCl} + 0.49 \text{ g L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ oranlarında Ringer çözeltisi hazırlamışlardır. Sonuç olarak Ti-16Nb-5Sn ve Ti-18Nb-4Sn alaşımlarının in vitro korozyon davranışını medikal ve dental alanda kullanılan Ni-Ti alaşımı ile kıyaslamışlardır. Ti-18Nb-4Sn alaşımının, NiTi alaşımına göre daha iyi korozyon direnci sergilediğini belirtmişlerdir.

Taek-Kyun Jung ve arkadaşları (2012); “Metastabil TiNbSn alaşımı kullanılarak kalça eklemi gövdesinin yeni tasarımı ve üretimi” isimli makalede alaşımı Ti-35Nb-4Sn kütle oranlarında hazırlamışlardır. Hazırladıkları alaşımdan argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile 300 mm uzunluğunda 32 mm çapında numuneler üretmişlerdir. Numuneleri 1223 K ’ de 2 saat bekletip daha sonra buzlu suya atarak ısıtma işlemi uygulamışlardır. Isıtma işleminin ardından numunelerin bir kısmına soğuk haddeleme bir kısmına da soğuk dövme işlemleri uygulamışlardır. Sonuç olarak elastik modülü, gerilme mukavemeti ve mikro yapı özelliklerinin, α fazı ve numunelere uygulanan işlemler ile arasında kuvvetli bir ilişkinin olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca dövme işleminin gerilme mukavemetini arttırdığını ve soğuk haddelemenin de elastik modülü azalttığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada proksimal bölgede yaklaşık 1.3 GPa gerilme

mukavemeti ve distal bölümde 43 GPa elastik modülü ile başarılı bir kalça eklemi makasını imal ettiklerini belirtmişlerdir.

Hsueh-Chuan Hsu ve arkadaşları (2013); “Biyomedikal uygulamalar için döküm ile üretilmiş Ti-25Nb-xSn alaşımlarının yapısı ve mekanik özellikleri” isimli makalede saf Ti, Ti-25Nb ve Ti-25Nb-xSn (x= 1, 3, 5, 7, 8, 9, 11, 13, 15 % kütle oranlarında) alaşımlarını kullanmışlardır. Bütün numuneleri ticari bir ark ergitme döküm sistemi kullanarak üretmişlerdir. Ti-25Nb alaşımının çoğunlukla α'' fazını içerdiğini, % 1-5 Sn eklendiğinde yapının tam olarak değişmediğini ancak % 7 ve üzeri Sn eklendiğinde yapının tamamen β fazına dönüştüğünü belirtmişlerdir. α'' Ti-25Nb-xSn (x= 1, 3 ve 5) alaşımının bütün β fazlı Ti-25Nb-xSn alaşımlardan daha yüksek eğme gerilmesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ti-25Nb-8Sn ve Ti-25Nb-9Sn alaşımlarının 52 GPa ve 53 GPa ile saf Ti’ dan (99 GPa) daha düşük eğme modülüne sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ti-25Nb-xSn (x= 7,8,9,10,11) alaşımlarında Sn oranını artmasıyla (x= 10’ kadar) şekil hafıza özelliğinin arttığını, %10’ dan sonra ise azaldığını belirtmişlerdir. Şekil iyileşme oranının en yüksek değerini Ti-25Nb-9Sn (% 73) ve Ti-25-10Sn (% 92) alaşımlarında olduğunu belirtmişlerdir.

Taek-Kyun Jung ve arkadaşları (2013); “Biyomedikal uygulamalar için üçlü β Ti-25Nb-11Sn alaşımının mekanik özellikleri ve mikroyapısı” isimli makalede Ti-25Nb-11Sn (kütle oranlarında) alaşımından su soğutmalı bakır ocakta 15 kg ağırlığında kütük şeklinde numune üretmişler ve ardından ark ergitme yöntemi ile ergitmişlerdir. Daha sonra 15 mm uzunluğunda 2 mm çapında çekme numuneleri hazırlamışlardır. Çekme testi deneyi numuneler 473 ve 1173 K sıcaklıkları arasında 2 saat ısıl işleme maruz bırakıldıktan sonra gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak artan ısıl işlem sıcaklığı ile akma dayanımı ve gerilme direncinin de arttığını belirtmişlerdir. Alaşımın 53 GPa olan düşük elastik modülünün β Ti alaşımlarından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Alaşımın geleneksel üretim yöntemleriyle kolay elde edilebilmesi ve üstün mekanik özelliklerinden dolayı biyomedikal aletlerde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Xiaopeng Wang ve arkadaşları (2013); “Sn içeriğinin, toz metalurjisi ile sentezlenen Ti-Nb-Sn/hidroksiapatit biyokompozitlerin mikroyapı, mekanik özellikleri ve biyouyumluluk üzerindeki etkileri” isimli makalede, Ti, Nb, hidroksiapatit ve farklı oranlarda Sn tozları bir kap içerisine konularak 24 saat karıştırıldıktan sonra belirli bir basınç değerinde soğuk presleyip ardından 1000 °C’ de sinterlemişlerdir. Çalışmalarının

amacı, Sn içeriğinin, kütle halinde Ti-Nb-Sn/HA kompozitlerinin mikro yapısı, mekanik özellikleri ve biyolojik uyumluluk üzerindeki etkilerini araştırmaktır. Kütle halindeki Ti-35Nb-2.5Sn / 15HA kompozitleri çok ince taneli yapıya sahip olduğu için hücre ile yapışma miktarı diğer Sn oranlarına göre daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu alaşımın elastik modülünü 22 GPa olarak hesaplamışlardır. Yığın haldeki biyokompozitlerde Sn oranının artması ile biyoyuymuluğun azaldığını belirtmişlerdir.

Sandro Griza ve arkadaşları (2014); “ Sıcak haddelenmiş TiNbSn alaşımının mikroyapısı ve mekanik özellikleri” isimli makalede TiNbSn alaşımını Ti-35Nb-xNb (x=0, 2.5, 5, 7.5) kütle oranlarında karıştırmışlardır. Elde edilen alaşımdan ark ergitme yöntemi ile argon gazlı ortamda 140 gr külçeler halinde üretmişlerdir. Üretilen külçeler 800 °C 15 dakika bekletildikten sonra 25 °C'daki suyun içerisine atarak ısıtma işlemi uygulamışlardır. Artan Sn oranı ile α'' fazının azaldığını ve Sn oranının martensitik dönüşüm sıcaklığını önemli oranda etkilediği sonucuna ulaşmışlardır. Sn oranının artması ile alaşımın dayanımının azaldığını belirtmişlerdir. % 2.5 Sn içeren alaşımda daha yüksek mukavemet oranı, elastik modül oranı, gerinim sertleştirme katsayısı ve süneklik olduğunu belirtmişlerdir.

Paulo E.L. Moraes ve arkadaşları (2014); “Ti-Nb-Sn alaşımlarının mikroyapı, mekanik özellikler ve korozyon davranışlarına Sn etkisi” isimli makalede numuneleri Ti-30Nb-xSn (x=0, 2, 4, 6, 8, 10 kütle oranlarında) alaşımlarından ark ocağında argon gazlı ortamda üretmişlerdir. Üretilen külçe şeklindeki numunelerin ağırlığı 30-50 gr arasında ayarlamışlardır. Sn ilavesinin ω fazını azaltıp β fazını arttırdığını belirtmişlerdir. Sn içeriğinin TiNbSn alaşımının mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir. Vickers sertlik değeri ve elastik modülün minimum değerini kütlece % 6 Sn oranında hesaplamışlardır. Ayrıca en yüksek korozyon direncinde ağırlıkça % 6 Sn oranında olduğunu belirtmişlerdir.

Kenta Takahashi ve arkadaşları (2015); “Düşük Young Modüllü Ti-Nb-Sn Alaşımli İmplantların Biyomekanik Olarak İncelenmesi” isimli makalede saf Ti ve TiNbSn alaşımından elde edilen malzemelerden in vitro ve in vivo testler için diskler (ϕ 8.0 mm) ve silindirik implantlar (ϕ 1.0 \times 2.0 mm) hazırlamışlardır. Hazırlanan numuneler süfaktan ile yıkandıktan sonra süper saf su ile 60 dakika ultrasonik temizleyiciyle yıkamışlardır. İn vitro deney için fare kemik iliği stromal ST-2 (ST-2) hücreleri RIKEN hücre bankasından elde etmişlerdir. İn vivo deney için 280-300 g

ağırlığındaki on haftalık erkek Sprague-Dawley (SD) cinsi rat kullanmışlardır. Deneyle sonucunda ortopedik alanda kullanılan saf Ti ile TiNbSn alaşımı kıyaslandığında, Ti-Nb-Sn implantların saf Ti ile benzer biyolojik potansiyele sahip olduğunu ve mükemmel osseointegrasyona sahip olduklarını belirtmişlerdir.

Thiago Figueirido Azevedo ve arkadaşları (2015); “Sıcak haddelenmiş Ti-35Nb-2.5Sn alaşımının yorulma ve korozyon direnci” isimli makalede Ti-35Nb-2.5Sn alaşımını ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Alaşımın yorulma sınırını 2 milyon devirde 225 MPa olarak belirtmişlerdir. Alaşımın korozi ortamdaki testler sırasında düşük devirlerde düşük yorulma direncine sahip olduğunu ve bundan dolayı yüksek gerilme durumunda korozyonun kırma mekanizmasının bu malzeme içinde geçerli olduğunu belirtmişlerdir.

Hidetatsu Tanaka ve arkadaşları (2016); “Anodik Oksidasyon ve Sıcak Su ile işlem gören Düşük Young Modüllü Ti-Nb-Sn Alaşımının Biyouyumluluğu ve Apatit Oluşumu” isimli makalede yüksek saflıktaki Ti, Nb ve Sn tozları ile Ar atmosferinde yüksek frekans indüksiyonu ile Ti-25Nb-11Sn (ağırlıkça%) alaşım külçelerini hazırlamışlardır. Bu külçelerden in vivo testler için 32 mm uzunluğunda 4.5 mm çapında çubuk numuneler hazırlamışlardır. Hazırladıkları numunelerin bir kısmının yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla anodik oksidasyon ve sıcak su işlemine maruz bırakmışlardır. Hayvan deneyleri için 3-3.5 kg ağırlığında yetişkin beyaz tavşanlar kullanmışlardır. İn vivo deneyler sonucunda, anodik oksidasyon ve sıcak su işlemine maruz bıraktıkları numunelerin işlem görmemiş numunelere kıyasla distal femurda kemik oluşumunun daha hızlı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca işlem görmüş numunelerde apatit oluşumunun ve kemiğe yapışma özelliklerinin daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.

Camilo A. F. Salvador ve arkadaşları (2016); “Ti-30Nb-4Sn alaşımında yaşlanma sonrası ortorombik martensit oluşumu” isimli makalede Ti-30Nb-4Sn alaşımını argon gazlı ortamda ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Üretilen numunelere 800 °C’ de 30 dakika ve 400 °C’ de 0.5, 8 ve 24 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığında suya atarak ısıl işlem uygulamışlardır. Sonuç olarak numuneler 400 °C’ de ne kadar uzun tutulursa α ortorombik fazın β fazına kristalografik açıdan o kadar fazla benzediğini belirtmişlerdir. Bir α faz çökeltisinin ancak 24 saatlik bir ısıl işlemle sonra belirlenebildiğini belirtmişlerdir.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. TiNbSn Alaşımının Farklı Gözenek Oranlarında Üretilme Gerekeşi

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da yapay malzemelerdir. Vücut koşulları içinde korozyona dayanıklı, biyouyumlu, dokularda alerjik reaksiyon oluşturmaması, vücut ağırlığı göz önüne alındığında fiziksel olarak basma ve çekme dayanımlarının vücut tarafından iletilen yükleri taşıyacak düzeyde bulunması gibi özellikler biyomalzemeler için aranan başlıca özelliklerdir. Bu özelliklere sahip malzemelerin üretilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır (Chung ve vd. 2004). Son yıllarda, farklı alaşım türleri toz metalurjisi yöntemleri ile implant malzeme olarak kullanılmak için yaygın olarak üretilmektedir. Toz metalurjisi ile üretilen bu alaşımların mekanik özelliklerinin üretim sırasında ayarlanabilir olmasından dolayı doku implant arasındaki uyumsuzluklar da giderilebilmektedir (Xiong ve vd. 2008). Ti alaşımları gözenekli yapıya sahip oldukları için doku implant uyumunda büyük öneme sahiptir. Son 20 yıldır NiTi ve Ti6Al4V alaşımları biyomedikal uygulamalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır (Zhu ve vd. 2004, Xiong ve vd. 2010). Ancak, vanadyumun toksitliği, nikelin alerjik durum göstermesi ve alüminyumun zihinsel bozukluğa yol açmasından dolayı Ti esaslı alaşımlarda bu olumsuzlukları önlemek için birçok çalışma yapılmaktadır. Son yıllarda keşfedilen Titanyum Niyobyum Kalay (TiNbSn) alaşımı yüksek mekanik dayanımı, eşsiz yorulma davranışı, üstün biyouyumluluğu ve yüksek biyokorozyon direnci ile metalik ortopedik implantların geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır (Wang ve vd. 2009, Miura ve vd. 2011). İmplant olarak üretilen malzemelerde aranan özelliklerden bir tanesi de vücudun neresinde kullanılrsa kullanılсын yumuşak veya sert doku ile uyumlu bir mekanik ilişki kurabilmesidir (Yakıncı 2013). Sert doku implantı olarak kullanılacak malzemenin basma dayanımı ve elastik modülü kemikle uyumlu olmalıdır. Kemikten çok sert malzeme kemikle birleştirildiğinde kemiğin aşınmasına neden olurken, kemikten daha yumuşak malzeme kullanıldığında ise işlevini uygun olarak yerine getirememektedir (Chung ve vd. 2004). İmplant malzemenin sertliği kullanılan alaşımın cinsine göre değişmekle birlikte alaşımın gözenekli olarak üretilmesi ile de kontrol edilebilmektedir. Ayrıca implant olarak kullanılacak malzeme gözenekli olarak üretilmesi durumunda vücut içerisinde

besin ve doku taşınmasına da imkân sağlayacaktır. TiNbSn alaşımın hafifliği, süperelastikliği ve ayarlanabilir mekaniksel özellikleri kemik ve implant arasındaki sertlik uyumsuzluğunu azaltır. TiNbSn alaşımındaki Sn oranının uygun değerlere ayarlanmasıyla istenilen yumuşaklığa sahip implant numunesi elde edilebilmektedir (Griza ve vd. 2014, Zheng ve vd. 2006). Bu çalışmada Ti, Nb ve Sn tozlarının üstün biyouyumluluk özellikleri göz önüne alındığında T/M ile hem biyouyumluluk hem de mekanik açıdan iyi bir implant malzemenin üretilebileceğini düşünüldü. T/M yöntemlerinden geleneksel sinterleme ile farklı gözenek oranlarına sahip numuneler üretilmesi ve gözenek oranının biyouyumluluk üzerine etkisinin incelenmesi hedeflendi.

5.2. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılacak alaşım için, belirli oranlarda karıştırılan tozlar farklı basınç değerlerinde preslendi. Preslenen yaş numunelere argon gazlı ortamda farklı sıcaklık ve sürelerde sinterleme işlemi uygulandı. Üretilen numunelerin implant malzemesi olarak kullanılabilirliğini saptamak için gözenek oranı, mekanik özellikleri, mikroyapısı ve faz özellikleri incelendi. Üretilen biyomalzemelerin üretim parametreleri ve biyouyumluluğu araştırılacak olan numuneler Çizelge 5.1’de ve kullanılan tozların özellikleri de Çizelge 5.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1. Bu çalışmada sentezlenen numunelerin üretim parametreleri

Atomik Kompozisyon	Toz Presleme Basıncı	Sinterleme Sıcaklığı	Sinterleme Süresi	Biyouyumluluk Çalışması
Ti-16Nb-4Sn	100 MPa	1100 °C	2 saat	-----
Ti-16Nb-4Sn	100 MPa	1200 °C	2 saat	-----
Ti-16Nb-4Sn	100 MPa	1300 °C	2 saat	-----
Ti-16Nb-4Sn	100 MPa	1300 °C	3 saat	-----
Ti-16Nb-4Sn	100 MPa	1300 °C	4 saat	-----
Ti-16Nb-4Sn	100 MPa	1400 °C	2 saat	-----
Ti-16Nb-4Sn	300 MPa	1200 °C	2 saat	-----
Ti-16Nb-4Sn	300 MPa	1400 °C	2 saat	45 gün in vivo
Ti-16Nb-4Sn/NH ₄ HCO ₃	300 MPa	1100 °C	2 saat	-----
Ti-16Nb-4Sn/NH ₄ HCO ₃	300 MPa	1200 °C	2 saat	45 gün in vivo
Ti-16Nb-4Sn/NH ₄ HCO ₃	300 MPa	1400 °C	2 saat	45 gün in vivo

Üretilecek numuneler için iki farklı toz karıştırma işlemi uygulandı. İlk aşamada az gözenekli numune elde etmek amacıyla yüksek saflıktaki Ti, Nb ve Sn tozları Ti-16Nb-4Sn atomik oranlarında karıştırıldı. İkinci aşamada çok gözenekli numuneler elde etmek amacıyla daha önceden karıştırılan Ti-16Nb-4Sn alaşımına kütlece % 30 oranında amonyum bikarbonat (NH₄HCO₃) eklenerek tekrar karıştırma işlemi yapıldı.

Çizelge 5.2. Ti, Nb ve Sn tozlarının özellikleri

Malzeme özellikleri	Titanyum (Ti)	Niobyum (Nb)	Kalay (Sn)
Ağırlıkça saflık derecesi (%)	99.5	99.8	99.9
Toz boyutu (μm)	-44	-5	-44
Ergime sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	1668	2469	231.93
Özgül ağırlığı (gr/cm^3)	4.507	8.4	7.31
Atom Kütleli (gr/mol)	47.9	92.9	118.71
Kaynama sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	3287	4744	2602
Atom numarası	22	41	50
Atom çapı	2 A°	2.08 A°	1.45 A°
Kristal yapıları	Hegzagonal, (882 $^{\circ}\text{C}$ üzeri BCC)	Hacim merkezli kübik (BCC)	Tetragonal
Elektronegatifliği	1.54	1.6	1.96
Periyod ve grup	4/4B	5/5B	5/4A
Valans elektron potansiyeli	95.2 eV	104 eV	83.5
Isıl iletkenlik	0.219 W/cm K	0.537 W/cm K	0.66 W/cm K
Vickers sertlik	970 MN m^{-2}	1320 MN m^{-2}	--
Elastik Modülü	116 GPa	105 GPa	--
Valans elektronları	3d ² 4s ²	4d ⁴ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ² 5p ²

Üretimde kullanılan tozlar Alfa Aesar (Almanya) firmasına ait olup yurt içi alım ile temin edildi. Tozlar hassas bir terazi (Scaltec marka olup 0,0001 gr duyarlı) ile tartıldıktan sonra homojen bir karışım elde edebilmek için tasarlanıp imal edilen özel bir karıştırıcı içerisinde % 40 doluluk oranı ile 24 devir/dakika hızında 12 saat süreyle torna tezgahında karıştırıldı. Şekil 5.1.a'da toz karıştırıcı ve basma kalıbı görülmektedir. Karıştırılan tozlar özel olarak imal edilen kalıp vasıtasıyla 100 ve 300 MPa'lık iki farklı basınç işlemi uygulanarak UTEST (Şekil 5.1.b) marka basma deney cihazında 0,2

mm/dakika ilerleme hızı ile soğuk olarak preslendi ve tekrar kalıptan çıkartıldı. Preslenme işlemi sonrası elde edilen numunelerin çapları 10 mm ve boyu yaklaşık 15 mm olarak ayarlandı.



(a)

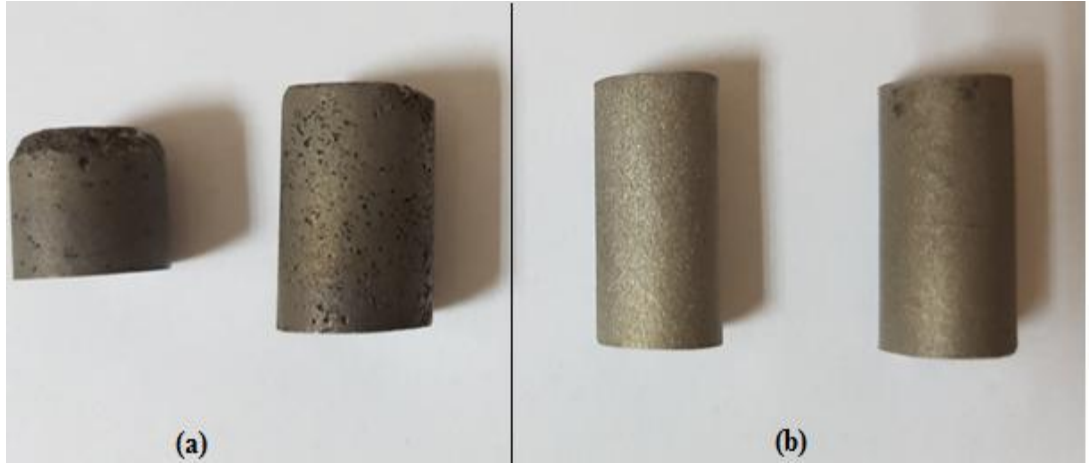
(b)

Şekil 5.1. (a) Toz karıştırma aparatı ve basma kalıbı, (b) Toz presleme cihazı

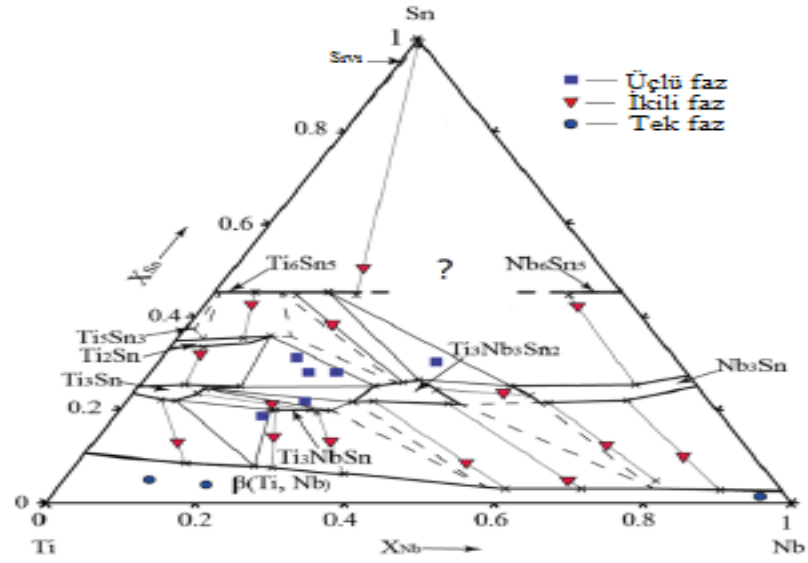
Az gözenekli numuneler 100 ve 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra yüksek sıcaklık fırınında farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde sinterleme işlemi uygulandı. Çok gözenekli numune elde etmek için ise NH_4HCO_3 ile karıştırılan Ti-16Nb-4Sn alaşımı 300 MPa basınçta soğuk preslendikten sonra elde edilen numunelere iki farklı sinterleme işlemi uygulandı. İlk aşamada numunedeki NH_4HCO_3 'ün uçup yerini gözenekli yapıya bırakması için 180 °C'de 2 saat süreyle etüv fırında ön sinterleme işlemi uygulandı (Şekil 5.2.a). Daha sonra amonyum bikarbonatı uçmuş çok gözenekli ham numuneler etüv fırından alınarak yüksek sıcaklık sinterleme fırınında sinterlendi (Şekil 5.2.b). Sinterlenen az gözenekli ve çok gözenekli numunelerin makro fotoğrafları şekil 5.3'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 5.4' de üretimde kullanılan alaşımın üçlü denge diyagramı verilmiştir.



(a) (b)
Şekil 5.2. (a) Etüv fırın ve (b) argon gaz bağlantılı sinterleme fırını görüntüleri



(a) (b)
Şekil 5.3. Sinterlenmiş (a) çok gözenekli ve (b) az gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin makro görüntüleri



Şekil 5.4. Ti, Nb ve Sn üçlü faz diyagramı (Wang ve vd. 2016)

Preslenen az gözenekli ve çok gözenekli numunelere Şekil 5.5’de gösterilen sinterleme fırınında argon gazı atmosferinde sinterleme işlemi uygulandı. Numuneler dört gruba ayrıldı.

1. Birinci gruptaki az gözenekli numuneler, sentezleme üzerinde sinterleme sıcaklığının etkisini ölçmek için 100 MPa basınçta soğuk preslendikten sonra 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C sıcaklıklarında 2 saat süreyle sinterleme işlemi yapıldı.
2. İkinci gruptaki az gözenekli numuneler, sentezleme üzerinde sinterleme süresinin etkisini ölçmek amacıyla 100 MPa basınçta soğuk presledikten sonra 1300 °C’de 2, 3 ve 4 saat süreyle sinterleme işlemi yapıldı.
3. Üçüncü gruptaki az gözenekli numuneler, soğuk presleme basıncının etkisini ölçmek için 300 MPa basınçta preslendikten sonra 1200 °C ve 1400 °C sıcaklıklarda sinterleme işlemi yapıldı.
4. Dördüncü gruptaki çok gözenekli numuneler, gözenek oranının mekanik özellikler ve biyouyumluluk üzerinde etkisini ölçebilmek için daha öncede belirtildiği gibi Ti-16Nb-4Sn/NH₄HCO₃ alaşımı 300 MPa basınçta soğuk preslendikten sonra etüv fırında 180 °C 2 saat süreyle ön sinterleme işleminin ardından 1100 °C, 1200 °C ve 1400 °C’ de 2 saat süreyle sinterleme işlemi yapıldı.

Yukarıdaki protokole göre üretilen numunelerin mikro yapıları optik mikroskopi, SEM-EDX, XRD ve mekanik özellikleri basma testleri ile belirlendi.

5.3. Toz Karışımlarının Yüzdelik Oranlarının Hesaplanması

Bu çalışmada toz metalurjisi ile numune üretiminin ilk basamağı olan toz karıştırma işleminde, kütle oranlarında verilen değerlerin atomik oranlara çevirmek amacıyla Denklem 5.1 kullanıldı.

$$\begin{aligned} X_{Ti} &= \frac{m_{Ti}N}{A_{Ti}} & \%X_{Ti} &= \frac{X}{X+Y+Z} \times 100 \\ Y_{Nb} &= \frac{m_{Nb}N}{A_{Nb}} & \%Y_{Nb} &= \frac{Y}{X+Y+Z} \times 100 \\ Z_{Sn} &= \frac{m_{Sn}N}{A_{Sn}} & \%Z_{Sn} &= \frac{Z}{X+Y+Z} \times 100 \end{aligned} \quad (5.1)$$

X_{Ti} = Ti elementinin miktarı

Y_{Nb} = Nb elementinin miktarı

Z_{Sn} = Sn elementinin miktarı

m = Kütle miktarı (gr)

N = Avagadro sayısı ($6.02 \cdot 10^{23}$)

A_{Ti} = Ti elementinin atom ağırlığı

A_{Nb} = Nb elementinin atom ağırlığı

A_{Sn} = Sn elementinin atom ağırlığı

5.4. Gözenek Oranlarının Belirlenmesi

Her biri farklı gözenek (porozite) oranına (ϵ) sahip olan numunelerin, sinterleme sonrası sahip oldukları yoğunluklarını hesaplamak için kütle ve hacim ilişkisi kullanıldı. Daha sonra üretilen numunelerin teorik yoğunluk değerleri (ρ_0) ve gözenekli numunelerin ölçülen yoğunluk değerlerini (ρ) hesaplamak için aşağıdaki yoğunluk formülleri kullanıldı. Ardından, üretilen her numunenin % gözeneklilik miktarı matematiksel olarak hesaplandı (Kaya 2008).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{ve} \quad \rho_0 = \frac{m_{Ti} + m_{Nb} + m_{Sn}}{V_{Ti} + V_{Nb} + V_{Sn}}$$

m = kütle (gr)

v = Hacim (cm^3)

ρ = özkütle (gr/cm^3)

$$\varepsilon = (1 - \frac{\rho}{\rho_0}) \times 100$$

ε = Gözeneklilik miktarı (%)

ρ = Ölçülen yoğunluk (gr/ cm³)

ρ_0 = Teorik yoğunluk (gr/ cm³)

Bu çalışmada kullanılan tüm numunelerin gözenek oranlarını hesaplamak için üretilen her farklı gruptaki numuneden 2-3 tane kullanıldı ve gözenek oranlarının ortalamaları alınarak Çizelge 5.3 oluşturuldu.

Çizelge 5.3. Üretilen numunelerin gözenek oranları

Numune Adı ve Atomik Kompozisyonu	Toz Presleme Basıncı	Sinterleme Sıcaklığı	Sinterleme Süresi	Gözenek Oranı
Ti-16Nb-4Sn	100 MPa	1100 °C	2 saat	% 22.62
Ti-16Nb-4Sn	100 MPa	1200 °C	2 saat	% 19.80
Ti-16Nb-4Sn	100 MPa	1300 °C	2 saat	% 12.47
Ti-16Nb-4Sn	100 MPa	1300 °C	3 saat	% 7.25
Ti-16Nb-4Sn	100 MPa	1300 °C	4 saat	% 6.82
Ti-16Nb-4Sn	100 MPa	1400 °C	2 saat	% 6.72
Ti-16Nb-4Sn	300 MPa	1200 °C	2 saat	% 13.62
Ti-16Nb-4Sn	300 MPa	1400 °C	2 saat	% 5.92
Ti-16Nb-4Sn/NH ₄ HCO ₃	300 MPa	1100 °C	2 saat	% 62.5
Ti-16Nb-4Sn/NH ₄ HCO ₃	300 MPa	1200 °C	2 saat	% 56.32
Ti-16Nb-4Sn/NH ₄ HCO ₃	300 MPa	1400 °C	2 saat	%55.05

5.5 Optik Mikroskobu Görüntü Analizleri

Geleneksel sinterleme metodu ile elde edilen az gözenekli ve çok gözenekli numunelerin mikro yapılarını incelemek için sırası ile 320, 500, 800, 1000 ve 1200 mesh'lik zımparalar ile aşındırıldı. Daha sonra 3 µm ve 1 µm boyutundaki elmas

süspansiyon kullanılarak çuha ile parlatıldı (Şekil 5.5.a). Parlatılan numunelerin içyapılarını daha belirgin hale getirmek ve fazları tayin edebilmek amacıyla Kroll çözeltisinden (3 mL HF, 6 mL HNO₃ ve 91 mL H₂O) oluşan homojen bir karışım ile yaklaşık 6 saniye süreyle dağlandı (Griza 2014, Oliveira 2012). Dağlama sonrasında kurutulan numunelerin optik mikroskop analizleri yapıldı. Optik mikroskop görüntü analizleri için Leica DM 750M marka cihaz kullanıldı (Şekil 5.5.b).



Şekil 5.5. Parlatma cihazı ve optik mikroskobu görüntüleri

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

Üretilen numunelerin yapılarında oluşan fazları tespit etmek ve mikro yapılarını incelemek amacıyla Şekil 5.6’da gösterilen Evo-40Vp model SEM elektron mikroskobu ile birlikte Röntec marka EDX cihazı kullanıldı.



Şekil 5.6. SEM-EDX cihazı görüntüsü

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

Sinterleme sonrası elde edilen numunelerin fazlarını tespit edebilmek amacıyla X-ışını kütle difraksiyon ölçümleri yapıldı. Bu ölçüm İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapıldı. X-ışını kırınımı çalışmalarında Rigakö Rad-B D-Max 2000 XRD cihazı kullanıldı (Şekil 5.7). X-ışını olarak kullanılan Cu K α ışının dalga boyu 1,54046 Å ve tarama hızı 6°/dakika olacak şekilde ayarlandı.



Şekil 5.7. X-ışını kırınım ölçümü için kullanılan XRD cihazı

5.8. Basma Dayanımı Ölçümleri

Biyomalzeme amacıyla farklı presleme basıncı, farklı sinterleme sıcaklığı ve sürelerinde üretilen numunelerin basma dayanımlarını ve elastik modüllerini, kemik ve ortopedik alanda implant malzeme olarak kullanılan alaşımlar ile kıyaslamak amacıyla basma testi yapıldı. Basma testi için Adıyaman Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan bilgisayar destekli çekme-basma makinesi kullanıldı. Basma testi 0,1 mm/dakika olarak seçildi. Basma deneyi numune boyutları TS 6936 EN 24506 standardına göre ve oda sıcaklığında hazırlandı. Basma yapılan bir numunenin basma anındaki ve sonrasındaki görüntüsü Şekil 5.8'de gösterilmektedir.



Şekil 5.8. Ti-16Nb-4Sn alaşımdan üretilen bir numunenin basma deneyi sırasında ve sonrasında görüntüsü

5.9. Cerrahi Süreç

5.9.1. Etik kurul raporu

Bu çalışmada 18 adet Sprak Dawley cinsi rat deney hayvanı kullanabilmek amacıyla etik kurul raporu hazırlandı. Fırat Üniversitesi Deney Hayvanları Araştırma Merkezi (FÜDAM), Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu Başkanlığınca etik kurul raporu (Toplantı Tarihi: 19/12/2016, Toplantı Sayısı 2016/22, Karar No: 221, Protokol No: 2016/138) kabul edildi. Etik kurul rapor örneği tezin sonunda ekte sunulmuştur.

5.9.2. Cerrahi metot

Deney hayvanı olarak 250-300 gr ağırlığında 6 aylık 18 adet Sprak Dawley cinsi dişi rat seçildi. Deney hayvanları rastgele olarak üç gruba ayrıldı. Birinci grupta 300 MPa değerinde preslenen ve 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn/NH₄HCO₃ çok gözenekli alaşımdan 30 mg ağırlığında 6 adet numune kullanıldı (**A grubu**). İkinci grupta 300 MPa değerinde preslenen ve 1200 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn/NH₄HCO₃ çok gözenekli alaşımdan 30 mg ağırlığında 6 adet numune kullanıldı (**B grubu**). Üçüncü grupta 300 MPa değerinde preslenen ve 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenerek üretilen Ti-16Nb-4Sn az gözenekli alaşımında 30 mg ağırlığında 6 adet numune kullanıldı (**C grubu**).

5.9.3. Cerrahi yöntem

Cerrahi işlem sürecinde tüm gruplar ayrı ayrı anestezi edilerek uyutuldu. Operasyon için tüm hazırlıklar yapıldıktan sonra, deney hayvanı operasyon masası üzerinde uygun bir pozisyonda ve sağ bacak alta gelecek şekilde sırt üstü yatırıldı. Anestezi, 1.5 ml/10 kg dozunda Rompun'un (Bayer, Xylazine hydrochloride 23.32 mg/ml) intramusküler enjeksiyonundan yaklaşık 5 dakika sonra, 15 mg/kg dozunda İntramusküler Ketalar (Parke- Davis, Ketamin hydrochlorur 50 mg/ml) enjeksiyonu ile gerçekleştirildi. Çalışmada, üretilen numunelerden kesilerek elde edilen yaklaşık 2 mm ebatlarında implantlar tibianın proksimal metafizine yerleştirildi. Operasyonlar sırasında asepsi ve antisepsi kurallarına dikkatli bir şekilde uyuldu. İmplantları uygulamak için, arka sol bacağın tibiası seçildi. Deri ensizyonu, tuberositas tibia düzeyinden crista tibialis'in distal sınırına kadar sürdürüldü. Deri ve subkutan doku ekarte edildikten sonra periost 1-2 cm uzunluğunda bir ensizyon yapılarak kaldırıldı. Periost bir elevatör yardımıyla kaldırıldıktan sonra kemik korteksi 2.7 mm Steinman pin yardımıyla delindi. Kemikte açılan delikler implantların gireceği şekilde yerleştirildi. implantlar yerleştirildikten sonra operasyon yarası, kaslar ve derinin altı bağ dokusu 2/0 numara krome katgüt, deri ise 1 numara ipek iplik kullanılarak kapatıldı. Şekil 5.9'da implant malzemenin defekte yerleştirilme aşamaları gösterilmektedir.

5.9.4. Operasyon sonrası yapılan uygulamalar

Üretilen implant malzemelerin deney hayvanlarına yerleştirme işleminin ardından ilaçlar ve ağrı kesiciler uygulanarak 45 gün boyunca deney hayvanları kontrol altında tutuldu. 45 günlük sürenin tamamlanmasının ardından deney hayvanları ötenazi edilerek implantların uygulandığı bölgeler cerrahi işlem ile titizlikle alındı. Alınan tibialardan greft uygulanan bölgeyi içinde bulunduracak şekilde bir kemik parçası çıkarılarak Adıyaman Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Hastanesi Histoloji laboratuvarına ışıklı optik mikroskobu ile incelenmek üzere Histopatolojik kontroller için gönderildi.

5.9.5. Histopatolojik inceleme

İmplant uygulanan kemik dokudan alınan numunelere ait histopatolojik incelemeler Adıyaman Üniversitesi Tıp Fakültesi Histoloji ve Embriyoloji A.D. laboratuvarında yapıldı. Sakrifiye edilen ratlardan alınan kemik örnekleri diseke edildikten sonra kimyasal tespit için %10'luk nötral formaldehitte 3 gün bekletildi. Dekalsifikasyon işlemi için %20'lik formik asit ve hidroklorik asit karışımından oluşan solüsyona alındı. Her 2 günde bir solüsyon yenilenirken, her gün dekalsifikasyon işleminin tamamlanıp tamamlandığı bir toplu iğne batırılarak kontrol edildi. Dekalsifiye olan kemik dokular, 12 saatlik yıkama periyodunun ardından dehidratasyon ve saydamlaştırma işlemleri yapılarak parafin bloklara gömüldü. Parafin bloklardan 5 µm kalınlığında alınan kesitler Hematoksilen-Eosin ve Masson-Goldner Trichrome boyaları ile boyandı. İncelemeye hazır hale gelen kesitler kamera ataçmanlı ışık mikroskobu (Carl Zeiss marka Axiocam ERc5) altında incelenerek ilgili gruplara ait farklı büyüklükte fotoğraflar çekildi. Daha sonra fotoğraflar üzerinde histopatolojik inceleme yapıldı. Bu değerlendirmede dokudaki perifer alanlarda yeni kemik doku yapımı, damarlanma oranında artış ya da azalma, kollajen lifler ve fibroblast hücrelerinin yoğun olarak bulunduğu bağ doku alanları ile kemik gövdeleri çevresindeki osteoblastik hücre aktivitesi değerlendirildi.



Şekil 5.9. İmplant malzemenin defekte yerleştirilme aşamaları

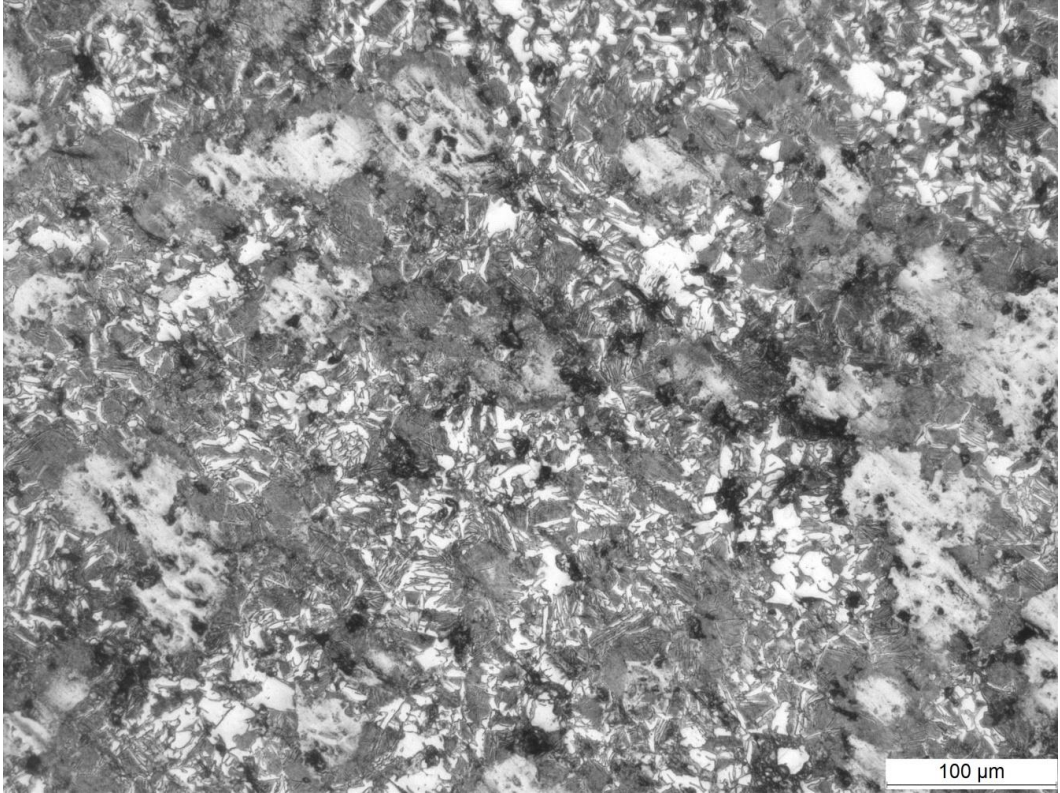
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Gözenek Oluşum Mekanizması ve Optik Görüntü Analizleri

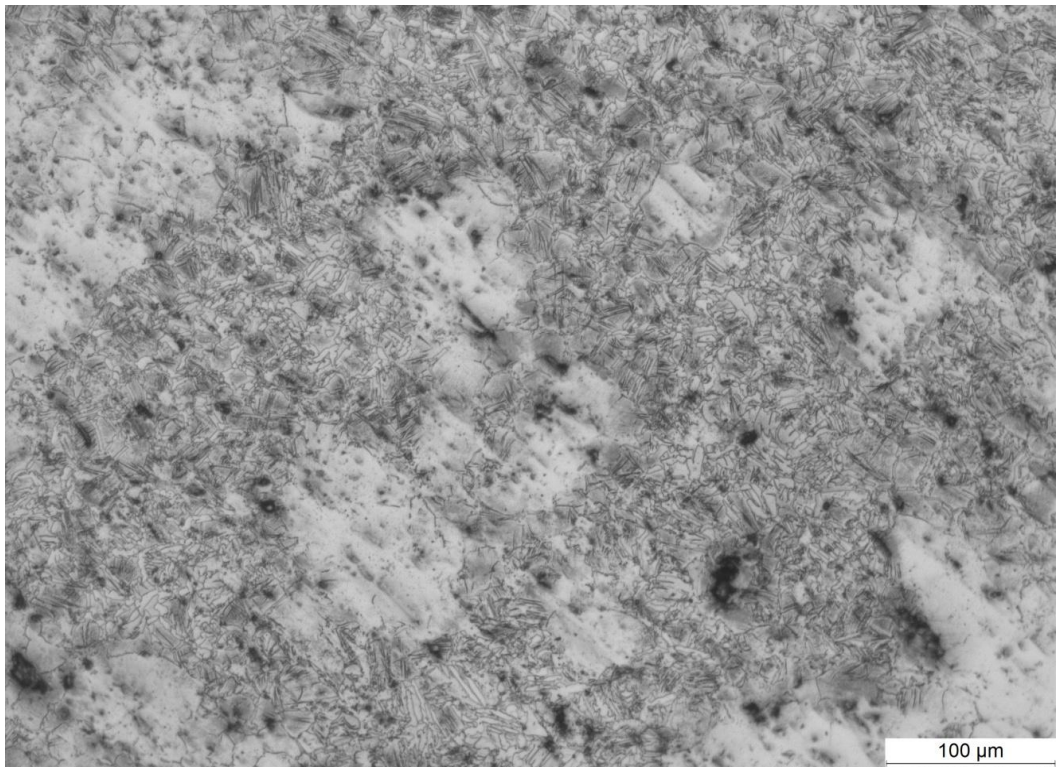
6.1.1. Az gözenekli numunelerde gözenek oluşumu ve optik görüntü analizi

6.1.1.1. Gözenek oluşumunda sinterleme sıcaklığının etkisi

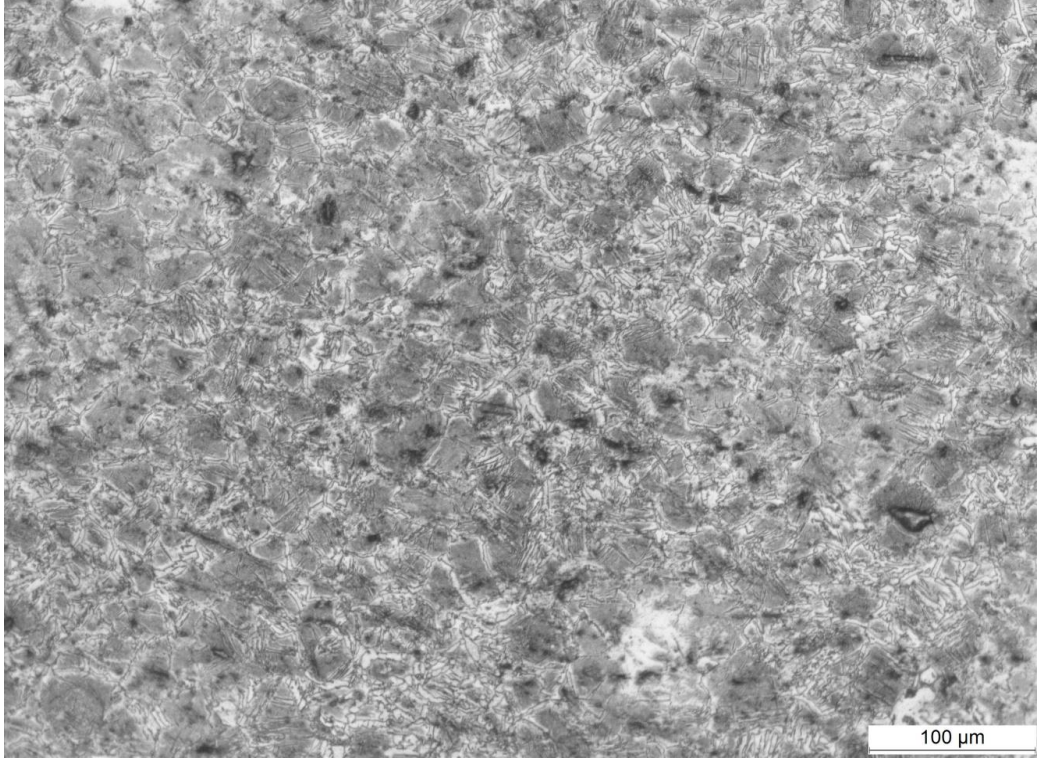
Şekil 6.1 (a, b, c, d)'de 100 MPa basınçla soğuk preslenen ve farklı sıcaklıklarda sentezlenen (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C) Ti-16Nb-4Sn alaşımının optik görüntüleri görülmektedir. Görüntülerdeki siyah noktalara benzeyen yapılar gözeneklerdir. Görüntülerde sinterleme sıcaklığının artması ile gözeneklerin kapandığı görüldü. Wang ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada sinterleme sıcaklığının artması ile gözenek oranının azaldığını belirtmişlerdir. Bizim çalışmamızda da farklı sıcaklıklarda 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C'de sentezlediğimiz numuneler için elde edilen gözenek oranları sırasıyla % 22.67, % 19.80, % 12.47 ve % 6.72 olarak hesaplandı. Yani sinterleme sıcaklığının artması ile numunelerde büzülme gerçekleşerek gözenekler azalmaktadır. Yüksek sıcaklıkta sinterleme durumunda parçacıkların birbirine etkileşimi ve difüzyonu daha kolay olduğundan parçacıklar birbirleri ile bağ yaparak büzülmeler gerçekleşmektedir. Rao ve vd. (2014) yaptıkları çalışmada sinterleme sıcaklığının artması ile yapının daha homojen görüldüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca yaptıkları çalışmada sinterleme sıcaklığının artması ile yapıdaki α ve β fazlarının da daha net görüldüğünü ve koyu yapıların α fazına, düz açık renkli bölgelerin ise β fazına ait olduğunu belirtmişlerdir. Bizim çalışmamızda da sinterleme sıcaklığının artmasıyla difüzyon olayının hızlanması sonucunda çok yoğun ortamdaki elementlerin az yoğun ortama geçmesiyle homojen yapının arttığı gözlemlendi. Özellikle 1400 °C sinterleme sıcaklığında yapının homojenliğinin artmasının yanı sıra iğnemsî martensitik çizgisel yapıların da oluştuğu görüldü. Sinterleme sıcaklığının artması ile tane sınırlarının da belirginleştiği görüldü.



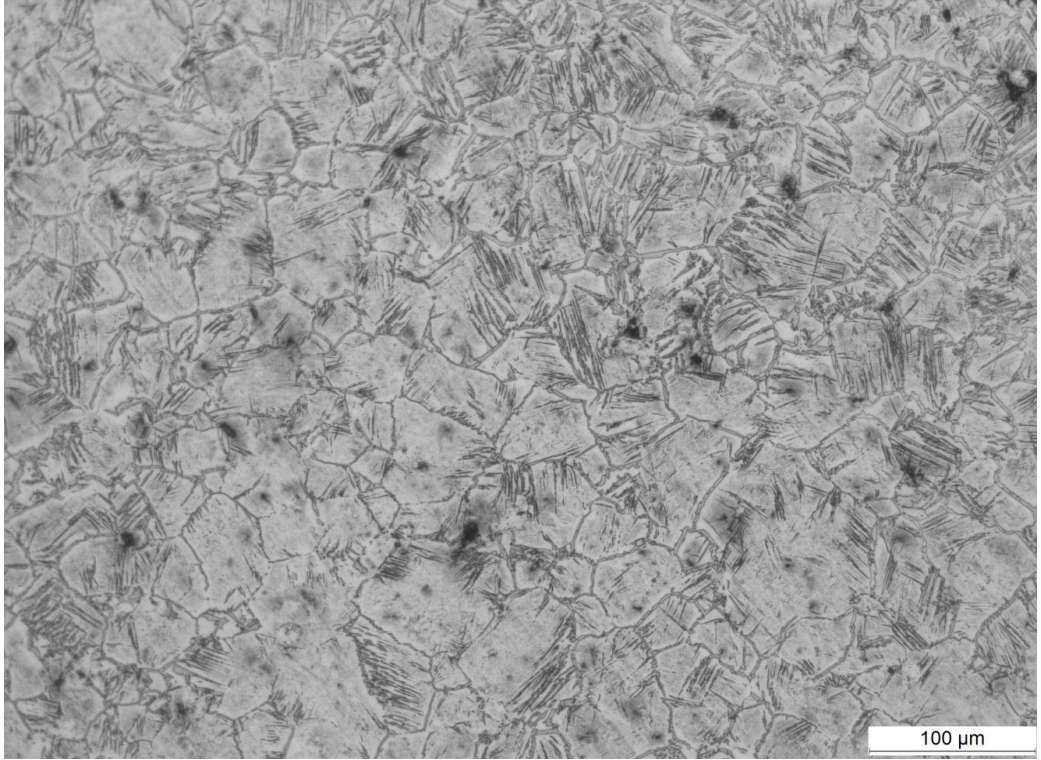
(a)



(b)



(c)

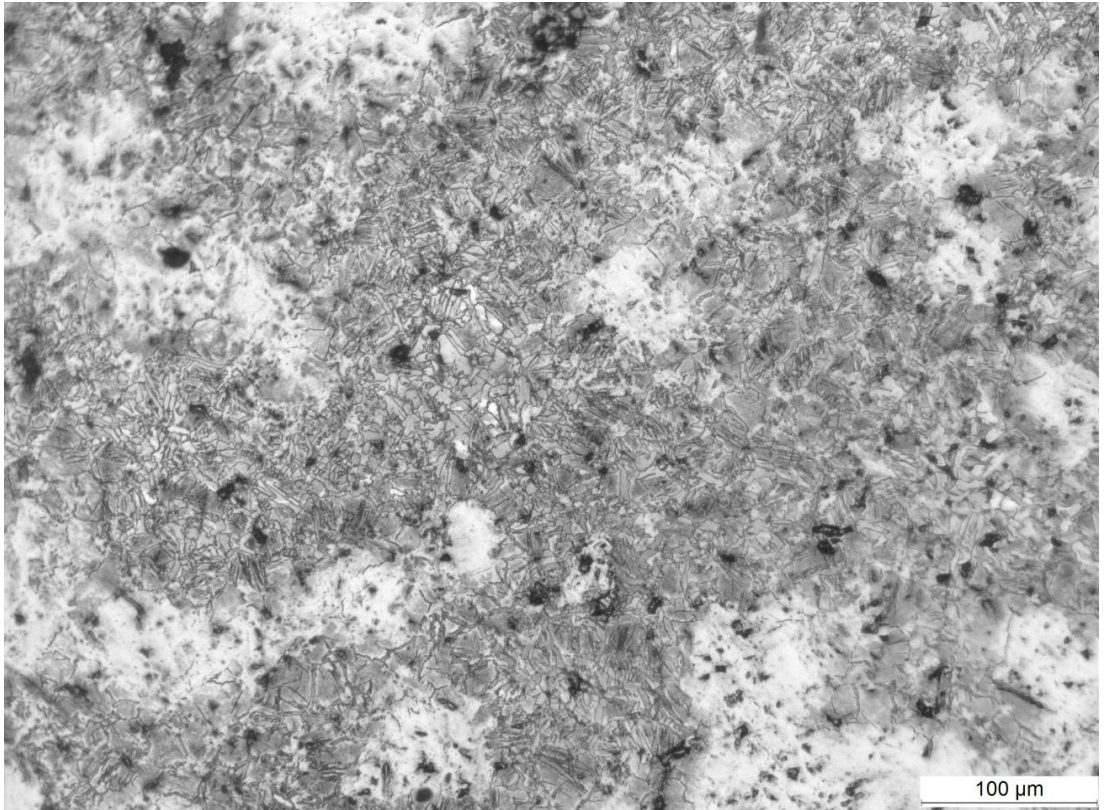


(d)

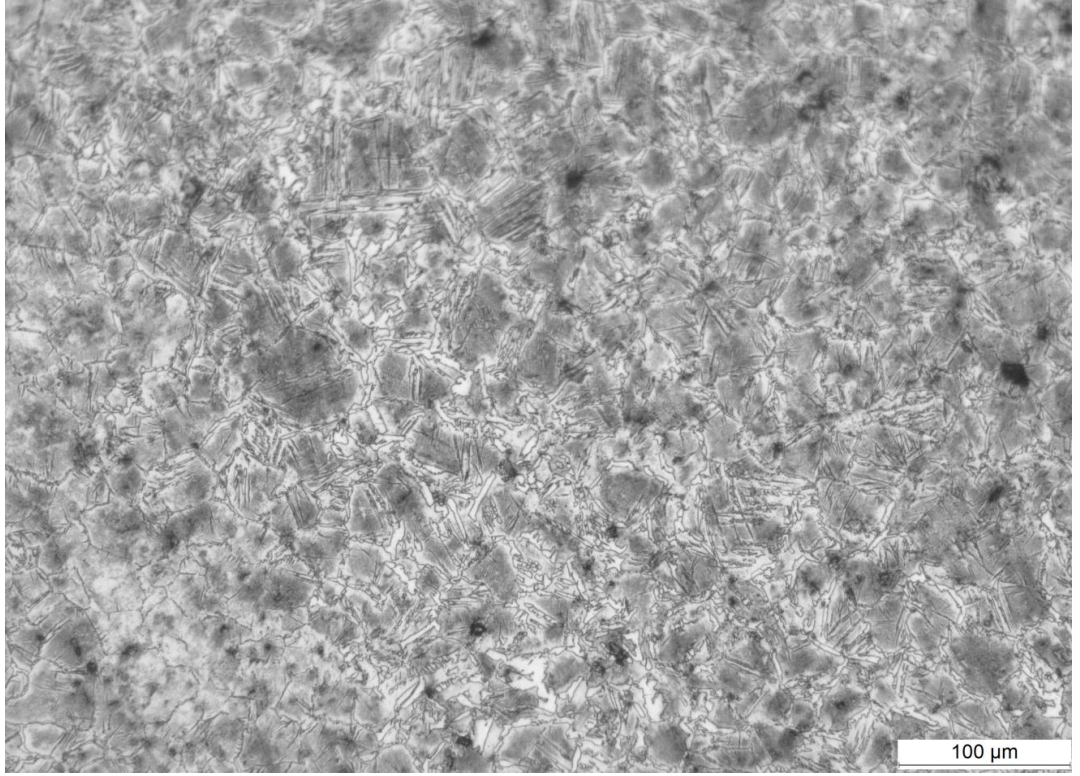
Şekil 6.1. 100 MPa basınçla briketlendikten sonra (a) 1100 °C, (b) 1200 °C , (c) 1300 °C ve (d) 1400 °C, sıcaklıklarında sinterlenen Ti-16Nb-4Sn numunelerine ait optik mikroskop görüntüleri

6.1.1.2. Gözenek oluşumunda sinterleme süresinin etkisi

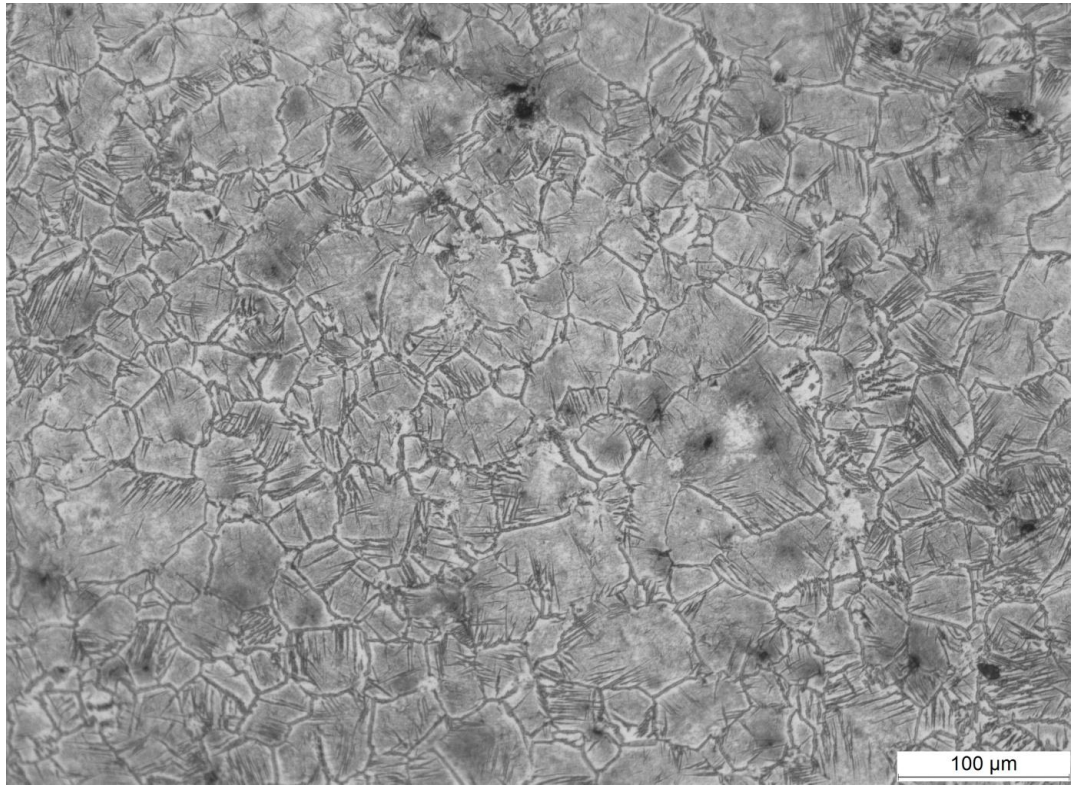
Şekil 6.2 (a, b, c)'de 100 MPa basınçla soğuk preslendikten sonra 1300 °C'de farklı sürelerde (2h, 3h, 4h) sinterleme işlemi ile sentezlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin optik görüntüleri görülmektedir. Yapıdaki gözeneklerin sinterleme süresinin artması ile azaldığı görüldü. Farklı sinterleme sürelerine maruz bırakılan numunelerin gözenek oranları sırasıyla % 12.47, % 7.25 ve % 6.82 olarak hesaplandı. Sinterleme süresinin artması ile parçacıkların birbiri ile etkileşiminin ve difüzyonunun daha kolay olmasından dolayı parçacıklar birbirleriyle bağ yaparak büzülmeler gerçekleşmektedir. Bu sebepten yüksek sıcaklıkta sinterleme işleminde süreyi uzun tutmanın gözenek oranını azalttığı görüldü. Sinterleme süresi ile gözenek oranı arasındaki bu ilişkiyi Zhao ve vd. (2015) yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir. Artan sinterleme sıcaklığında olduğu gibi sinterleme süresinin artması ile de difüzyon olayının hızlanarak çok yoğun ortamdaki elementlerin az yoğun ortama geçmesiyle homojen yapının oluştuğu görüldü. Ayrıca sinterleme süresinin artması ile yapıdaki tane sınırlarının belirginleştiği ve martensitik çizgilerin oluştuğu görüldü.



(a)



(b)

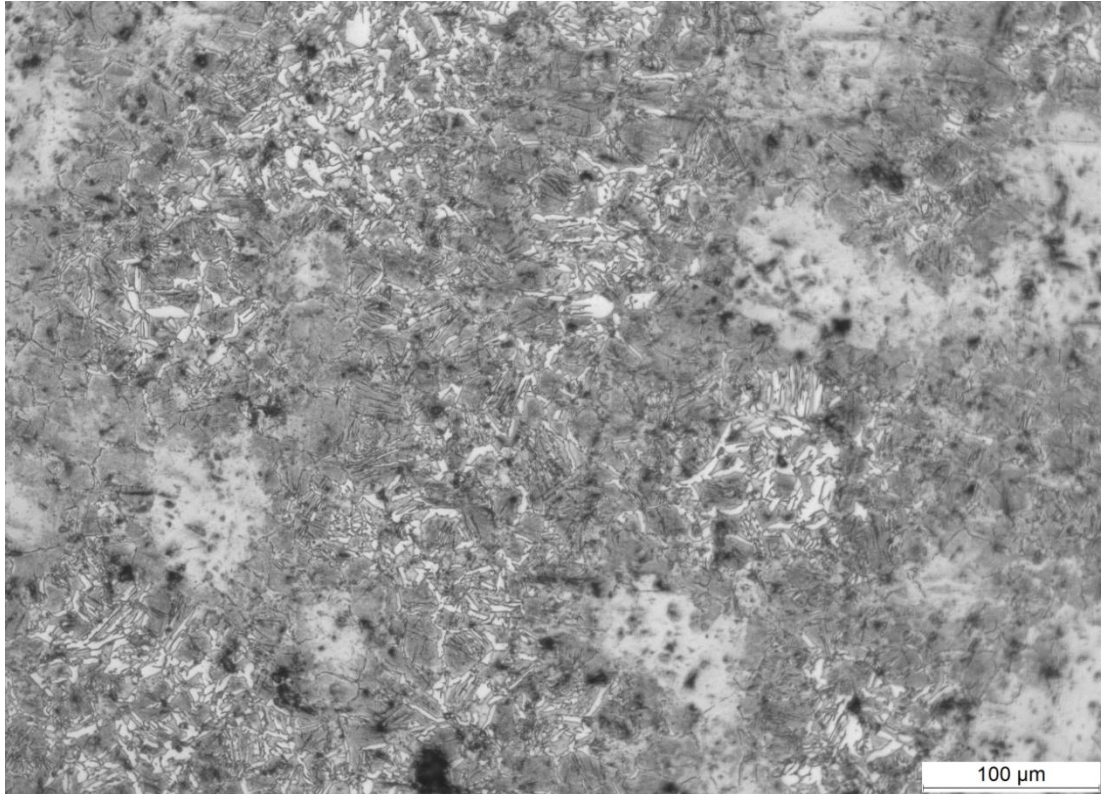


(c)

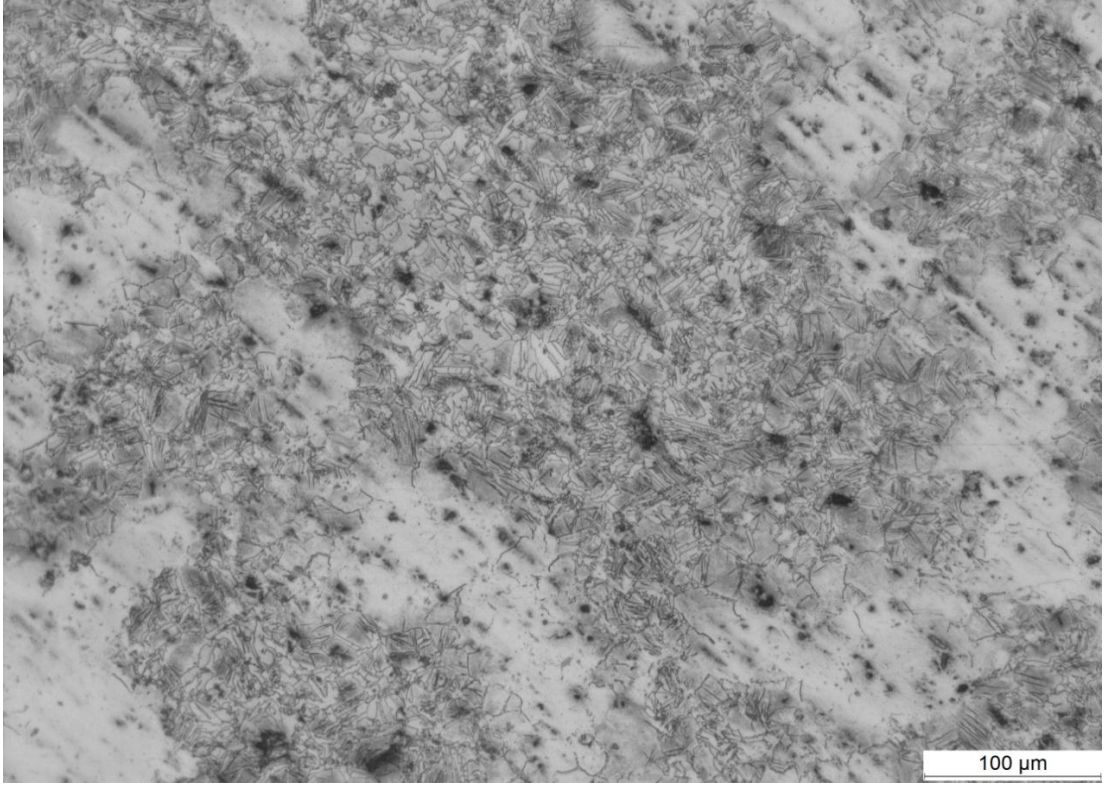
Şekil 6.2. 100 MPa basınçla briketlendikten sonra 1300 °C sıcaklıkta (a) 2 saat, (b) 3 saat ve (c) 4 saat sinterlenen Ti-16Nb-4Sn numunelerine ait optik mikroskop görüntüleri

6.1.1.3. Gözenek oluşumunda soğuk presleme basıncının etkisi

Şekil 6.3 (a, b)'de 100 MPa ve 300 MPa basınç ile soğuk preslendikten sonra 1200 °C sinterleme sıcaklığında sentezlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin optik görüntüleri görülmektedir. Şekil 6.4 (a, b)'de ise 100 MPa ve 300 MPa basınç ile soğuk preslendikten sonra 1400 °C sinterleme sıcaklığında sentezlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin optik görüntüleri görülmektedir. 100 MPa ve 300 MPa soğuk presleme ile briketlendikten sonra 1200 °C'de sinterlenen numunelerin gözenek oranları sırasıyla % 19,80 ve % 13.62 olarak hesaplandı. 100 MPa ve 300 MPa presleme değerlerinde 1400 °C'de sinterlenen numunelerin gözenek oranları ise sırasıyla % 6.72 ve % 5.92 olarak hesaplandı. Yani presleme basıncının artması ile gözenek oranı azalmaktadır. Bu durum şöyle açıklanabilir; presleme basıncı arttığı zaman taneciklerin birbirine daha yakın olmasından dolayı gözenek oranı azalmaktadır. Ayrıca presleme basıncının artması ile difüzyon olayının hızlanarak çok yoğun ortamdaki elementlerin az yoğun ortama geçmesiyle homojen yapının azda olsa arttığı görüldü.

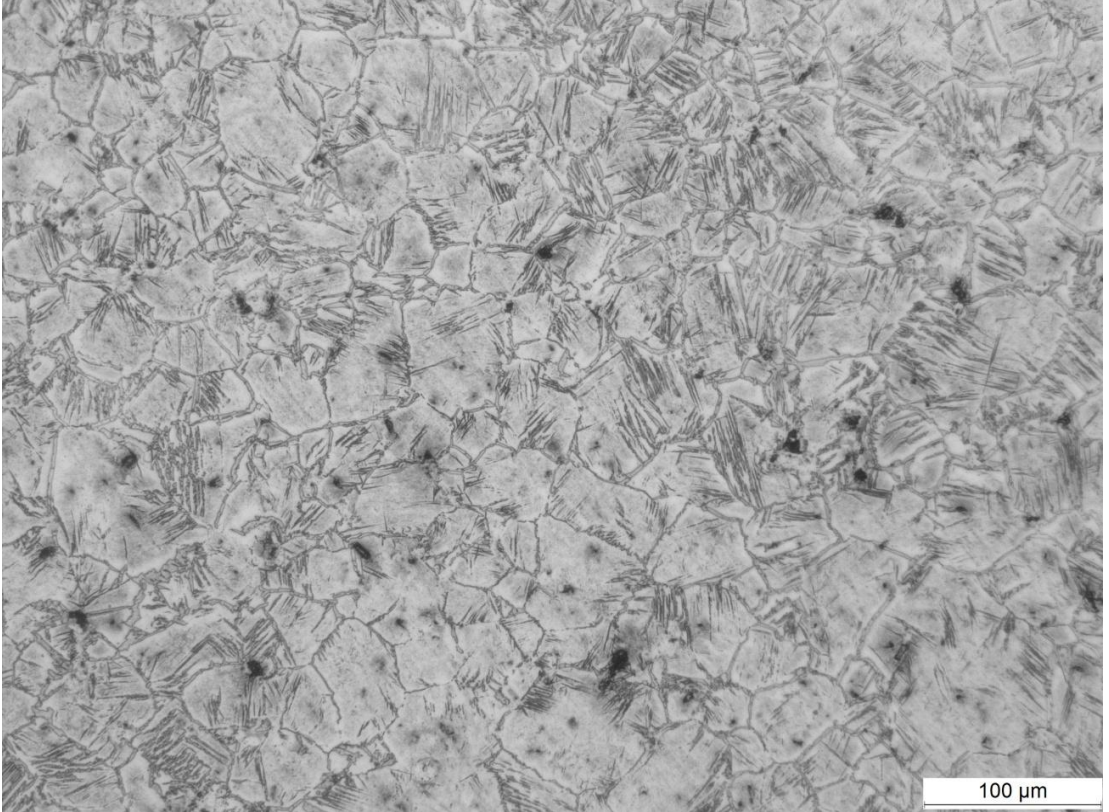


(a)

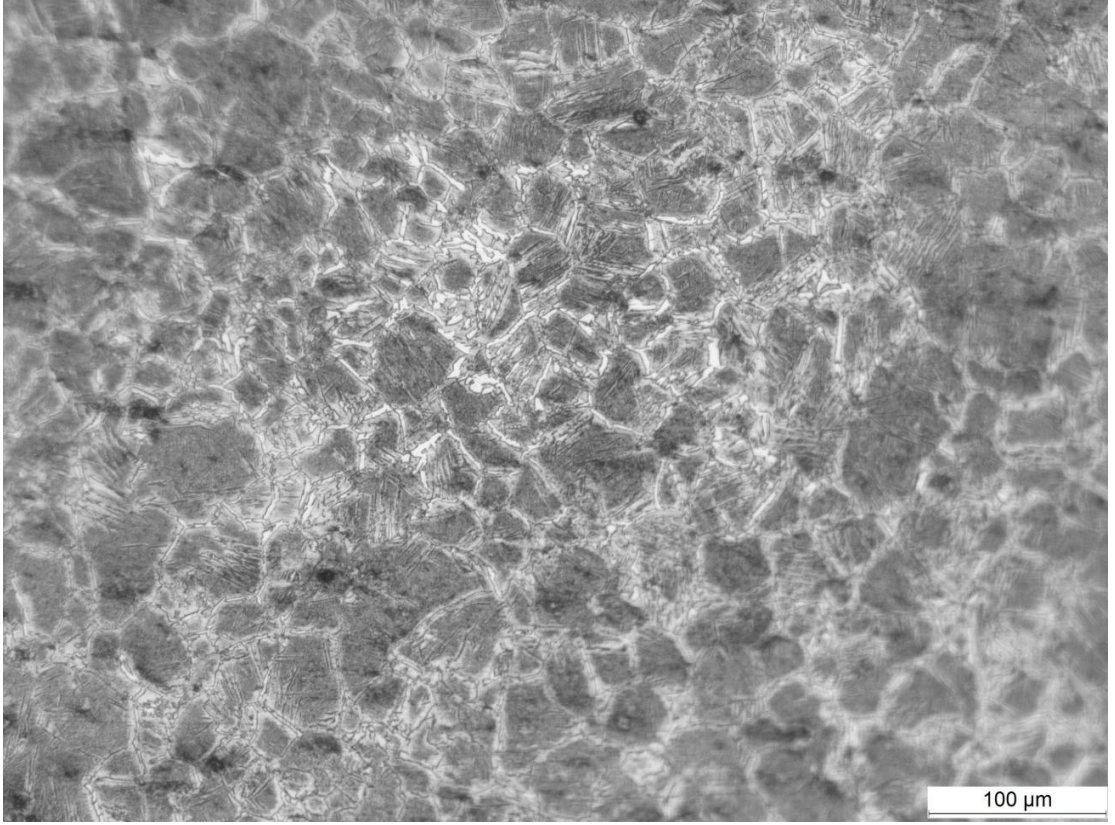


(b)

Şekil 6.3. (a) 100 MPa ve (b) 300 MPa basınçla soğuk preslendikten sonra 1200 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen numunelerin optik görüntüleri



(a)



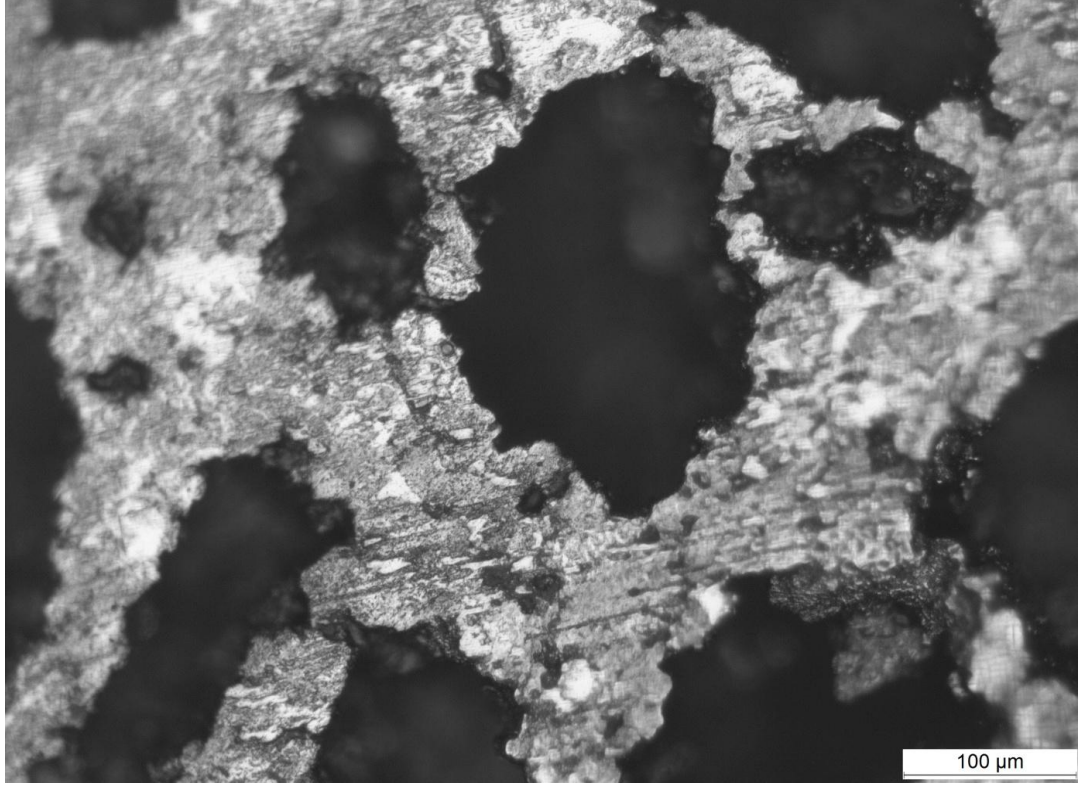
(b)

Şekil 6.4. (a) 100 MPa ve (b) 300 MPa basınçla soğuk preslendikten sonra 1400 °C’de 2 saat süreyle sinterlenen numunelerin optik görüntüleri

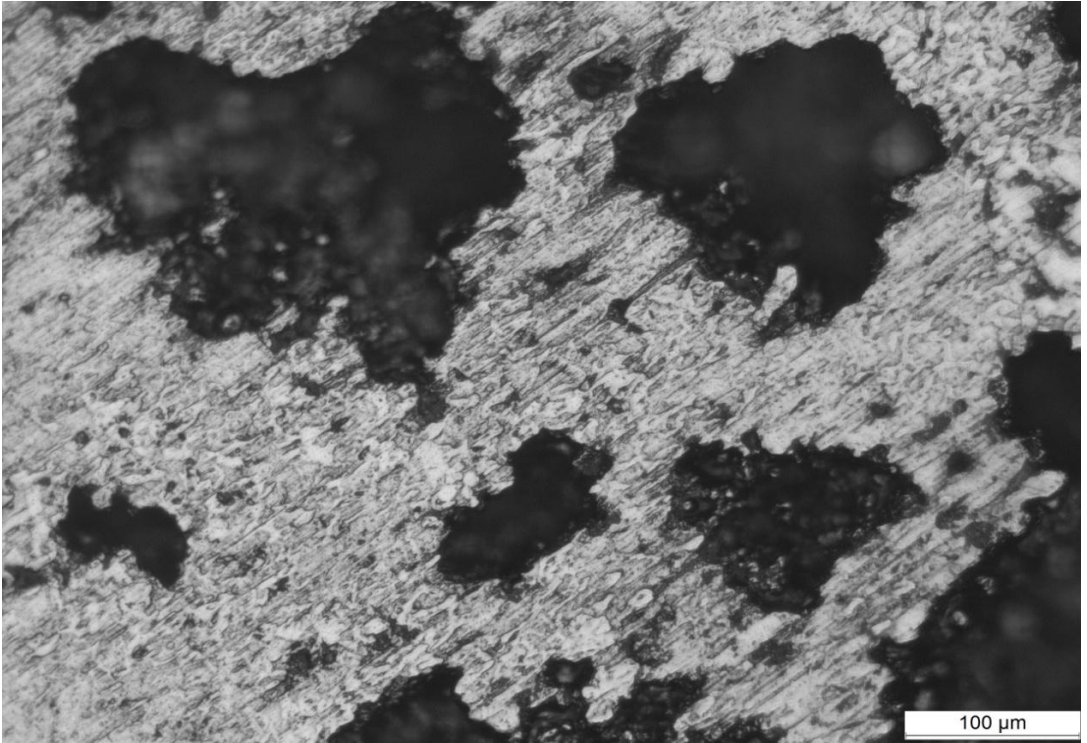
6.1.2. Çok gözenekli numunelerde gözenek oluşumu ve optik görüntü analizi

Şekil 6.5 (a, b, c)’de 300 MPa basınçla soğuk preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda sentezlenen (1100 °C, 1200 °C ve 1400 °C) çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin optik görüntüleri görülmektedir. Optik görüntülerde görülen büyük siyah boşluğumsu yapılar gözeneklerdir. Gözenek oranını arttırmak amacıyla kullanılan amonyum bikarbonatın yapıdan uçmasıyla yapı Şekil 6.5 (a, b, c)’deki hale geldi. Sıcaklığın artması ile gözeneklerde daralma görüldü. Farklı sıcaklıklarda 1100 °C, 1200 °C ve 1400 °C’de sentezlenen numuneler için elde edilen gözenek oranları sırasıyla % 62.50, % 56.32 ve % 55.05 olarak hesaplandı. Az gözenekli numunelerde olduğu gibi bu numunelerde de yüksek sıcaklıkta sinterleme durumunda parçacıkların birbirine etkileşimi ve difüzyonu daha kolay olduğundan parçacıklar birbirleri ile bağ yaparak büzülme gerçekleşmektedir. Ayrıca sıcaklığın artması ile yapının daha homojen hale dönüştüğü görüldü. Çok gözenekli numunelerin optik görüntüleri aynı üretim parametrelerine sahip az gözenekli numunelerin görüntüleriyle kıyaslandığında

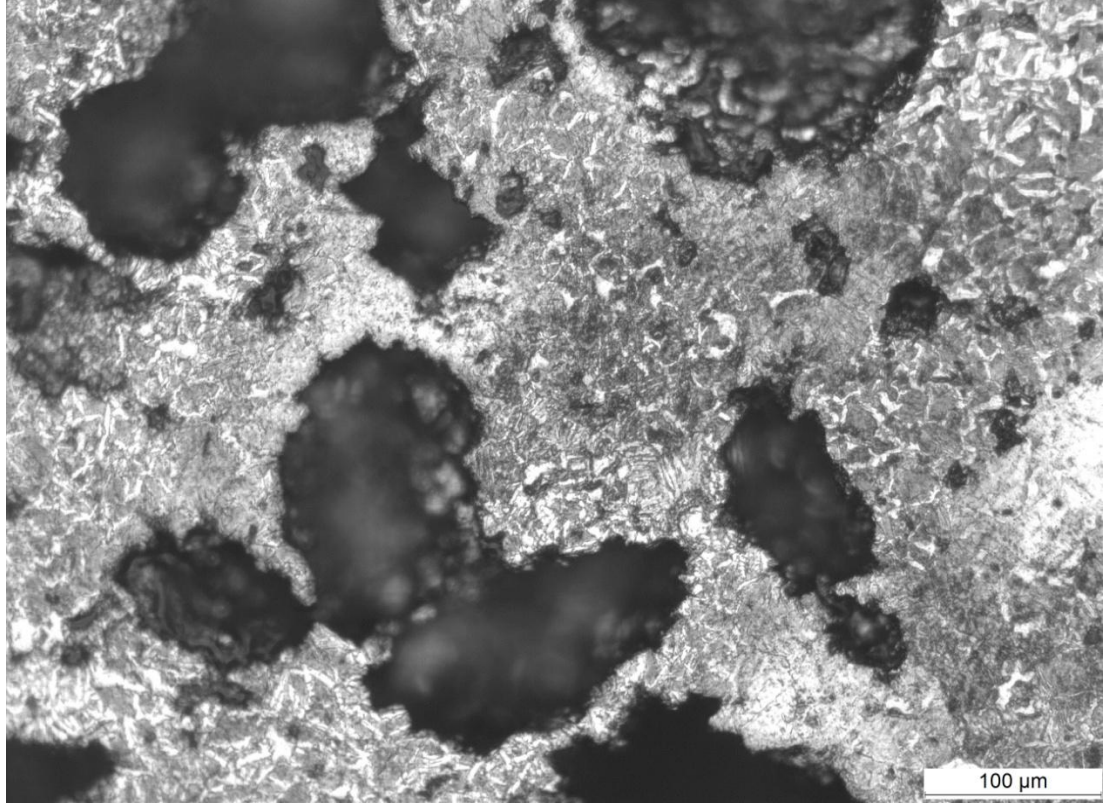
gözenek boyutlarının artmasından dolayı difüzyon olayının yavaşladığı buna bağlı olarakta homojenliğin azaldığı görüldü.



(a)



(b)



(c)

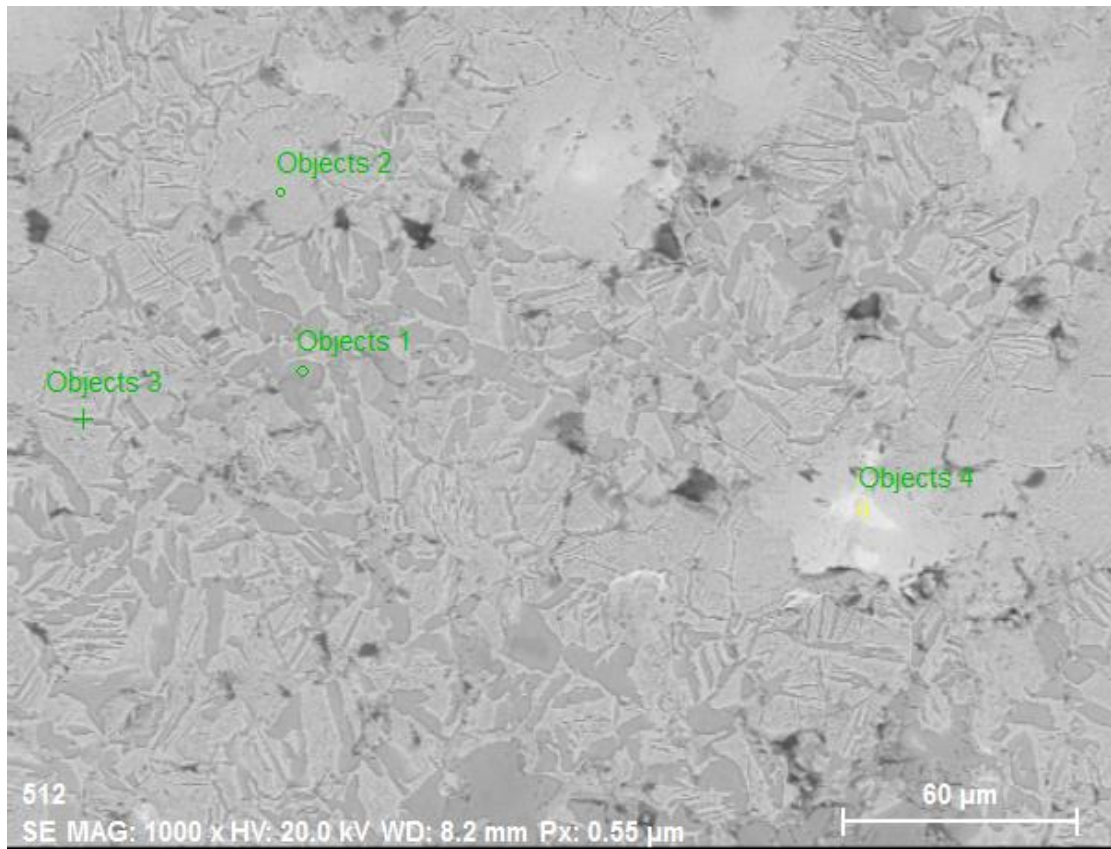
Şekil 6.5. 300 MPa basınçla briketlendikten sonra (a) 1100 °C, (b) 1200 °C , (c) 1400 °C sıcaklıklarında sinterlenen çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn numunelerine ait optik mikroskopu görüntüleri

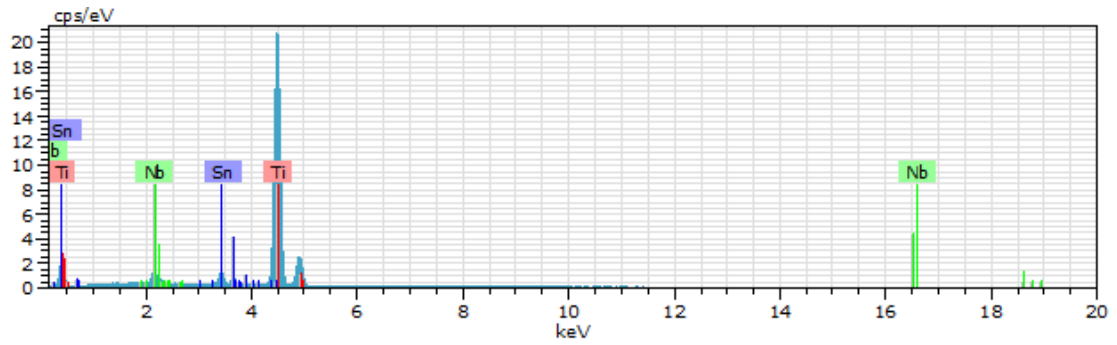
6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM- EDX= Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray) Görüntü Analizleri

6.2.1. Az gözenekli numunelerin sem-edx görüntü analizleri

Şekil 6.6'da 100 MPa basınç ile soğuk preslenen ve 1100 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesinin SEM-EDX görüntüsüne bakıldığında numunenin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Şekil 6.6'daki görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında büyük koyu renkli bölgelerde (objects 1) atomik olarak, Ti elementi % 95.22, Nb elementi % 2.37 ve Sn elementi % 2.41 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) Ti elementi % 82.30, Nb elementi % 14.62 ve Sn elementi % 3.08 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel yerlerde (objects 3) Ti elementi % 90.79, Nb elementi % 6.71 ve Sn elementi % 2.50 olarak belirlendi. EDX analizleri sonucunda özellikle düşük sıcaklıklarda kümeleşmiş şekilde görünen beyaz bölgelerde (objects 4) Sn elementinin bulunmadığı, Ti elementi % 2.55 ve Nb elementi ise 97.45 olarak belirlendi. EDX sonuçları elementlerin yapıda homojen bir

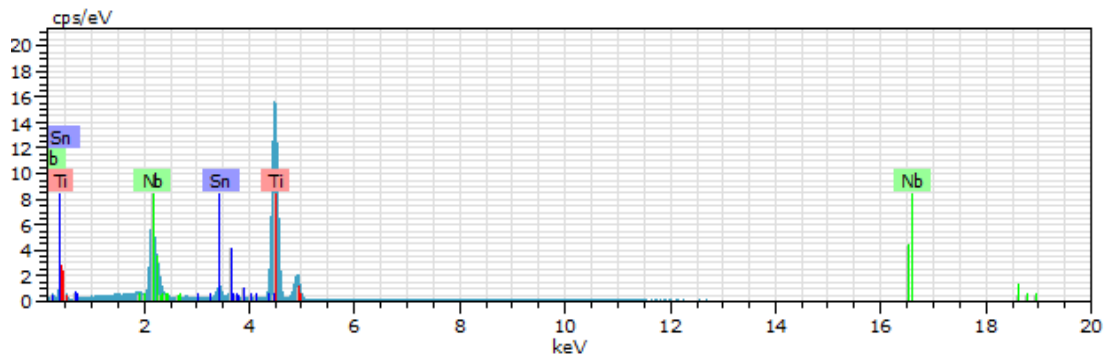
şekilde dağılmadığını açıkça göstermektedir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde parçacıkların birbiriyle etkileşimi ve difüzyonu zor olduğundan homojen olmayan bir yapı görüldü. Mendes ve vd. (2016) yaptıkları çalışmada yapı genelindeki koyu bölgelerde Ti elementinin, beyaz bölgelerde ise Nb elementinin fazla olduğunu doğrulamışlardır. Ayrıca çalışmalarında koyu bölgelerde α fazının bulunduğunu, açık bölgelerde ise β fazının bulunduğunu belirtmişlerdir. Wang ve vd. (2008) yaptıkları çalışmada yapıdaki Sn oranının arttıkça β fazının daha kararlı olduğunu belirtmişlerdir. Yukarıdaki literatür bilgilerine dayanarak SEM görüntülerinde görünen koyu bölgelerin α fazına, açık bölgelerin ise β fazına ait olduğu söylenebilir.





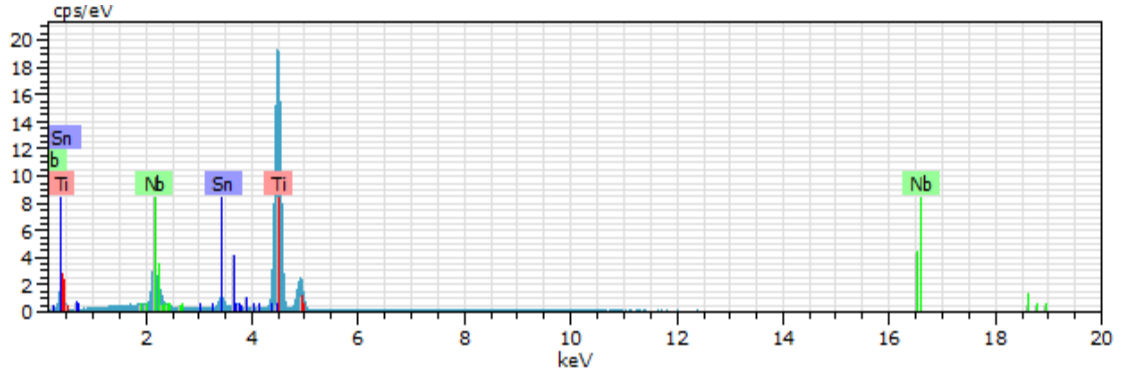
Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	90.03	90.00	95.22	2.53
Sn	50	L-series	5.66	5.65	2.41	0.21
Nb	41	L-series	4.34	4.34	2.37	0.20
Total:			100.03	100.00	100.00	



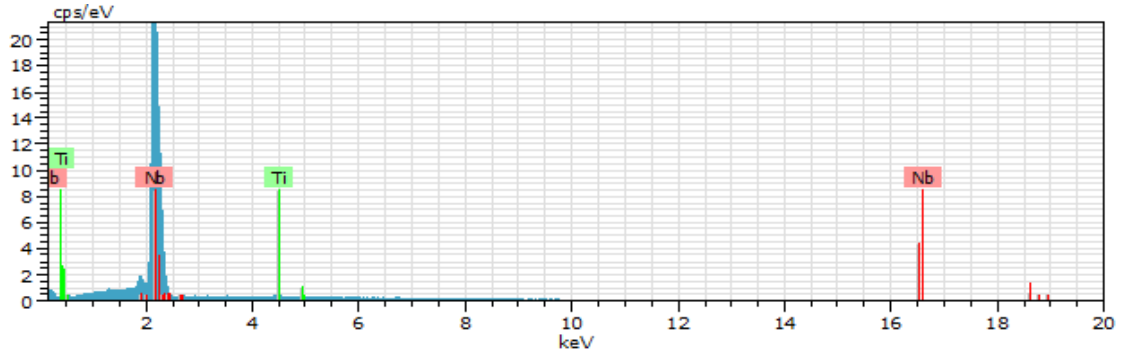
Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	69.28	69.56	82.30	1.96
Nb	41	L-series	23.88	23.98	14.62	0.91
Sn	50	L-series	6.44	6.46	3.08	0.23
Total:			99.60	100.00	100.00	



Objects 3

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	84.35	82.53	90.79	2.37
Nb	41	L-series	12.09	11.83	6.71	0.48
Sn	50	L-series	5.76	5.63	2.50	0.21
Total:			102.20	100.00	100.00	



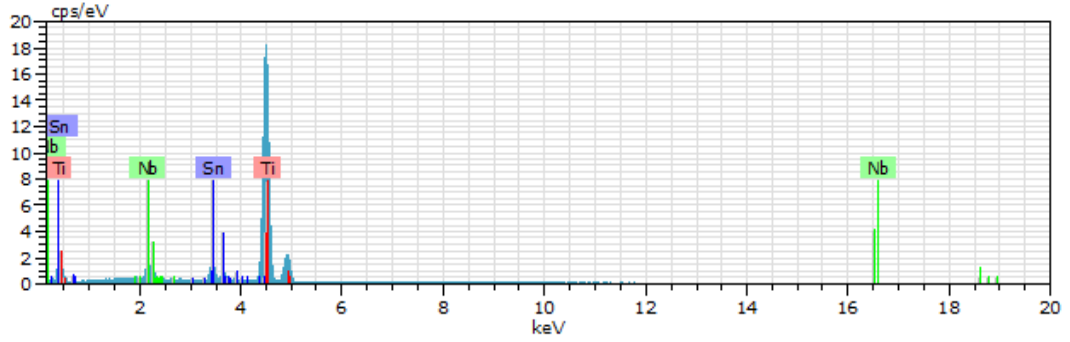
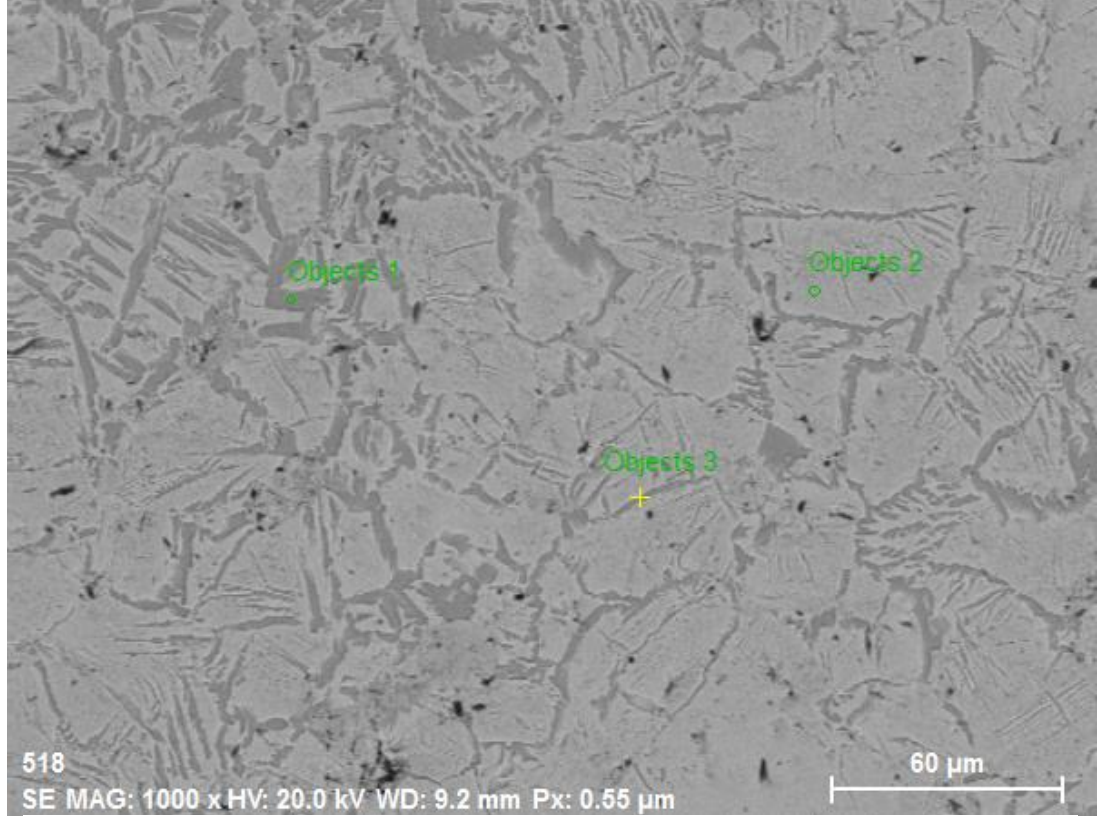
Objects 4

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Nb	41	L-series	87.24	98.67	97.45	3.23
Ti	22	K-series	1.18	1.33	2.55	0.08
Total:			88.42	100.00	100.00	

Şekil 6.6. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1100 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat bekletilerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

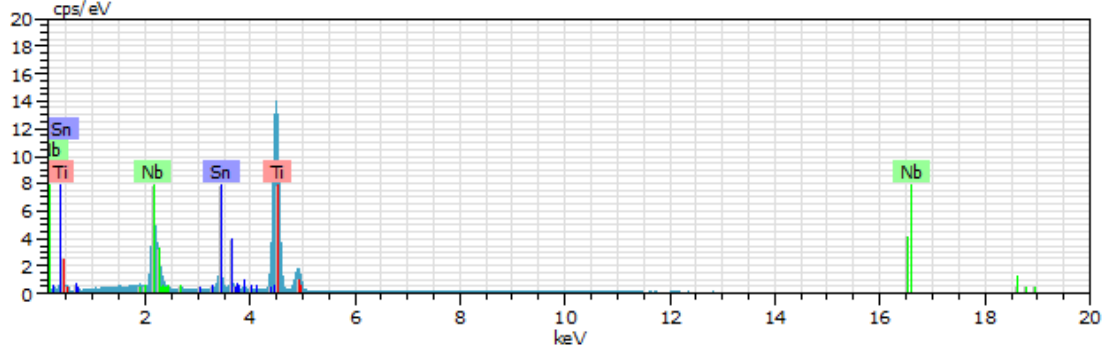
Şekil 6.7’de Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesinin SEM-EDX görüntüleri incelendiğinde 1200 °C sinterleme sıcaklığında yapının 1100 °C sinterlenmiş numunenin yapısına göre biraz daha homojen olduğu görüldü. Ayrıca 1100 °C’deki büyük gözeneklerin sıcaklığın artması ile büzülerek yerini daha küçük gözeneklere bıraktığı görüldü. Şekil 6.7’deki görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli geniş bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak % 93.42, Nb elementi %

3.29 ve Sn elementi % 3.29 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi % 82.72, Nb elementi % 13.30 ve Sn elementi % 3.98 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi % 90.63, Nb elementi % 5.56 ve Sn elementi % 3.81 olarak belirlendi.



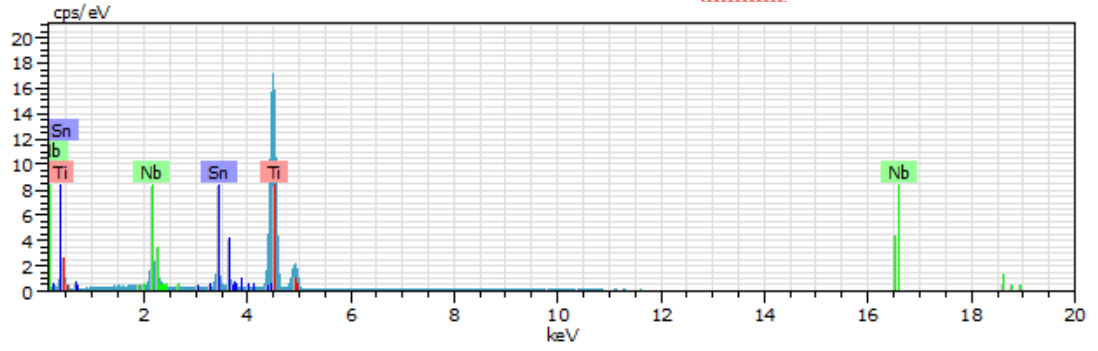
Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	84.23	86.54	93.42	2.37
Sn	50	L-series	7.34	7.55	3.29	0.25
Nb	41	L-series	5.76	5.92	3.29	0.25
Total:			97.34	100.00	100.00	



Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	68.85	69.87	82.72	1.94
Nb	41	L-series	21.48	21.80	13.30	0.82
Sn	50	L-series	8.21	8.33	3.98	0.28
Total:			98.54	100.00	100.00	



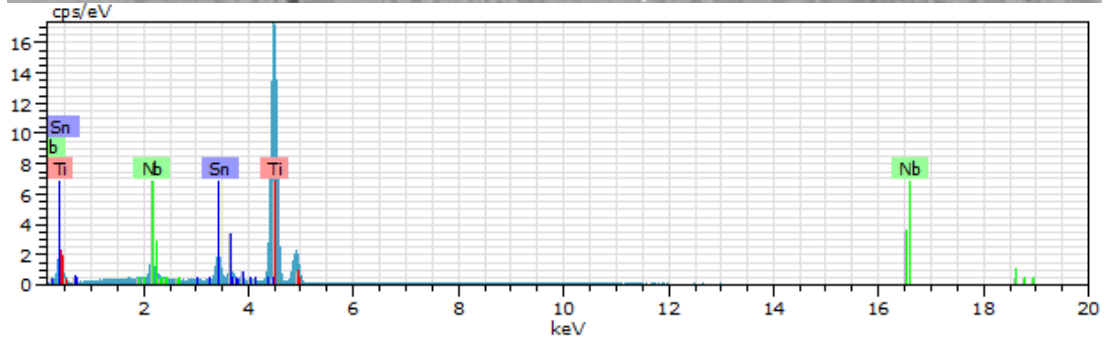
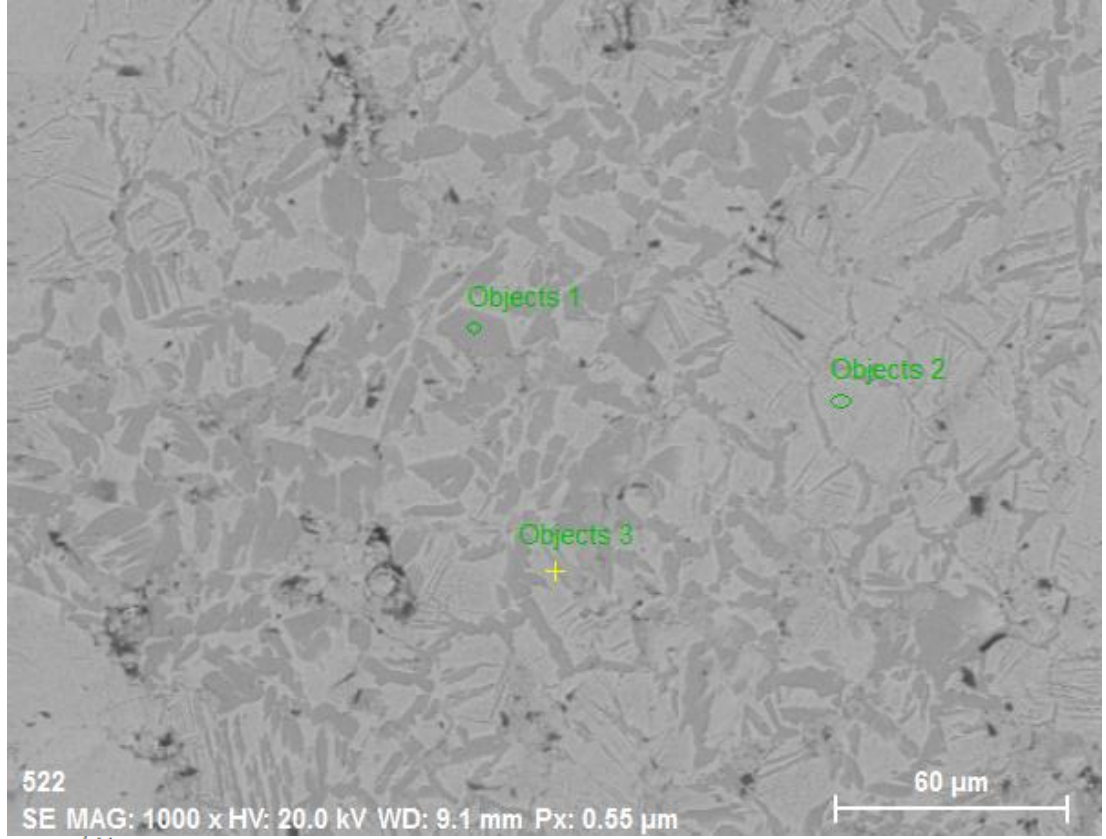
Objects 3

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	83.20	81.75	90.63	2.34
Nb	41	L-series	9.90	9.73	5.56	0.40
Sn	50	L-series	8.68	8.53	3.81	0.30
Total:			101.77	100.00	100.00	

Şekil 6.7. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1200 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat bekletilerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

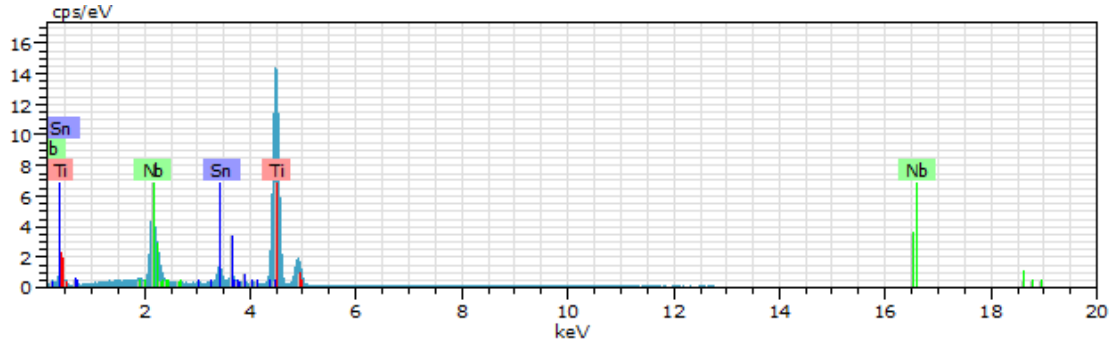
Şekil 6.8’de 100 MPa basınç ile soğuk preslenen ve 1300 °C’de 2 saat sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesinin SEM-EDX görüntüsüne bakıldığında numunenin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında büyük koyu renkli bölgelerde (objects 1) atomik olarak, Ti elementi % 92.24, Nb elementi % 4.97 ve Sn elementi % 2.78 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi % 83.37, Nb elementi %

12.72 ve Sn elementi % 3.91 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi % 89.61, Nb elementi % 5.97 ve Sn elementi % 4.42 olarak belirlendi.



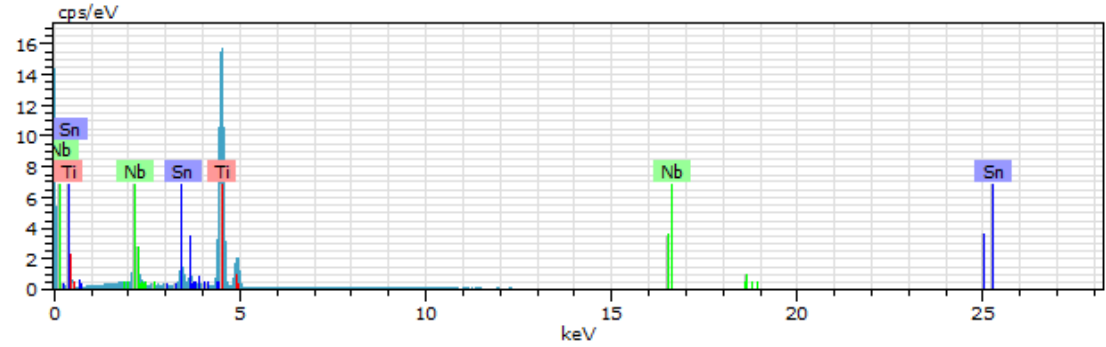
Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	85.32	83.88	92.24	2.40
Sn	50	L-series	11.41	11.21	4.97	0.38
Nb	41	L-series	4.99	4.91	2.78	0.22
Total:			101.72	100.00	100.00	



Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	70.77	70.81	83.37	2.00
Nb	41	L-series	20.95	20.96	12.72	0.81
Sn	50	L-series	8.22	8.23	3.91	0.28
Total:			99.94	100.00	100.00	



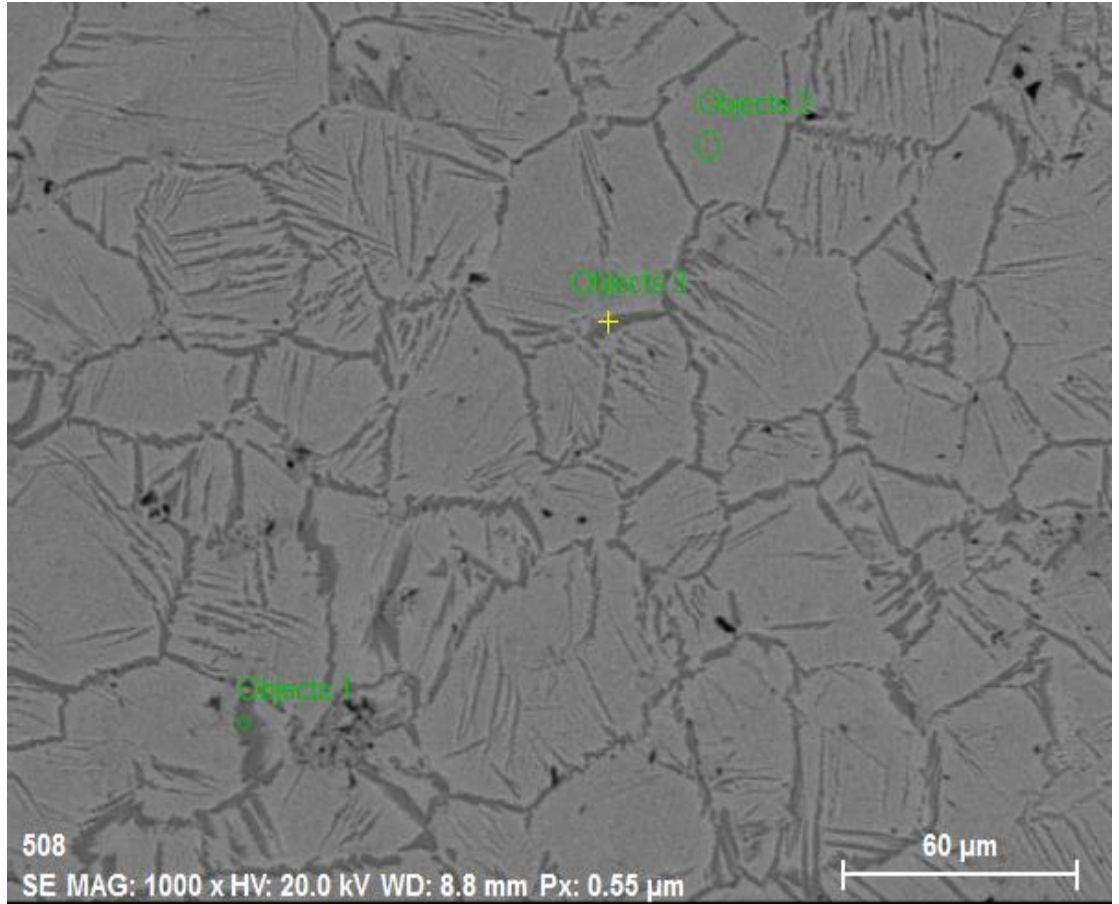
Objects 3

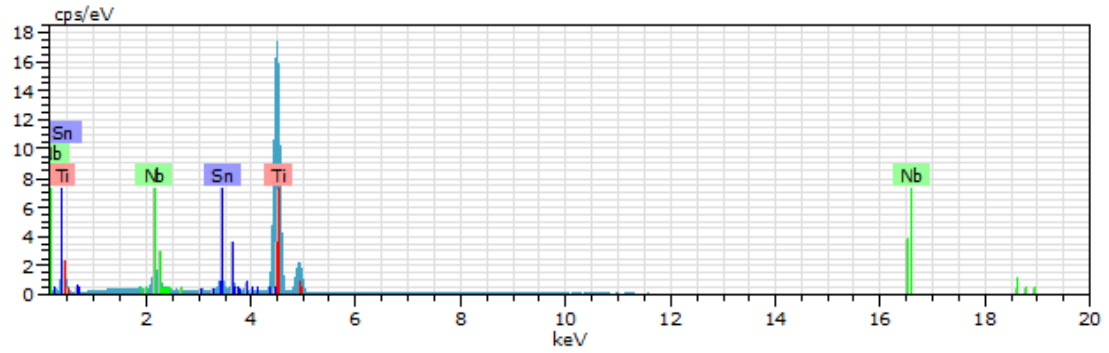
El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	82.86	79.89	89.61	2.33
Nb	41	L-series	10.71	10.33	5.97	0.43
Sn	50	L-series	10.14	9.78	4.42	0.34
Total:			103.71	100.00	100.00	

Şekil 6.8. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1300 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat bekletilerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

Şekil 6.9'da 100 MPa basınç ile soğuk preslenen ve 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesinin SEM-EDX görüntüsüne bakıldığında sinterleme sıcaklığının artması ile numunenin gözenek büyüklüğünün azaldığı görüldü. Ayrıca sinterleme sıcaklığının artması ile difüzyon olayının hızlanarak çok yoğun ortamdaki elementlerin az yoğun ortama geçmesinden dolayı yapının daha homojen olduğu görüldü. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında yapıda martensitik çizgilerin oluştuğu görüldü. Chuan Hsu ve vd. (2013) yaptıkları çalışmada bu iğnemsî martensitik

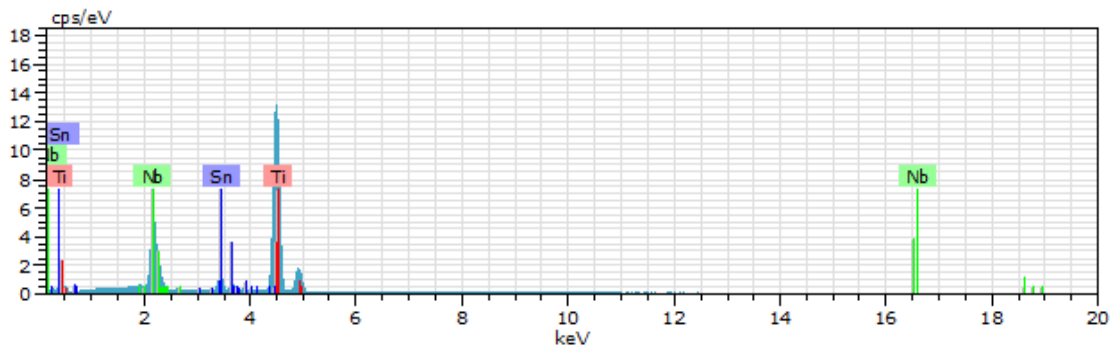
yapıların α'' fazı olduğunu belirtmişlerdir. Biz çalışmamızdaki XRD analiz sonuçları ile bu martensitik yapıdaki çizgilerin ortorombik α'' fazı olduğunu ve ayrıca yapıdaki düz bölgelerinde hacim merkezli kübik β fazına ait olduğunu yine XRD analizleri ve literatür taraması sonucunda belirledik. Şekil 6.8'deki görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli geniş bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak % 93.30, Nb elementi % 3.90 ve Sn elementi % 2.80 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi % 82.54, Nb elementi % 13.96 ve Sn elementi % 3.50 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi % 90.98, Nb elementi % 5.75 ve Sn elementi % 3.27 olarak belirlendi.





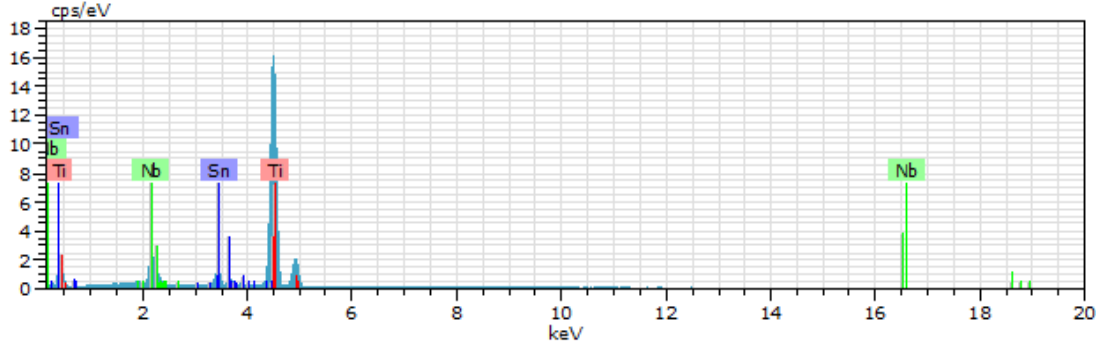
Objects 1

<u>El</u>	<u>AN</u>	<u>Series</u>	<u>unn. C</u> [wt.%]	<u>norm. C</u> [wt.%]	<u>Atom. C</u> [at.%]	<u>Error (1 Sigma)</u> [wt.%]
Ti	22	K-series	85.92	86.54	93.30	2.41
Nb	41	L-series	6.96	7.01	3.90	0.29
<u>Sn</u>	50	L-series	6.39	6.44	2.80	0.23
Total:			99.27	100.00	100.00	



Objects 2

<u>El</u>	<u>AN</u>	<u>Series</u>	<u>unn. C</u> [wt.%]	<u>norm. C</u> [wt.%]	<u>Atom. C</u> [at.%]	<u>Error (1 Sigma)</u> [wt.%]
Ti	22	K-series	68.83	69.77	82.54	1.94
Nb	41	L-series	22.58	22.89	13.96	0.86
<u>Sn</u>	50	L-series	7.24	7.34	3.50	0.25
Total:			98.65	100.00	100.00	

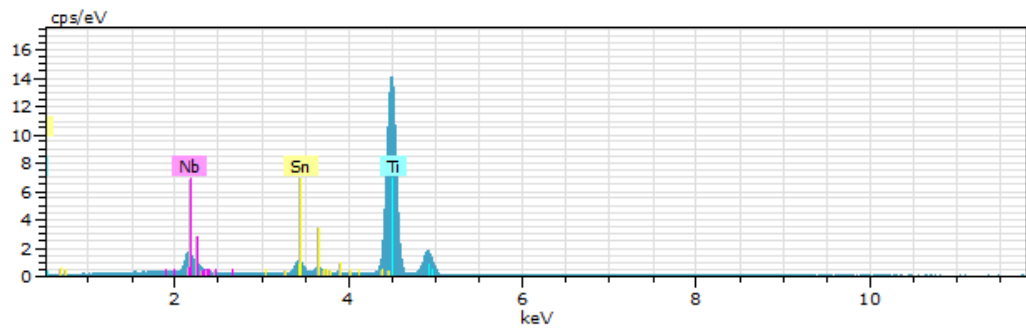
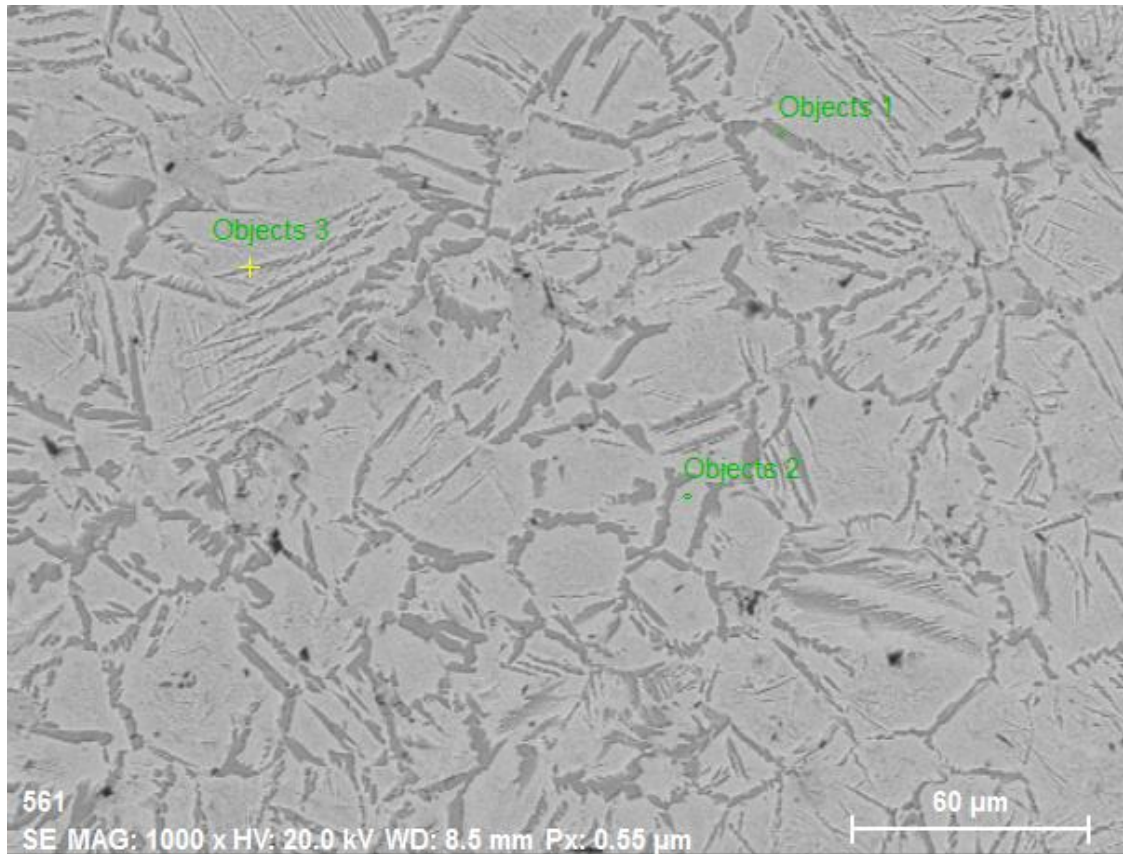


Objects 3

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	83.75	82.52	90.98	2.35
Nb	41	L-series	10.27	10.12	5.75	0.42
Sn	50	L-series	7.46	7.35	3.27	0.26
Total:			101.49	100.00	100.00	

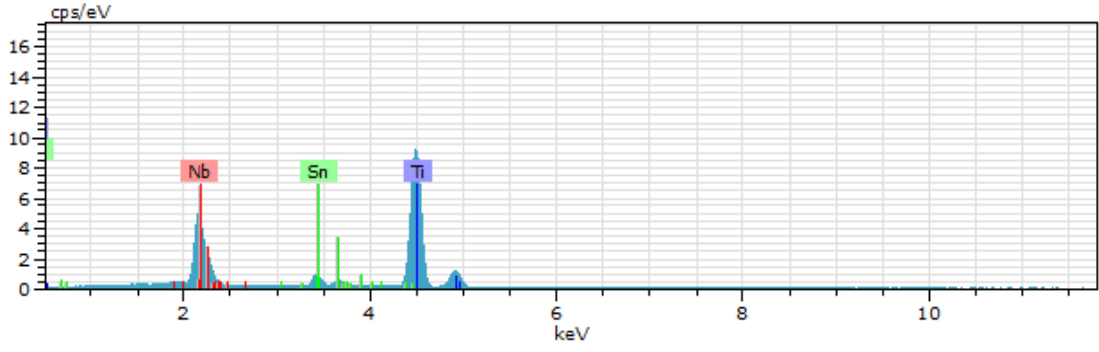
Şekil 6.9. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat bekletilerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

Şekil 6.10'da 100 MPa basınç ile soğuk preslenen ve 1300 °C'de 3 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesinin SEM-EDX görüntüsü görülmektedir. Sinterleme süresinin artması ile sinterleme sıcaklığında olduğu gibi yapının daha homojen olduğu görüldü. Görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli geniş bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak % 91.91, Nb elementi % 4.57 ve Sn elementi % 3.52 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi % 78.70, Nb elementi % 17.31 ve Sn elementi % 3.99 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi % 86.26, Nb elementi % 9.75 ve Sn elementi % 3.99 olarak belirlendi.



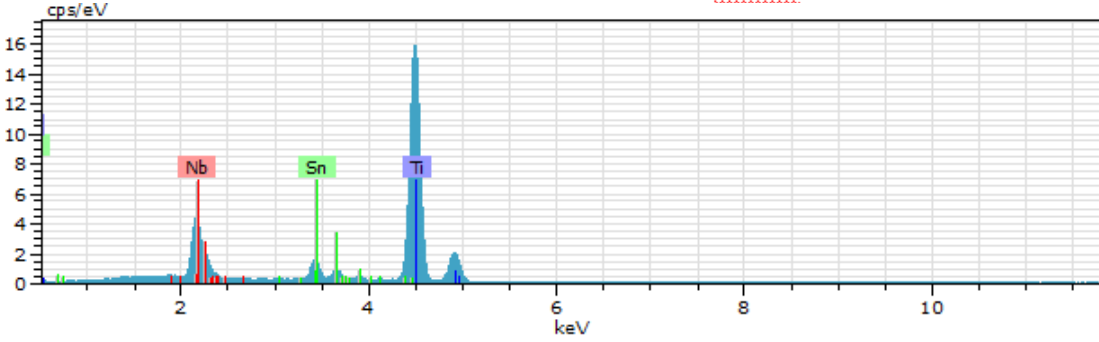
Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	84.96	83.93	91.91	2.39
Nb	41	L-series	8.21	8.11	4.57	0.34
Sn	50	L-series	8.06	7.96	3.52	0.28
Total:			101.23	100.00	100.00	



Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	64.68	64.41	78.70	1.83
Nb	41	L-series	27.60	27.49	17.31	1.05
Sn	50	L-series	8.14	8.11	3.99	0.28
Total:			100.42	100.00	100.00	



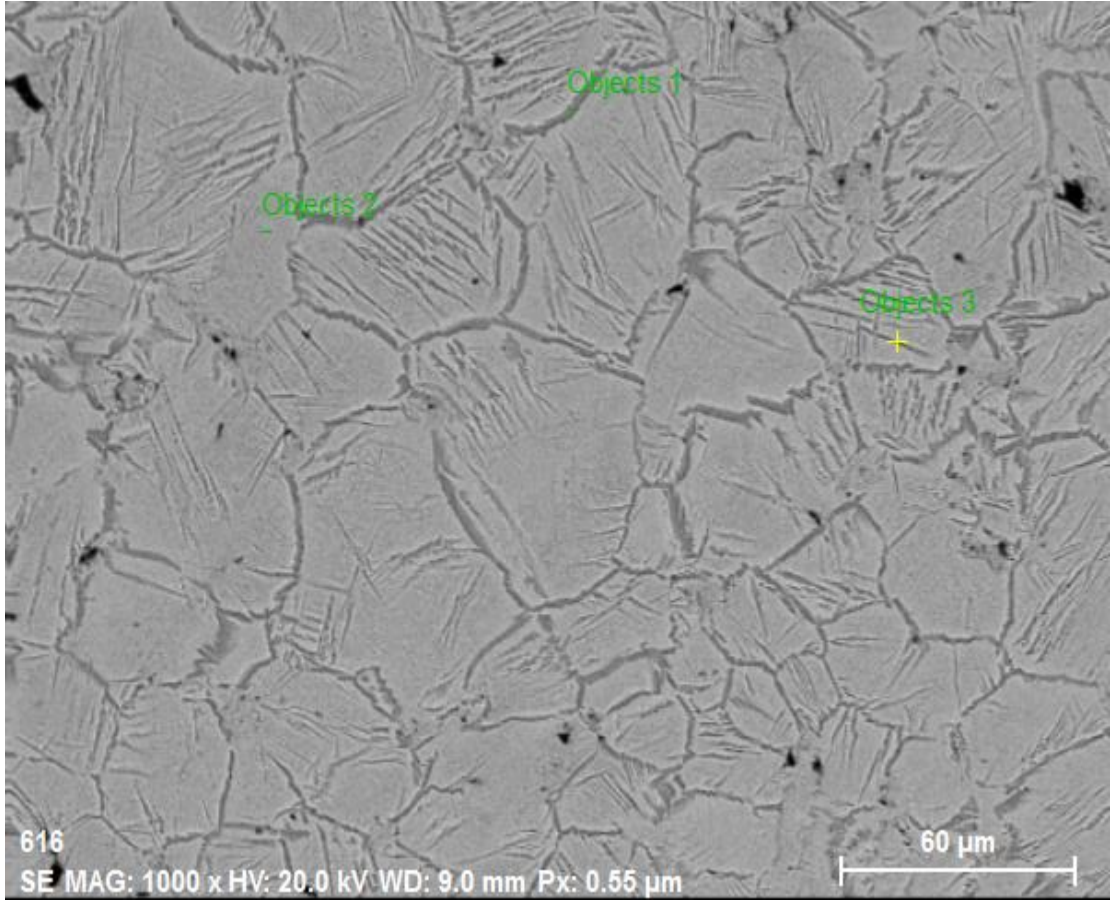
Objects 3

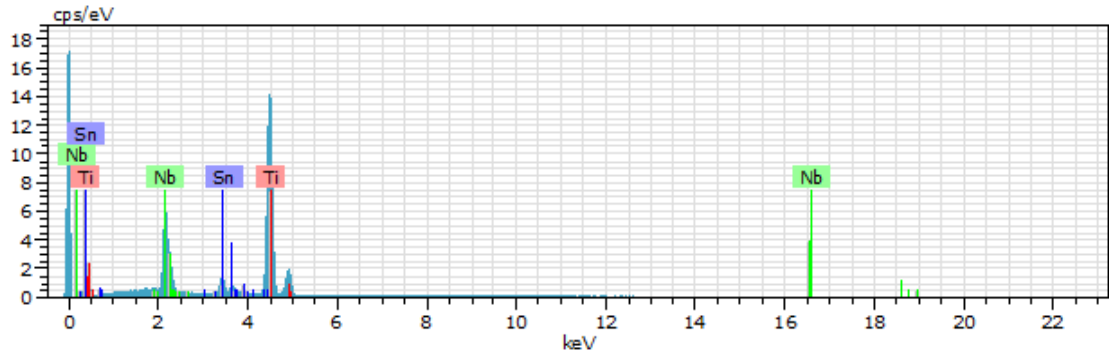
El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	73.51	74.96	86.26	2.07
Nb	41	L-series	16.13	16.45	9.75	0.63
Sn	50	L-series	8.43	8.59	3.99	0.29
Total:			98.06	100.00	100.00	

Şekil 6.10. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1300 °C sinterleme sıcaklığında 3 saat bekletilerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

Şekil 6.11’de 100 MPa basınç ile soğuk preslenen ve 1300 °C’de 4 saat sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesinin SEM-EDX görüntüsü görülmektedir. Bu numune görüntüsü ile düşük sinterleme sürelerindeki numunelerin görüntüleri kıyaslandığında yapı üzerinde martensitik çizgilerin oluştuğu ve yapının daha homojen bir hâle dönüştüğü görüldü. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında da belirtildiği gibi Chuan Hsu ve vd. (2013) yaptıkları çalışmada yapıda görülen iğnemsiz martensitik yapıların α'' fazı olduğunu belirtmişlerdir. Açık renkli düz bölgelerin ise β fazına ait olduğu literatür

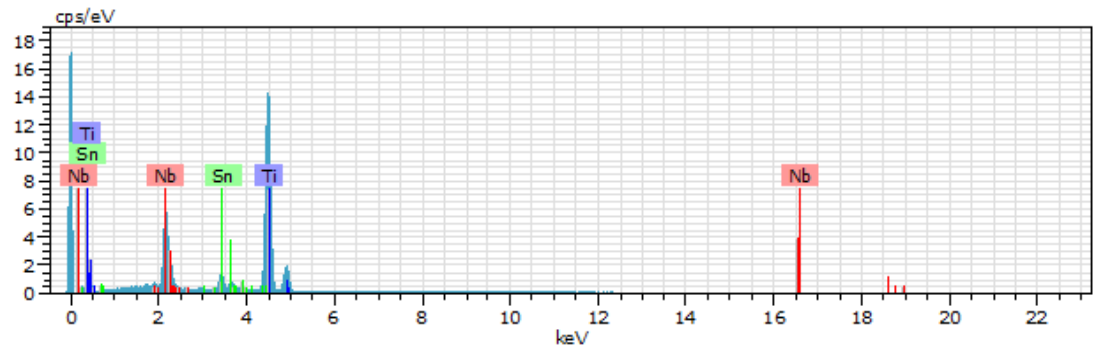
ve XRD analizleriyle belirlendi. Şekil 7'deki görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak % 82.33, Nb elementi % 13.76 ve Sn elementi % 3.91 olarak belirlendi. Bu koyu bölgelerin tane sınırları olduğu düşünülmektedir. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi % 81.61, Nb elementi % 14.37 ve Sn elementi % 4.02 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi % 81.43, Nb elementi % 14.57 ve Sn elementi % 4.00 olarak belirlendi.





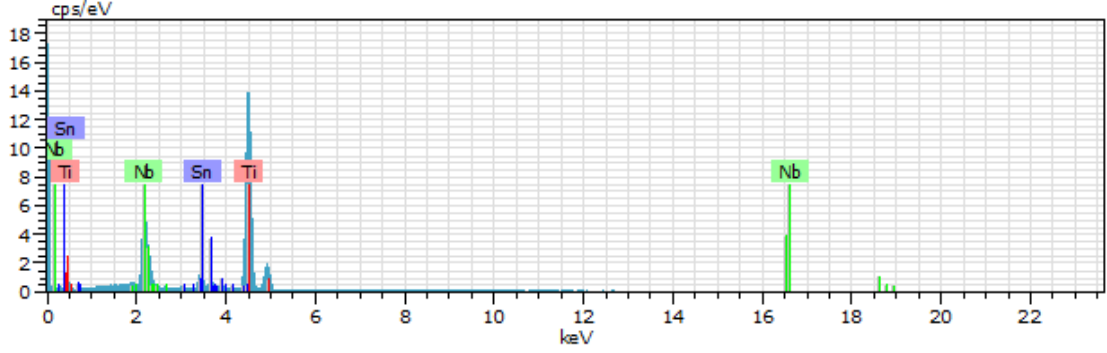
Objects 1

<u>El</u>	<u>AN</u>	<u>Series</u>	<u>unn. C</u>	<u>norm. C</u>	<u>Atom. C</u>	<u>Error (1 Sigma)</u>
			[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
Ti	22	K-series	67.60	69.34	82.33	1.91
Nb	41	L-series	21.93	22.49	13.76	0.84
Sn	50	L-series	7.96	8.17	3.91	0.28
Total:			97.49	100.00	100.00	



Objects 2

<u>El</u>	<u>AN</u>	<u>Series</u>	<u>unn. C</u>	<u>norm. C</u>	<u>Atom. C</u>	<u>Error (1 Sigma)</u>
			[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
Ti	22	K-series	69.88	68.31	81.61	1.97
Nb	41	L-series	23.88	23.34	14.37	0.91
Sn	50	L-series	8.54	8.35	4.02	0.29
Total:			102.30	100.00	100.00	

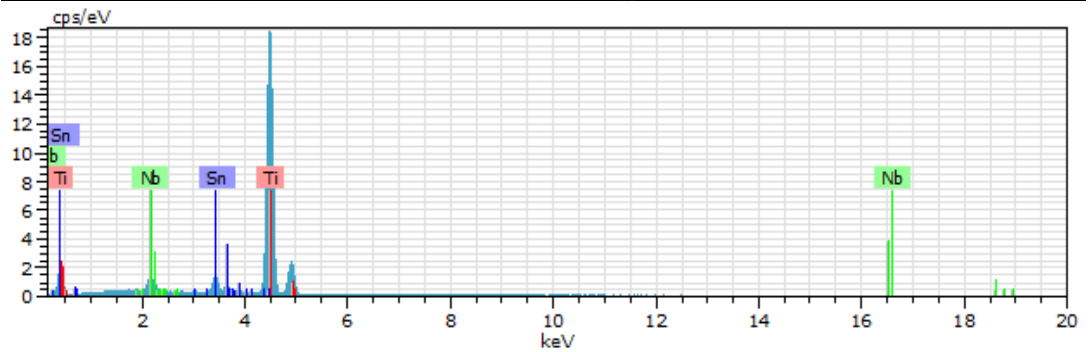
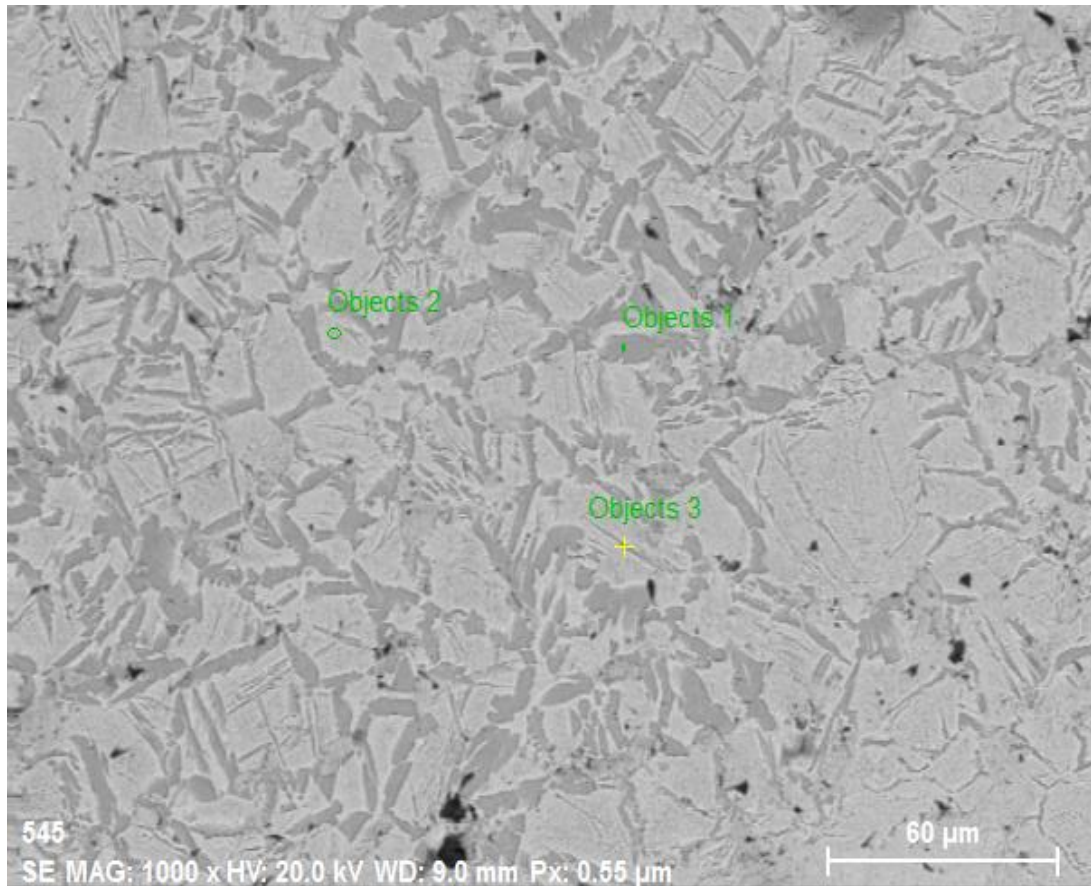


Objects 3

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	68.87	68.08	81.43	1.94
Nb	41	L-series	23.90	23.63	14.57	0.91
Sn	50	L-series	8.39	8.29	4.00	0.29
Total:			101.16	100.00	100.00	

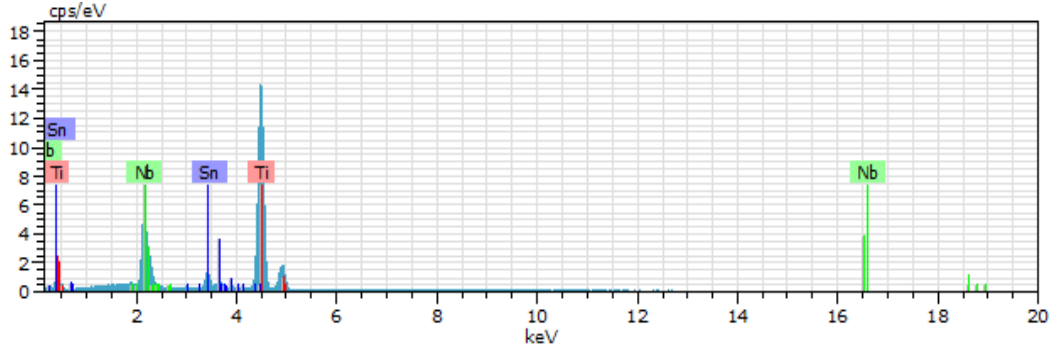
Şekil 6.11. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1300 °C sinterleme sıcaklığında 4 saat bekletilerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

Şekil 6.12’de 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1200 °C’de 2 saat sinterlenerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüsü görülmektedir. Görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli geniş bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak % 93.92, Nb elementi % 3.26 ve Sn elementi % 2.83 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi % 82.86, Nb elementi % 13.46 ve Sn elementi % 3.67 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi % 89.63, Nb elementi % 6.09 ve Sn elementi % 4.28 olarak belirlendi. Optik görüntü analizlerinde de belirtildiği gibi presleme basıncının artmasıyla difüzyon olayının hızlanarak çok yoğun ortamdaki elementlerin az yoğun ortama geçmesinden dolayı yapıdaki homojenliğin azda olsa arttığı görüldü.



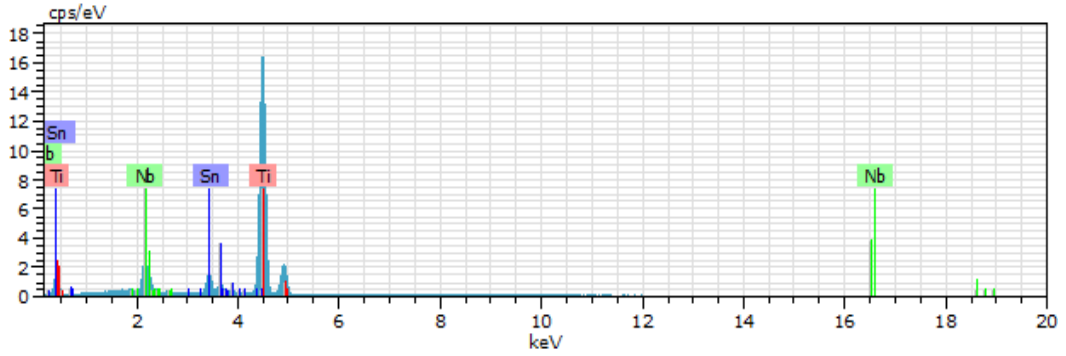
Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	87.46	87.38	93.92	2.46
Sn	50	L-series	7.52	7.52	3.26	0.26
Nb	41	L-series	5.11	5.10	2.83	0.23
Total:			100.09	100.00	100.00	



Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	69.00	70.17	82.86	1.95
Nb	41	L-series	21.75	22.12	13.46	0.83
Sn	50	L-series	7.59	7.72	3.67	0.26
Total:			98.34	100.00	100.00	



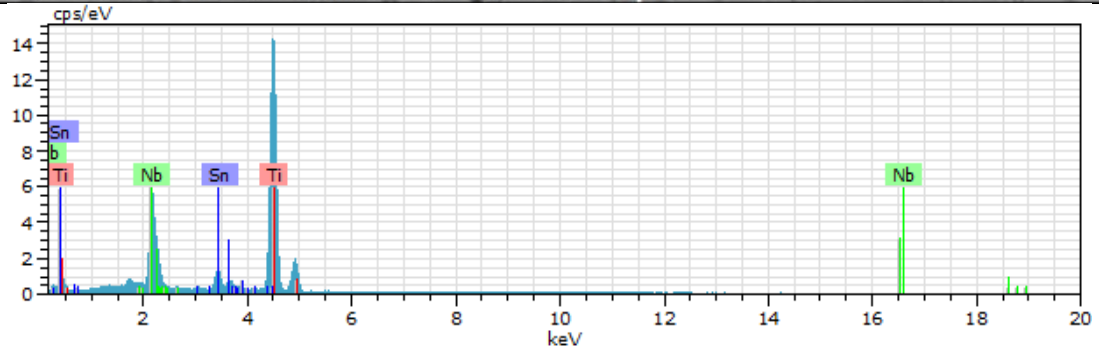
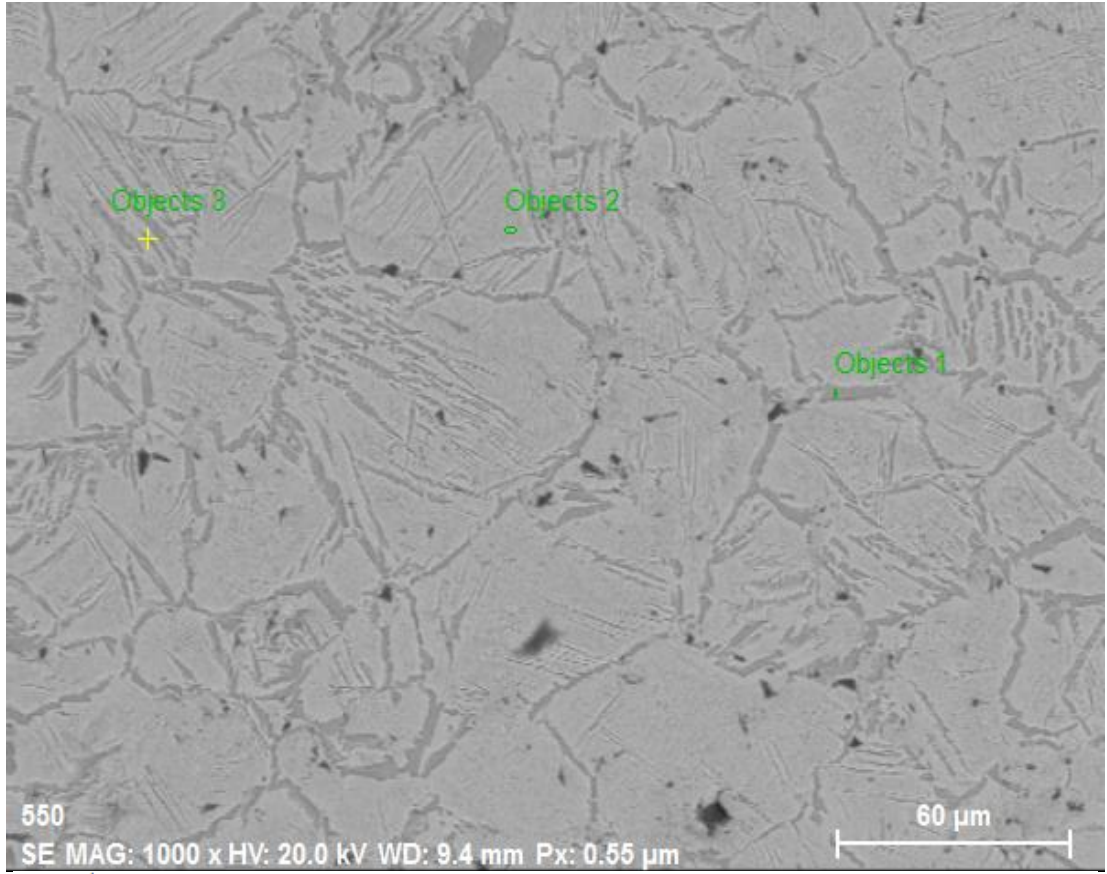
Objects 3

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	83.32	79.98	89.63	2.34
Nb	41	L-series	10.98	10.54	6.09	0.44
Sn	50	L-series	9.88	9.48	4.28	0.33
Total:			104.18	100.00	100.00	

Şekil 6.12. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1200 °C'de 2 saat sinterlenerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

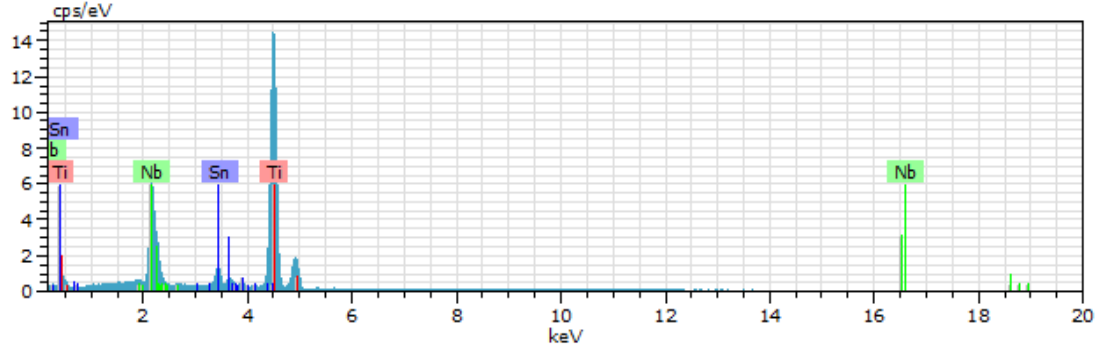
Şekil 6.13'de 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 °C'de 2 saat sinterlenerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüsü verilmiştir. Görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak % 82.67, Nb elementi % 13.65 ve Sn elementi % 3.38 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi % 81.48, Nb elementi % 14.78 ve Sn elementi % 3.75 olarak belirlendi. Koyu renkli

çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi % 79.12, Nb elementi % 17.33 ve Sn elementi % 3.55 olarak belirlendi.



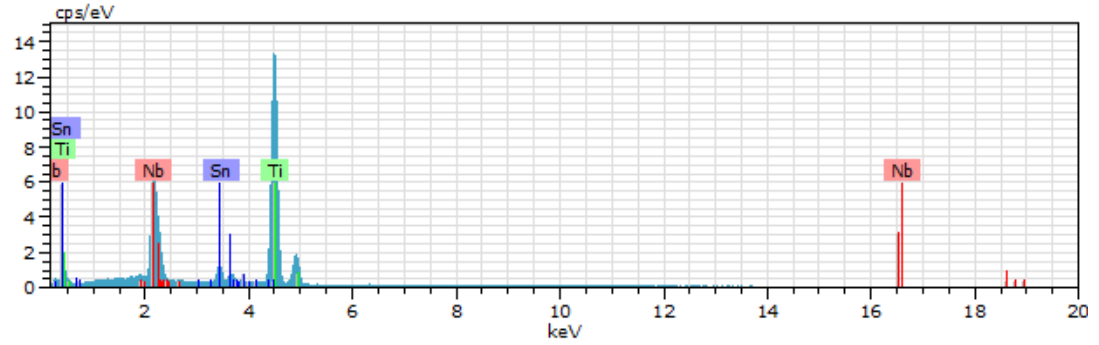
Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	66.10	69.90	82.67	1.87
Nb	41	L-series	21.17	22.39	13.65	0.81
Sn	50	L-series	7.30	7.71	3.68	0.26
Total:			94.57	100.00	100.00	



Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	68.78	68.22	81.48	1.94
Nb	41	L-series	24.20	24.00	14.78	0.92
Sn	50	L-series	7.84	7.78	3.75	0.27
Total:			100.82	100.00	100.00	



Objects 3

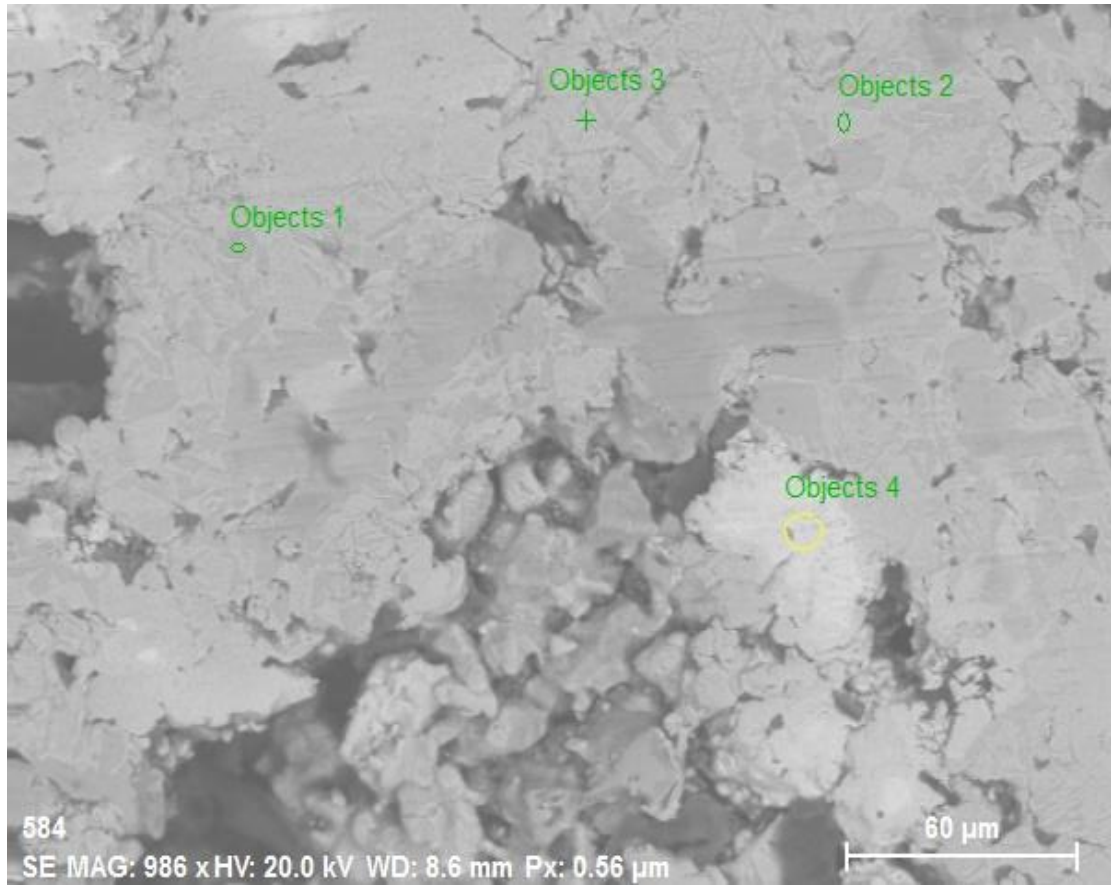
El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	64.75	65.10	79.12	1.83
Nb	41	L-series	27.51	27.66	17.33	1.04
Sn	50	L-series	7.20	7.24	3.55	0.25
Total:			99.46	100.00	100.00	

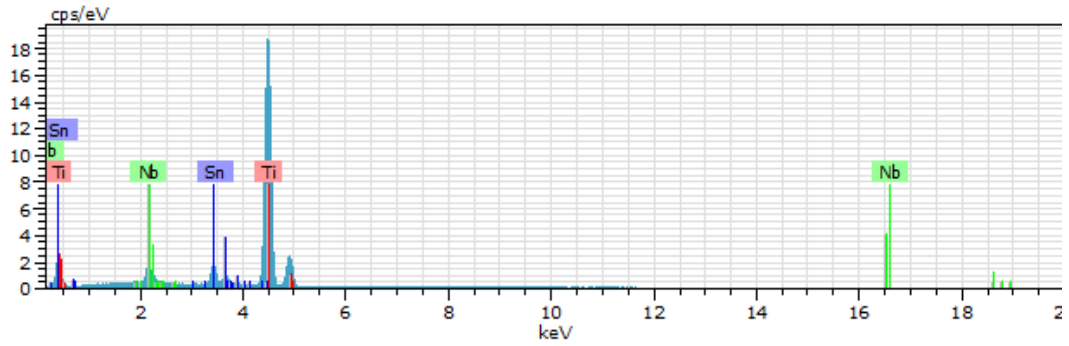
Şekil 6.13. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1400 °C'de 2 saat sinterlenerek üretilen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

6.2.2. Çok gözenekli numunelerin sem-edx görüntü analizleri

Şekil 6.14'de 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat 180 °C ön sinterlenip ardından 1100 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri verilmiştir. Görüntüdeki büyük siyah boşluklar yapıdaki gözeneklerdir. Yapının bu şekilde görünmesinin sebebi daha öncede belirtildiği gibi gözenek oranını arttırmak amacıyla

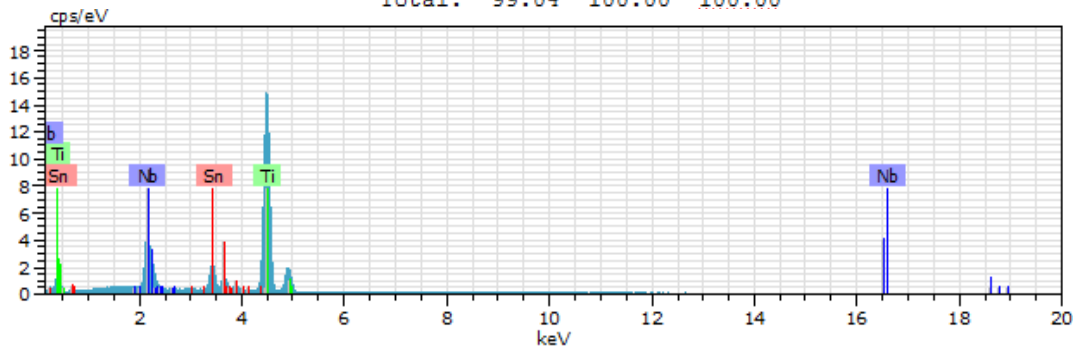
kullanılan amonyum bikarbonatın uçup yerini büyük gözeneklere bırakmasıdır. Görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak % 92.92, Nb elementi % 3.98 ve Sn elementi % 3.10 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi % 83.52, Nb elementi % 10.24 ve Sn elementi % 6.24 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi % 87.24, Nb elementi % 8.51 ve Sn elementi % 4.25 olarak belirlendi. Beyaz bölgelerde ise sadece Nb elementinin olduğu hesaplandı. Çok gözenekli numunelerde de az gözeneklilerde olduğu gibi düşük sıcaklıklarda homojen bir yapının oluşmadığı görüldü.





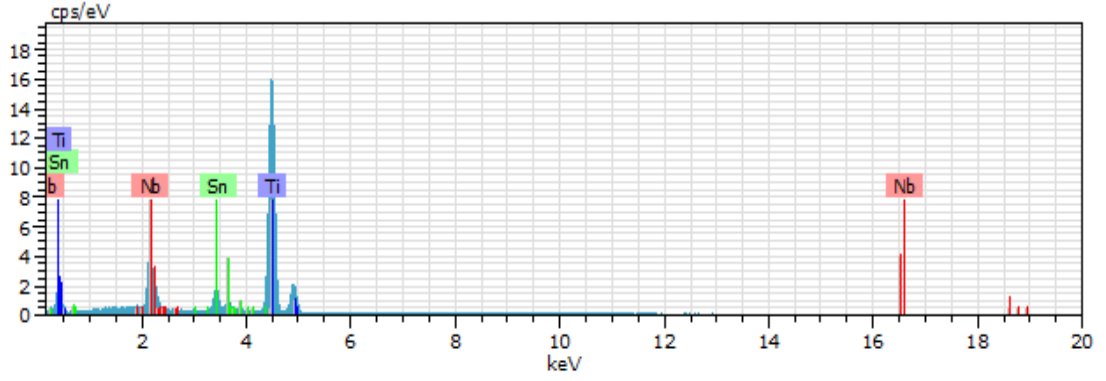
Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	84.57	85.39	92.92	2.38
Sn	50	L-series	8.98	9.07	3.98	0.30
Nb	41	L-series	5.48	5.53	3.10	0.24
Total:			99.04	100.00	100.00	



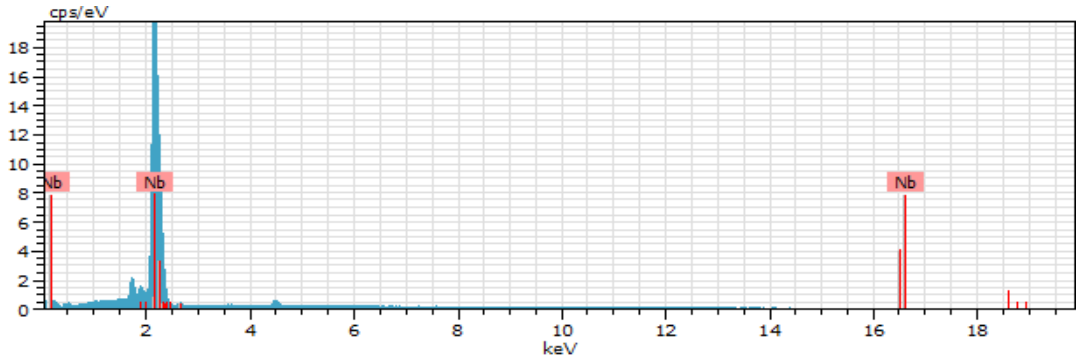
Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	67.09	70.27	83.52	1.90
Nb	41	L-series	15.95	16.71	10.24	0.62
Sn	50	L-series	12.43	13.02	6.24	0.41
Total:			95.47	100.00	100.00	



Objects 3

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	72.11	76.33	87.24	2.03
Nb	41	L-series	13.64	14.44	8.51	0.54
Sn	50	L-series	8.72	9.23	4.25	0.30
Total:			94.46	100.00	100.00	



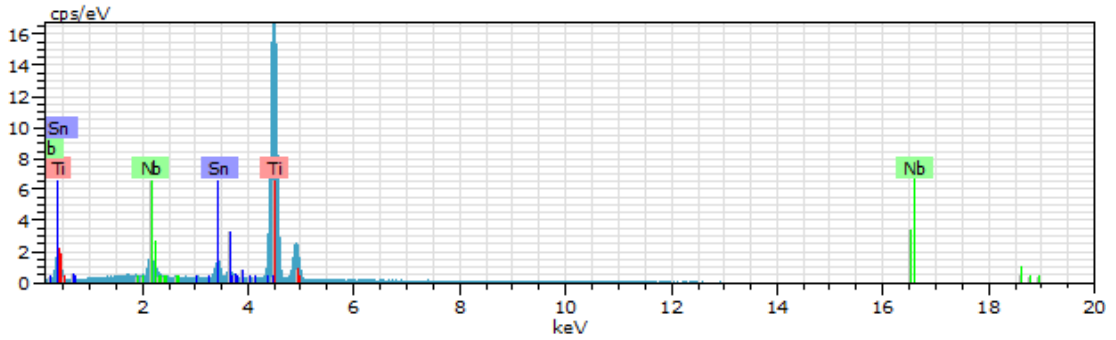
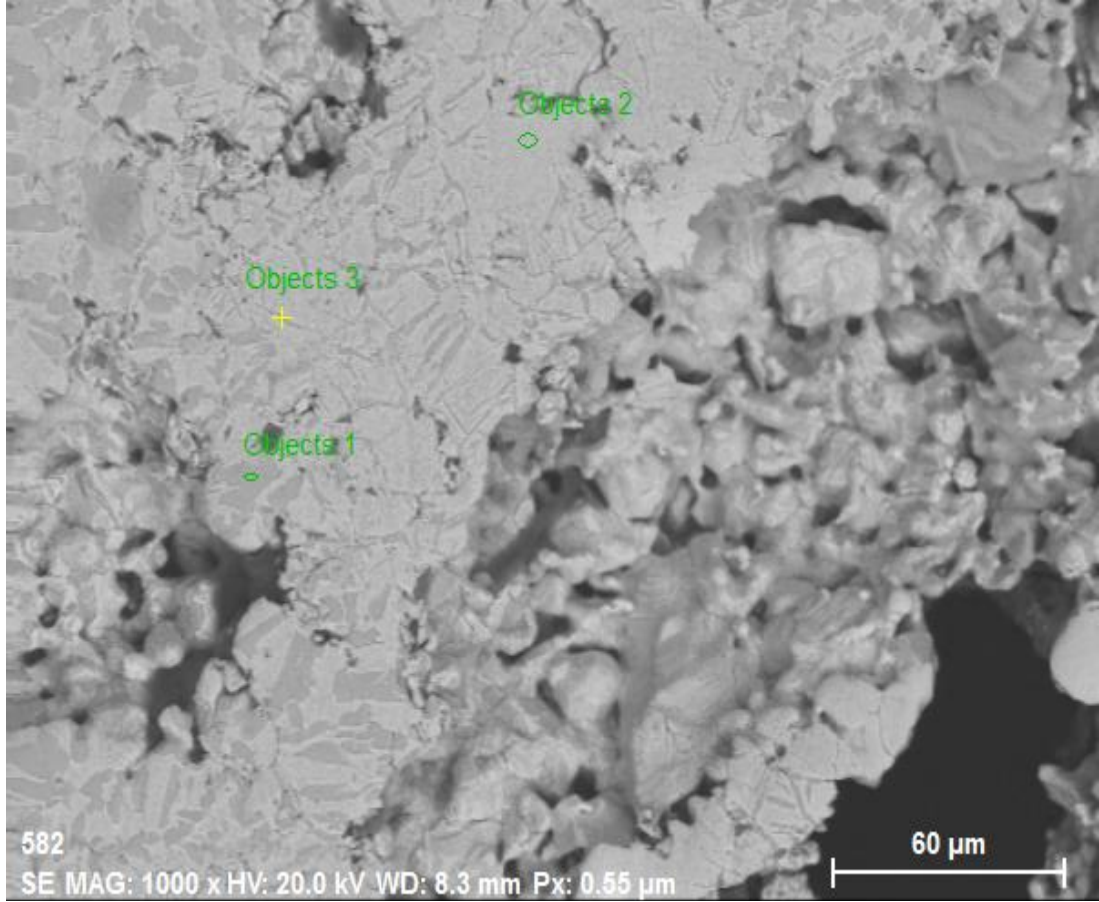
Objects 4

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Nb	41	L-series	92.09	100.00	100.00	3.41
Total:			92.09	100.00	100.00	

Şekil 6.14. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat 180 °C ön sinterleme işlemine maruz bırakılıp ardından 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

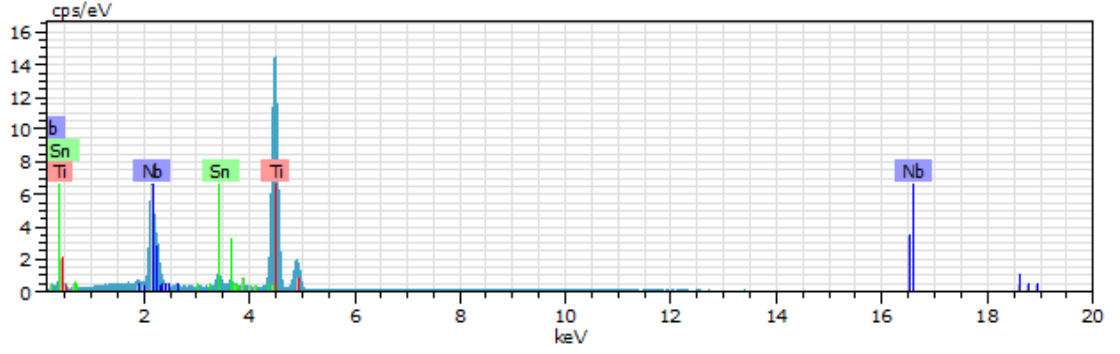
Şekil 6.15’de 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat 180 °C ön sinterleme işleminin hemen sonrasında 1200 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri verilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artması ile yapıdaki beyaz bölgelerin yok olduğu görüldü. Görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak % 93.96, Nb elementi % 2.89 ve Sn elementi % 3.15 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi % 82.12,

Nb elementi % 15.13 ve Sn elementi % 2.76 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi % 89.54, Nb elementi % 7.48 ve Sn elementi % 2.98 olarak belirlendi.



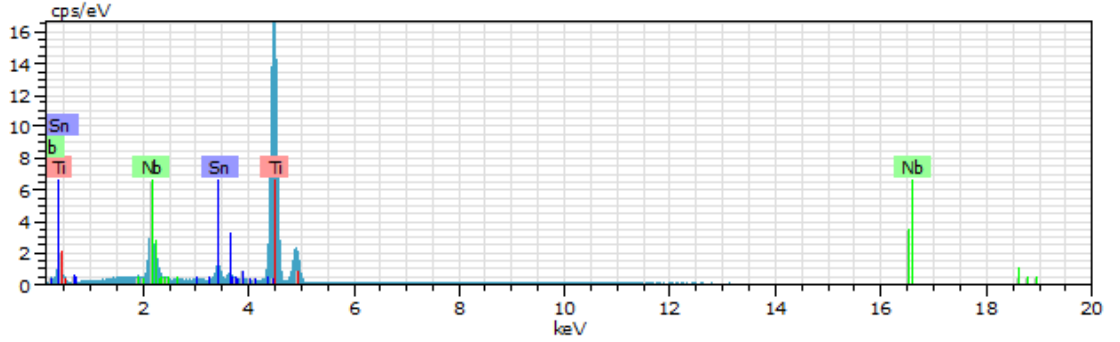
Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	84.87	87.62	93.96	2.38
Sn	50	L-series	6.46	6.67	2.89	0.23
Nb	41	L-series	5.52	5.70	3.15	0.24
Total:			96.85	100.00	100.00	



Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	67.09	69.42	82.12	1.89
Nb	41	L-series	23.98	24.81	15.13	0.92
Sn	50	L-series	5.58	5.78	2.76	0.21
Total:			96.65	100.00	100.00	



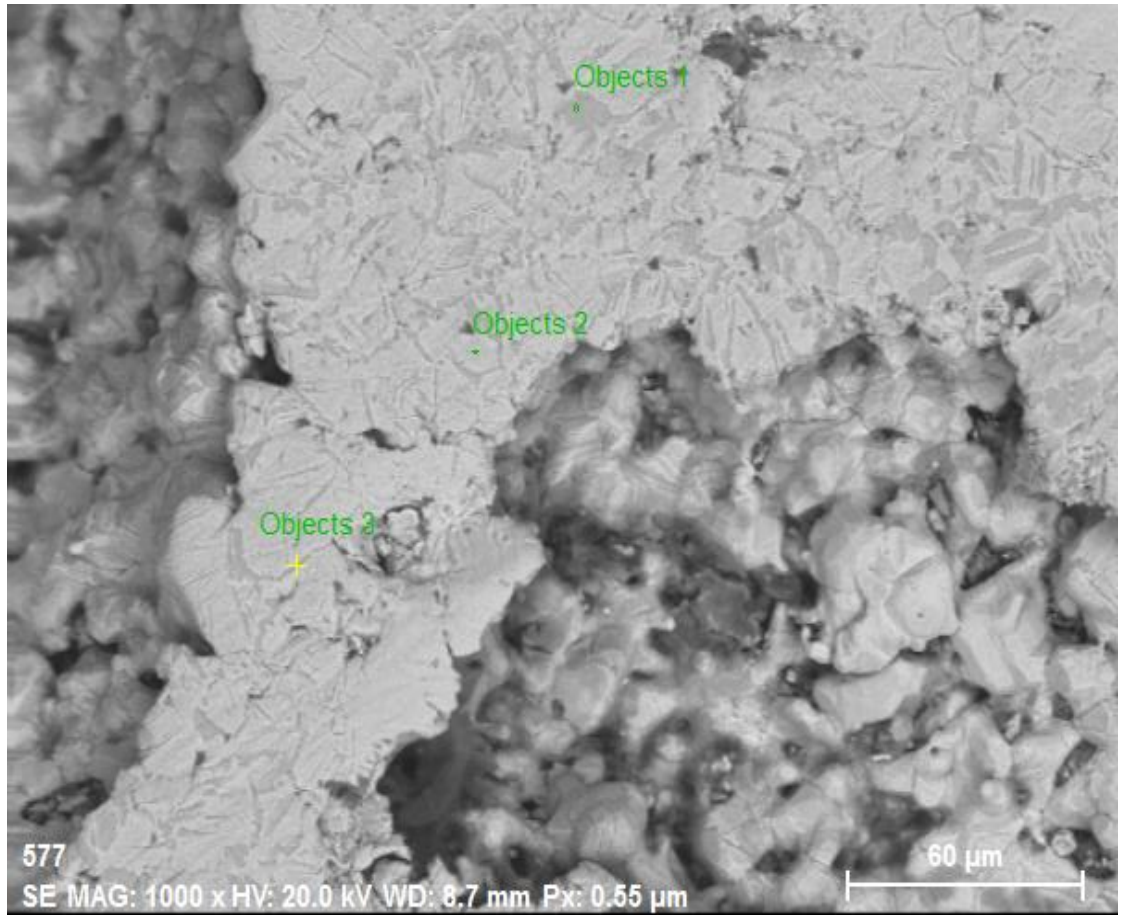
Objects 3

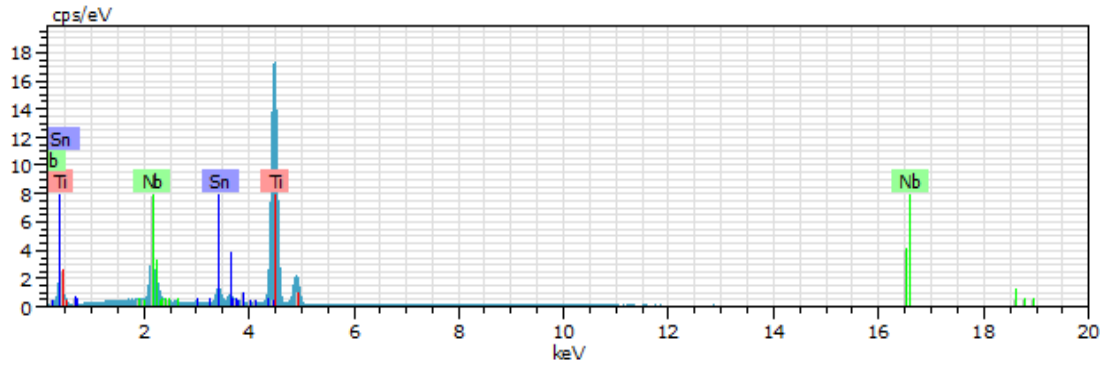
El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	82.09	80.34	89.54	2.31
Nb	41	L-series	13.30	13.02	7.48	0.53
Sn	50	L-series	6.78	6.64	2.98	0.24
Total:			102.18	100.00	100.00	

Şekil 6.15. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat 180 °C ön sinterleme işlemine maruz bırakılıp ardından 1200 °C sıcaklıkta sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

Şekil 6.16'da 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat 180 °C ön sinterleme işleminin sonrasında 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri verilmiştir. Az gözenekli numune analizlerinde olduğu gibi çok gözenekli numunelerde de yüksek sinterleme sıcaklıklarına difüzyon olayının hızlanarak çok yoğun ortamdaki elementlerin az yoğun ortama geçmesinden dolayı homojenliğin arttığı görüldü. Ayrıca

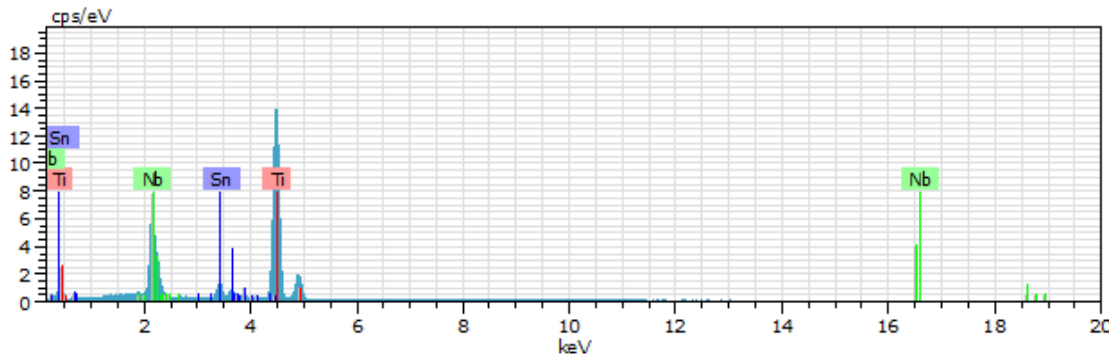
amonyum bikarbonat kullanarak oluşturulan büyük gözeneklerin difüzyon olayını yavaşlatmasından dolayı homojenliğin azaldığı görüldü. Görüntüdeki çukur gibi görünen bölgeler yapı içerisindeki gözeneklerin iç yapısıdır. Görüntü üzerinden EDX sonuçlarına bakıldığında koyu renkli bölgelerde (objects 1) Ti elementi atomik olarak % 89.78, Nb elementi % 6.94 ve Sn elementi % 3.27 olarak belirlendi. Açık renkli düz bölgelerde (objects 2) atomik olarak Ti elementi % 81.49, Nb elementi % 14.92 ve Sn elementi % 3.59 olarak belirlendi. Koyu renkli çizgisel bölgelerde (objects 3) ise atomik olarak Ti elementi % 88.98, Nb elementi % 8.12 ve Sn elementi % 2.90 olarak belirlendi.





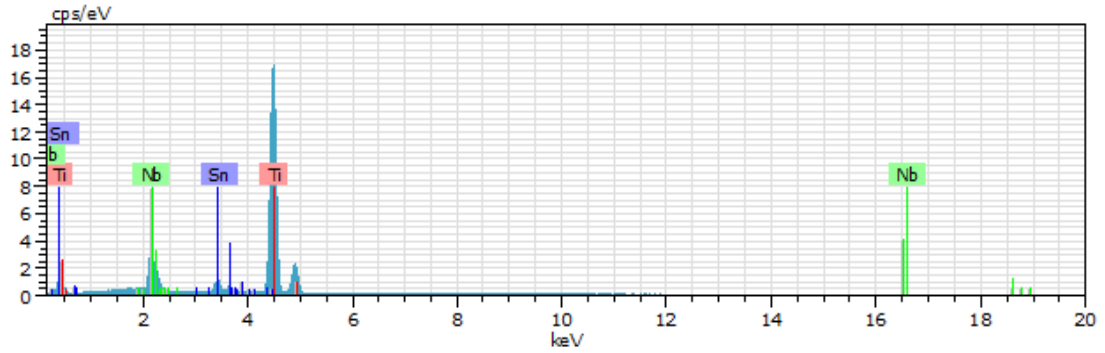
Objects 1

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	79.07	80.62	89.78	2.23
Nb	41	L-series	11.86	12.09	6.94	0.47
Sn	50	L-series	7.15	7.29	3.27	0.25
Total:			98.08	100.00	100.00	



Objects 2

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ti	22	K-series	64.32	68.28	81.49	1.82
Nb	41	L-series	22.85	24.26	14.92	0.87
Sn	50	L-series	7.03	7.46	3.59	0.25
Total:			94.20	100.00	100.00	



Objects 3

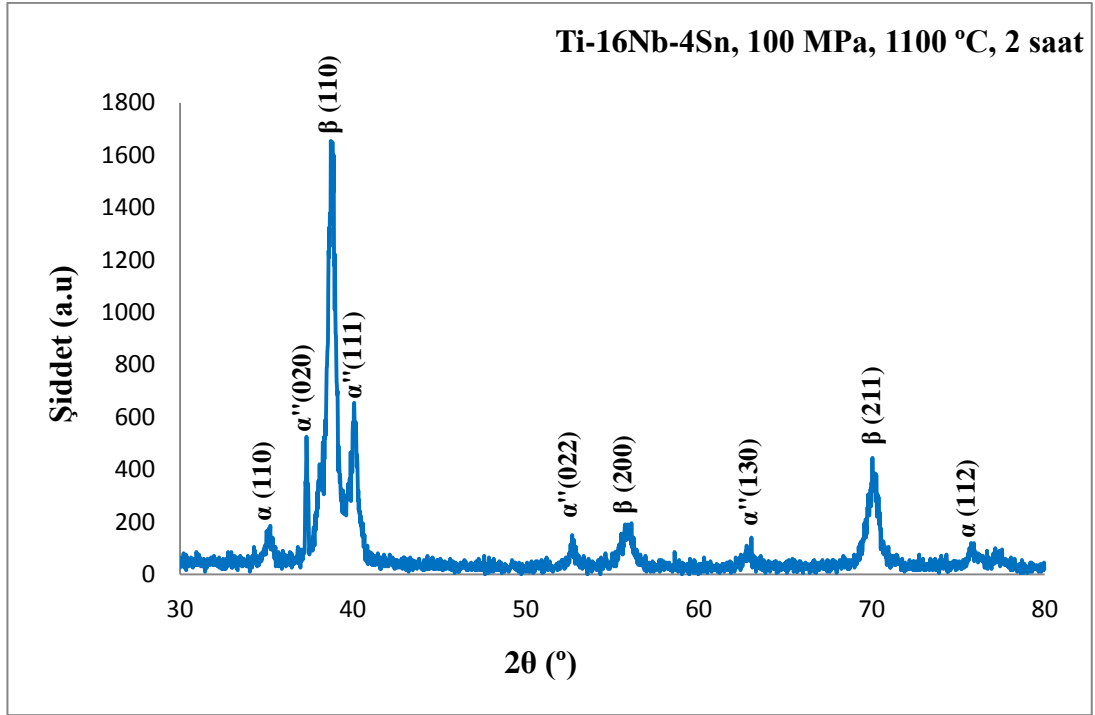
El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Ti	22	K-series	82.53	79.50	88.98	2.32
Nb	41	L-series	14.61	14.08	8.12	0.57
Sn	50	L-series	6.66	6.42	2.90	0.24
Total:			103.81	100.00	100.00	

Şekil 6.16. 300 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra etüv fırında 2 saat 180 °C ön sinterleme işlemine maruz bırakılıp sonrasında 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunesine ait SEM-EDX görüntüleri

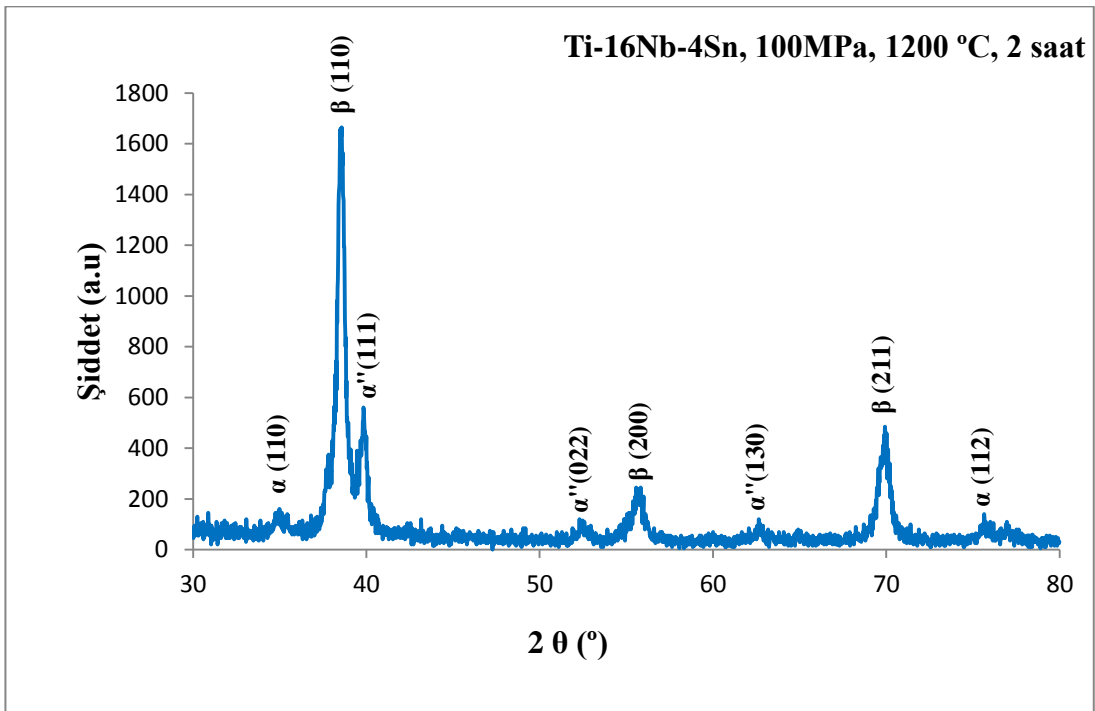
6.3. X-Işını Kırınımı (XRD=X-Ray Diffraction) Görüntü Analizleri

6.3.1. Az gözenekli numunelerin xrd görüntü analizleri

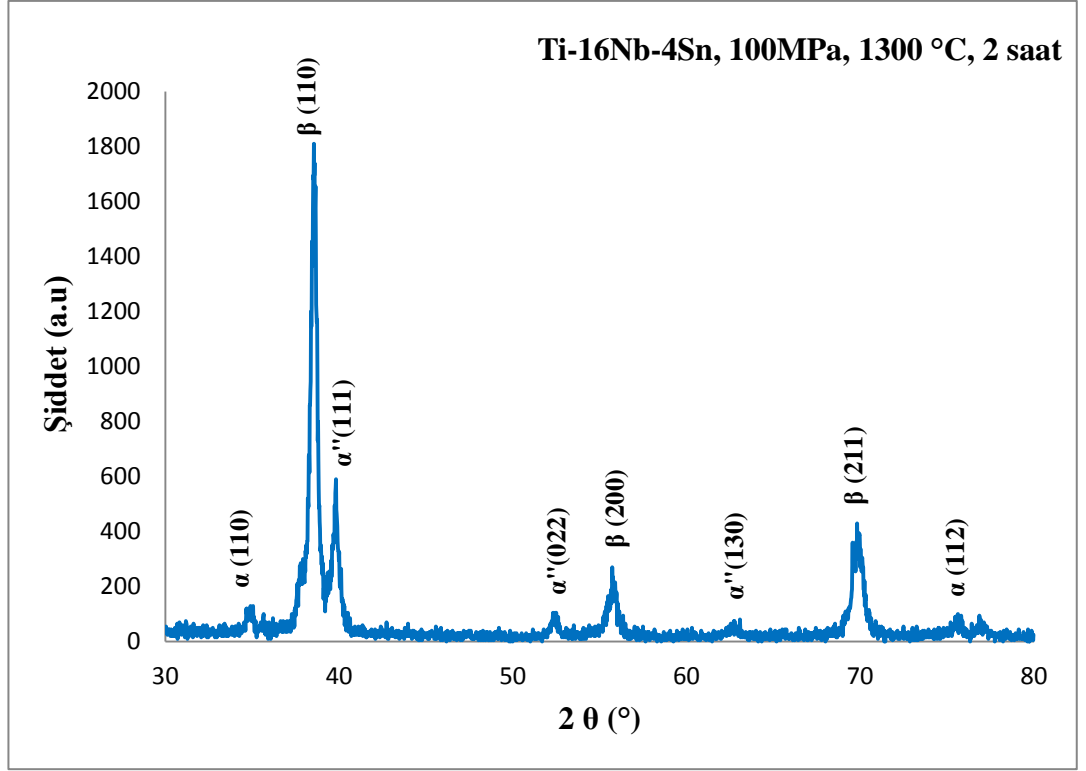
Şekil 6.17 (a, b, c, d)'de 100 MPa soğuk presleme basıncı ile preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C) 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD desenleri görülmektedir. Bu numuneler için difraksiyon desenlerinin gerçekleştiği düzlemler Çizelge 6.1'de verilmiştir. Difraksiyon desenleri incelendiğinde üretilen tüm numunelerde başlıca α , α'' ve β fazlarının olduğu görüldü. Difraksiyon desenleri incelendiğinde sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte β faz şiddetinin de arttığı görüldü. Bu sinterleme sıcaklığının β fazının miktarını arttırdığını göstermektedir. Ayrıca Moraes ve vd. (2014) yaptıkları çalışmada Sn oranının da β fazının pik şiddetini arttırdığını belirtmişlerdir.



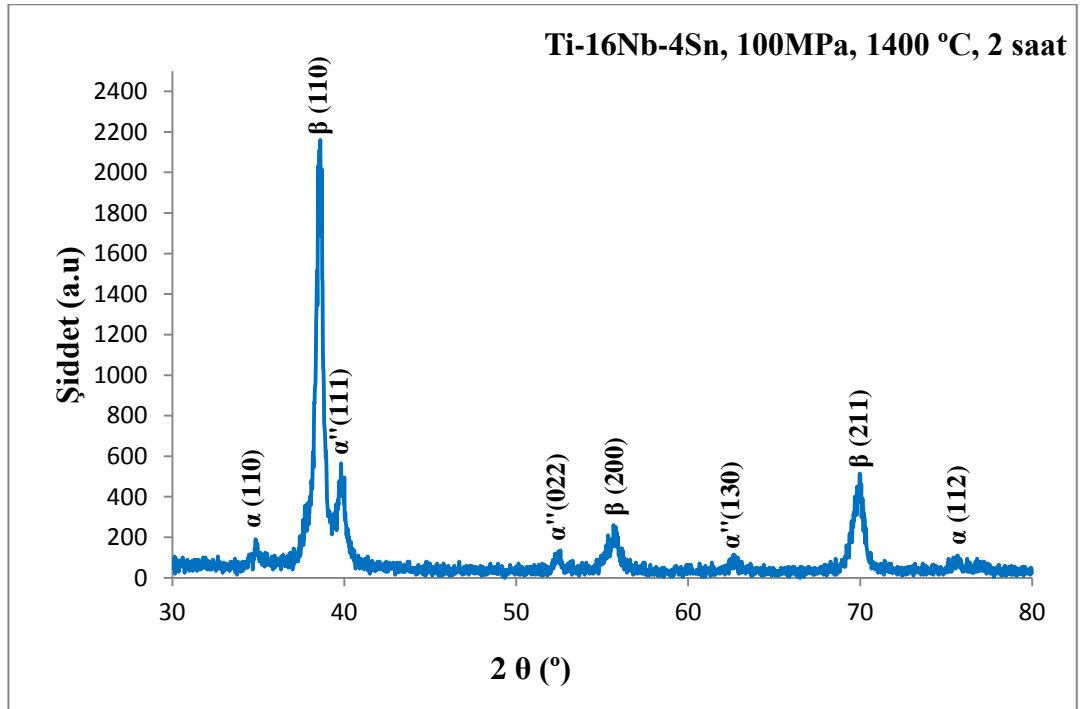
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.17. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait XRD görüntüleri; (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1200 °C, (d) 1400 °C

Çizelge 6.1. 100 MPa presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C ve (d) 1400 °C’de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları

2θ°	d (Å°)	hkl	Yapı
35.120	2.5531	(110)	α
37.317	2.4077	(020)	α''
38.800	2.3190	(110)	β
40.060	2.2489	(111)	α''
52.680	1.7361	(022)	α''
55.777	1.6468	(200)	β
62.701	1.4805	(130)	α''
70.141	1.3406	(211)	β
75.758	1.2545	(112)	α

(a)

2θ°	d (Å°)	hkl	Yapı
34.920	2.5672	(110)	α
38.560	2.3329	(110)	β
39.800	2.2630	(111)	α''
52.459	1.7428	(022)	α''
55.700	1.6489	(200)	β
62.642	1.4818	(130)	α''
69.961	1.3436	(211)	β
75.654	1.2560	(112)	α

(b)

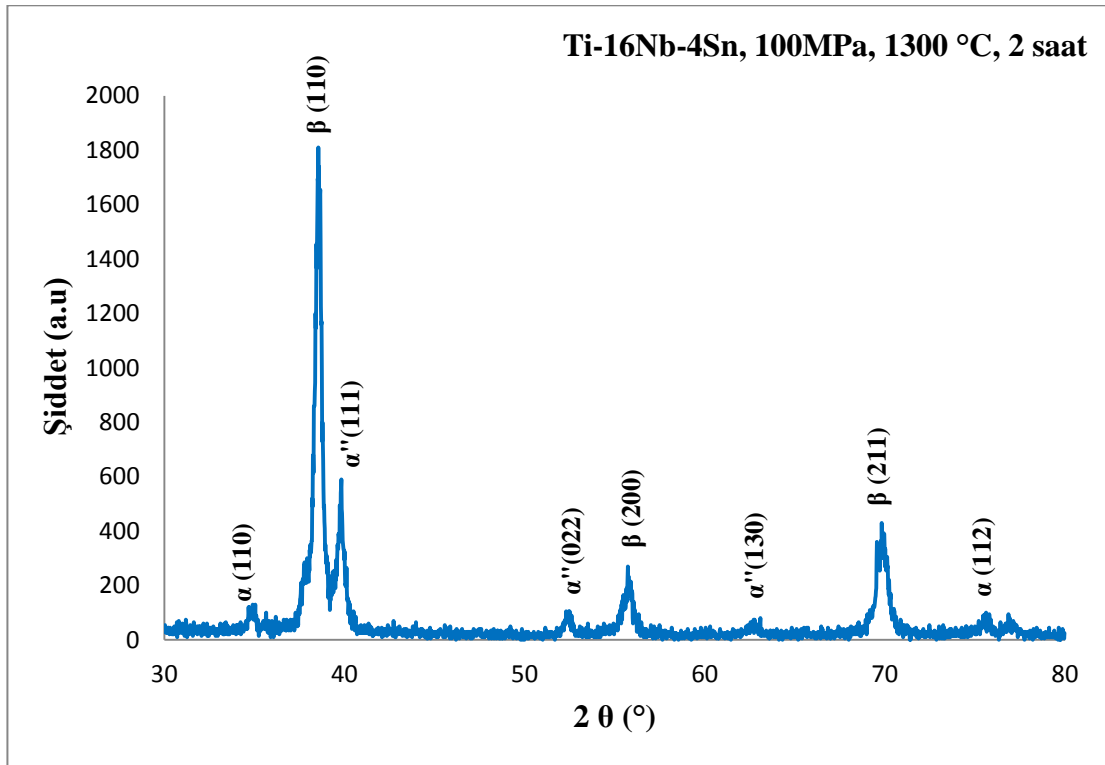
2θ°	d (Å°)	hkl	Yapı
35.000	2.5615	(110)	α
38.561	2.3328	(110)	β
39.840	2.2608	(111)	α''
52.460	1.7428	(022)	α''
55.660	1.6499	(200)	β
62.081	1.4938	(130)	α''
69.940	1.3440	(211)	β
75.642	1.7542	(112)	α

(c)

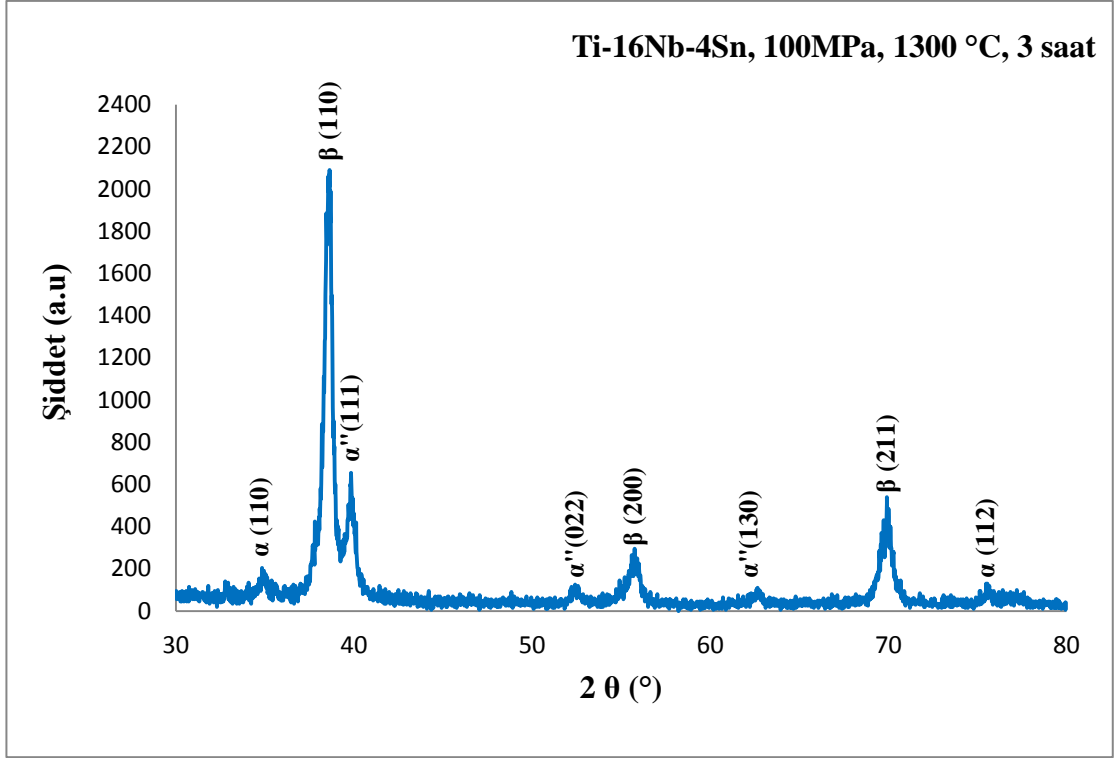
2θ°	d (Å°)	hkl	Yapı
34.640	2.5874	(110)	α
38.500	2.3364	(110)	β
39.738	2.2664	(111)	α''
52.420	1.7440	(022)	α''
55.657	1.4208	(200)	β
62.380	1.4874	(130)	α''
69.860	1.3453	(211)	β
75.521	1.7529	(112)	α

(d)

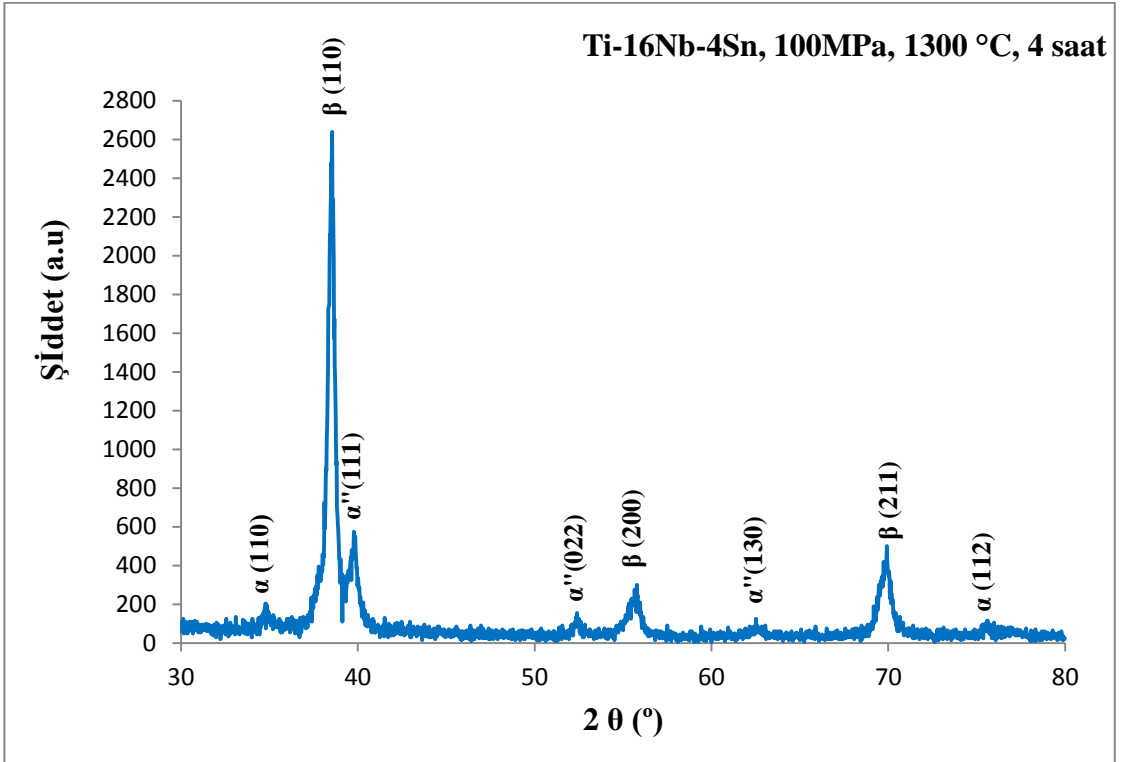
Şekil 6.18 (a, b, c)'de 100 MPa soğuk presleme basıncı ile preslendikten sonra 1300 °C sıcaklıkta 2, 3 ve 4 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD desenleri görülmektedir. Bu numuneler için difraksiyon desenlerinin gerçekleştiği düzlemler Çizelge 6.2'de verilmiştir. Difraksiyon desenleri incelendiğinde üretilen tüm numunelerde başlıca α , α'' ve β fazlarının olduğu görüldü. Ayrıca, sinterleme süresinin artmasına bağlı olarak β faz yapısının daha baskın olduğu görüldü. Sinterleme süresinin artması ile β fazının şiddetinin artması, sinterleme süresinin, sinterleme sıcaklığında olduğu gibi β fazının miktarını arttırdığını göstermektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.18. 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1300 °C sıcaklıkta (a) 2, (b) 3 ve (c) 4 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD görüntüleri

Çizelge 6.2. 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1300 °C’de (a) 2 saat, (b) 3 saat ve (c) 4 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait XRD sonuçları ve faz yapıları

2θ°	d (Å°)	hkl	Yapı
35.000	2.5615	(110)	α
38.561	2.3328	(110)	β
39.840	2.2608	(111)	α''
52.460	1.7428	(022)	α''
55.660	1.6499	(200)	β
62.081	1.4938	(130)	α''
69.940	1.3440	(211)	β
75.642	1.7542	(112)	α

(a)

2θ°	d (Å°)	hkl	Yapı
34.801	2.5758	(110)	α
38.460	2.3387	(110)	β
39.662	2.2706	(111)	α''
52.240	1.7496	(022)	α''
55.519	1.6538	(200)	β
62.481	1.4852	(130)	α''
69.800	1.3463	(211)	β
75.498	1.2582	(112)	α

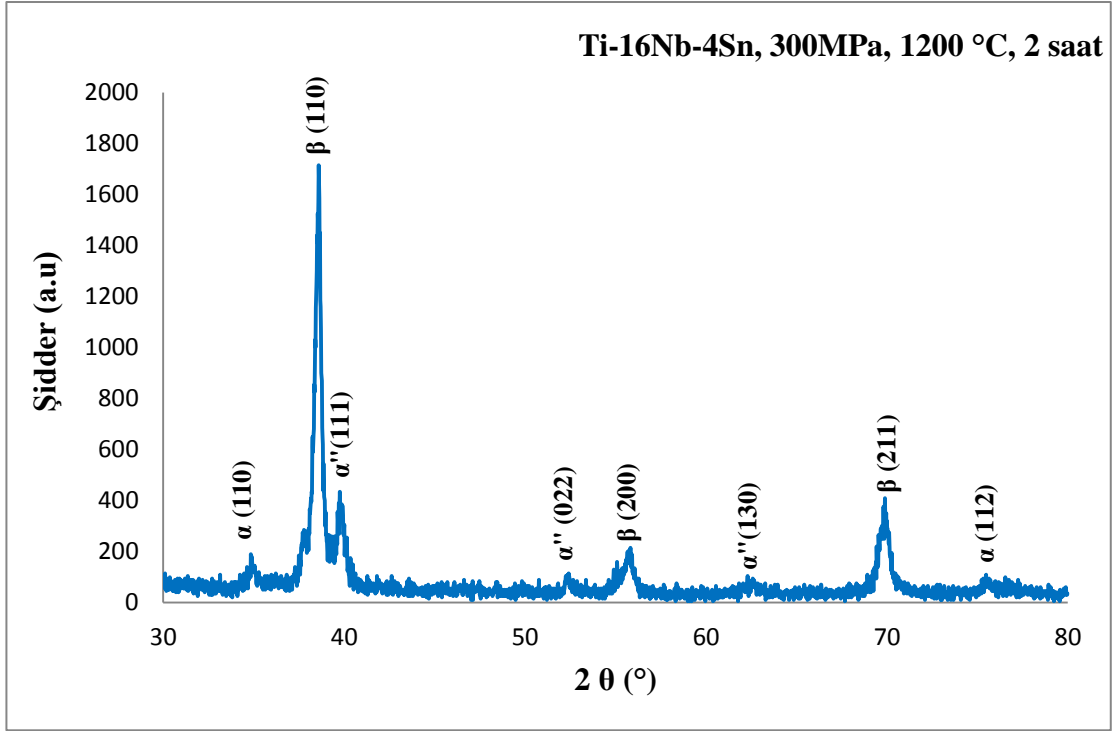
(b)

2θ°	d (Å°)	hkl	Yapı
34.879	2.5702	(110)	α
38.520	2.3352	(110)	β
39.781	2.2641	(111)	α''
52.399	1.7447	(022)	α''
55.799	1.6462	(200)	β
62.522	1.4843	(130)	α''
69.899	1.3456	(211)	β
75.621	1.2571	(112)	α

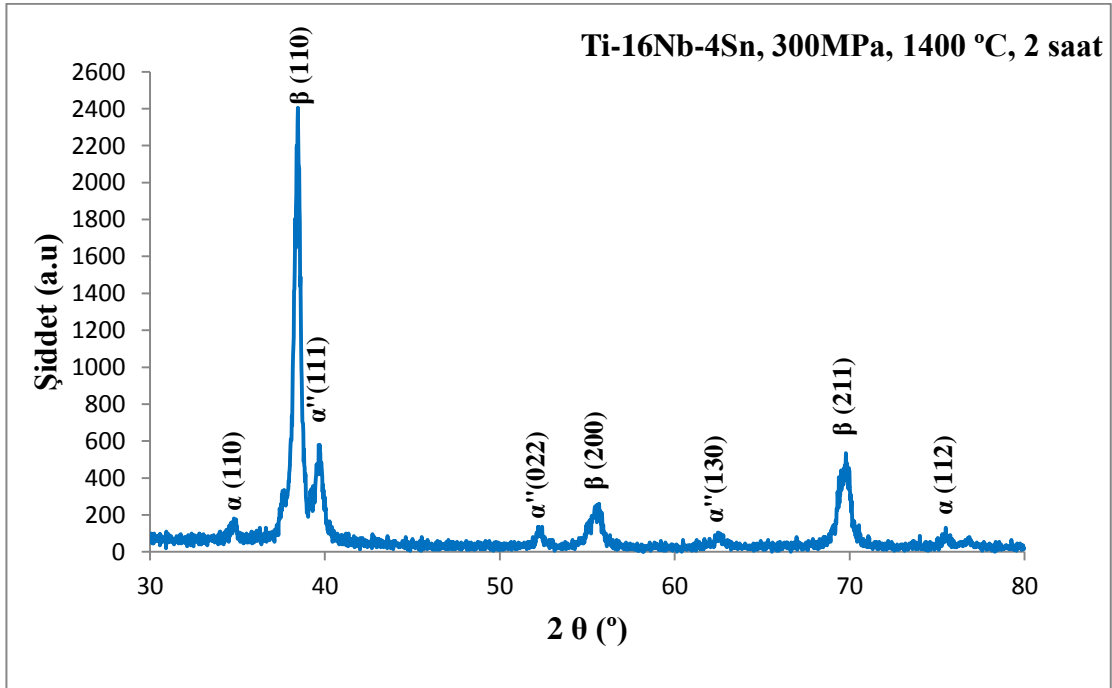
(c)

Şekil 6.19 (a, b)’de sırasıyla 300 MPa soğuk presleme basıncı ile preslendikten sonra 1200 °C’de 2 saat süreyle sinterlenen ve 1400 °C’de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD desenleri görülmektedir. Bu numuneler için difraksiyon desenlerinin gerçekleştiği düzlemler Çizelge 6.3’de verilmiştir. Difraksiyon desenleri incelendiğinde α, β ve α'' fazlarının varlığı görüldü. Ayrıca β fazının şiddetine baktığımızda soğuk presleme basıncının artması ile her iki sinterleme sıcaklığında da pik şiddetinin arttığı görüldü. Yani soğuk presleme basıncının artmasının sinterleme

sıcaklığı ve sinterleme süresinde olduğu gibi β fazının miktarını arttırdığını göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.19. 300 MPa soğuk presleme basıncı ile preslendikten sonra, (a) 1200 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen ve (b) 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD görüntüleri

Çizelge 6.3. 300 Mpa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları

2θ°	d (Å°)	hkl	Yapı
34.917	2.5674	(110)	α
38.600	2.3305	(110)	β
39.840	2.2608	(111)	α''
52.563	1.7396	(022)	α''
55.898	1.6435	(200)	β
62.777	1.4789	(130)	α''
70.019	1.3426	(211)	β
75.679	1.2557	(112)	α

(a)

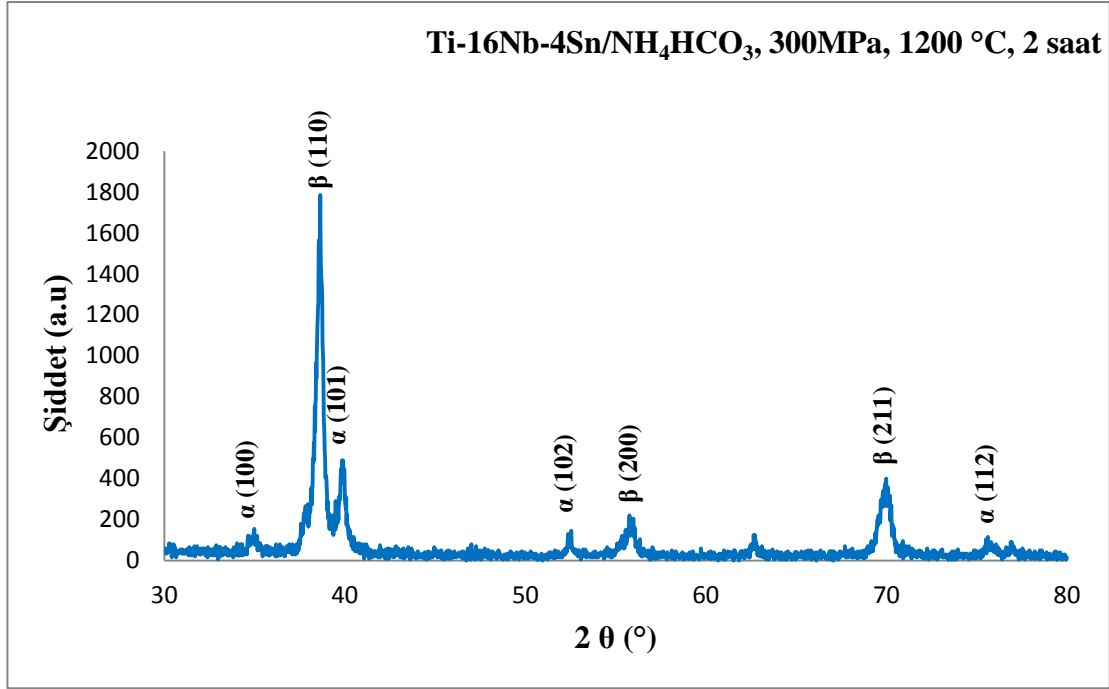
2θ°	d (Å°)	hkl	Yapı
34.879	2.5702	(110)	α
38.600	2.3306	(110)	β
39.761	2.2651	(111)	α''
52.340	1.7465	(022)	α''
55.680	1.6494	(200)	β
62.640	1.4818	(130)	α''
69.901	1.3446	(211)	β
76.901	1.2387	(112)	α

(b)

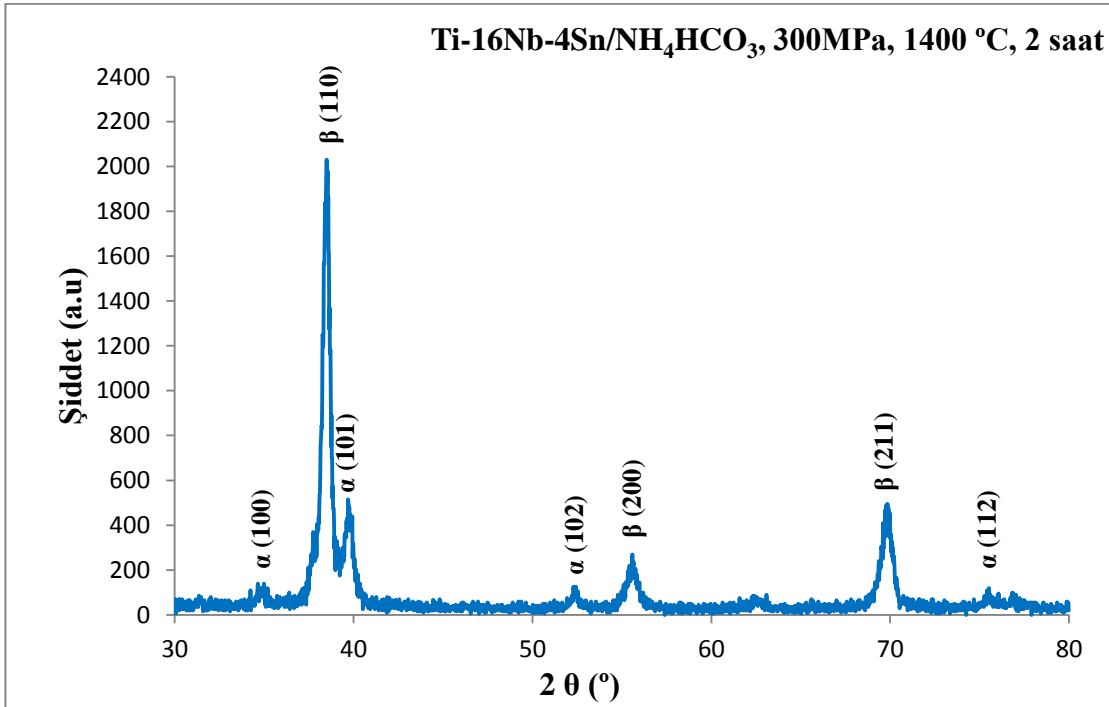
6.3.2. Çok gözenekli numunelerin xrd görüntü analizleri

Şekil 6.20 (a, b)'de 300 MPa soğuk preslendikten sonra sırasıyla 1200 °C ve 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenmiş çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD desenleri görülmektedir. Bu numuneler için difraksiyon desenlerinin gerçekleştiği düzlemler Çizelge 6.4'de verilmiştir. Xiong ve vd. (2008) yaptıkları çalışmada çok gözenekli Ti-18Nb-4Sn alaşım numuneleri üretmişlerdir. Ürettikleri numunelerin XRD analizleri sonucunda α ve β fazlarının bulunduğunu belirtmişlerdir. Bizim ürettiğimiz çok gözenekli numunelerin XRD analizleri sonucunda da α ve β fazlarının varlığı görüldü. Ayrıca sinterleme sıcaklığının artması ile β fazının pik şiddetinin arttığı görüldü. Çok gözenekli numunelerin β fazının pik şiddeti aynı üretim parametrelerinde sentezlenmiş az gözenekli numuneler ile kıyaslandığında düşük olduğu görüldü. Bu sonucun büyük gözeneklerin difüzyon olayını olumsuz etkilemesinden dolayı yapının homojenliğinin düşük olması ve buna bağlı olarak az gözenekli numunelere göre daha düzensiz bir yapıya sahip olması ve bundan dolayı da

numunelerin kristallenme özelliklerini olumsuz etilenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



(a)



(a)

Şekil 6.20. 300 MPa soğuk preslendikten sonra sırasıyla (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C’de 2 saat süreyle sinterlenmiş çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD görüntüleri

Çizelge 6.4. 300 Mpa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat süreyle sinterlenen çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin XRD sonuçları ve faz yapıları

2θ°	d (Å°)	hkl	Yapı
34.781	2.5772	(100)	α
38.540	2.3340	(110)	β
39.819	2.2660	(101)	α
52.440	1.7434	(102)	α
55.758	1.6473	(200)	β
69.940	1.3440	(211)	β
75.536	1.2577	(112)	α

(a)

2θ°	d (Å°)	hkl	Yapı
34.958	2.5646	(100)	α
38.620	2.3294	(110)	β
39.879	2.2587	(101)	α
52.417	1.7442	(102)	α
55.960	1.6418	(200)	β
70.079	1.3416	(211)	β
75.607	1.2567	(112)	α

(b)

6.4. Basma Dayanımı Ölçümleri

Basma deneyine tabi tutulan az gözenekli ve çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinde ilk boy ve son boy değerleri basma cihazının çene aralığı değerlerine göre sisteme kaydedildi ve ilerleme hızı 0.1 mm/dk olacak şekilde uygulandı. Cihazın gösterdiği yük değerleri (kN) olarak kaydedildi. Daha sonra bu değerler MPa cinsinden yazıldı.

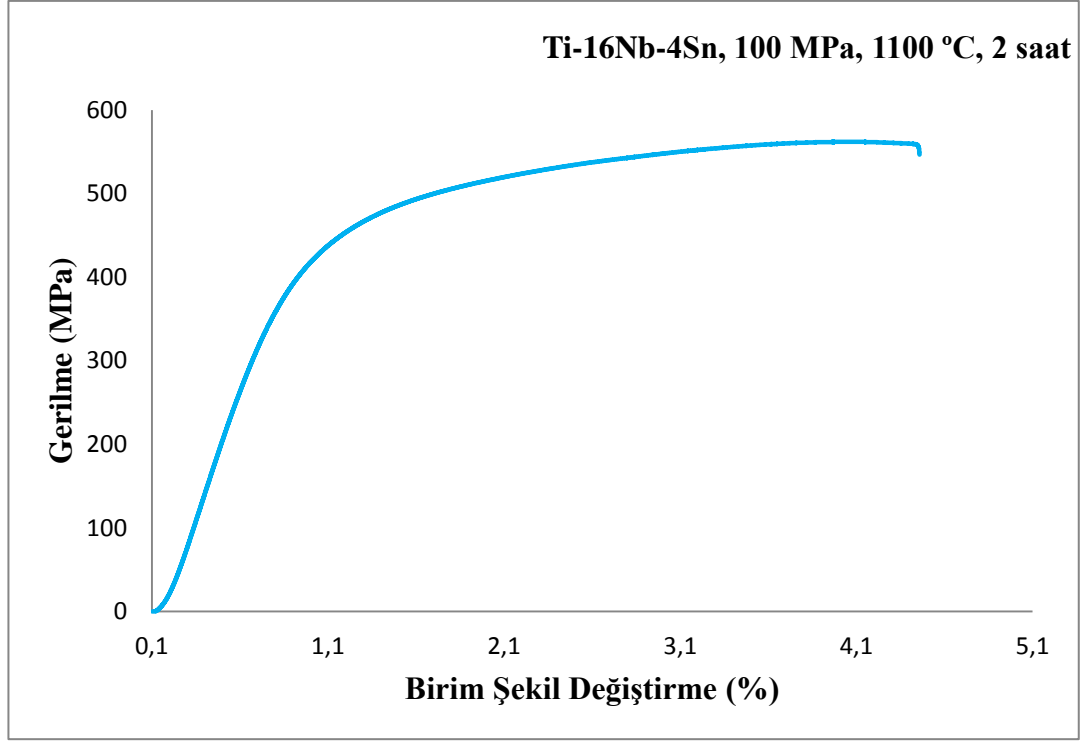
6.4.1. Sinterleme sıcaklığının basma dayanımı üzerine etkisi

Şekil 6.21 (a, b, c, d)'de 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra farklı sinterleme sıcaklıklarında (1100 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C) 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri verilmiştir. Grafiklere bakıldığında sinterleme sıcaklığının artması ile numunelerin basma dayanımlarının da arttığı açıkça görülmektedir. Nozoe ve vd. (2007) yaptıkları çalışmada sinterleme sıcaklığının artması ile basma dayanımının arttığını belirtmişlerdir. Bir malzemenin basma dayanımı gözenek oranına ve mikro yapılarında

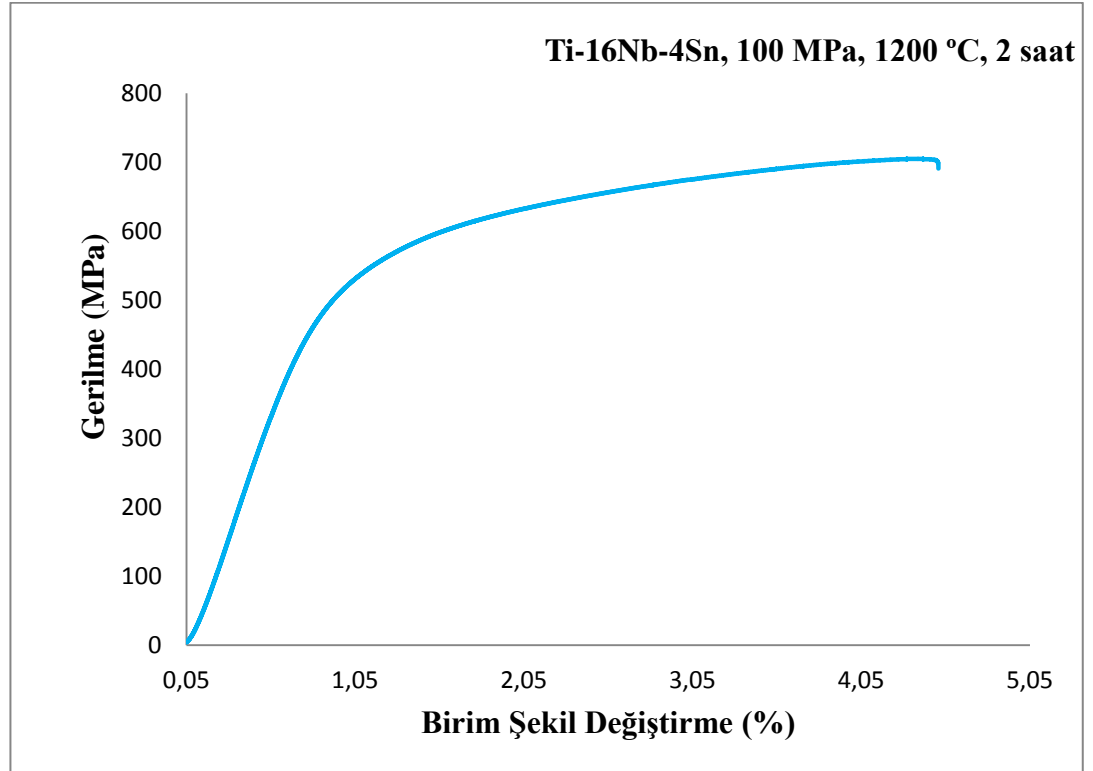
bulunan fazlara bağlıdır. Bizim ürettiğimiz numunelerde mikro yapılarındaki fazların aynı olmasına rağmen, sinterleme sıcaklığının artması ile gözenek oranının azaldığı optik ve SEM görüntü analizlerinde de görülmekteydi. Numunelerin gözenek oranlarının azalmasına bağlı olarakta basma dayanımları artmaktadır. Wang ve vd. (2013) yaptıkları çalışmada TiNbSn alaşımlarında numunelerin basma dayanımlarının Sn oranının artmasıyla da azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca Griza ve vd. (2014) Sn oranının artmasıyla numunelerin birim şekil değiştirme değerlerinin arttığını belirtmişlerdir. Moraes ve vd. (2014) yaptıkları çalışmada TiNbSn alaşımlarında Sn oranının kütlece % 6' ya kadar elastik modülü düşürdüğünü bu orandan daha fazla kullanıldığında ise elastik modülü arttırdığını belirtmişlerdir.

Şekil 6.21 (a, b, c, d)'deki Ti-16Nb-4Sn alaşım numuneleri için maksimum basma dayanımları (a) 561, (b) 704, (c) 944 ve (d) 1038 ve birim şekil değiştirmeleri ise (a) % 4.45 (b) % 4.5 (c) % 4.5 ve (d) % 3.7 olarak bulundu. Elastik modülleri yaklaşık (a) 63.2, (b) 68.7, (c) 83.7 ve (d) 73.9 GPa olarak hesaplandı. İmplant malzeme olarak kullanılmak istenen malzemenin elastik modülünü düşük olması arzu edilen bir durumdur. Çünkü yüksek elastik modülü kemiğin aşınmasına sebep olmaktadır (Moraes ve vd. 2014). Ti alaşımlarının elastik modülü paslanmaz çelik Co-Cr alaşımları ve Ni alaşımlarına göre oldukça düşük bir değere sahiptir (Miura ve vd. 2011). Kyung Jung ve vd. (2013) uygun Nb ve Sn oranları ile istenilen değerde elastik modüle sahip malzeme üretilebileceğini belirtmişlerdir.

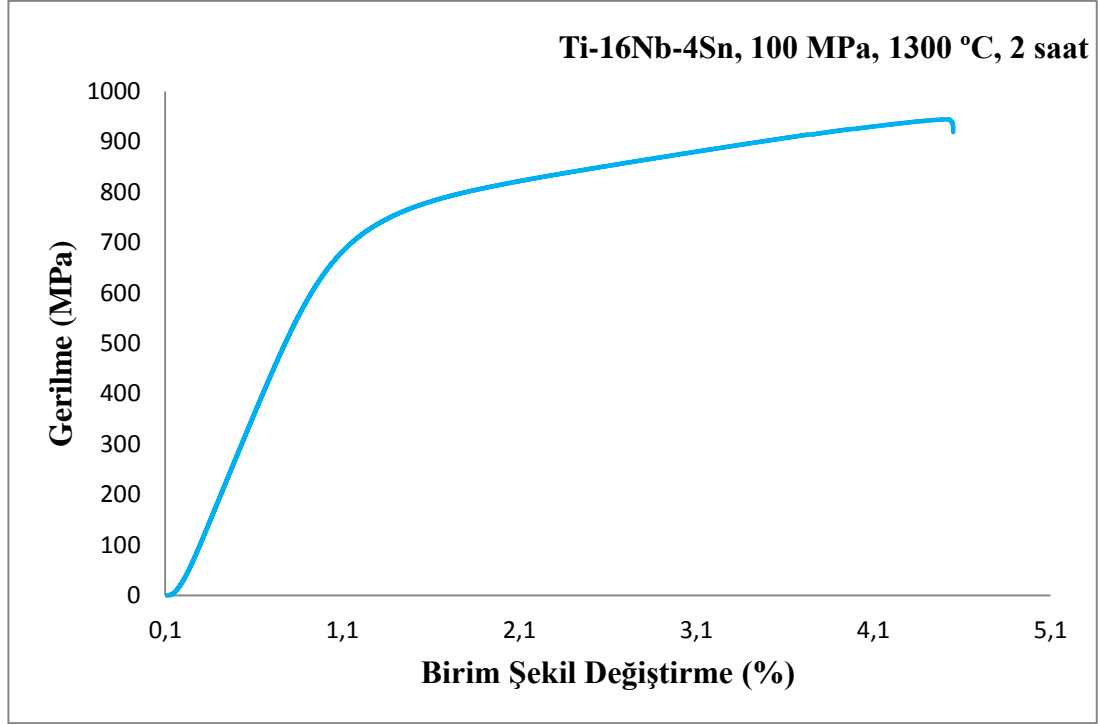
Bu çalışmada az gözenekli olarak üretilen numunelerin basma dayanımları kemiğin basma dayanımına göre yüksek değerlerdedir. İmplant malzemeler için basma dayanımının kullanılacak olan kemiğin bulunduğu yerdeki basma dayanımından (> 170 MPa) büyük olması arzu edilmektedir. Ayrıca az gözenekli olarak üretilen numunelerin gözenek oranları da ortopedik uygulamalarda kullanılan implant malzemelerin gözenek oranlarından düşük değerlerdedir. Ortopedik uygulamalarda kullanılan implant malzemeler için ideal gözenek oranı % 30-90 arasında, gözenek boyutu ise 100-500 µm aralığındadır (Kaya ve vd. 2010). Bu çalışmada daha çok numunelerin toz metalurjisi ile üretilebilirliği ve biyouyumluluğu göz önüne alınmaktadır.



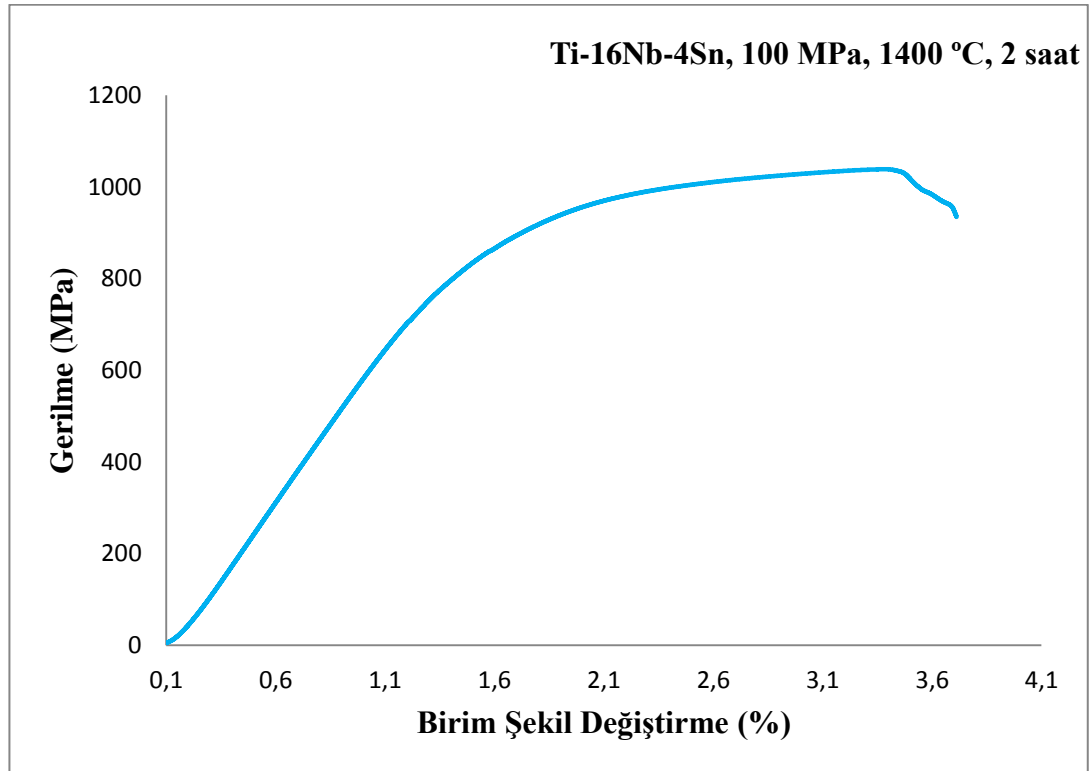
(a)



(b)



(c)

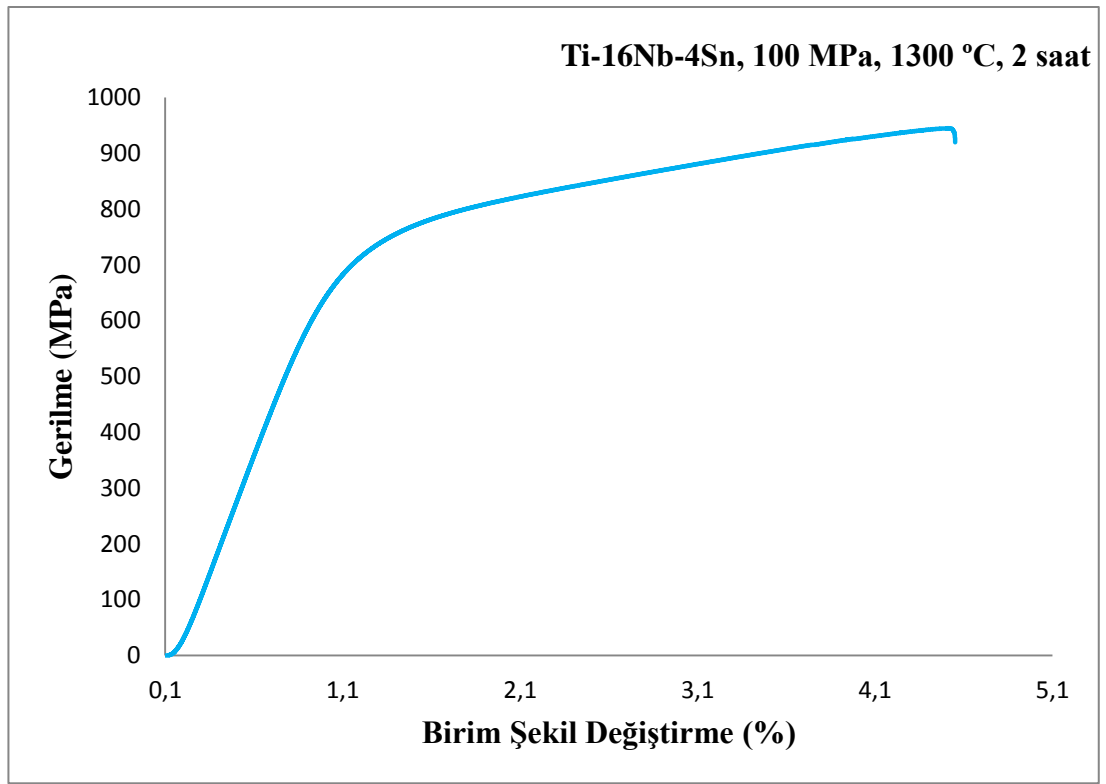


(d)

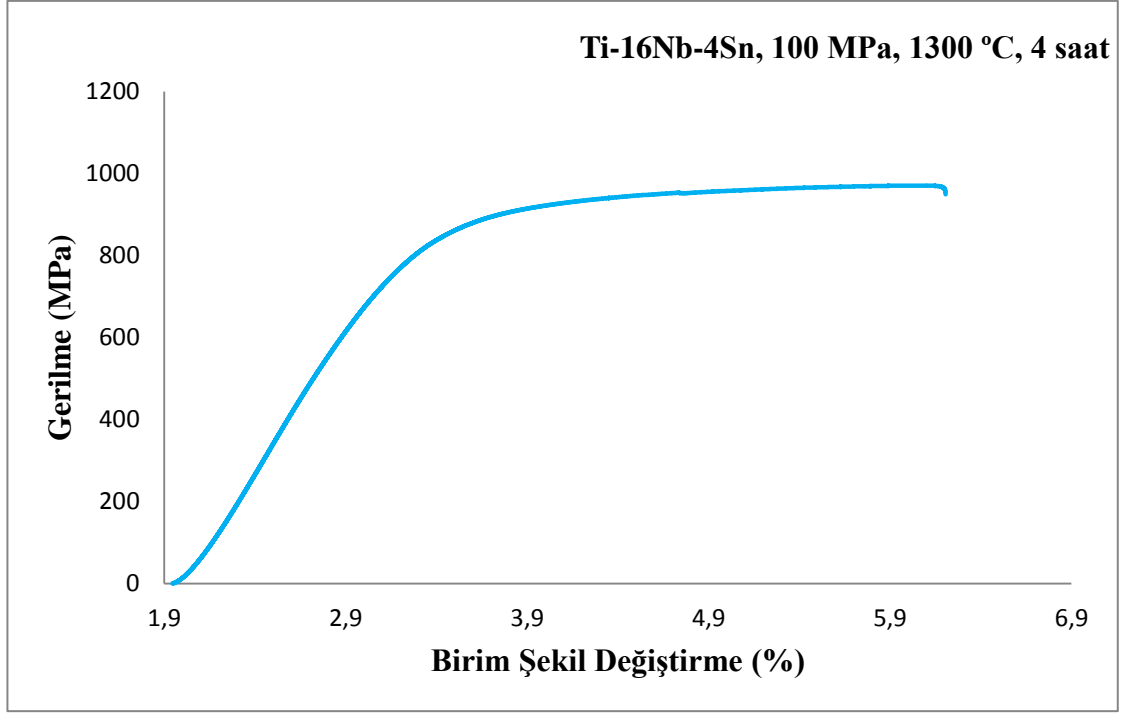
Şekil 6.21. 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C ve (d) 1400 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değişirme grafikleri

6.4.2. Sinterleme süresinin basma dayanımı üzerine etkisi

Şekil 6.22 (a, b)'de 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra farklı sinterleme sürelerinde (2 ve 4 saat) 1300 °C'de sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri verilmiştir. Bu numuneler için maksimum basma dayanımları (a) 704, (b) 970 ve birim şekil değiştirmeleri ise (a) % 4.5 (b) % 4.3 olarak bulundu. Elastik modülleri yaklaşık (a) 83.9 ve (b) 80.3 GPa olarak hesaplandı. Grafiklere bakıldığında sinterleme süresinin artması ile gözenek oranının azalmasından dolayı basma dayanımlarının arttığı görüldü.



(a)

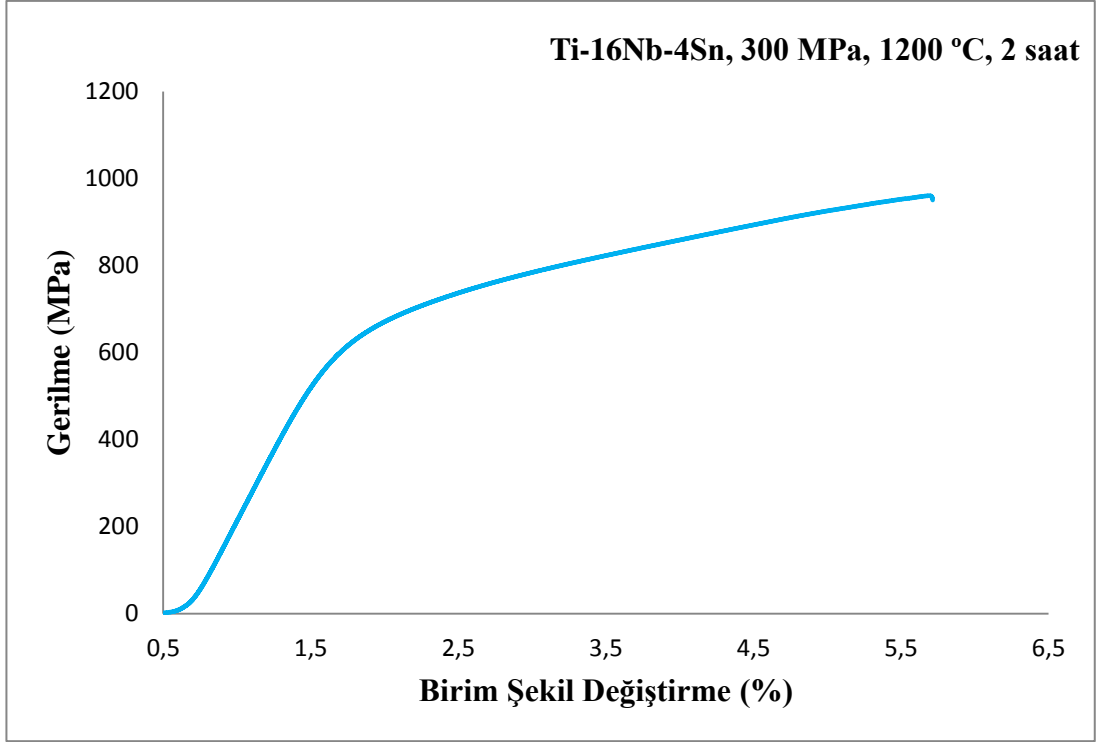


(b)

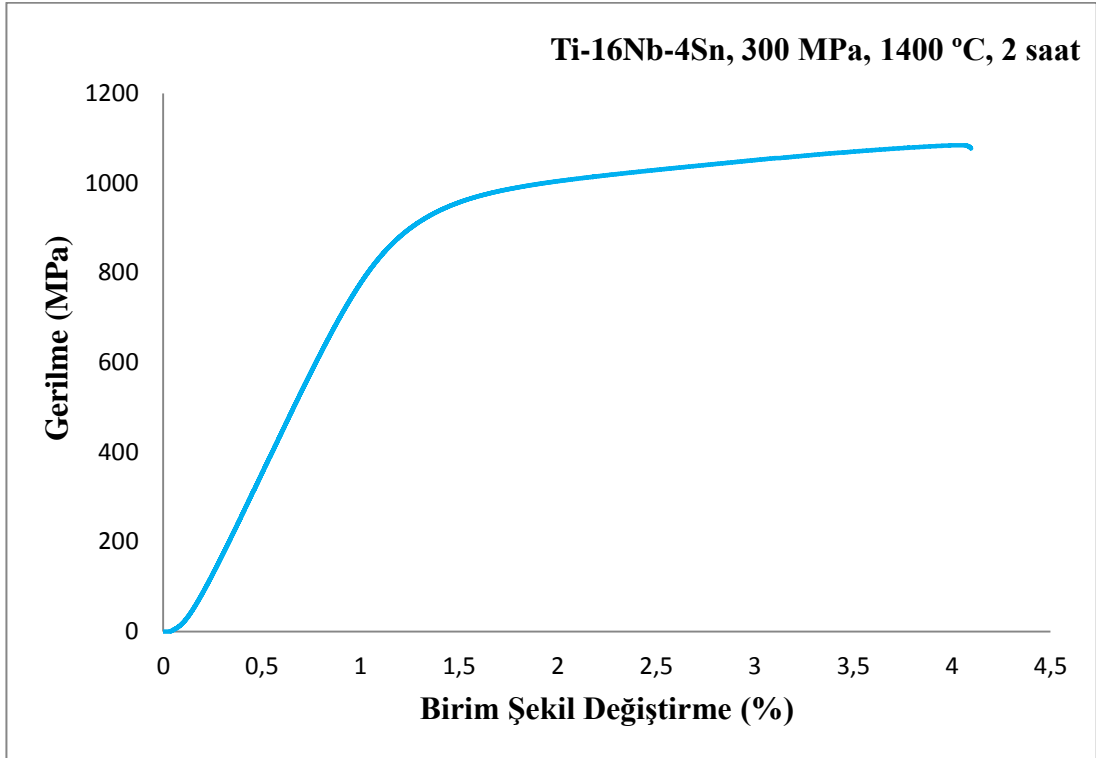
Şekil 6.22. 100 MPa soğuk preslendikten sonra 1300 °C’de (a) 2 saat (b) 4 saat süreyle sinterleme işlemi yapılan Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri

6.4.3. Soğuk presleme basıncının basma dayanımı üzerine etkisi

Şekil 6.23 (a, b)’de 300 MPa soğuk preslenmiş ve sırasıyla 1200 °C ve 1400 °C sinterleme sıcaklıklarında 2 saat süreyle sinterlenmiş Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri verilmiştir. Bu numuneler için maksimum basma dayanımları (a) 960, (b) 1084 ve birim şekil değiştirmeleri ise (a) % 5.7 (b) % 4.09 olarak bulundu. Elastik modülleri yaklaşık (a) 64.9 ve (b) 90.7 GPa olarak hesaplandı. Grafiklere bakıldığında 100 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlenmiş numunelerin basma dayanımları ile kıyaslandığında soğuk presleme basıncının artması ile numunelerin basma dayanımlarının da arttığı görüldü. Bu durum şöyle açıklanabilir; presleme basıncı arttığı zaman taneciklerin birbirine daha yakın olmasından dolayı gözenek oranı azalmaktadır buna bağlı olarakta basma dayanımı artmaktadır.



(a)

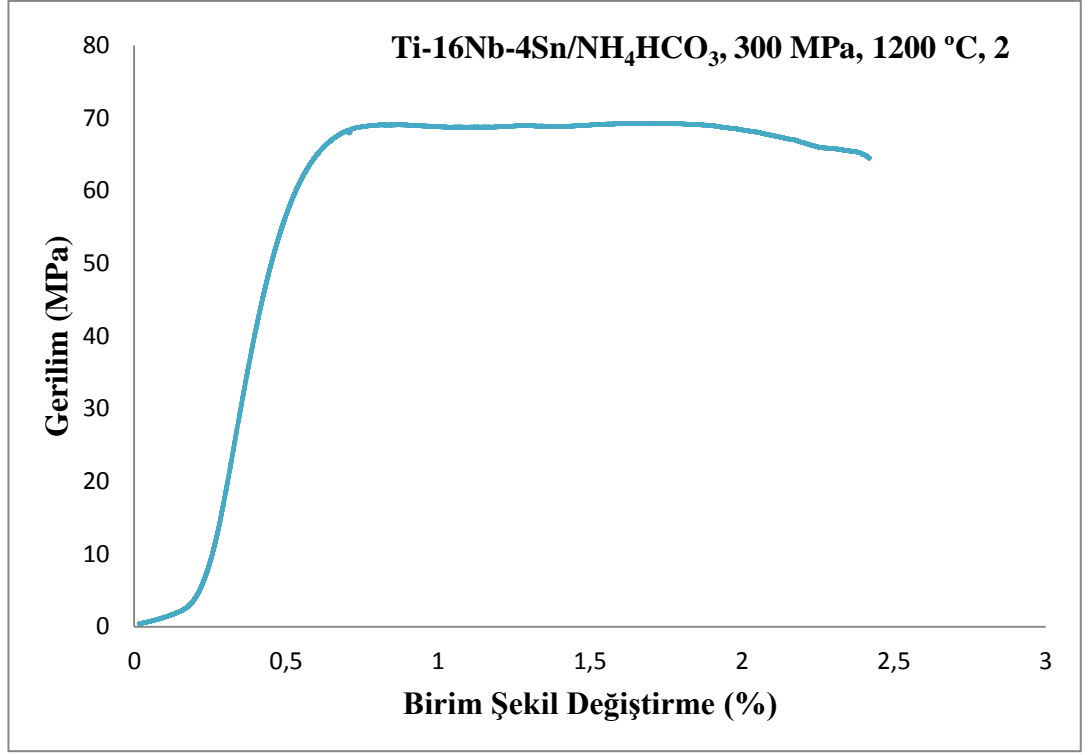


(b)

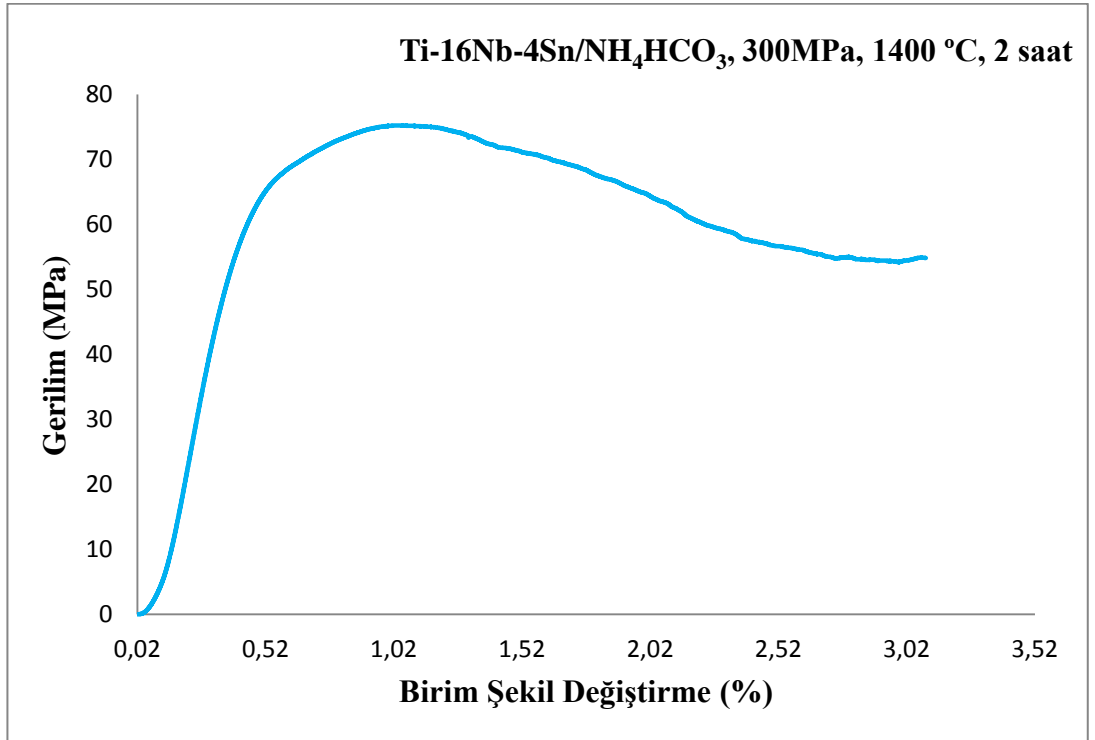
Şekil 6.23. 300 MPa soğuk prelendikten sonra (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenen Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değişirme grafikleri

6.4.4. Gözenek oranının basma dayanımı üzerine etkisi

Şekil 6.24 (a,b)'de 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra 1200 °C ve 1400 °C sinterleme sıcaklıklarında 2 saat süreyle sinterlenmiş çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri verilmiştir. Bu numunelerin gözenek oranlarını arttırmak amacıyla Ti-16Nb-4Sn alaşımına kütlece % 30 oranında NH_4HCO_3 ile karıştırıldığı ve NH_4HCO_3 'ün uçup yerini gözenekli yapıya bırakması için etüv fırında 180 °C'de 2 saat süreyle ön sinterleme işlemine maruz bırakıldığını daha önce belirtmiştik. Grafikteki basma dayanımı sonuçlarına bakıldığında gözenek oranının artırılması ile basma dayanımlarının düştüğü görülmektedir. Guo ve arkadaşları (2010)'da yaptıkları çalışmada gözenek oranının artmasıyla basma dayanımının azaldığını belirtmişlerdir. Bu numuneler için maksimum basma dayanımları (a) 70, (b) 75 ve birim şekil değiştirmeleri ise (a) % 2.41 (b) % 3.08 olarak hesaplandı. Elastik modülleri yaklaşık (a) 23, (b) 20.6 GPa olarak hesaplandı. Bu çalışmada çok gözenekli olarak üretilen numunelerin basma dayanımları kemiğin basma dayanımına göre (> 170 MPa) çok düşük değerdedir. Ancak gözenek oranları ortopedik alanda kullanılacak olan implant malzemelerin gözenek oranlarına (%30-90) yakın değerlerdedir. Daha öncede belirtildiği gibi bu çalışmada daha çok numunelerin toz metalurjisi ile üretilebilirliği ve biyouyumluluğu göz önüne alınmaktadır.



(a)



(b)

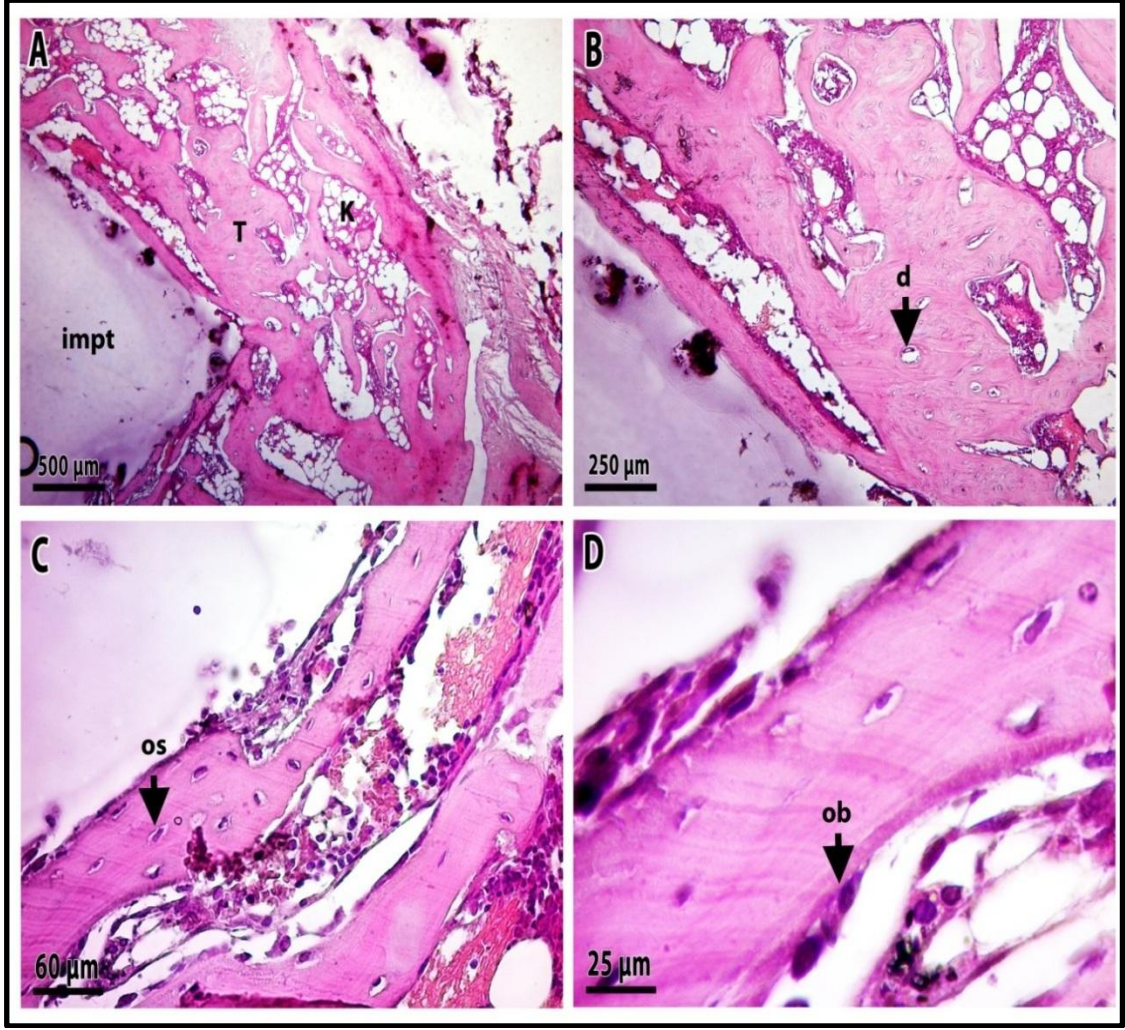
Şekil 6.24. 300 MPa soğuk presleme basıncı ile briketlendikten sonra (a) 1200 °C ve (b) 1400 °C sinterleme sıcaklığında 2 saat süreyle sinterlenen çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerine ait gerilme-birim şekil değişirme grafikleri

6.5. Histopatolojik İnceleme

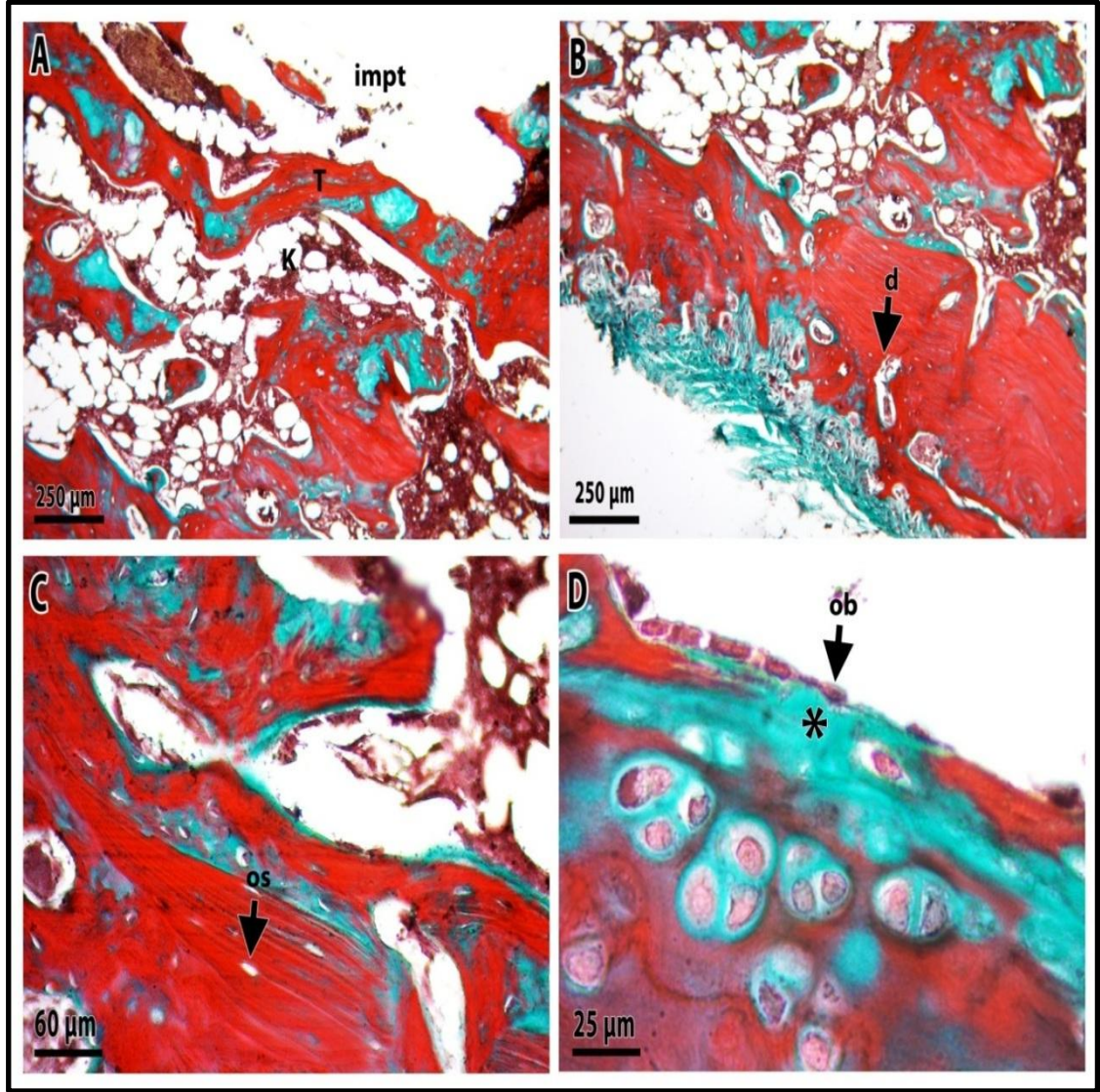
İn vivo ortamda biyouyumluluğu araştırılmak için geleneksel sinterleme yöntemi ile üretilen az gözenekli Ti-16Nb-4Sn ve çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşım numunelerinin canlı deney hayvanları üzerinde meydana getirdiği etkinin nasıl olacağı araştırıldı. Numuneler deney hayvanı olarak seçilen ratlara hijyenik bir ortamda cerrahi bir işlemle başarılı bir şekilde yerleştirildi ve 45 gün sonunda bu ratların tamamı (18 adet) ötenazi edildikten sonra histopatolojik incelemeler yapılmak amacıyla kemik doku örnekleri başarılı bir şekilde alınıp tüm numuneler ayrı gruplar halinde % 10'luk formaldehit solüsyonu içerisine koruma amaçlı konuldu. Daha sonra bu numunelerin Adıyaman Üniversitesi Tıp Fakültesi Histoloji Laboratuvarında Hematoksilen-Eosin ve Masson-Goldner trichrome boyar maddeler kullanılarak doku incelemesi yapıldı.

6.5.1. A grubuna (Ti-16Nb-4Sn) ait histopatolojik bulgular

A grubu olarak seçilen deney hayvanlarının kemik dokusuna 300 MPa soğuk preslenmiş ve 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenmiş çok gözenekli (NH₄HCO₃ ile gözenek oranı arttırılmış) Ti-16Nb-4Sn (30 mg) alaşım numuneleri yerleştirildi. İmplant materyali çevresinde yabancı cisim reaksiyonu şeklinde bir reaksiyon veya anlamlı bir inflamatuvar reaksiyon saptanmamıştır. İncelenen küçük ve büyük büyütme figürler de kemik ile implant materyali kaynaşmasının iyi olduğu ve kemik doku ile temas halinde olduğu gözlemlendi. İmplantın bulunduğu alan çevresindeki bölgelerde (bağ doku ve kemik trabekülleri) damarlanmada artış başladığı saptandı. Oluşan yeni kemik dokunun implanta doğru ilerlediği görüldü. Kortikal kemik yıkımı belirtisi yoktu. Kemik dokunun dışında periosteum mevcuttu. Kemik doku hücreleri olan osteositler normal görünümdeydi. Osteoblastik aktivitenin yer yer devam ettiği görüldü ve kemik trabekülleri etrafında yeni kemik oluşumu için matriks sentezlediği saptandı (Şekil 6.25-26).



Şekil 6.25. A grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen görüntüleri (Hematoksilen & Eosin boyama, sırasıyla X4, X10, X40 ve X100' lük büyütmelere ait görüntüler). A, kemik dokusuna ait genel görüntü; B, damarlanmaya ait görüntü; C ve D, kemik dokudaki hücelere ait görüntüler. (impt: İmplant bölgesi, T: kemik trabekülü, K: kemik iliği, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast)

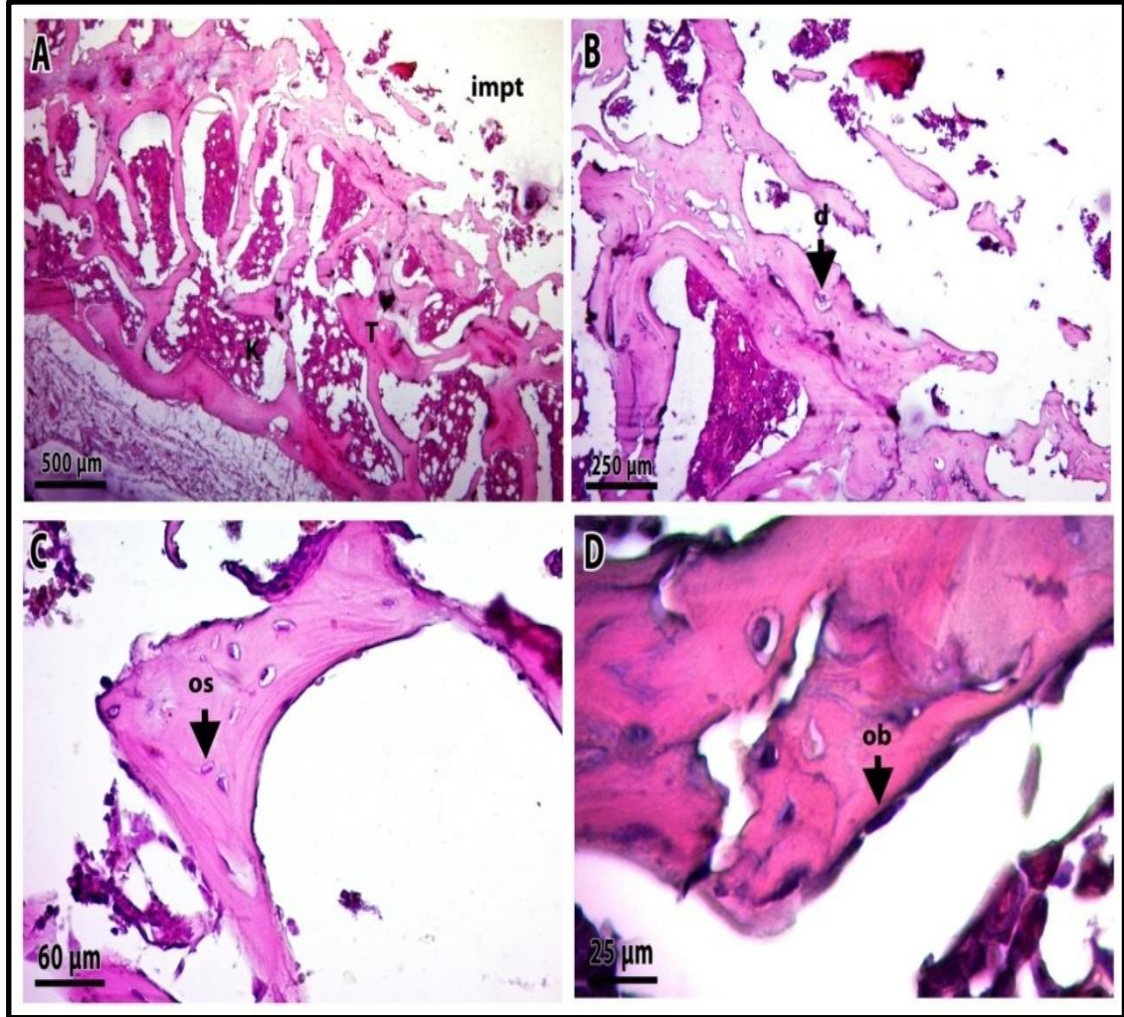


Şekil 6.26. A grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelelerde çekilen görüntüleri (Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X10, X10, X40 ve X100'lük büyütmelelere ait görüntüler). A, kemik dokusuna ait genel görüntü; B, damarlanmaya ait görüntü; C ve D, kemik dokudaki hücelere ait görüntüler. (impt: İmplant bölgesi, T: kemik trabekülü, K: kemik iliği, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast, * : yeni kemik oluşumu)

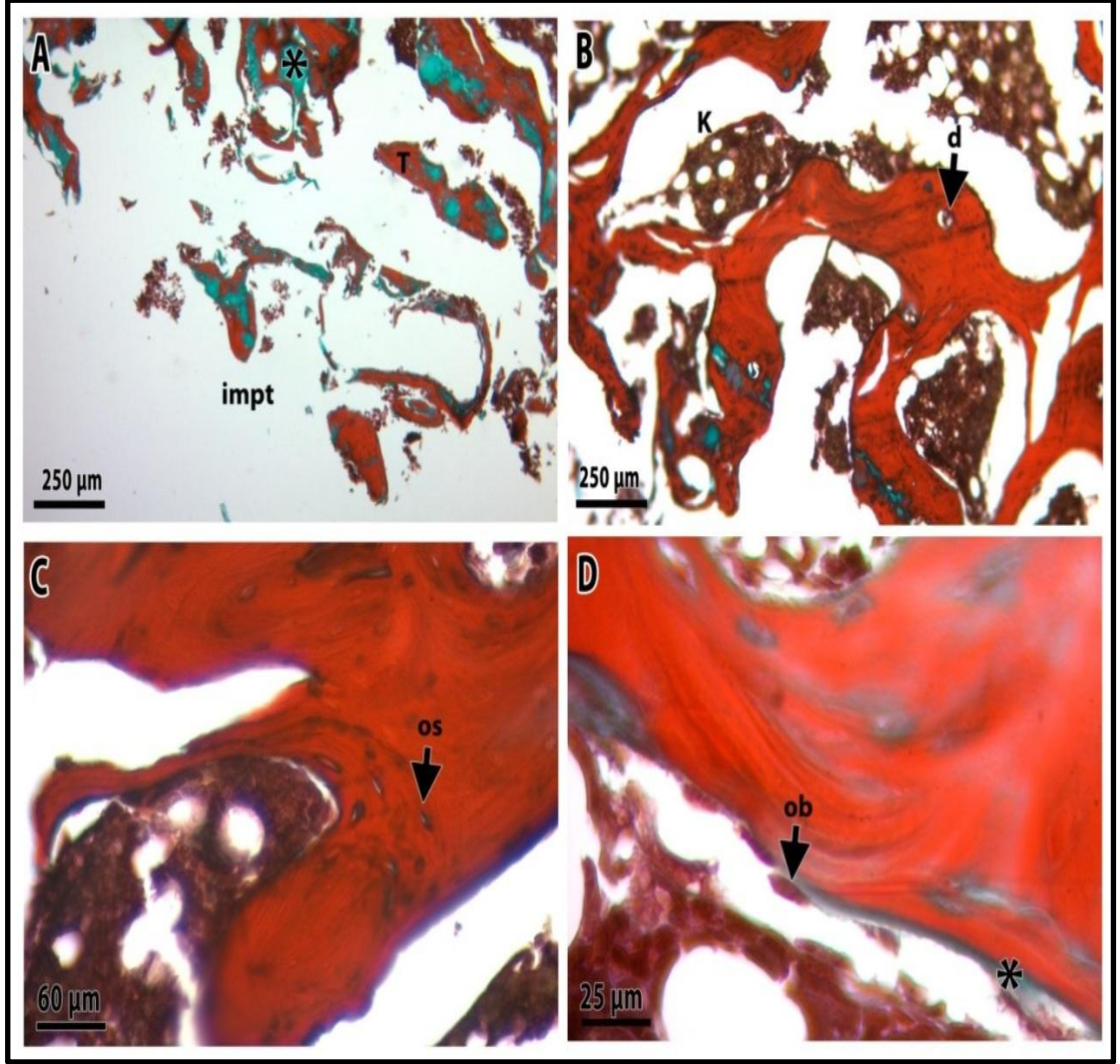
6.5.2. B grubuna (Ti-16Nb-4Sn) ait histopatolojik bulgular

B grubu olarak seçilen deney hayvanlarının kemik dokusuna 300 MPa soğuk preslenmiş ve 1200 °C'de 2 saat süreyle sinterlenmiş çok gözenekli (NH₄HCO₃ ile gözenek oranı artırılmış) Ti-16Nb-4Sn (30 mg) alaşım numuneleri yerleştirildi. İmplant yuvasının bulunduğu kemik çevresindeki bölgede nekroze olmuş alana rastlanmadı. Defekt alanında kanlanmada artış ve kemikleşmenin başladığı saptandı. Oluşan yeni kemik dokunun implant ile bağlanma meydana getirerek implanta doğru ilerlediği

görüldü. Kortikal kemik yıkımı belirtisi yoktu. İmplant ve onu çevreleyen kemik doku temas halindeydi. Kemik dokunun dışında bağ doku alanı mevcuttu. Bağ doku çoğu yerde implant etrafında da görülmekteydi. Kemik doku hücreleri normal görünümdeydi. Osteoblastik aktivitenin yer yer devam ettiği görüldü. Kemik trabekülleri etrafında matriks sentezlediği saptandı (Şekil 6.27-28).



Şekil 6.27. B grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelerde çekilen görüntüleri (Hematoksilen & Eosin boyama, sırasıyla X4, X10, X40 ve X100'lük büyütmelere ait görüntüler). A, kemik dokusuna ait genel görüntü; B, damarlanmaya ait görüntü; C ve D, kemik dokudaki hücrelere ait görüntüler. (impt: implant bölgesi, T: kemik trabekülü, K: kemik iliği, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast)

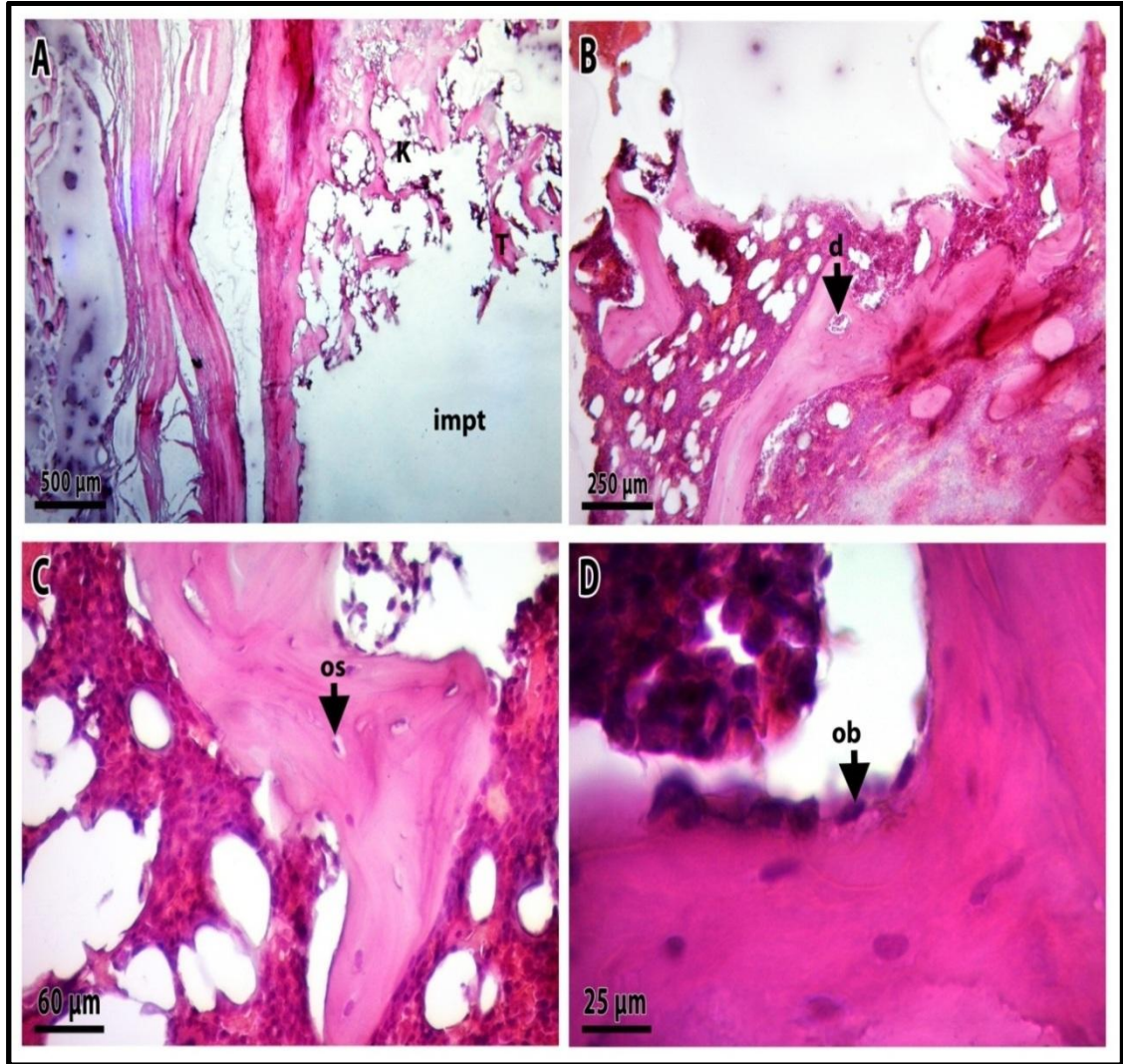


Şekil 6.28. B grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelelerde çekilen görüntüleri (Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X10, X10, X40 ve X100'lük büyütmelelere ait görüntüler). A, kemik dokusuna ait genel görüntü; B, damarlanmaya ait görüntü; C ve D, kemik dokudaki hücelere ait görüntüler. (impt: İmplant bölgesi, T: kemik trabekülü, K: kemik iliği, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast, * : yeni kemik oluşumu)

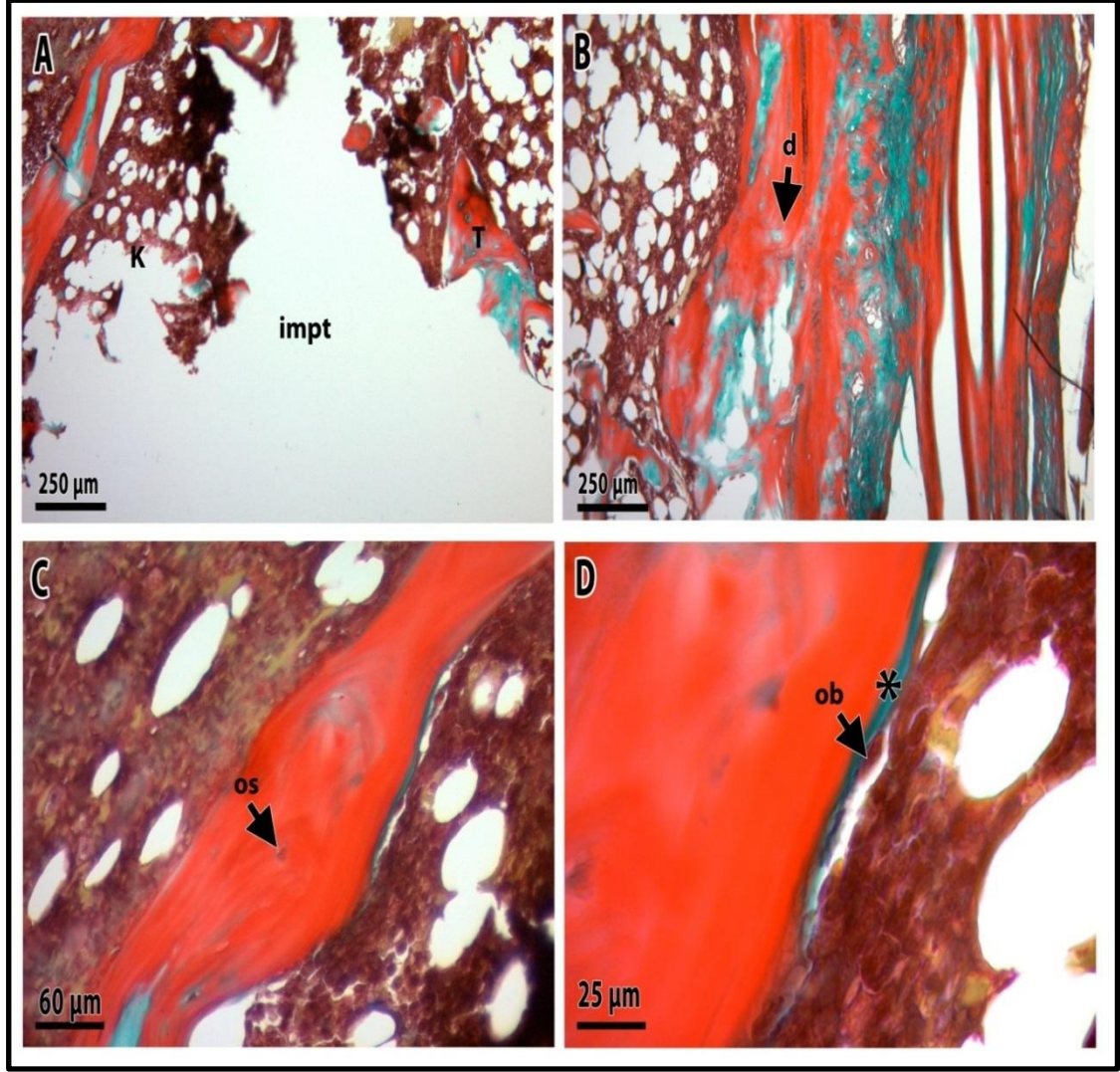
6.5.3. C grubuna (Ti-16Nb-4Sn) ait histopatolojik bulgular

C grubu olarak seçilen deney hayvanlarının kemik dokusuna 300 MPa soğuk preslenmiş ve 1400 °C'de 2 saat süreyle sinterlenmiş az gözenekli Ti-16Nb-4Sn (30 mg) alaşım numuneleri yerleştirildi. İmplantın sebep olduğu defekt alanında bölgede bağ doku oluşumu gözlenmedi. Ayrıca diğer gruplara göre yeni kemik oluşum alanları çok azdı. Gruba ait incelenen kesit örneklerinde nekroze olmuş alana rastlanmadı. Defekt alanında kanlanma fazla oranda değildi. Kemik doku hücreleri normal görünümdeydi.

Osteoblastik aktivitenin düşük olduğu gözlemlendi ve buna bağlı olarak yeni kemik matriks sentezi oranının az olduğu saptandı. (Şekil 6.29-30).



Şekil 6.29. C grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelelerde çekilen görüntüleri (Hematoksilen & Eosin boyama, sırasıyla X4, X10, X40 ve X100' lük büyütmeyle ait görüntüler). A, kemik dokusuna ait genel görüntü; B, damarlanmaya ait görüntü; C ve D, kemik dokudaki hücrelere ait görüntüler. (impt: implant bölgesi, T: kemik trabekülü, K: kemik iliği, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast)



Şekil 6.30. C grubuna ait kemik dokusunun farklı büyütmelemlerde çekilen görüntüleri (Masson-Goldner trichrome boyama, sırasıyla X10, X10, X40 ve X100'lük büyütmelemlere ait görüntüler). A, kemik dokusuna ait genel görüntü; B, damarlanmaya ait görüntü; C ve D, kemik dokudaki hücrelere ait görüntüler. (impt: İmplant bölgesi, T: kemik trabekülü, K: kemik iliği, d: damar, os: osteosit, ob: osteoblast, * : yeni kemik oluşumu)

6.5.4. Morfolojik inceleme

Bütün bu gözlemler ışığı altında incelenen bütün numunelerde enfeksiyon oluşumuna ve hücre zedelenmesine rastlanılmadı. Fibröz bağ doku, yeni kemik oluşumu ve vaskülarizasyonun en yüksek olduğu grup A grubuydu. B grubuna ait numunelerde de fibröz bağ doku oluşumu, yeni kemik oluşumu ve vaskülarizasyon artışı gözlenmiş olsa da A grubuna kıyasla azdı. C grubuna ait numunede fibröz bağ dokusunun oluşmadığı görüldü. Ayrıca yeni kemik oluşumunun ve vaskülarizasyon oranının da bu

grupta diğ er gruplara kıyasla çok düşük olduğu saptandı. Bu değ erlendirmeler biyouyumluluk oranının en az C grubunda olduğu fikrini uyandırdı.

Bir implant malzemede gözenek oranı kemiklerin büyümesi için önemli bir faktördür. Gözenek oranının fazla olması durumunda kemik oluşumu gözenekler içerisine doğru ilerler ve implant malzeme besin taşınmasına imkân sağlar. Bu sebepten A grubunda kullandığımız implant malzemelerin gözenek oranının fazla olması ve daha homojen bir yapıya sahip olmasından dolayı en iyi sonuçlar bu grupta görüldü. B grubuna ait implant malzemelerin gözenek oranlarının A grubundakilerle hemen hemen aynı değ erlerde olmasına rağmen homojenliğinin zayıf olmasından dolayı biyouyumluluğuda A grubuna kıyasla zayıf sonuçlandı C grubuna ait implant malzemelerin gözenek oranlarının düşük olmasından dolayı en düşük biyouyumluluk değ erleri bu grupta görüldü. Takahashi ve vd. (2015) yaptıkları çalışmada ark ergitme yöntemi ile saf Ti ve TiNbSn alaşımından elde edilen malzemelerden in vivo testler için diskler ($\phi 8.0$ mm) ve silindirik implantlar ($\phi 1.0 \times 2.0$ mm) hazırlamışlardır. İn vivo deney için 280-300 g ağırlığındaki on haftalık erkek Sprague-Dawley (SD) cinsi rat kullanmışlardır. Deneyler sonucunda ortopedik alanda kullanılan saf Ti ile TiNbSn alaşımı kıyaslandığında, Ti-Nb-Sn implantların saf Ti ile benzer biyolojik potansiyele sahip olduğunu ve mükemmel osseointegrasyona sahip olduklarını belirtmişlerdir. Miura ve vd. (2011) Ti-25Nb-11Sn (kütle oranlarında) alaşımını ark ergitme yöntemi ile üretmişlerdir. Elde edilen alaşımdan in vivo testler için 4.5 mm çapında 32 mm uzunluğunda çubuk numuneler hazırlamışlardır. Hayvan deneyleri için 3-3.5 kg ağırlığında 36 adet yetişkin beyaz tavşan kullanmışlardır. Kıyaslamak amacıyla hayvan deneylerinde hazır olarak elde ettikleri saf Ti ve Ti6Al4V alaşımlarını da kullanmışlardır. Sonuçları ortopedik alanda implant malzeme olarak kullanılan saf Ti ve Ti6Al4V ile kıyasladıklarında sitotoksitelerinin neredeyse eşit olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca Ti-25Nb-11Sn alaşımından üretilen implant malzemesiyle kemik-doku arasındaki biyouyumluluğun, saf Ti ve Ti6Al4V alaşımlarındaki uyumluluk ile arasında önemli bir fark olmadığını belirtmişlerdir. Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin in vivo ortamda biyouyumluluk özelliklerinin incelenmesi ile implant ve numune arasında herhangi bir alerjik reaksiyonun oluşmadığı, gözenek oranının fazla olduğu numunelerde ise implant etrafında fibröz bağ doku oluşumu, yeni kemik oluşumu ve vaskülarizasyonun beklendiği gibi daha iyi olduğu görüldü.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında son zamanlarda popüler olan TiNbSn alaşımı, yüksek saflıkta Ti, Nb ve Sn tozları kullanılarak Ti-16Nb-4Sn atomik oranlarında geleneksel sinterleme yöntemi ile az gözenekli ve çok gözenekli olarak üretildi. Farklı üretim şartlarında üretilen numunelerin mikroyapıları, mekanik davranışları ve in vivo ortamda biyouyumlulukları incelenerek aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Ti, Nb ve Sn tozları kullanılarak geleneksel sinterleme yöntemi ile istenilen gözenek oranına sahip biyouyumlu TiNbSn alaşımının üretilmesi mümkündür.
- Üretilen numunelerde sinterleme sıcaklığının, sinterleme süresinin ve soğuk presleme basıncının artması ile gözenek oranının azaldığı belirlendi.
- Sinterleme sıcaklığının ve sinterleme süresinin artması ile yapının daha homojen olduğu görüldü.
- Optik görüntülere bakıldığında mikro gözeneklerin varlığı ve yapının başlıca iki fazdan oluştuğu görüldü.
- SEM-EDX görüntüleri incelendiğinde yapının genel olarak iki fazdan ibaret olduğu, bu fazların ise α ve β fazlarına ait olduğu XRD ve literatür çalışması ile belirlendi. Ayrıca sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresinin artması ile α'' martensit fazı görüldü. EDX görüntüleri incelendiğinde özellikle düşük sinterleme sıcaklıklarında görülen beyaz bölgelerde Nb oranının çok fazla olduğu ve bu bölgelerin β fazına ait olduğu belirlendi. Ayrıca açık renkli düz bölgelerde, koyu renkli düz ve koyu renkli çizgisel bölgelere oranla Nb oranının fazla olduğu ve bu bölgelerin de β fazına ait olduğu belirlendi.
- Ti-16Nb-Sn alaşımından üretilen numunelerin XRD sonuçlarına bakıldığında yapılarında α , β ve α'' martensitik fazlarının olduğu görüldü. Ayrıca sinterleme sıcaklığının, sinterleme süresinin ve soğuk presleme basıncının artması ile β fazının daha belirgin olduğu görüldü.
- Basma dayanımı sonuçlarında, numunelerin sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve soğuk presleme basıncının artmasıyla basma dayanımlarının arttığı görüldü. Gözenek oranı fazla olan numunelerin basma dayanımlarının düşük olduğu görüldü. Bu sonuç bize kullandığımız amonyum bikarbonat yüzdesinin (%30) faz olduğunu belirtmektedir. Kullanılan amonyum bikarbonat oranının %

20'lerin altında olması durumunda basma dayanımlarının daha iyi olacağı öngörülmektedir.

- Çok gözenekli Ti-16Nb-4Sn alaşımından elde edilen implant malzemelerinin uygulandığı A grubu deney hayvanlarına ait histopatolojik incelemelerde, bu alaşımın gözenek oranının fazla olması ve daha homojen bir yapıya sahip olmasından dolayı fibröz bağ doku oluşumu, yeni kemik oluşumu ve vaskülarizasyonun daha iyi olduğu anlaşıldı.
- Yapılan doku incelemelerinde kullanılan implant malzemelerin doku nekrozuna (bozulma) neden olmadığı ve biyouyumlu bir malzeme olarak gelecekte kullanabileceği anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- Ak, H., D., (2014). Geleneksel toz metalurjisi yöntemi ile üretilen AISI 304L ve AISI 316L östenitik paslanmaz çeliklerin özelliklerine sinterleme koşullarının etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Akyıldız, E., (2014). Ticari hidroksiapatit esaslı üç bileşenli kompozit malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- Angelo, P. C., Subramanian, R., (2008). Powder metallurgy: science, technology and applications, First edition, PHI Learning Pvt. Ltd., New Delhi.
- Atalay, C., (2011). Hidroksiapatit esaslı kemik grefti-trambosit zengin plazma kombinasyonunun tavşan maksillasında oluşturulan deneysel kemik defektlerinde kemik rejenerasyonu üzerinde etkilerinin histolojik açıdan değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Ateş, E., A., (2012). Toz metalurjisi ile üretilen AA2014-AL4C3 sistemlerine yaşlandırma ısı işleminin uygulanması ve mikro yapısal özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Ay, H., (2014). Toz metalurjisi yöntemi ile üretilen AA7075 alüminyum alaşımına Ti ve B₄C ilavesinin aşınma davranışı üzerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Karabük.
- Azevedo, T. F., Andrade, C., Santos, S., Silva, A., Griza, S., (2015). Fatigue and corrosion-fatigue strength of hot rolled Ti-35Nb-2.5Sn alloy, *Materials and Design*, 85: 607-612.
- Bölükbaş, C. S., Doğanay, A., (2008). Echinococcus granulosus'un in vitro Kültürü, *Türkiye Parazitoloji Dergisi*, 4: 360-365.
- Cengiz, B., (2007). Hidroksiapatit nano parçacıklarının sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Chang, I., Zhao, Y., (2013). *Advances in Powder Metallurgy*, First edition, Woodhead Publishing, Liverpool.
- Chung, C. Y., Chu, C. L., Wang, S. D., (2004). *Mater. Lett.*, 58: 1683-1686.
- Çavdar, U., Atik, E., (2011). Geleneksel ve hızlı sinterleme yöntemleri, *CBÜ Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 1 (15): 1-10.
- Daley R. S., Henriques V., Cairo C., Pereira M., (2005). Production of a low young modulus titanium alloy by powder metallurgy, *Materials Research*, 8: 439-442.

- Denizalp, F., (2012). Yüksek safiyette molibden tozunun spark plazma sinterleme yöntemiyle şekillendirme şartlarının belirlenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- Demir, N., (2014). Magnezyum florür katkılı sığır hidroksiapatit esaslı kompozit biyomalzeme üretim ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- Demirel, M., (2012). Ortopedide alternatif kemik biyo-greftlerinin üretim ve in vivo/in vitro biyouyumluluk-biyomekanik analizleri, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi Elazığ.
- Dicle, G., (2010). Titanyum alaşım biyomalzemelerde plazma polimerizasyon tekniği kullanılarak kemik morfolojik protein tutuklamasını incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Başkent Üniversitesi, Ankara.
- Elden, E., (2016). Metalik biyomalzemelerin vakum ark ergitme yöntemi ile üretimi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Emin, N., (2006). İzole edilmiş sıçan kondrositleri ve polimerik biyomalzemelerin kullanımıyla kırıldak doku mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- German, R., M., (2007). Toz metalurjisi ve parçacıklı malzeme işlemleri, Birinci Baskı, Türk Toz Metalurjisi Derneği Yayınları, Ankara.
- Griza, S., Souza S., Batista, W., Pereira, L., (2014). Microstructure and mechanical properties of hot rolled TiNbSn alloys, *Materials and Design*, 56: 200-208.
- Guo, L. J., (2010). Preparation of porous Ti35Nb alloy and its mechanical properties under monotonic and cyclic loading, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20: 390-394.
- Gür, A. K., Taşkın, M., (2004). Metalik biyomalzemeler ve biyoyum, *Doğu Anadolu Bölge Araştırmaları*, 106-113.
- Hao, Y. L., (2006). Effect of Zr and Sn on young's modulus and superelasticity of Ti-Nb based alloys, *Materials Science and Engineering A*, 441: 112-118.
- Hiroaki, M., Sadao, W., Hanada, S., (2005). Beta TiNbSn alloys with low young's modulus and high strength, *Material Transactions*, 46: 1070-8577.
- Hsu, H. C., Wu, S.C., Hsu, S., Syu J., Ho, W., (2013). The structure and mechanical properties of as-cast Ti-25Nb-xSn alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering A*, 568: 1-7.

- James, W., B., Corporation, H., (2015). Powder Metallurgy Methods and Applications, ASM Handbook Powder Metallurgy, 7: 9-19.
- Jensen, T. H. L., (2009). Development of a novel biomaterial: A nanotechnological approach, PhD thesis, University of Aarhus, Aarhus.
- Jung T. K., Semboshi S., Masahashi N., Hanada S., (2013). Mechanical properties and microstructure of β Ti-25Nb-11Sn ternary alloy for biomedical applications, , Materials Science and Engineering C, 33: 1629-1635.
- Jung, T. K., Lee, H., Semboshi, S., Masahashi, N., Abumiya, T., (2012). A new concept of hip joint stem and its fabrication using metastable TiNbSn alloy, Journal of Alloys and Compounds, 536S: S582-S585.
- Kaya, M., Orhan, N. ve Tosun, G., (2010). The effect of the combustion channels on the compressive strength of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS as implant material, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 14: 2-5.
- Kahkeci, İ. H., (2011). Toz metalurjisi yöntemiyle üretilen NiTiCu alaşımlarının mikroyapı ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Karaman, Y., (2011). Toz metalurjisi yöntemi ile MgO takviyeli Al esaslı kompozit üretimi ve mekanik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Kevenlik, O., F., (2013). Toz metalurjisi yöntemi ile SiC takviyeli Al 2014 esaslı kompozit üretimi ve mekanik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale.
- Koç, V., (2006). Toz metalurjisi tekniği ile üretilen paslanmaz çelikte katkı elamanlarının aşınma direncine etkileri, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Kondoh, K., (2012). Powder Metallurgy, First edition, InTech, Osaka.
- Korsacılar, D., (2012). Metalik implant malzeme yüzeylerinin elektropolimerizasyon yöntemi ile sentetik hidrojel polimerlerle kaplanarak biyouyumluluğunun araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Kükürtcü, B., (2008). Biyoaktif cam ve seramik malzemelerin üretimi ve yapay vücut sıvısı içerisindeki davranımlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.

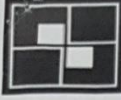

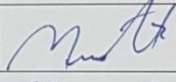
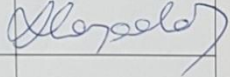
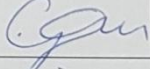
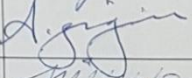
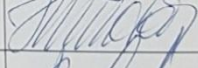
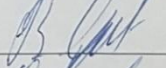
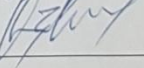
- Maeshima, T., Nishida, M., (2004). Shape Memory Properties of Biomedical Ti-Mo-Ag and Ti-Mo-Sn Alloys, *Materials Transactions*, 4: 1096-1100.
- Martinez M., (2007). Self-sustained High-temperature Reactions-Initiation, propagation and synthesis, Doctoral thesis, Delft University of Technology.
- Matsumoto, H., Watanabe, S., Hanada, S., (2007). Microstructure and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled and heat treated, *Journal of Alloys and Compounds*, 439: 146-155.
- Mendes, M.W.D., Ágreda, C. G., A. Bressiani, H.A., Bressiani, J. C., (2016). A new titanium based alloy Ti-27Nb-13Zr produced by powder metallurgy with biomimetic coating for use as a biomaterial, *Materials Science and Engineering C*, 63: 671-677.
- Miura, K., Yamada, N., Hanada, S., Jung, T., Itoi, E., (2011). The bone tissue compatibility of a new Ti-Nb-Sn alloy with a low young's modulus, *Acta Biomaterialia*, 7: 2320-2326.
- Moraes, P. E. L., Contieri, R., Lopes, E., Caram, R., (2014). Effects of Sn addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti-Nb-Sn alloys, *Materials Characterization*, 96: 273-281.
- Nersisyan, H.H., Lee, J.H., Won, C.W., (2005). A study of tungsten nanoparticle formation by self-propagating high-temperature synthesis, *Combustion and Flame*, 142, 241-248.
- Nozoe, F., Matsumoto, H., Jung, T., Saburi, T., Hanada, S., (2007). Effect of low temperature aging on superelastic behavior in biocompatible β TiNbSn alloy, *Materials Transactions*, 48: 3007-3013.
- Oliveira, C. S. S., Griza, S., Oliveira, M.V., Ribeiro, A. A., Leite, M. B., (2015). Study of the porous Ti35Nb alloy processing parameters for implant applications, *Powder Technology*, 281: 91-98.
- Olszta, M.J., (2007). Bone structure and formation: A new perspective, *Materials Science and Engineering Reports*, 58: 77-116.
- Özaydın, D., (2015). Toz metalurjisi ile üretilen demir esaslı malzemelerde borlamanın mekanik özelliklere etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa.

- Özer, K., (2014). Ratlarda oluşturulan kritik boyutlu kemik defektlerine doksisisiklin veya rifamisin ile karıştırılarak uygulanan sığır kaynaklı demineralize kemik greftinin kemik iyileşmesine olan etkisinin histomorfometrik olarak incelenmesi, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.
- Ramakrishnan, P., (1983). History of powder metallurgy, Indian Journal of History of Science, 18: 109-114
- Rao, X., Chu, C.L., Zheng, Y.Y., (2014). Phase composition, microstructure, and mechanical properties of porous Ti–Nb–Zr alloys prepared by a two-step foaming powder metallurgy method, journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 34: 27-36.
- Raja, R., Rajkumar, M., (2015). A short note on manufacturing process of metal powders, International Journal of Research in Computer Application and Robotics, 3(7):120-128.
- Rosalbino, F., Maccio, D., Scavino, G., Saccone, A., (2012). In vitro corrosion behaviour of TiNbSn shape memory alloys in Ringer's physiological solution, J Mater Sci: Mater Med, 23: 865-871.
- Salvador, C. A. F., Lopes, E.S.N., Carlos, A., Caram, R., (2016). Orthorhombic martensite formation upon aging in a Ti-30Nb-4Sn alloy, Materials Chemistry and Physics, 183: 238-246.
- Sarıgöl, C.G., (2007). Farklı kök kanal yıkama solüsyonları ve kanal dolgu patlarının biyouyumluluklarının hücre kültüründe araştırılması, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Seetharaman, S., (2005). Fundamentals of metallurgy, One Edition, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- Selvi, E., (2013). Doğal taş kesmede kullanılan elmas takımların serbest sinterlenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- Sezer, Ü. A., (2012). Preparation and characterization of biodegradable composite systems as hard tissue supports: bone fillers, bone regeneration membranes and scaffolds, PhD. Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
- Söyler, M., (2007). Toz metalurjisi ve uygulamaları, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.

- Şener, M., (2006). Türkiye minikler boks şampiyonasında boksörlerin kemik yaşı ve kronolojik yaş uyumluluğunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Takahashi, E., Sakurai, T., Watanabe, S., Masahashi, N., Hanada, S., (2002). Effect of heat treatment and Sn content on superelasticity in biocompatible TiNbSn alloys, *Material Transactions*, 43: 2978-2983.
- Takahashi, K., Shiraishi, N., Uzuka, R., Anada, T., Suzuki, O., Masumoto, H., Sasaki, K., (2015). Biomechanical Evaluation of Ti-Nb-Sn Alloy Implants with a Low Young's Modulus, *International Journal of Molecular Sciences*, 16: 5779-5788.
- Tanaka, H., Mori, Y., Noro, A., Kogure, A., Kamimura, M., Yamamada, N., Hanada, S., Masahashi, N., Itoi, E., (2016). Apatite Formation and Biocompatibility of a Low Young's Modulus Ti-Nb-Sn Alloy Treated with Anodic Oxidation and Hot Water, *Plos One*, 11: 1-14.
- Tunçel, N., Aydın, S., Zeytinoğlu, M., (2006). İnsan anatomisi ve fizyolojisi, 5. Baskı, Anadolu Üniversitesi yayınları, Eskişehir.
- Ulutaş, A., (2014). Bor takviyeli bakır kompozitinin toz metalurjisi yöntemi ile üretimi ve mekanik-elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Uzun, İ.H., (2009). Sabit protetik restorasyonlarda kullanılan farklı materyallerin biyouyumluluklarının in vitro ortamda değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Vangölü, S. Y., (2004). Ortopedide kullanılan implant malzemeler ve EPD yöntemiyle kaplama analizleri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Wang, B. L., Zheng, Y. F., Zhao, L. C., (2008). Effects of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory effect of Ti-Nb-Sn alloys, *Materials Science and Engineering A*, 486: 146-151.
- Wang, Y. B., Zheng, Y. F., (2009). Corrosion behaviour and biocompatibility evaluation of low modulus Ti-16Nb shape memory alloy as potential biomaterial. *Materials Letters* 63: 1293-1295.
- Wang, X., Cheng, Y., Xu, L., Liu, Z., Woo, K., (2013). Effects of Sn content on the microstructure, mechanical properties and biocompatibility of Ti-Nb-

- Sn/hydroxyapatite biocomposites synthesized by powder metallurgy, *Materials and Design*, 49: 511-519.
- Wang, J., Liu L., Zhang L., Tuo B., Bai W., Wu D., (2016). Experimental Investigation of the Ti-Nb-Sn Isothermal Section at 1173 K, *Metals*, 60: 2-9.
- Xiong, J., Li, Y., Hodgson, P. D., Wen, C., (2010). Nanohydroxyapatite coating on a titanium–niobium alloy by a hydrothermal process, *Acta Biomaterialia*, 6: 1584–1590.
- Xiong, J., Li Y., Wang X., Hodgson P., Wen C., (2008). Mechanical properties and bioactive surface modification via alkali-heat treatment of a porous Ti-18Nb-4Sn alloy for biomedical applications, *Acta Biomaterialia*, 4: 1963-1968.
- Yakıncı, Z.D., (2013). Şekil hafızalı alaşımların sağlık alanındaki uygulamaları, *Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi*, 3: 4-9.
- Yalçın, C., (2012). NiMnGa alaşımının fiziksel özelliklerine termal yaşlandırmanın etkisi ve x ışını mikro-tomografi analizi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Yazıcı, H., (2011). Peptide-based designed biomaterials for medical applications through biomimetic approach Ph.D. Thesis,, İTÜ, İstanbul.
- Yıldız, F., (2009). Farklı yüzey işlemlerinin metalik implant malzemeler üzerine etkileri, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Yolun, A., (2016). Toz metalurjisi ile üretilen TiNb alaşımının biyouyumluluk özelliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi, Adıyaman.
- Zhao, D., Chang, K., Ebel, T., Nie, H., Willumeit, R., Pyczak, F., (2015). Sintering behavior and mechanical properties of a metal injection molded Ti–Nb binary alloy as biomaterial, *Journal of Alloys and Compounds*, 640: 393–400.
- Zheng, Y. F., Wang, B.L., Wang, J.G., Li, C., Zhao, L.C., (2006). Corrosion behaviour of Ti–Nb–Sn shape memory alloys in different simulated body solutions, *Materials Science and Engineering A*, 438-440: 891-895.
- Zhu, S. L., Yang, X. J., Hu, F., Deng, S. H. and Cui, Z. D, (2004). *Mater. Lett.*, 58, 2369–2373.
- Zümrüt, Z., (2009). Tam faktöriyel deney tasarımı tekniği ile hidroksiapatit kaplı titanyum implant malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde parametrelerin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.

Ek-1. Etik Kurul Kararı

	T.C. FIRAT ÜNİVERSİTESİ Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu Başkanlığı			
<u>ETİK KURULU KARARI</u>				
Toplantı Tarihi	Toplantı Sayısı	Karar No	Protokol No	Özü
19.12.2016	2016/22	221	2016/138	Doç. Dr. Mehmet KAYA
<u>KARAR</u>				
<p>“TiNbSn Alaşımının Toz Metalurjisiyle Üretimi ve Biyoyumluluk Özelliğinin İncelenmesi” başlıklı araştırma projenizde 18 Adet Sprague-Dawley Rat kullanılacağı ve hayvanlar üzerinde yapılacak girişimlerde hayvan kullanım etiği ilkelerine uyulacağı tarafınızdan beyan edilmiştir. Bu çerçevede aşağıda ismi bulunan araştırmacılara ait bu çalışmanın “Fırat Üniversitesi Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurul Yönergesi” yönünden uygun olduğuna oybirliği ile karar verilmiştir.</p> <ol style="list-style-type: none">1. Doç. Dr. Mehmet KAYA2. Yük. Lis. Öğr. Ömer ÇAKMAK3. Doç. Dr. Mustafa KÖM4. Yrd. Doç. Dr. Ebru ELİBOL				
GÖREVİ	ADI SOYADI	BÖLÜMÜ	İMZA	
Başkan	Doç. Dr. Mustafa İSSİ	Veteriner Fakültesi		
Üye	Prof. Dr. Sinan CANPOLAT	Tıp Fakültesi		
Üye	Prof. Dr. Azize BEŞTAŞ	Tıp Fakültesi	Bulunamadı	
Üye	Prof. Dr. Gülsüm ÖKSÜZTEPE	Veteriner Fakültesi		
Üye	Doç. Dr. Asiye BAŞUSTA	Su Ürünleri Fakültesi		
Üye	Yrd. Doç. Dr. Serkan DÜNDAR	Diş Hekimliği Fakültesi		
Üye	Yrd. Doç. Dr. Burcu GÜL BAYKALIR	Sağlık Bilimleri Fakültesi		
Üye	Vet. Hek. Özgür BULMUŞ	FÜDAM		
Üye	Onur UYGUR	Sivil Üye	Bulunamadı	
Üye	Murat DAĞHAN	Sivil Üye	Bulunamadı	
<hr/> <p>ADRES : F.Ü. Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu Başkanlığı ELAZIĞ / TEL : 0 (424) 237 00 00 BİLGİ : Erhan COŞKUN Dahili Tel: 4639 / e mail : erhancoskun@firat.edu.tr</p>				

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ömer ÇAKMAK
Doğum Yeri : Gaziantep/İslahiye
Doğum tarihi : 15.11.1989
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Yahya Turan Anadolu Öğretmen Lisesi (Hatay)
Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yayımları (SCI ve diğer)

- Mehmet Kaya, **Ömer Çakmak**, Shape Memory Behavior of Porous NiTi Alloy, Metallurgical and Materials Transactions A, 2016. DOI : 10.1007/s11661-015-3318-1.
- Mehmet Kaya, **Ömer Çakmak**, Tuğba Yıldız Saygılı, Kadri Can Atlı, Şekil hafızalı alaşımlarda martensitik faz dönüşümü ve şekil hafıza mekanizması, Selçuk Üniversitesi Teknik Online Dergisi.
- Mehmet Kaya, Kadri Can Atlı, Behçet Gülenç, **Ömer Çakmak**, Thermomechanical cyclic stability and shape memory response of porous NiTi alloy, International Material Science and Technology Congress in Cappadocia-2016.
- Kaya, M., Yolun, A., **Çakmak, Ö.**, (2016). Mechanical Properties of Ti-18Nb Alloy Fabricated By Powder Metallurgy, International Science and Technology Conference, 13-15 July 2016, Vienna, Austria.
- Mehmet Kaya, Kadri Can Atlı, Tuğba Yıldız Saygılı, **Ömer Çakmak**, Şekil Hatırlamalı Alaşımlarda Martensitik Faz Dönüşümü ve Şekil Hatırlama Mekanizması, International Material Science and Technology Congress in Cappadocia-2016.