



BİYOCAM VE HİDROKSİAPATİT İÇEREN TİTANYUM MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

GÜL KARAALIOĞLU

**2024
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Yasin AKGÜL**

**BIYOCAM VE HİDROKSİAPATİT İÇEREN TİTANYUM MATRİSLİ
KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Gül KARAALİOĞLU

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Yasin AKGÜL**

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Şubat 2024**

Gül KARAALIOĞLU tarafından hazırlanan “BİYOCAM VE HİDROKSİAPATİT İÇEREN TİTANYUM MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Yasin AKGÜL

.....

Tez Danışmanı, Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 19/01/2024

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Mehmet Akif ERDEN (KBÜ)

.....

Üye : Doç. Dr. Yüksel AKINAY (YYÜ)

.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Yasin AKGÜL (KBÜ)

.....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Zeynep ÖZCAN

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Gül KARAALİOĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BIYOCAM VE HİDROKSİAPATİT İÇEREN TİTANYUM MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Gül KARAALİOĞLU

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Yasin AKGÜL

Şubat 2024, 106 sayfa

Bu tez çalışmasında, HA ve biyocam kullanılarak Ti6Al4V alaşımının mekanik ve biyoyumluluk özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Toz metalurjisi yöntemiyle ağırlıkça farklı oranlarda biyocam ve hidroksiapatit içeren kompozitler üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin mekanik, tribolojik ve biyolojik testleri gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın literatürde yapılan çalışmalara göre farklılığı, doğal diş dokusuna en yakın biyoaktif seramik olan hidroksiapatit ve literatürde hidroksiapatit malzemesine alternatif geliştirilen ve biyoyumluluğu iyi olan 45S5 biyocam malzemenin birlikte Ti6Al4V alaşımına kompozit edildiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılacak olan bu çalışma ile yeni bir kazanım elde edileceği ön görülmüştür.

Yapılan mekanik, tribolojik ve biyolojik testler sonucunda, HA ve 45S5 biyocamın benzer karakteristik özellikler gösterdiği sonucuna varılmıştır. Mekanik analiz sonucunda brinell sertlik sonuçlarının yakın değerler göstermesi ve takviye edilen malzemenin mekanik özelliğini iyileştirip doğal kemik dokusuna yakın sertlik derecesine sahip olması diş implantında kullanılmasını destekler nitelikte olduğu fark edilmiştir. Aynı zamanda yapılan aşınma testi sonuçlarına göre malzemeye takviye edilen hidroksiapatit ve 45S5 biyocamın malzemenin aşınmaya karşı direncini arttırmıştır. Kompozit malzemelerin aşınmayı iyileştirilmesi dental alanda kullanılmasına olumlu etki sağlamaktadır. Yapılan korozyon analizi sonucuna istinaden takviye edilen malzemeler Ti6Al4V alaşımının korozyon direncini arttırmıştır. Biyoaktivite testinde daha detaylı ve uzun klinik çalışmaların yapılması 45S5 biyocam takviyesinin malzemeye sağlayacağı avantajlar konusunda daha büyük katkılar sağlayacağı ön görülmüştür. Özetlemek gerekirse, hidroksiapatit ve 45S5 biyocamın Ti6Al4V alaşımına beraber takviye edilmesi dental alanda kullanılan implantlara umut verici olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Sözcükler : Hidroksiapatit, Biyocam, Ti6Al4V Alaşımı, Toz Metalurjisi,
Bilim Kodu : 92503

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM MATRIX COMPOSITES CONTAINING BIOGLASS AND HYDROXYAPATITE

Gül KARAALIOĞLU

**Karabük University
Institute of Graduate Programs
Department of Biomedical Engineering**

Thesis Advisor:

Assist. Prof. Dr. Yasin AKGÜL

February 2024, 106 pages

In this thesis, it is aimed to improve the mechanical and biocompatibility properties of Ti6Al4V alloy by using HA and biocam. Composites containing different ratios of biocam and hydroxyapatite by weight were produced by powder metallurgy method. Mechanical, tribological and biological tests of the composites were carried out.

The difference of this study compared to the studies in the literature is that there is no study in the literature in which hydroxyapatite, which is the closest bioactive ceramic to natural tooth tissue, and 45S5 bioglass material, which is an alternative to hydroxyapatite material and has good biocompatibility, are composited together on Ti6Al4V alloy. It is predicted that a new gain will be obtained with this study.

As a result of mechanical, tribological and biological tests, it was concluded that HA and 45S5 bioglass showed similar characteristics. As a result of the mechanical

analysis, it was noticed that the Brinell hardness results showed close values and the reinforced material improved the mechanical properties of the material and had a hardness degree close to the natural bone tissue, which supports its use in dental implants. At the same time, according to the results of the abrasion test, hydroxyapatite and 45S5 bioglass reinforced to the material increased the resistance of the material against abrasion. Improving the wear resistance of composite materials has a positive effect on their use in the dental field. Based on the results of the corrosion analysis, the reinforced materials increased the corrosion resistance of Ti6Al4V alloy. It is predicted that more detailed and longer clinical studies in the bioactivity test will provide greater contributions to the advantages of 45S5 bioglass reinforcement to the material. To summarize, co-reinforcement of hydroxyapatite and 45S5 bioglass in Ti6Al4V alloy is considered promising for dental implants.

Key Word : Hydroxyapatite, Bioglass, Ti6Al4V alloy, Powder Metallurgy,
Science Code : 92503

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Proje Numarası: KBÜBAP-23-YL-011 ile Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Yasin AKGÜL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili aileme manevi hiçbir yardımı esirgmeden yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
BİYOMALZEMELER.....	3
2.1. METALİK BİYOMALZEMELER.....	7
2.1.1. Paslanmaz Çelikler.....	7
2.1.2. CoCr Alaşımları	8
2.1.3. Ti Alaşımları	10
2.2. POLİMER BİYOMALZEMELER	15
2.3. SERAMİK BİYOMALZEMELER.....	18
2.3.1. Hidroksiapatit.....	19
Hidroksiapatitin Kimyasal Yapısı.....	20
2.3.2. Biyocam	25
2.4. KOMPOZİT BİYOMALZEMELER	29
2.4.1. Hidroksiapatit İçeren Titanyum Matrisli Kompozitler	31
2.4.2. Biyocam İçeren Titanyum Matrisli Kompozitler.....	34
2.4.3. Biyocam ve Hidroksiapatit İçeren Titanyum Matrisli Kompozitler ..	39

BÖLÜM 3	41
TOZ METALÜRJİSİ	41
3.1. TOZ METALÜRJİSİ TANIMI.....	41
3.2. TOZ METALÜRJİSİ KULLANIM ALANLARI;	43
3.3. TOZ METALÜRJİSİ AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI.....	43
3.3.1. Toz Metalürjisi Avantajları	43
3.3.1.1. Süreç Avantajları.....	43
3.3.1.2. Metalürjik Avantajlar	44
3.3.1.3. Ticari Avantajlar / Tozun Özel Karakteristiği	45
3.3.1.4. Geleneksel Malzemeye Göre İşleme Avantajları.....	45
3.3.1.5. Toz Metalürjisi Dezavantajları.....	45
3.4. TOZ METALÜRJİSİ İŞLEM BASAMAKLARI.....	46
3.4.1. Toz Karıştırma.....	47
3.4.2. Sıkıştırma	48
3.4.3. Sinterleme	48
3.4.4. İkincil Son İşlemler	49
 BÖLÜM 4	 51
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	51
4.1. MALZEMELER.....	51
4.2. NUMUNE ÜRETİMİ.....	52
4.3. NUMUNE HAZIRLAMA	53
4.3.1. Bakalite Alma Makinesi.....	53
4.3.2. Zımparalama Makinesi.....	54
4.3.3. Dağlama	55
4.4. NUMUNE KARAKTERİZASYONU	55
4.4.1. Optik Mikroskop İnceleme	55
4.4.2. SEM ile İnceleme	56
4.4.3. XRD Analizi	57
4.4.4. Sertlik Testi	58
4.4.5. Aşınma Testi	58
4.4.6. Korozyon Testi.....	59

	<u>Sayfa</u>
4.4.7 Biyoaktivite Testi	61
BÖLÜM 5	62
DENEY SONUÇLAR.....	62
5.1. OPTİK MİKROSKOP SONUÇLARI	62
5.2. SEM ANALİZİ SONUÇLARI	65
5.3. XRD Analiz Sonuçları	73
5.4. SERTLİK ANALİZ SONUÇLARI.....	78
5.5. AŞINMA ANALİZ SONUÇLARI	80
5.6. AŞINMA SEM ANALİZİ SONUÇLARI.....	81
5.7. AŞINMA SEM EDX ANALİZİ SONUÇLARI	83
5.8. KOROZYON SONUÇLARI	87
5.9. KOROZYON SEM ANALİZİ SONUÇLARI.....	89
5.10. BİYOAKTİVİTE SEM ANALİZİ SONUÇLARI.....	94
BÖLÜM 6	96
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Biyomedikal alaşımlarının elastisite modülü[29].	13
Şekil 2.2 Hidroksiapatitin kristal yapısı [45].	21
Şekil 2.3 Hidroksiapatit şematik gösterimi [41].	21
Şekil 3.1 Toz metalürjisi işlem basamakları	46
Şekil 4.1 Bakalite Alma Cihazı	54
Şekil 4.2 Zımparalama Makinesi	54
Şekil 4.3 Silika Jel de bekletme	55
Şekil 4.4 Optik Mikroskop	56
Şekil 4.5 SEM Cihazı	57
Şekil 4.6 XRD Cihazı	57
Şekil 4.7 Brinell Sertlik Ölçme Cihazı	58
Şekil 4.8 Aşınma Testi Cihazı	59
Şekil 4.9 Aşınma Testi Yüzey alanı Ölçüm Cihazı	59
Şekil 4.10 Korozyon Cihazı	61
Şekil 4.11 İnkübatör (MST-120D)	61
Şekil 5.1 a)Ti6Al4V matrisi b)2,5 gr HA takviye görüntüsü c) 5 gr HA eklenmiş takviye görüntüsü	63
Şekil 5.2 a)Ti6Al4V matrisi b)2,5 gr biyocam takviye görüntüsü c) 5 gr biyocam eklenmiş takviye görüntüsü	64
Şekil 5.3 a)Ti6Al4V matrisi b) 1.25 HA ve 1.25 gr biyocam takviyesi	64
Şekil 5.4 Ti6Al4V SEM Analizi	65
Şekil 5.5 Ti6Al4V Alaşımının SEM Edx ve Mapping Analiz	65
Şekil 5.6 Ti6Al4V Alaşımı – 2.5 gr HA Takviyeli SEM Edx Analizi	66
Şekil 5.7 Ti6Al4V Alaşımı - 2.5 gr HA Takviyesi	66
Şekil 5.8 Ti6Al4V Alaşımı -5 gr HA Takviyesi Edx Analizi	67
Şekil 5.9 Ti6Al4V Alaşımı- 5 gr HA Takviyesi	67
Şekil 5.10 Ti6Al4V alaşımı -2.5 gr Biyocam Takviyesi Edx Analizi	68
Şekil 5.11 Ti6Al4V Alaşımı - 2.5 gr Biyocam Takviyesi	68
Şekil 5.12 Ti6Al4V alaşımı -5 gr Biyocam Takviyesi Edx Analizi	69
Şekil 5.13 Ti6Al4V 5 gr Biyocam Takviyesi	69

Şekil 5.14 Ti6Al4V Alaşımında Biyocam Mapping Analiz	70
Şekil 5.15 Ti6Al4V matrisine 1.25 gr HA ve 1.25 gr Biyocam Takviyesi Edx Analiz	70
Şekil 5.16 Ti6Al4V matrisine 1.25 gr HA e 1.25 gr Biyocam Takviyesi.....	71
Şekil 5.17 Ti6Al4V matrisinde 1.25 gr HA ve 1.25 gr Biyocam Mapping Analiz ...	71
Şekil 5.18 Ti6Al4V matrisine 2.5 gr HA ve 2.5 gr Biyocam Takviyesi Edx Analiz	72
Şekil 5.19 Ti6Al4V Alaşımı- 2.5 gr HA ve 2.5 gr Biyocam Takviyesi.....	72
Şekil 5.20 Ti6Al4V Alaşımı- 5 gr HA ve 5 gr Biyocam Takviyesi Mapping Analiz	73
Şekil 5.21 XRD Analiz Sonuçları	74
Şekil 5.22 Ti6Al4V Alaşımına HA Takviyesi XRD Ca Elemet Analizi	74
Şekil 5.23 Ti6Al4V Alaşımına Biyocam Takviyesi XRD Si Elemet Analizi.....	75
Şekil 5.24 Ti6Al4V Alaşımına HA ve Biyocam Eklenmesi Cave Si Elementi XRD Analizi	76
Şekil 5.25 Ti6Al4V Alaşımına 1.25 gr HA ve 1.25 gr Biyocam Eklenmesi CaCO ₃ ve CaSiO ₃ Elementi XRD Analizi.....	77
Şekil 5.26 Ti6Al4V Alaşımına 2.5 gr HA ve 2.5 gr Biyocam Eklenmesi CaCO ₃ ve CaSiO ₃ Elementi XRD Analizi	77
Şekil 5.27 Brinell Sertlik Testi Mekanizması	78
Şekil 5.28 Brinell Sertlik Formülü	78
Şekil 5.29 Brinell Sertlik Sonucu.....	80
Şekil 5.30 Aşınma Hızı Grafiği.....	80
Şekil 5.31 a) Ti6Al4V Alaşımı b)2.5 gr HA takviye edilmiş Ti6Al4V c) 5 gr HA takviye edilmiş Ti6Al4V	82
Şekil 5.32 a) Ti6Al4V Alaşımı b)2.5 gr biyocam takviye edilmiş Ti6Al4V c) 5 gr biyocam takviye edilmiş Ti6Al4V	82
Şekil 5.33 a) Ti6Al4V Alaşımı b) 1.25 gr HA, biyocam takviye edilmiş Ti6Al4V c) 2.5 gr HA,biyocam takviye edilmiş Ti6Al4V	83
Şekil 5.34 Ti6Al4V alaşımı Edx Sonucu	83
Şekil 5.35 Ti6Al4V Alaşımına Eklenen 2.5 gr HA SEM Edx Analizi	84
Şekil 5.36 Ti6Al4V Alaşımına Eklenen 5 gr HA SEM Edx Analizi	84
Şekil 5.37 Ti6Al4V Alaşımına Eklenen 2.5 gr biyocam SEM Edx Analizi	85
Şekil 5.38 Ti6Al4V Alaşımına Eklenen 5 gr biyocam SEM Edx Analizi	85
Şekil 5.39 Ti6Al4V Alaşımına Eklenen 1.25 gr HA ve 1.25 gr biyocam SEM Edx Analizi	86
Şekil 5.40 Ti6Al4V Alaşımına Eklenen 2.5 gr HA ve 2.5 gr biyocam SEM Edx Analizi	86

Sayfa

Şekil 5.41 Korozyon Hızı Grafiği	89
Şekil 5.42 a)Ti6Al4V Alaşımı b)2.5 gr HA Takviyesi c) 5 gr HA Takviyesi	90
Şekil 5.43 a) Ti6Al4V Alaşımı b) 2.5 gr 45S5 Takviyesi c) 5 gr 45S5 Takviyesi ...	90
Şekil 5.44 a) Ti6Al4V Alaşımı b) 1.25 gr HA ve 1.25 gr 45S5 Takviyesi c) 2.5 gr HA ve 2.5 gr 45S5 Takviyesi	91
Şekil 5.45 Ti6Al4V Alaşımının Korozyon Sonucu SEM Görüntüsü ve Edx Analizi	91
Şekil 5.46 Ti6Al4V Alaşımına Takviye Edilen 2.5 gr HA Koroyon SEM Edx Analizi	92
Şekil 5.47 Ti6Al4V Alaşımına Takviye Edilen 5 gr HA Koroyon SEM Edx Analizi	92
Şekil 5.48 Ti6Al4V Alaşımına Takviye Edilen 2.5 gr 45S5 Koroyon SEM Edx Analizi	93
Şekil 5.49 Ti6Al4V Alaşımına Takviye Edilen 5 gr 45S5 Koroyon SEM Edx Analizi	93
Şekil 5.50 Ti6Al4V Alaşımına Takviye Edilen 1.25 gr HA ve 1.25 gr 45S5 Korozyon SEM Edx Analizi.....	94
Şekil 5.51 Ti6Al4V Alaşımına Takviye Edilen 2.5 gr HA ve 2.5 gr 45S5 Korozyon SEM Edx Analizi.....	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Biyomalzemelerin tarihteki önemli gelişmeleri [16].	5
Çizelge 2.2 16L bileşimleri paslanmaz çelik [18].	8
Çizelge 2.3 Co-Cr Alaşımlarının kimyasal bileşimleri [21] .	9
Çizelge 2.4 Biyomedikal titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri [2]	12
Çizelge 2.5 Metalik biyomateryallerin kemik dokularıyla ilişkili mekanik özellikleri	15
Çizelge 2.6 FDA 1 tarafından CFR kapsamında yaygın tıbbi implantların listesi [33].	16
Çizelge 2.7 Ca/P oranlarına göre çeşitli kalsiyum fosfatlar [46].	22
Çizelge 2.8 Ca/P oranının 1,67 olduğu Hidroksiapatitin fiziksel ve kimyasal özellikleri [46].	23
Çizelge 2.9 HA'nın mekanik özellikleri [45].	24
Çizelge 2.10 Diş minesi, kortikal kemik ve HA'nın kimyasal, kristalografik ve mekanik özellikleri [48].	24
Çizelge 2.11 Biyoaktif camların tarihsel gelişim çizelgesi [12].	27
Çizelge 2.12 Biyocam kimyasal değerleri [65].	28
Çizelge 2.13 Biyocam bileşiminin moleküler ağırlık yüzdeleri [65].	29
Çizelge 4.1 Kullanılan malzeme Listesi.	52
Çizelge 4.2 Ti6Al4V kimyasal bileşim yüzdeleri	52
Çizelge 4.3 Biyocam bileşik İçeriği ve Kütle Oranları	52
Çizelge 4.4 Numune Kompozit Oranları	53
Çizelge 4.5 Dağlama Solüsyonu Çözelti Oranı.	55
Çizelge 5.1 G102-89 Standartına Uygun Korozyon Sonuç Verileri.	88

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

μ	: mikro
%	: yüzde
°C	: derece
π	: pi sayısı
σ	: sigma
Å	: Ångström
Cm	: santimetre
cm ²	: Santimetrekare
gr	: gram
μ A	: mikroamper
A	: Amper
Nm	: nanometre
A	: Alfa
B	: Beta

KISALTMALAR

Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
ASTM	Amerikan Malzeme ve Test Derneği
Au	: Altın
C	: Karbon
Ca	: Kalsiyum
CaO	: Kalsiyum Oksit
Ca/P	: Kalsiyum/Fosfor Oranı

CEDP	: Katodik Kolloidal Elektroforetik Biriktirme İşlemi
Cl	: Klor
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
CCD	: Korozyon Kontrol Dökümanı
CFR	: Federal Düzenleme Kodu
CR	: Korozyon Direnci
Dk	: Dakika
DRX	: Difraksiyon X-ışınları
DLS	: Dinamik Işık Saçılımı
Ecorr	: Elektrokimyasal Korozyon Potansiyeli
EW	: Eşdeğer Ağırlık
EPD	: Elektroferetik Biriktirme Tekniği
FDA	: Gıda ve İlaç İdaresi
Fe	: Demir
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FGM	: Derecelendirilmiş bir Biyomalzeme
FTIR	: Fouirer Transform Kızılötesi Spektrofotometre
GPa	: Giga Pascal
H	: Hidrojen
HA	: Hidroksiapatit
He	: Helyum
KRF	: Kripton Florür
MA	: Mekanik Alaşımlama
Max	: Maksimum
Mg	: Magnezyum
ml	: mililitre
mm	: mikrometre
Mo	: Molibden
MPa	: Mega Pascal
Na	: Sodyum
Na ₂ O	: Sodyum Oksit

Nb	: Niyobyum
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
O.C.P.	: Açık Devre Potansiyeli
P	: Fosfor
PET	: Polietilen Tereftalat
PLD	: Darbeli Lazer Biriktirme
PMMA	: Polimetil Metakrilat
PVC	: Polivinil Klorür
Pt	: Platin
P2O5	: Difosfor pentaoksit
SEM	: Taramalı Elektron mikroskobu
Si	: Silisyum
SiO2	: Silisyum dioksit
SLM	: Seçici Lazer Eritme
Sn	: Kalay
Ta	: Tantal
TCP	: Trikalsiyum fosfat
Ti	: Titanyum
T/M	: Toz Metalürjisi
UV	: Ultraviole
V	: Vanadyum
Zr	: Zirkonyum
Zn	: Çinko
W	: Tungsten
XRD	: X Işını Difraktometresi
45S5	: Biyocam

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Biyomalzeme tanımı günümüzde, vücuda yerleştirilen veya vücutla birlikte kullanılan, biyolojik sistemlerle yakından eşleşen özelliklere sahip olacak şekilde tasarlanması amaçlanmış, kullanım için yeterince kararlı, uygun biyoaktiviteye sahip ve kısmen veya tamamen hastalıklı, hasarlı veya doku ve organ görevini yerine getirebilecek şekilde tasarlanmış malzemelerdir. Metalik implantlar üzerinde biyoaktif kaplamalarla kemik ve implant arayüzleri arasında osseointegrasyon sağlamaktadır. Uygun bir kompozit üretimi implantın ömrünü uzatır ve revizyon cerrahisi ihtiyacını azaltır. Kompozit malzeme üretim işleminin, malzemenin biyoaktivitesini değiştirmeyecek şekilde optimize edilmesi gerekir[1].

Bu tez kapsamında metalik biyomalzemelerden Ti6Al4V alaşımı ve biyoseramik biyomalzemelerden hidroksiapatit (HA) ve 45S5 biyocam kompozit malzeme olarak kullanılarak malzemenin iyileştirilmesi sağlamak amaçlanmıştır. Metalik biyomalzeme olarak kullanılan titanyum ve alaşımları; paslanmaz çelik ve CoCrMo alaşımına göre daha hafif olması, titanyumun inert özellikte olmaması, nontoksit yapısı, antimagnetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi olması, rahatlıkla küçük boyutlu numunelerin üretilebilmesi, biyoyumluluğunun yüksek olması, korozyona karşı dirençli olması, elastiklik modülünün kemik değerlerine yakın olması, titanyumun biyomalzeme olarak tercih edilmesini sağlamaktadır [2]. Titanyum alaşımlarının biyofonksiyonellikleri diğer alaşımlara göre yüksektir. Bunun sebebi düşük elastisite modülüne sahip olması ile ilgilidir. Birçok biyomedikal uygulamalarda saf titanyum ve Ti6Al4V alaşımı kullanılmaktadır. Saf titanyum genellikle dental implantlarda ve ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır. Titanyumun biyomalzeme olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımı diğer alaşımlara göre en yüksek oranda kullanma kapasitesiyle önemini korumaktadır. Ti6Al4V alaşımının tercih edilmesinde, yüksek korozyon direnci, statik ve dinamik dayanımının yüksek

olması ve ısıt işleme özelliklerinin iyileştirilebilir olmasından kaynaklanmaktadır [3–5]. Biyoseramikler, vücudun zarar görmüş kısımlarının değişmesi ve yeniden yapılandırılması için kullanılan seramik malzemelerdir. Dental alanda biyoseramik malzemeler sınıfından olan biyoaktif malzeme söz konusu olduğunda, kalsiyum fosfat ve biyoaktif cam esaslı ya da kemik ve diş dokusunun mineral kısmı ile benzerliği en yakın olan malzemeler tercih edilmektedir. Literatür taramasındaki veriler dikkate alındığında hidroksiapatitin diş hekimliği alanında yaygın kullanılan bir biyoseramik olduğu araştırmacılar tarafından ispatlanmıştır [6,7]. Hidroksiapatit bileşiminin yapısı ve biyoaktif özellikleri nedeniyle; ortopedik, kemik altı defektleri, kalça ve eklem protezleri ve özellikle dental implant kaplamaları uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda, benzersiz bir mikro yapıya sahip Ti-hidroksiapatit nanokompozitlerin üretimi için mekanik alaşımlama yöntemi ve toz metalürjisi işlemi geliştirilmiştir [8,9].

Biyoaktif biyoseramik alanındaki çalışmaların ilerlemesiyle hidroksiapatit malzemesine alternatif olarak biyocamlar geliştirilmiştir. Biyoaktif camlar biyoyumludur ve kemikle güçlü bir arayüzey bağı sergiler. Biyoaktiviteleri, yüzeylerinde kemiğin mineral kısmına büyük ölçüde benzer bir hidroksikarbonatlı apatit (HA) tabakası oluşumuna atfedilebilmiştir. Ağırlıkça %6 P_2O_5 içeren üçlü Na_2O , SiO_2 , CaO sistemindeki farklı bileşenlerin incelenmesi, 45S5 biyocamların en biyoaktif cam olduğu literatürde ispatlanmıştır. 45S5 biyocamlar kalp dokusu onarımı, karaciğer kanseri tedavisi ve daha yaygın olarak kemik ve diş onarımı gibi birçok yenilikçi uygulamada biyoaktif bir bileşen olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır. 45S5 Biyocam (%45 SiO_2 - %24,5 Na_2O - %24,5 CaO – 6 P_2O_5), yüksek biyoaktivite indeksi ve hem yumuşak hem de sert camlarla bağlanma yetenekleri nedeniyle dikkate değer avantajlar göstermiştir. Bu tür biyoaktif camlar ayrıca osteogenetik ve osteokondüktif özelliklere sahiptir. Hidroksiapatit ve biyoaktif camlarla karşılaştırıldığında, hidroksiapatit osteokondüktif özelliğe sahipken biyoaktif camlar hem osteokondüktif hem de osteogenez özelliğe sahiptir. Apatit oluşum mekanizması da bu malzemeler arasındaki bir diğer farktır. Hidroksiapatitte, kalsiyum ve fosfat iyonlarının salınmasının daha fazla Ca ve P çökmesine neden olduğuna ve bunun da protein adsorpsiyonunu kolaylaştırdığına ve kemik oluşumunu arttırdığına inanılmaktadır. Günümüzde hem emilebilir hem de biyoaktif olan fizyolojik

koşullarda kontrollü bir aktivite başlatma potansiyeline sahip olan biyomalzemeler araştırmacıların ilgisini çekmeye devam etmektedir [10–12].

Bu çalışmanın temel amacı, nano yapıllı hidroksiapatit ve 45S5 biyocamın Ti6Al4V alaşımına takviye edilmesi ile dental alanda kullanılabilecek implantların kemik osseintegrasyon kabiliyetini ve biyouyumluluk özelliğinin geliştirmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmanın literatürde yapılan çalışmalara göre farklılığı, doğal diş dokusuna en yakın biyoaktif seramik olan hidroksiapatit ve literatürde hidroksiapatit malzemesine eş değer olan biyocamın beraber kompozit olarak kullanılmasıdır. İki biyoaktif malzemenin; malzeme karakterizasyonu bakımından avantajlarını kullanarak ve birbiriyle ilişkilendirerek Ti6Al4V malzemesine takviye edilmesi ile dental alanda daha dayanıklı ve doğal diş yapısına yakın malzemenin üretilmesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2

BİYOMALZEMELER

Biyomalzeme tanımı geçmişten günümüze kadar birçok tanımlaması yapılmış ve günümüzde en son halini almıştır. Biyomalzeme kavramı MS 1967 yılında Dr. Jonathan Cohen tarafından yapılmış ve bugün tanımlanan biyomalzeme kavramına benzer olduğu bilim adamları tarafından fark edilmiştir. Ortopedi doktoru olan Dr. Jonathan Cohen'in tanımına göre "bir biyomalzeme daha önceki çalışmalara ve denemelere dayanılarak başarılı olması halinde "biyomalzeme" olarak tanımlanabilir "demidir. Dr. Jonathan Cohen'in yapmış olduğu bu tanım malzemenin biyoyumluluğunu hiç dikkate almadan sadece kullanılan malzemenin performansındaki yeterlilik o malzemenin bir biyomalzeme olarak adlandırılması yeterli olduğu yönündeydi [1].

Biyomalzemedeki biyoyumluluk kavramı kullanılmadan tanıma yaklaşan ve "inert" kavramını ilk olarak 1974 yılında Clemson, Güney Carolina'da (ABD) düzenlenen altıncı Yıllık Uluslararası Biyomalzeme Sempozyumunda yapılmıştır. Bu tanım göre bir biyomalzeme, canlı bir sistemin içine yerleştirilmek veya canlı bir sistemle birleştirilmek üzere tasarlanan sistemli aynı zamanda farmakolojik bir inert malzemedir [13].

1974 yılında tanımlanan bu biyomalzeme tanımı, Dr. Larry L. Hench'in ilk biyoaktif camın (Biyocam:45S5) patentini aldıktan 5 yıl sonra bu tanımın yapmış olmasına rağmen biyoaktif biyomalzemeleri bu tanımın dışında bırakmış olması şaşırtıcı olmuştur [10].

Biyomalzeme tanımlamasında hem "inert" hem de "aktif" kavramının beraber kullanıldığı ilk tanım 1982 yılında Bethesda, Maryland'de (Amerika Birleşik Devletleri) düzenlenen "Biyomalzemelerin Klinik Uygulamaları Üzerine Ulusal

Sağlık Enstitüleri Konsensüs Geliştirme Konferansı Bildirisi" sırasında yapılmıştır. Bu tanıma göre bir biyomalzeme “Vücudun herhangi bir dokusunu, organını veya işlevini tedavi eden, tedavi başarısını artıran veya değiştiren bir sistemin bütünü veya bir parçası olarak herhangi bir süre için kullanılabilen sentetik veya doğal kaynaklı bir madde (ilaç dışında) veya madde kombinasyonudur.” şeklinde yapılmıştır [6].

Hem yaşam süresi hem de zenginlik arttıkça, daha iyi, daha güvenli ve daha uzun ömürlü biyomalzemelere olan ihtiyaç da artmıştır. Sadece 150 yıl önce ucuz bir amputasyon ve tahta bir çivi ile çözülen sorunlar, günümüzde sadece enfeksiyon riskini azaltmakla kalmayıp aynı zamanda hasta konforu açısından çok daha fazla fayda sağlayan pahalı restorasyonlarla ele alınmaktadır. İnsanlık tarihine baktığımızda, binlerce yıldır toplumun düşüncesi "konfor" değil "hayatta kalma" olduğunu ve küçük teknolojik gelişmelerin bile hayatta kalma açısından büyük bir fark yaratabileceği unutulmamalıdır[1,3].

Biyomalzemenin çok farklı bir şekilde yenilikçi bir tanımı Prof. David Franklyn Williams tarafından 1987 yılında yapılmıştır: “Biyomateryal, tıbbi bir cihazda kullanılan ve biyolojik sistemlerle etkileşime girmesi amaçlanan, canlı olmayan bir malzemedir.” şeklindedir. Fakat bu tanım, ilaçları kapsamamaktadır ve malzemenin "canlı olmayan" kavramına odaklanmıştır, yani biyomalzemelerin uygulamasında "canlı dokular" olmaması veya bunlardan oluşmaması gerektiği anlamına gelmektedir. Bu tanım kemik, bağlar, kornealar ve deri greftlerinin yanı sıra Hindistan, Afrika ve Güney Amerika'daki kabileler tarafından yüzyıllardır cerrahi zımba olarak kullanılan karınca kafaları gibi daha "egzotik" çözümleri de biyomalzeme listesinden açıkça çıkarmaktadır [14].

Biyomateryalin en yaygın kabul gören tanımı aslında MS 1991 yılında, Chester'in "Konsensüs Konferansı" sırasında yapılmıştır. Birleşik Krallık tanımına göre “Bireyin yaşam kalitesini korumak veya iyileştirmek amacıyla vücudun herhangi bir dokusunu, organını veya işlevini kısmen veya tamamen güçlendiren veya değiştiren, herhangi bir süre için kullanılabilen, sentetik veya doğal kaynaklı, ilaçlar dışındaki herhangi bir madde veya madde kombinasyonudur.” şeklinde tanımlamıştır. Yapılan bu tanım 1982 yılında yapılan tanıma “bireyim yaşam kalitesini korumak ve iyileştirmek “tanımının

eklenmesi günümüzdeki tanıma yaklaştırmıştır. Fakat biyomalzeme tanımı hala göreceli ve belirsizdir [15].

Günümüzde Biyomalzemeler, vücuda yerleştirilen veya vücutla birlikte kullanılan, biyolojik sistemlerle yakından eşleşen özelliklere sahip olacak şekilde tasarlanmış, amaçlanan kullanım için yeterince kararlı, uygun biyoaktiviteye sahip ve kısmen veya tamamen hastalıklı, hasarlı veya arızalı doku ve organ görevlerini yerine getirebilecek şekilde tasarlanmış maddelerdir.

Biyomalzemelerin gelişimindeki bazı önemli tarihler ve yapılan çalışmalar Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 Biyomalzemelerin tarihteki önemli gelişmeleri [16].

Yıl	Araştırmacı	Gelişme
18. ve 19. Yüzyılın sonları		Kırıkları düzeltmek için çeşitli metal cihazlar; Fe, Au, Ag ve Pt’de yapılmış teller ve iğneler kullanılmıştır.
1860-1870	J. Lister	Antiseptik cerrahi teknikleri geliştirdi.
1886	H. Hansmann	Ni kaplamalı çelik kırılma plakası.
1893-1912	W. A. Lane	Kemik kırıklarını sabitlemek için çelik vidalar ve plakalar.
1909	A. Lambotte	Brass (Pilinç), Al, Ag ve Cu plakalar.
1912	W. D. Sherman	Tıbbi kullanım için özel olarak geliştirilen ilk alaşım olan Vanadyum Çelik plaka; daha az stress konsantrasyonu ve korozyon
1924	A. A. Zierold	Co-Cr bazlı Alaşımları implantasyon için en inert malzeme olarak bulundur.
1926	M. Z. Large	Stellite ® (CoCrMo alaşımı), Cu, Zn, çelikler, Mg, Fe, Ag, Au ve Al alaşımlarından daha iyi bir malzeme.
1936	C.S. Venable W. G. Stuck	Vitallium®, (1929 yılında geliştirilen; 19 w/o Cr-9 w/o Ni paslanmaz çelik

1939	J. C. Burch H. M. Carnoy	Ta
1926	E. W. Hey-Groves	Uyluk boyun kırığı için kullanılan carpenter vidası.
1931	M. N. Smith Petersen	Orjinal olarak paslanmaz çelikten yapılan ilk femur boynu kırığı tespit çivisi tasarlandı. Daha sonar Vitallium® olarak değiştirildi.
1938	P. Wiles	İlk tam kalça protezi.
1946	J. and R. Judet	Biyomekanik olarak tasarlanmış ilk kalça protezi. Eklem değiştirmede kullanılan ilk plastikler.
1947	J. Cotton	Ti ve Titanyum alaşımları
1940’larda	M. J. Dorzee A. Franceschetti	Kornea değişimi için akrilikler.
1952	A.B. Voorhees A. Jaretzia A.H. Blackmore	Bezden yapılan ilk kan damarı değişimi.
1958	S. Furman G. Robinson	Kalbin ilk başarılı doğrudan uyarılması.
1958	J. Charnley	Akrilik kemik çimentosunun total kalça protezlerinde ilk kullanımı.
1960	A.Starr M.L.Edwards	Kalp kapakcığı
1970’lerde	W.J. Kolff	Total Kalp Değişimi.

İnsanlığın ilk çağlarında bugüne kadar tıp dünyasının her alanında keşfedilmeye devam eden biyomalzemeler kullanıldıkları alanlardaki verdiği reaksiyon, deneyim, başarı oranları ve içeriklerine göre belirli sınıflara ayrılmıştır. Benzer özelliklere sahip biyomalzemeler aynı sınıfta toplanıp birbirleri arasında farklar ve avantajlar karşılaştırılarak kendi arasında da sınıflandırma yapılmıştır. Yapılan biyomalzeme sınıflandırılması ve içeriği aşağıdaki gibidir.

2.1. METALİK BİYOMALZEMELER

Metaller elektriksel iletkenliği ve termal iletkenlikleri iyi olan biyomalzemelerdir. Metalik özelliklerinin kabul edilebilir değerlere sahip olması sebebiyle biyomalzeme olarak tıp dünyasında kullanılmaktadır. Metallerin iç yapısında bulunan bazı elektronların bağımsız hareket etmesi üzerindeki elektrik yükünü ve termal enerjiyi hızlı bir şekilde transfer etmesine olanak sağlamaktadır. Metallerin atom yapısındaki hareketli serbest elektronlar, pozitif metal iyonlarını bir arada tutmak için bağlayıcı bir güç görevi görür. Bu çekimin çoğu metallere sağladığı etki yüksek özgül ağırlığı ve yüksek erime noktasıdır. Metaller biyomalzeme alanında total kalça ve diz eklemleri gibi sert doku replasmanlarında, kemik plakaları, vidalar gibi kırık iyileştirici ekipmanlarda ve yardımcı elemanlarda, spinal fiksasyon cihazlarında ve diş implantlarında pasif malzemeler olarak kullanılırlar. Bazı metalik alaşımlar ise vasküler stentler de kateter kılavuz teller gibi medikal cihazlarda aktif olarak da kullanılmaktadır. İnsanlarda kırık kemiklerin tedavisinde kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal alaşımı “Vanadyum Çeliğidir”. Demir (Fe), Krom (Cr), Kobalt (Co), Nikel(Ni), Titanyum(Ti), Tantal(Ta), Niyobyum(Nb), Molibden(Mo) ve Tungsten(W) gibi elementler implantlarda kullanılan alaşım elementleridir ve bu elementler insan vücudu tarafından çok az tolere edilebilirler. Bu elementlerden bazıları doğal olarak oluşan formlarında, kırmızı kan hücresi formları (Fe) veya B12 vitamini sentezi (Co) gerekli olmasına rağmen insan vücudunda belirli değerin üzerinde olması tolere edilmesine sebep olmaktadır [17].

2.1.1. Paslanmaz Çelikler

İmplant üretimi için kullanılan ilk paslanmaz çelik vanadyum çeliğidir. Fakat uygulamalardaki korozyon direncine karşı direncinin yetersizliği yeni bir malzemenin doğuşuna sebep olmuştur. Korozyona karşı daha dirençli olan 18-8 (modern sınıflandırma tip 30’ydi. 18-8sMo paslanmaz çelik basit bir tuzlu su karışımı olan klorür çözeltisinde korozyon direncini arttırmak için az miktarda molibden içeren alaşım tanıtıldı. Bu alaşım 316 tipi olan paslanmaz çelikti. 1950 yılında 316 paslanmaz çeliğindeki C oranı %0,08’den %0,03’e indirilmiştir. Bu alaşımın tuzlu suya karşı gösterdiği korozyon direncinin biraz daha arttığı gözlemlenmiştir. C oranı

%0,03' düşürülen 18-8 CrNi paslanmaz çeliğine ASTM 316L adı verilmiştir. 316 ve 316 L malzemeler ısıtıl işlemler ile sertleştirilemezler ancak soğuk işlemlerle sertleştirilebilir. Bu paslanmaz çelikler manyetik özelliğe sahip değildir. 316 L paslanmaz çelik için teknik özellikler Çizelge 2.2. de verilmiştir [18].

Çizelge 2.2 16L bileşimleri paslanmaz çelik [18].

Element	Korozyon(%)
Karbon	0,03 max.
Magnezyum	2,00 max
Fosfor	0,03 max
Sülfür	0,03 max
Silisyum	0,75 max
Krom	17,00-20,00
Nikel	12,00-14,00
Molibden	2,00-4,00

Bu mekanik özelliklere istinaden paslanmaz çelikler kırık plakalarında vidalarda kalça çivileri gibi geçici implantlarda kullanıma uygundur. 316 L paslanmaz çeliğin korozyon direncini, aşınma direncini, yorulma mukavemetini arttırmak için bazı yüzey modifikasyon yöntemleri kullanılır [19].

2.1.2. CoCr Alaşımları

Temel olarak iki tür kobalt-krom alaşımı vardır. Bunlardan birincisi dökülebilir CoCrMo alaşımı ve ikinci olarak genellikle sıcak dövme ile işlenmiş CoNiCrMo alaşımlarıdır. CoCrMo alaşımları uzun yıllardır diş hekimliğinde kullanılan yakın zamanda da yapay eklem yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Dövülmüş CoNiCrMo alaşımları medikal alanda yeni kullanılmaya başlanmış ve daha çok diz ve kalça gibi ağır yüklü eklemler için protezlerin gövdelerini yapmak için kullanılmaktadır [20].

ASTM, cerrahi implant uygulamalarında önerilen dört tip CoCr alaşımını yayınlamıştır.

1. East CoCrMo alaşımı (F75)
2. İşlenmiş CoCrWNi alaşımı F(90)
3. İşlenmiş CoNiCrMo alaşımı (F562)
4. İşlenmiş CoNiCrMoWFe alaşımı (F563)

Bu dört tip alaşımanın kimyasal özellikleri Çizelge 2.3'te belirtilmiştir. Günümüzde implant üretiminde yaygın kullanılan iki tür mevcuttur. Bunlar; dökülebilir CoCrMo ve işlenmiş CoNiCrMo alaşımıdır. Çizelge 2.3'te belirtildiği üzere bileşimler birbirinden çok fazla farklı özelliklere sahiptir. CoCr bileşimi iki tür elementten oluşur. Bu elementleri %65'i Co elementi olan katı bir çözüldür. Bu bileşimden daha ince taneler elde etmek istenirse Molibden eklenir. Sonuç olarak malzemede döküm ve dövme işlemi sonrasında daha yüksek mukavemet sağlanmış olur. Krom, alaşımda katı çözültinin güçlenmesine yardımcı olurken aynı zamanda korozyon direncini de artırır. Çizelgede ki diğee bir alaşım olan MP35N (Standart Preslenmiş Çelik Co.) incelenirse; CoNiCrMo alaşımının her biri yaklaşık %35 Co ve Ni içerir. Bu alaşım stres altında deniz suyuna karşı yüksek korozyon direncine sahiptir. Aynı zamanda soğuk işlem alaşımın mukavemetini önemli ölçüde arttırır. Soğuk işlem böyle bir kolaylık sağlamasına rağmen kalça eklemlerinin saplarında ve büyük cihazların yapımında bu alaşım üzerinde soğuk işlem yapmanın önemli bir zorluğu vardır. Bu alaşımla büyük bir implant üretilmek istenirse sıcak dövme kullanılması gerekir.

Çizelge 2.3 Co-Cr Alaşımlarının kimyasal bileşimleri [21] .

	CoCrMo(F75)		CoCrWNI(F90)		CoNiCrMo(F562)		CoNiCrMoWFe(F563)	
Element	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Cr	27,0	30,0	19,0	21,0	19,0	21,0	18,00	22,00
Mo	5,0	7,0	-----		9,0	10,5	3,00	4,00
Ni	----	2,5	9,0	11,0	33,0	37,0	15,00	25,00
Fe	-----	0,75	-----	3,0	-----	1,0	4,00	6,00
C	-----	0,35	0,05	0,15	-----	0,025	-----	0,05
Si	-----	1,00	-----	1,00	-----	0,15	-----	0,50
Mn	-----	1,00	-----	2,00	-----	0,15	-----	1,00
W	-----	-----	14,0	16,0	-----	-----	3,00	4,00
P	-----	-----	-----	-----	-----	0,015	-----	-----
S	-----	-----	-----	-----	-----	0,010	-----	0,010
Ti	-----	-----	-----	-----	-----	1,0	0,50	3,50
Co	-----	-----	Balance	-----	-----	-----	-----	-----

2.1.3. Ti Alaşımları

Yüksek sıcaklıkta çok reaktif bir malzeme olan titanyum oksijen varlığında yanabilme özelliğine sahiptir. Titanyum yüksek sıcaklıklarda işlenmek istendiğinde işlendiği atmosferin inert olması gerekmektedir. Diğer bir işleme yöntemi ise vakum eritmedir. Oksijenin titanyum içinde kolayca çözünbilmesi metalin gevrekleşmesini sağlamaktadır. Bu yüzden sıcak işleme ve dövme işlemi 925 °C'nin altında gerçekleştirilmelidir. Titanyumu oda sıcaklığında işlemek bütün sorunları önlemeye yeterli değildir. Çünkü titanyum kesici takımları saflaştırma veya yakalama eğilimindedir. Bu etkinin en aza indirilmesi için yavaş hızlarda büyük ilerlemelerde keskin takımlar kullanılır. Bu yüzden elektrokimyasal yöntemler cazip görünmektedir [2].

Titanyum ve titanyum alaşımların biyouyumluluğunun yüksek olması ve vücut sıvılarının etkilerine karşı yüksek direnç göstermesi, gerilme mukavemetinin yüksek olması, esneklik ve yüksek korozyon direnci gibi özelliklerinin yüksek olmasından dolayı özellikle ortopedi ve dental alanda kullanımı tercih edilmektedir [22].

Titanyum ve alaşımları, tıbbi uygulamalarda benzersiz mekanik özellik ve yüksek biyouyumluluk sergilemektedir. Örneğin, ortopedik malzemelerdeki zorluklardan biri optimum osseointegrasyon sağlayan ve implantın dayanıklılığını arttıran malzeme yüzeyi tasarımıdır. Biyomalzeme alanında implant malzemesi olarak kullanılan titanyum ve titanyum alaşımları vücut sıvı etkilerine karşı direnç, yüksek gerilme mukavemeti, esneklik ve yüksek korozyon direnci gibi olağanüstü özellikleri nedeniyle biyomalzeme alanında en gözde ve en çekici malzemedir [23].

Ticari olarak kullanılan saf titanyum dişçilikte baskın olarak kullanılmaktadır. Diğer bir alaşım olan Ti6Al4V ortopedi alanında baskındır. Diş implantlarında kullanılan ayrıca diğer alaşımlar şunlardır: Ti-6Al-7Nb, Ti6Al4V, Ti-13Cu4.5Ni, Ti25Pd5Cr ve Ti20Cr0.2Si'dur [24]. Dental alanlarda kalıcı implantlar için aynı zamanda Ti6Al4V alaşımının yerini Ti6Al7Nb, Ti13Nb13Zr ve Ti12Mo6Zr alaşımları almaktadır [3].

Titanyum malzemelerin verdiği yanıtı etkileyen en önemli kriter; biyouyumluluğu ve yüzey özellikleridir. Bu nedenle, bu biyomalzemelerin biyolojik sistemlerdeki performansını arttırmak için yüzeylerinin iyileştirilmesi gerekmektedir [25].

Titanyumun yüzeyinin geliştirilmesinde

1. Morfolojik modifikasyon; pürüzlülüğün artırılması, topografinin mikro ölçekten nano ölçeğe kaydırılması ve nano ölçekli morfolojinin uyarlanmasıdır. Mekanik [4] ve kimyasal ve fiziksel metotlar [26].
2. Hidroksiapatit, biyomimetik kalsiyum fosfat kaplamalar veya hibrit kaplamalar (organik bileşenler ve kalsiyum fosfat mineralleri) veya biyomolekül işlevselleştirilmiş kaplamalar ile modifikasyon.
3. Kombine sinerjik bir etki için morfolojik değişiklikler ve kaplamalar arasında bir karışım ile titanyum ve titanyum alaşımlarının biyoaktivitesini, biyouyumluluğunu, kan uyumluluğunu, aşınma ve korozyon direncini geliştirmektedir.

Yukarıda bahsedilen yöntemlerden, yüzeylerin nano ölçekte uyarlanması çok büyük sonuçlar sunmuştur; yani tek başına pürüzlülük, osteoblast hücrelerinin yapışmasını ve titanyum nano yapılar üzerinde yayılmalarını ve çoğalmalarını etkilemektedir [27]. Nano ölçekli yüzeylerin yüksek yüzey enerjisi, implant yüzeyindeki hücresel etkileşimi düzenlemek için çok önemli olan protein adsorpsiyonunun başlangıç seviyesinin artmasını sağlar. Hücre yapışması yüzey özelliklerinden etkilenir, yük dağılımı ve malzeme kimyası ile birlikte hücre yapışmasını daha da etkileyebilir [28].

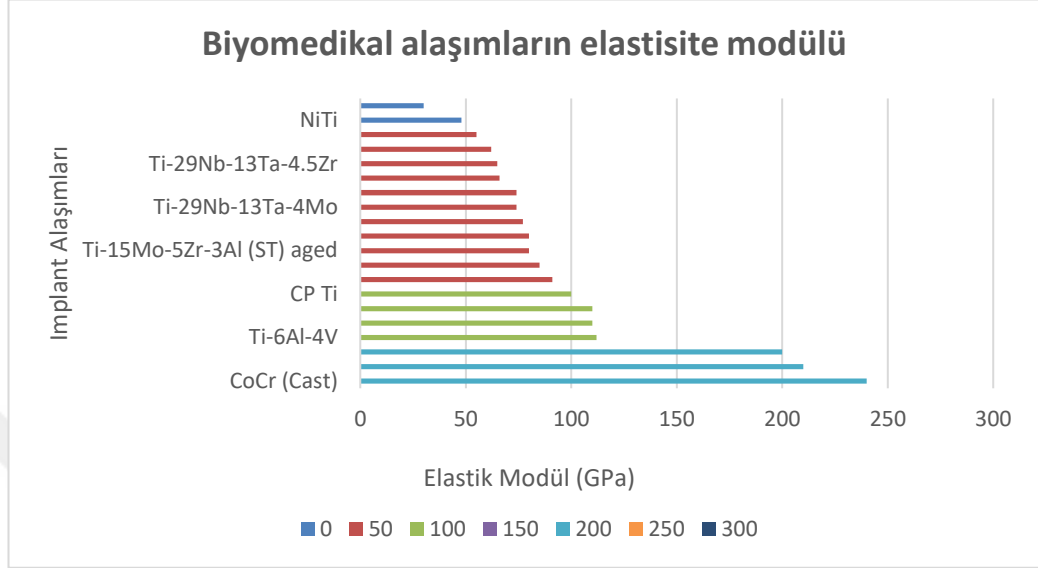
Ticari olarak saf (CP) titanyum malzemeler ve biyomedikal cihazlar alanında kullanılan bazı önemli alaşımları mekanik özellikleriyle birlikte Biyomedikal titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri Çizelge 2.4'te verilmiştir. Biyomedikal titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri de listelenmiştir. Titanyum ve alaşımlarının tıp alanındaki uygulama yelpazesi geniştir. Uygulamalar dış implantlarını kapsamaktadır.

Çizelge 2.4 Biyomedikal titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri [2]

Malzeme	Standart	Modül (GPa)	Çekme mukavemeti (Mpa)	Alaşım tipi
İlk nesil biyomalzemeler (1950-1990)				
Saf Titanyum Ti (1-4)	ASTM 1341	100	240-550	α
Ti-6Al-4V ELI işlenmiş	ASTM F136	110	860-965	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V ELI Standart kalite	ASTM F1472	112	895-930	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb İşlenmiş	ASTM F1295	110	900-1050	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2.5Fe	-	110	1020	$\alpha + \beta$
İkinci nesil biyomalzemeler (1990'dan bugüne)				
Ti-13Nb-13Zr İşlenmiş	ASTM F1713	79-84	973-1037	Metastabe β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	ASTM F1813	74-85	1060-1100	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT)		55	596	β
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	-	65	911	β
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.40 (TNZTO)		66	1010	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al		82		β
Ti-Mo	ASTM F2066			β

Titanyum ve alaşımlarının tıp alanındaki uygulama yelpazesi geniştir. Uygulamalar diş implantlarını ve ortodontik cerrahi parçalarını, kalça, diz, omuz, omurga, dirsek ve bilek için eklem replasman parçalarını, çivi, vida, somun ve plaka gibi kemik sabitleme malzemelerini, kalp pilleri ve yapay kalp kapakçıkları için muhafaza cihazlarını, cerrahi aletleri ve yüksek hızlı kan santrifüjlerindeki bileşenleri kapsamaktadır. Titanyum ve alaşımlarının Biyomedikal alaşımlarının elastisite modülü Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Ti6Al4V'un elastik modülü 112 GPa olduğu ve kemiğin ise 38 GPa görülmektedir. Ti6Al4V (Ti64) alaşımı günümüzde en yaygın kullanılan $\alpha + \beta$ titanyum biyomedikal alaşımıdır ve normalde tavlanmış durumda kullanılmaktadır ve $\alpha + \beta$ ile işlenmiş yapılar daha yüksek mukavemet, daha yüksek süneklik ve daha yüksek düşük döngülü yorulmaya sahipken, β ile işlenmiş yapılar daha yüksek kırılma tokluğuna sahiptir. Genel olarak, bir alaşımın mukavemeti artan β stabilizatör içeriği ile artar. Yüksek modüllü $\alpha + \beta$ titanyum alaşımları kemik rezorpsiyonu ve implant

gevşemesi ile sonuçlandığından, yüksek sıcaklıklardan hızla soğutulduğunda tek fazlı β mikroyapısını koruyan daha düşük modüllü alaşımlar büyük ilgi çekmektedir [29].



Şekil 2.1 Biyomedikal alaşımlarının elastisite modülü[29].

Sonuç olarak, Ti6Al4V herhangi bir özel işleme tabi tutulmaksızın yüksek sıcaklıklarda %750-1.100 arasında bir uzamaya maruz kalabilir ve bu da Ti6Al4V'nin tıbbi cihazlar üretmek için şekillendirilebilirliğini daha da artırır. β -tipi titanyum alaşımları ortopedik uygulamalarda daha popüler hale gelmektedir. Çünkü düşük modüllerinin kemik üzerindeki stres kalkanının etkisini azalttığına ve eşdeğer yaştaki bir alfa-beta alaşımına kıyasla daha yüksek bir kırılma tokluğuna sahip olduğuna inanılmaktadır. Genel olarak, β tipi titanyum alaşımları iyi süneklığe, nispeten düşük mukavemete, düşük modüle ve tek eksenli şekillendirilebilirliğe sahiptir. Alaşımı sertleştirme yeteneği, soğutma işlemi sırasında kolayca kontrol edilerek alaşımın spinal biyomekanik ortama göre daha iyi tasarlanmasını olanak sağlamaktadır. Bu özellikler aynı zamanda β -tipi titanyum alaşımlarının, metalin kayda değer bir soğuk sertleşmesi olmadan oda sıcaklığında şekillendirilebilmesi nedeniyle omurga uygulamalarında etkili metaller olduğunu göstermektedir [30].

Titanyum ve titanyum alaşımları, konumlarına ve şekillerine göre subperiosteal, transosteal ve endosseöz olarak sınıflandırılabilen dental implantlarda yaygındır. Subperiosteal implantlar, mukoperiosteumun altındaki kemik yüzeyine oturan özel

döküm bir iskeletten oluşur. Protez, mukozadan ağız boşluğuna giren direkler veya abutmentler üzerine sabitlenir. Transosteal implantlar sadece ön alt çeneye yerleştirilebilirken, endosseöz implantlar mukoperiosteal bir kesi yoluyla hem üst hem de alt çeneye yerleştirilebilir. Bunlar en yaygın kullanılan implant tipleridir ve neredeyse her durumda eksik bir dişin yerine tek implant olarak kullanılabildikleri gibi kısmi ve total dişsizlik durumlarında da kullanılabilirler. En yaygın kullanılan endosseöz implantlar kök oluşturan analoglardır. Dental implantların çoğu, dental implantların kemiklerle kaynaşmasını sağlayan "osseointegrasyon" konseptine göre yerleştirilir. Titanyum dental implantların osseointegrasyon yeteneğini geliştirmek için genellikle kimyasal aşındırma ve plazma püskürtme gibi yüzey modifikasyon teknolojileri kullanılır [4].

Son 10 yılda diş implantlarında ilerlemeler gelişmektedir. Bu alanda kullanılan implantların sayıları günden güne artmaktadır. Literatürdeki verilere göre implantların sayısı bir milyonu aştığı yönündedir. Tedavinin başarısını belirleyen osseointegrasyon bir süreç olmakla birlikte malzemenin geometrisini ve yüzey topografyasını ile ilgilidir. Malzeme ile bağlantılı olan bu faktörler, implantın vücut sıvılarıyla olan etkileşiminden, kemiğin açılmasını ve kemiğin iç yapıya doğru ilerlemesini doğrudan ve dolaylı etkilemesinden sorumludur. İmplant malzemelerin kemiğe doğru zamanla bağlanması uzun vadeli işlemler için zorunludur. Titanyum, kobalt, tantal, magnezyum ve paslanmaz çelikler ve bu alandaki alaşım gibi metalik biyomateryaller günümüzde yük taşıyan ortopedik cihazlarda kullanılmaktadır. Bu biyomateryaller için önemli olan yoğun formları Young modülüne uymayarak strese karşı koruma sağlar. Young modülü toplu metallerle karşılaştırıldığında elde edilen değere düşürme yeteneği gösteren Titanyum gibi dökme malzemelerde ortaya çıkan sorunlara çözüm bulmak amacıyla gözenekli malzemeler geliştirilmiştir. Metalik implantlar kendi kendine iyileştirme konusunda yeterli yeteneği sahip değildir. Bununla beraber kan gibi insan vücut ortamında uyum eksiliği gösterirler. Metallerin davranışları, kemik veya doku gibi doğal özellikteki malzemelere zıt özellikler göstermektedir. Titanyum, biyouyumluluğuna katkıda bulunan yüksek mukavemete, düşük ağırlık ve korozyon direncine sahiptir. Ancak saf titanyumun düşük akma dayanımı (480 MPa'dan az), çekme dayanımı (550 MPa'dan az) olması nedeniyle yük taşıyan implantlar için yetersizdir. Bu nedenle alaşımlar tercih edilmektedir. Çizelge 2.5'de Metalik

biyomateryallerin kemik dokularıyla ilişkili mekanik özelliklerinde verilen karşılaştırılmalı metalik malzemelerden Ti6Al4V alaşımı bu çalışma için tercih edilmiştir [5] [31].

Çizelge 2.5 Metalik biyomateryallerin kemik dokularıyla ilişkili mekanik özellikleri

Malzeme	Young Modülü (GPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Uzama (%)
Kortikal Kemik	17-22	120-160	42-158	0,55-0,94
Trabeküler Kemik	0,3-4,0	1.75	2-5	0,78
Ti (sınıf 2)	100-115	170-483	240-550	15-24
Ti, %70 gözeneklilik	≈5	25	≈53	yok
Ti6Al4V ($\alpha + \beta$)	110	860	930	10-15
Ti13Nb13Zr (β yakınında)	79-84	863-908	973-1037	10-16
Ti6Ta4Sn ($\alpha + \beta$)	113-124	870-885	1030-1040	6-8
Ti6Ta4Sn %75 gözeneklilik	≈4,6	65	yok	yok
Paslanmaz çelik 316L tipi	193	172-690	485-860	12-40
Tantal	188-190	138-345	205-517	1-30
Tantal ≈75% gözeneklilik	2,5-3,9	5-13	≈35	yok
Magnezyum alaşımı	38-65	70-140	190-250	2-11
CoCrMo Alaşımı	240	500-1500	900-1540	

2.2. POLİMER BİYOMALZEMELER

Son on yılda, polimerik biyomalzemeler tıp alanında devrim yaratmıştır. Kontrollü ilaç dağıtım sistemleri, hücre kültürü destekleri, doku mühendisliğinde kullanılan iskeleler, biyosensörler, aktüatörler, biyoseparasyon cihazları, reaktif kaplamalar, tıbbi görüntüleme ve tıbbi cihazlar gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Geçmişten günümüze birçok araştırmacı, uygulamalar için geliştirilen polimerlerin biyoyumumluluğunu test etmeye ve belirli tasarım kriterlerini (örneğin, gözeneklilik) yerine getirmek için yeni işleme teknikleri geliştirmeye veya uygulamaya odaklanmış ve araştırmalardaki monomer ve kimyasal molekül sayısını sınırlandırmıştır. Daha yakın

zamanlarda, araştırmacılar özellikle biyomedikal kullanımlar için malzeme sentezlemeye yönelmiştir. Doğal olarak oluşan polimerleri kimyasal olarak modifiye etmek için birçok yöntem rapor edilmiştir. Sentetik proteinler, glikopolimerler ve diğer biyomimetikler tanımlanmıştır. Birçok komplike sentetik polimer ve çok moleküllü sistemler ortaya çıkmıştır [32].

Polimerik malzemeler, üretim kolaylığı, esneklik ve biyouyumlu yapılarının yanı sıra farklı malzemelerle kompozit olarak birleştirildiklerinde çok çeşitli mekanik, elektriksel, kimyasal ve termal davranışlar sergilemeleri nedeniyle kullanılmaktadır. Biyouyumlu ve biyostabil polimerler, implant edilen cihazların paketlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerik malzemeler aynı zamanda kayda değer bir gerilme mukavemetine sahip olmalı ve implantın öngörülen ömrü boyunca cihazı muhafaza edebilmelidir. Polimer biyomalzemelere örnek olarak poliviniliden florür, polietilen, polipropilen, polidimetilsiloksan, parilen, poliamid, politetrafloroetilen, polimetilmetakrilat, poliimid ve poliüretan gibi farklı sentetik polimerik malzemeler örnek verilebilir [33].

Çizelge 2.6’da FDA 1 tarafından CFR kapsamında yaygın tıbbi implantların listesinde verilen FDA 1 tarafından CFR kapsamında yaygın tıbbi implantların listesinde görüldüğü gibi polimerik biyomalzemeler birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 2.6 FDA 1 tarafından CFR kapsamında yaygın tıbbi implantların listesi [33].

FDA Kategorisi	Yaygın Cihazlar	Kullanılan Sentetik Polimer Biyomalzeme,
Anesteziyoloji	Epidural kataterler	Polietilen, Politetrafloroetilen, Poliamid,
Kardiyovasküler	Kalp Pili	Polipropilen,
	İmplant edilebilir	Polietilen,
	Kardiyoverter/defibrilatör	Politetrafloroetilen,
	Sol Ventrikül Destek Cihazı	Poliamid,
	Mekanik kalp kapakçıkları	Polietilenetereftalat,
	Yapay kan damarları	Polidimetilsiloksan,
	Kateterler	Polihidroksialkanoatlar,

Dental Alan	Protezler Diş İmplantları	Polimetilmetakrilat,
Kulak, Burun, Boğaz (KBB)	Koklear implantlar Stapes implantları Burun için burun implantları yeniden yapılanma	Polidimetilsiloksan, Sıvı kristal polimer, Silikon, Parilen, Polietilen,
Gastroenteroloji ve üroloji	Penis implantları Sakral sinirde nörostimülatör uyarım Foley kateter Yapay üriner sfinkter implantı Fıtık veya vajinal yama	Polidimetilsiloksan Polietilen Politetrafloroetilen Poliamid Polihidroksialkanoatlar Silikon Polipropilen
Genel ve plastik Ameliyat	Sentetik kan damarları Meme implantları Yanak, çene ve çene implantları Dudak implantı Titanyum cerrahi implantlar Kalça implantı	Polipropilen Polietilen tereftalat Politetrafloroetilen Silikon Polidimetilsiloksan
Hematoloji ve Patoloji	Merkezi venöz erişim cihazı Periferik Yerleştirilen Santral Kateter	Polietilen Politetrafloroetilen Poliamid
Nöroloji	İmplant Edilebilir Puls Jeneratörü Derin Beyin Stimülasyonu Nöroprotezler Bilişsel protezler Kateterler	Poliimidler Polidimetilsiloksan Parilen Sıvı kristal polimerler SU-8 Polietilen Politetrafloroetilen Poliamid Polihidroksialkanoatlar
Obstetrik ve Jinekolojik	Rahim İçi Araç (RİA) İntravajinal Halkalar Etonogestrel-serbest bırakma Kontraseptif İmplant Ürojinekolojik Cerrahi Mesh İmplantlar	Silikon Poliüretan Polipropilen

	Fetal mikro-pacemaker	
	Deksametazon	İntravitreal
	İmplant	
	Retina Protezi	Polimetilmetakrilat
Göz Hastalıkları	Yapay Göz İçi Lensi	Polietilen
	Glokom valfi	Politetrafloroetilen
	Fluocinolone Oftalmik İmplant	Poliamid
	Orbital İmplant	
	Kateterler	
		Polietilen
Ortopedik	Ortopedik implantlar	Polieter Eter Ketonlar
		Polihidroksialkanoatlar

2.3. SERAMİK BIYOMALZEMELER

Biyoseramikler, kemikle bağ kurmak üzere tasarlanmış ve metalik implantlara alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Sentetik ve doğal kaynaklı olmak üzere ikiye ayrılmıştır [34]. Seramikler oksitler, nitrürler, sülfürler ve metallerin ve metaloitlerin karbürleri olarak adlandırılır. Bunlar, insan vücudunun bazı bölümleriyle iyi ve eşleştirilebilir fizyokimyasal özellikleri sebebiyle biyomedikal alanda önemli bir yere sahiptir. İlk olarak, biyoseramik porselen 18. yüzyılda kron tedavisinde kullanılmıştır. [35]. Seramik malzemelerin tıp alanında kullanılmasındaki olumlu sonuçların alınması sebebiyle 20 yüzyılda tıp alanında büyük katkılar sağlamıştır. Biyoseramik malzemeler biyouyumlulukları iyidir, zayıf bozunabilirlik özelliğine ve yüksek erime sıcaklığı sahiptir, aşındırıcı olmayan, metal bazlı biyomalzemelere göre zayıf plastisite ile daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Biyoseramikler sert ve kırılmandır ve kemikle kıyaslandığında elastik modül ve düşük kırılma tokluğuna sahiptir [36].

Biyoaktif (hidroksiapatit, biyoaktif camlar ve cam seramikler), doku iç büyümesi için gözenekli (hidroksiapatit kaplı metaller, alümina), biyobozunur (trikalsiyum fosfat) ve biyoinert (alümina, zirkonya), olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır [37].

Biyoinert malzemeler arasında en iyi bilinenler alümina ve zirkonyadır. ISO standartlarında %99,5'den daha saf olan alüminanın (Al_2O_3) dayanımı ve korozyona

karşı direnci oldukça yüksektir. Bu yüzden kalça ve diş protezleri yapımında kullanılmaktadır [9].

Zirkonya, alümina gibi yaygın olarak kullanılan diğer bir biyoinert malzemedir. Kırılmaya, çatlamaya ve bükülmeye karşı direnci oldukça yüksektir. Fakat, vücut içerisinde kullanıldığında ortam sıvıları mukavemetini azaltmaktadır ve aynı zamanda kaplama özelliğinin düşüklüğü ve yapısında radyoaktif malzeme bulundurması kullanımının kısıtlandığı dezavantajlarındandır [9].

Biyobozunur biyomalzemelerde en yaygın gelişen polimer bazlı biyomalzemelerdir. Polimerlerin biyomalzemeler alanında kullanılması modern tıbbın ilerlemesinde büyük ölçüde ilerlemiştir. Polimer biyomalzemelerin en büyük avantajı işlevini yerine getirdikten sonra parçalanabilme ve çıkarılabilmeye gibi özelliklere sahip olmasıdır. Özellikle kullanılan cerrahi suturelar ve implantlar olarak kullanılan polimerler (trikalsiyum fosfat seramikleri vb.) geniş bir kullanım alanına sahiptir [38].

Biyoaktif biyomalzemeler genel olarak vücut içerisine yerleştirilen malzemelerdir. Kemik doku ile kimyasal bağ yapma özelliğine sahiptir. Hidroksiapatit ve cam seramikler biyokatif seramik grubuna örnektir ve gözenekli veya granül şeklinde üretilirler. Kemik dolgu malzemesi olarak kullanılan bu malzemelerin en büyük dezavantajları kırılma yapıya sahip olmalarıdır. Biyokatif seramik biyomalzemeler sınıfının en temel iki sınıfı Hidroksiapatit ve biyocamlardır.

2.3.1. Hidroksiapatit

Doğal kemik mineraline benzer bir kimyasal bileşiktir. Kimyasal bileşimi $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 'dir. Hidroksiapatit (HA) en çok dikkat çeken özelliği osteokondüktivite ve biyoyumluluğudur. Günümüzde yaygın olarak kemik defeklerini onarmak için kullanılmaktadır. Hidroksiapatiti farklı boyut ve şekillerde olması fiziksel özelliklerinin farklılaşmasının yanı sıra biyolojik sistemlerdeki davranışını etkilediği literatürde yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır. Aynı zamanda nano yapıdaki hidroksiapatit de bir çok avantajı mevcuttur [39]. Hidroksiapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, insan vücudu ile mükemmel biyoyumluluk ve biyoaktiviteye sahip bir biyoseramik

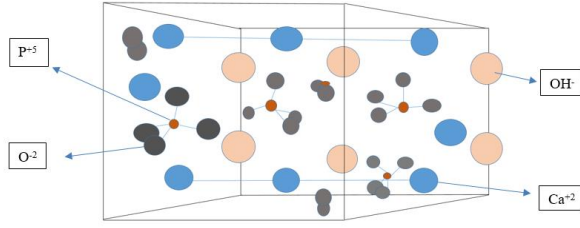
olmasından dolayı tıbbi uygulamalarda önemli bir kullanım alanına sahiptir. Yapısal olarak yapılan bir çok çalışmanın yanı sıra, gözenekli HA seramikleri, kemik enfeksiyonu tedavisi için anti-tümör ajanlarının ve antikorların verilmesiyle kontrollü ilaç dağıtım sistemlerinde de kullanılabilir [40]. HA'nın ilaç salınım alanında kullanılabilmesi için HA'nın üç boyutlu (3-D) gözenek yapısının salınım sırasında bozulmaması önemlidir [41]. Salınım sırasında optimize edilen bu gözenekli yapı doğal kemiğin doku içerisinde büyüme olasılığını arttırabilir ve geniş yüzey / hacim oranıyla daha fazla ilaç hacmini bünyesinde taşıyabilir [33,34]. Bu çalışmaların yanı sıra yakın zamanda nanokristalin HA'nın geleneksel HA malzemelerine kıyasla bazı sınırlamaların üstesinden geldiği konusunda çalışmalar yapılmıştır. Nano yapıları HA malzemelerin yüzey genişliği sebebiyle sinterlenebilirliği ve yoğunlaşmayı iyileştirebilirliği ispatlanmıştır. Bunun sonucunda HA'nın kırılma tokluğunu ve diğer kritik mekanik özellikleri geliştirdiği yapılan çalışmalarla örneklendirilmiştir [42] [43] [44].

Hidroksiapatitin Kimyasal Yapısı

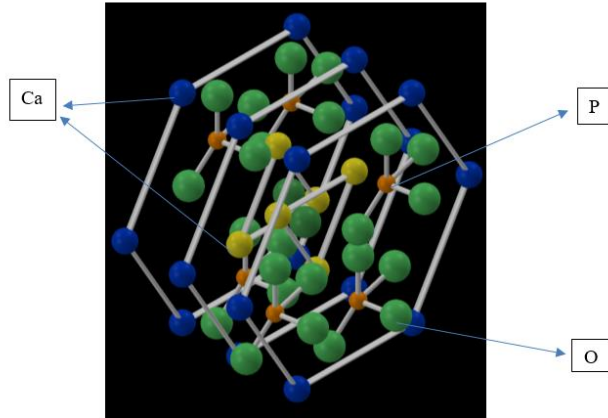
"Apatit" terimi, $M_{10}(XO_4)_6Z_2$ şeklinde genel bir formüle sahip grup bileşik (sadece kalsiyum fosfatlarda değil) için geçerlidir; burada M^{2+} bir metaldir ve XO_4^{3-} ve Z^- türleri anyonlardır. Her bir apatitin özel adı M, X ve Z elementlerine veya radikallerine bağlıdır. Bu terimlerle, hidroksiapatit (HA) apatitin moleküler yapısına sahiptir, burada M kalsiyum (Ca^{2+}), X fosfor (P^{5+}) ve Z hidroksil radikalidir (OH^-). Bu stokiometrik hidroksiapatit (HA) olarak bilinir ve Ca/P atomik oranı 1.67'dir.

Hidroksiapatit; Şekil 2.2'de Hidroksiapatitin kristal yapısı, Şekil 2.3'te Hidroksiapatit şematik gösterimi verilen kimyasal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ olan, ağırlıkça %39 Ca, %18,5 P ve %3,38 OH içeren bir seramik malzemedir. Hidroksiapatit hekzagonal yapılarda kristalleşir, ancak bazı istisnalar monoklinik yapılarda da olabilir. Yapısı altıgen dönme simetrisine ve bir yansıma düzlemine ve $a=b= 9.418 \text{ Å}$ y $c=6.884 \text{ Å}$ hücre parametrelerine sahip altıgen HA'nın ideal Ca/P oranı 1.67, yoğunluğu ise 3.219 gr/cm^3 tür.

HA yapısı, birim hücrenin "iskeletini" oluşturan dört yüzlü bir fosfat (PO_3) diziliminden oluşur. Oksijenlerden ikisi c eksenine hizalanmıştır ve diğer ikisi yatay bir düzlemde yer alır. Birim hücre içinde, fosfatlar sırasıyla 1/4 ve 3/4 yüksekliğe sahip iki katmana ayrılır ve bu da c eksenine boyunca A ve B ile gösterilen iki tür kanalın oluşmasına neden olur [8].



Şekil 2.2 Hidroksiapatitin kristal yapısı [45].



Şekil 2.3 Hidroksiapatit şematik gösterimi [41].

Yüzde yüz saf, kristalin hidroksiapatitin hücre içi koşullarında kalsiyum fosfatlar 37 °C de pH'ın 4,2 den büyük olduğu koşullarda en az çözünürlüğe sahip aynı zamanda en kararlı ve en yüksek dayanıma sahip bir faz olduğu belirlenmiştir. Fakat asidik ortamlarda az da olsa ufak çözünmelerin olduğu görülebilmektedir. Diğer kalsiyumfosfatlara kıyasla özellikle trikalsiyumfosfatın hücre içi ve hücre dışı sıvısının asidik etkisiyle zamanla çözüldüğü gözlenmiştir. Böyle bir durumda bütün kalsiyum fosfat içerikli seramiklerin belirli oranlarda emilime uğradıkları belirlenmiştir. Bu emilim üç temel faktöre bağlıdır. Birincisi, ürün çözünürlük katsayısı ve ortam pH'ına bağlı fizikokimyasal çözünürlüktür. Bu da yeni faz oluşumuna sebep olmaktadır.

İkincisi, fiziksel parçalanmadır. Bu ürünün sınır noktalarında meydana gelir ve dış etkenlerden dolayıdır. Üçüncüsü, fagositöz durumuna bağlıdır. Fagositoz biyolojik bir faktör olan vücudun savunma mekanizması olarak ortaya çıkar. Hidroksiapatitin avantajı bozunma hızının düşük olmasıdır. HA'nın yıldaki emilim hızı %5 ila %10 arasındadır. En temel kıyaslama da artan bozunma hızı “ α -trikalsiyum fosfat > β -trikalsiyum fosfat > hidroksiapatit “ şeklindedir.

HA'nın dezavantajı termal işlemden maruz kaldığı sinterleme sıcaklığında bozulmaya uğramasıdır. Ca/P oranı 900-1200 °C sıcaklıkları arasında bozulmaktadır. Bu sinterleme sıcaklığı beraberinde HA'nın stokiyometrisine önemli bir duruma getirmektedir. Ca/P oranının 1,67 olması ve bu oranda bazı küçük sapmaların olması beraberinde farklı fazların oluşmasına sebep olmaktadır. Örneğin; alfa,beta-trikalsiyum fosfat, tetra kalsiyum fosfat gibi. HA malzemesinin asitliğinin stokiyometresi ile ilişkili olması ve bu durumunda HA'nın çözünürlüğünü etkilemesi üç özelliğinin birbiriyle son derece ilişkili olduğunun bilinmesi önemlidir. Bu durumun bilinmesinin hidroksiapatitin bulunduğu ortamın asitliğinin artmasının HA'nın çözünürlüğünü arttırmasına sebep olduğunun bilinmesini beraberinde getirecektir. Ca/P oranının 1,67 yaklaşması da çözünürlüğün azalmasına sebep olacağını gösterecektir. Çizelge 2.8'de Ca/P oranının 1,67 olduğu Hidroksiapatitin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir. Bununla beraber, Çizelge 2.7'de Ca/P oranlarına göre çeşitli kalsiyum fosfatlar ve Ca/P oranları görülebilmektedir [46].

Çizelge 2.7 Ca/P oranlarına göre çeşitli kalsiyum fosfatlar [46].

Ca/P	İsim	Formül	Kısaltma
2,00	Tetra-kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$	TetCP
1,67	Hidroksiapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HA
1,50	Tri-kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP
1,33	Okta-kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCP
1,00	Dikalsiyumfosfat dihidrat	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD
1,00	Dikalsiyum fosfat	CaHPO_4	DCPA
1,00	Kalsiyum pirofosfat	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	CPP
1,00	Kalsiyum pirofosfat dihidrat	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CPPD

0,7	Hepta-kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	HCP
0,67	Tetra-kalsiyum dihidrojen fosfat	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	TDHP
0,5	Mono-kalsiyum fosfat monohidrat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MCMP
0,5	Kalsiyum metafosfat	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	CMP

Çizelge 2.8 Ca/P oranının 1,67 olduğu Hidroksiapatitin fiziksel ve kimyasal özellikleri[46].

Özellik	Değer
Molekül formülü	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Ca/P mol oranı	1,67
Kristal yapı	Hekzagonal
Baskı Dayanımı (MPa)	400-900
Gerilme dayanımı (MPa)	115-200
Yoğunluk (g/m^3)	3,16
Bozunma Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	>1000
Dielektrik sabiti	7,40
Isıl iletkenlik ($\text{W}/\text{cm.K}$)	0,013
Biyoaktiflik	Yüksek
Biyouygunluk	Yüksek
Biyobozunma	Düşük
Hücreyel uygunluk	Yüksek
Kemik iletkenliği	Yüksek

Hidroksiapatitin Mekanik Özellikleri

Kemik dokusunun kalsiyum fosfat içerikli inorganik bir bileşeni olan hidroksiapatit (HA) yüksek biyouyumluluğu ile tıpta ve dişçilikte tercih edilen seramik bir biyomalzemedir. Çizelge 2.9’da HA’nın mekanik özellikleri verilmiştir. HA’nın bu mekanik özellikleri sayesinde kırılan kemiklerin kaynamasında çatlak ve kırıkların tedavisinde kullanılan geniş bir kullanım alanına sahiptir. Seramik malzemelerdeki kırılma tokluğunun zayıf olması bu malzemelerin metalik biyomalzemelerine kaplama olarak kullanılmasını beraberinde getirmiştir. Böylelikle, günümüzde metalik biyomalzemelerle kompozit biyomalzeme olarak üretilip kullanılmaktadır [45].

Çizelge 2.9 HA'nın mekanik özellikleri [45].

Elastisite Modülü	4.0-217 GPa
Basma Dayanımı	294 MPa
Eğilme Dayanımı	147 MPa
Sertlik (Vickers)	3.43 GPa
Poisson Oranı	0.27
Yoğunluk (teorik)	3.16 g/ cm ³

İnsan kemikleri iki matristen oluşmaktadır. İlk matris kortikal kısım, ikinci matris trabekülerdür. Kalsiyum HA ve Trikalsiyum fosfat (TCP: Ca₃(PO₄)₂) ve asıl faz olan doğal kalsiyum HA'dır. Kortikal kemiklerde gözenekliliği %50'den az olmayan HA'dır. Trabeküler kemiklerde ise gözeneklilik %75'in üzerindedir. İnsan kemiğinin gözenek boyutları 100 µm ila 500 µm arasında değişmektedir ve bu gözenekler kemik iliği ile doldurulmamıştır [47]. Çizelge 2.10'da Diş minesi, kortikal kemik ve HA'nın kimyasal, kristalografik ve mekanik özelliklerinde kortikal kemiklerin, diş minesinin ve HA'nın birçok özelliğinin karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 2.10 Diş minesi, kortikal kemik ve HA'nın kimyasal, kristalografik ve mekanik özellikleri [48].

	Diş Minesi	Kartikal Kemik	HA
Bileşen (wt%)			
Kalsiyum (Ca ⁺²)	36.0	24.5	39.6
Fosfor (P)	17.7	11.5	18.5
Ca/P (molar)	1.62	1.65	1.67
Sodyum (Na ⁺)	0.5	0.7	Eser miktarda
Potasyum (K ⁺)	0.08	0.03	Eser miktarda
Magneyum (Mg ⁺²)	0.44	0.55	Eser miktarda
Karbonat (CO ₃ ⁺²)	3.2	5.8	-
Flor (F ⁻)	0.01	0.02	-
Klor (Cl ⁻)	0.3	0.1	-

Toplam organik	1	25	-
Su Emme	1.5	9.7	-
Kafes Parametreleri			
a eksen	9.441	9.419	9.422
c eksen	6.882	6.880	6.880
Kristallik eksen	70-75	33-37	100
Kristalit boyutu (nm)	1300x300	250x25-50	-
Sinterleme sonrası ürünler (>800 °C)	HA+TCP	HA+CaO	HA
Mekanik Özellikleri			
Elastik Modülü (GPa)	14	20	10
Çekme Mukavemeti (MPa)	70	150	100

2.3.2. Biyocam

Malzeme biliminde popüler olarak ilgi çekici araştırılan alanların başında kemik rekonstrüktif cerrahisi gelmektedir. Bu da biyoseramiklerin geliştirilmesi ile ilgilidir. Amaç, vücutta hasar görmüş dokuların işlevlerinin eski haline getirilmesidir. Bu alanda verilebilecek örnekler; periodontal tedaviler ve diş dolgularının yanı sıra spinal cerrahi, kranio-maksillofasiyal rekonstrüksiyon (yaralanma, hastalık veya doğumsal anormallikler nedeniyle hasar görmüş veya kaybolmuş yüz ve çene yapılarını onarmak veya yeniden yapılandırmak için yapılan cerrahi bir prosedürdür.), eklem replasmanı, kırık tedavisi ve kemik defektlerinin kemik greft ikameleri ile iyileştirilmesi yer alır [49]. Yapay ikame, geçici mekanik destek kaybı olmaksızın kademeli olarak yeni bir doku ile değiştirilebilmesidir. Biyoseramiklerden olan Hidroksiapatit (HA), kemiğin mineral dokusuna benzer mineral bileşimine sahip olmasıdır. Kemiğe doğrudan bağlanabilir olması onun biyouyumluluğunun en iyi kanıtıdır ve aynı zamanda osteokondüktivite ve biyoaktif. Bu yüzden, birçok oral, çene-yüz ve ortopedik uygulamalarda, osteofilik yüzey sağlamak için metal implant yüzeyinde biyoaktif

kaplama olarak kullanılmaktadır. Bu kaplamalarda toz ya da granül formlarında kullanılmaktadır [3]. HA biyoaktif olmasına rağmen kemik dokusuyla reaktivitesi düşüktür ve fizyolojik ortamda minimum bozunabilirliğe sahip olmasıyla birlikte emilemezler ve yeni oluşturulan kemik tarafından değiştirilemezler [4]. Bu durum implantın kırılmasına sebep olabildiğinden başarısızlıkları mevcuttur. Bu sorunla alternatif bir çözüm yolu bulunması gerekmektedir. Kompozit bir malzeme HA'ı güçlendirebilirdi. Yapılan araştırmalar sonucunda kompozit malzeme elde etmek için biyoaktif camsı faz eklemek olduğu keşfedilmiştir. Biyoaktif camlar, HA'ya kıyaslandığında daha yüksek biyoaktivite özelliğine sahiptir. Yaygın olarak kullanılan 45S5 biyocam gibi bileşenler sert dokulara bağlanabildikleri gibi yumuşak dokularda bağlanabilme özelliğine sahiptirler [50]. Cam ile takviye edilmiş bir HA ; ticari olarak elde edilmiş HA' e göre daha iyi biyolojik aktiviteler gösterdiği yapılan çalışmalarla bildirilmiştir [51] [52]. Bunun nedeni ise; silika bazlı camların in vivo olarak kemiği uyaran kritik iyon konsantrasyonları (Si, P veya Ca gibi) salmasıdır. Bu durum bazı akademik çalışmalarla ispatlanmıştır [53] [54].

Silika bazlı biyoaktif camlar, yüzeyi reaktif cam-seramik biyomalzemelerdir. Hench ve ark. [55] Florida Üniversitesi'nde birinci biyocamı ilk elde eden kişidir. Biyocamın ticari adı 45S5 BG olarak bilinmektedir. Bileşik, %45 Silika (SiO_2), %24,5 Sodyum Oksit (Na_2O), %24,5 Kalsiyum Oksit (CaO) ve %6 Fosfordan oluşan dörtlü bir sistemdir. Ağırlık yüzdesi olarak pentoksit (P_2O_5), son bileşen hidroksiapatitin Ca/P oranını simüle etmek için eklenir [56]. Hench tarafından yayınlanan makale, biyocamın bileşimini ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile elde edilen sonuçları sunmuştur. Ve sonuç olarak kemiğe bağlanmayı doğrulamıştır. Çizelge 2.11 Biyoaktif camların tarihsel gelişim çizelgesinde biyocamın tarihsel gelişimindeki serüveni verilmiştir.

Çizelge 2.11 Biyoaktif camların tarihsel gelişim çizelgesi [12].

Yıl	Gelişim Aşamaları
1969	Biyocamın Florida Üniversitesi'nde keşfedildi.
1971	Araştırma faaliyetlerine dayanarak, kemiğin biyoaktif camlara ve cam seramiklere bağlanması ile ilgili çalışma yayınlandı [55] [57].
1975	Biyocam kaplı alümina, koyun kalça implantlarında kemik yapıştırma için kullanılmıştır [58] [59].
1977	Metaller ve alümina seramikler üzerine biyocam kaplamanın patenti alınmıştır
1981	45S5 Biyocama bağlanan yumuşak bağ dokusu keşfedilmiştir [60].
1988	Biyocam, ERMI implantında kullanılmak üzere FDA'dan onay alınmıştır [58] [61].
1991	Biyoaktif jel-camlar için sol-jel sentezi araştırılmıştır [62] [63].
1993	PerioGlas® FDA tarafından kemik ve diş onarımı için kullanılması onaylanmıştır [64].
1996	PerioGlas® (kemik grefti için kullanılan biyocam) diş çekimi ve alveolar ogmentasyonda kullanılmaya başlanmıştır [58].
1999	TheraSphere® FDA tarafından kanser tedavisinde kullanılması için onaylanmıştır [64].
2000	45S5 Biyocam osteoblast hücre döngülerini kontrol etmek için kullanılıp kullanılamayacağını incelemek için çalışmalar yapılmıştır [58].
2004-2005	NovaMin® (45S5 biyocamın özel bir türü) diş macununda onarım maddesi olarak kullanılmak üzere geliştirilmiştir [5].
2010	Kardiyak doku mühendisliğinde kullanılmıştır [64].
2012	Omurilik onarımında kullanılmıştır [64].

2018

TheraSphere® karaciğer metastatik kolorektal karsinomu için kullanılmıştır [64].

Biyocamların Kimyasal Yapısı

45S5 biyoaktif cam olarak bilinen biyocam, Florida üniversitesi tarafından kemikle bağ oluşturabildiğini bulmuş ve bu ismi vermiştir. 1960'ların sonunda Larry Hench tarafından, bir ABD Ordusu Tıbbi Görevlisi tarafından vücut tarafından reddedilmeyecek kemik boşluklarını dolduracak bir malzeme geliştirilmesi için sorgulanmıştır. Sonra da bu malzeme geliştirilmiştir [6]. Biyocamın, fizyolojik ortamda reaksiyona giren bir soda-kireç-fosfosilikat ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$) camdır. İmplanta edildiğinde, cam yavaşça bozulur ve çözünme ürünleri, osteoblast farklılaşmasıyla ilişkili genleri uyararak progenitor hücreleri bir kemik hücresi (osteoblast) ile farklılaşmaya olanak sağlar. Cam mevcut kemiğe bağlanabilir ve bu sayede yeni kemik büyümesine olanak sağlar. Biyocamın ana uygulaması, ortopedik ve periodontal(diş kökünün etrafındaki çene kemiğindeki bozukluklar) kullanım için sentetik bir kemik aşısıdır.

Çizelge 2.12'de Biyocam kimyasal değerlerinde biyocamın çeşitli termal, fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri verilmiştir. Kortikal kemikler ile kıyaslandığında düşük gerilme mukavemeti ve yüksek modül (50-150 MPa ve 7-30 GPa) zayıf mekanik özelliklere sahip diğer biyoaktif camlar verilmiştir. Sonuç olarak tek başına kemik defektlerine implant edilemeyeceği anlaşılmaktadır. Tek başına kullanılmadıkları için metalik fiksasyon gerekmektedir. Kompozit malzemelerle mekanik özellikleri iyileştirebilmektedir [60]. Biyocamın Çizelge 2.13 Biyocam bileşiminin moleküler ağırlık yüzdelerinde kendini oluşturan moleküllerin ağırlık yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 2.12 Biyocam kimyasal değerleri [65].

Özellik	Değer
Yoğunluk	2.7 g/cm ³
Cam Değişim Isısı	538 °C

Kristalleşme başlangıç Sıcaklığı	677 °C
Erime Sıcaklığı	1224 ve 1264 °C
Termal Genleşme Katsayısı	$15.1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Kırılma İndisi	1.59
Gerilme Direnci	42 MPa
Young modülü (sertlik)	35 MPa
Kayma modülü	30.7 GPa
Kırılma Tokluğu	$0,6 \text{ MPa m}^{1/2}$
Vickers Sertliği	5.75 GPa

Çizelge 2.13 Biyocam bileşiminin moleküler ağırlık yüzdeleri [65]

Bileşim	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	P ₂ O ₅
Mol %	46.13	24.35	26.91	2.60
Wt%	45.00	24.50	24.50	6.00

2.4. KOMPOZİT BİYOMALZEMELER

Kompozit malzemeler, atomik boyutlardan daha büyük bir ölçekte iki veya daha fazla farklı kurucu malzeme veya faz içeren katılardır. "Kompozit" terimi genellikle farklı fazların atomik ölçekten daha büyük bir ölçekte ayrıldığı ve elastik modül gibi özelliklerin homojen bir malzemeninkilere kıyasla önemli ölçüde değiştiği malzemeler için kullanılır. Yapılan bu tanıma göre, fiberglas gibi güçlendirilmiş plastikler ve kemik gibi doğal malzemeler kompozit malzemeler sınıfına dahil edilirken, pirinç gibi alaşımlar kompozit malzeme sınıfına dahil edilmemektedir.

Kompozit malzemeler, hafif, yüksek spesifik sertliğe sahip, yüksek spesifik dayanıma sahip, karmaşık şekillerde üretilme kolaylığı olan, parçalı üretim ile sistem maliyetinin düşürülebildiği, kolay bağlanabilirlik özelliğine sahip, iyi kırılma direnci gösterebilen, düşük termal genleşme katsayısına sahip düşük elektrik iletkenliğine sahip olması gibi önemli malzeme avantajlarına sahiptir.

Kompozit malzemelerin bu avantajlarının yanında malzeme maliyetlerinin yüksek olması, belirlenmiş tasarım kurallarının eksikliği, metal ve kompozit tasarımları

nadiren değıştirebilir olması, malzemenin uzun geliştirilebilir sürelerinin olması, düşük süneklik, kullanılabilir sıcaklık limitleri, darbelere karşı hassasiyet, gizli iç çatlaklar gibi dezavantajlara sahiptir.

Kompozit malzemeler, homojen malzemelere kıyasla çeşitli avantajlara sahiptir. Bununla beraber bilim adamı veya mühendisin malzeme özellikleri üzerinde önemli ölçüde kontrol sahibi olması yer almaktadır. Sert, güçlü, hafif malzemelerin yanı sıra esnek ve uyumlu malzemeler için de potansiyel vardır. Kompozit biyomalzemelerde her bir bileşenin biyouyumlu olması çok önemlidir. Ayrıca, bileşenler arasındaki oluşan arayüz vücut ortamı tarafından bozulmamalıdır. Kompozitlerin biyomalzeme uygulamalarındaki bazı uygulamaları şunlardır:

1. Diş dolgu kompozitleri
2. Güçlendirilmiş metil metakrilat kemik çimentosu ve ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen
3. Gözenekli yüzeye sahip ortopedik implantlar [66].

Elyaf takviyeli polimer kompozitler günümüzde ortopedide en yaygın kullanılan kompozit malzemelerdir. Aynı zamanda, günümüzün üst ve alt uzuv protezlerinin çoğu, artık altta yatan polimer matrisli kompozitlerden yapılmaktadır. Bu tür malzemeler, iyi biyoyumluluklarının yanı sıra olağanüstü güç-ağırlık dengesi nedeniyle tercih edilmektedir.

Kompozit biyomalzemeler atomik yapıdan büyük iki veya daha fazla farklı kurucu malzeme veya faz içeren katılardır. Kompozit malzemeler büyük yapılara sahiptir. “Kompozit” kavramı farklı fazların atomik ölçekten büyük bir ölçekte ayrıldığı ve elastik modül gibi özelliklerin homojen malzemelere göre değiştiği malzemeler olarak kullanılmaktadır. Kompozitlerin biyomalzeme alanındaki bazı kullanım alanları şunlardır: Diş Dolgu Kompozitleri, güçlendirilmiş metil metakrilat kemik çimentosu ve ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen ve gözenekli yüzeylere sahip ortopedik implantlar [67].

2.4.1.Hidroksiapatit İçeren Titanyum Matrisli Kompozitler

1999 yılında yapılan bir çalışmada HA ve Ti birlikte kullanılarak işlevsel olarak derecelendirilmiş bir biyomalzeme (FGM) toz matelorijsi yöntemi kullanılarak mikroyapısal bir analiz yapılmıştır. Aynı zamanda mekanik özellikleride incelenmiştir. İlk olarak, mikroyapısı, HA-Ti eklemine arayüzlerini ortadan kaldıran kimyasal bileşimin çeşitlenmesiyle kademeli olarak değişmekte olduğu sunulmuştur. İkinci olarak, Ti'nin kullanılması, sinterleme sıcaklığında (1100 °C) HA'nın ayrışmasına teşvik edebilmektedir. Ayrışan fazlar şunlardır: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ve $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$. Son olarak HA ve Ti arasında yeni bir bileşik oluşmayacağı sonucuna varılmıştır. İkinci olarak; Vickers sertliği ve Young modülü değişimi bağıl yoğunluğa karşılık gelir. Üçüncü olarak; Özellikle titanyumun zengin olduğu bölgelerde Ti içeriğinin artmasıyla eğilme mukavemeti ve kırılma tokluğu artmaktadır. Saf Ti bölgesi insan kemiğiyle kıyaslandığında yüksek eğilme mukavemetine (971,96 MPa) ve tokluğuna (29,691 MPa) sahiptir. Dördüncü olarak; Çalışmada %20 hacimli HA bölgesinde çatlak sapması başlıca sertleştirme mekanizması iken hacimce %40 HA kullanılan bölgede sertleşme kısmen çatlak sapmasından ve çoğunlukla titanyum parçacıklarının bulunduğu bölgelerdeki çatlak köprülenmesinden kaynaklanmaktadır. Ti bakımından zengin bölgede, kırılma davranışı Ti matrisi tarafından kontrol edilebilmektedir ve yırtılma kenarları klivaj kırılma göstermektedir. Bu çalışma sonucunda varılan sonuç FGM, mekanik özellikler açısından sert doku replasman implantları olarak kullanımının umut verici bir biyomateryal olduğu öne sürülmüştür. HA-Ti için FGM üzerinde in vivo çalışmaların yapılacağına vurgu yapılmıştır [68].

2007 yılında yapılan bir çalışmada Ti ve HA kullanılarak toz metalurjisi yöntemiyle hazırlanmıştır. Ti/HA kompozitlerinin in vitro ve in vivo biyoaktivitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ti/HA kompozitlerinin in vivo ve in vitro biyoaktivitesinin faz kompozisyonlarına bağlı olduğu gözlenmiştir. Biyoaktivite değerlendirmesi insan plazmasına benzer iyon konsantrasyonlarıyla simüle edilmiş vücut sıvısına belirli (2 hafta) süre daldırılmıştır. İlk olarak Titanyum içeriği ağırlıkça %50 ve %70 olan kompozitlerin yüzeyinde apatit çöktürmeleri oluşmuş ve %30 titanyum içeren kompozitlerde bu apatit tabakası gözlenmemiştir. Bu apatitten sorumlu molekülün Ti_2O sorumlu olduğu belirlenmiştir. İn vivo çalışmada ise Ti/HA silindirleri tavşan

fermuarının metafazlarına implant edilmiştir. Bu implantasyonun başlangıcında %30 titanyum içeren kompozitlerin yüzeyinde oluşan yeni kemik, %50 ve %70 titanyum içeren kompozitlerin yüzeyinkinden daha az olduğu görülmüştür. Ti/HA implantasyonuna 6 ay sonra konak kemik ile kimyasal kemik bağlayıcı bir arayüz oluşturulmuştur. Apatit tabakası aracılığıyla Ti/HA kompozitleri çevreleyen kemik bağlanma arayüzü oluşturulmuştur. Çalışmada elde edilen sonuçlar, in vivo sonuçların in vitro sonuçlarla uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak; faz bileşimi, Ti/HA biyokompozitleri $70\text{Ti} > 50\text{Ti} > 30\text{Ti} > \text{Saf Ti}$ olarak bulunmuştur. Bütün bileşimlerde apatit tabakası ile konak kemik ile kemik bağlayıcı bir arayüz oluşturulmasına rağmen daha yüksek Ti içeriğine sahip Ti/HA kompozitlerinin yük taşıma koşulları altında kemik replasmanı için potansiyel aday malzemeler olduğunu göstermektedir [69].

2010 yılında yapılan çalışmada farklı HA içeriklerine sahip (%3, %10, %20 hacimce) titanyum-hidroksiapatit nanokompozitler, mekanik alaşımlama (MA) ve toz metalurjik işlem kombinasyonu ile üretim yapmışlardır. Bu çalışmada malzemelerin yapısı, mekanik ve korozyon özellikleri incelenmiş ve Ti-HA malzemelerindeki nano ölçekli yapılar nedeniyle özelliklerinin geliştirildiğine dair ilk kanıt sağlamaktadır. Bu çalışmada mikrosertlik testi yapılmış ve elde edilen malzemenin 1030 ve 1500 HV 0.2 'e kadar yüksek Vickers mikrosertliği sergilediğini göstermişlerdir. Bu sonuç da geleneksel bir mikrokristalin titanyumdan 4-6 kat daha yüksek olduğu kanaatine varılmıştır. %10 HA içeren titanyum nanokompozit, mikrokristalin titanyuma ($E_C = -0.36V$) kıyasla korozyona daha dayanıklı olduğu keşfedilmiştir ($E_C = -0.41V$). Bu bilgilere ek olarak, fosforik asit elektrolitindeki elektrokimyasal işlem, doku sabitleme ve büyümesi için çekici olan gözenekli yüzeyle sonuçlanır. Eşsiz bir mikro yapıya sahip titanyum- seramik nanokompozitlerin üretimi için mekanik alaşımlama ve toz metalurjisi süreci geliştirilmiştir. Sonuç olarak; Mikrokristalin Ti ile ilgili olarak, daha iyi mekanik özelliklere ve korozyon direncine sahip daha iyi tıbbi implantların elde edilmesine yardımcı olacağı görüşüne varmışlardır [70].

2013 yılında yapılan çalışmada çeşitli koşullar altında HA ve Ti alaşımı etkileşimlerinin, HA/Ti kompozitler için in vitro ve in vivo testleri ve HA/Ti kompozitler için yaygın kullanılan toz metalurjisi süreçleri gerçekleştirilmiştir.

Titanyum ve HA bileşimi, HA/Ti kompozitlerinin mekanik özelliklerinin ve biyouyumluluğunun etkinliğini belirler. Bununla beraber, sinterleme parametreleri, difüzyon işlemi sırasında oluşan iki malzemenin fazını belirlemede kritik öneme sahiptir. Özellikle, sinterleme sıcaklığı HA'nın termal stabilitesini etkilediğinden dolayı HA/Ti kompozitlerinin üretiminde sinterleme sıcaklığı baskın rol oynamaktadır. Genel olarak, HA/Ti kompozitleri havada TCP, TTCP ve CaO üretim ve fazlar TiO_2 ile kalsiyum titanattır. İn vivo ve in vitro testler, HA/Ti kompozitlerinin implantasyonun erken aşamalarında doğal dokularla bağ oluşturabilme kabiliyetini doğrulamakta olduğu ve çalışmanın sonucu olarak HA/Ti kompozitlerinin üretimi için daha iyi bir çalışma işlemi belirlemek için araştırma yapılması gerektiği vurgulanmıştır [71].

2016 yılında yapılan bir çalışmada osteointegrasyonu artırmak için protez yüzeyi genel olarak dişlerde ve kemiklerde hidroksiapatit (HA) gibi biyoaktif bir malzeme ile kaplanmaktadır. Fakat bu kaplamalarda implantasyon süreçleri sebebiyle hidroksiapatit kaplamaları metal yüzeyden ayrılabilir. Bu çalışmada bu dezavantajın önüne geçmek ve biyoaktif malzemenin metal yüzeyden ayrılmamasını sağlamak için HA tozu (maksimum patikül çapı 45 μm) ile güçlendirilmiş Ti6Al4V alaşımı kompozitleri üretilmeye çalışılmıştır. Titanyum kütlelerinin tokluk sağladığı dış bölgelerin biyolojik performans sağladığı protezin kütlelerinden yüzeyine malzeme derecelendirmesine sahip yeni bir malzeme tasarımı önerilmiştir. Protez dış bölgesinin mekanik ve biyolojik performansını değerlendirmek için, farklı HA oranlarına sahip Ti6Al4V-HA (%5 HA - %10 HA) kompozitleri üretilmiştir. Bu malzeme mikroyapı ve mekanik özellikleri bakımından karakterize edilmiştir. Ayrıca kesme testleri gerçekleştirilmiş ve kırılma yüzeyleri analiz edilmiştir. EDS ve XRD analizleri, sıcak presleme rotası sırasında işleme sıcaklığı ve basıncına bağlı olarak HA'nın olası ayrışmasını değerlendirmek için gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile sıcak presleme tekniği ile FGM tasarım yaklaşımının bir araya getirilmesinin, biyoaktivitesi artırılmış protez üretimi için umut verici bir çözüm olduğunu gösterdiği ileri sürülmüştür [72].

2016 yılında yapılan bir çalışmada ilk kez mikrodalga destekli sinterleme tekniği ile hidroksiapatit (HA) ile güçlendirilmiş magnezyum (Mg) kompozitler hazırlanmıştır. Hazırlanan HA /Mg kompozitleri mekanik (Eğilme dayanımı ve eğilme modülü,

Basınç dayanımı ve basınç modülü) ve elektrokimyasal testler, XRD analizi ve ön biyolojik değerlendirme ile karakterize edilmiştir. Optik mikroskopi gözlemi ile Mg matrisinde homojen olarak dağılmış HA partükülleri görülerek doğrulanmıştır. Ağırlıkça %10 HA içeren HA / Mg kompozitinin bağıl yoğunluğunun sadece 10 dakika mikrodalga destekli sinterlemeden sonra %96,5'e ulaşabildiği görülmüştür. Bununla birlikte, HA/Mg kompozitlerinin mekanik özellikleri saf Mg'den önemli ölçüde daha yüksek olduğu ispatlanmıştır. HA/ Mg kompozitlerinin 37 °C'de simüle edilmiş vücut sıvısına (SBF) daldırma ve elektrokimyasal ölçümlerle değerlendirilen korozyon direnci, saf Mg'ye göre önemli bir iyileşme ortaya koyduğu belirtilmiştir. Bu çalışmanın sonucu olarak biyomalzemenin mekanik özelliklerinin korozyon direncinin be biyolojik davranışının HA içeriğinin ayarlanmasıyla uygun şekilde kontrol edilebileceği gösterilmiştir [73].

2.4.2. Biyocam İçeren Titanyum Matrisli Kompozitler

2011 yılında yapılan çalışmada Titanyum-45S5 Biyocam nanokompozitleri, mekanik alaşımlama ve toz metalurjisi süreç kombinasyonu ile sentezlenmiştir. Yapılan mikrosertlik testine göre ağırlıkça %20 45S5 Biyocam içeren Ti-45S5 770 HV_{0,2} kadar yüksek Vicker mikro sertliğine sahip olduğunu göstermiştir. Bu oran geleneksel bir mikrokristalin titanyumunkinden (225 HV 0,2) üç kat daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla beraber, titanyum ağırlıkça %10 45S5 oranında biyocam içeren nanokompozitleri, mikrokristalin titanyuma göre korozyona daha dirençli olduğu sonucuna varılmıştır. Bu malzemelerin in vitro biyoyumluluğu değerlendirilmiş ve geleneksel bir mikrokristalin ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada Cambrex'ten (CC-2538) normal insan osteoblast (NHOb) hücreleri, kültürlenmiş ve hücre büyümesi gözlenmiştir. Ağırlıkça %45S5 Biyocam nanokompoziti Ti-10'da elde edilen hücre kültürlerinin morfolojisi, mikrokristalin titanyum üzerinde elde edilenle benzer olduğu ileri sürülmüştür. Bu mikrokristalin titanyuma kıyasla benzersiz bir mikro yapıya, daha yüksek sertliğe, daha düşük young modülüne ve daha iyi korozyon direncine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca titanium-45S5 Biyocam nanokompozitlerinin üretimi için mekanik alaşımlama ve toz metalurjisi işlemi geliştirilmiştir. Bununla beraber, ağırlıkça %45S5 Biyocam Ti-10 kompozitleri, 45S5 Biyocam'a göre daha yüksek kırılma tokluğuna sahip olduğu sonucuna

varılmıştır. Son olarak, Ti-biyoseramik nanokompozitlerin kimyasal bileşiminin ve mikro yapısının uygun şekilde değiştirilmesi, titanyumun biyomedikal alanda genişletilebilir olduğu sonucuna varılmıştır [11].

2011 yılında yapılan bir çalışmada ağırlıkça %10 45S5 Biyocam içeren Ti-45S5 nanokompozitleri, mekanik alaşımlama ve “yer tutucu” sinterleme işleminin kombinasyonuyla sentezlenmiştir. Gözenekli yapı ve yapının korozyon özellikleri araştırılmıştır. Bu malzemenin in vitro biyouyumluluğu değerlendirilmiş ve geleneksel bir mikrokristalin ile de karşılaştırılmıştır. Burada da Cambrex’ten (CC-2538) normal insan osteoblast (NHOb) hücreleri, malzemenin diskleri üzerinde kültürlenmiştir. İskeleler mikrokristalin titanyuma göre korozyona daha dayanıklı olduğu ve nanokompozit iskelelerin iyi bir biyouyumluluğa sahip olduğu çalışma ile ispatlanmıştır. Malzemenin mekanik özelliklerinin malzemenin yoğunluğuna göre de etkilendiği ileri sürülmüştür [74].

2016 yılında yapılan bir çalışmada Ti-45S5 biyocam nanokompozitlerini hazırlamak için argon atmosferi altında 1150 °C’de 2 saat mekanik alaşımlama ve tavlama yöntemini kullanmışlardır. Ti-45S5 biyocam malzemesi kimyasal olarak gümüşle modifiye edilmiştir. Gümüş içeren Ti-%10 45S5 biyocam nanokompozitinin Streptococcus mutans ve Staphylococcus aureus’a karşı antibakteriyel aktivitesi incelenmiştir. Nanokompozitler, faz bileşimini, kristal yapısını ve tana boyutlarını değerlendirmek için X-ışını kırınımı, elektron enerjisi dağıtıcı spektrometre ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu ile de karakterize edilmiştir. İn vitro bakteriyel yapışma çalışması, Streptococcus mutans ve Staphylococcus aureus sayısında önemli ölçüde azalma olduğu fark edilmiştir. Mikrokristalin Ti plaka yüzeyine kıyasla nanoyapılı Ti-45S5 biyocam-Ag plaka yüzeyinde kullanılması bu biyomateryaller geleneksel diş implantları olarak düşünülebileceği öne sürülmüştür [75].

2015 yılında yapılan bir çalışmada Titanyum β -tipi alaşımların diş hekimliği uygulamalarında biyomalzeme olarak kullanılmasına dikkat çekmişlerdir. Çalışmada β tipi Ti23Mo- x ağırlıkça %45S5 Biyocam (x=0 ,3 ve 10) mekanik alaşımlama ve toz metalurjisi yöntemleriyle kompozitlerin karakterizasyon analizi yapılmıştır.

Tavlama sonrasında amorf malzemenin kristalleşmesi, tane boyutu yaklaşık 40 nm olan nanoyapılı β tipi Ti23Mo alaşımının oluşmasına yol açtığı gözlemlenmiştir. Ti23Mo'daki 45S5 Biyocam içeriğinin artmasıyla α -fazındaki nanokompozit artışının olduğuna dikkat çekmişlerdir. Yapılan çalışmada normal insan osteoblast hücrelerin in vitro test kültürü, çok iyi hücre proliferasyonu, kolonizasyonu ve çok katmanlılık gösterdiği gözlenmiştir. Çalışmanın sonucu olarak gözenekli Ti23Mo ağırlıkça %3 45S5 Biyocam nanokompozitinin kemik dokusu mühendisliği için umut verici olduğu analizi yapılmıştır [76].

2016 yılında yapılan bir çalışmada 45S5 / Ti6Al4V elde etmek için kullanılan biriktirme yöntemi Endosseöz protezlerin bakımı için diş implantlarında ve periodontal hastalığı olan doğal onarım sürecini arttırmak için partikül formunda; 45S5 biyocam kaplı kaplamalar katodik koloidal elektroforetik biriktirme işlemi (CEDP) yoluyla Ti6Al4V alaşımı substratı üzerine biriktirme yapılmasıdır. Koloidal elektroforetik biriktirme yöntemiyle, Ti6Al4V alaşımının tüm yüzeyine homojen bir şekilde dağılmış ince ve nano yapılı 45S5 biyocam kaplamalar elde edilmiştir. 45S5 biyocam kaplamalar nanometrik boyutlu partiküllerden oluşmakta ve daha kalın kaplamalarda yaygın olarak bulunan yapısal kusurlara sahip değildir. Çalışmada elde edilen kaplamaların kalınlığı yaklaşık olarak 6,4 m olarak ölçülmüştür. 45S5 biyocam içerikli kaplamalar 500,600,700 ve 800 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle termal işleme tabi tutulmuştur ve malzeme yapıları FESEM ve DRX ile karakterize edilmiştir. Kaplamadaki kserojellerin nanoyapısı ve faz gelişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak takip edilmiştir. Ti6Al4V alaşımının ve 45S5 / Ti6Al4V kaplamanın korozyon direnci, Hank'in çözümünde Tafel ekstrapolasyonu yoluyla 37 °C'de incelenmiştir. Elde edilen 45S5 biyocam kaplamalar Hank çözeltisinin iyonik saldırısına karşı iyi bir koruma sağladığı gözlenmiştir. Gözlem sonucunda 700 °C'de işlem gören kaplama (700°C de sinterlenen biyocam örneği) için geçerli olmuştur. 45S5 biyocam kaplamalar, düşük sıcaklıklarda amorf bir nanoyapıya yüksek sıcaklıklarda ise kısmi kristalleştirme sergilediği gözlenmiştir. 700 °C'de işlem gören 45S5/Ti6Al4V kaplamanın i_{corr} değerinde düşme olduğu gözlenmiştir. Bu düşme sonucu korozyon direncindeki artışa sebebiyet verdiği sonucuna varılmıştır. E_{corr} değerinde ise asil değerlere doğru bir değişim meydana geldiği sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda Tafel ekstrapolasyonu yoluyla elde edilen verilerle ilişkili olarak, 700 °C'de (700°C de sinterlenen biyocam)

işlem gören biyocam kaplama iyon salınımı tahmininde en düşük değere sahip olduğu sonucuna varılmıştır [77].

2018 yılında yapılan bir çalışmada Ti6Al4V hücresel yapılar, 45S5 biyoaktif cam ile emdirilmiş ve pres ve sinterleme ile birleştirilmiş katmanlı üretim tekniği Seçici Lazer Eritme (SLM) yöntemi kullanılarak tasarlanmıştır ve eklemeli imalat ve biyoaktif camın pres ve sinterleme yoluyla emprenye edilmesiyle üretimi yapılmıştır. Çalışmadaki tasarım ile biyoaktif madde emilim yerini yeni oluşan kemikle değiştirdiği için yapının içine kemik büyümesini teşvik edici bir çalışma olması amacıyla yapılmıştır. Bu yapıların tasarımının hücresel tepkiyi yönlendiren bazı fiziksel ve kimyasal yönler üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Çalışmada yürütülen emprenye işlemi, sinterleme sıcaklığı biyocamın biyoaktivitesini korurken sinterlenmesini sağladığında doğrulanmıştır. Pürüzlülük, ıslanabilirlik, biyoaktif cam miktarı ve işlendikten sonra yapılardaki kalite ve hücre kültürü sırasında ölçülen pH (biyoaktif cam çözünmesinin bir sonucu olarak) değerlendirilmiş ve hücresel canlılık, hücresel dağılım, morfoloji ve yüzeydeki ve yapıların içindeki çoğalma ile ilişkilendirilmiştir. SLM ile üretilen yapıların birbirine bağlı gözenekli sıvı-katı temas alanına artırdığında, üretilen yapılan hidrofilik bir davranış sergilemiş ve bu da ıslanabilirliği arttırmıştır. Emdirilmiş örneklerle ilgili olarak, kültür ortamına önemli miktarda toksik madde salınımı olmamasına rağmen, bu yapılardaki biyoaktif cam miktarı ortam pH'ı üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olmuş ve bu da hücresel canlılık üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu görüşüne varılmıştır. Çalışmadaki diğer varılan sonuç ise hücresel canlılık testlerinin sonuçlarına göre, pH'ı düşürmek ve orta düzeyde bir hidrofilik yapı elde etmek ve bu şekilde hücre büyümesi için yeterli bir ortam sağlamak için bu yapılarda daha yüksek emprenye oranları kullanılmalıdır önerisi ileri sürülmüştür. Ayrıca, bu yapılar biyoaktif malzemelere antienflamatuar, antibiyotik, antimikrobiyal ilaçlar ekleyerek faydalı ilaç taşıyıcılar olabileceği görüşü ileri sürülmüştür [78].

2022 yılında yapılan çalışmada Ti6Al4V alaşımlı substratlar üzerine biriktirilen sol-jel türevli 45S5 biyoaktif cam kaplamalarının sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmadır. Çalışmadaki amaç; diş hekimliği ve ortopedide kullanılan mekanik implantların biyouyumluluğunun artırılmasıdır. 45S5 biyoaktif cam tozu sol-jel

prosesi ile sentezlenmiştir ve kaplamalar elektroferetik biriktirme tekniği (EPD) ile üretilmiştir. Elektroforetik biriktirme için gerekli durgun bir süspansiyon elde etmek için sol-jel tozunun parçacık boyutu dağılımını azaltmak için bir öğütme prosesi geliştirilmiştir. Sol-jel tozunun miktarı Dinamik Işık Saçılımı (DLS) kullanılarak belirlenmiştir. Termal işlemin öncesinde ve sonrasında kaplamaların mikro yapısını ve morfolojisini araştırmak için X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını mikro analizi ile ilişkili Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) dahil olmak üzere farklı karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Çalışmada homojen 45S5 biyoaktif cam kaplamalar, gözlemlenebilir bir kusur içermeden elde edilmiş ancak bu kaplamalar iyi bir mekanik özellik sunuyorsa işlevselleştirilebileceği öne sürülmüştür. Çalışmada nano girinti ve mikro çizik testinin kullanıldığı mekanik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucundaki bulgular ile iyi yapışan ve koheif kaplamaların elde edildiğini gösterdiği sonucuna varılmıştır. Young modülü ve sertlik ısıtma işlemle iyileştirilebilir olduğu belirtilmiştir. Bu kısım sırasıyla $11 \pm 0,54$ GPa ve $100 \pm 4,34$ MPa'dan $28 \pm 1,34$ GPa ve $300 \pm 14,21$ MPa'ya yükseltilebilir olduğu ileri sürülmüştür. Çalışmada korozyon direnci de ayrıca incelenmiştir. Elektrokimyasal, 37 °C'de %3,5 NaCl çözeltisi içinde bir Potentiostat-Galvanostat PGZ301 kullanılmıştır. Bunun sonucunda, 45S5 sol-jel türevli biyoaktif cam kaplamaların implantın korozyon direncinin artmasına olanak sağladığının gözlemlendiği belirtilmiştir [79].

2.4.3. Biyocam ve Hidroksiapatit İçeren Titanyum Matrisli Kompozitler

2011 yılında yapılan çalışmada 31 hastada implantasyon sonrası hidroksiapatit ve yeni geliştirilen biyoaktif cam kaplı implantların (62 implant) kemik dokusundaki davranışlarını değerlendirmek ve karşılaştırmak amacıyla yapılmış bir çalışmadır. Biyoaktif cam ve hidroksiapatit, titanyum alaşımı üzerine uygun şekilde kaplanmıştır. İmplant yüzeyine hava mikrop plazma sprey tekniği ile hidroksiapatit kaplama, vitreus emaye tekniği ile biyoaktif cam kaplama uygulanmıştır. Bu işlem sonucunda farklı klinik ve radyolojik parametreler kullanılarak protez yüklenmesinden sonraki 12 aya kadar değerlendirilmiştir. 12 ay süre sonunda hidroksiapatit ve biyoaktif cam kaplama malzemelerinin toksit olmadığı ve biyouyumlu olduğu görülmüştür. Genel sonuçlar, biyoaktif cam kaplı implantların, osseointegrasyonun sağlanmasında ve nihai restorasyonların desteklenmesinde hidroksiapatit kadar eşit seviyede başarılı olduğu çalışma ile ispatlanmıştır. Çalışmanın sonucu olarak da biyoaktif camlarda diş implantları için alternatif kaplama malzemesi olduğu sonucuna varılmıştır [7].

2013 yılında yapılan çalışmada HA/45S5 kompozit filmler darbeli lazer biriktirme yöntemiyle kompozit edilmiştir. Filmlerin Kristal fazları, mikro yapısı ve bağlanma konfigürasyonları XRD, SEM ve FTIR ile incelenmiş ve filmde alt tabakaya yapışması mikro çizik testiyle araştırılmıştır. Bununla beraber in vitro ve in vivo deneyler de çalışmada yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, altlık sıcaklığın artmasıyla filmlerin kristalliliğinin mukavemetinin arttığını göstermiştir. 200 °C'lik substrat sıcaklığı ile biriktirilen film amorf iken, 600 °C'de biriktirilen filmde kristalli HA ve β -TCP tespit edilmiştir. İn vitro test, amorf filmin daha hızlı çözünme hızına ve yeniden çökelme hızına sahip olduğunu göstermiştir; bu da filmin, kristal filmde daha iyi biyoaktiviteye sahip olduğunu sonucunu ileri sürmüşlerdir. Çalışmadaki in vivo test ile 600 °C'lik filmin klinik uygulama olarak hizmet etmek için 200 °C'lik filme göre daha uygun olduğu da çalışmayı yapan kişi tarafından ileri sürülmüştür. Bunu destekleyici olarak da yeni kemik dokusu, 600 °C'lik film yüzeyinde, 200 °C'lik film yüzeyine göre daha iyi büyüdüğü ve tavşan kaval kemiklerine implant edildiği belirtilmiştir [80].

2018 yılında yapılan çalışmada HA/45S5 kompozit filmler bir KRF excimer (Kripton Florür) lazer ile Ti-6Al-4V üzerinde biriktirmiştir ve tavlama gerçekleştirilmiştir. 200 °C’de biriktirilen HA/45S5 kompozit filmi amorfur ve sonradan tavlama, 45S5 biyocamın kristalizasyonunu destekleyemez ancak HA’nın kristallliğini büyük ölçüde arttırabilir. Kompozit filmlerin bileşimi ve tavlama işlemi yönlendirilmiş HA’nın oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. 700 °C’de 2 saat süre ile çalışma yapılan filmlerde HA yapısının hafif a ekseni tercihli yöneliminin olduğu gözlenmiştir. HA yapısının c ekseni tercihli eğilimi 800 °C’de 2 saat veya 4 saat süreyle gözlenmiştir. HA’nın c eksenine yönelimi daha yüksek sıcaklık ve uzun tavlama süresi koşulları altında oluşmaya meyilli olduğu sonucuna varılmıştır [81].

2021 yılında yapılan çalışmada nanoyapılı biyoaktif cam ve hidroksiapatit kaplı Titanyum substratın darbeli lazer biriktirme yöntemiyle biyouyumluluğu değerlendirilmiştir. Silika ve fosfat fonksiyonel grup haritalanmasına dayalı Raman ve IR spektroskopik teknikleri, darbeli lazer biriktirme yöntemiyle kaplamalarda homojenliği çalışmada doğrulamıştır. Çalışmada varılan sonuca göre hem hidroksiapatit hem de biyoaktif cam, toz halinde iyi hemo-uyumluluk gösterdiği ileri sürülmüştür. Çalışmada in vitro sonuç olarak, kaplamaların biyoaktivitesi Hanks’in simüle edilmiş dengeli tuz çözeltisine daldırma çalışmaları, hidroksiapatit kaplamalara kıyasla biyoaktif cam kaplamalarda daha yüksek apatit oluşumunu doğrulamıştır. FTIR ve Raman haritalama görüntüleri, kaplamanın düzgün şekilde birikmesinin ve kaplama yüzeyinde apatit oluşumunun doğrulanmasına yardımcı olmuştur. Deneysel sonuçlar kaplama morfolojisi ve biyoaktivite için hem niteliksel hem de niceliksel doğrulama sağladığı belirtilmiştir. Malzemenin hemouyumluluk ve sitouyumluluk sonuçları, hücre yapılarının yırtılmasını göstermekte olduğu ve in vivo uygulamalarda PLD yöntemi ile biyoaktif cam kaplamanın daha fazla yüzey modifikasyon işlemlerine ihtiyaç duyduğu gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda, implant uygulamalarına yönelik biyoseramik kaplama metodolojisinin seçiminin önemine vurgu yapılmıştır. Bu kompozit malzemenin ortopedik ve dişçilik uygulamaları için umut verici biyoimplant olabileceği ön görülmektedir. Çalışmada kullanılan kaplama yönteminin, implant yüzeyinin arzu edilen yüzey, mekanik ve biyouyumlu özelliklerinin elde edilmesinde yardımcı olabileceği sonucu ileri sürülmüştür [82].

BÖLÜM 3

TOZ METALÜRJİSİ

Toz metalurjisi, metal tozların üretilmesinde ve metal olmayan bileşenlerin de eklenmesiyle veya ekleme yapmadan tek tek karıştırılması veya alaşımlı tozlardan yarı mamul ve mamul nesneler elde etmek olarak ifade edilmektedir. Toz metalurjisi parçalarının üretimi, alaşım tozlarının veya elementlerin katkı maddeleriyle veya yağlayıcıları kullanarak karıştırılması ve bu karışımın uygun bir kalıpta sıkıştırılması işleminden sonra elde edilen yeşil kompaktların kontrollü bir atmosfer fırınında ısıtılarak parçacıkların metalurjik olarak bağlanması sürecini içermektedir. Elde edilmiş parçalar, kullanım alanlarında yeterli mukavemet ve yoğunluğa sahip katı malzemelerdir. Yüksek gözenekli parçalar, hassasiyete sahip yüksek performanslı bileşenler ve kompozit malzemeler bu yöntemle üretilmektedir. Bu üretim yöntemi kaliteli, maliyetin düşük olduğu, daha hassas yapıya sahip, üretkenliğin artmasına olanak sağlayan ve yüksek düzeyde malzeme kullanımını özelliği sayesinde kritik ham maddeleri koruyan külçe(ingot) metalürjisi yöntemine göre daha fazla avantaj sunar [83].

3.1. TOZ METALÜRJİSİ TANIMI

Üretim aşaması zor olan parçaların ekonomik koşullar altında daha az toleransla diğer imalat yöntemlerine kıyasla daha avantajlı imal edilebilen bir üretim yöntemidir. Toz metalürjisinin en büyük avantajı kullanılan malzemenin istenilen şekil ve boyutlarda tozların üretiminin yapılabilmesi ve kullanılan tozların farklı ısıl işlemler ile mekanik deformasyon aşamalarının gerçekleştirilebilmesidir. Bununla beraber yüksek performansa sahip mühendislik parçalarına dönüşümünü hedefleyen bir üretim sürecini de beraberinde getirmektedir [84].

Toz metalürjisi yüksek kalite de bir üretim yöntemi olmakla birlikte karmaşık şekillere sahip yapıların daha az atıkla ekonomik bir şekilde üretilmesine olanak sağlamaktadır. İmalat teknolojisinde önem verilen kriterlerden verimlilik, enerji ve ham madde üçlüsünün üretim kriterlerinin kombinasyonuna sahiptir. Toz metalürjisi kullanılarak üretilen bir malzemenin özellikleri malzemeyi üretirken tozların şekline, boyutuna, içeriğine, sıkıştırma basıncına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Bu sayede günümüzde üretiminde kullanılan bir alternatif üretim yöntemi olmuştur. Toz metalürjisinin diğer bir kullanım avantajı ise sıvı fazda çözünemeyen elementlerden mekanik alaşımla ile imalatının yapılabilmesidir. Toz metalürjisi yönteminin ekonomik olması, üretilebilirliği artırması ve homojenliği sağlaması sebebiyle sıkça tercih edilen üretim yöntemidir. İmalat maliyetinin düşük olması ve elde edilen parçanın da performansının yüksek olması bu yöntemin kullanım alanında genişletmiştir. Biyomedikal sektöründe toz metalürjisini kullanmanın üretimi yapılan protezlerde malzemeden beklenen performansın fonksiyonelliği, biyouyumluluğu, aşınma ve korozyona karşı direnç gibi özelliklerine etkisinin olumlu ve geliştirilebilir olduğunun farkına varılması ile sektörde üretim yöntemi olarak sık sık kullanılmaktadır. Üretimi yapılan parçaların pürüzsüz olarak üretilmesi, ikinci bir işleme ihtiyacının olmaması, zor parçalarında üretiminin yapılması ile birlikte kullanım tercihidir [84].

Günümüzde toz metalürjisi kullanım yöntemi olarak ilk tercihler arasındadır. Geleneksel üretim yöntemleriyle kıyaslandığında işlenmesi zor geleneksel alaşımlar, birbirine karışmayan sistemler, seramikler ve kompozitler dahil olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir. Çok yönlü ve esnek metal şekillendirme teknolojisi olarak nitelendirilmektedir. Örneğin; toz metalürjisi ile tungsten, molibden gibi çok yüksek erime noktalarına sahip malzemelerin yanında berilyum gibi geleneksel yöntemlerle şekillendirilmesi zor olan sert ve kırılğan malzemelerin işlenmesine de olanak sağlamaktadır. Aynı zamanda ince mikroyapılar ile ayrışmanın mümkün olmadığı, Kristal, nanokristal, amorf ve denge dışı yapılar dahil yeni mikro yapıların üretilebilmesi avantajına sahiptir. Seramikler ve polimerler bu yöntemle daha hızlı üretim hızı ile işlenebilmektedir [83].

3.2. TOZ METALÜRJİSİ KULLANIM ALANLARI;

Toz metalürjisi (T/M) üretim yönteminin sağladığı sertlik ve yüksek ergime derecesi ile üretimde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Seramikler, polimerler ve kompozitlerin üretimine sağladığı avantajlar sebebiyle tıpta protezlerin üretiminde, ortopedik implantlarda kullanılmaktadır. Elektronik alanda ise kaynak işlemindeki lehimlemelerde, elektrotlarda, volframı toz metalürjisi teknolojisiyle ampul tellerinin yapımında bunula beraber tungsten lamba filamanları, elektrik ve elektronik alanlardaki dirençlerde, kontak vb. parçaların imal edilmesinde, gözenekli metal filtrelerde, kendinden yağlamalı sürtünmeli yatak imalatında kullanılmaktadır. Askeri alanda da mermi ve silah parçalarının imal edilmesinde, yapay mıknatıs üretiminde, otomotiv sektöründeki metal parçaların ve dişli çarkların imalatında kullanılmaktadır. Toz metalürjisinde yüksek sıcaklıklarla dayanımın artırılması sayesinde kesici takımların üretilmesinde de kullanılmaktadır. Örnek: Sert metal uçlar ve freze çakıları gibi. Özellikle günümüzde zımpara taşı üretimi toz metalürjisi ile gerçekleştirilmektedir [83,85].

3.3. TOZ METALÜRJİSİ AVANTAJLARI VE DEZAVANTAJLARI

Toz metalürjisi kullanılarak üretimin yapmanın bazı avantajları mevcuttur.

3.3.1. Toz Metalürjisi Avantajları

Toz metalürjisinin başlıca avantajları süreç, metalürjik ve ticari olarak üç kategoride incelemek mümkündür.

3.3.1.1.Süreç Avantajları

- Talaşlı imalatı ortadan kaldırır veya en aza indirir. (Atık çok az ya da hiç olmaz.)
- Malzemenin verimli kullanımı ile %95'in üzerinde malzeme kullanım olanağı sağlar.
- Net şekil sağlar- istenilen şekle en yakın boyutsal tolerans sağlar.
- İyi bir yüzey kalitesi sağlar. (Pürüzsüz olması)

- Mukavemeti arttırmak veya aşınma direncini arttırmak için ısıtım işlem ve korozyon direncini arttırmak için kaplama seçeneği sağlamaktadır.
- Metal işleme sürecinde üretimi kolay olmayan karmaşık şekillerin üretimini kolaylaştırır.
- Orta ve yüksek hacimli bileşenlerin üretimi için uygundur.
- Bileşenler, diğer prosesle karşılaştırıldığında daha düşük maliyetler sağlamaktadır. Bu yüzden ekonomik olarak kabul edilmektedir.
- İşlenmesi zor olan sert malzemelerin bileşenlerin kolaylıkla üretilmesi mümkündür. Örneğin; Akkor lambaları için tungsten tellerin üretimi gibi.
- Çok kritik uygulamalarda malzemenin saf formda üretilmesi gerekmektedir. Toz metalürjisi sayesinde bileşenleri saf halde üretmek mümkündür. Başlangıçtaki malzemelerin saflığı süreç boyunca korunabilmektedir.
- Toz metalürjisi diğer yöntemlerle kıyaslandığında enerji tasarrufu sağlamaktadır ve çevre dostu olan bir yöntem olduğu kanaatine varılmıştır [83,83,85,86]

3.3.1.2.Metalürjik Avantajlar

Toz metalürjisi aşağıdaki maddelerin üretimini sağlamaktadır.

- Katılma sürecinde ayrışmanın olmamasından kaynaklı olarak istenen özelliklere sahip tek tip kimyasal bileşime sahip tozlar üretilebilmektedir. İstenilen özellikler bitmiş parçaya yansıtılabilmektedir.
- Elementel ve ön alaşımlı tozların üretilebilmesini sağlamaktadır.
- Denge dışı bileşimler ve mikro yapılar (Kristal, nanokristal ve amorf) dahil olmak üzere benzersiz bileşimler elde edilebilmektedir.
- Çok çeşitli malzeme metaller ile karışabilen veya karışamayan sistemlerin alaşımları, tungsten ve molibden gibi refrakter, seramikler, polimerler ve kompozitlerin üretilebilmektedir.
- Kontrollü gözenekli yapıya sahip parçalar elde edilebilmektedir.
- Geliştirilmiş manyetik özelliğe sahip malzemeler elde edilebilmektedir [83,85–87]

3.3.1.3.Ticari Avantajlar / Tozun Özel Karakteristiği

Metalürji parçaları;

- Demir ve demir dışı toz metalürjisi parçaları, kendinden yağlamalı rulmanlar olarak işlev görmeleri için yağ emdirilebilir. Aynı zamanda parçaların yoğunluğunu arttırmak için birbirine bağlı gözenekli yapıyı kapatmak amacıyla reçine emdirilebilir veya daha fazla mukavemet ve şok direnci için elektrik kontratları yaptırmak için daha düşük erime noktaları bir metallerle infitre edilebilir.
- Gerekirse parçalara ısıtıl işlem uygulanabilir ve kaplama yapılabilir. Toz metalürji parçaları haddeleme ve dövme gibi geleneksel metal şekillendirme yöntemleriyle işlenmeye olanak sağlamaktadır [83,86,87,87].

3.3.1.4.Geleneksel Malzemeye Göre İşleme Avantajları

- Yeni mikro yapılara sahip malzemelerin yanı sıra malzemenin özelliklerinin iyileştirilmesiyle sonuçlanan geliştirilmiş bir mikro yapı olanağı sağlamaktadır.
- Toz metalürjisi ile amorf ve nanokristal malzemeleri sentezlemek için kullanılabilir.
- Sement karpürler (metal katkı karpür), refrakter metaller (ateşe dayanıklı metaller), oksit dağılımıyla mukavemetle dirilmiş malzemeler, sürtünme malzemeleri ve gözenekli malzemeler sadece Toz metalürjisi ile üretilebilmektedir.
- Gelişmiş ürün ekonomisi sağlamaktadır.
- Enerji tasarrufu ve yüksek düzeyde malzeme kullanımını sağlamaktadır [83,86,87,87].

3.3.1.5.Toz Metalürjisi Dezavantajları

- Toz metalürjisi üretim inde kullanılan kalıpların aşınma seviyelerinin yeterli düzeyde olması gerekmektedir. Bu düzeyler genel olarak yüksektir. Bu

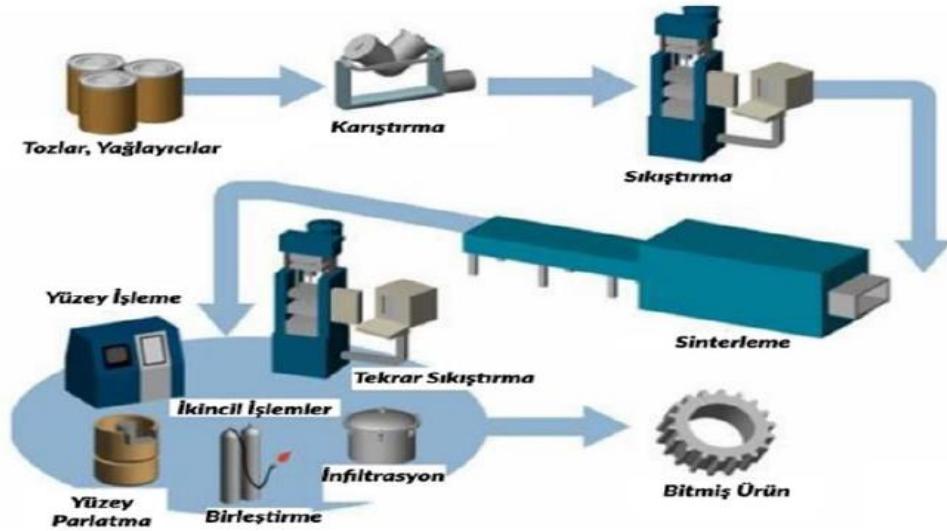
durumun temel sebebi metal tozlarının aşındırıcı özelliğe sahip olmasındandır. Bu durum üretimdeki maliyetleri arttırmaktadır.

- Metal tozlarının pahalı olması sonucu metal toz üretiminin zordur.
- Kullanılan malzemenin ve gerekli malzemeler maliyetlidir.
- Metal malzemelerin kimyasal bağlarının kuvvetli olmamasından dolayı metal malzemelerinin dayanımı düşüktür.
- Metal tozlarının saklanması belirli koşullar gerektirmesinden dolayı saklama koşullarının zordur.
- Üretim aşamasındaki parçadaki yoğunlukların değişiminin bazen istenmeyen özellikler oluşturmaktadır [83,86,87,87].

3.4. TOZ METALÜRJİSİ İŞLEM BASAMAKLARI

Şekil 3.1’de gösterilen toz metalürjisi ile üretim dört aşamadan oluşmaktadır [84,87].

- Toz Karıştırma
- Presleme
- Sinterleme
- İkincil Son İşlemler



Şekil 3.1 Toz metalürjisi işlem basamakları

3.4.1. Toz Karıştırma

Toz metalürjisi (T/M) yönteminde ana bileşen tozdur. Bu tozlar, üretim işlemlerini kolaylaştırmak için hassas özelliklere göre üretilmeleri anlamında mühendislik malzemeleridir. T/M işlemimde kullanılan tozlar saf elementler olabileceği gibi elementlerden oluşan karışımlar veya önceden alaşımlanmış tozlar da olabilmektedir. T/M işleminde başlangıç malzemenin seçimi malzeme türünden ve az bir ölçüde kullanılacak malzemenin üretim sürecinden etkilenmektedir.

T/M üretim yöntemlerinden en yaygın kullanılan atomizasyon da toplam toz hacminin %80 'ini üretebilmektedir. Bu yöntem toz metalürjisi yöntemi kullanılarak demir ve demir dışı metal tozlarının üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Metal tozlardan çelik, super alaşım (nikel bazlı) ve titanyum alaşımlı tozlar bu teknikle üretilmektedir. Üründeki bileşenlerin indirgenmesi demir, bakır, tungsten ve molibden üretiminde yaygın olarak kullanılan bir diğer tekniktir. Elektroliz yönteminin kullanılması ile bakır, demir ve gümüş tozlarının üretiminde yaygın olarak kullanılan diğer bir üretim yöntemidir. İstenilen boyut aralığına, şekle ve diğer özelliklere sahip tozlar, son kullanım için istenen özellikleri elde etmek için seçilir. Tozlar katkı maddeleri ile birlikte karıştırıcılar kullanılarak gerektiği kadar karıştırılır. Sıkıştırma aletinin aşınmasını önlemek için hem de kompaktların kolaylıkla dışarı atılabilmesi için karışımdan önce yağlayıcılar (ağırlığına göre %0,5-2) eklenmektedir. Yaygın olan yağlayıcılar arasında mumlar veya metalik stearatlar, grafit, stearatlar bulunur. Sıkıştırma işlemi yapılmadan tozlar boyut, akış, yoğunluk ve sıkıştırılabilirlik özellikleri bakımından test edilir. Tozun karakterizasyonu bu yöntemde çok önemlidir. Üretimdeki kullanılan toz özellikleri sıkıştırma davranışını ve yeşil ve sinterlenmiş parçaların özelliklerini etkilemektedir [83,83,84,88].

3.4.2. Sıkıştırma

Toz karışımlarının kompaktanması genel olarak yakın toleransla işlenmiş kalıpların kullanılması ile gerçekleştirilmektedir. Bu kalıplar genel olarak çelikten veya sement karbürlerden yapılmaktadır. Sıkıştırma işlemi için kullanılan ekipman, mekanik ve hidrolik kuvvetleri içermektedir. Aynı zamanda güvenilir çalışma koşulları sağlaması ve esneklik sebebiyle daha yaygın bir yöntemdir. Sıkıştırma işleminde kullanılan kalıpların tasarımı önem arz etmektedir. Çünkü sıkıştırma işleminin sonrasında kalıplardan malzemenin çıkarılabilmesi gerekmektedir. Tozun cinsinin ve özellikleri sıkıştırma basıncını etkilemektedir. Sıkıştırmanın hedefi, sonrasındaki taşıma işlemlerine daha dayanıklı olabilecek yeterli mukavemete sahip yeşil kompakt üretiminin sağlanmasıdır.

Genellikle “yeşil kompakt” olarak adlandırılmaktadır. Sıkıştırma işlemi tamamlanan yeşil kompakt malzemenin sıkıştırma işleminin yapılması için hazır duruma gelmiştir. Tozların yoğunlaştırılması yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilebilmektedir. Sıcak ekstrüzyon, sıcak presleme ve Sıcak İzotatik Presleme (HIP) bu sınıflandırmanın örneğidir. Bu yöntemler, teorik yoğunluğa ulaşmaya yakın olabilecek kritik metalik ve seramik bileşenler için kullanılmaktadır [83,84,87,88,88].

3.4.3. Sinterleme

Sıkıştırma işleminde elde edilen yeşil kompaktın sinterlenmesi, parçacıkların metalürjik bağlanması için kontrollü atmosfer altında fırında gerçekleştirilir. Sinterleme işlemi, malzemenin mutlak erime noktasının yaklaşık %70’i sıcaklığına denk gelen değerde gerçekleştirilir. Bağlanma, atomların difüzyon işlemiyle gerçekleştirilir ve kompakt malzemenin bütünlük kazanmasına olanak sağlar. Diğer bir tabir ile sinterleme mekanik bağlanmış tozların istenen özelliklere sahip olacak şekilde tutarlı bir gövde halinde birleştirmeyi sağlar. Sinterleme işlemi sırasında malzeme de büzülme meydana gelebilmektedir. Bu durumda parçanın yoğunlaşmasına olanak sağlamaktadır. Bu yoğunlaşma, parçanın hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Sinterleme işlemi çeşitli fırınlarda gerçekleştirilebilir. Örgü bantlı fırınlar en yaygın olanıdır ve 1.200 °C’ye kadar kullanılabilir.

Sinterleme işlemi yüksek sıcaklıklarda yapılabilmesi için yürüyen kiriş ve itici tipte fırınlar kullanılmaktadır. Yığın tipi fırınlar, çan tipi ve kutu tipi fırınları kapsamaktadır. Sinterleme işlemi koruyucu bir atmosferde gerçekleştirilmektedir. Yaygın kullanılan atmosferlerden iki tanesi endotermik ve ayrışma amonyaktır. Azot elementinin düşük maliyetli olması üretim sürecinde en yaygın kullanılabilecek malzeme olarak seçilmektedir. Sinterleme kinetiğini geliştirmek için sıvı faz oluşumunu içeren sıvı faz yöntemi de diğer bir sinterleme yöntemidir. Bu türde bir sinterleme, karışım içinde düşük erime noktasına sahip bileşenin bulunmasını sağlar ve ısıtmanın bu bileşenin erime noktası faktörüne göre yapılması gerekir. Kıvılcım sinterleme, mikrodalga sinterleme ve lazer sinterleme gibi diğer varyasyonlar bu uygulamalar için benimsenmiştir. Toz metalürjisinin önemli gelişmesi ise toz metalürjisi ile üretilen ürünlerin kapsamını önemli ölçüde geliştiren Metal Enjeksiyon Kalıplama (MIM) yöntemidir [83,84,87–89].

3.4.4. İkincil Son İşlemler

Sinterlenmiş bir parça bir kez veya daha fazla ikincil işleme tabi tutulabilmektedir. Bu işlemin yapılmasındaki amaç, daha iyi boyut toleransı, daha iyi bir yüzey kalitesi sağlamak ve parçanın yoğunluğunu ve korozyon direncini arttırmak için yapılmaktadır. Aynı işlemler arasında presleme, taşlama ve kaplama yer almaktadır. Tercihe göre yeniden presleme yapılan parçaya tekrar sinterleme yapılabilir. T/M parçalara ısıtma işlemlerinde uygulanabilmektedir. Parçadaki gözeneklilik sebebiyle ısıtma işlemi yapılırken dikkatli olunması ve bazı önlemlerin alınması önem gerektirmektedir. Tipik işlemler su verme ve sertleştirmeyi içermektedir. Genellikle sıvı tuz banyoları kullanılarak yapılmaktadır. Karbürleme, karbonitrürleme gibi yüzey sertleştirme işlemleri T/M parçalarda yapılmaktadır.

T/M ile üretilmiş parçalar için kullanılan buhar işlemi, korozyon direncini arttırıcı bir işlemdir. Korozyon direncinin artırılması demir ve çelik gibi parçalardaki gözeneklilikleri etkili bir şekilde kapatmasından kaynaklanmaktadır. Sinterleme işleminden sonra T/M ile üretilmiş parçaların mekanik işlenmesi, parçanın boyutsal toleransını iyileştirmek ve yoğunluğu arttırmak için yapılabilmektedir. T/M ile üretilmiş parçalar çok nadir başka bir işleme ihtiyaç duyar. Bu yüzden tüm malzemeyi

kullanma “Talaşsız bir işlemdir.” Aynı zamanda üretimde alt kesimler gibi belirli tasarım özellikleri parçaya tasarlanmaz. Parçanın daha sonrasında işlenmesi gerekir [83,84,87–89].



BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma kapsamında kullanılan malzemeler aşağıda verilmiştir.

4.1. MALZEMELER

T/M yöntemi için HA, 45S5 biyocam tozu ve Ti6Al4V alaşım tozları kullanılmıştır. Kullanılan tozların nereden temin edildiği ve tane boyutu Çizelge 4.1’de kullanılan malzeme listesi verilmiştir. Bazen TC4 veya Ti64 olarak da adlandırılan ve molekül ağırlığı 125.79 g/mol olan Ti6Al4V, yüksek mukavemet-ağırlık oranına ve mükemmel korozyon direncine sahip bir alfa-beta titanyum alaşımıdır. En yaygın kullanılan titanyum alaşımlarından olduğu bildirilmektedir [90]. Ti6Al4V alaşımının Çizelge 4.2’de Ti6Al4V kimyasal bileşim yüzdeleri verilmiştir.

Ticarileştirilen Hidroksiapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ formülüne sahip kalsiyum fosfatın doğal olarak oluşan bir mineral formudur [7]. Hidroksiapatitin %27,4 kalsiyum içeriği, %12,5 Fosfor içeriğine sahiptir. Kurutma kaybı %2.21’dir. %1,0 sulu çözelti içinde PH değeri 6.95’tir. Hidroksiapatit için Ca / P oranı 1.68 dir. Erime noktası: 1650 °C’dir. Ağırlığı 3,16 gr / cm’dir.

Vitryxx® marka biyocam kokusuz ve tatsız ince beyaz bir biyocam tozudur. Hidrofilik özelliğe sahiptir. Tane Boyutu 20 µm den daha küçüktür. Dört inorganik oksitten oluşmaktadır [91]. Çizelge 4.3’de Biyocam bileşik İçeriği ve Kütle Oranları verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kullanılan malzeme listesi.

Kullanılan Tozlar	Toz Boyutu (μm)	Temin Edilen Firma
Ti6Al4V	0-25 μm	MSE Supplies, LLC (ABD)
Biyocam	$\leq 20 \mu\text{m}$	SCHOTT AG (Almanya)
HA	50 nm	NANOGRAFI (Türkiye)

Çizelge 4.2 Ti6Al4V kimyasal bileşim yüzdeleri.

Kimyasal Bileşim (Ağırlıkça %)										
	Fe	C	H	Si	Al	V	Ay	Sn	Zr	Ti
TC4	$\leq 0,3$	$\leq 0,3$	$\leq 0,015$	-	5.5~6.75	3.5~4.6	-	-	-	-

Çizelge 4.3 Biyocam bileşik içeriği ve kütle oranları.

İsim	Kütle%
SiO ₂	45 $\pm$ 5
CaO	24.5 $\pm$ 3
Na ₂ O	24.5 $\pm$ 3
P ₂ O ₅	6 $\pm$ 2

4.2. NUMUNE ÜRETİMİ

Bu bölümde deneysel çalışma sırasında numune üretimi hakkında bilgi verilmiştir. Numuneler toz metalürjisi üretimi ile aşağıda bileşimi verilen kompozisyonlara göre Kocaeli Üniversitesindeki laboratuvarında hizmet alımı olarak yaptırılmıştır. Numune üretim koşulları;

- Mekanik Alaşımlama: 250 Devir
- Mekanik Alaşımlama Süresi: 45 dakika
- Sinterleme Basıncı: 45 MPa
- Sinterleme Basıncı Uygulama Süresi: 10 dakika

- Sinterleme Sıcaklığı:950 °C
- Sinterleme Süresi: 30 dakika
- Soğutma Süresi:10 dakika
- Atmosfer Basıncı: 10^{-4}
- Numune Çapı: 20 mm

Bu çalışma kapsamında 7 adet numune üretilmiştir. Bu numunelerin Çizelge 4.4’de Numune Kompozit Oranları verilmiştir.

Çizelge 4.4 Numune kompozit oranları

Numuneler	Ti6Al4V(%)	HA(%)	Biyocam(%)
Ti6Al4V 1	100	-	-
Ti6Al4V 2	97,50	2.5	-
Ti6Al4V 3	95,00	5.0	-
Ti6Al4V 4	97,50	-	2.5
Ti6Al4V 5	95,00	-	5.0
Ti6Al4V 6	97,50	1.25	1.25
Ti6Al4V 7	95,00	2.5	2.5

4.3. NUMUNE HAZIRLAMA

Numuneler karakterizasyon analizi için hazırlanmıştır.

4.3.1 Bakalite Alma Makinesi

Toz metalürjisi ile üretilen malzemelerin belirli bir miktar bakalite alması, bu malzemelerin küçük olmasından dolayı genel mekanik özelliklerinin analiz edileceği cihazlarda kolay veri alınabilmesini amaçlar. Toz metalürjisi ile üretilen numuneler Şekil 4.1’deki Struers marka cihazı CitoPress-10 ile bakalite alınmıştır.



Şekil 4.1 Bakalite Alma Cihazı

4.3.2 Zımparalama Makinesi

Toz metalürjisi ile üretilen malzemelerin yüzeylerinden XRD, Optik mikroskop, SEM cihazlarından veri alabilmek için numune yüzeyleri Struers marka Tegramin-30 Şekil 9 Zımparalama Cihazında 400,800,1200,2500 zımparalarıyla zımparalanmıştır. Alumina Süspansiyon solüsyonu ile 1 mikron keçe zımparası kullanılarak numune yüzeyleri parlatılmıştır. Parlatma işlemi yapılan numuneler korozyona uğramaması için silika jel içeren Şekil 4.2 ‘deki kapalı cam alana koyulmuştur.



Şekil 4.2 Zımparalama Makinesi

Toz metalürjisi ile üretilen numunelerin silika jel içinde saklanması, numunenin nem absorbe etmesini önlemek ve bu şekilde malzemenin özelliklerini korumak için yapılan bir koruma yöntemidir. Bu sayede numunelerin nem kontrolü, korozyon önleme, uzun süreli saklama, analiz ve karakterizasyon için hazırlık sağlanmıştır.



Şekil 4.3 Silika Jel de bekletme

4.3.3 Dağlama

Numuneler HF (Hidroflorik asit), HNO_3 (Nitrik asit) ve saf su karışımında dağlanmıştır. Dağlama için hazırlanan solüsyon oranları Çizelge 4.5'te dağlama solüsyonu çözelti oranında verilmiştir.

Çizelge 4.5 Dağlama solüsyonu çözelti oranı

HF	HNO_3	SAF SU
3 ml	6 ml	100 ml

4.4 NUMUNE KARAKTERİZASYONU

Numuneler analiz için hazır hale getirildikten sonra analizlere başlanmıştır.

4.4.1 Optik Mikroskop İnceleme

Toz metalürjisi ile üretilen numunelerin optik görüntülerinin incelenmesi, malzemenin mikroyapısını ve morfolojisini anlamak için yapılır. Bu inceleme, malzemenin iç yapısını ve bileşenlerini belirlemeye yönelik değerli bilgiler sağlar.

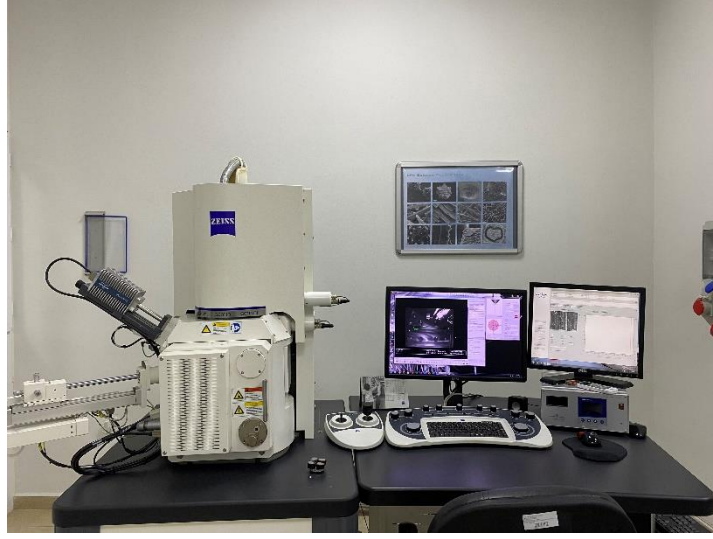
Çalışmadaki numunelerin mikroyapı incelemeleri için Şekil 4.4'te verilen CLEMEX marka Nikon ECLIPSE MA200 model optik mikroskop kullanılmıştır. Tüm numuneler için 200x ve 500x boyutunda görüntüler alınmıştır.



Şekil 4.4 Optik Mikroskop

4.4.2 SEM ile İnceleme

Toz metalürjisi ile üretilen numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmesi, numunenin mikro yapısını, yüzey morfolojisini ve bileşenlerini detaylı bir şekilde gözlemlemek ve analiz etmek için yaygın bir uygulamadır. SEM, yüksek çözünürlük ve büyütme oranları sağlar ve numunenin yüzey detaylarını incelemek için kullanılır. Numuneler Şekil 4.5'te verilen Margem Enstitüsündeki ZEISS Marka SEM cihazında mikro yapısı incelemeleri 2500x büyütmede yapılmıştır. Optik mikroskopta gözlemlenen yapıların SEM analizi ile ilişkilendirilmesi yapılmıştır.



Şekil 4.5 SEM Cihazı

4.4.3 XRD Analizi

XRD (X-ışını difraksiyonu) cihazı, malzemelerin kristal yapısını analiz etmek için kullanılan bir laboratuvar cihazıdır. Bu cihaz, X-ışınları kullanarak malzemenin atomik düzenini inceleyerek kristal yapı, kristal boyutu, kristalinin oryantasyonu, faz analizi ve mikro yapı gibi bilgiler sağlamaktadır. Numunelerin kristal yapı analizlerini yapmak için Şekil 4.6’da verilen Rigaku Ultima-IV marka X-ışını Kırınımı (XRD) cihazıyla ölçüm yapılmıştır. Ölçüm 20° - 80° aralığında, 0.1 adım boyutu ile 1°/dakika tarama hızında yapılmıştır.



Şekil 4.6 XRD Cihazı

4.4.4 Sertlik Testi

Malzemenin mekanik özelliğinin morfoloji yapısıyla kıyaslamak için sertlik testi yapılmıştır. Margem de Şekil 4.7’de verilen QNESS Q250M marka makro sertlik ölçüm cihazı kullanılarak Brinell Sertlik Testi yapılmıştır. Brinell sertlik testinin yapılmasına karar verilmesinin amacı şudur: Toz metalürjisi ile üretilen malzemeye katkı malzemesinin eklenmesi sebebiyle sertlik yapan yüzeyin daha büyük alana sahip olması sertliğini ölçmesinde daha kabul edilebilir olarak ön görülmüştür.



Şekil 4.7 Brinell Sertlik Ölçme Cihazı

4.4.5 Aşınma Testi

Malzemenin mekanik özelliğinin morfolojij yapısıyla kıyaslamak için aşınma testi yapılmıştır. Margem de Şekil 4.8’de verilen Unique Testing Systems (UTS) Tribometer T10/20 marka aşınma cihazı kullanılarak aşınma testi yaptırılmıştır. Aşınma testi 20 N, 2 Hz. frekans ile stroke 5 mm altında 100 m yol aldırılmıştır. Aşınma testi sonuç hesabı için aşındırılan yüzey alanı Şekil 4.9’daki Mitutoyo SJ-410 cihazı ile ölçülmüştür.



Şekil 4.8 Aşınma Testi Cihazı



Şekil 4.9 Aşınma Testi Yüzey alanı Ölçüm Cihazı

4.4.6 Korozyon Testi

Biyomedikal alanında kullanılacak implant malzemelerinde vücut içerisinde korozyona uğramaması gerekmektedir. Biyomedikal implantlarında korozyon testi yapmanın önemli birkaç nedeni vardır:

1. **Malzeme Güvenliği:** Biyomedikal implantlar genellikle vücut içinde uzun süre kalacak şekilde tasarlanır. Korozyona uğramış malzemeler, çevresel koşullara bağlı olarak bozulabilir ve vücut dokularına zarar verebilir. Korozyon testleri, implantın kullanım süresince güvenli ve sağlam kalmasını sağlamak için önemlidir.
2. **İmplantın Dayanıklılığı:** Korozyon, bir malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebilir. Korozyon testleri, implant malzemesinin

dayanıklılığını değerlendirerek, uzun vadeli performansını ve sağlamlığını garanti altına alabilir.

3. Dokularla Etkileşim: İmplantlar genellikle vücut içindeki dokularla doğrudan etkileşime girer. Korozyon sonucunda ortaya çıkabilecek metal iyonları veya zararlı maddeler, çevre dokularla etkileşime geçebilir ve biyokompatibilite sorunlarına yol açabilir. Korozyon testleri, bu tür olumsuz etkileşimleri önceden tespit etmeye yardımcı olabilir.
4. Uzun Vadeli Performans: Biyomedikal implantlar genellikle uzun vadeli kullanım için tasarlanır. Korozyon testleri, implantın uzun vadeli performansını değerlendirerek, kullanım süresince oluşabilecek korozyon problemlerini önceden belirlemeye yardımcı olabilir.
5. Regülasyon ve Kalite Kontrol: Birçok ülkede biyomedikal implantların kullanımını sıkı düzenlemelere tabidir. Korozyon testleri, bu düzenlemelere uymak ve implantın kalite kontrolünü sağlamak için önemlidir. Sağlık kuruluşları ve düzenleyici otoriteler, korozyon testlerini içeren kalite kontrol süreçlerini talep edebilir.
6. Maliyet ve Uzun Vadeli Ekonomi: Korozyon testleri, implantın uzun vadeli kullanım süresini artırarak, tekrarlayan cerrahi müdahalelere ve implant değişimlerine bağlı maliyetleri azaltabilir. Bu nedenle, korozyon testleri uzun vadeli ekonomik avantajlar sağlayabilir.

Sonuç olarak, biyomedikal implantlarında korozyon testi yapmak, malzeme güvenliğini, dayanıklılığı, dokularla etkileşimi değerlendirmek ve uzun vadeli performansını garanti altına almak için önemlidir. Bu testler, implantların güvenli ve etkili bir şekilde kullanılmasını sağlamak için vazgeçilmez bir adımdır. Bu kapsamda Şekil 4.10'da Margem'de PARSTAT 4000 (Potansiyostat-Galvanostat-EIS Analizörü) cihazında yapılmıştır.

Korozyon Testi, potansiyodinamik sisteminde açık devre potansiyeli (O.C.P.) sisteminde 300 sn zaman diliminde yapılmıştır. Tarama hızı 1,5 mV / s dir. Referans elektrotlar Ag/ AgCl kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak bir çift grafit kullanılmıştır. Elektrot (Korozif Ortam): 3,5 g /l NaCl çözeltisi ile çalışma gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.10 Korozyon Cihazı

4.4.7 Biyoaktivite Testi

Biyomedikal alanında kullanılacak implant malzemelerinin mekanik özelliklerinin yanı sıra kemikle uyumlu olması gereken biyolojik özellikleri de önemli bir kriterdir. Kompozit malzemenin vücut içindeki biyoaktivitesi (kemiğe bağlanma yeteneği) üretilen numuneler üzerinde oluşan apatit tabakasıyla ilişkilidir ve bu apatit tabakasının incelenmesiyle malzeme biyoaktivitesi hakkında yorum yapılabilir. Bu yüzden üretilen numunelerin biyoaktivite incelemesi için in vivo çalışma yapılmıştır. Numuneler 21 gün apatit tabakasının oluşumunu gözlemlemek için 50°C de biyoaktif solüsyonda tutulmuştur. 21. Günün sonunda biyoaktif solüsyondan çıkarılan numuneler SEM görüntüsünün alınması için Şekil 4.11’de verilen inkübatör (MST-120D) cihazında 12 saat bekletilmiştir. Uygun kuruluk özelliğine sahip numunelerin apatit tabakasını incelemek için SEM analizi yapılmıştır.



Şekil 4.11 İnkübatör (MST-120D)

BÖLÜM 5

DENEY SONUÇLAR

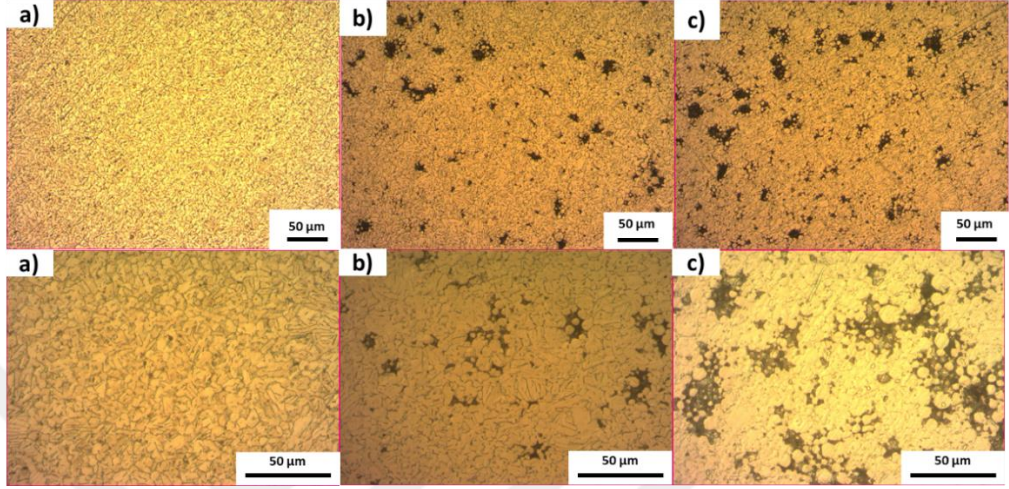
Bu bölümde yapılan testlerin sonuçları incelenmiş ve literatürle karşılaştırılmıştır.

5.1. OPTİK MİKROSKOP SONUÇLARI

Numuneler 200x ve 500x altında CLEMEX marka Nikon ECLIPSE MA200 model optik mikroskop ile gözlenmiştir. Çalışmada a)'da saf Ti6Al4V alaşımı toz metalürjisi ile üretilmiştir. Toz metalürjisinin dezavantajından olan boşluklu yapı çalışmamızda gözlemlenmiştir. Literatürde Ti6Al4V alaşımının toz metalürjisi ile üretilmesindeki kullanılan sinterleme sıcaklığının malzemenin gözenekliliğine etki ettiği sonucuna varılmıştır. Numunemiz 950°C de 10 dakika ısıtma 30 dakika sinterleme ile 10 dakika soğutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu sinterleme sıcaklığındaki optik görüntüsü literatürdeki çalışmaya benzer olduğu sonucuna varılmıştır [92].

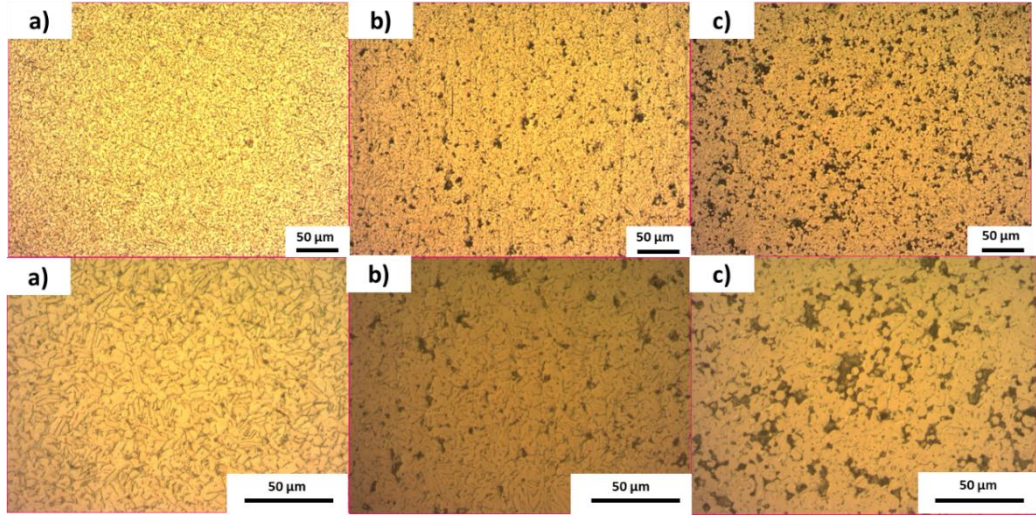
Şekil 5.1'de b)'de Ti6Al4V alaşımımıza 2.5 gr HA ve c)'de 5 gr HA takviye edilmiştir. Malzemenin gözenek yapısı; parçacık boyutuna, parçacık şekline, sıkıştırma basıncına, sinterleme sıcaklığına, katkı maddesi yüzdesine, sinterleme süresi gibi değişkenlere bağlı olarak değişebilmektedir. Ti6Al4V ve HA tozlarının homojen bir şekilde karıştırılması, homojen gözenekli bir biyo-kompozit elde edilmesi önemli bir yere sahiptir. HA tozunun Ti6Al4V matrisi içinde iyi bir şekilde yayıldığı açıktır. Literatürde yapılan çalışmada Ti6Al4V ile HA tozlarının kompozit olarak kullanılmasında sinterleme sıcaklığının basıncın sabit olarak ele alınıp HA oranının artırılmasıyla malzemenin gözenekliliğinde azalmalar olduğu sonucuna varılmıştır [93]. Çalışmamızda HA oranını artırılması şekil c)'den anlaşılacağı gibi hidroksiapatitli yapılar ve gözeneklerin arttığını görülmüştür. Numunelerin optik görüntüleri incelendiğinde Ti6Al4V alaşımına HA veya biyocam takviye edilmesi malzemede boşluklu yapıya benzer yapıların oluşumuna sebep olduğu görülmüştür.

Takviye malzemesinin arttırılması bu yapıların dağılım yüzdesini attırmıştır. Bazı yapıların gözenek veya boşluk olması konusunda detaylı analiz SEM analizinde yapılmıştır.



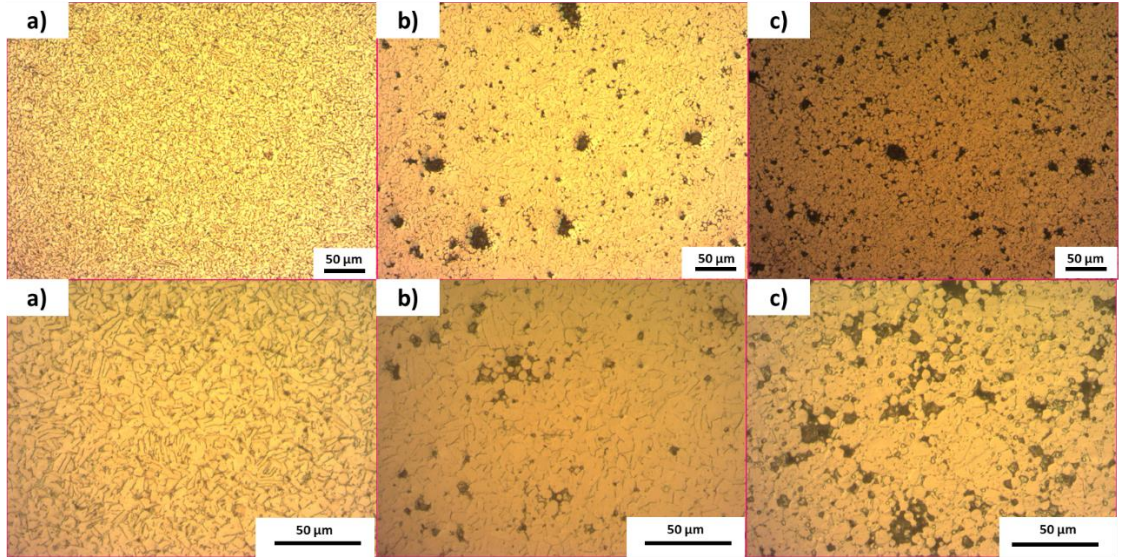
Şekil 5.1 a)Ti6Al4V matrisi b)2,5 gr HA takviye görüntüsü c) 5 gr HA eklenmiş takviye görüntüsü

Şekil 5.2’de a) da Ti6Al4V içerikli matrisin b)’de 2.5 gr biyocam takviyeli C)’de 5 gr biyocam takviyeli numunelerin 200x ve 500x deki görüntüleri CLEMEX marka Nikon ECLIPSE MA200 model optik mikroskopla gözlemlenmiştir. HA takviyesine nazaran faz yapılarının veya boşluklu yapıların daha yoğun olduğu fark edilmiştir. Bu yapıların faz veya boşluk olmasındaki analiz SEM analizi yapılarak anlaşılmıştır.



Şekil 5.2 a)Ti6Al4V matrisi b)2,5 gr biyocam takviye görüntüsü c) 5 gr biyocam eklenmiş takviye görüntüsü

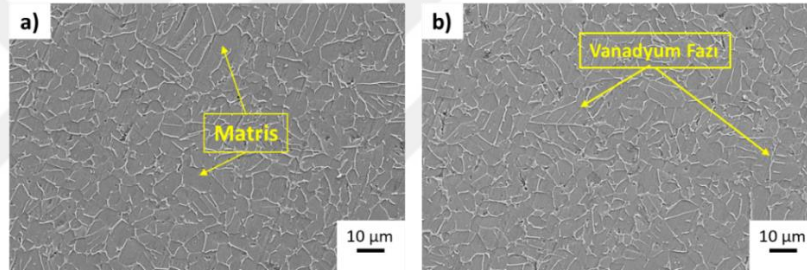
Şekil 5.3'te a) da Ti6Al4V içerikli matrisin b)'de 1.25 gr HA ve 1.25 gr biyocam ile takviyeli c)'de 2.5 gr HA ve 2.5 gr biyocam takviyeli hibrit malzemelerin 200x ve 500x görüntüleri CLEMEX marka Nikon ECLIPSE MA200 model optik mikroskop ile alınmıştır.



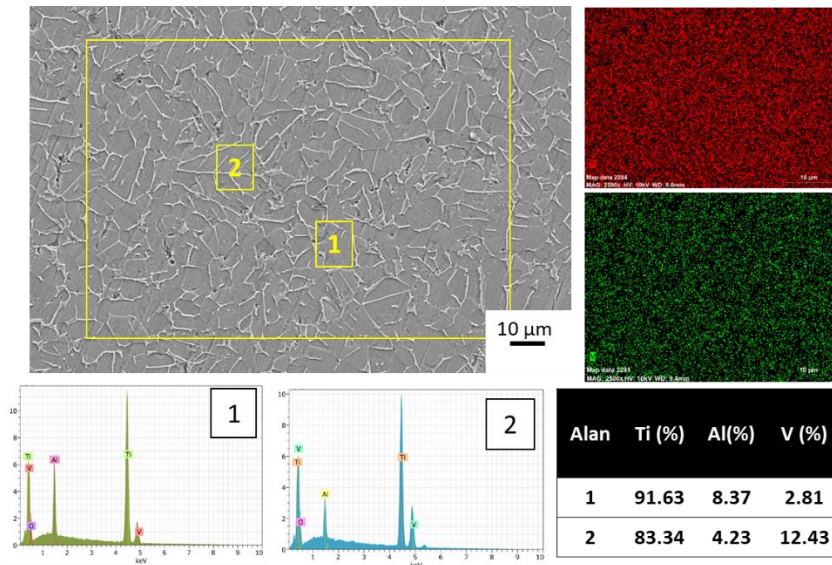
Şekil 5.3 a)Ti6Al4V matrisi b) 1.25 HA ve 1.25 gr biyocam takviyesi c) 2.5 gr HA ve 2.5 gr biyocam takviyesi

5.2. SEM ANALİZİ SONUÇLARI

Şekil 5.4'te 1 numaralı numunemiz Ti6Al4V alaşımından oluşmuş numunemizdir. Şekil 5.5'te Ti6Al4V matrisinin 2500x de SEM analizi görüntüsü mevcuttur. Şekil 11'nin b görüntüsünde vanadyum fazının “balık pulu” şekline benzetildiği literatürdeki çalışmalarda belirtilmiştir. Çalışmamızda vanadyumun b'deki gibi balık puluna benzer şekilde gözlemlenmiştir [94]. Şekil 12'de belli noktaların seçilmesiyle alaşım elementlerinin yoğunluğu analiz edilmiştir. 1. Bölgeden seçilen nokta faz olarak kabul edilmiştir. 2. bölgeden seçilen ve balık puluna benzetilen faz ön görüldüğü gibi vanadyum içerdiği görülmüştür. Analizimizin literatüre uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. 2020 yılında yapılan çalışmada SEM analiz sonuçları vanadyum fazları $\alpha + \beta$ lamellae olarak adlandırılmıştır [95].

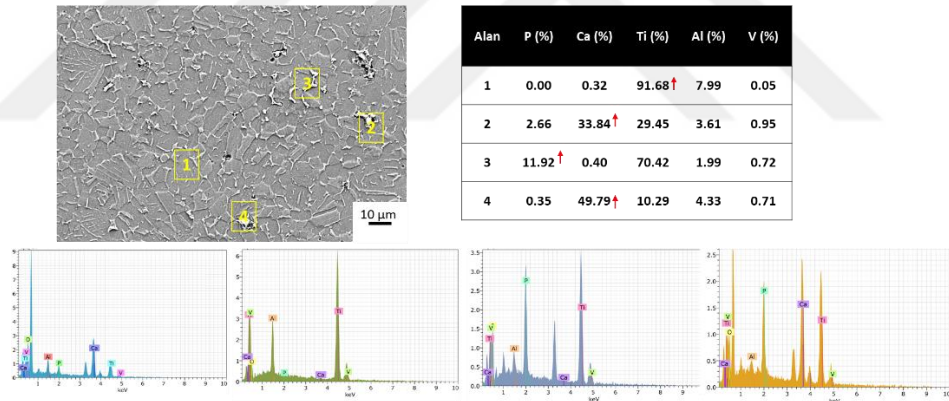


Şekil 5.4 Ti6Al4V SEM Analizi

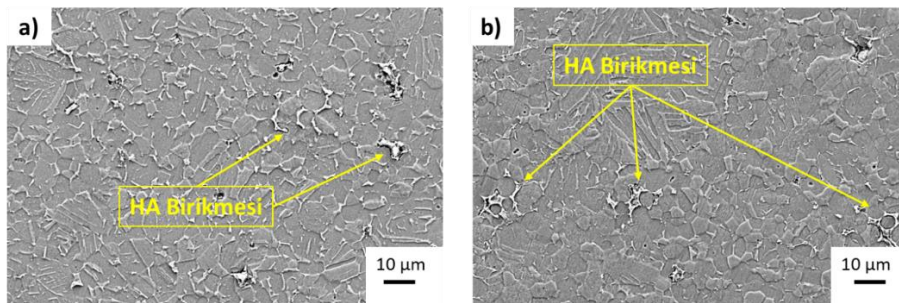


Şekil 5.5 Ti6Al4V Alaşımının SEM Edx ve Mapping Analiz

Çalışmada üretilen 2. numunemiz Ti6Al4V alaşım tozuna 2.5 gr HA malzemesinin takviye edilmesiyle elde edilmiştir. 2.5 gr HA takviye edilen Ti6Al4V numunesinin. 2500x SEM analizi yapılmıştır. Seçilen noktada Ca oranının yüksek çıkması malzemede HA olduğunun bir kanıtıdır. Şekil 5.6’da seçilen 4 noktada yoğun olan element analizi yapılmıştır. 1 numaralı alan titanyum matrisi olarak seçilmiştir. Optik mikroskopta boşluk olarak görünen yapı 2 numara olarak seçilmiştir. 3 numara tane sınırında biriken elementin ne olduğuna karar vermek için seçilmiştir. 4 numaralı alanda da 2 numaralı alan gibi büyük boşluklu yapının ne olduğuna karar vermek için seçilmiştir. Şekil 5.6’da matris diye seçilen noktadaki Ti’nin fazla olması matris olduğunu doğrulamıştır. 2 ve 4 numaralı noktaların boşluklu yapı değil HA fazı olduğu anlaşılmıştır. Tane yapısının kenarında biriken yapının da P olduğu anlaşılmıştır. Şekil 5.7’den de anlaşılabileceği üzere Ti6Al4V alaşımına HA kompozit edilmesi ile SEM analizinde tane sınırlarında biriken HA yapısı görülmüştür.

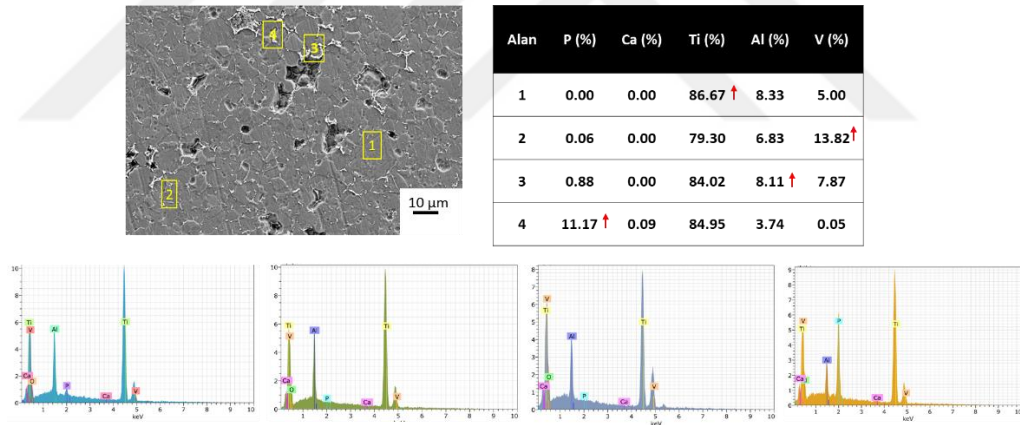


Şekil 5.6 Ti6Al4V Alaşımı – 2.5 gr HA Takviyeli SEM Edx Analizi

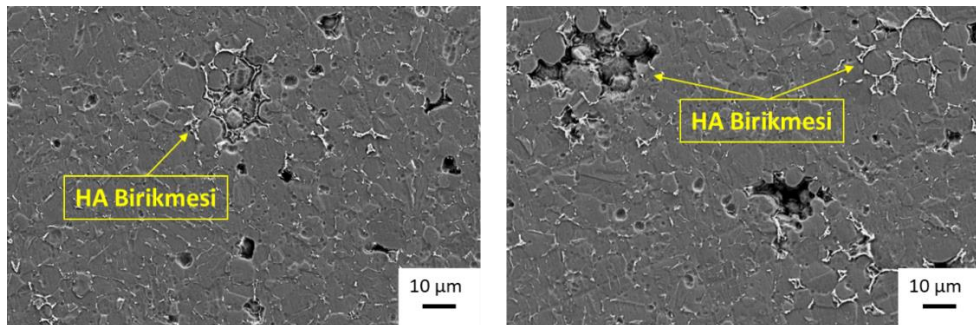


Şekil 5.7 Ti6Al4V Alaşımı - 2.5 gr HA Takviyesi

Çalışmada 3. numunemiz Ti6Al4V alaşımına 5 gr HA tozunun takviye edilmesi ile elde edilmiştir. Şekil 5.8’de 5 gr HA takviye edilen Ti6Al4V numunesinin, 2500x SEM analizi yapılmıştır. HA malzemesinin takviye miktarının arttırılması optik görüntülerde boşluklu yapıya benzetilen yapıların arttığı yorumunu beraberinde getirmişti. Şekil 5.9’dan anlaşılabacağı üzere optik mikroskopta gözlemlenen büyük boşluklu yapı; SEM analizinde HA takviyesinin birikmesi olduğu fark edilmiştir. HA takviyesinin optik görüntüde büyük siyah boşluk olarak görülmüştü fakat SEM analizinde malzeme yüzeyinde HA takviyesi zaman zaman sinterlenmeyi engellemiş olduğu sonucuna varılmıştır. Tane sınırlarında birikmesi sebebiyle tanelerin bir araya gelmesini engellemiş olduğu görülmüştür. Bu alanlar sinterlenmenin tamamlanmadığı alanlar olduğu sonucuna varılmıştır. Benzer çalışma M. Buciumeanu ve arkadaşları tarafından 2017 yılında yapıp benzer sonuçlara varılmıştır. %10 HA takviyesinin sinterlemeyi engellediği ve mikroyapısal analiz görsellerinin benzerliği gözlenmiştir [96].

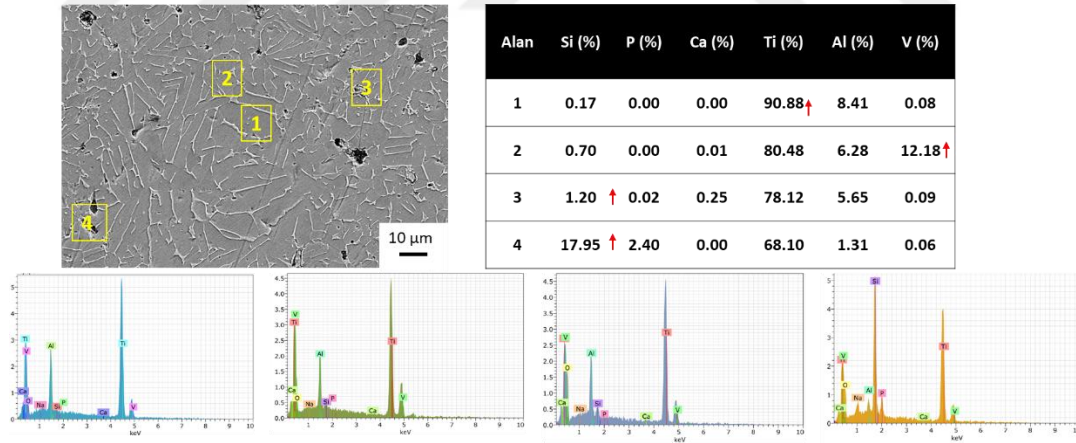


Şekil 5.8 Ti6Al4V Alaşımı -5 gr HA Takviyesi Edx Analizi

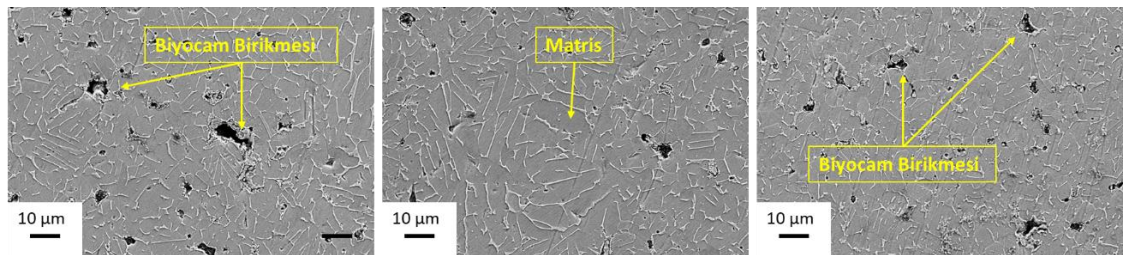


Şekil 5.9 Ti6Al4V Alaşımı- 5 gr HA Takviyesi

Çalışmadaki 4. numunemiz Ti6Al4V alaşım tozuna 2.5 gr biyocam takviye edilmesi ile elde edilen numunedir. 2.5 gr biyocam takviye edilen Ti6Al4V numunesinin. 2500x SEM analizi yapılmıştır. Seçilen noktada Si oranının yüksek çıkması malzemenin o noktasında biyocam olduğunun bir kanıtıdır. Şekil 5.10'da SEM analizi yapılmıştır. Numunede Ti6Al4V varlığının kanıtı olarak 1 numaralı nokta matris fazı olarak seçilmiştir. 2 numaralı noktada balık pulunun görülmesi vanadyum fazı olacağı görüşüne varılmıştır. 3. noktadaki ufak boşluklu yapının ne olduğu anlaşılmak istenmiştir. 4 noktada yine boşluk yapının kenarında ne olduğu anlaşılmaya çalışılmıştır. SEM analizi edx sonucuna göre 1 numaralı nokta da Ti oranının yüksek çıkması matris olduğunun kanıtıdır. 2 numaralı alanda balık pulu olarak görülen yapıda vanadyumun yüksek çıkması tezimizi doğrulamıştır. 3 ve 4 noktadaki boşluklu yapı etrafında biriken tanelerin biyocam olduğu anlaşılmıştır. Biyocam takviyesi HA takviyesine göre boşluklu yapıyı daha belirgin bir şekilde oluşturmuştur. Şekil 5.11'de biyocamın eklenmesi ile oluşan daha belirgin boşluklu yapılar M.M. Machado Lopez ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmadaki SEM analiz sonuçlarındaki boşluklu yapılara benzer sonuçlar bulunmuştur [77].

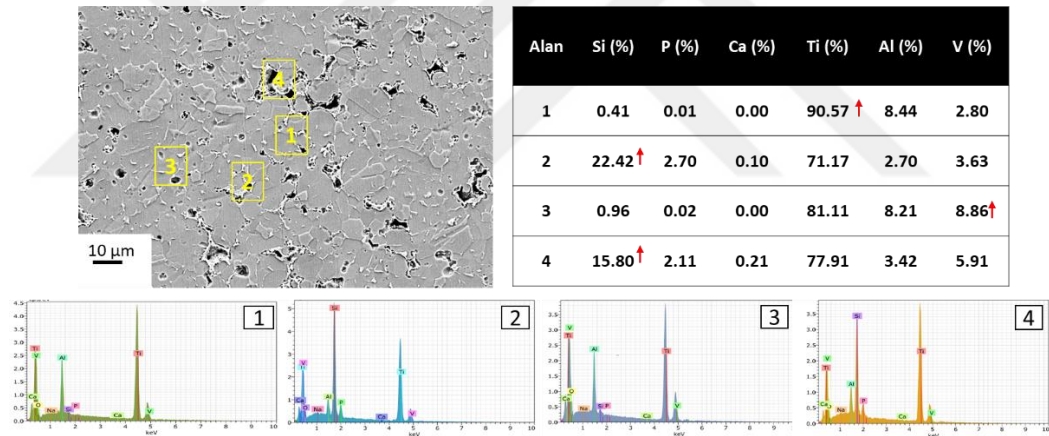


Şekil 5.10 Ti6Al4V alaşımı -2.5 gr Biyocam Takviyesi Edx Analizi

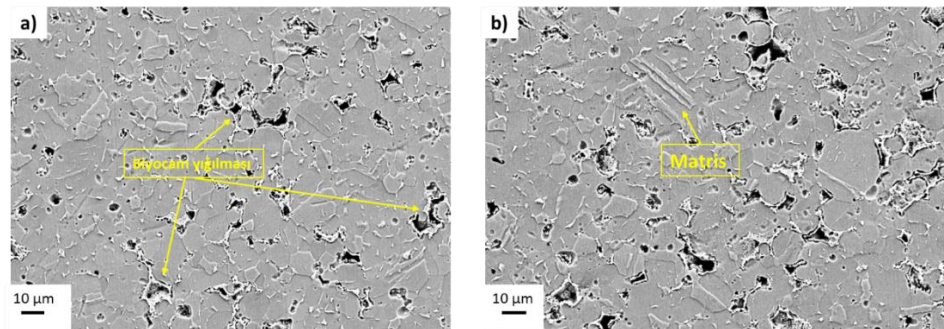


Şekil 5.11 Ti6Al4V Alaşımı - 2.5 gr Biyocam Takviyesi

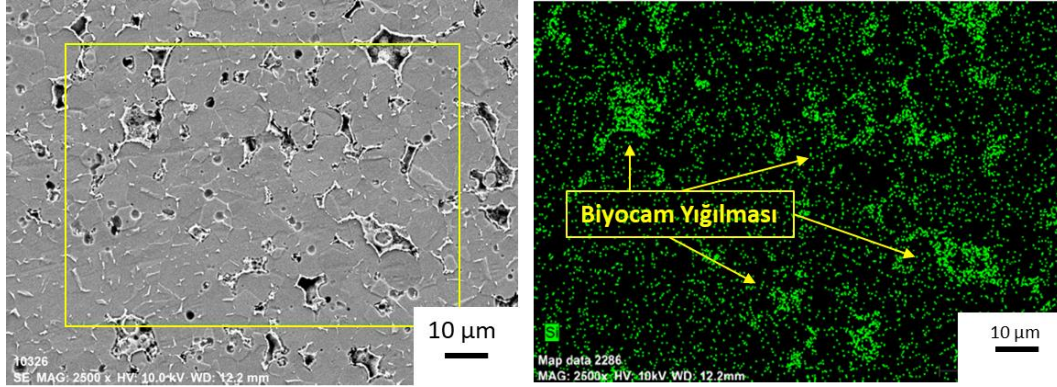
Çalışmadaki 5. numunemiz Ti6Al4V alaşım tozuna 5 gr biyocam takviye edilmesi ile elde edilen numunedir. Şekil 5.12’de 5 gr biyocam takviye edilen Ti6Al4V numunesinin, 2500x SEM analizi yapılmıştır. Şekil 5.13’de 4. numuneye göre boşluklu yapı artmıştır. Boşluklar daha belirginleşmiştir ve boyutları büyümüştür. SEM analizinde seçilen noktalar da 1 numaralı noktanın matris olduğu 2 numaralı boşluklu yapının kenarında biyocam olduğu, 3 numaralı noktasal yapının vanadyum olduğu, 4 numaralı büyük karmaşık boşluklu yapının biyocam olduğu anlaşılmıştır. Biyocam oranının artması malzemedeki boşluk yapısını arttırmıştır. Biyocam miktarının artırılması vanadyum içerikli fazların boyunun uzamasını engellediği görülmüştür. Bu da biyocam takviyesinin vanadyum içerikli fazların oluşmasını engellediği yorumuna varılmıştır. Şekil 5.14’de Ti6Al4V alaşımına takviye edilen 5 gr biyocamın mapping analizi verilmiştir.



Şekil 5.12 Ti6Al4V alaşımı -5 gr Biyocam Takviyesi Edx Analizi

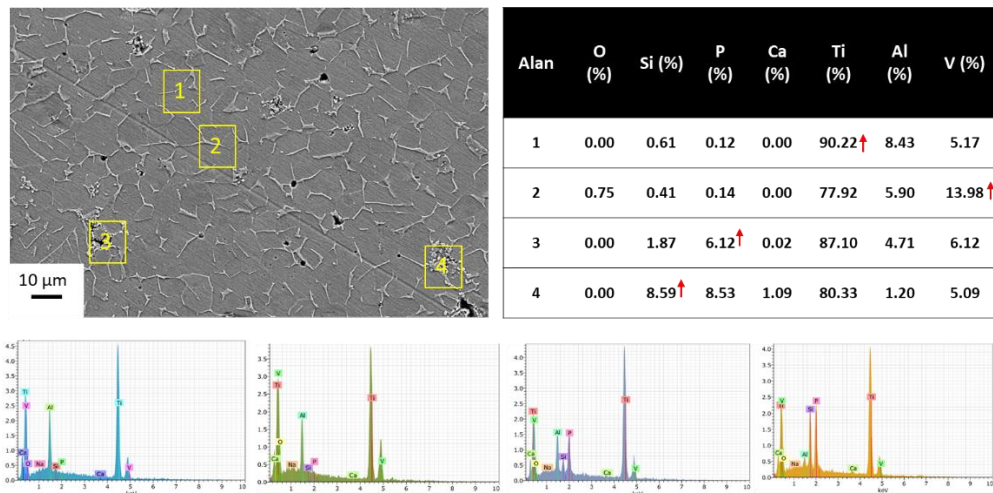


Şekil 5.13 Ti6Al4V 5 gr Biyocam Takviyesi

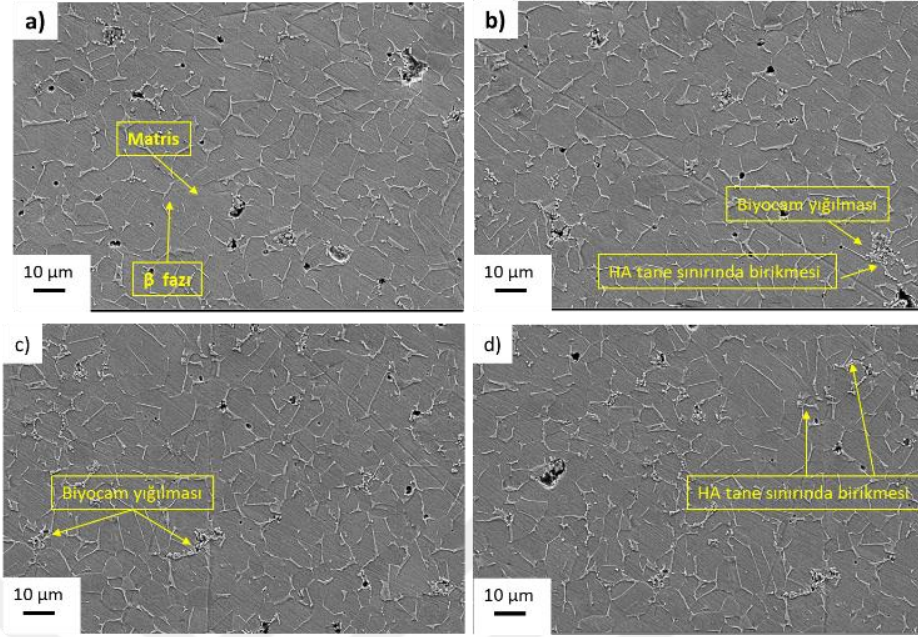


Şekil 5.14 Ti6Al4V Alaşımında Biyocam Mapping Analiz

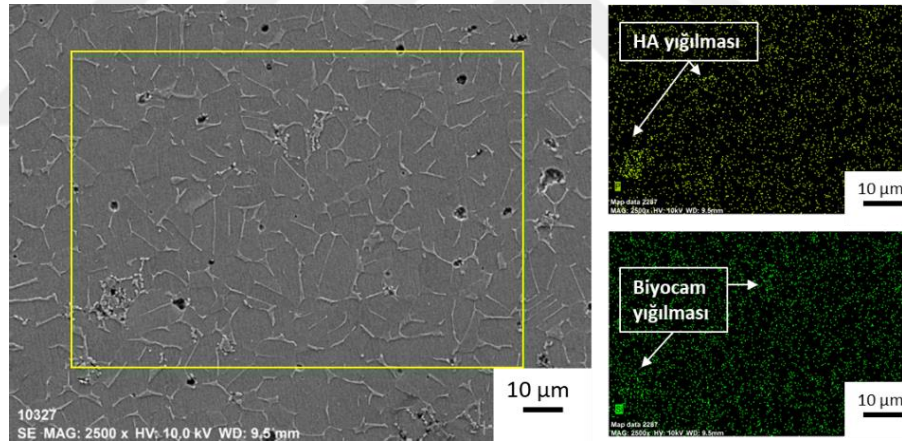
Çalışmadaki 6. numunemiz Ti6Al4V alaşım tozuna 1.25 gr HA ve 1.25 gr biyocam takviye edilmesi ile elde edilen numunedir. Numunemize 2500x SEM analizi yapılmıştır. Şekil 5.15’de 1 numaralı nokta matris olarak seçilmiş ve doğrulanmıştır. 2 numaralı noktada balık pulu yapısı vanadyum elementi olacağı öngörülmüştür ve ispatlanmıştır. 3 numaralı noktada kenarlarda biriken takviyenin ortasında belirgin boşluk bırakması biyocam olabileceği öngörüsünü beraberinde getirmiştir ve edx sonucuna biyocam birikmesi olduğunu ispatlamıştır. 4 numaralı noktada tane sınırlarında birikme ve boşluğu yapı takviyenin birlikte bulunabileceği ön görüşünü oluşturmuştur ve edx sonucunda iki takviyenin birlikte bulunduğu ispatlanmıştır. Şekil 5.16’dan anlaşılacağı üzere HA takviyesi tane sınırlarında birikmiştir. Biyocam takviyesi tane sınırlarında birikirken belirgin boşluklar oluşturmuştur. Şekil 5.17’de mapping element dağılım sonucu mevcuttur. Birikim noktasal olarak da ispatlanmıştır.



Şekil 5.15 Ti6Al4V matrisine 1.25 gr HA ve 1.25 gr Biyocam Takviyesi Edx Analiz



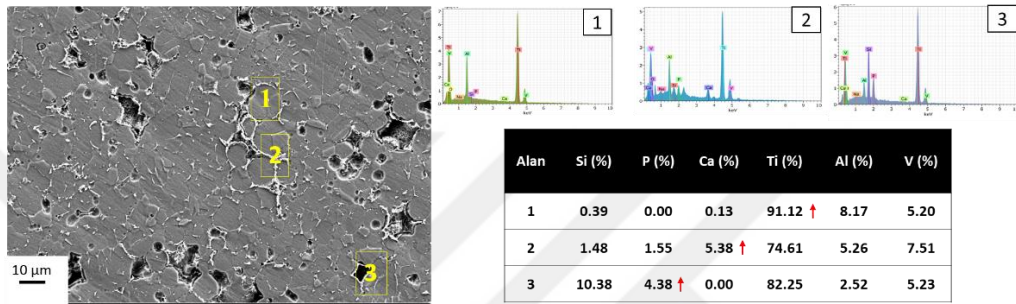
Şekil 5.16 Ti6Al4V matrisine 1.25 gr HA e 1.25 gr Biyocam Takviyesi



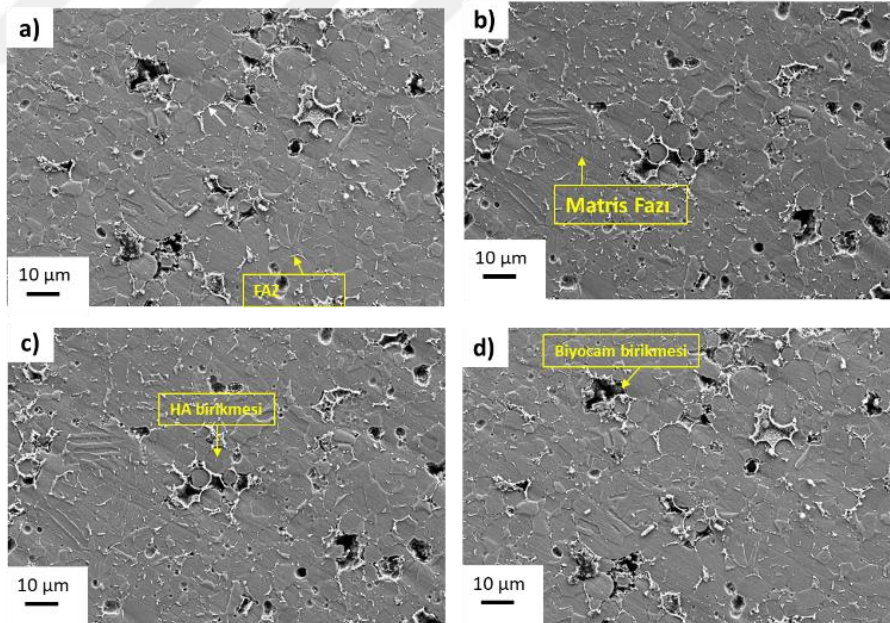
Şekil 5.17 Ti6Al4V matrisinde 1.25 gr HA ve 1.25 gr Biyocam Mapping Analiz

Çalışmadaki 7. numunemiz Ti6Al4V alaşım tozuna 2.5 gr HA ve 2.5 gr biyocam takviye edilmesi ile elde edilen numunedir. Şekil 5.18’de numunemize 2500x SEM analizi yapılmıştır. HA miktarının artırılması 3 numaralı numunede gözlemlenen sonuçların benzerliğini ispatlamıştır. Tane sınırlarında birikme eğilimi göstermiştir. Aynı zamanda boşluklu yapı içerisine dahil olmaya çalışarak sinterlenmeyi engellemiştir. Biyocam miktarının artırılması 5 numaralı numunede olduğu gibi bir arada topaklanma eğilimi göstererek belirgin boşluklu yapı oluşturmuştur. SEM edx analizi sonucunda 1 numaralı nokta matris olarak seçilmiş ve doğrulanmıştır. 2

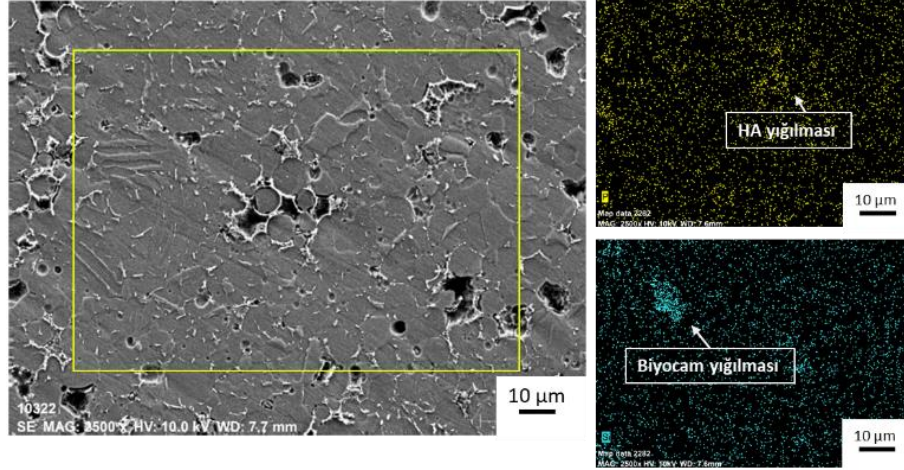
numaralı nokta da tane sınırında belirginleşmesi HA takviyesi olduğu yorumu yapılmıştır ve doğrulanmıştır. 3 numaralı noktada boşluk kenarlarında birikme olduğu fark edilmiş ve ortasında belirgin boşluklu yapı biyocam yorumunu beraberinde getirmiştir ve analiz sonucunda biyocam olduğu doğrulanmıştır. Şekil 5.19'den anlaşılacağı üzere HA birikmesi tane sınırlarında ve derin boşluklu yapı oluşturan biyocam yığılması gösterilmiştir. Şekil 5.20'de mapping analiz sonucunda HA ve biyocam birikmiş noktalar doğrulanmıştır.



Şekil 5.18 Ti6Al4V matrisine 2.5 gr HA ve 2.5 gr Biyocam Takviyesi Edx Analiz



Şekil 5.19 Ti6Al4V Alaşımı- 2.5 gr HA ve 2.5 gr Biyocam Takviyesi

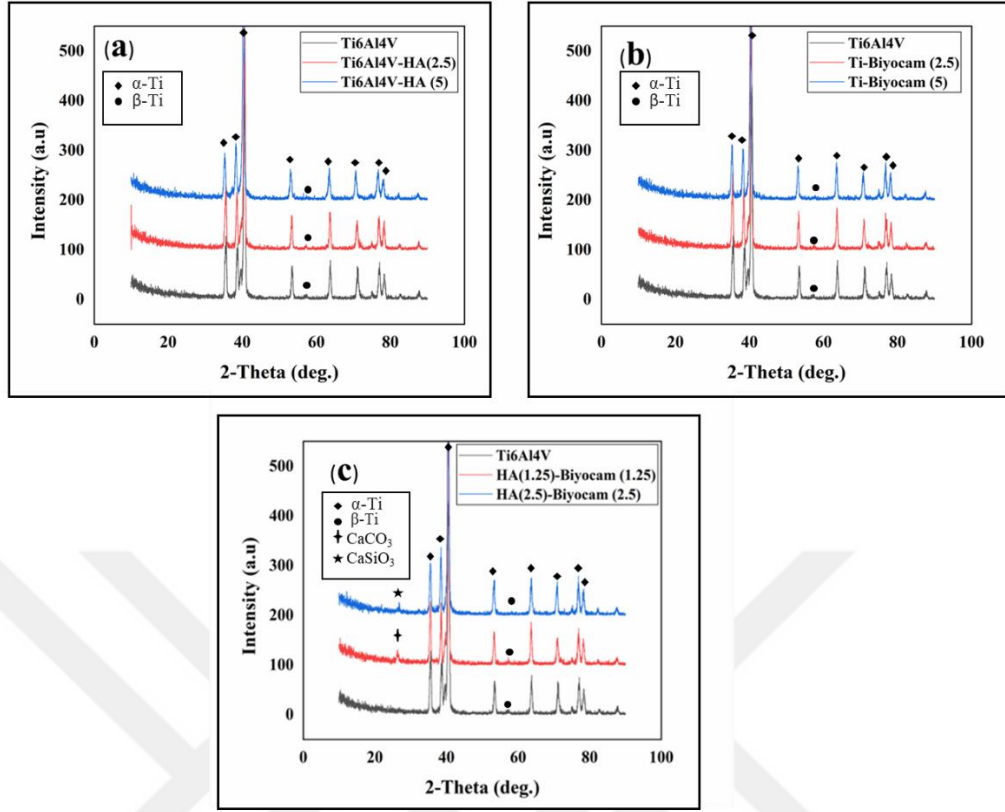


Şekil 5.20 Ti6Al4V Alaşımı- 5 gr HA ve 5 gr Biyocam Takviyesi Mapping Analiz

5.3. XRD Analiz Sonuçları

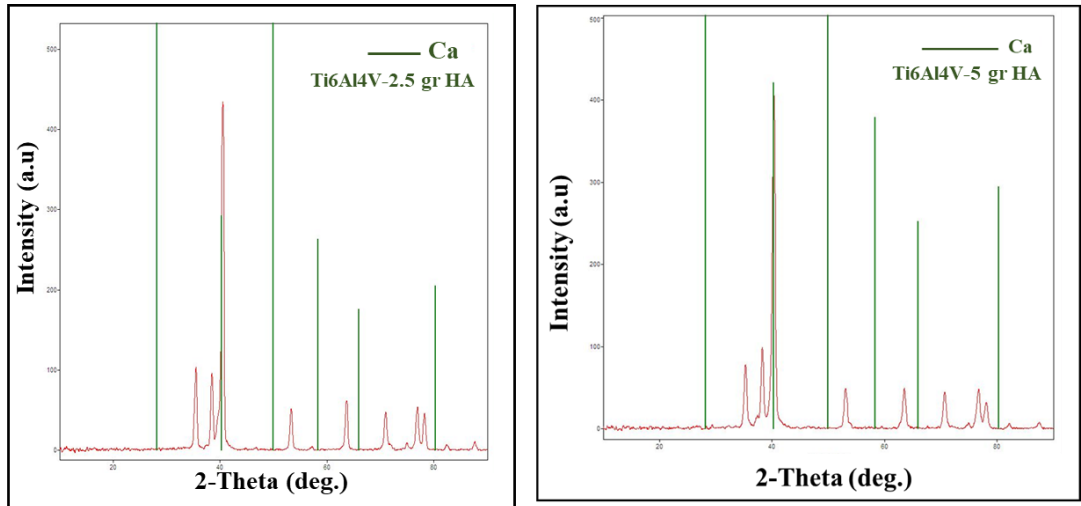
Rigaku marka XRD cihazında 30 kV, 20 mA altında tarama hızı 3.500deg./min. altında numunelere XRD yapılmıştır. 10.000-90.000 derece arasında 2 theta/ theta boyunca analiz yapılmıştır.

T/M yöntemiyle üretilen 7 adet numunenin XRD sonuçları Şekil 5.21’de verilmiştir. Mekanik alaşımlamada 250 devirde 45 dakika işlem görmüştür. Numuneler 45 MPa basınç uygulanarak 10 dakika 950 °C de ısıtma yapılmıştır ardından 10 dakika soğutma işlemine tabi tutulmuştur. 10^{-4} vakum atmosferinde 20 mm çapa sahip olacak şekilde numunelerin üretimi gerçekleşmiştir. Numuneye takviye malzemesinin eklenmesi ana malzeme olan Ti6Al4V tozunun analizini değiştirmedeği XRD sonucunda gözlemlenmiştir. Ti6Al4V alaşımından en çok α -Ti fazı gözlemlenmiştir. XRD sonuçları analizi sonucunda α -Ti ve β -Ti fazlar ana fazlardır. Bu fazlar literatürde 2013 yılında yapılan çalışmaya yakın değerler olduğu gözlemlenmiştir [97].



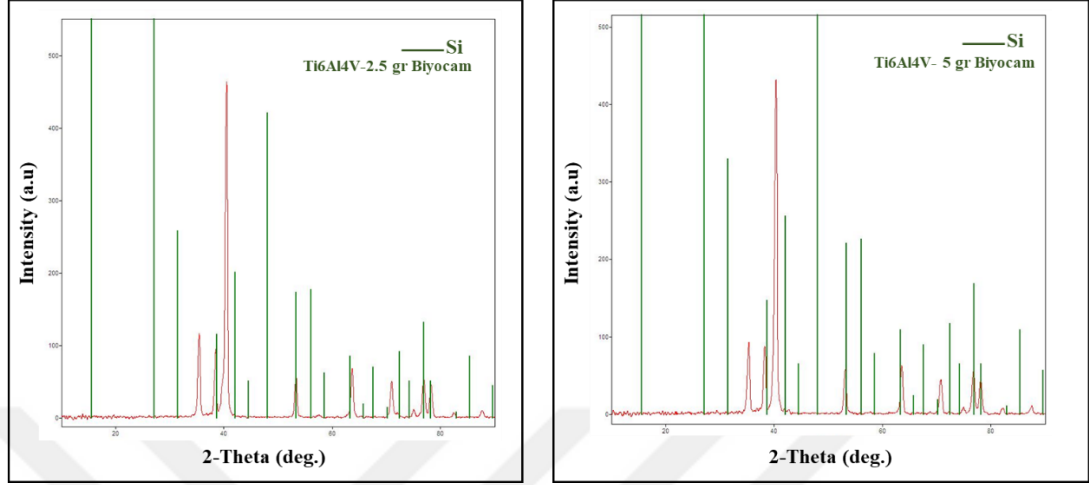
Şekil 5.21 XRD Analiz Sonuçları

Ti6Al4V alaşımına takviye edilen HA için belirleyici element Ca elementidir. Şekil 5.22’de Ca elementinin XRD de belirgin olduğu bölgeler verilmiştir.



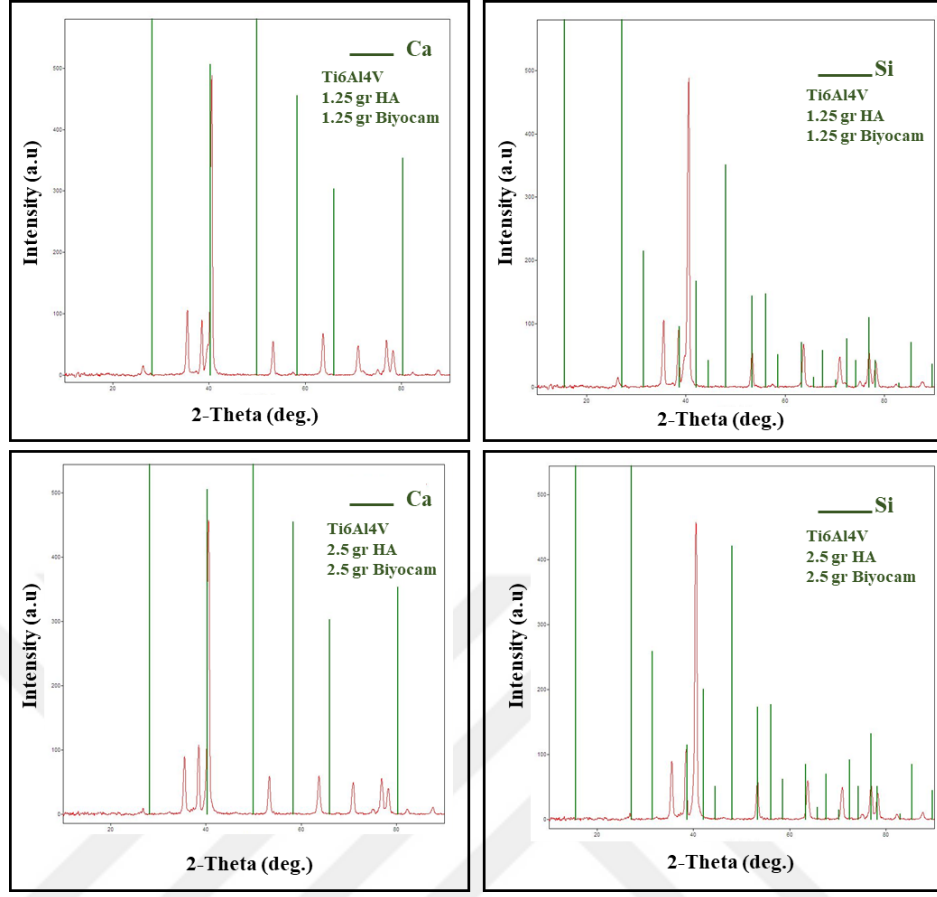
Şekil 5.22 Ti6Al4V Alaşımına HA Takviyesi XRD Ca Elemet Analizi

Ti6Al4V alaşımına takviye edilen Biyocam için belirleyici element Si elementidir. şekil 5.23’de Si elementinin XRD de belirgin olduğu bölgeler verilmiştir.



şekil 5.23 Ti6Al4V Alaşımına Biyocam Takviyesi XRD Si Elemet Analizi

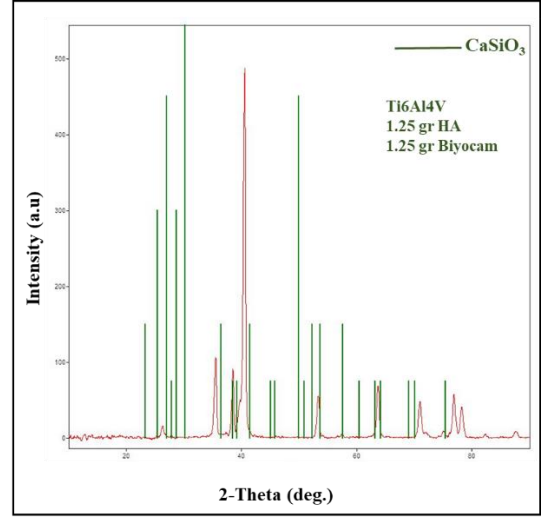
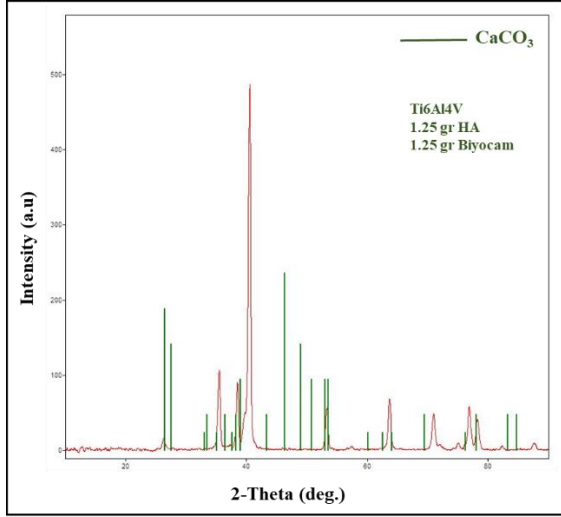
Ti6Al4V alaşımına HA ve biyocamın beraber takviye edilmesi sonucunda Ca ve Si birikme oranları şekil 5.24’de verilmiştir.



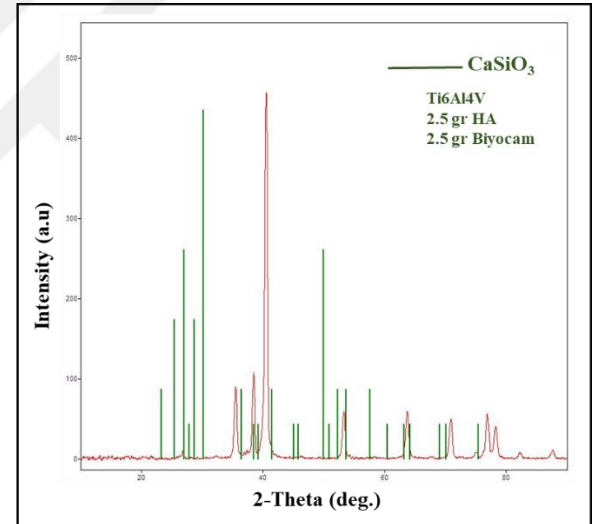
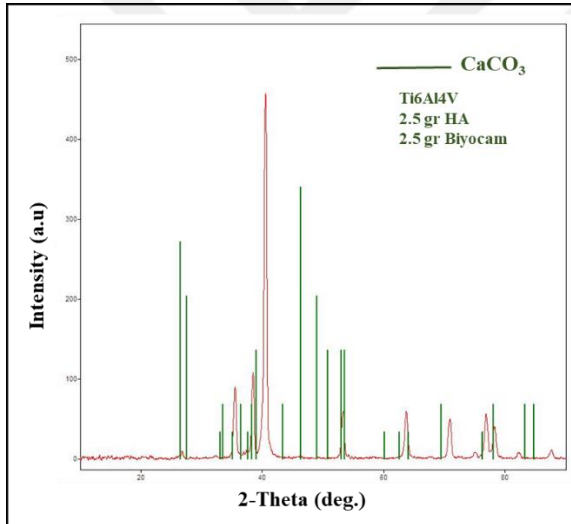
Şekil 5.24 Ti6Al4V Alaşımına HA ve Biyocam Eklenmesi Cave Si Elementi XRD Analizi

Şekil 5.21’de genel element analizlerinde HA ve biyocamı belirleyici fazların peak değerlerinin net görülememesinin temel nedeni bakılan değer ve yoğunlukta aralığında Ti6Al4V alaşım fazlarının diğer elementlere göre daha belirleyici bir rol oynamasıdır. XRD analizinde belirleyici elementlerin ayrı ayrı XRD sonuçlarına Şekil 5.22, Şekil 5.23, Şekil 5.24’de bakılarak belirleyici elementler gözlemlenmiştir.

Şekil 5.25 ve Şekil 5.26’da Ti6Al4V alaşımına HA ve biyocamın beraber eklenmesi XRD Sonucunda CaCO_3 ve CaSiO_3 bileşiklerinin belirleyici bir peak oluşturduğu gözlemlenmiştir.



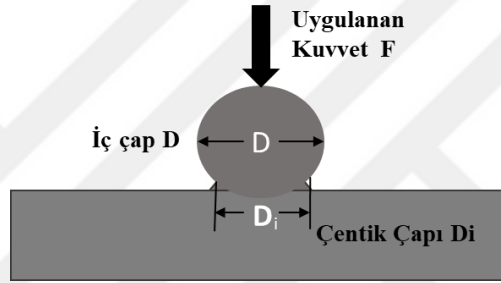
Şekil 5.25 Ti6Al4V Alaşımına 1.25 gr HA ve 1.25 gr Biyocam Eklenmesi CaCO₃ve CaSiO₃ Elementi XRD Analizi



Şekil 5.26 Ti6Al4V Alaşımına 2.5 gr HA ve 2.5 gr Biyocam Eklenmesi CaCO₃ve CaSiO₃ Elementi XRD Analizi

5.4. SERTLİK ANALİZ SONUÇLARI

Sertlik, bir malzemenin başka bir malzemenin nüfuzunu önlemedeki direnç olarak tanımlanır. Bununla beraber malzemenin çizilmeye, sürtünmeye, kesmeye ve plastik deformasyona karşı direnç olarak tanımlanmıştır. Aynı zamanda bir malzemenin sertliği, malzemenin aşınma direncini ve dövülebilirliğini gösterir. Brinell sertliği, bir malzemenin metal sertliğini ölçmek için belirlenmiş bir tekniktir [98]. Çalışma malzemelerine bırakılan çentik çapı, düşük güçlü bir mikroskopla ölçülür. Brinell sertlik numarası, uygulanan yükün çentik yüzey alanına bölünmesiyle hesaplanır. Şekil 5.27’de brinell sertlik testi çalışma prensibi mantığı görseli mevcuttur[99].



Şekil 5.27 Brinell Sertlik Testi Mekanizması

Brinell sertlik hesaplama formülü Şekil 5.28’de verilmiştir[99].

$$BHN = \frac{F}{\frac{\pi}{2} D \cdot (D - \sqrt{D^2 - D_i^2})}$$

Şekil 5.28 Brinell Sertlik Formülü

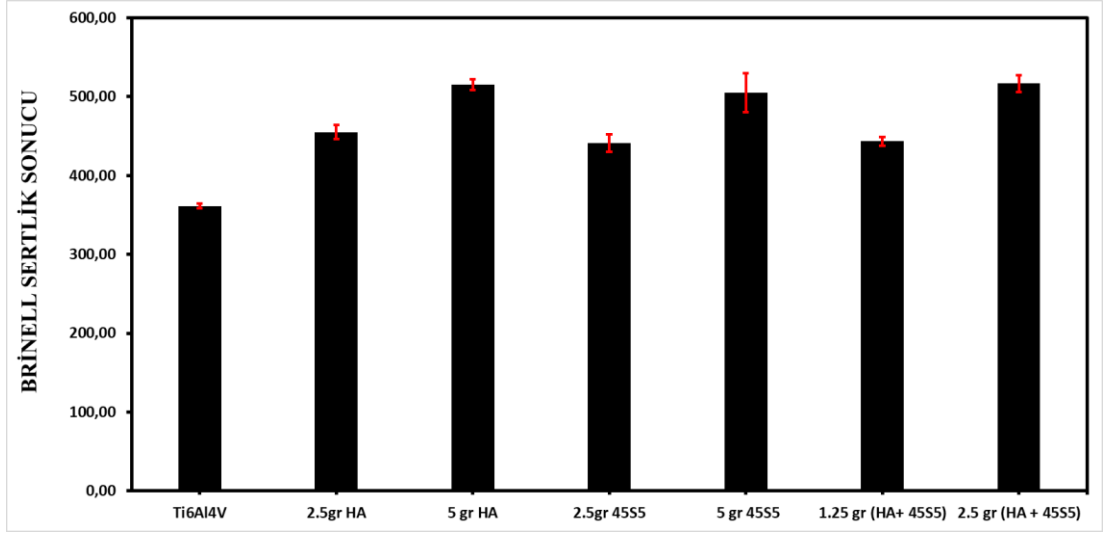
Çalışma kapsamında toz metalürjisi ile üretilen 7 adet numuneye brinell sertlik testi yapılmıştır. HBW 2.5 / 187.5 / 2.5x koşullarında sertlik analizi yapılmıştır. Brinell sertlik testi yapılmasının en büyük sebebi, malzemeye takviye eklenmesi sonucunda alınan optik görüntüleriyle birlikte incelenen SEM analizi sonucunda takviyelerin malzemenin belli noktalarında topaklanması sertlik testi yapılırken daha geniş yüzey alanı alınarak elde edilmesi daha gerçekçi ve hata payı düşük sonuç verebileceği öngörülmüştür.

Brinell sertlik testi yapılırken her numuneden 5 ayrı noktadan brinell sertlik değeri alınmıştır. Şekil 5.29'da brinell sertlik değeri ve hata payı grafiği verilmiştir. Saf Ti6Al4V alaşımının brinell sertlik testi ortalaması 361.38 HBW dır. Malzemeye 2.5 gr HA eklendiğinde bu değer 454.75 HBW dir. HA miktarı arttırılıp 5 gr için 515.20 HBW olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak malzemede HA oranının arttırılması malzemenin sertliğini arttırmıştır.

Ti6Al4V alaşımına 2.5 gr biyocam eklendiğinde malzemenin sertliği 441 HBW elde edilmiştir. Ti6Al4V alaşımına göre sertlik değeri artmıştır. Malzemeye 5 gr biyocam eklendiğinde sertlik değeri 504.63 HBW elde edilmiştir. Malzemeye biyocam eklenmesi malzemenin sertliğini arttırmıştır.

Ti6Al4V alaşımına HA ve biyocamın ayrı ayrı eklenmesi malzemenin sertliğini arttırmıştır. HA ve biyocam brinell sertlik değerleri arasında küçük farklılıklar mevcuttur. Verilere göre HA'nın biyocama göre brinell sertlik değeri daha yüksektir. Sonuçlar optik ve SEM analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde biyocam eklendiğinde toz metalürjisi ile üretilen numunenin topaklanması ve bu topaklanmada HA'e göre daha belirgin boşluklu yapı oluşturmasından kaynaklı olduğu ön görülmüştür.

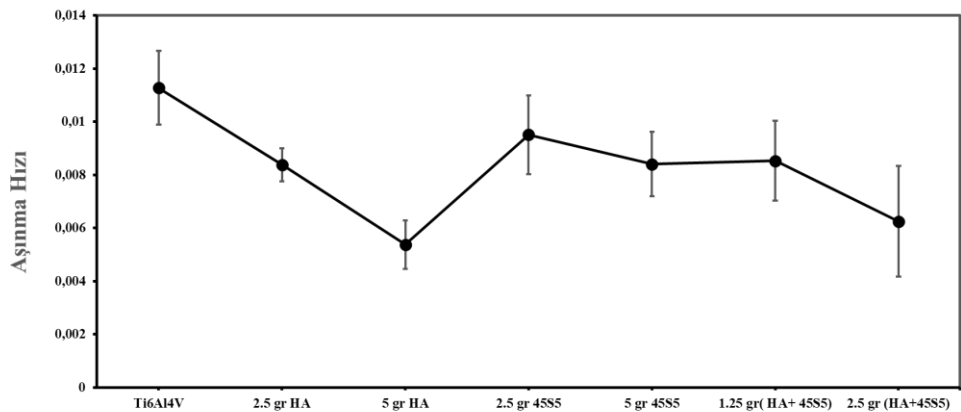
Ti6Al4V alaşımına 1.25 gr HA ve 1.25 gr biyocam eklendiğinde brinell sertlik değeri 443.25 HBW olurken 2.5 gr HA ve 2.5 gr biyocam eklendiğinde 516.50 HBW sertlik değeri sonuçları elde edilmiştir. Yapılan sertlik analiz sonuçlarına göre biyoaktif malzemedeki miktarı arttırılması malzemenin sertliğini arttırmıştır. En iyi sertlik değeri 5 gr HA eklenmesinde elde edilmiştir. HA malzemenin sinterlenen bölgelere dahil olmaya çalışması ve boşluklu alanların az olması sertlik sonucun diğerlerine kıyasla daha iyi bir değerde olmasını açıklanmıştır.



Şekil 5.29 Brinell Sertlik Sonucu

5.5. AŞINMA ANALİZ SONUÇLARI

Aşınma testi Margem de Unique Testing Systems (UTS) Tribometer T10/20 marka aşınma cihazı kullanılarak aşınma testi yaptırılmıştır. Aşınma testi 20 N, 2 Hz frekans ile stroke 5 mm altında 100 m yol aldırılmıştır. Aşınma testi sonuç hesabı için aşındırılan yüzey alanı Mitutoyo SJ-410 cihazı ile ölçülmüştür. Şekil 5.30’da numunelerin aşınma hızları grafiği verilmiştir. Aşınma hızının en düşük olduğu numune 5 gr HA takviyesi yapılan numunedir. 2.5 gr HA ve 2.5 gr biyocam takviye edilen numune 2.5 gr HA aşınma hızına çok yakın bir değer göstermiştir.



Şekil 5.30 Aşınma Hızı Grafiği

5.6. AŞINMA SEM ANALİZİ SONUÇLARI

Aşınma testi ve aşınma hızı analizi yapılan numuneler Margem Endüstrisindeki ZEISS Marka SEM cihazında mikro yapısı 5000x büyütme ile optik mikroskopta gözlemlenen yapıların ilişkilendirilmesi yapılmıştır. Numune yüzeyinde noktalar seçilerek noktalarda element yoğunlukları sonucunda analiz yapılmıştır. Şekil 5.29’da üretilen numuneler içinde Ti6Al4V alaşımının sertlik sonucuna göre en yumuşak malzeme olduğu görülmüştür. Aşınma hızı da en yüksek numune olarak görülmüştür. Sem Analizinde aşınma yüzeyindeki çizgilerin ne kadar belirgin olduğu bellidir. Malzemenin yumuşaklığı ile aşınma hızının ilişkili olduğunu öne süren kural “Archard’ın Aşınma Kuralı”dır. Bu Kural, 1953 yılında Arşimet profesörü olan John Archard tarafından geliştirilmiştir. Archard’ın aşınma kuralı, aşınma direncinin genellikle malzemenin sertliği ile orantılı olduğunu ve yumuşak malzemenin daha hızlı aşındığını ifade eder. Archard’ın aşınma kuralı genellikle pratikte gözlemlenen genel bir eğilimi ifade eder, ancak tüm durumlarda geçerli değildir ve spesifik malzeme özellikleri, çevresel faktörler ve kullanım koşulları gibi birçok faktör bu kuralı etkileyebilir. Bu Kural, aşağıdaki matematiksel ifade ile özetlenebilir [100] :

$$W = k.F.s$$

Burada:

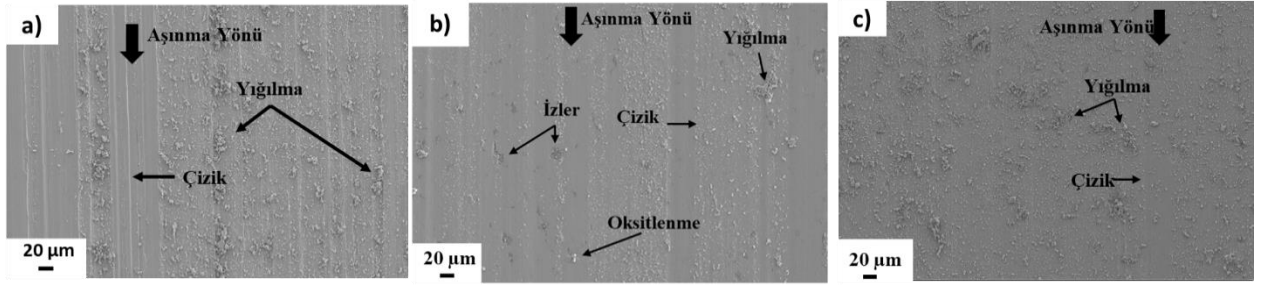
W, aşınma miktarını temsil eder.

k, malzeme sabitini temsil eder.

F, uygulanan kuvveti temsil eder.

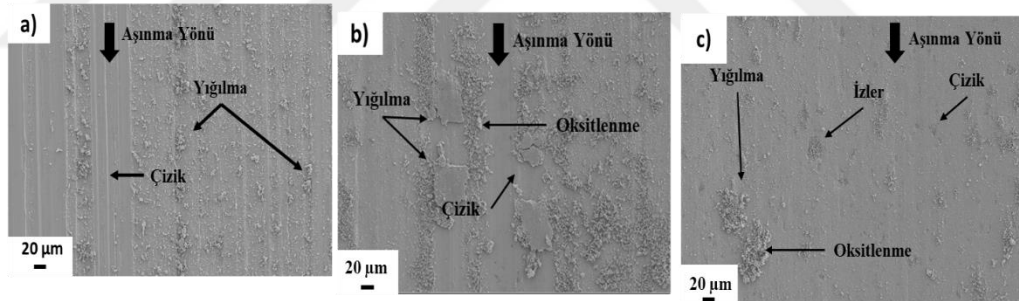
s, sürtünme mesafesini ifade eder.

Şekil 5.31 b’de 2.5 gr HA eklenmesiyle çizgilerin belirginliği azalmış bu azalma c’de yok olmaya yakın gözlemlenmiştir. Ti6Al4V alaşımına HA takviyesi malzemeyi brinell sertlik analizine göre arttırdığı gözlemlenmişti. Sem Aşınma analizinde malzemenin sertleşmesinin sonucu aşınma çizgilerinin kaybolduğu gözlenmiştir. Sertlik ve aşınma sonucu analiz birbiriyle ilişkilendirilmesi doğrulanmıştır.



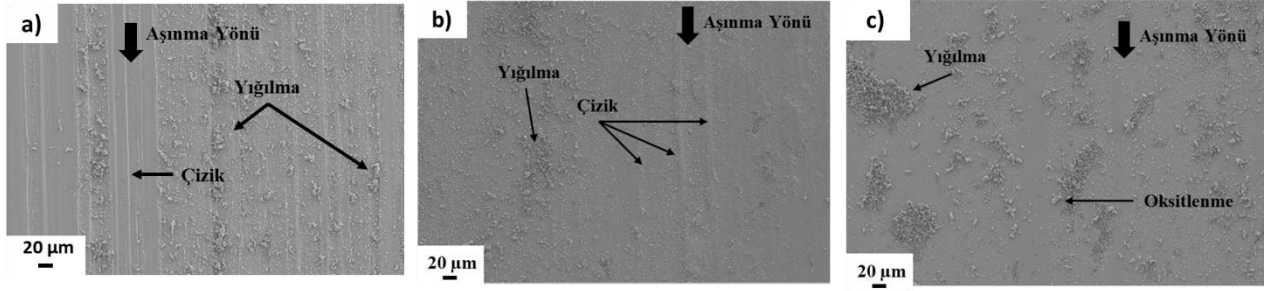
Şekil 5.31 a) Ti6Al4V Alaşımı b) 2.5 gr HA takviye edilmiş Ti6Al4V c) 5 gr HA takviye edilmiş Ti6Al4V

Şekil 5.32’de Ti6Al4V alaşımına biyocam (45S5) eklenmesi sonucunda aşınma SEM analizi yapılmıştır. Biyocam, HA takviyesiyle çok yakın bir benzerlik göstermiştir. Malzemenin takviyesi artırıldıkça aşınmadan kaynaklı oluşan çizgiler gözle görülmeyecek şekilde kaybolma eğiliminde olduğu fark edilmiştir. Brinell sertlik analizi sonucunda sertliğin artması malzemenin aşınma hızındaki azalmaya sebep olmuştur.



Şekil 5.32 a) Ti6Al4V Alaşımı b) 2.5 gr biyocam takviye edilmiş Ti6Al4V c) 5 gr biyocam takviye edilmiş Ti6Al4V

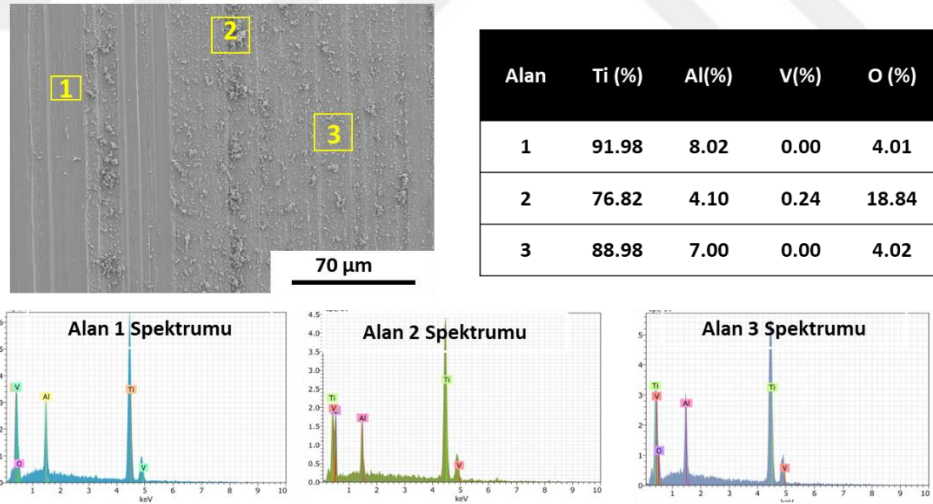
Şekil 5.33’de malzemeye HA ve biyocamın beraber takviye edilmesi malzemenin yumuşaklığını gidermiştir. Takviye miktarlarının artırılması aşınma çizgilerini yok etmiş ve brinell sertliği arttırması sonucunda aşınma hızı azalmıştır. İki takviyenin birlikte kullanılması sonucundaki değerlerin, malzemeye 5 gr HA eklenmesine yakın değerler gösterdiği fark edilmiştir.



Şekil 5.33 a) Ti6Al4V Alaşımı b) 1.25 gr HA, biyocam takviye edilmiş Ti6Al4V c) 2.5 gr HA,biyocam takviye edilmiş Ti6Al4V

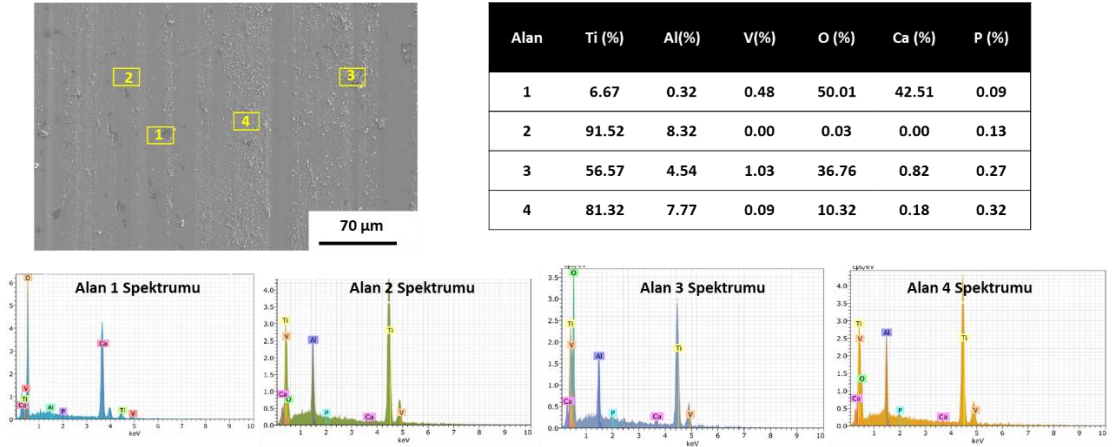
5.7. AŞINMA SEM EDX ANALİZİ SONUÇLARI

Şekil 5.34’de Ti6Al4V alaşımına yapılan aşınma sonucu SEM analizinde edx alınmıştır. Analiz sonucunda element oranları görülmektedir. Aynı zamanda aşınma sırasında sürtünmeden kaynaklı malzeme yüzeyinde ısının açığa çıkması malzeme yüzeyinde oksitlenmeye sebep olmuştur.



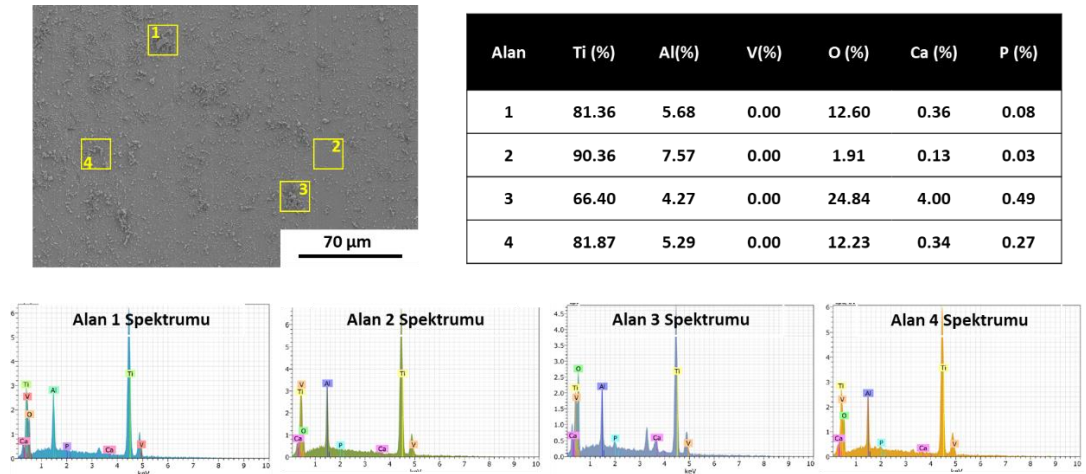
Şekil 5.34 Ti6Al4V alaşımı Edx Sonucu

Şekil 5.35’de Ti6Al4V alaşımına eklenen 2.5 gr HA malzemesi SEM analizinde aşınma yüzeyi edx sonucuna bakılmıştır. Katkı malzemesinin iz oluşumun görüldüğü noktalarda HA birikmiş olduğu fark edilmiştir.



Şekil 5.35 Ti6Al4V Alaşımına Eklenen 2.5 gr HA SEM Edx Analizi

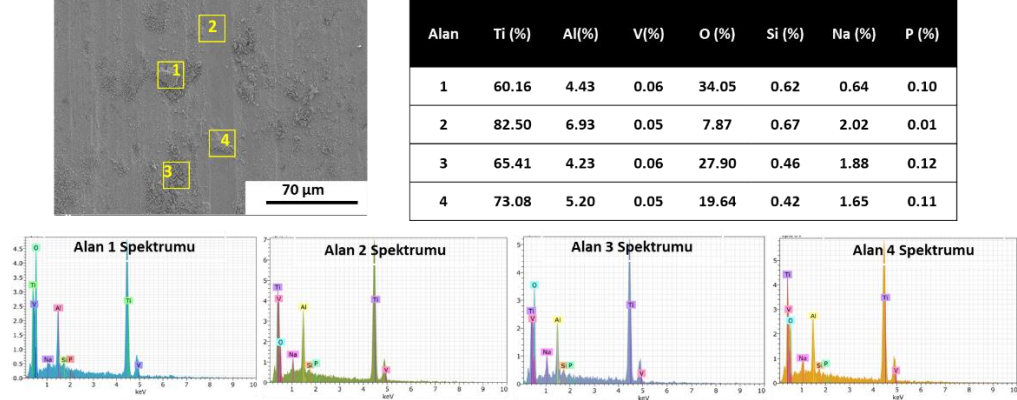
Şekil 5.36’da Ti6Al4V alaşımına eklenen 5 gr HA malzemesi SEM analizinde malzeme yüzeyinde gözlemlenen HA fazlarının yoğunluğu görülmektedir. Katkı malzemesinin eklenmesiyle brinell sertlik değerlerinde en yüksek sertliğin elde edildiği numunedir. 5 gr HA eklenmesi malzemedeki aşınma çizgilerinin tamamen kaybolma eğilimi gözle görülür şekilde açıktır. 2 alan matris olarak seçilmiştir ve edx analizinde beklenen sonuç görülmüştür. 1 ve 4 alanlar takviye olarak gözlemlenmiştir ve edx sonucunda doğrulanmıştır. Numunede beyaz alanların oksitlenmeyi temsil ettiği düşünülmüştür ve edx sonucuyla ispatlanmıştır.



Şekil 5.36 Ti6Al4V Alaşımına Eklenen 5 gr HA SEM Edx Analizi

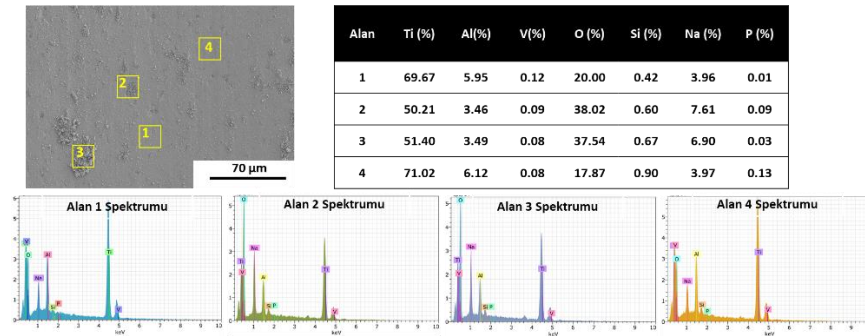
Şekil 5.37’de Ti6Al4V alaşımına 2.5 gr biyocam olan 45S5 eklenmiştir. 2 numaralı alan matris olarak seçilmiştir. Edx sonucunda matristeki Ti oranının yüksekliği gözlemlenmektedir. 1-3-4 numaralı alanlardaki beyazlık oksitlenme olarak ön

görüşümüzü desteklemiştir. Takviye olan birikmelerde biyocam elementlerine rastlanmıştır.



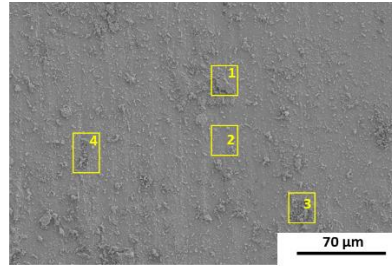
Şekil 5.37 Ti6Al4V Alaşımına Eklenen 2.5 gr biyocam SEM Edx Analizi

Şekil 5.38’de Ti6Al4V alaşımına 5 gr biyocam eklenmesi ile biyocam takviyesinin artırılması malzemenin sertleşmesini brinell sertlik analiziyle elde edilmişti. Sem analizinde de aşınma çizgilerinin olmaması sert bir malzeme olmasını ispatlamıştı. Yüzeyin aşınması sonucunda iz olarak gözlemlenen noktaların ve alanların alınmasıyla her noktada biyocamın yayıldığı Si ve Na elementlerin analiz edilmesiyle gözlemlenmiştir.

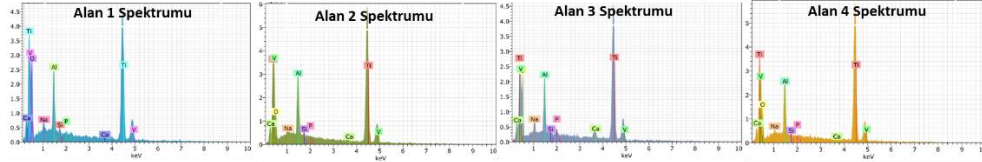


Şekil 5.38 Ti6Al4V Alaşımına Eklenen 5 gr biyocam SEM Edx Analizi

Şekil 5.39’da Ti6Al4V alaşımına 1.25 gr HA ve 1.25 gr 45S5 eklenmesi sertliği arttırdığı analizle görülmüştü. Sertliğin artması ile aşınma çizgilerinin yok olmaya yakın olması aşınma SEM analizi görüntülerinde fark edilmiştir. Katkı malzemesinde seçilen bölgelerde iki takviye malzemesinin bütün elementleri gözlemlenmiştir. Malzemenin geneline yayıldığını edx analizine gözlemlenmiştir.

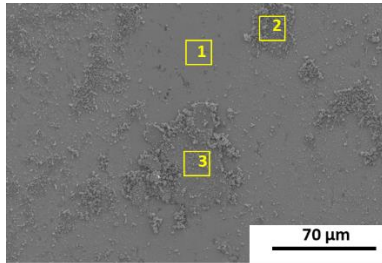


Alan	Ti (%)	Al(%)	V(%)	O (%)	Si (%)	Na (%)	P (%)	Ca (%)
1	67.33	5.57	3.10	24.56	0.50	1.40	0.23	0.41
2	86.63	7.41	2.92	4.41	0.51	0.93	0.21	0.11
3	70.35	4.85	2.95	20.56	0.16	1.31	0.34	2.44
4	80.40	6.00	2.78	12.80	0.08	0.73	0.05	0.02

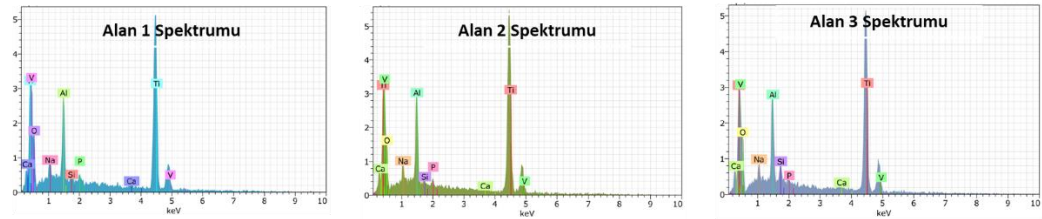


Şekil 5.39 Ti6Al4V Alaşımına Eklenen 1.25 gr HA ve 1.25 gr biyocam SEM Edx Analizi

Şekil 5.40'da Ti6Al4V alaşımına 2.5 gr HA ve 2.5 gr biyocam eklenmesi SEM edx analiz sonucunda takviye elementlerinin numunenin geneline karışmış olduğu gözlemlenmiştir. Malzemenin sertliğini arttırmıştır. Sertliğin artmasıyla aşınma çizgileri belirginliği azalmıştır.



Alan	Ti (%)	Al(%)	V(%)	O (%)	Si (%)	Na (%)	P (%)	Ca (%)
1	80.60	6.71	1.80	9.45	0.31	1.88	0.49	0.56
2	82.11	7.34	2.09	7.61	0.32	2.17	0.33	0.12
3	77.54	6.55	1.62	11.30	1.65	1.78	0.40	0.78



Şekil 5.40 Ti6Al4V Alaşımına Eklenen 2.5 gr HA ve 2.5 gr biyocam SEM Edx Analizi

5.8. KOROZYON SONUÇLARI

T/M ile üretilen 7 adet numune yüzeyleri Struers marka Tegramin-30 Şekil 4.2'deki zımparalama cihazında 400, 800, 1200, 2500 zımparalarıyla zımparalanmıştır. Saf alkol ile yüzeyleri temizlenmiştir. Yüzeylerin pürüzsüz hale getirilen ve temizlenen numunelere korozyon testi yapılmıştır. Numunenin alt kısmı korozyona maruz bırakılmıştır. Üst yüzeyinde sabitlenmek için bir delik açılarak vidayla tutturulmuştur. Numunenin düz tabanına tutucu elektrod sabitlenmiştir ve test solüsyonuna bırakılmıştır. Bir referans elektrod ile iki adet grafit elektrod hücreye eklenmiştir. Solüsyona eklenecek yüzeyin alanı ölçülmüştür. Sonrasında numunenin pürüzsüz yüzeyi solüsyona değdirilmiştir.

Korozyon Testi, potansiyodinamik sisteminde açık devre potansiyeli (O.C.P.) sisteminde 300 sn zaman diliminde yapılmıştır. Tarama hızı 1,5 mV / s dir. Referans elektrotlar Ag/ AgCl kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak bir çift grafit kullanılmıştır. Elektrot (Korozif Ortam): 3,5 g /l NaCl çözeltisi ile çalışma gerçekleşmiştir. Bu çalışma kapsamında bulunan korozyon sonucu verileri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Nanobilim ve Nanoteknoloji: Nano Boyuttaki İlerlemeler ve Gelişmeler adlı kitapta literatürde Ti6Al4V alaşımı ile kompozit edilen HA ve 45S5 biyocamın farklı yüzdelerde eklenmesiyle elde edilen Ecorr sonuçları bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlara benzer olduğu görülmüştür [101].

Ti6Al4V alaşımına HA veya biyocam takviye edilmesi malzemenin korozyon direncini olumlu yönde etkilediği Çizelge 5.1'de verilen Ecorr(V) değerlerinin karşılaştırılmasıyla anlaşılmaktadır. Çalışmada 5 gr HA eklenmesi ve 2.5 gr HA ve 2.5 gr biyocam eklenmesi ile ilgili mikro yapıdaki analiz benzerlikleri korozyon sonuçlarında da görülmektedir. Ti6Al4V 3 ve Ti6Al4V 7 numunelerin sertlik, aşınma sonuçlarının birbirine yakın olması korozyon sonuçlarının da birbirine benzer olmasıyla aynı karakteristik özellikleri sergilendiği sonucuna varılmıştır.

Ti6Al4V alaşımına takviye edilen HA için korozyon sonucunun 2010 yılında yapılan K. Niespodziana ve arkadaşlarının çalışmasıyla benzer yakın sonuçlar bulunarak literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [70].

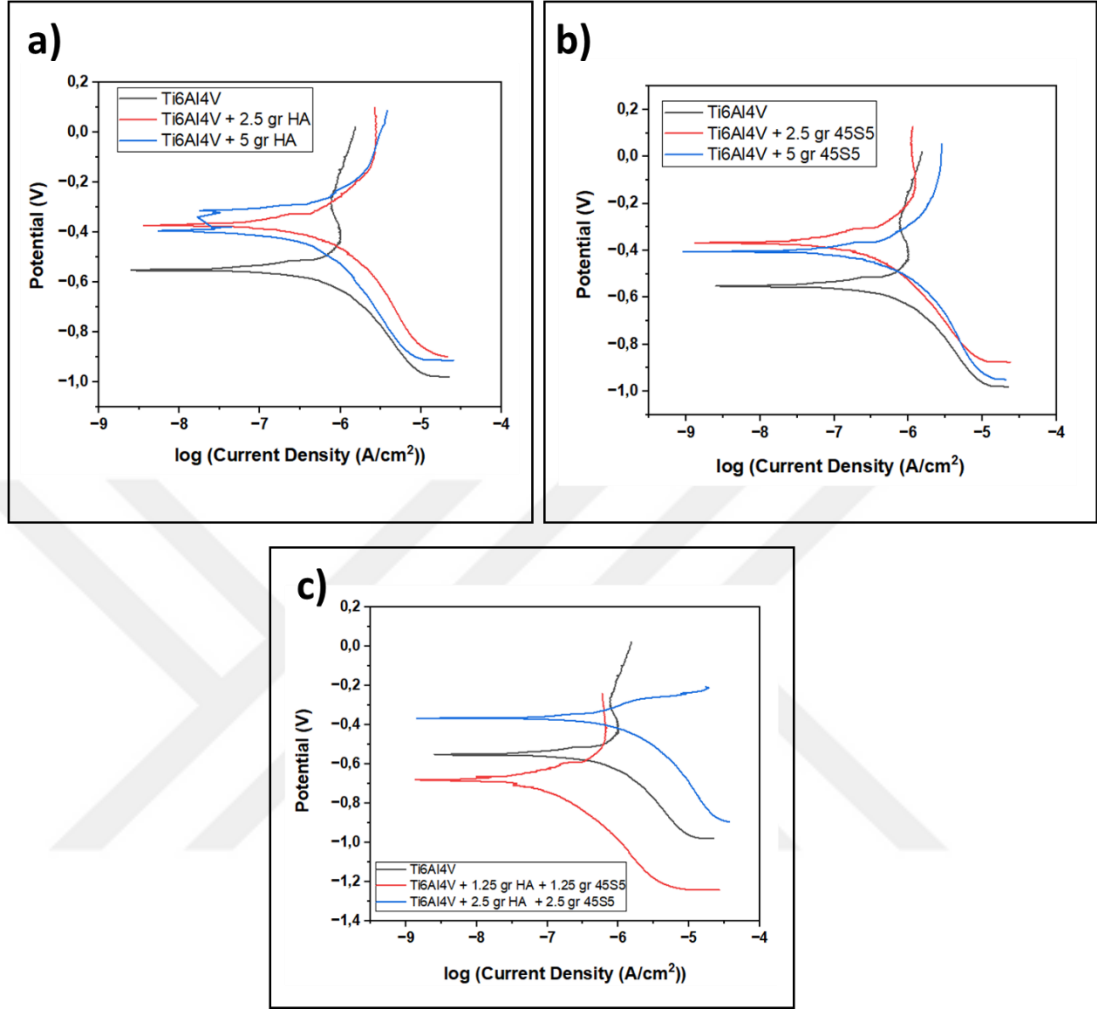
Ti6Al4V alaşımına takviye edilen biyocam (45S5) literatürde Çizelge 5.1’de Ti6Al4V 4 ve Ti6Al4V 5 numunelerinin $E_{corr}(V)$ değerlerine yakın değerler bulunmuştur [101].

Ti6Al4V alaşımına beraber takviye edilen HA ve 45S5 biyocam da takviye malzemesi artırıldığında korozyon direncinin olumlu etkilendiği Çizelge 5.1’de görülmektedir. 3. Ve 7. Numunenin aşınma, sertlik değerlerindeki yakınlık korozyon direncinde de benzer olduğu fark edilmiştir.

Çizelge 5.1 G102-89 Standartına Uygun Korozyon Sonuç Verileri

Numuneler	Yüzey Alanı (cm ²)	EW (g)	d (g/cm ³)	CC (μA)	CCD (μA / cm ²)	CR (mm / yıl)	E_{corr} (V)
Ti6Al4V1	0,28	23.09	4.43	0.641	2.289	0.039	-0.550
Ti6Al4V 2	0,28	23.09	4.43	0.509	1.817	0,031	-0.369
Ti6Al4V 3	0,28	23.09	4.43	0.382	1.360	0,023	-0.393
Ti6Al4V 4	0,28	23.09	4.43	0.486	1.735	0,029	-0.395
Ti6Al4V 5	0,28	23.09	4.43	0.336	1.200	0,021	-0.372
Ti6Al4V 6	0,12	23.09	4.43	0,18	1,50	0,025	-0.68
Ti6Al4V 7	0,12	23.09	4.43	0,16	1,33	0,023	-0,36

Şekil 5.41’de korozyon hızı grafikleri verilmiştir. Logaritmik korozyon akım yoğunluğuna karşı korozyon potansiyel yoğunluk değerinin artış hızı gözlemlenmiştir. Ti6Al4V alaşımına eklenen HA ve 45S5 takviyeleri agresif korozyon iyonlarına karşı çok daha etkili bir bariyer sergileyerek korozyonun önlenmesine sebep olmuştur. Takviye edilen HA ve 45S5 kompozit substratın hem korozyon potansiyeline hem de korozyon akım yoğunluğu değerlerini iyileştirmiştir. Ti6Al4V alaşımına ayrı ayrı eklenen HA ve 45S5 takviyesinin korozyon direncini arttırdığı literatürde görülmüştür. Yapılan çalışmamızda aynı sonuca varılmıştır. HA ve 45S5 birlikte kompozit edilmesi sadece HA kompozit edilen numune ile aynı korozyon değeri gözlenmiştir [11,70]. Yapılan sertlik, aşınma sonuçlarındaki Ti6Al4V-3 ile Ti6Al4V-7 benzerlik korozyon analizinde de gözlemlenmiştir.



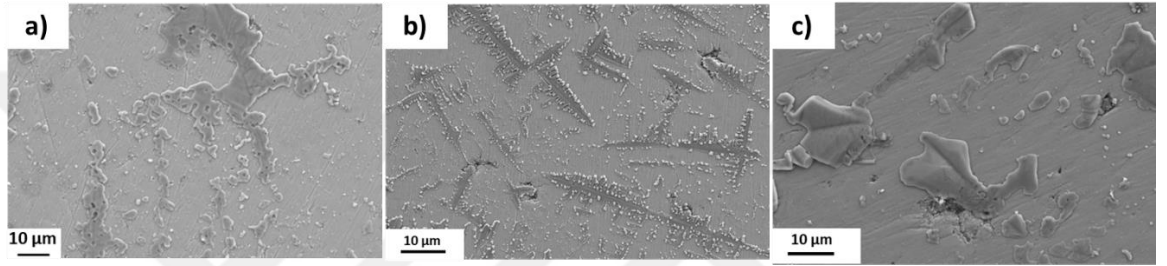
Şekil 5.41 Korozyon Hızı Grafiği

5.9.KOROZYON SEM ANALİZİ SONUÇLARI

Korozyon elektrokimyasal bir süreçtir. Dolayısıyla korozyon türünü ve hızını etkileyen faktörler; malzemenin temas ettiği ortamın tuzluluğu, ortamın pH değeri, koroziv gaz yoğunluğu ve malzemenin aktivitesi olmaktadır. Biyomedikal alanında kullanılacak malzemenin korozyona uğramaması gerekmektedir. En iyi biyomalzeme korozyon tepkimesini hiç vermemesi olarak kabul edilmektedir. Mikroorganizmaların korozyona sebep olması, mikrobiyal korozyonların olabilmesi biyokorozyon veya mikrobiyolojik etkidenden dolayı meydana gelen korozyon çeşitleri mevcuttur. Bu korozyon çeşitlerinden mikrobiyal korozyon farklı bakteri türlerinden kaynaklanabilen

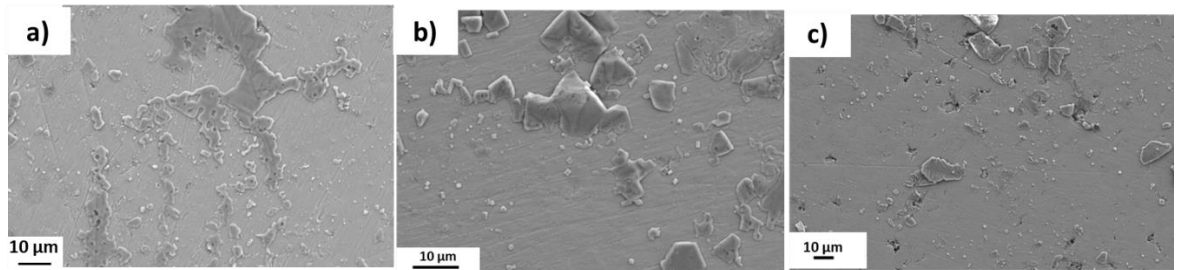
ve oldukça karmaşık, birbirini etkileyen zincirlere sebep olan reaksiyonlar meydana getirmektedir [102].

Toz metalürjisi ile üretilen 7 numunemiz SEM analizi yapılarak incelenmiştir. Toz metalürjisi ile üretilen Ti6Al4V alaşımının korozyon SEM görüntüsü Şekil 5.42'nin a görüntüsünde verilmiştir. Ti6Al4V alaşımına eklenen 2.5 gr HA SEM görüntüsü Şekil 5.42' nin b görüntüsünde verilmiştir. Ti6Al4V alaşımına eklenen 5 gr HA SEM görüntüsü Şekil 5.42' nin c görüntüsünde verilmiştir.



Şekil 5.42 a)Ti6Al4V Alaşımı b)2.5 gr HA Takviyesi c) 5 gr HA Takviyesi

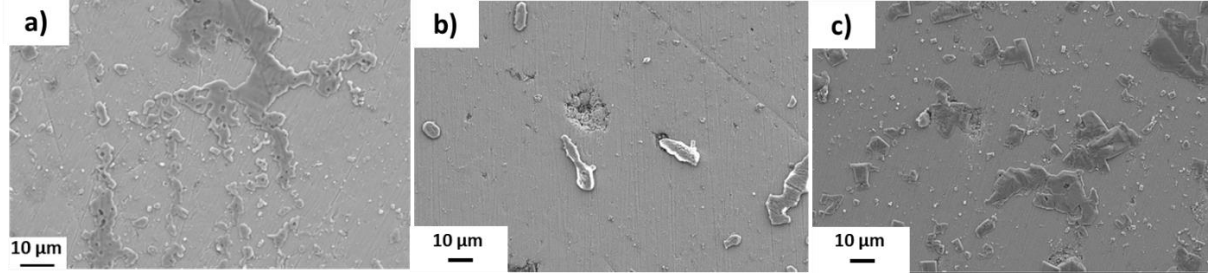
Toz metalürjisi ile üretilen Ti6Al4V alaşımının korozyon SEM görüntüsü Şekil 5.43'ün a görüntüsünde verilmiştir. Ti6Al4V alaşımına eklenen 2.5 gr 45S5 biyocam SEM görüntüsü Şekil 5.43' ün b görüntüsünde verilmiştir. Ti6Al4V alaşımına eklenen 5 gr 45S5 biyocam SEM görüntüsü Şekil 5.43'ün c görüntüsünde verilmiştir.



Şekil 5.43 a) Ti6Al4V Alaşımı b) 2.5 gr 45S5 Takviyesi c) 5 gr 45S5 Takviyesi

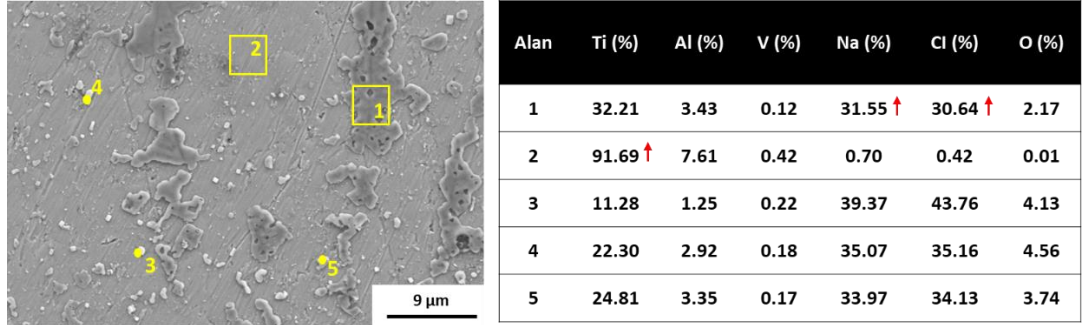
Toz metalürjisi ile üretilen Ti6Al4V alaşımının korozyon SEM görüntüsü Şekil 5.44'in a görüntüsünde verilmiştir. Ti6Al4V alaşımına eklenen 1.25 gr HA ve 1.25 gr 45S5 biyocam SEM görüntüsü Şekil 5.44' in b görüntüsünde verilmiştir. Ti6Al4V

alaşımına eklenen 5 gr HA ve 5 gr 45S5 biyocam SEM görüntüsü Şekil 5.44' in c görüntüsünde verilmiştir.



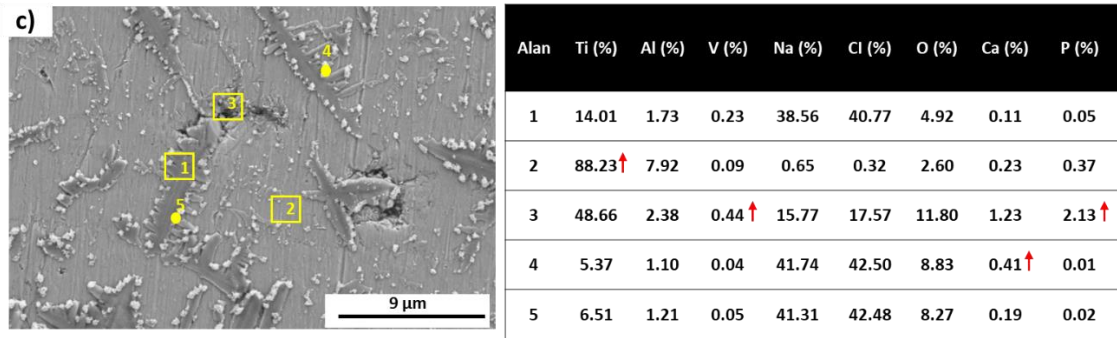
Şekil 5.44 a) Ti6Al4V Alaşımı b) 1.25 gr HA ve 1.25 gr 45S5 Takviyesi c) 2.5 gr HA ve 2.5 gr 45S5 Takviyesi

Toz metalürjisi ile üretilen 7 numunemiz SEM analizinde edx analizleri incelenmiştir. Şekil 5.45'de T/M yöntemiyle üretilen Ti6Al4V alaşımlarının edx sonucu verilmiştir. Korozyon sonucunda yüzeydeki Na ve Cl iyonlarının varlığı edx sonucunda gözlemlenmiştir. Büyük yapıların olduğu alanlarda Na ve Cl elementleri birikimleri gözlemlenmiştir. Numune üzerinde matris olarak alınmıştır ve edx sonucunda matris ispatlanmıştır.



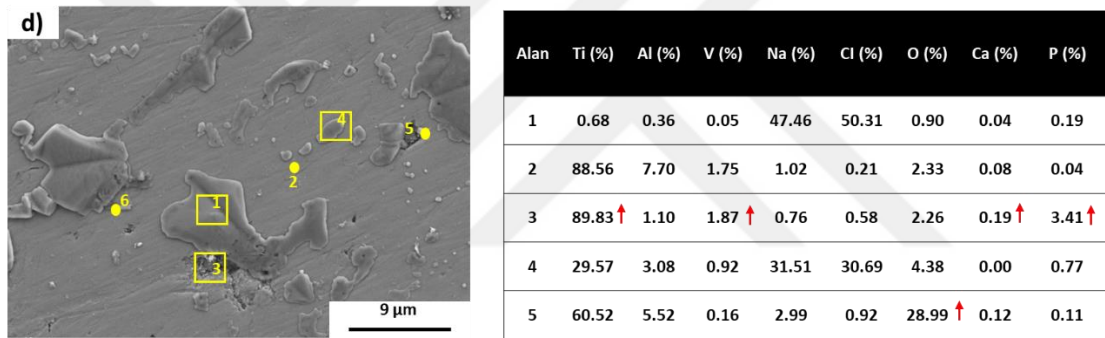
Şekil 5.45 Ti6Al4V Alaşımının Korozyon Sonucu SEM Görüntüsü ve Edx Analizi

Ti6Al4V alaşımına takviye edilen 2.5 gr HA korozyon sonucu SEM Edx analizi Şekil 5.46' da verilmiştir. Parlak olarak görünen özellikle 4. noktadaki yapılar yüksek Na ve Cl elementi içermektedir. Edx sonucu ile gözlenmiştir. Aynı yapı 5. noktada gözlenmiştir ve Edx sonucuyla ispatlanmıştır.



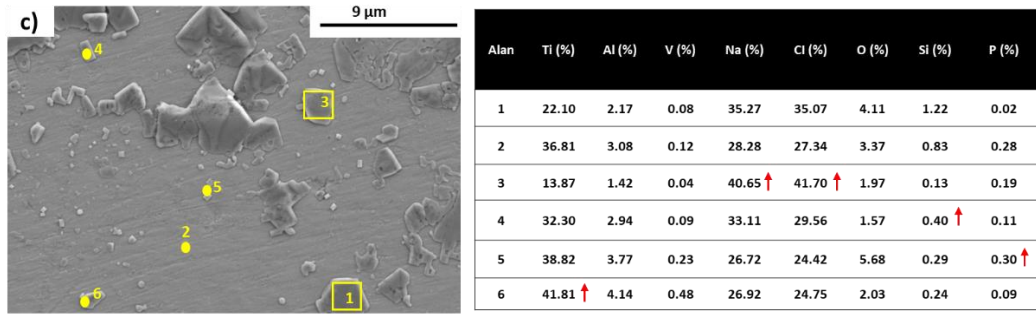
Şekil 5.46 Ti6Al4V Alaşımına Takviye Edilen 2.5 gr HA Korozyon SEM Edx Analizi

Ti6Al4V alaşımına takviye edilen 5 gr HA korozyon sonucu Edx analizi Şekil 5.47’de verilmiştir.



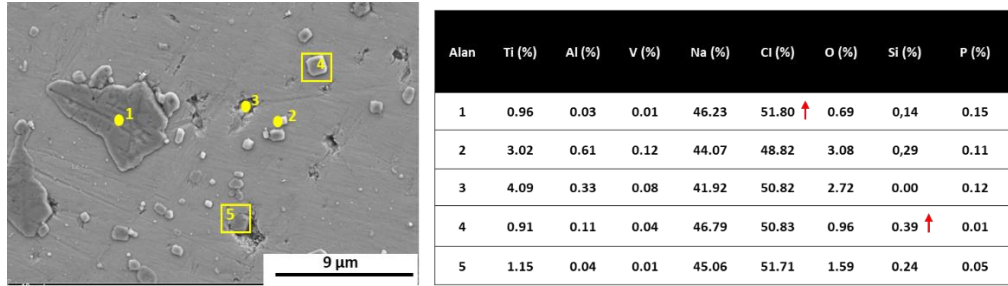
Şekil 5.47 Ti6Al4V Alaşımına Takviye Edilen 5 gr HA Korozyon SEM Edx Analizi

Ti6Al4V alaşımına takviye edilen 2.5 gr 45S5 korozyon sonucu Edx analizi Şekil 5.48’de verilmiştir. Korozyon Edx sonucunda 4-5-6. noktalardaki küçük karesel yapılarında Si varlığı biyocam varlığını göstermiştir. 1-3. Yapısal alanlar korozyondan sonra oluşan tuz yapılarıdır. Biyocam biyoaktif bir malzemedir ve NaCl solüsyonunda kimyasal reaksiyon olması beklenir. Si ve P toplam oranının düşüşü kimyasal reaksiyon gösterdiğinin bir kanıtıdır.



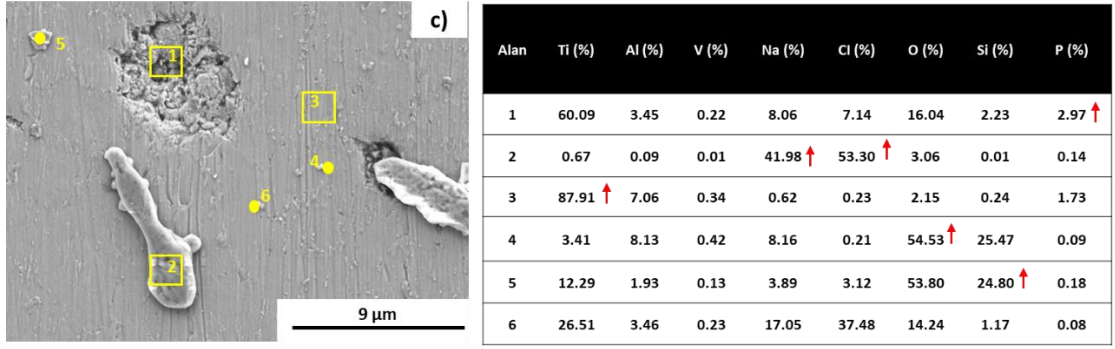
Şekil 5.48 Ti6Al4V Alaşımına Takviye Edilen 2.5 gr 45S5 Korozyon SEM Edx Analizi

Ti6Al4V alaşımına takviye edilen 5 gr 45S5 korozyon sonucu Edx analizi Şekil 5.49'da verilmiştir. Korozyon Edx sonucunda 2-4. noktalardaki küçük karesel yapılarında Si varlığı biyocam varlığını göstermiştir. Noktasal olarak ve alan olarak alınan yapılarda korozyondan sonra oluşan tuz yapılarıdır. Biyocam biyoaktif bir malzemedir ve NaCl solüsyonunda kimyasal reaksiyon olması beklenmektedir. Si ve P toplam oranının düşüşü kimyasal reaksiyon gösterdiğinin bir kanıtıdır. 4. numuneye göre arttırılan biyocam oranına istinaden Si ve P elementlerindeki toplam yüzde azalmıştır.



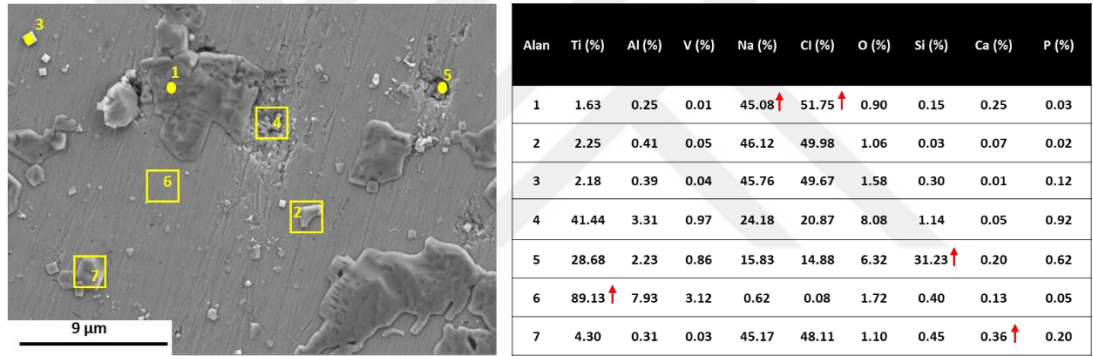
Şekil 5.49 Ti6Al4V Alaşımına Takviye Edilen 5 gr 45S5 Korozyon SEM Edx Analizi

Ti6Al4V alaşımına takviye edilen 1.25 gr HA ve 1.25 gr 45S5 korozyon sonucu Edx analizi Şekil 5.50' de verilmiştir. 2. alan olarak alınan yapılarda korozyondan sonra oluşan tuz yapılarıdır. HA ve biyocam biyoaktif malzemelerdir ve NaCl solüsyonunda kimyasal reaksiyon girmeleri beklenmektedir. 4-5. Noktasal karesel yapılar biyocam varlığını kanıtlamıştır.



Şekil 5.50 Ti6Al4V Alaşımına Takviye Edilen 1.25 gr HA ve 1.25 gr 45S5 Korozyon SEM Edx Analizi

Ti6Al4V alaşımına takviye edilen 2.5 gr HA ve 2.5 gr 45S5 korozyon sonucu Edx analizi Şekil 5.51’de verilmiştir.



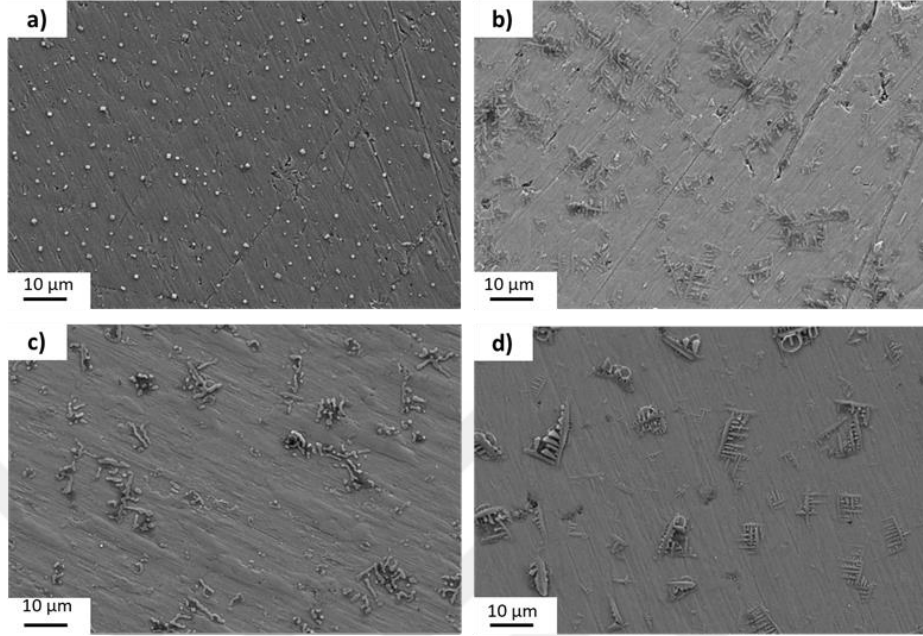
Şekil 5.51 Ti6Al4V Alaşımına Takviye Edilen 2.5 gr HA ve 2.5 gr 45S5 Korozyon SEM Edx Analizi

5.10. BİYOAKTİVİTE SEM ANALİZİ SONUÇLARI

Numuneler 37 °C fırında 2 hafta bekletilerek biyoaktivite SEM görüntüsü incelenmiştir. Şekil 5.52 a) da saf Ti6Al4V da yüzeyde tuzların net tutunduğu görülmektedir ve yüzeyde tuz oluşması tüm numunelerde gözlemlenmiştir. Yüzeyde yer yer bu apatit tabakasının oluştuğu gözlenmiştir. Yüzeyde tam bir apatit tabakası oluşmamıştır. Apatit tabakası oluşmamasından dolayı numuneler arasında yorum yapılamamaktadır.

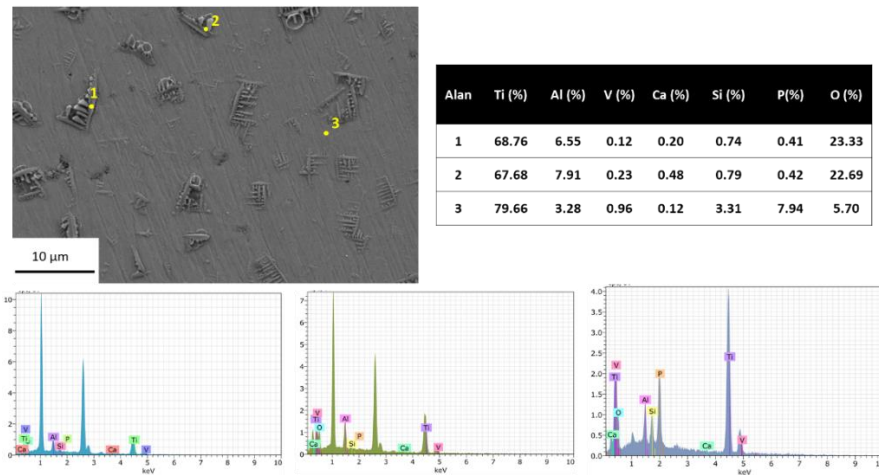
Apatit tabakasının oluşmamasının sebebi iki ana faktöre bağlanmıştır:

- Ti6Al4V alaşımına takviye miktarlarının en fazla %5 eklenmesi,
- Sürenin 2 hafta olması,



Şekil 5.10 a) Ti6Al4V alaşımı b) Ti6Al4V- 5 gr HA Takviyesi c) Ti6Al4V – 5 gr 45S5 Takviyesi d) Ti6Al4V- 2.5 gr HA ve 2.5 gr 45S5 Takviyesi

Şekil 5.53’de Ti6Al4V alaşımına 2.5 gr HA ve 2.5 gr 45S5 biyocam takviyesinin SEM Edx analiz sonucu mevcuttur. Yer yer oluşan apatit tabakası gözlenmiştir. Nokta analizi sonucuna bakıldığında 3. noktada matris olduğu gözlenmektedir. Yüzeyde Ca, P ve Si gözlenmektedir.



Şekil 5.53 Ti6Al4V - 2.5 gr HA ve 2.5 gr 45S5 Takviyesi SEM Edx Analizi

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Toz metalürjisi ile üretilen 7 adet numunemize yapılan mekanik ve tribolojik testler sonucunda HA ve 45S5 biyocamın benzer karakteristik özellikler gösterdiği sonucuna varılmıştır.
2. Optik mikroskop ve SEM analizi sonuçlarına göre HA takviyesinin tane sınırlarında birikme eğilimini gösterirken, 45S5 biyocamın tane sınırlarında belirgin boşluklar oluşturduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda HA sinterlemeyi yer yer engellediği SEM analizinde fark edilmiştir.
3. XRD sonuçlarında matris Ti6Al4V olduğundan dolayı ve takviye malzemelerin düşük miktarlarda olmasından dolayı α -Ti ve β -Ti fazları gözlenmiştir. HA ve 45S5 biyocamın beraber kompozit edilmesi sonucunda XRD sonuçlarında CaCO₃ ve CaSiO₃ olduğu gözlenmiştir. Biyoaktif kompozitlerin bir arada kullanılması bu fazların oluşmasını sağlayacağı literatürden de ispatlanmıştır.
4. Yapılan Brinell sertlik sonucuna istinaden takviye malzemesinin Ti6Al4V alaşımını sertleştirdiği olumlu sonucuna varılmıştır. En iyi sertlik sonucu 5 gr HA takviyesi ile 2.5 gr HA ve 2.5 gr 45S5 biyocamın birlikte kullanıldığı numunelerdir.
5. Aşınma testi sonucu ile sertlik testine paralel bir sonuç elde edilmiştir. En yumuşak malzeme en hızlı aşınan ve aşınma yüzeyi çok belirgin bir malzeme olarak gözlemlenmiştir.
6. Korozyon sonucuna bakıldığında Ti6Al4V alaşımına takviye edilen HA ve 45S5 korozyon direncini arttırdığı görülmüştür. Sertlik, aşınma sonuçlarında yakın özellikler gösteren 5 gr HA takviyeli numune ile 2.5 gr HA ve 2.5 gr 45S5 biyocam takviyeli numune aynı korozyon sonucunu verdiği gözlenmiştir. Bu da ilk yapılan HA ve 45S5 biyoaktif camın neredeyse aynı özelliklere sahip olduğunun bir kanıtıdır.

7. Biyoaktivite sonucunda bakıldığında malzeme takviye miktarlarının düşük olmasından ve biyoaktivite solüsyonunda bekleme süresinin 2 hafta olmasından dolayı yüzeyde bir apatit tabakası tam oluşmamıştır. Yüzeyde tuz, fosfor gibi elementlerin gözlenmesine rağmen yer yer apatit tabakası gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak; 45S5 biyocam, HA malzemesine alternatif olarak geliştirilmiş ticari bir üründür. Bu tez çalışmasında iki takviye malzemesinin mekanik özelliklerindeki iyileşmelerin benzer özellikler gösterdiği yapılan çalışmayla ispatlanmıştır. 2011 yılında sadece kompozit malzeme biyocam takviyesi ile Cambrex'ten (CC-2538) normal insan osteoblast (NHOst) hücrelerinde yüksek kültürlenme özelliği göstermesi in vivo çalışmalarda daha avantajlı olduğu yapılan çalışmalarla belirtilmiştir. Biyocamın aktif yapısı Na ve Ca iyonlarıyla köprü oluşturduğundan dolayı vücut sıvısı bileşenleriyle tepkimeye girerek biyocamın çözünmesini arttıran, HA oluşumunu destekleyen tekli OH- Si bağları oluşturmuştur. Biyocamın uzun süreli çalışmalarda biyoaktif özelliğinden zamanla biyolojik dokularda çözünme özelliğine sahip olmasından dolayı HA kristalinin oluşmasına sebep olması sebebiyle bu çalışmadaki 2.5 gr HA ve 2.5 gr biyocam takviye edilen kompozitin klinik çalışmalarının daha iyi sonuçlar vereceği ön görülmektedir. Klinik çalışmalarının tamamlanmasından sonra malzeme dental alanda kullanılan implant malzemesi olarak kullanılması umut verici bir malzeme olacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Williams, D. F., "On the nature of biomaterials", **Biomaterials**, 30 (30): 5897–5909 (2009).
2. de Viteri, V. S. and Fuentes, E., "Titanium and titanium alloys as biomaterials", **Tribology-Fundamentals And Advancements**, 1 (5): 154–181 (2013).
3. Elias, C. N., Lima, J. H. C., Valiev, R., and Meyers, M. A., "Biomedical applications of titanium and its alloys", **JOM**, 60 (3): 46–49 (2008).
4. Liu, X., Chu, P. K., and Ding, C., "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications", **Materials Science And Engineering: R: Reports**, 47 (3–4): 49–121 (2004).
5. Pałka, K. and Pokrowiecki, R., "Porous Titanium Implants: A Review", **Advanced Engineering Materials**, 20 (5): 1700648 (2018).
6. Health, N. I. of, "National Institutes of Health consensus development conference statement: Dental implants", **The Journal Of The American Dental Association**, 117 (3): 509–513 (1988).
7. Mistry, S., Kundu, D., Datta, S., and Basu, D., "Comparison of bioactive glass coated and hydroxyapatite coated titanium dental implants in the human jaw bone", **Australian Dental Journal**, 56 (1): 68–75 (2011).
8. Rivera-Muñoz, E. M., "Hydroxyapatite-based materials: synthesis and characterization", **Biomedical Engineering-Frontiers And Challenges**, 75–98 (2011).
9. Pasinli, A., "Hidroksiapatit biyoseramiklerin biyomedikal uygulamaları", PhD Thesis, **Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, (2004).
10. Hench, L. L., "The story of Bioglass®", **Journal Of Materials Science: Materials In Medicine**, 17 (11): 967–978 (2006).
11. Jurczyk, K., Niespodziana, K., Jurczyk, M. U., and Jurczyk, M., "Synthesis and characterization of titanium-45S5 Bioglass nanocomposites", **Materials & Design**, 32 (5): 2554–2560 (2011).
12. Filip, D. G., Surdu, V.-A., Paduraru, A. V., and Andronescu, E., "Current Development in Biomaterials—Hydroxyapatite and Bioglass for Applications in Biomedical Field: A Review", **Journal Of Functional Biomaterials**, 13 (4): 248 (2022).

13. Marin, E., Boschetto, F., and Pezzotti, G., "Biomaterials and biocompatibility: An historical overview", *Journal Of Biomedical Materials Research Part A*, 108 (8): 1617–1633 (2020).
14. Kulinets, I., "Biomaterials and their applications in medicine", Regulatory Affairs for Biomaterials and Medical Devices, *Elsevier*, 1–10 (2015).
15. Ghasemi-Mobarakeh, L., Kolahreez, D., Ramakrishna, S., and Williams, D., "Key terminology in biomaterials and biocompatibility", *Current Opinion In Biomedical Engineering*, 10: 45–50 (2019).
16. Park, J. and Lakes, R. S., "Biomaterials: An Introduction", *Springer Science & Business Media*, (2007).
17. Park, J. B. and Kim, Y. K., "Metallic biomaterials", Biomaterials, *CRC Press*, 1–1 (2007).
18. Bronzino, J. D. and Peterson, D. R., "Metallic biomaterials", Biomedical Engineering Fundamentals, *CRC Press*, 651–672 (2006).
19. Rahaman, M. N. and Brown, R. F., "Materials for Biomedical Engineering: Fundamentals and Applications", *John Wiley & Sons*, (2021).
20. Hasirci, V. and Hasirci, N., "Fundamentals of Biomaterials", *Springer New York*, New York, NY, (2018).
21. Wen, C., "Metallic Biomaterials Processing and Medical Device Manufacturing", *Woodhead Publishing*, (2020).
22. Santos, G., "The importance of metallic materials as biomaterials", *Adv Tissue Eng Regen Med Open Access*, 3 (1): 300–302 (2017).
23. Mihov, D. and Katerska, B., "Some biocompatible materials used in medical practice", *Trakia Journal Of Sciences*, 8 (2): 119–125 (2010).
24. Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., and Gogia, A. K., "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants–A review", *Progress In Materials Science*, 54 (3): 397–425 (2009).
25. Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X., and Li, Y., "New developments of Ti-based alloys for biomedical applications", *Materials*, 7 (3): 1709–1800 (2014).
26. Bagnò, A. and Di Bello, C., "Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials", *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 15 (9): 935–949 (2004).
27. Bauer, S., Schmuki, P., Von Der Mark, K., and Park, J., "Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces", *Progress In Materials Science*, 58 (3): 261–326 (2013).

28. Dale, G. R., Hamilton, J. W. J., Dunlop, P. S. M., Lemoine, P., and Byrne, J. A., "Electrochemical growth of titanium oxide nanotubes: the effect of surface roughness and applied potential", *Journal Of Nanoscience And Nanotechnology*, 9 (7): 4215–4219 (2009).
29. Song, Y., Xu, D. S., Yang, R., Li, D., Wu, W. T., and Guo, Z. X., "Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys", *Materials Science And Engineering: A*, 260 (1–2): 269–274 (1999).
30. "Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions", *Springer Berlin Heidelberg*, Berlin, Heidelberg, (2015).
31. Prasad, K., Bazaka, O., Chua, M., Rochford, M., Fedrick, L., Spoor, J., Symes, R., Tieppo, M., Collins, C., Cao, A., Markwell, D., Ostrikov, K. (Ken), and Bazaka, K., "Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities", *Materials*, 10 (8): 884 (2017).
32. Deshayes, S. and Kasko, A. M., "Polymeric biomaterials with engineered degradation", *Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51 (17): 3531–3566 (2013).
33. Teo, A. J. T., Mishra, A., Park, I., Kim, Y.-J., Park, W.-T., and Yoon, Y.-J., "Polymeric Biomaterials for Medical Implants and Devices", *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2 (4): 454–472 (2016).
34. Pina, S., Rebelo, R., Correlo, V. M., Oliveira, J. M., and Reis, R. L., "Bioceramics for Osteochondral Tissue Engineering and Regeneration", *Osteochondral Tissue Engineering*, *Springer International Publishing*, Cham, 53–75 (2018).
35. Chevalier, J. and Gremillard, L., "Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years", *Journal Of The European Ceramic Society*, 29 (7): 1245–1255 (2009).
36. Jazayeri, H. E., Rodriguez-Romero, M., Razavi, M., Tahriri, M., Ganjawalla, K., Rasoulboroujeni, M., Malekshoaraie, M. H., Khoshroo, K., and Tayebi, L., "The cross-disciplinary emergence of 3D printed bioceramic scaffolds in orthopedic bioengineering", *Ceramics International*, 44 (1): 1–9 (2018).
37. Hench, L. L., "Bioceramics: From Concept to Clinic", *Journal Of The American Ceramic Society*, 74 (7): 1487–1510 (1991).
38. Ulery, B. D., Nair, L. S., and Laurencin, C. T., "Biomedical applications of biodegradable polymers", *Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49 (12): 832–864 (2011).
39. Xu, W., Xu, C., Yi, J., and Dai, H., "The effect of different hydroxyapatite microparticles on the osteogenic differentiation of MC3T3-E1 preosteoblasts", *Journal Of Materials Chemistry B*, 6 (32): 5234–5242 (2018).

40. Li, Y., Tjandra, W., and Tam, K. C., "Synthesis and characterization of nanoporous hydroxyapatite using cationic surfactants as templates", **Materials Research Bulletin**, 43 (8–9): 2318–2326 (2008).
41. Jie, W. and Yubao, L., "Tissue engineering scaffold material of nano-apatite crystals and polyamide composite", **European Polymer Journal**, 40 (3): 509–515 (2004).
42. Murugan, R. and Ramakrishna, S., "Development of nanocomposites for bone grafting", **Composites Science And Technology**, 65 (15–16): 2385–2406 (2005).
43. Kalita, S. J., Bhardwaj, A., and Bhatt, H. A., "Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering", **Materials Science And Engineering: C**, 27 (3): 441–449 (2007).
44. Banerjee, A., Bandyopadhyay, A., and Bose, S., "Hydroxyapatite nanopowders: synthesis, densification and cell–materials interaction", **Materials Science And Engineering: C**, 27 (4): 729–735 (2007).
45. YERİÇER, N., "SIĞIR KEMİK ATIKLARINDAN GÖZENEKLİ HİDROKSİAPATİT İSKELENİN KEMİK İYİLEŞTİRME ETKİNLİĞİ", PhD Thesis, (2022).
46. Hasret, E., "Hidroksiapatit sentezi, karakterizasyonu ve adsorban özelliğinin incelenmesi", PhD Thesis, **Fen Bilimleri Enstitüsü**, (2010).
47. Carter, C. B. and Norton, M. G., "Ceramic Materials: Science and Engineering", **Springer New York**, New York, NY, (2013).
48. Evis, Z. and Nano-Hidroksiapatitler, Ç. İ. E., "Üretim Yöntemleri, İç Yapı, Mekanik ve Biyouyumluluk Özellikleri Yönlerinden İncelenmesi", **Int. J. Eng. Res. Dev**, 3: 55–61 (2011).
49. Vallet-Regí, M., "Ceramics for medical applications", **Journal Of The Chemical Society, Dalton Transactions**, (2): 97–108 (2001).
50. Beswick, A. and Blom, A. W., "Bone graft substitutes in hip revision surgery: a comprehensive overview", **Injury**, 42: S40–S46 (2011).
51. Afonso, A., Santos, J. D., Vasconcelos, M., Branco, R., and Cavalheiro, J., "Granules of osteopate and glass-reinforced hydroxyapatite implanted in rabbit tibiae", **Journal Of Materials Science: Materials In Medicine**, 7 (8): 507–510 (1996).
52. So, K., Fujibayashi, S., Neo, M., Anan, Y., Ogawa, T., Kokubo, T., and Nakamura, T., "Accelerated degradation and improved bone-bonding ability of hydroxyapatite ceramics by the addition of glass", **Biomaterials**, 27 (27): 4738–4744 (2006).
53. Jell, G. and Stevens, M. M., "Gene activation by bioactive glasses", **Journal Of Materials Science: Materials In Medicine**, 17 (11): 997–1002 (2006).

54. Xynos, I. D., Edgar, A. J., Buttery, L. D. K., Hench, L. L., and Polak, J. M., "Gene-expression profiling of human osteoblasts following treatment with the ionic products of Bioglass 45S5 dissolution", *Journal Of Biomedical Materials Research*, 55 (2): 151–157 (2001).
55. Hench, L. L., Splinter, R. J., Allen, W. C., and Greenlee, T. K., "Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials", *Journal Of Biomedical Materials Research*, 5 (6): 117–141 (1971).
56. Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., Rebelo, A. H., and Ferreira, J. M., "Development and in vitro characterization of sol-gel derived CaO–P₂O₅–SiO₂–ZnO bioglass", *Acta Biomaterialia*, 3 (2): 255–262 (2007).
57. Beckham, C. A., Greenlee, T. K., and Crebo, A. R., "Bone formation at a ceramic implant interface", *Calcified Tissue Research*, 8 (1): 165–171 (1971).
58. Hench, L. L., "Chronology of bioactive glass development and clinical applications", (2013).
59. Griss, P., Greenspan, D. C., Heimke, G., Krempien, B., Buchinger, R., Hench, L. L., and Jentschura, G., "Evaluation of a bioglass-coated Al₂O₃ total hip prosthesis in sheep", *Journal Of Biomedical Materials Research*, 10 (4): 511–518 (1976).
60. Wilson, J., Pigott, G. H., Schoen, F. J., and Hench, L. L., "Toxicology and biocompatibility of bioglasses", *Journal Of Biomedical Materials Research*, 15 (6): 805–817 (1981).
61. Stanley, H. R., Hench, L., Going, R., Bennett, C., Chellemi, S. J., King, C., Ingersoll, N., Ethridge, E., and Kreutziger, K., "The implantation of natural tooth form bioglasses in baboons: A preliminary report", *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology*, 42 (3): 339–356 (1976).
62. Hench, L. L. and West, J. K., "The sol-gel process", *Chemical Reviews*, 90 (1): 33–72 (1990).
63. Li, R., Clark, A. E., and Hench, L. L., "An investigation of bioactive glass powders by sol-gel processing", *Journal Of Applied Biomaterials*, 2 (4): 231–239 (1991).
64. Bairo, F., Hamzehlou, S., and Kargozar, S., "Bioactive glasses: where are we and where are we going?", *Journal Of Functional Biomaterials*, 9 (1): 25 (2018).
65. Wu, Z. Y., Hill, R. G., Yue, S., Nightingale, D., Lee, P. D., and Jones, J. R., "Melt-derived bioactive glass scaffolds produced by a gel-cast foaming technique", *Acta Biomaterialia*, 7 (4): 1807–1816 (2011).
66. Lakes, R. S., "Composite biomaterials", *Biomaterials*, **CRC Press**, 4–1 (2007).
67. Gültekin, N., "Preparation and Characterization of Hydroxyapatite and Polymer Composite Biomaterials", *Izmir Institute Of Technology (Turkey)*, (2002).

68. Chenglin, C., Jingchuan, Z., Zhongda, Y., and Shidong, W., "Hydroxyapatite–Ti functionally graded biomaterial fabricated by powder metallurgy", ***Materials Science And Engineering: A***, 271 (1–2): 95–100 (1999).
69. Ning, C. and Zhou, Y., "Correlations between the in vitro and in vivo bioactivity of the Ti/HA composites fabricated by a powder metallurgy method", ***Acta Biomaterialia***, 4 (6): 1944–1952 (2008).
70. Niespodziana, K., Jurczyk, K., Jakubowicz, J., and Jurczyk, M., "Fabrication and properties of titanium–hydroxyapatite nanocomposites", ***Materials Chemistry And Physics***, 123 (1): 160–165 (2010).
71. Arifin, A., Sulong, A. B., Muhamad, N., Syarif, J., and Ramli, M. I., "Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review", ***Materials & Design***, 55: 165–175 (2014).
72. Miranda, G., Araújo, A., Bartolomeu, F., Buciumeanu, M., Carvalho, O., Souza, J. C. M., Silva, F. S., and Henriques, B., "Design of Ti6Al4V-HA composites produced by hot pressing for biomedical applications", ***Materials & Design***, 108: 488–493 (2016).
73. Xiong, G., Nie, Y., Ji, D., Li, J., Li, C., Li, W., Zhu, Y., Luo, H., and Wan, Y., "Characterization of biomedical hydroxyapatite/magnesium composites prepared by powder metallurgy assisted with microwave sintering", ***Current Applied Physics***, 16 (8): 830–836 (2016).
74. Jurczyk, M. U., Jurczyk, K., Miklaszewski, A., and Jurczyk, M., "Nanostructured titanium-45S5 Bioglass scaffold composites for medical applications", ***Materials & Design***, 32 (10): 4882–4889 (2011).
75. Jurczyk, K., Kubicka, M. M., Ratajczak, M., Jurczyk, M. U., Niespodziana, K., Nowak, D. M., Gajecka, M., and Jurczyk, M., "Antibacterial activity of nanostructured Ti–45S5 bioglass–Ag composite against *Streptococcus mutans* and *Staphylococcus aureus*", ***Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China***, 26 (1): 118–125 (2016).
76. Jurczyk, K., Miklaszewski, A., Jurczyk, M. U., and Jurczyk, M., "Development of β type Ti23Mo-45S5 bioglass nanocomposites for dental applications", ***Materials***, 8 (12): 8032–8046 (2015).
77. Lopez, M. M., Fauré, J., Cabrera, M. E., and Garcia, M. C., "Structural characterization and electrochemical behavior of 45S5 bioglass coating on Ti6Al4V alloy for dental applications", ***Materials Science And Engineering: B***, 206: 30–38 (2016).
78. Melo-Fonseca, F., Lima, R., Costa, M. M., Bartolomeu, F., Alves, N., Miranda, A., Gasik, M., Silva, F. S., Silva, N. A., and Miranda, G., "45S5 BAG-Ti6Al4V structures: The influence of the design on some of the physical and chemical interactions that drive cellular response", ***Materials & Design***, 160: 95–105 (2018).

79. Azzouz, I., Khelifi, K., Faure, J., Dhiflaoui, H., Larbi, A. B. C., and Benhayoune, H., "Mechanical behavior and corrosion resistance of sol-gel derived 45S5 bioactive glass coating on Ti6Al4V synthesized by electrophoretic deposition", *Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials*, 134: 105352 (2022).
80. Wang, D. G., Chen, C. Z., Ma, Q. S., Jin, Q. P., and Li, H. C., "A study on in vitro and in vivo bioactivity of HA/45S5 composite films by pulsed laser deposition", *Applied Surface Science*, 270: 667–674 (2013).
81. Wang, D. G., Ming, X. C., Zhang, W. L., Li, H. J., Zhang, J. H., and Chen, C. Z., "Influence of annealing on the phase transformation of pulsed laser deposited HA/45S5 films", *Materials Letters*, 217: 316–319 (2018).
82. Dhinasekaran, D., Kaliaraj, G. S., Jagannathan, M., Rajendran, A. R., Prakasarao, A., Ganesan, S., and Subramanian, B., "Pulsed laser deposition of nanostructured bioactive glass and hydroxyapatite coatings: Microstructural and electrochemical characterization", *Materials Science And Engineering: C*, 130: 112459 (2021).
83. Angelo, P. C., Subramanian, R., and Ravisankar, B., "Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications", *PHI Learning Pvt. Ltd.*, (2022).
84. UZUN, F. G., "TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN 316L PASLANMAZ ÇELİĞE Ti VE Nb İLAVESİNİN SİNERJİK ETKİSİ", PhD Thesis, (2022).
85. Lenel, F. V. and Ansell, G. S., "The State of the Science and Art of Powder Metallurgy", *JOM*, 34 (2): 17–29 (1982).
86. Šalak, A., Selecká, M., and Danninger, H., "Machinability of Powder Metallurgy Steels", *Cambridge Int Science Publishing*, (2005).
87. Klar, E., "Powder metallurgy", (1998).
88. ÖZTÜRK, S. and İCİN, A. G. K., "Toz Metalurjisi Deneyi", *Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvar Föyü, Trabzon*, (2015).
89. YILMAZ, M., "TOZ METALURJİSİ YÖNTEMİYLE OLUŞTURULAN Fe-B ALAŞIMLARININ AŞINMA VE KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ", PhD Thesis, (2022).
90. "MSE PRO Ti-6Al-4V (TC4) Titanium Based Metal Powder for Additive Manufacturing (3D Printing)", <https://www.msесupplies.com/products/mse-pro-ti-6al-4v-tc4-titanium-based-metal-powder-for-additive-manufacturing-3d-printing> (2023).
91. "SCHOTT Vitryxx® Bioactive Glass Powder Product Variants", <https://www.schott.com/en-gb/products/bioactive-glass-powder-p1000271/product-variants> (2023).

92. Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M., and Gordo, E., "Feasibility study of the production of biomedical Ti–6Al–4V alloy by powder metallurgy", *Materials Science And Engineering: C*, 49: 400–407 (2015).
93. Singh, G., Sharma, N., Kumar, D., and Hegab, H., "Design, development and tribological characterization of Ti–6Al–4V/hydroxyapatite composite for bio-implant applications", *Materials Chemistry And Physics*, 243: 122662 (2020).
94. Dareh Baghi, A., Nafisi, S., Ebendorff-Heidepriem, H., and Ghomashchi, R., "Microstructural Development of Ti-6Al-4V Alloy via Powder Metallurgy and Laser Powder Bed Fusion", *Metals*, 12 (9): 1462 (2022).
95. Zhou, Y., Yang, F., Shao, Y., Lu, B., Lu, T., and Guo, Z., "Electrochemical Corrosion Behavior of Powder Metallurgy Ti6Al4V Alloy", *Journal Of Materials Engineering And Performance*, 30 (1): 556–564 (2021).
96. Buciumeanu, M., Araujo, A., Carvalho, O., Miranda, G., Souza, J. C. M., Silva, F. S., and Henriques, B., "Study of the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V – HA biocomposites", *Tribology International*, 107: 77–84 (2017).
97. Krishnamohan, S. and Ramanathan, S., "Synthesis and Characterization of Ti6Al4V Alloy by Powder Metallurgy", *International Journal Of Engineering Research*, 2 (11): (2013).
98. "Microstructural Analysis of Sintered Pure-Titanium and Titanium/Hydroxyapatite (HA) Surgical Implant Materials under Different Temperatures and HA Doped Conditions Produced by Powder Metallurgy - IOPscience", <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab7c88/meta> (2023).
99. "Brinell Hardness Test", <https://www.gordonengland.co.uk/hardness/brinell.htm> (2023).
100. Tanriverdi, A. N., "COMPARISON OF THE EFFECTS OF GRAPHENE AND GRAPHITE ADDITION ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF IRON MATRIX METALS VIA POWDER METALLURGY", Thesis, (2021).
101. Voorde, M. V. de, "Nanoscience and Nanotechnology: Advances and Developments in Nano-Sized Materials", *Walter De Gruyter GmbH & Co KG*, 376 (2018).
102. "Microbially Induced Corrosion: An Updated Overview - ScienceDirect", <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0964830501000816> (2023).

ÖZGEÇMİŞ

Gül KARAALİOĞLU ilköğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2015 yılında Aziz Bayraktar Anadolu İmam Hatip Lisesi'nden mezun oldu ve aynı yıl Karabük Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenime başladı. 2020 yılında 3.16 ortalama ile lisans derecesinden mezun oldu. 2020 yılında Arılar Sağlık ve Medikal Hizmetleri Ltd Şti firmasında 2021 yılının eylül ayına kadar çalıştı. 2021 yılında Karabük Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Bölümü'nde lisansüstü eğitim programına kaydoldu.