

*Araştırma Makalesi - Research Article*

# Toz Metalurjisi ile Üretilen Gözenekli TiZr Alaşımının Mekanik Özellikleri ve Biyouyumluluğu Üzerine Sinterleme Sıcaklığının Etkileri

## Effects of Sintering Temperature on Mechanical Properties and Biocompatibility of Porous TiZr Alloy Produced by Powder Metallurgy

Mehmet Kaya<sup>1</sup>, Ömer Çakmak<sup>2\*</sup>, Abdurrahman Akkuş<sup>3</sup>, Ebru Elibol Annaç<sup>4</sup>, Mustafa Köm<sup>5</sup>

*Geliş / Received: 08/09/2021*

*Revize / Revised: 23/01/2022*

*Kabul / Accepted: 15/03/2022*

**ÖZ**

Dünya nüfusunun ortalama yaşam süresi arttıkça implant biyomalzemelerine olan ihtiyaç da artmaktadır. Bu nedenle, bu alandaki araştırmalar son yıllarda artış göstermiştir. Özellikle, gözenekli metaller, ayarlanabilir mekanik ve fiziksel özellikleri ve gözenekli yapısından dolayı implant kemik etkileşimini arttırmadan dolayı daha kullanışlıdır. Bir yenilik olarak, bu çalışmada, sinterleme sıcaklığının Ti-20Zr alaşımlarının mikroyapısı, mekanik ve biyouyumluluk özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Numunelerin mikroyapılarında meydana gelen değişimler ve faz analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile araştırılmıştır. Basma testi kullanılarak numunelerin mekanik özellikleri ve Sprague Dawley dişi ratlar kullanılarak in vivo biyouyumluluk özellikleri incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, sinterleme sıcaklığı mikroyapı, mekanik özellikler ve biyouyumluluk üzerinde önemli bir rol oynamıştır. Ayrıca implantasyon bölgesinde herhangi bir toksik veya alerjik reaksiyon görülmemiştir. Bu sonuçlar Ti-20Zr alaşımlarının sert doku için umut verici bir implant olduğunu ortaya çıkarmıştır.

**Anahtar Kelimeler-** *TiZr Alaşımları, Gözenekli Biyomalzemeler, Mikroyapı, Biyouyumluluk*

### ABSTRACT

As the average life expectancy of the world population increases, the need for implant biomaterials increases. Therefore, research in this area has increased in recent years. In particular, porous metals are more useful due to their controllable mechanical and physical properties and improved implant-bone interaction due to their porous structure. As an innovation, in this study, the effects of sintering temperature on the microstructure, mechanical and biocompatibility properties of Ti-20Zr alloys were investigated. Changes in the microstructure of the samples and phase analysis were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The

<sup>1</sup>İletişim: [mehmetkaya75@hotmail.com](mailto:mehmetkaya75@hotmail.com) (<https://orcid.org/0000-0001-9710-2254>)

*Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye*

<sup>2\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [omercakmak@postech.ac.kr](mailto:omercakmak@postech.ac.kr) (<https://orcid.org/0000-0001-5983-6783>)

*İleri Nükleer Enerji Mühendisliği Bölümü, Pohang Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Pohang, Güney Kore*

<sup>3</sup>İletişim: [a.akkus02@gmail.com](mailto:a.akkus02@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0000-0000-0000>)

*Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Adıyaman Üniversitesi, Adıyaman, Türkiye*

<sup>4</sup>İletişim: [ebruelibol55@gmail.com](mailto:ebruelibol55@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0001-9726-5846>)

*Histoloji Bölümü, Adıyaman Üniversitesi Tıp Fakültesi, Adıyaman, Türkiye*

<sup>5</sup>İletişim: [mkom@firat.edu.tr](mailto:mkom@firat.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0001-5026-9559>)

*Veterinerlik Bölümü, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye*

mechanical properties of the samples were investigated by using the compression test and the in vivo biocompatibility properties were investigated by using Sprague Dawley female rats. According to the experimental results, the sintering temperature played an important role in the microstructure, mechanical properties, and biocompatibility. In addition, no toxic or allergic reactions were observed at the implantation site. These results revealed that Ti-20Zr alloys are promising implants for hard tissue.

**Keywords- TiZr Alloys, Porous Biomaterials, Microstructure, Biocompatibility**

## I. GİRİŞ

Biyomalzeme üretiminde birçok malzeme kullanılabilir. Metaller, yüksek mekanik mukavemeti kırılma tokluğu ile birleştirdikleri için seramik ve polimerik malzemelere kıyasla yük taşıma uygulamaları için daha uygundur [1]. En çok kullanılan metalik biyomalzeme türlerinden biri olan Titanyum (Ti) ve alaşımları yüksek korozyon direncine, üstün biyouyumluluğa ve düşük yoğunluğa sahiptir [2]. Periyodik cetvelde Titanyum ve Zirkonyum metalleri aynı gruba aittir. Bu metaller, oda sıcaklığında altıgen sıkı paketlenmiş (hcp) yapıya ve tüm bileşim aralığında tam çözünürlüğe sahiptir. Bu nedenle, Zirkonyumun (Zr) yüksek erime noktası, yüksek korozyon direnci, iyi mekanik özellikler ve mükemmel biyouyumluluk gibi bazı özellikleri Ti'ye benzerdir [3-5]. Ayrıca, implante edildiklerinde Zr, Ti ve alaşımlarının inertliği onları cerrahi aletler, kemik ve diş implantları gibi biyomedikal uygulamalar için uygun aday malzemeler yapar [6-9]. Malzeme tasarımına odaklanan birkaç çalışma, Zr implantlarındaki kemik-implant malzeme uyumunun Ti implantlara kıyasla daha yüksek olduğunu göstermiştir [10,11]. Bununla birlikte, titanyum ve toksik olmayan elementlere dayalı uzun ömürlü implantların kullanımı hala ciddi sorunlardan birini barındırmaktadır. Doğal kemik ile implant arasındaki mekanik özellik uyumsuzluğunun doku hasarına ve implantın erken başarısızlığına neden olduğu bildirilmiştir [12].

Toz metalurjisi (TM) yöntemi kullanılarak Ti-esaslı alaşımların üretilmesi titanyumun yüksek üretim maliyetini çeşitli yönlerden önemli ölçüde azaltabilmektedir. Ayrıca, TM'nin net şekle yakın yönü, son işleme ihtiyacını en aza indirir veya ortadan kaldırmaktadır. Alaşımların yapısında oluşan gözeneklerin alaşımın elastik modülünü azaltması ve doku hücrelerinin gözeneklere yerleşmesini sağlayarak implant ile doku arasında iyi bir bağ oluşturması sebebiyle son zamanlarda gözenekli yapıya sahip Ti alaşımlarının TM yöntemi ile üretilmesi çekici bir hal almıştır. Ti-esaslı alaşımlar, metal enjeksiyonlu kalıplama, mikrodalga sinterleme (MWS), kıvılcım-plazma sinterleme ve geleneksel sinterleme gibi çeşitli TM yöntemleriyle üretilmektedir. Geleneksel sinterleme tekniği, gelişmiş difüzyon süreci, kontrol edilebilir mekanik ve fiziksel özellikleri ve düşük işleme maliyeti nedeniyle malzeme üretiminde tercih edilmektedir. Bu teknik yüksek sıcaklıklarda kontaminasyon potansiyelini de azaltmaktadır [13-16]. Bu sebeplerden dolayı bu çalışmada TM yöntemlerinden geleneksel sinterleme tercih edilmiştir. Gözenekli Ti-20Zr (at. % olarak %20 Zr içeren TiZr alaşımı) alaşımları, yük taşıma koşulları altında gelişmiş ortopedik implantlar için çekici bir alternatif olabilir. Bu motivasyonla, bu çalışmada sinterleme sıcaklığının mikroyapı, mekanik ve biyouyumluluk özelliklerine etkisini araştırmak için toz metalurjisi yöntemiyle farklı porozite oranlarına sahip Ti-20Zr alaşımları üretilmiştir.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

### A. TiZr Alaşımlarının Üretimi

Ti-20Zr (% at.) alaşımı toz metalurjisi yöntemlerinden geleneksel sinterleme ile hazırlandı. Üretimde yüksek saflıkta Titanyum (Ti) (safılık: %99,5 ve toz boyutu; 44 µm) ve Zirkonyum (Zr) (safılık: %99,9 ve toz boyutu; 44 µm) ham metal tozları kullanılmıştır. İlk olarak, tozlar tartıldı ve ardından dönen bir kapta 24 dev/dk ve 12 saat karıştırıldı. Gözenekli bir yapıya sahip numuneleri imal etmek için, karıştırılmış Ti-20Zr (% at.) alaşım tozuna ağırlıkça %30 amonyum bikarbonat (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) ilave edildi. Karışım, 300 MPa altında 10 mm çapında ve yaklaşık 15 mm uzunluğunda silindirik şeklindeki kalıp yardımıyla preslendi. Daha sonra numuneler için iki aşamalı sinterleme yapıldı. Birinci aşamada, briketlenmiş numuneler (figure 1(a)), amonyum bikarbonat yakılarak çok gözenekli bir yapı oluşturmak için 180 °C'de 2 saat bekletilmiştir. İkinci aşamada numuneler (figure 1(b)) argon atmosferinde 1200 °C ve 1400 °C'de 5 °C/dk ile ısıtılmış ve 2 saat tutulmuştur. Sinterlenmiş numunelerin gözenekliliğini hesaplamak için denklem 1 ve 2'de belirtilen formüller kullanıldı [17].

$$\rho_o = \frac{m_{Ti} + m_{Nb} + m_{Sn}}{V_{Ti} + V_{Nb} + V_{Sn}} \text{ and } \rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \left(1 - \left(1 - \frac{\rho}{\rho_o}\right)\right) * 100 \quad (2)$$

$m$  = kütle (gr)

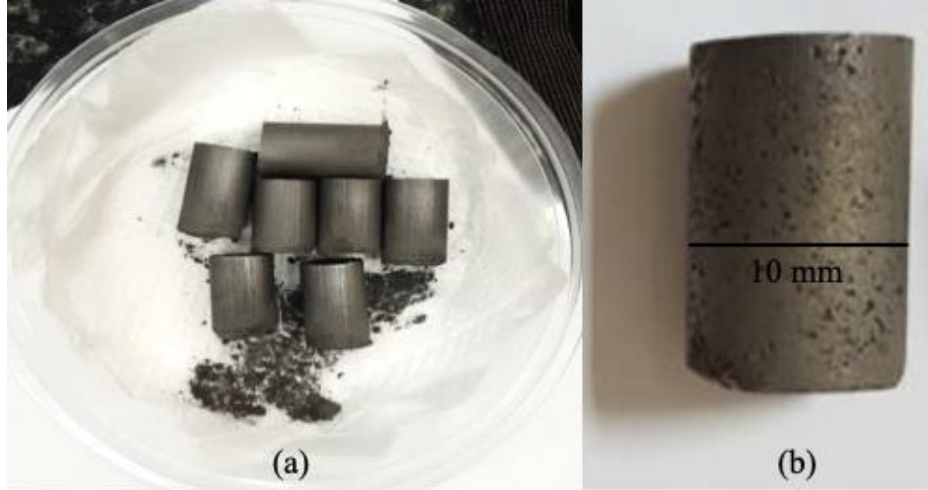
$v$  = hacim ( $\text{cm}^3$ )

$\rho$  = yoğunluk ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )

$\varepsilon$  = gözenek miktarı (%)

$\rho$  = ölçülen yoğunluk ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )

$\rho_0$  = teorik yoğunluk ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )



Şekil 1. Ti20Zr alaşımına ait briketlenmiş ham numuneler (a) ve 1200 °C sinterlenmiş çok gözenekli numune örneği (b).

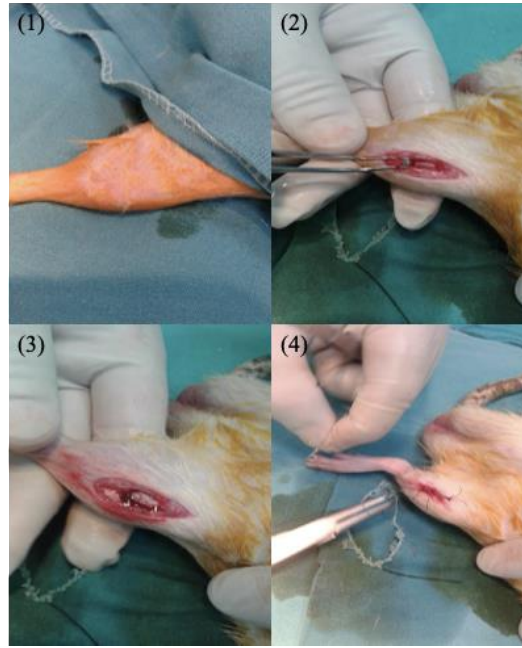
### B. Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerin Araştırılması

Mikroyapısal özellikler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Röntec EDO-donanımlı Evo-40Vp) kullanılarak analiz edildi. SEM analizi için numuneler, yaklaşık 6 saniye boyunca Kroll solüsyonu (3 mL HF, 6 mL HNO<sub>3</sub> ve 91 mL H<sub>2</sub>O) kullanılarak dağlama işlemi yapıldı. Numunelerin faz analizleri, X-ışını kırınım yöntemi (XRD) (Rigaku Rad-B D-Max 2000) ile Cu-K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak ve 30°'den 80°'ye 6° dak<sup>-1</sup>'lik bir adım hızıyla tarama yapıldı. Basma testi için 10 mm çapında ve yaklaşık 15 mm uzunluğunda numuneler kullanıldı (Şekil 1 (b)). Basma deney numuneleri EN 24506 standardına göre hazırlandı. Bu testler, Instron test makinesi ile oda sıcaklığında 0,1 mm/dk sabit hızda gerçekleştirildi.

### C. Hayvan Deneyleri

Üretilen Ti-20Zr örneklerinin biyoyumluluk özelliklerinin incelenmesi için etik kurul raporu (2016/90) hazırlanmış ve Fırat Üniversitesi Deney Hayvanları Araştırma Merkezi'nden hayvan deneyleri için etik kurul onayı (Toplantı Tarihi: 24/04/2017, Toplantı Sayısı 2017/18, Karar No: 103, Protokol No: 2016/90) alınmıştır. Biyoyumluluk testleri için 6 aylık ve yaklaşık 300 gr ağırlığında on iki Sprague Dawley dişi rat kullanıldı. Deney hayvanlarının sol arka bacaklarının kemik dokusuna yaklaşık 2x1 mm boyutlarında ve 30 mg ağırlığında silindirik şekilli gözenekli Ti-20 Zr numuneleri yerleştirildi. Bu çalışmada biyoyumluluk testleri için köpek, tavşan ve keçi gibi diğer deney hayvanları yerine sıçanlar tercih edildi. Bunun nedeni, sıçanlar üzerinde yapılan deneysel çalışmaların daha az zaman alması ve daha az implant malzemesi kullanımı gerektirmesidir [17].

Anestezi işlemi için 1.5 ml/10 kg dozda Rompun (Bayer, Xylazine hydrochloride 23,32 mg/ml) ve yaklaşık 5 dakika sonra 1.5 ml/10 kg intramüsküler Ketal (Park-Davis Ketamine hydrochloride 50 mg/ml) ilaçları ameliyattan önce hayvanlara enjekte edildi. İmplantasyon için sol arka bacağın kaval kemiği seçildi ve ardından deri ve deri altı dokusu kesildi. Daha sonra periost yaklaşık 2 cm uzunluğunda açıldı ve kemik korteksi 2.7 mm Steinman iğnesi ile delindi. Delme işlemi sırasında bacağına zarar vermemek için serum kemiğe sıkıldı. İmplantasyon öncesi implantlar serum, aseton ve alkol ile temizlendi. İmplantasyon sonrası cerrahi fayda, kaslar ve cilt altı bağ dokusu 2/0 kromik katgüt ile kapatıldı ve son olarak 1 numaralı ipek ip ile cilt dikildi. İmplantasyon sürecinin aşamaları Şekil 2'de gösterilmiştir. İmplantasyon işleminin ardından hayvanlara 3 gün boyunca 20 mg/kg sefazolin sodyum (sefamezin 500 mg; Eczacıbaşı) antibiyotik ve 3 mg/kg ketoprofen (profenid 100 mg; Eczacıbaşı) analjezi profilaksisi enjekte edildi. Bacaklarına implant yerleştirilen hayvanlar ağrı kesici ve antibiyotik ilaçları kullanılarak 45 gün boyunca kontrol altında tutuldu. 45 günlük sürenin ardından hayvanlara ötenazi uygulandı ve implantların yerleştirildiği alanlar cerrahi işlemle dikkatlice çıkarıldı. Greftin uygulandığı bölgeyi içine alacak şekilde tibiadan kemik parçası çıkarıldı ve koruma için bir formaldehit solüsyonuna (%10) yerleştirildi.



Şekil 2. İmplant materyalinin rat bacağına uygulanma aşamaları.

#### D. Histopatolojik Analiz

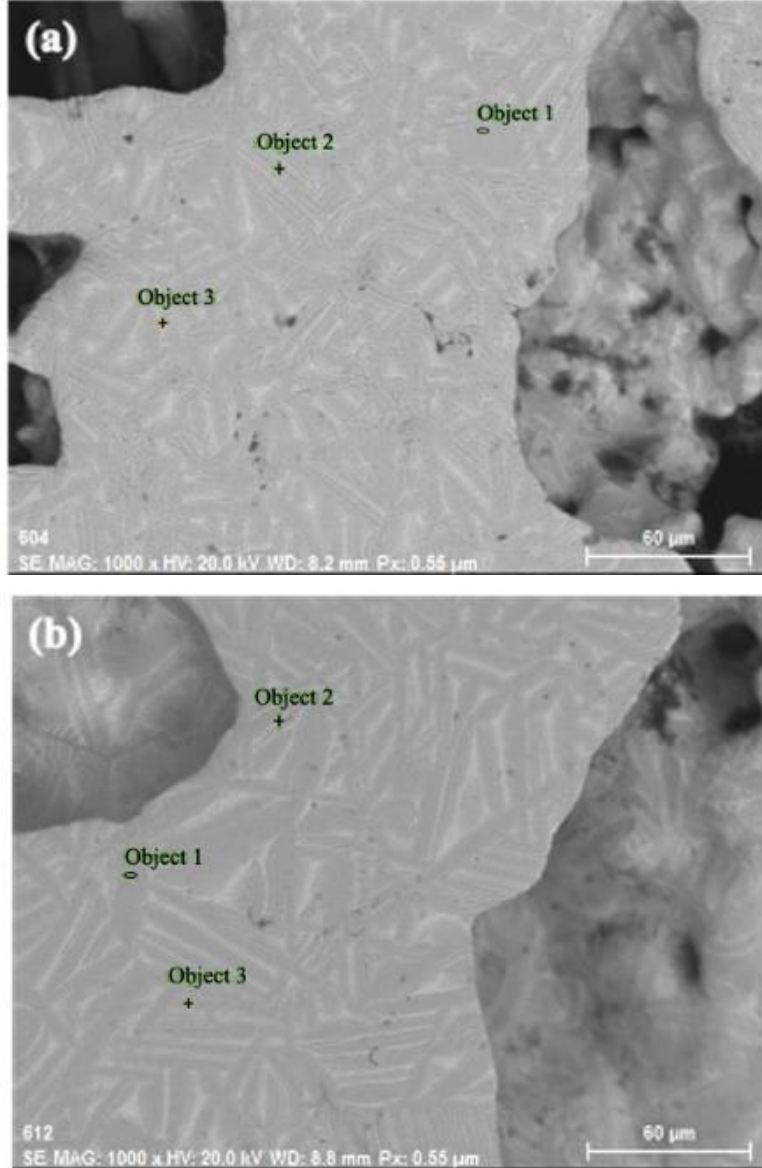
İmplant uygulanan kemik dokudan alınan numunelere ait histopatolojik incelemeler Adıyaman Üniversitesi Tıp Fakültesi Histoloji ve Embriyoloji A.D. laboratuvarında yapıldı. Sakrifiye edilen ratlardan alınan kemik örnekleri diseke edildikten sonra kimyasal tespit için %10'luk nötral formaldehitte 3 gün bekletildi. Dekalsifikasyon işlemi için %20'lik formik asit ve hidroklorik asit karışımından oluşan solüsyona alındı. Her 2 günde bir solüsyon yenilenirken, her gün dekalsifikasyon işleminin tamamlanıp tamamlandığı bir toplu iğne batırılarak kontrol edildi. Dekalsifiye olan kemik dokular, 12 saatlik yıkama periyodunun ardından dehidratasyon ve saydamlaştırma işlemleri yapılarak parafin bloklara gömüldü. Parafin bloklardan 5 µm kalınlığında alınan kesitler Hematoksilen-Eosin ve Masson-Goldner Trichrome boyaları ile boyandı. İncelemeye hazır hale gelen kesitler kamera ataçmanlı ışık mikroskobu (Carl Zeiss marka Axiocam ERc5) altında incelenerek ilgili gruplara ait farklı büyüklükte fotoğraflar çekildi. Daha sonra fotoğraflar üzerinde histopatolojik inceleme yapıldı. Bu değerlendirmede dokudaki perifer alanlarda yeni kemik doku yapımı, damarlanma oranında artış ya da azalma, kollajen lifler ve fibroblast hücrelerinin yoğun olarak bulunduğu bağ doku alanları ile kemik gövdeleri çevresindeki osteoblastik hücre aktivitesi değerlendirildi [18,19].

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı sinterleme sıcaklıkları ile üretilen Ti-20Zr alaşımlarının mikromorfolojisi Şekil 3(a) ve (b)'de gösterildiği gibi SEM kullanılarak incelenmiştir. Yapının gözenekliliği ((a) %40,40 ve (b) %37,86)ve homojenliği üzerinde sinterleme sıcaklığının önemli bir rol oynadığı açıkça görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça, daha mojen bir yapı oluşmuştur. Bunun sebebi, gözenek oranının azalmasıyla difüzyonun daha kolay gerçekleşmesidir. Görsellere detaylı bakıldığında martensitik fazın mikroyapısına benzer şekilde gri lamel(Şekil 3(a) Object 2)ve beyaz iğnemsiz fazların(Şekil 3(b) Object 2) varlığı görülmektedir. Li ve ark., [20] tarafından yayınlanan "Shapememorybehavior in Ti-Zralloys" isimli çalışmada TEM (Transmission Electron Microscopy) cihazı kullanılarak daha yüksek büyütmelerde benzer martensitik yapının daha net görüntüleri elde edilmiştir. Ayrıca sinterleme sıcaklığı arttıkça lamel ve iğnemsiz yapının arttığı ve incelendiği görülmektedir. Benzer sonuçlar Wang ve ark., [21] tarafından Ti-xZr (x=5, 15, 25, 35, 45 wt%) oranlarında toz metalurjisi yöntemiyle üretilen 1200 °C-2h numuneleri için de belirtilmiştir.

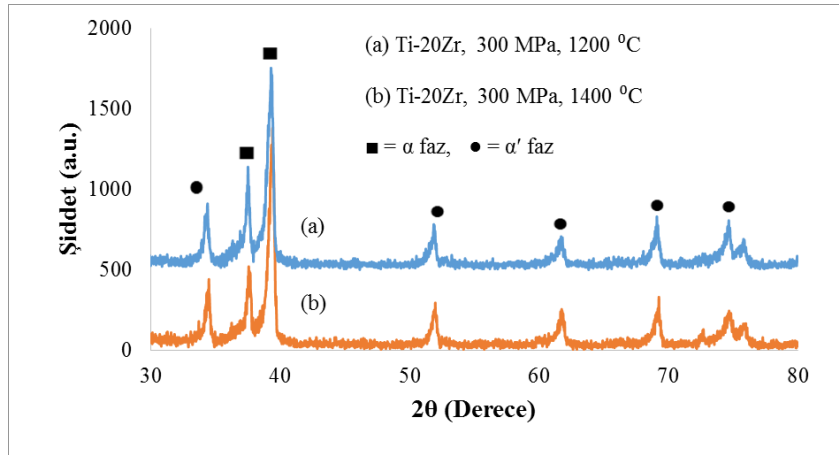
EDX sonucuna göre gri lamel bölgelerinin Ti bakımından zengin olduğu ve ayrıca beyaz iğnemsiz bölgelerde Zr oranının gri lamelli bölgelere göre daha yüksek olduğu görüldü. Bölgeler arasındaki farklı Ti ve Zr oranlarındaki farklılığın ana nedeni, sinterleme sıcaklığının (1200 °C ve 1400 °C), Zr'nin (1852 °C) erime noktasının çok altında olması ve dolayısıyla yetersiz difüzyona yol açmasıdır. 1200 °C sinterleme sıcaklığına sahip numunenin (Şekil 2a) mikroyapılarında, object 1 (gri lamel) ve object 3'ün (beyaz iğne benzeri) atomik bileşimleri

Ti- 18.36Zr (% at.) ve Ti- 26.39Zr (% at.)'dir. Öte yandan, 1400 °C sinterlenmiş numuneler için bu oranlar (Şekil 2b) Ti- 13.38Zr (% at.) ve Ti- 18.57Zr (% at.)'dir. Ek olarak, nesne 3, hem şekil 1 hem de şekil 2 için benzer değerlere sahiptir. Sonuçlar, mikro yapıların esas olarak iki tip faz sergilediğini göstermektedir. Gri lamel bölgesi  $\alpha$ -fazlarına aitken, iğne benzeri yapılar  $\alpha'$ -fazlarıdır.



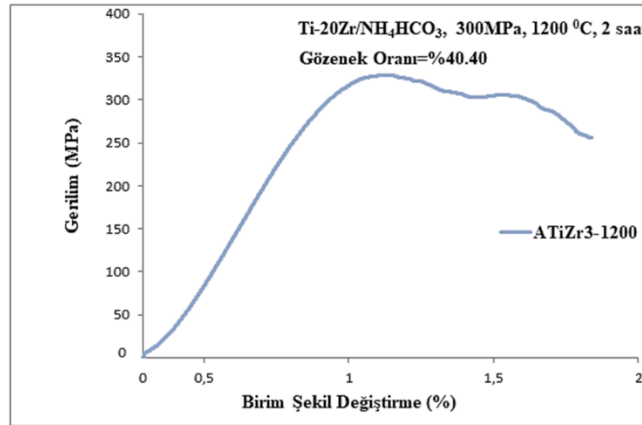
Şekil 3. 2 saat sinterlenmiş Ti-20Zr'nin SEM mikrografları, 1200 °C (a), 1400 °C (b).

Şekil 4, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ikili Ti-20Zr alaşımlarının XRD faz analiz modellerini göstermektedir. XRD desenlerinden baskın hcp  $\alpha$ -fazının yanı sıra hcp  $\alpha'$ -fazının da bulunduğu görülmektedir. Wang ve ark., [21], toz metalurjisi yöntemiyle üretilen Ti-xZr (x=5, 15, 25, 35, 45 wt) numunelerinde benzer XRD modellerinin varlığını bildirmiştir. Ek olarak, sinterleme sıcaklığının artmasıyla pik yoğunluk oranı artmaktadır. Bu gözlem, yapının kristalleşme özelliğinin artan sıcaklıkla arttığını göstermektedir. Ayrıca bu sonuç SEM mikrograflarından da anlaşılmaktadır.

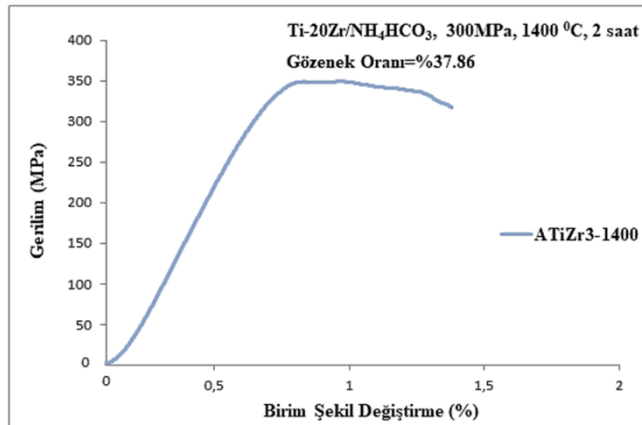


Şekil 4. 2 saat sinterlenen Ti-20Zr numunelerinin X-ışını kırınım desenleri, 1200 °C (a), 1400 °C (b)

Şekil 5 (a) ve (b), sinterleme sıcaklığına göre alaşımların gerilim-birim şekil değiştirme eğrilerini göstermektedir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla hem dayanımın hem de elastik modülün belirgin bir şekilde artmasına rağmen, birim şekil değişiminin azaldığı görülmektedir. Bu olayın en önemli nedeni, sinterleme sıcaklığının artmasıyla yapıdaki gözenek oranının azalmasıdır [22]. Numunelerdeki gözeneklilik oranı, artan sinterleme sıcaklığı ile %40,40'tan %37,86'ya düşmüştür. 1200 °C'de 2 saat ve 1400 °C'de 2 saat sinterlenen numunelerin basma dayanımı ve birim şekil değiştirme değerleri sırasıyla %1,8'de 326 MPa ve %1,4'te 347 MPa'dır. Ayrıca, bu numunelerin elastisite modülleri sırasıyla 53.1 GPa ve 60.3 GPa'dır.



(a)

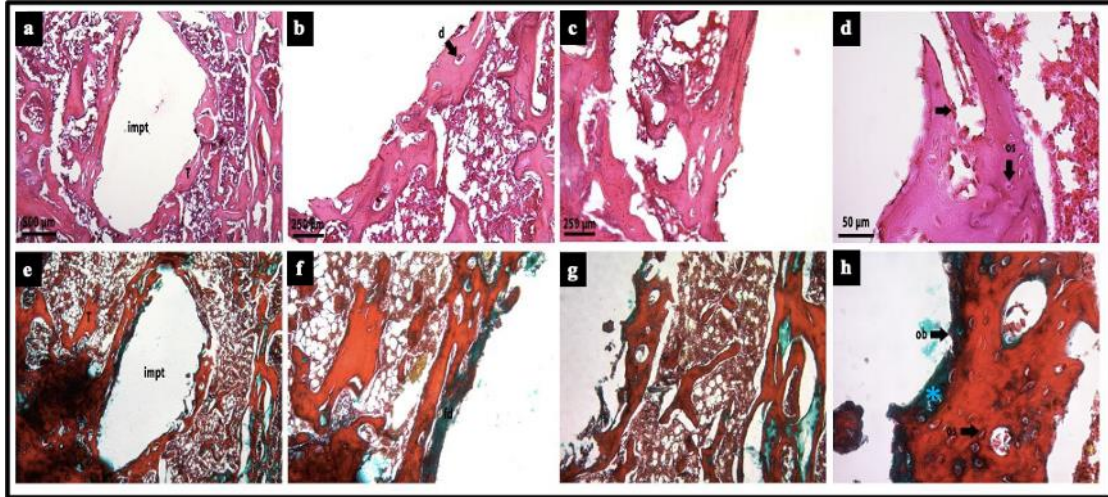


(b)

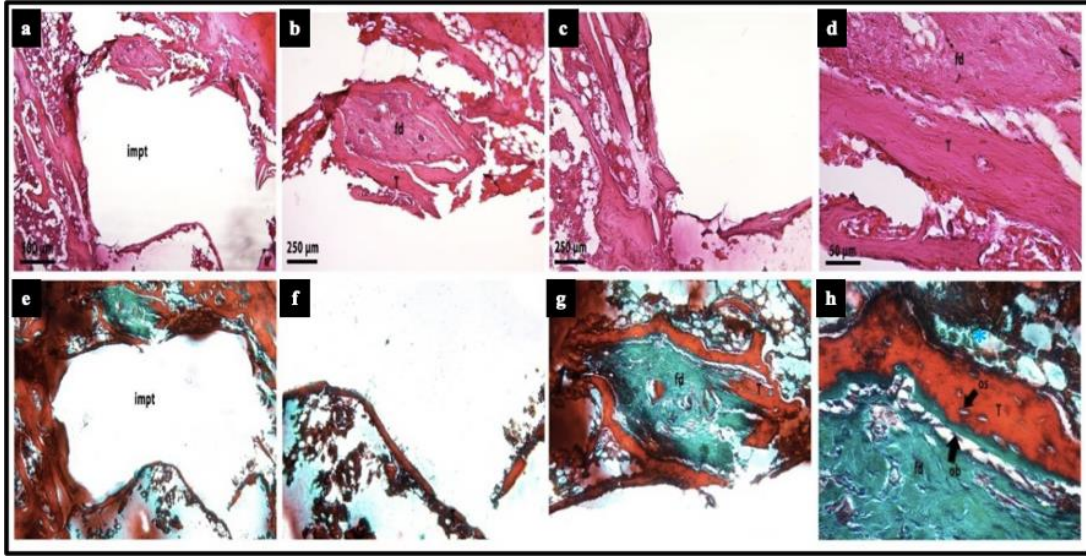
Şekil 5. 2 saat sinterlenen Ti-20Zr numunelerinin gerilme-birim şekil değiştirme eğrileri, 200 °C (a), 1400 °C (b)

Şekil 6 ve 7, sırasıyla 1200 °C-2h ve 1400 °C-2h sinterlenmiş Ti-20Zr alaşımlarının in vivo değerlendirme sonuçlarını göstermektedir. In vivo deneyler, her iki numune için de implantasyon bölgesinde inflamatuvar reaksiyon ve yabancı cisim reaksiyonunun meydana gelmediğini ortaya koydu. Ayrıca implant çevresinde yeni kemik dokusunun oluştuğu ve damarlanmanın arttığı gözlemlendi. Kortikal kemik yıkımına dair bir kanıt yoktu, kemik doku hücreleri ve osteositler normal görünümdeydi. Ayrıca her iki örnekte de osteoblastik aktivitenin devam ettiği ve kemik trabekülleri çevresinde yeni kemik oluşumu için matris sentezlediği gözlemlendi. Thoma ve ark., [23] ve Sista ve ark., [2] sırasıyla Ti-15Zr (% kütle) ve Ti-50Zr (% ağırlık) alaşımlarının benzer biyouyumluluk özelliklerini in vivo ve in vitro olarak bildirmişlerdir.

1200 °C-2h ve 1400 °C-2h sinterlenmiş Ti-20Zr implant numunelerinin biyouyumluluk sonuçları arasında fark vardır. Bu farklılığın ana nedeni, 1200 °C-2h sinterlenmiş implant numunelerinin daha yüksek gözenekliliğe sahip olmasıdır. Yüksek gözenek oranı oksijen ve besinlerin taşınmasını kolaylaştırdığından hücre çoğalmasına neden olur. Bu nedenle 1200 °C-2h sinterlenmiş implant örneklerinin kullanıldığı grupta gözenek oranının daha yüksek olması sebebiyle, yeni kemik oluşumu, fibröz bağ dokusu oluşumu ve damarlanmanın daha yüksek olduğu gözlemlendi. Shibata ve Okuno [24] gözenekli titanyum implantların in vivo olarak yetişkin erkek beyaz tavşanlar kullanılarak araştırıldığını ve implant malzemelerindeki gözenek boyutu arttıkça kemik büyümesinin hızlandığını bildirmişlerdir. Mour ve ark., [25], in vivo ve in vitro deneyler de dahil olmak üzere implant malzemeleri için gözenek oranı ve boyutunun önemini ayrıntılı olarak bildirdi. Bu çalışmaları da destekler nitelikli olarak gözenekli Ti-20Zr alaşımlarının iyi biyoaktivite, mükemmel biyouyumluluk ve korozyon direnci ile biyomedikal uygulamalarda implant olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



**Şekil 6.** 1200 °C'de 2 saat sinterlenmiş Ti-20Zr numunelerinin implantasyonundan sonraki histolojik görüntü. (a)–(d): Hematoksilen ve Eozin boyaması; (e)–(h): Trikom boyamanın Masson-Goldner görüntüleri (a, e x4; b, f x10; c, d, g ve h x40 büyütme). impt: İmplant bölgesi, T: kemik trabekülleri, K: kemik iliği, d: vasküler, os: osteosit, ob: osteoblast, \*: yeni kemik oluşumu.



**Şekil 7.** 1400 °C'de 2 saat sinterlenmiş Ti-20Zr numunelerinin implantasyonundan sonraki histolojik görüntü. (a)–(d): Hematoksilen ve Eozin boyaması; (e)–(f): Trikrom boyamanın Masson-Goldner görüntüleri (a, e x4; b, f x10; c, d, g ve h x40 büyütme). impt: İmplant bölgesi, T: kemik trabekülleri, K: kemik iliği, d: vasküler, os: osteosit, ob: osteoblast, \*: yeni kemik oluşumu.

#### IV. SONUÇLAR

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen Ti-20Zr alaşımları, cerrahi koşullarda implant malzemesi olarak kullanılmak üzere toz metalurjisi yöntemiyle başarıyla üretilmiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça porozite oranının azaldığı ve yapının daha homojen olduğu gözlemlenmiştir. Yapının  $\alpha$  ve  $\alpha'$  olmak üzere iki fazdan oluştuğu belirlenmiştir. Ek olarak, sinterleme sıcaklığının artmasıyla yapıdaki gözenek oranı azaldığı için basma dayanımı artarken birim şekil değişimi azalmıştır. In vivo deneylerin sonuçlarına göre 1200 °C'de sinterlenen implant numunelerinin, fibröz bağ dokusu oluşumu, yeni kemik oluşumu ve damarlanma açısından 1400 °C'de sinterlenen numunelere göre daha iyi olduğu belirlendi. Bu değerlendirmeler sonucunda düşük sinterleme sıcaklığında elde edilen yüksek gözenek oranının biyouyumluluğa daha olumlu etki ettiği gözlemlendi.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından Yüksek Lisans tezi için desteklenmiştir (Proje No: MÜFYL/2016-0005).

#### KAYNAKLAR

- [1] Verma, R. P. (2020). Titanium based biomaterial for bone implants: A mini review. *Material Today: Proceeding*, 26, 3148–3151.
- [2] Sista, S., Wen, C., Hodgson, P. D. & Pande, G. (2011). The influence of surface energy of titanium-zirconium alloy on osteoblast cell functions in vitro. *Journal of Biomedical Materials Research A*, 97, 27–36.
- [3] Wen, C. E., Yamada, Y., & Hodgson P.D., (2006). Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 26, 1439 – 1444.
- [4] Dercz, I. M. G. & Barczyk, J. (2020). Titanium/Zirconium functionally graded materials with porosity gradients for potential biomedical applications. *Materials Science and Technology*, 36, 972-977.
- [5] Correa, D.R.N., Rocha, L.A., Donato, T.A.G., Sousa, K.S.J., Grandini, C.R., Afonso, H. Doi, C.R.M., Tsutsumi, Y. & Hanawa, T. (2020). On the mechanical biocompatibility of Ti-15Zr-based alloys for potential use as load-bearing implants. *Journal Materials Research and Technology*, 9, 1241–1250.
- [6] Mareci, D., Sutiman, D., Chelariu, R., Leon, F. & Curteanu, S. (2013). Evaluation of the corrosion resistance of new ZrTi alloys by experiment and simulation with an adaptive instance-based regression model. *Corrosion Science*, 73, 106–122.



- [7] Bolat, G., Izquierdo, J., Mareci, D., Sutimana, D. & Souto, R. M. (2013). Electrochemical characterization of ZrTi alloys for biomedical applications. Part 2: The effect of thermal oxidation. *Electrochimica Acta*, 106, 432–439.
- [8] Saulacic, N., Bosshardt, D.D., Bornstein, M.M., Berner S. & Buser, D. (2012). Bone Apposition to A Titanium-Zirconium Alloy Implant, As Compared to Two Other Titanium-Containing Implants. *European Cells & Materials*, 23, 273-288.
- [9] Grandin, H. M., Berner, S. & Dard, M. (2012). A Review of Titanium Zirconium (TiZr) Alloys for Use in Endosseous Dental Implants. *Materials*, 5, 1348-1360.
- [10] Saldaña, L., Méndez-Vilas, A., & Jiang, L. (2007). In vitro biocompatibility of an ultrafine grained zirconium. *Biomaterials*, 28, 4343–4354.
- [11] Kulakov, O. B., Doktorov, A. A., & D'iakova, S. V., (2005). Experimental study of osseointegration of zirconium and titanium dental implants. *Morfologiya*, 127, 52–55.
- [12] Matuła, I., Dercz, G., Barczyk, J. (2020). Titanium/Zirconium functionally graded materials with porosity gradients for potential biomedical applications. *Materials Science and Technology*, 36, 972-977.
- [13] Çakmak, Ö., & Kaya, M. (2021). Effect of sintering procedure on microstructure and mechanical properties of biomedical TiNbSn alloy produced via powder metallurgy. *Applied Physics A*, 127(561), 1-8.
- [14] Yılmaz, E., Gökçe, A., Fındık, F., & Gülsoy, H.O. (2018). Powder metallurgy processing of Ti–Nb based biomedical alloys. *Acta Physica Polonica A*, 134, 278–280.
- [15] Arabnejad, S., Johnston, R. B., Pura, J. A., Singh, B., Tanzer, M. & Pasini, D. (2016). High-strength porous biomaterials for bone replacement: A strategy to assess the interplay between cell morphology, mechanical properties, bone ingrowth and manufacturing constraints. *Acta Biomaterial*, 30, 345-356.
- [16] Levine, B. (2008). A new era in porous metals: applications in orthopedics. *Advanced Engineering Materials*, 10, 788–792.
- [17] Kaya, M., Yakuphanoglu, F., Elibol, E. & Köm, M. (2019). Microstructure characterization and biocompatibility behaviour of TiNbZr alloy fabricated by powder metallurgy. *Material Research Express*, 6, 1-12.
- [18] Wu, S., Liu, X., Yeung, K.W.K., Liu, C. & Yang, X. (2014). Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 80, 1–36.
- [19] Akkuş, A. (2017). Investigation of Biocompatibility Property and Production of TiZr Alloys by Powder Metallurgy. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ABD, Adıyaman Üniversitesi.
- [20] Li, Y., Cui, Y., Zhang, F., & Xu, H. (2011). Shape memory behavior in Ti–Zr alloys. *Scripta Materialia*, 64, 584–587.
- [21] Wang, B., Ruan, W., Liu, J., Zhang, T., Yang, H. & Ruan, J. (2019). Microstructure, mechanical properties, and preliminary biocompatibility evaluation of binary Ti–Zr alloys for dental application. *Journal of Biomaterial Application*, 33, 1-10.
- [22] Kaya, M. & Yakuphanoglu, F. (2019). A study on microstructure of porous TiNbZr alloy produced as biomaterial. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 50, 742–746.
- [23] Thoma, D. S., Jones, A. A., Dard, M., Grize, L., Obrecht, M. & Cochran, D. L. (2011). Tissue Integration of a New Titanium– Zirconium Dental Implant: A Comparative Histologic and Radiographic Study in the Canine. *Journal of Periodontology*, 82, 1453-146.
- [24] Shibata, N. & Okuno, O. (1987). Bone and Fibrous Tissue Ingrowth into the Porous Zr-Ti Implants. *Dental Materials Journal*, 6, 185-200.
- [25] Mour, M., Das, D., Winkler, T., Hoening, E., Mielke, G., Morlock, M.M. & Schilling, A. F. (2010). Advances in Porous Biomaterials for Dental and Orthopedic Applications. *Materials*, 3, 2947-2974.