



POLİTEKNİK DERGİSİ

*JOURNAL of POLYTECHNIC*



**$\beta$  tipi Ti alaşımlarının özellikleri üzerine bir derleme: mikroyapı, mekanik, korozyon özellikleri ve üretim yöntemleri**

*A review on the properties of  $\beta$  type Ti alloys: microstructure, mechanical, corrosion properties and production methods*

*Yazar(lar) (Author(s)): Hasan İsmail YAVUZ<sup>1</sup>, Rıdvan YAMANOĞLU<sup>2</sup>*

*ORCID<sup>1</sup>: 0000-0001-6198-2560*

*ORCID<sup>2</sup>: 0000-0002-4661-8215*

**To cite to this article:** Yavuz Hİ. Ve Yamanoglu R., “ $\beta$  tipi Ti alaşımlarının özellikleri üzerine bir derleme: mikroyapı, mekanik, korozyon özellikleri ve üretim yöntemler,” *Journal of Polytechnic*, 26(4): 1601-1620, (2023).

**Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz:** Yavuz Hİ. Ve Yamanoglu R., “ $\beta$  tipi Ti alaşımlarının özellikleri üzerine bir derleme: mikroyapı, mekanik, korozyon özellikleri ve üretim yöntemler,” *Politeknik Dergisi*, 26(4): 1601-1620, (2023).

**Erişim linki (To link to this article):** <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

**DOI:** 10.2339/politeknik.987216

# $\beta$ Tipi Ti Alaşımlarının Özellikleri Üzerine Bir Derleme: Mikroyapı, Mekanik, Korozyon Özellikleri ve Üretim Yöntemleri

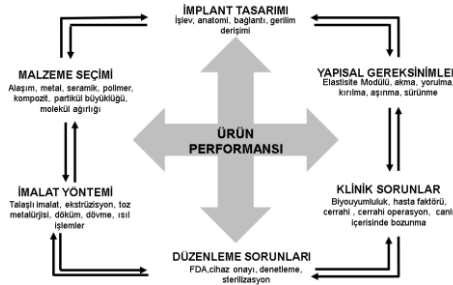
## A Review on the Properties of $\beta$ Type Ti Alloys: Microstructure, Mechanical, Corrosion Properties and Production Methods

### Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ *Titanyumun mikroyapısal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. / Microstructural and mechanical properties of titanium have been studied.*
- ❖  *$\beta$  tipi Ti alaşımlarının tribolojik ve korozyon özellikleri açıklanmıştır. / Tribological and corrosion properties of  $\beta$  type Ti alloys are revealed.*
- ❖ *Üretim yöntemlerinin  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının özelliklerine etkisi tartışılmıştır. / The effects of production methods to the characteristic properties of  $\beta$  type Ti alloys are discussed.*

### Grafik Özet (Graphical Abstract)

*$\beta$  tipi Ti alaşımları implant performansını geliştirmek amacıyla yenilikçi bir çözüm olarak dikkat çekmektedir. /  $\beta$  type Ti alloys attract attention as an innovative solution to improve the implant performance.*



**Şekil.** Biyomalzemelerin performansını etkileyen parametreler / **Figure.** Parameters effecting the performance of biomaterials

### Amaç (Aim)

*Biyomalzemeler içerisinde  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının önemini araştırılması ve özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. / Its aimed to investigate the importance of  $\beta$  type Ti alloys in biomaterials and determine their properties.*

### Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

*Çalışma kapsamında detaylı literatür araştırması yapılmış ve sonuçlar sunulmuştur. / A literature research was carried out in detail within scope of the study and the results were presented.*

### Özgünlük (Originality)

*Çalışma  $\beta$  tipi Ti alaşımlarını mikroyapı, mekanik ve korozyon özellikleri bakımından incelemekte ve üretim yöntemleri ile ilişkilendirmektedir. / The study examines  $\beta$  type Ti alloys in terms of their microstructure, mechanical and corrosion properties and associates them with production methods.*

### Bulgular (Findings)

*Üstün biyoyumluluk ve düşük elastite modülü özelliklerinin kombinasyonuna sahip olan yeni nesil  $\beta$  tipi Ti alaşımları bununla birlikte yüksek korozyon direnci göstermekte ve konvansiyonel titanyum alaşımlarının aşınma direncini geliştirmektedir. / The new generation of  $\beta$  type Ti alloys which have the combination of superior biocompatibility and low modulus of elasticity are showing high corrosion resistance and improves the wear resistance of conventional titanium alloys.*

### Sonuç (Conclusion)

*Yapılan detaylı literatür araştırmaları  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının metalik biyomalzemeler alanında umut vadettiğini ve kullanım oranının gün geçtikçe artmakta olduğunu göstermektedir. / Detailed literature research show that  $\beta$  type Ti alloys are promising in the field of metallic biomaterials and the rate of use is increasing day by day.*

### Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

*Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.*

# $\beta$ Tipi Ti Alaşımlarının Özellikleri Üzerine Bir Derleme: Mikroyapı, Mekanik, Korozyon Özellikleri ve Üretim Yöntemleri

*Derleme Makalesi / Review Article*

Hasan İsmail YAVUZ\*, Rıdvan YAMANOĞLU

Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, Türkiye  
(Geliş/Received : 25.08.2021 ; Kabul/Accepted : 18.10.2021 ; Erken Görünüm/Early View : 05.11.2021)

## ÖZ

Biyomedikal malzeme endüstrisi, insanların hayat kalitesini ve buna bağlı aktivitelerini sürdürebilmeleri amacıyla dünya çapında gelişmeye devam etmektedir. Yaşlı nüfus ve refah seviyesinin artış göstermesi biyomedikal malzeme sektörünün hızlı bir şekilde büyümesini sağlayan başlıca sebepler arasındadır. Vücut içerisinde implantasyonun yapılacağı bölgenin özelliklerine göre tercih edilen malzeme grubu değişmektedir. Bu malzemeler arasında metalik biyomalzemeler üstün mekanik özelliklerinden dolayı yüksek kullanım oranına sahiptir. Polimer esaslı, seramik esaslı ve kompozit biyomalzemelerde olduğu gibi metalik biyomalzemelerin de konak canlıda oluşturduğu problemler birçok etkene bağlıdır. Oluşan sorunlara karşı yapılan çalışmalar ve gelişen teknoloji ile birlikte günümüzde yenilikçi çözümler üretilmektedir. Metalik biyomalzemeler sahip oldukları yüksek elastisite modülü ile biyomekanik uyumsuzluğa sebep olurken, içerdikleri alaşım element iyonlarının toksik etki oluşturması sonucunda biyoyumluluğu tehlikeye atmaktadırlar. Bundan dolayı derleme doğrultusunda temelde yaşanan iki probleme karşı geliştirilen, biyoyumluluğu yüksek elementlerle alaşımlanan ve faz yapısı sayesinde düşük elastisite modülüne sahip olan  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının özellikleri incelenmiştir. Bununla birlikte,  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının üretim yöntemlerinin alaşım üzerindeki etkileri üzerinde durulmuş bu noktada toz metalürjisi teknolojisi ile geliştirilen alaşımların verimliliği araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Biyomalzeme, titanyum esaslı malzemeler, elastik modül, toz metalürjisi.

## A Review on the Properties of $\beta$ Type Ti Alloys: Microstructure, Mechanical, Corrosion Properties and Production Methods

### ABSTRACT

The biomedical material industry continues to grow worldwide for people to sustain their quality of life and related activities. The increase in the aging population and prosperity level are among the main reasons that the biomedical material industry growing rapidly. According to the characteristic properties of the region where implantation will be performed within the body, the preferred material group varies. Among these materials, metallic biomaterials have a high usage rate due to their superior mechanical properties. As with the issues faced in polymer-based, ceramic-based, and composite materials the problems triggered by metallic biomaterials in patients take place by cause of many reasons. Innovative solutions are produced today with the developing technology and the effort done against to the problems. Whereas metallic biomaterials cause biomechanical unsuitability with their high modulus of elasticity, they threaten biocompatibility by producing a poisonous effect because of toxic alloy element ions. Therefore, the characteristics of  $\beta$ -type Ti alloys were explored which were created to address two basic issues: they were alloyed with elements with excellent biocompatibility and had a low modulus of elasticity owing to their phase structure. Furthermore, the effects of the production methods on  $\beta$ -type Ti alloys were highlighted and the effectiveness of alloys created with powder metallurgy technology was analyzed at this step.

**Keywords:** Biomaterials, titanium based materials, modulus of elasticity, powder metallurgy.

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Gelişmiş ülkelerde görülen demografik değişim ile yaşlı nüfusun genç nüfusa oranla artması, eklem ve artrit ağrıları gibi hayat kalitesini azaltan sorunların daha fazla yaygınlaşmasına neden olmaktadır [1]. Bu sorunların en temel sebebinin büyük ölçüde yaşlılık olduğu ortaya konsada artan teknoloji ve refah seviyesi

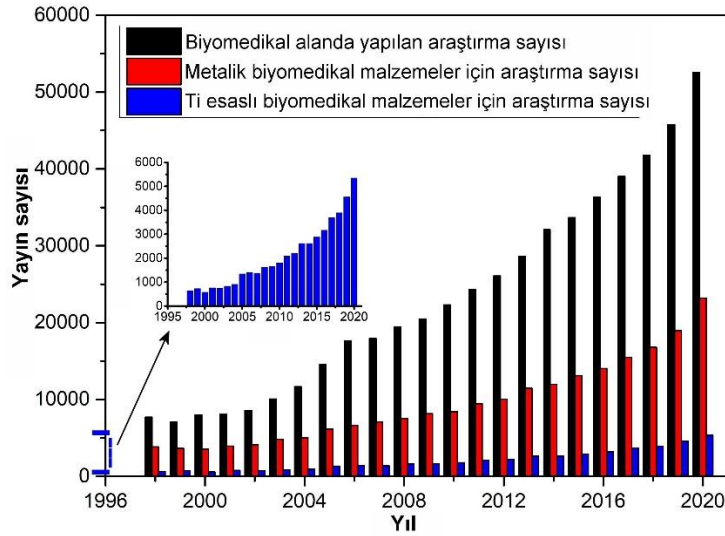
nin getirdiği hareketsizlik ve buna bağlı ortaya çıkan obezite gibi sağlık sorunları da bu ağrıların kaynağı olarak gösterilebilir. Bu tür sorunların en ciddi sonuçları arasında yer alan kalça kırıklarından kaynaklanan osteopeni, osteoporoz kadar ilerleyerek tüm iskeleti etkileyen sistematik bir hastalığa dönüşebilir [2]. Küresel çapta meydana gelen kalça kırığı sayısı hakkında yapılan araştırmalar sonucunda ortaya konan tahminler gün geçtikçe değişkenlik göstermektedir. Sonuçlara göre dünya çapında 1990

\*Sorumlu Yazar : Hasan İsmail Yavuz

\*e-posta: hasanismail.yavuz@kocaeli.edu.tr

yılında 1.66 milyon olarak gerçekleşen kalça kırığı sayısının 2050 yılında 6.26 milyon olacağı tahmin edilirken son yapılan değerlendirmeler sonucunda bu sayının 6.26'dan 21.3 milyona çıkacağı ön görülmektedir [3, 4]. Bu doğrultuda hayat standartlarında kötüye gidışı engellemek ve hayat kalitesini iyileştirmek amacıyla insanoğlu, biyomedikal implant alanında her geçen gün yenilikçi gelişmeler ortaya koyma çabası içindedir. Yapılan araştırmalar sonucunda kaydedilen gelişmeler ile birlikte bu sektör, insan hayatına doğrudan dokunmayı başarmış ve

günümüzde dünya çapında milyarlarca dolarlık bir endüstri haline dönüşmüştür [5, 6]. Şekil 1.'de biyomalzemeler üzerine yapılan çalışmaların sayısal bir analizi yer almaktadır. Diyagram incelendiğinde yukarıda belirtilen problemlerin bu alanda yapılan araştırmaların sayısının artmasına yol açtığı anlaşılmaktadır. Şekil 1.'de ayrıca metalik malzemelerin biyomalzeme uygulamalarında yüksek kullanım oranına sahip olduğu ve titanyum esaslı malzemelerinde bu duruma paralel olarak sürekli gelişme gösterdiği görülmektedir.



Şekil 1. Yıllara göre biyomalzeme alanında yapılan çalışmaların sayısı (The number of studies in the biomaterial according to the years) (Web of Science)

Biyomalzemeler insan vücudu içerisinde kalpte yapay kapakçıklar, kan damarlarında stentler, omuzlar, dizler, kalçalar, dirsekler, kulaklar ve dental yapılar gibi farklı bölgelerde kullanılmaktadır [7, 8]. Bu bölgelerde kullanılmak üzere tasarlanan biyomalzemeler için birincil amaç dokuya ve biyolojik bileşene kaybedilen fonksiyonu veya bütünlüğünü geri kazandırmaktır. Biyomalzemelerin insan vücudunda kullanılacakları bölgeye göre değişiklik göstermekle birlikte temelde sahip olması gereken özellikler bulunmaktadır. Mukavemet, sertlik, süneklik, kırılma dayanımı, korozyon direnci ve biyoyumluluk bu temel özellikler arasında gösterilebilir [9]. İmplant edilen bir biyomalzemenin konak canlıda herhangi bir toksik, tahriş edici, enflamatuvar, alerjik, mutajenik veya kanserojen etki göstermemesi biyoyumluluğun göstergesidir [10]. Vücut ile implant arasındaki mekanik ilişki ise özellikle elastisite modülü dikkate alınarak gerçekleştirilmelidir [11, 12].

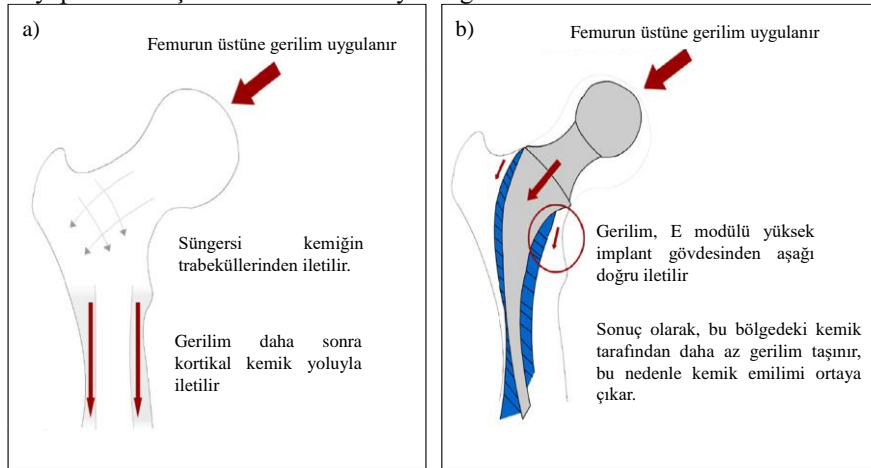
Gerek biyolojik gerekse mekanik açıdan bakıldığında zaman seramik, polimer, metal veya kompozit malzemeler arasında tercih yapmak önem kazanmaktadır. Bütün bu malzeme türleri arasında metalik implantlar yüksek mukavemet, yüksek kırılma tokluğu, üretim kolaylığı, kolay şekillendirilebilirlik vb. avantajlarından dolayı toplam implant kullanımının 70-80%'ini oluşturmaktadır [13, 14]. Bu grupta yer alan paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları ve saf Ti ve Ti

alaşımları başta kalça ve diz implantasyonu gibi büyük operasyonlar ile birlikte pin, stent, vida ve plakalar gibi birçok küçük cerrahi operasyon içinde en yaygın kullanılan metalik biyomalzemelerdir. Eklem değişikliklerinin ana sebeplerini oluşturan kemik yapının zamanla zayıflaması (osteoproz), kemik eklemlerinde iltihaplanma (osteoartrit) ve travma gibi yaş ilerledikçe sıkça karşılaşılan faktörlerden dolayı en fazla gereksinim duyulan implant malzemeleri özellikle kalça ve diz eklemi operasyonlarına yönelik olmaktadır [15]. Bu sebeplerden dolayı yüklenme koşullarında kullanılan ortopedik implantlar için seçilen metalik malzemeler mükemmel biyoyumluluk, vücut ortamında üstün korozyon direnci, yüksek mukavemet, düşük elastisite modülü, yüksek yorulma ve aşınma direnci, yüksek süneklik özelliklerinin mükemmel kombinasyona sahip olmalı ve ayrıca sitotoksik özellik göstermemelidir [16].

Metalik implant malzemelerinden paslanmaz çelik (316L) ve Co-Cr alaşımları incelendiği zaman bu malzemelerin yüksek elastisite modülüne sahip olmaları mekanik anlamda, vücut ortamına saldıkları ve toksik etki gösteren iyonlar ise biyoyumluluk anlamında konak canlı için negatif etkilere sebep olmaktadır [17, 18]. Vücut ortamına salınan bu metal iyonları konak canlıda iltihaplanma ya da organlarda birikerek kanserojen etkilere yol açmaktadır. Bu açıdan bakıldığında titanyum alaşımları ise yüksek özgül

mukavemet değeri, korozyona karşı yüzey oksit filminin kararlı pasifliği sebebiyle mükemmel dirençleri [19-21] ve aynı zamanda yumuşak ve sert dokuda gösterdikleri üstün biyouyumluluk özellikleriyle metalik biyomalzemeler arasında dental ve ortopedik uygulamalarda artan bir kullanım oranına sahiptir [22-24]. Vücut içindeki farklı uygulama alanlarına yönelik olarak titanyum esaslı biyomalzemeler sahip olduğu çok farklı kompozisyon alternatifleri ile ön plana çıkmaktadır. Bu noktada ortopedik uygulamalar için sıklıkla tercih edilen titanyum alaşımlarından olan ve  $\alpha+\beta$  faz yapısına sahip Ti-6Al-4V alaşımından (ASTM F1108) özgül mukavemet, korozyon direnci ve biyouyumluluk özellikleri açısından üstün performansla sahip bir yapısal biyomalzeme olarak söz edilebilir [25]. Diğer bir yandan Ti-6Al-4V alaşımının düşük aşınma dayanımını, malzemenin vücut içinde kolayca aşınmasına neden olmakta ve ortama metal iyon salınımını kolaylaştırmaktadır. Aşınma sonucunda alaşımı oluşturan elementlerin vücut sıvısı ile etkileşime geçmesinin konak canlı için olumsuz etkiler oluşturabileceği yapılan araştırmalar ile ortaya

konmaktadır [26]. Literatür çalışmaları, insan dokularında vanadyum (V) iyonlarının bulunmasının enflamatuar yanıt hücreleri ile ilişkili enzim aktivitesinin kinetiğini değiştirerek vücutta toksik etkiye neden olduğunu göstermektedir [27-29]. Bununla birlikte alüminyum (Al) iyonlarının, konak canlı da Alzheimer hastalığının gelişme potansiyelini arttırdığı tespit edilmiştir [30]. Gerek titanyum gerekse diğer metalik implant malzemelerinin vücut içerisinde yarattığı sorunlardan söz ederken, salınan metal iyonlarının yarattığı toksisite kadar vurgu yapılması gereken diğer bir unsur da gerilme kalkanı etkisidir. Kemığın ve implant malzemesinin elastisite modül değerleri birbirinden farklı olduğunda implant ile kemik arasındaki gerilim transferinin homojen olarak gerçekleşmemesine gerilim kalkanı adı verilmektedir [31-33]. Gerilim kalkanı etkisi ile kemik atrofsi meydana gelir ve bu durum zaman içinde implant gevşemesiyle birlikte kemiğin kırılmasına yol açar. Bu sebeplerden dolayı implant elastisite modülü değerinin kemiğe göre oldukça yakın olması beklenir [20, 34]. Şekil 2.'de gerilim kalkanı mekanizması örneklendirilmiştir.



Şekil 2. Gerilim kalkanı mekanizmasının şematik gösterimi (Schematic representation of stress shielding mechanism) [35]

Bu noktada Şekil 2(a).’da implantasyon uygulanmamış kalça kemik yapısı görülmektedir. Sağlıklı kemik yapısı üzerine uygulanan gerilim süngersi kemik dokusunun trabeküllerinden homojen bir şekilde iletilerek kortikal kemik yoluyla aşağılara doğru iletilmektedir. Buna karşın Şekil 2(b).’de yer alan ve yüksek elastisite modülüne sahip kalça implantı, kemiğin üzerine gelen gerilimin kemik içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını engellemekte ve gerilimin implant üzerinden geçerek aşağılara iletilmesine neden olmaktadır. İmplantın homojen yük transferini engellemesi sonucunda implant çevresinde bulunan kemik bölgeleri daha az gerilim taşımakta ve zamanla o bölgede gerilme kalkanı mekanizmasının oluşmasına sebebiyet vermektedir. Bu amaç doğrultusunda özellikle yük taşıyıcı uygulamalarda kullanılan metalik implant malzemeleri incelendiğinde en yaygın titanyum alaşımı olan Ti-6Al-4V’nin (110 GPa) elastisite modülü değeri Co-Cr alaşımları ve 316L paslanmaz çeliklere (sırasıyla

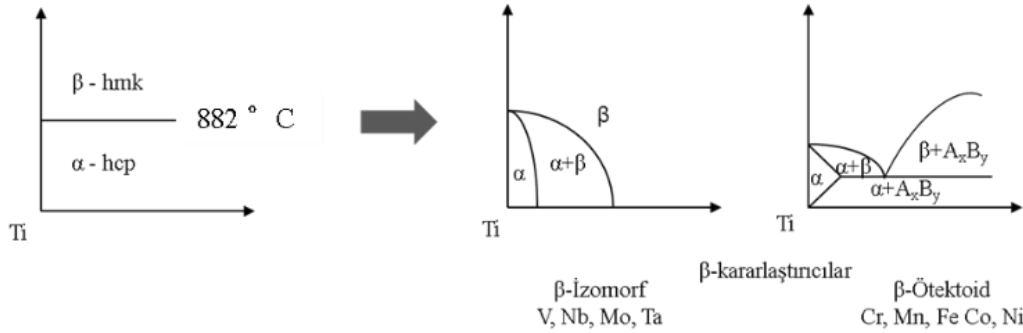
240 ve 210 GPa) göre çok daha düşüktür [36]. Buna rağmen yine de kortikal kemik yapısı (30 GPa) ile karşılaştırıldığı zaman oldukça yüksek bir elastisite modül değerine sahip olduğu söylenebilir [21, 37]. Bu nedenle ideal bir metalik biyomalzeme, uzun süreli kullanımını sağlayabilmek ve revizyon cerrahisini ortadan kaldırabilmek amacıyla kemiğe yakın elastisite modülüne sahip olmalı, toksisiteye sebep olabilecek kimyasal kompozisyon içermemeli ve aynı zamanda metal iyon salınımını engellemek amacıyla yüksek aşınma ve korozyon direncine sahip olmalıdır.  $\beta$  tipi titanyum alaşımları, alaşım bileşenlerinin vücut için güvenli olması ve biyomekanik uyumluluk açısından etkileyici bir çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır [38]. Mikroyapıda  $\beta$  fazının muhafaza edilmesi,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -yakın, ve  $\alpha+\beta$  faz yapılarına sahip titanyum alaşımlarının sahip olduğu elastisite modülü değerini ~40-50% arasında düşürerek kemik ile implant arasındaki gerilim kalkanı sorununun önüne geçebilmektedir. Çizelge 1.’de  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  ve  $\beta$  faz yapısında bulunan titanyum

alaşımlarının sahip oldukları elastisite modülü değerleri verilmiştir. Çizelge 1'de  $\beta$  faz yapısına sahip alaşımların içerisinde yer alan  $\beta$ -kararlaştırıcı

elementlerin titanyumun faz diyagramı üzerinde gösterdiği etki ise Şekil 3.'te paylaşılmıştır.

**Çizelge 1.** Titanyum alaşımlarının faz yapılarına göre elastisite modülü değerleri (The modulus of elasticity values depending on the phase structure of titanium alloys)

Alaşım	Faz Yapısı	Elastisite Modülü (GPa)	Referans
Saf Ti	$\alpha$	105	[39]
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	110	[40]
Ti-6Al-7Nb	$\alpha+\beta$	105	[41]
Ti-5Al-2.5Fe	$\alpha+\beta$	110	[42]
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	$\beta$	74-85	[1]
Ti-15Mo-2.8Nb-3Al	$\beta$	82	[43]
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	$\beta$	55	[42]
Ti-13Nb-13Zr	$\beta$	79	[40]
Ti-24Zr-4Nb-8Sn	$\beta$	53	[44]
Ti-29Nb-13Ta-4Mo	$\beta$	74	[45]
Ti-29Nb-13Ta-2Sn	$\beta$	62	[45]
Ti-16Nb-13Ta-4.6Zr	$\beta$	65	[45]
Ti-36Nb-2Ta-3Zr-0.3O	$\beta$	32	[43]
Sert Kemik Dokusu	-	10-40	[41]



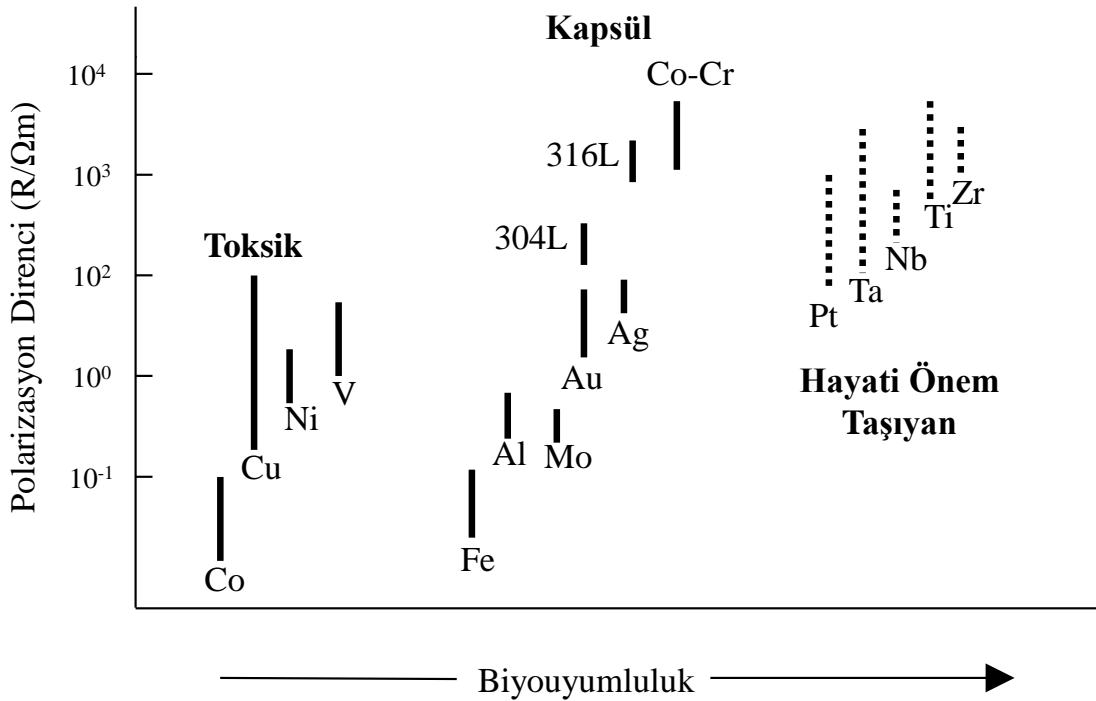
**Şekil 3.**  $\beta$  kararlaştırıcı elementlerin titanyumun faz diyagramına etkisi (Effect of  $\beta$  stabilizing elements on the phase diagram of titanium) [47]

Şekil 3.'te görüldüğü gibi  $\alpha$  faz yapısına sahip saf Ti'nin  $\beta$  fazına geçiş sıcaklığı 882 °C'dir. Oda sıcaklığında mikroyapı içerisinde  $\beta$  fazının muhafaza edilebilmesi amacıyla alaşım kompozisyonuna ilave edilen  $\beta$ -kararlaştırıcı elementler (Ta, Nb, Zr, Mo)  $\alpha$  fazından  $\beta$  fazına geçiş sıcaklığını düşürmektedir [46]. Bu noktada  $\beta$ -kararlaştırıcı elementler izomorf ve ötektoid olarak iki farklı gruba ayrılmaktadır. Mo, V ve Ta gibi  $\beta$ -izomorf elementlerinin titanyumun mikroyapısı içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip olması bu elementleri  $\beta$  fazını muhafaza etmekte daha etkili kılmaktadır. Diğer yandan Cr, Mn, Fe, Co ve Ni gibi  $\beta$ -ötektoid elementlerin hacimce çok düşük oranları dahi alaşım içerisinde intermetaliklerin oluşumuna yol açmaktadır. Bu açıdan değerlendirildiğinde  $\beta$ -kararlaştırıcılar saf Ti'nin faz

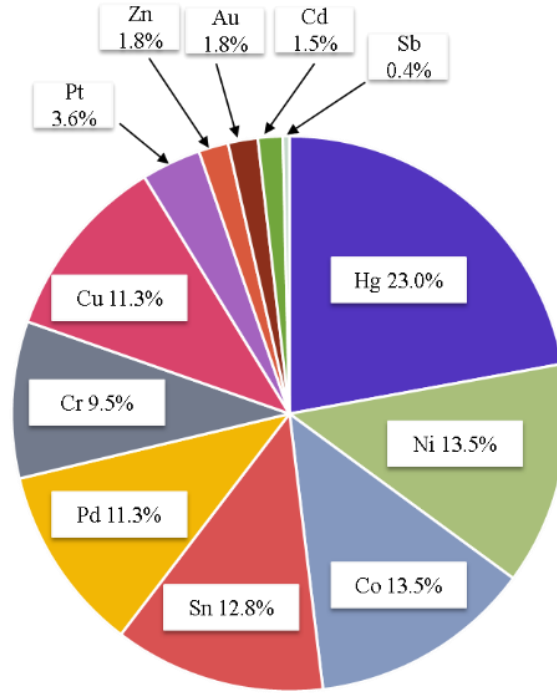
diyagramında  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\alpha+\beta$  fazlarının oluşum sıcaklıklarını ve faz eğrilerini değiştirmektedir. Diğer bir yandan bu elementler düşük sitotoksik özellik göstermekte ve mükemmel biyouyumluluk sergilemektedir. Dolayısıyla  $\beta$ -kararlaştırıcı elementlere doku bağlanması ile bağlantılı olarak gevşek bağ vaskülarize (hayati önem taşıyan) grupları denilmektedir [5, 48, 49]. Bu doğrultuda metalik implant malzemelerinde kullanılan element ve alaşımların biyouyumluluk seviyeleri ile polarizasyon direnci arasındaki ilişkisi Şekil 4.'te paylaşılmıştır. Şekil içerisinde yer alan Co, Cu, Ni, V ve Al gibi elementlerin toksik özellikte olduğu yapılan çalışmalar sonucunda bilinmektedir [50]. Buna karşın Ti, Zr, Mo, Pt ve Ta gibi elementlerin biyouyumluluk ve polarizasyon direnci arasındaki ilişki incelendiğinde bu

elementlerin yüksek biyouyumluluk ve yüksek polarizasyon direncine sahip olduğu görülmektedir. Polarizasyon direncinin artış göstermesi aynı zamanda bu elementlerin vücut sıvısının saldırgan karakteristiğine karşı toksik elementlere kıyasla daha dayanıklı olduğu anlamına gelmektedir. Dolayısıyla β-kararlaştırıcı elementlerin biyouyumlu ve antitoksik özelliğe sahip oldukları açıkça görülmektedir. Belirtilen durumu desteklemek amacıyla bazı metallerin vücutta meydana getirdiği metalik alerjilerin yüzdeleri Şekil 5.'te verilmiştir. Şekil 5.'te görüldüğü gibi metalik biyomalzeme olarak tercih edilen Co-Cr ve 316L alaşımlarını oluşturan Co, Cr ve Ni gibi alaşım elementleri vücutta yüksek oranda metalik alerjiye sebebiyet vermektedir. Bununla birlikte 316L ve Co-Cr gibi alaşımların vücut içerisinde kapsül fibroblastların oluşumuna neden olması bu alaşımları oluşturan elementlerin biyomalzemelerde kullanımını hayati

açıdan riskli hale getirmektedir. Kapsül fibroblastlar, kollajen ve kan damarlarında oluşmakta ve kapsüller kontraktür olarak bilinmektedir. Genel anlamda kapsül oluşumu vücudun bağışıklık sisteminin, soruna neden olan yabancı bir nesnenin varlığına koruyucu bir tepki ortaya koymasıdır. Bir kapsülün oluşumu normaldir, ancak kalınlaştığı zaman, implantı sıkarak bozulmasına ve ağrılı olmasına neden olmaktadır [51]. Bu durum hasta hayatını tehlikeye sokmakta ve revizyon cerrahisine sebebiyet vermektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde Ti elementi ve β-kararlaştırıcı olarak saf Ti ile alaşımlanan Nb, Ta, Zr ve Mo gibi elementler üstün biyouyumluluk özellikleri sayesinde metalik alerjiye sebep olmamaktadır. Bu durum Nb, Ta, Zr ve Mo gibi elementlerin biyouyumlu Ti alaşımlar için en güvenli alaşım elementleri olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Metalik implantlarda kullanılan element ve alaşımların biyouyumluluk ve polarizasyon direnci ilişkisi (The relationship between biocompatibility and polarization resistance of elements and alloys used in metallic implants) [50]



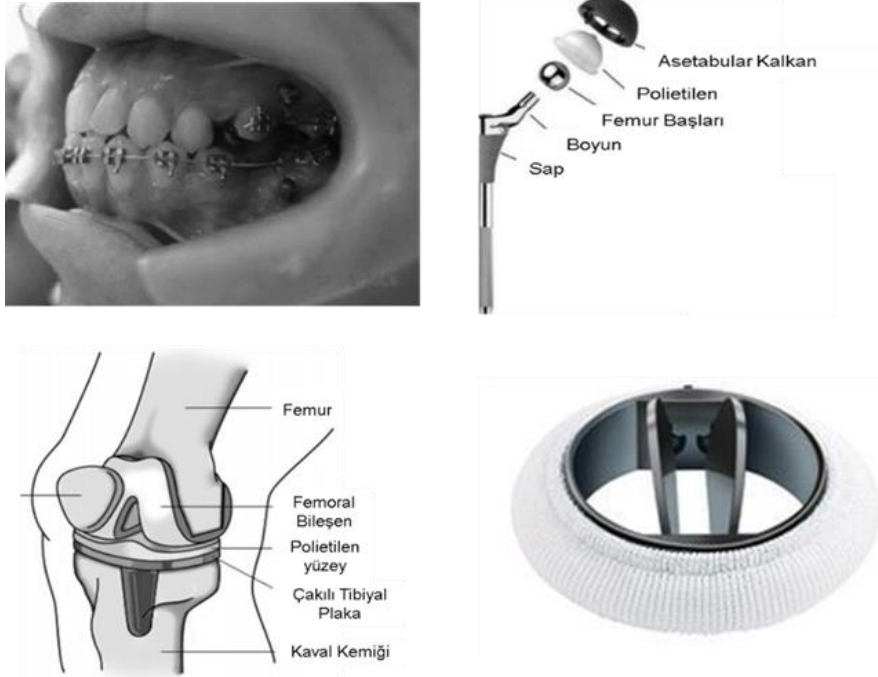
**Şekil 5.** Metalik elementlerin neden olduğu metalik alerji yüzdeleri (Metallic allergy percentages caused by metallic elements) [52]

Mekanik ve biyolojik açıdan implantasyon sürecinde yaşanan sorunların analiz edilmesi sonucunda bir çözüm olarak geliştirilen düşük elastisite modülüne sahip  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının özellikleri derleme içeriğinde detaylı olarak ortaya konmuştur. Üretim sırasındaki işlem adımlarına bağlı olarak, bir metalik malzemenin mikroyapısı büyük ölçüde değişebilir ve sonuç olarak malzeme çok farklı mekanik ve fiziksel özellikler sergileyebilir [23]. Dolayısıyla çalışma kapsamında belirtilen malzeme özellikleri ile birlikte üretim yönteminin malzemeye olan etkileri de incelenmiştir. Üretim yöntemleri kıyaslandığında toz metalürjisinin diğer konvansiyonel yöntemlere göre biyomalzeme üretiminde mekanik ve fiziksel olarak avantaj sağladığı görülmektedir. Bu durum  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının üretiminde ağırlıklı olarak bu yöntemin tercih edilmesine yol açmaktadır. Toz metalürjisinin sağladığı avantajlar arasında implant malzemelerin gözeneklilik oranını ayarlayabilmesi ve gözenekli yapıya sahip implantın içinde kemik dokunun büyümesine imkân vermesi gösterilebilir. Gözenekli implant yapısı kemik-implant fiksasyonunu artırarak osteointegrasyonun gelişmesine katkıda bulunur [6]. Dolayısıyla geliştirilen düşük elastisite modülüne sahip  $\beta$  tipi titanyum alaşımlarının mekanik, kimyasal, fiziksel ve biyolojik anlamda özellikleri imalat teknolojisinin etkisi ile ilişkilendirilerek incelenmiş olup toz metalürjisi üretim metodunun alaşım özelliklerine katkılarının araştırılması çalışmanın motivasyonunu oluşturmuştur.

#### SAF Ti VE Ti ALAŞIMLARININ TIBBİ UYGULAMA ALANLARI (MEDICAL APPLICATIONS FIELDS OF PURE Ti AND Ti ALLOYS)

Genel anlamda saf Ti ve Ti alaşımları havacılık, askeri, uzay ve denizcilik gibi birçok alanda kullanılmaktadır [53, 54]. Birçok sektör için olmazsa olmaz bir malzeme olarak gösterilen saf Ti ve Ti alaşımlarının tıbbi alanda da kullanımı her geçen gün artış göstermektedir. Bu artışın sebebi olarak titanyum esaslı malzemelerin sahip olduğu yüksek spesifik mukavemet ve düşük elastisite modülü değerleri, canlı organizma içerisinde oluşturduğu yüksek kimyasal kararlılığa sahip oksit tabakası ve yüksek biyouyumluluk özellikleri gösterilmektedir [47, 55, 56]. Uygulama alanları arasından tıp sektöründe kullanılan saf Ti ve Ti esaslı alaşımlarını kardiyovasküler (stent, oklüzyon bobini, intravasküler cihaz, kalp pili, yapay kalp kapakçığı, yüksek hızlı kan santrifüjü vb.) dental, (diş kronu, köprü, takma diş, vida ve dayanak gibi dental implant protez bileşeni vb.) ortopedik (kalça, diz, omuz, omurga, dirsek ve bilek eklemleri vb.) ve kırık kemiğin fiksasyonunu sağlayan osteosentez (vida, plaka, somun) olmak üzere dört ana grupta incelemek mümkündür. Bu doğrultuda dental, kardiyovasküler ve ortopedik alanda kullanılan titanyum esaslı malzemeler Şekil 6.'da gösterilmiştir. Kalça ve diz implantı gibi ortopedik uygulamalar, kalp kapakçığı gibi kardiyovasküler uygulamalar ve diş teli gibi dental uygulamalarda titanyum esaslı malzemeler sıklıkla tercih edilmektedir. Bu malzemelerde Ti'nin kullanım oranı yukarıda belirtildiği gibi gün geçtikçe artış göstermektedir.



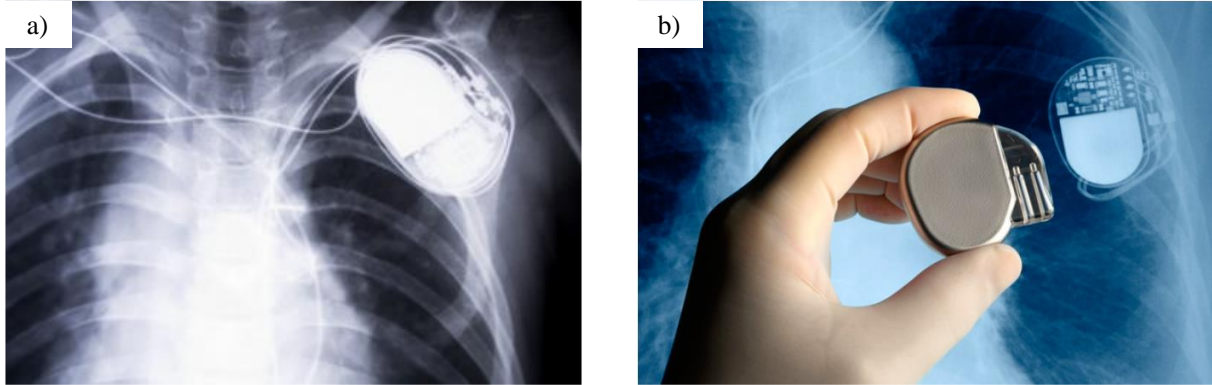


**Şekil 6.** Titanyum esaslı biyomalzemelerin çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanımı (The use of titanium-based biomaterials in various biomedical applications) [9, 16, 53]

Her bir uygulama alanının gereksinimleri doğrultusunda o alanda kullanılan Ti bileşenleri ve dolayısıyla malzeme özellikleri değişiklik göstermektedir. Örneğin; dental uygulamalarda kullanılan Ag-Pd-Au-Cu alaşımlarının yerini günümüzde sahip olduğu üstün özellikler ve Pd elementinin artan maliyeti sebebiyle saf titanyum almıştır [57]. Bunun yanı sıra dental uygulamalarda kullanılan titanyum esaslı alaşımlardan Ti-6Al-7Nb [58], Ti-6Al-4V [59], Ti-13Cu-4.5Ni [60], Ti-20Cr-0.2Si [61], Ti-Ni [62], Ti-xMo ve Ti-12Mo-6Zr-2Fe [63] saf Ti'nin alternatiflerini oluşturmaktadır.

Medikal uygulamalar arasında kardiyovasküler alanda kullanılmak amacıyla geliştirilen yapay kalp pompasının dinamik yükler altında çalışmasından dolayı yüksek yorulma dayanımına sahip olması

gerekmektedir. Bununla birlikte pompanın vücut sıvısı ile temas eden yüzeyinin malzeme ile vücut sıvısı arasındaki etkileşimini engellemek amacıyla biyoinert özellik göstermesi beklenmektedir [64]. Gerek mekanik gerekse kimyasal anlamda Ti ve alaşımları bu taleplere karşılık vererek bu tip uygulamalar için uygun malzeme grubunu oluşturmaktadır. Genel olarak malzeme gereksinimleri ortopedik implantlara benzemekle beraber Ti-6Al-4V ve süper elastik ve şekil hafıza özelliği sebebiyle Ti-Ni (Nitinol) alaşımlarının kardiyovasküler uygulamalarda kullanımı popülerdir [65]. Şekil 7.'de titanyum esaslı malzemelerden yapılan kalp pili verilmiştir. Bu tip malzemelerde Ni iyonlarının vücut için toksisite sorunu oluşturması bu alanda nikel içermeyen β tipi Ti alaşımlarının geliştirilip kullanılmasının önünü açmaktadır.



**Şekil 7.** Titanyum esaslı alaşım kullanılarak yapılmış olan kalp pili a) Kalp pilinin vücut içerisindeki konumu b) Kalp pili görüntüsü (A pacemaker made using a titanium-based alloys) (a- The position of the pacemaker inside the body b- A pacemaker image) [66, 67]

Ortopedik uygulamalarda tercih edilen implantların sahip olması gereken üstün korozyon direnci, düşük elastisite modülü, yorulma dayanımı, biyouyumluluk, yüksek mukavemet ve süneklik özelliklerinin adeta kombinasyonunu içermesi Ti ve alaşımlarının bu tür yük taşıyıcı uygulamalarda daha fazla tercih edilmesini sağlamaktadır [6, 68]. Kalça, diz, omuz, omurga, dirsek ve bilek eklemleri için genel olarak Ti-6Al-4V alaşımı tercih edilse de daha önce de bahsedildiği gibi bileşimindeki elementlerin vücutta toksik etki oluşturması ve kemiğe göre yüksek elastisite modülüne sahip olması sebebiyle alternatif alaşımlara ihtiyaç olmuştur [69]. Ti-13Nb-13Zr [70], Ti-12Mo-6Zr [71], Ti-35.3Nb-4.9Ta-7.2Zr [72], Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr [73], Ti-35Nb-7Zr-5Ta [74] vb. gibi kimyasal kompozisyonlara sahip ve  $\beta$  faz yapısındaki Ti-Mo-Ta, Ti-Nb-Ta-Zr, Ti-Nb-Mo, Ti-Mo-Fe-Ta ve Ti-Nb-Hf sistemleri ortopedik uygulamalarda biyomekanik ve sitotoksikite özelliklerini karşılamak üzere üretilen Ti alaşımlarına örnek verilmektedir. Saf Ti ve Ti alaşımlarının düşük kayma mukavemeti göstermesi bu malzemenin yüksek kayma gerilmesi dayanımı gerektiren kemik fiksasyonu gibi osteosentez uygulamalarında kullanımını sınırlamaktadır. Buna karşın yapılan araştırmalar sonucunda geliştirilen yeni nesil  $\beta$  tipi Ti alaşımları (Ti-15Mo ve Ti-15Mo-5Zr-3Al) yaşanan bu sorunun önüne geçmektedir [75].

### SAF Ti VE Ti ALAŞIMLARININ MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİ

#### (MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF PURE Ti AND Ti ALLOYS)

Titanyum esaslı malzemeler sıcaklık ve basınca bağlı olarak farklı kristal kafes yapısı göstermektedir [16, 76]. Saf Ti için allotropik dönüşüm sıcaklığı 882 °C'dir. Bu sıcaklığın altında hegzagonal sıkı paket kristal (HSP- $\alpha$  fazı) kafes yapısı gösteren saf Ti, 882 °C'nin üzerinde ise hacim merkezli kübik (HMK- $\beta$  fazı) kristal kafes yapısına sahip olmaktadır [77]. Titanyuma yapılan alaşım elementi ilavesi ile allotropik dönüşüm sıcaklığında artış ya da azalış meydana gelmektedir [78]. Al, C, O, Ga, N vb. gibi alaşım elementleri yapıda  $\alpha$  fazını kararlılaştırıcı etki göstererek allotropik dönüşüm sıcaklığını ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) yükselttikleri için  $\alpha$ -kararlılaştırıcıları olarak adlandırılırlar [47]. Bunun yanı sıra Nb, Mo, Ta, V, Cr, Fe vb. gibi alaşım elementleri ise diğerlerinin aksine allotropik dönüşüm sıcaklığını düşürerek yapıda daha kolay  $\beta$  fazı oluşumunu sağladıklarından dolayı  $\beta$ -kararlılaştırıcıları ismini alırlar [79, 80]. Tüm bunlar ile beraber faz oluşumu üzerinde herhangi bir etkisi olmamakla beraber Ti ile katı çözeltiler oluşturan elementlerde mevcuttur. Bu tür elementler nötr veya doğal kararlılaştırıcılar olarak isimlendirirler. Bu elementlere örnek olarak Hf, Zr, Sn verilebilir. Doğal kararlılaştırıcılar, yapıda birlikte buldukları elementlerin karakteristik özelliklerine göre davranabilmektedir. Bu duruma örnek olarak Geetha ve ark [81] ile Tang ve ark. [82] yaptıkları çalışma örnek gösterilebilir. Çalışma içeriğinde Ti-Zr-Nb sisteminde

Zr ilavesinin yapıda oluşan  $\beta$  fazını kararlı kıldığından bahsedilmiştir.

İçeriğinde yalnızca  $\alpha$ -kararlılaştırıcılarını bulduran ve tek fazdan oluşan alaşımlar  $\alpha$ -alaşımları olarak adlandırılırken, %1-2 oranında  $\beta$ -kararlılaştırıcısı ve %5-10  $\beta$ -fazı içeren alaşımlar  $\alpha$ -yakın alaşımları olarak adlandırılır. Genel morfolojide görülen  $\beta$ -faz oranını %10-30 aralığına ulaştırabilecek kadar  $\beta$ -kararlılaştırıcıları içeren alaşımlar ise  $\alpha+\beta$  alaşımları şeklinde isim alır.  $\beta$ -kararlılaştırıcıların yapı içerisinde bulunma miktarı ve yapının dönüşüm sıcaklığı üzerinden soğutma hızına bağlı olarak yarı-kararlı ve kararlı olmak üzere iki tip  $\beta$  alaşımlarından söz edilebilir. Hızlı soğutma ile yapıda  $\beta$ -fazı muhafaza edilebiliyorsa bu tip alaşımlar yarı-kararlı  $\beta$  olarak adlandırılırken yavaş soğutma sonrasında dahi yapıda  $\beta$  fazını tutabilecek kadar  $\beta$ -kararlılaştırıcılarına sahip alaşımlar ise kararlı  $\beta$  alaşımları olarak adlandırılır [83].

Bu kapsamda Ti alaşımlarında  $\beta$  fazının kararlılığı molibden eşdeğerinden (Mo Eş.) faydalanılarak belirlenmektedir. [Mo. Eş. = 1.0Mo+0.67V+0.44W+2.9Fe+1.6Cr+0.3Nb+0.22Ta-1.0Al] [84]. Formülasyona göre molibden eşitliği sonucunun %10 veya %11'in üzerinde olması,  $\beta$ -dönüşüm sıcaklığı üzerinde tutulan bileşime su verme neticesinde,  $\beta$  fazı oda sıcaklığında yarı kararlı olarak tutulabilmektedir [85, 86]. Molibden eşdeğerinin %10'un altında kalması durumunda ise  $\beta$ -geçiş sıcaklığı üzerinde bulunan alaşımın su ile soğutulmasında sonucunda yapıda martenzitik dönüşüm meydana gelir ve çözünen alaşım konsantrasyonuna bağlı olarak  $\alpha'$  (hsp) veya  $\alpha''$  (ortorombik) fazları oluşur [87, 88]. Bununla birlikte yapılan çalışmalar yarı kararlı  $\omega$  (hsp) fazının  $\beta$  fazlı matris içerisinde çökelebileceğini göstermiştir. Bu fazların oluşumu ana fazın genel kararlılığına bağlı olup az kararlı bir faz soğutma sonrasında  $\alpha'$  oluşumu ile sonuçlanırken artan  $\beta$  kararlılığı yapıda su verme ile ortorombik  $\alpha''$  faz oluşumuna yol açar [89]. Mevcut fazların türü, tane büyüklüğü ve tane şekli, mikroyapının morfolojisi ve dağılımı titanyum alaşımlarının özelliklerini ve dolayısıyla uygulama alanını belirlemektedir [48].

Biyomalzemelerin tasarımı için önemli bir malzeme özelliği olan elastisite modülü bahsedilen bu tür mikroyapısal kavramlardan oldukça etkilenmektedir.  $\alpha$  fazının sahip olduğu hegzagonal sıkı paket (hsp) kafes yapısının paketleme faktörü (%74),  $\beta$  fazını oluşturan hacim merkezli kübik kristal kafes yapının (hmk) paketleme faktöründen (%68) yüksektir. Paketleme faktörünün yüksek olması kafes içerisinde bulunan atom yoğunluğunun da fazla olduğu anlamına geldiği için  $\alpha$  fazının elastisite modülü  $\beta$  fazına göre daha yüksektir [13]. Ayrıntılı olarak literatür araştırmaları incelendiğinde Ti bazlı alaşımlarda görülen fazların elastisite modül sıralamasının  $\omega > \alpha > \alpha' > \alpha'' > \beta$  şeklinde olduğu görülmektedir [90]. Karakteristik özelliği sebebiyle düşük elastisite modülüne sahip olan  $\beta$  tipi Ti alaşımlarına çözeltiye alma, yaşlandırma ve

termodinamik işlemler gibi faz çökmesinin kinetiğini etkileyen işlemler uygulanarak  $\omega$  veya  $\alpha$  fazının  $\beta$ -fazı üzerine ince çökmesi ve bunun sonucunda yüksek mukavemet-düşük elastisite modülü kombinasyonunun oluşması sağlanabilmektedir [91].

Fazların sahip oldukları özellikler doğrultusunda oluşturulan Ti ve alaşımlarının uygulama alanı da değişkenlik göstermektedir. Bu noktada  $\alpha$  faz yapısına sahip saf titanyum (Cp-Ti) ve kaliteleri, yüzeylerinde oluşan  $TiO_2$  tabakası sayesinde mükemmel korozyon direncine sahiptir [47, 56]. Üstün kaynaklanabilirlik ve yüksek sürünme dayanımı gösteren  $\alpha$  alaşımları aynı zaman genellikle yüksek sıcaklık ve sıfır altı (kriyojenik) uygulamalarda tercih edilir [56].  $\alpha$  alaşımlarına benzer şekilde  $\alpha$ -yakın alaşımları da klasik yüksek sıcaklık alaşımları olup  $\alpha$  alaşımlarının mükemmel sürünme davranışı ile birlikte  $\beta$  alaşımlarının yüksek mukavemet özelliklerini

barındırdığından dolayı 500-550° C sıcaklıklarda çalışmak üzere kullanım için idealdir. Ti-8Al-1Mo-1V ve Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo, az miktarda  $\beta$  kararlaştırıcıları ihtiva eden  $\alpha$ -yakın alaşımlarına örnek olarak verilebilir [47].  $\beta$  tipi Ti alaşımları ise hacim merkezli kübik kristal yapısı sayesinde düşük elastisite modülü, levha formunda mükemmel dövülebilirlik, sıcak-soğuk şekillendirilebilme kabiliyeti, biyouyumluluğu yüksek alaşım elementleri ve yüksek kırılma tokluğu sayesinde  $\alpha$ ,  $\alpha$ -yakın,  $\alpha+\beta$  alaşımlarına göre özellikle biyomedikal alanda implant üretiminde günümüzde sıklıkla tercih edilmektedir [91]. Bununla birlikte, yukarıda da bahsedildiği gibi,  $\beta$ -alaşımlarında çökelen fazların dengesi sayesinde yüksek mukavemet ve düşük elastisite modülünün kombinasyonu elde edilebilir. Konuyla bağlantılı olarak titanyumun faz yapısına göre değişen malzeme özellikleri ve alaşım türleri Şekil 8.'de verilmiştir.

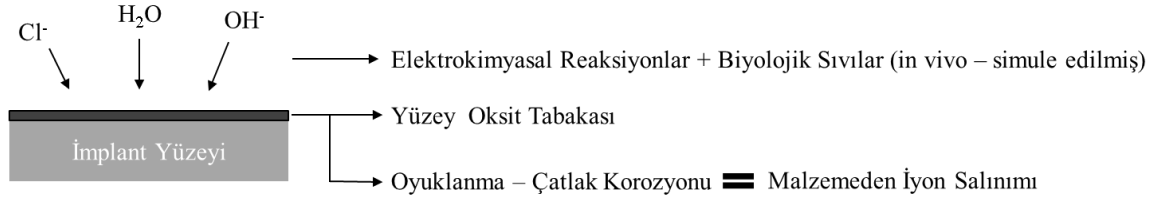
Sınıf / Malzeme Özelliği	$\alpha$ ve yakın $\alpha$	$\alpha + \beta$	$\beta$ ve yakın $\beta$
$\alpha$ - stabilizatörleri	Al, Sn, Ga, Zr, C, O, N		
$\beta$ - stabilizatörleri			V, Mo, Nb, Ta, Cr
Tipik Malzeme	Ticari Saf Ti Ti-5Al-2.5Sn Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo Ti-8Al-1Mo-1V	Ti-5Al-2.5Fe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

Şekil 8. Faz yapılarının titanyumun özellikleri üzerindeki etkisi (Effect of phase structures on titanium properties) [48]

### β TİPİ Ti ALAŞIMLARININ KOROZYON DAVRANIŞI (CORROSION BEHAVIOR OF β TYPE Ti ALLOYS)

Vücut içerisinde bulunan biyolojik sıvılar, korozif ve saldırgan karakteristiktir. Bu sebeple vücut içerisine yerleştirilen metalik implant ile biyolojik çevre arasında sürekli olarak olumsuz etkileşimler yaşanmaktadır. Bunun sonucunda malzeme yüzeyinde çeşitli korozyon tipleri (oyuklanma, çatlak vb.) meydana gelmekte ve bu durum malzemeden vücut sıvısına iyon salınımı ile sonuçlanmaktadır [92].

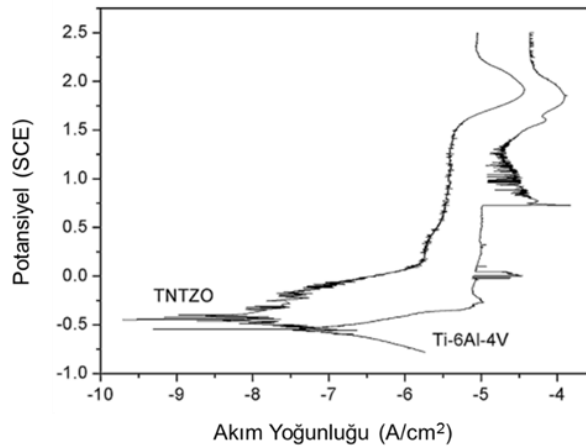
Dolayısıyla implant malzemelerinin korozyon direnci, implant ömrünü belirlemekte ve konak canlılığının hayatını doğrudan etkilemektedir. Aşağıda verilen Şekil 9.'da vücut sıvısı ile temas halindeki implant yüzeyinde oluşan oksit tabakasının bozunması sonucunda implant malzemesinden vücut sıvısına iyon salınımı şematize edilmiştir. İmplant malzemesine göre malzeme yüzeyinde oluşan oksit tabakasının türü değişkenlik göstermektedir. Oksit tabakasının kararlılığının artması malzemeden vücut sıvısına iyon salınımını engellemektedir.



**Şekil 9.** İmplant malzemesi ile korozif vücut sıvısının etkileşimi sonucunda malzemeden iyon salınımı (Ion release from the material as a result of interaction of corrosive body fluid with implant material) [92]

Bu noktada özellikle saf Ti ve Ti alaşımlarının termodinamik sebepler sonucunda yüzeylerinde diğer metalik malzeme gruplarına göre daha kararlı bir oksit tabakası oluşturması yüksek korozyon direnci göstermelerini sağlamaktadır [93, 94]. Titanyum esaslı implant malzemelerinin yüzeyinde oluşan TiO<sub>2</sub> pasif film tabakası korozif vücut sıvısı ile implant arasında bir bariyer görevi görmektedir. Bu doğrultuda saf Ti ile alaşımlanan β kararlaştırıcılarının titanyum esaslı malzemelerin korozyon özelliklerine etkisi incelenmesi titanyum esaslı malzemelerin korozyon direncinin geliştirilmesine katkıda bulunacaktır. Bu amaçla Atapour ve ark. [76] β tipi titanyum alaşımlarının korozyon davranışlarını incelemiş ve Ti-3Mo-7Zr-3Fe ile Ti-35Nb-7Zr-5Ta yarı-kararlı β alaşımlarını Ti-6Al-4V α+β alaşımı ile karşılaştırmıştır. Elektrokimyasal testlerin yapılabilmesi amacıyla 37°C 'de %0.9NaCl ve ortamın agresifliğini arttırmak amacıyla 37°C 'de 5M HCl korozif çözeltiler hazırlamışlar ve sonuç olarak %0.9 NaCl ortamında her üç alaşımda benzer polarizasyon eğrileri ve pasif davranış tespit etmişlerdir. Daha agresif karakterde olan 5M HCl ortamında ise Ti-13Mo-7Zr-3Fe ile Ti-35Nb-7Zr-5Ta alaşımlarının Ti-6Al-4V ELI alaşımına göre daha iyi korozyon direnci gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

Guo ve ark. [95] yaptıkları bir başka çalışmada Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-0.3O (TNTZO) formülünde β faz yapısına sahip alaşımın Ringer çözeltisinde (9 g/l NaCl-0.42 g/l KCl-0.25 g/l CaCl<sub>2</sub>) korozyon direncini Ti-6Al-4V alaşımı ile karşılaştırmışlardır. 1 saat çözelti içerisinde tutulan numunelerin potansiyodinamik polarizasyon ölçümü ve pasif film tabakasının incelenebilmesi amacıyla XPS analizi yapılmış ve sonuç olarak TNTZO alaşımının açık devre potansiyelinin Ti-6Al-4V alaşımına göre daha yüksek olduğu vurgulanmıştır. Potansiyelin daha yüksek olması, TNTZO alaşımının yüzeyinde oluşturduğu oksit tabakasının koruyuculuk ve kararlılık anlamında Ti-6Al-4V' ye göre daha üstün olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Bununla birlikte TNTZO ve Ti-6Al-4V alaşımlarının potansiyodinamik polarizasyon eğrileri karşılaştırıldığında TNTZO alaşımının Ti-6Al-4V' ye göre daha düşük akım yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durumda TNTZO alaşımının daha üstün bir korozyon direnci gösterdiği belirtilmiştir. Şekil 10.'da TNTZO ve Ti-6Al-4V alaşımlarının 37 °C'de ve Ringer çözeltisi içerisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri gösterilmiştir.



**Şekil 10.** TNTZO ve Ti-6Al-4V alaşımlarının Ringer çözeltisi içerisinde 37°C'de potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (Potentiodynamic polarization curves at 37 °C in Ringer solution of TNTZO and Ti-6Al-4V alloys) [95]

Sonuç olarak alaşım elementlerinin etkisi sonucunda oksit tabakasının koruyucu özelliğinin gelişmesi oksit tabakasının bozunmasını engelleyerek TNTZO alaşımının yüzeyinde korozyona bağlı oluşan küçük çukurcukların Ti-6Al-4V' ye göre daha az sayıda

olmasını sağlamıştır. Dolayısıyla TNTZO alaşımının Ti-6Al-4V' ye göre üstün korozyon direnci göstermesi sahip olduğu Nb, Ta ve Zr alaşım elementlerinin Ti yüzeyinde oluşan oksit tabakasının termodinamik kararlılığının artması ile ilişkilendirilmiştir [96-98].

Godley ve ark. [98] β tipi Ti-45%Nb alaşımını üretilen bu alaşımın elektrokimyasal davranışı ve korozyon direnci Ringer çözeltisinde (9.00 g/l NaCl, 0.4 g/l KCl, 0.20 g/l NaHCO<sub>3</sub>, 0.167 g/l CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) ve farklı konsantrasyonlarda HCl içeren çözeltilerde (1M, 4M, 8M) Ti-6Al-4V ve Ti-Ni (ağ.%55Ni) alaşımları ile kıyaslanmıştır. Ringer çözeltisine 2 saat maruz kalan ve açık devrede ölçülen test edilmiş Ti alaşımlarının korozyon potansiyelleri kıyaslandığında β-Ti-45%Nb elektrotunun pasif bölgesinde ölçülen anodik akımın Ti-6Al-4V pasif bölgesindeki akımdan düşük olması sebebiyle β-Ti-45%Nb alaşımının Ti-6Al-4V' ye göre daha pasif ve kararlı oksit tabakası oluşturduğu görülmüştür. Ringer çözeltisi içerisinde Ti-6Al-4V ve Ti-%55Ni alaşımlarına göre daha yüksek korozyon direnci gösteren β-Ti-45%Nb alaşımı 4M HCl çözeltisi içerisinde diğer alaşımların aksine pasif olarak kalmayı başarmıştır.

Çaha ve ark. [99] Ti-25Nb-5Fe ve Ti-40Nb'dan oluşan β tipi Ti alaşımlarını toz metalurjisi ile üreterek mikroyapı, korozyon ve tribokorozyon özelliklerini incelemiştir. Elektrokimyasal davranış, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak vücut sıcaklığındaki tuz çözeltisinde (9 g/L NaCl) gerçekleştirilmiştir. Tribo-korozyon testinde aşındırıcı malzeme olarak alümina bilye kullanılmıştır. Bununla birlikte test, potansiyostatik koşullar altında bilyenin ileri geri hareket ettirilmesiyle ve açık devre potansiyeli altında uygulanmıştır. Sinterleme süresinin artmasının yapıdaki birincil α fazının β taneleri içerisindeki çözünme oranını arttırdığı ve yapının porozite oranını düşürdüğü tespit edilmiştir. Sinterleme süresindeki artışın diğer bir sonucu olarak yapıda homojen faz dağılımı sağlanmıştır. Porozitenin azalması homojenliğin artması malzemede sertlik artışını meydana getirmiştir. Süre artışının alaşımın NaCl çözeltisinde daha kararlı bir oksit oluşturmasını sağladığı potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi testi ile ortaya konmuştur. Kararlı oksit tabakası β tipi Ti alaşımlarının korozyon performansını arttırmıştır. Bununla birlikte Ti-40Nb, Ti-25Nb-5Fe' e göre daha yüksek tribokorozyon performansı göstermiştir. Bunun sebebi olarak ise Ti-

40Nb yüzeyinde tribokorozyon testi sonucu oluşan sürtünmeye bağlı katmanın Ti-25Nb-5Fe alaşımına göre daha yoğun olması olarak açıklanmıştır. Diğer bir yandan, toz metalurjisinin üretilen düşük elastisite modüllü β tipi Ti alaşımlarının korozyon ve tribokorozyon performansını arttırdığı belirtilmiştir. Genel anlamda bakıldığında zaman titanyum esaslı malzemelerde β fazını oluşturan Nb, Ta, Mo gibi elementlerin yüzeyde oluşturdukları oksit tabakaları (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>) ile korozyon direncini geliştirdikleri yapılan çalışmalar sonucu ortaya konmuştur. β-kararlaştırıcıların yapıya katılmasıyla oluşan oksit formları TiO<sub>2</sub> ile birlikte korozif ortam şartlarında malzemeye Cl<sup>-</sup> penetrasyonunun önüne geçerek oksit film yapışal bütünlüğünü geliştirmektedir [100-103]. Diğer yandan alaşıma Nb ve Ta gibi elementlerin katılması titanyumun termodinamik ve kinetik kararlılığını artırarak çözünme hızını azaltmaktadır [76, 104]. Böylece, β tipi Ti alaşımları düşük elastisite modülü ile birlikte α veya α+β faz yapısındaki Ti alaşımlarına göre daha üstün bir korozyon direncine sahip olmaktadır.

### β TİPİ Ti ALAŞIMLARININ TRIBOLOJİK ÖZELLİKLERİ (TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF β TYPE Ti ALLOYS)

Metalik malzeme grupları arasında titanyum esaslı malzemeler üstün mekanik, fiziksel ve biyolojik özellikleri ile ön plana çıkmasına rağmen sahip oldukları elektron konfigürasyonu, kristal yapısı ve düşük termal iletkenlik özellikleri tribolojik özelliklerinin zayıf olmasına neden olmaktadır [50, 105, 106]. Ayrıca titanyum esaslı malzemelerin plastik kesme ve deformasyon sertleşmesine karşı dayanımının düşük olması ve malzemenin yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakasının sürtünme ile birlikte kolayca bozunmaya uğraması tribolojik özellikte düşüşe sebep olmaktadır. Düşük tribolojik özellikler titanyum esaslı malzemelerde yüksek ve kararsız sürtünme ile şiddetli adhesiv aşınma sorununa yol açmaktadır [107, 108]. Şekil 11.'de ASTM G65 standardına göre farklı malzemelere uygulanan ve Archard eşitliğine [109] göre hesaplanan aşınma dayanımı test sonuçları gösterilmektedir.

$$\text{Archard Eşitliği: } W = K \frac{DP}{h} \tan \alpha$$

W = Aşınma Oranı

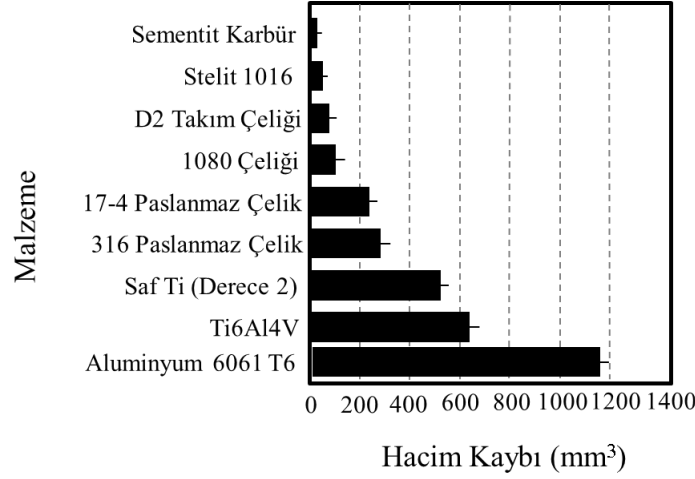
K = Aşınma Katsayısı

D = Kayma Mesafesi

P = Yük

h = Sertlik Girinimi (Penetrasyon Sertliği)

α = Aşındırıcı parçacıkların dahili açısı



**Şekil 11.** ASTM G65 standardına göre çeşitli malzemelere uygulanan aşınma test sonuçları (Wear test results applied to various materials according to ASTM G65 standard) [110]

Şekil 11.'de de görüldüğü gibi saf Ti ve Ti6Al4V'nin sahip olduğu aşınma dayanımı paslanmaz çelik, takım çeliği ve sementit karbüre kıyasla oldukça düşüktür. Bu durum titanyum esaslı malzemelerin aşınma direncinin geliştirilmesi gerektiğini açıkça ortaya koymaktadır. Bunun yanı sıra aşınma sonucunda yaşanan sorunların konak canlıda neden olduğu hayati problemler göz önünde bulundurulduğunda aşınma kavramının önemi daha da artmaktadır [111]. Vücutta görülen enflamatuvar reaksiyonların osteolize sebebiyet vermesi konak canlıda ağrıya ve implantların gevşemesine neden olmaktadır. Dolayısıyla aşınma kavramı, biyomedikal alaşımların vücut içerisinde yüksek performans göstermesinin önünde bir engel olarak karşımıza çıkmaktadır. Aşınma direncinin düşük olması, saf Ti ve Ti alaşımlarının yüksek aşınmaya maruz kalan bölgelerde kullanımını sınırlamaktadır [112]. McGee ve ark. [113] yaptıkları çalışmalarda total kalça protez bileşenlerinden olan femur başı (bkz. Şekil 6. sağ üst şekil) için malzeme seçiminde saf Ti, Ti alaşımları, Co-Cr alaşımları ve paslanmaz çelik kullanmıştır. Aşınma deneyleri sonucunda titanyum esaslı malzemeler %74.3 aşınma oranı ile en fazla aşınmaya uğrayan grup olarak belirtilmiştir. Bir sistem içinde temas halinde çalışan malzemelerin aşınma davranışı farklı aşınma elementi ilavesi, yüzey modifikasyonları ve ısıl işlem gibi parametrelere bağlı olarak değiştirilebilmektedir [114, 115]. Dolayısıyla allotropik yapıya sahip titanyumun faz yapısı ile birlikte değişkenlik gösteren kristal kafes yapısının malzemenin tribolojik özelliklerini etkilemektedir. Kristal kafes yapısının aşınma direncine olan etkisinin incelenmesi aşınma performansının geliştirilmesi noktasında faydalı olacaktır. Bu bakış açısıyla yeni nesil  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının aşınma dayanımları hakkında yapılan çalışmalara aşağıda yer verilmiştir. Hacisalihoglu ve ark. [116]  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının (Ti-13Zr-13Nb, Ti-15Mo, Ti-45Nb) tribokorozyon direncini  $\alpha$  fazına sahip saf Ti ve  $\alpha+\beta$  faz yapısındaki Ti-6Al-4V alaşımları ile karşılaştırmalı olarak incelemiştir. Bu doğrultuda tribokorozyon testleri

potansiyodinamik aşınma testi, açık devre potansiyeli (OCP) aşınma testi ve potansiyostatik aşınma testi farklı potansiyel aralıklarda gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde OCP aşınma testi sonucunda en düşük potansiyel değerinin  $\beta$  tipi Ti alaşımlarında olduğu görülmüştür ve Ti-13Nb-13Zr alaşımının diğer alaşımlara kıyasla daha düşük sürtünme katsayısından dolayı düşük hacim kaybına uğradığı tespit edilmiştir. Tribokorozyon deneylerinde alaşımların sürtünme katsayılarının farklı değerlere sahip olması ve hacim kayıplarının aşınma tipine göre değişkenlik göstermesi aşınma yüzeyinde oluşan oksit film tabakasının türü ile ilişkilendirilmektedir. Aşınma elementlerine göre değişkenlik gösteren oksit film tabakasının karakteristik yapısı bu yapının kararlılığını etkilemektedir. Düşük kararlılığa sahip oksit tabakaları aşınma sonucunda malzeme yüzeyinde bozunarak yüksek hacim kayıplarına sebebiyet vermektedir. Dolayısıyla çalışma incelendiğinde Ti-13Nb-13Zr alaşımının yüzeyde oluşturduğu oksit film tabakasının diğer bileşimlere göre daha yüksek kararlılığa sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Niinomi ve ark. [117] yaptıkları çalışma ile aşınma kompozisyonunu tasarlayarak oluşturdukları  $\beta$  tipi Ti alaşımlarını Ringer çözeltisi içerisinde pin-on-disk tipi sürtünmeli aşınma testine tabi tutmuşlardır. Deney doğrultusunda Aşındırıcı zirkonya ve alümina bilyelere karşı aşınma özellikleri, numunenin ağırlık kaybı ve aşınma iz genişliği değerlendirilmiş ve geleneksel Ti alaşımları ile karşılaştırılmıştır. Üretilen  $\beta$  tipi Ti alaşımları, (Ti-29Nb-13Ta, Ti-29Nb-13Ta-4Mo, Ti-29Nb-13Ta-2Sn, Ti-29Nb-13Ta-4.6Sn)  $\alpha+\beta$  faz yapısına sahip Ti-6Al-4V ve Ti-6Al-7Nb gibi konvansiyonel Ti alaşımlarına göre aşınma testi sonucunda daha düşük ağırlık kaybı ve iz genişliği göstermiştir. Diğer yandan, değişen aşınma kompozisyonu ile birlikte malzemenin aşınma mekanizmasında da değişkenlik gözlenmiştir. Bu doğrultuda geleneksel Ti alaşımlarında mekanik aşınma gözlemlenirken,  $\beta$  tipi Ti alaşımlarında adhezif aşınma tespit edilmiştir.

Yang ve ark. [118] yaptıkları çalışmada biyomedikal uygulamalarda kullanılması planlanan Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ) alaşımının aşınma özelliklerine Nb içeriği, ısıl işlem parametreleri ve yüzey modifikasyonlarının etkisini incelemişlerdir. Geliştirilen alaşımın aşınma özellikleri Ti-6Al-4V ile karşılaştırılmıştır. Bu doğrultuda iki alaşıma da disk üzerinde aşınma testi uygulanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda uygulanan ısıl işlemlerin mekanik özellikler haricinde aşınma üzerinde bir etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir. XPS analizi neticesinde Ti-6Al-4V alaşımı yüzeyinde TiO<sub>2</sub> görülmüş buna karşın TNTZ alaşımının yüzey oksit tabakasının Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>' ten meydana geldiği belirtilmiştir. Bu oksitler arasında TiO<sub>2</sub>' nin diğer oksit türlerine göre daha kırılgen yapıda olması Ti-6Al-4V alaşımında aşınma sonucunda gevrekleşme ve dikey çatlak oluşumuna neden olurken, TNTZ alaşımlarında yüzeyde kirlenmeler ve kayma yönünde aşınma izleri görülmüştür. Sonuç olarak β-kararlaştırıcı görevi gören Nb elementinin yapıda bulunması, oksit içeriğini değiştirerek alaşımın aşınma özelliklerinin gelişmesine yol açmıştır.

Xu ve ark. [119] yaptıkları çalışmada ise toz metalurjisi ile üretilen β faz yapısına sahip Ti-35Zr-28Nb alaşımının vücut sıvısı içerisinde gösterdiği tribolojik davranışların analizi yapılmıştır. Deney doğrultusunda Ti-35Zr-28Nb alaşımının aşınma direnci simule edilmiş vücut sıvısı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ti-35Zr-28Nb alaşımının aşınma dayanımının daha iyi incelenebilmesi amacıyla aşınma sonuçları saf Ti ve Ti-6Al-4V alaşımı ile karşılaştırılmıştır. Aşınma testi, kayma hızı 0.03 m/s, kayma frekansı 1 Hz, hareket aralığı 15 mm parametreleri ile birlikte öğütme malzemesi olarak 5 mm çapında bir Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bilyesi kullanılarak 30 dakika boyunca 3N' lik bir yük ile oda sıcaklığında uygulanmıştır. Aşınma test sonuçları doğrultusunda Ti-35Zr-28Nb' nin ortalama aşınma oranı  $0.0021 \pm 0.0002 \text{ mm}^3/\text{m} \cdot \text{N}$  iken saf Ti ve Ti-6Al-4V' nin aşınma oranı sırasıyla  $0.0029 \pm 0.0004 \text{ mm}^3/\text{m} \cdot \text{N}$ ,  $0.0020 \pm 0.0003 \text{ mm}^3/\text{m} \cdot \text{N}$  olarak bulunmuştur. Sürtünme katsayıları arasındaki ilişki ise saf Ti (0.47) > Ti-35Zr-28Nb (0.42) > Ti-6Al-4V (0.35) olarak verilmiştir. Üretimi yapılan β tipi Ti alaşımının yüzeyinde oluşturduğu Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tabakasının yüksek yağlayıcı özelliği göstermesi malzemenin aşınma direncini geliştirdiği tespit edilmiştir. Bu durum Ti-35Zr-28Nb alaşımının saf Ti' ye göre yüksek, Ti-6Al-4V' ye ise yakın bir aşınma direnci göstermesini sağlamıştır.

### β TİPİ Ti ALAŞIMLARININ ÜRETİM YÖNTEMİNE GÖRE İNCELENMESİ (β TYPE Ti ALLOYS ACCORDING TO PRODUCTION METHODS)

Saf Ti ve Ti alaşımları döküm [120], talaşlı imalat [121], elektro erezyon ile işleme [122], bilgisayar destekli tasarım [123], bilgisayar destekli imalat [124], izotermal dövme [125], süperplastik şekillendirme [126], difüzyon bağlama, [127], toz metalurjisi [128], metal enjeksiyon kalıplama [35], lazer kaynağı [129] ve

eklemeli imalat [130] gibi birçok farklı yöntem kullanılarak üretilebilmektedir. Üretim yöntemine bağlı olarak değişen işlem adımları, malzemenin mikroyapısını büyük ölçüde etkilemektedir. Dolayısıyla aynı kimyasal kompozisyona sahip malzemelerin farklı üretim yöntemleri ile üretilmesi mekanik ve fiziksel özelliklerde farklılıklar oluşmasına neden olmaktadır [23]. Bu duruma örnek olarak ark ergitme ve lazer alaşımlama yöntemleri ile üretilen Ti-Mo alaşımı verilebilir. Zhao ve ark. [131] yaptıkları çalışmada hacimce %3.2-12 Mo içeren Ti-Mo alaşımı ark ergitme yöntemi ile üretilmiştir. Üretim sonucu mikroyapı incelemesinde yapıda α ve β fazlarının oluşumu gözlemlenmiştir. Buna karşın, Almeida ve ark. [132] yaptıkları çalışmada hacimce %8 Mo içeren Ti-Mo alaşımı lazer alaşımlama yöntemi ile üretilmiş ve mikroyapıda soğuma hızı farkından dolayı yalnızca β fazı tespit edilmiştir. Başka bir ifadeyle üretim metodu, faz yapısı ve mikroyapının homojen dağılımı gibi parametrelerin değişmesine yol açmış ve malzeme performansında farklılıklara neden olmuştur. Dolayısıyla malzemenin kullanılacağı yere uygun bir üretim yöntemi tercih edilmelidir. Biyomedikal malzemelerin üretimi söz konusu olduğunda tercih edilen yöntemler arasında genel olarak döküm, toz metalurjisi, termal püskürtme, lazer sinterleme ve lazer ergitme yer almaktadır [133, 134]. Bu yöntemler arasında biyomedikal malzemelerin toz metalurjisi ile üretimi gün geçtikçe artış göstermektedir. Başka bir ifadeyle vücut içerisinde kullanım oranı oldukça yüksek olan metalik biyomalzemelerin T/M kullanılarak üretilmesi popüler hale gelmektedir. Konvansiyonel üretim yöntemlerinden olan döküm yöntemi ile biyomalzemelerin üretimi incelendiği zaman, (1) döküm teknolojisinin parça geometrisi ve malzeme tasarımı açısından düşük tolerasyon göstermesi, (2) kullanılacağı bölgeye ve hasta özelliklerine göre farklı donanımlara sahip olması gereken biyomalzeme üretiminin istenilen şekilde yapılamaması ve (3) üretim sonrası son ürün eldesi için ek termal veya mekanik işlemlere gerek duyulması bu üretim metodunun eksikliklerini ortaya koymaktadır [135-137]. Bu tip olumsuz etkiler üretim tekniğinde değişikliği zorunlu kılmaktadır. Toz metalurjisi ve döküm yöntemlerinin birbirleri ile kıyaslanması açısından Fang ve ark. [138] yaptıkları çalışma örnek olarak gösterilebilir. Çalışma doğrultusunda demir içeren Ti alaşımlarının ingot dökümle üretimi sonucunda alaşım içerisindeki demirin yapıya homojen dağıtılamadığı ve yapıda segregasyona sebep olduğu görülmüştür. Diğer bir yandan aynı alaşımın T/M ile üretilmesi sonucunda demir, Ti alaşımının mikroyapısında homojen olarak dağıtılabilmektedir [139]. Günümüzde metalik biyomalzemelerin üretilmesi hakkındaki araştırmalar yukarıda bahsedildiği gibi ağırlıklı olarak toz metalurjisi teknikleri üzerine yapılmaktadır [6]. Toz metalurjik teknikler kullanılarak yapılan üretimlerin popüler hale gelmesinin sebepleri arasında; (i) az malzeme kaybı ile son şekil ve özelliklere yakın malzeme üretimi, (ii) yüksek ergime

sıcaklığına sahip elementlerin alaşıma ilavesi sonucu kimyasal kompozisyon sınırlamasını ortadan kaldırması, (iii) segregasyonun önlenmesi, (iv) malzemenin uygulama alanına göre sahip olması gereken gözeneklilik oranını ayarlayabilmesi, (v) konvansiyonel üretim metotlarına kıyasla (dövme, döküm, plastik şekil verme vb.) daha düşük üretim maliyeti sunması, (vi) yine konvansiyonel üretime göre, daha düşük sıcaklık ve sürelerde yüksek yoğunluklu malzeme üretimini sağlaması, (vii) malzeme tasarımında yüksek serbestlik sağlaması ve kompleks şekilli parçaların üretimini mümkün kılması gösterilebilir [6, 140-147]. Her üretim metodunda olduğu gibi toz metalürjisinin (i) ön aşamalı tozların üretimde kullanılması ve sıcak izostatik pres gibi tek işlemden tam yoğunluk sağlayan T/M yöntemi kullanımının malzeme maliyetini arttırması ve (ii) parça boyutunun kalıp şekli ile sınırlı olması gibi olumsuz yönlerinin olduğunu söylemek mümkündür. Diğer yandan T/M için belirtilen bu olumsuz hususlar incelendiğinde insan hayatı, kalitesi ve implant ömrünü etkileyen uygulamalarda maliyet faktörü ikinci planda kalmaktadır. Bununla birlikte gelişen teknoloji ile toz metalürjik proseslerin alt kolu olarak ortaya çıkan eklemeli imalat yöntemlerinin metalik implant üretiminde kullanılması parça boyut sınırlamasını ortadan kaldırmaktadır. Son olarak T/M üretim teknikleri ile, uygulama alanına göre malzemenin gözeneklilik oranı ile gözeneklilik boyutu ayarlanabilmektedir. Ayrıca ilave edilen alaşım elementlerinin etkisi ile de malzemenin korozyona uğramasının önüne geçmek mümkün olabilmektedir [148]. Dental ve ortopedik cerrahi implantların yüzeyine uygulanan gözenekli kaplamalar ve düşük elastisite modülüne sahip implantların üretilmesi için T/M' nin sağladığı avantajlar bu yöntemi tercih edilebilir kılmaktadır. Gözenekli yüzeyler, fonksiyonel hücresel yanıtı değiştirerek implant yüzeyinde kemik dokunun büyümesine izin vermekte ve osseointegrasyon kabiliyetini arttırmaktadır [149]. Prado ve ark. [150] yaptıkları çalışma T/M ile üretilen gözenekli  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının (Ti-13Nb-13Zr, Ti-35Nb, Ti-35Nb-7Zr-5Ta) canlı organizma ve deneysel ortam şartlarında biyolojik performansının incelenmesi açısından iyi bir örnek oluşturmaktadır. Deney sürecinde  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının ortaya koyduğu performans döküm ile üretilen Saf Ti ve Ti-6Al-4V alaşımları ile de karşılaştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, toz metalürjisi üretim metodu kullanılarak üretilen  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının kemik-impant bağ kuvveti ve hücre canlılığı saf Ti ve Ti-6Al-4V' ye göre yüksek çıkmıştır. Bu durumun sebebi olarak ise T/M' nin malzemeye kazandırdığı gözeneklilik ve  $\beta$ -kararlılaştırıcıların üstün biyoyoumluluk özellikleri gösterilmiştir. Sochacka ve ark. [142] yaptıkları diğer bir çalışmada ise  $\beta$  tipi, Ti-23 hac. %Mo alaşımı döküm yöntemi (ark ergitme) ve toz metalürjik işlemler ile (mekanik alaşımlama uygulanmış tozlara soğuk pres ardından sinterleme/sıcak pres) elde edilmiştir. Deney sürecinde

üretim yönteminin malzeme mikroyapısı ve özellikleri üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde mekanik olarak alaşımlanan Ti-23 %hac. Mo tozlarının, 800 ° C' de 5 dakika boyunca sinterlenmesine rağmen mikroyapının tamamen  $\beta$  fazından oluştuğu görülmüştür. Dolayısıyla, toz metalürjisi prosesi sayesinde döküme göre kısa sürede yüksek yoğunluklu ve  $\beta$  fazında malzeme eldesi gerçekleştirilebilmiştir. Bununla birlikte sıcak pres yöntemiyle basınç ve sıcaklığın malzemeye eş zamanlı uygulanması  $\beta$  fazına döküm yöntemine göre daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede ulaşılmamasını sağlamıştır. Tüm bu sonuçlara ek olarak T/M' nin implant içerisindeki gözeneklilik oranını ayarlayabilmesi döküm muadiline göre malzemenin daha düşük elastisite modülüne sahip olmasına yol açmıştır.

Yoshitani ve ark. [151] yaptıkları çalışma üretim yönteminin malzeme özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Bu doğrultuda Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ)  $\beta$  tipi Ti alaşımı ingot döküm ve toz metalürjisi olmak üzere 2 farklı metot kullanarak üretilmiştir. Oluşturulan alaşımın üretim yöntemine göre mekanik özellikleri karşılaştırıldığında ise T/M ile üretilen alaşımın çekme dayanımının ingot döküme göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak toz metalürjisi kullanılarak üretilen  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının diğer yöntemlere kıyasla 2 ana avantajı olduğunu söylemek mümkündür. İlk olarak Mo (2673 °C), Nb (2477 °C) ve Ta (3017 °C) gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip  $\beta$ -kararlılaştırıcıları Ti bünyesine katmak döküm gibi diğer konvansiyonel üretim metodları için oldukça zordur. T/M, yukarıda bahsedilen elementler ile Ti'yi alaşımlandırılarak kompozisyon sınırlamasını ortadan kaldırmaktadır. Bu duruma ek olarak, hali hazırda faz yapısı sebebiyle düşük elastisite modülüne sahip  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının yapısındaki gözeneklilik oranının T/M sayesinde kontrol edilmesi ile alaşımların elastisite modülünün daha da düşürülmesi mümkün hale gelebilmektedir.

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada  $\beta$  faz yapısına sahip titanyum alaşımlarının mikroyapısal, mekanik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ve üretim yönteminin alaşım özellikleri üzerindeki etkisi ortaya konmuştur. Bununla birlikte  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının belirtilen özellikleri konvansiyonel Ti alaşımları (saf Ti, Ti-6Al-4V) ile karşılaştırılmıştır. Hali hazırda askeri, havacılık, uzay, denizcilik ve sağlık gibi birçok sektörde kullanılan saf Ti ve Ti alaşımlarının kullanım oranı ve uygulama alanlarının arttırılması amacıyla geliştirilen  $\beta$  tipi Ti alaşımlarının değerlendirilmesi çalışmanın motivasyonunu oluşturmuştur. Çalışma kapsamında  $\beta$  tipi Ti alaşımların tıbbi uygulama alanları üzerinde yoğunlaşmış ve bu sektörde gerçekleşen bir dizi yeni gelişme gözden geçirilmiştir.  $\beta$  tipi Ti alaşımlarını üretmek amacıyla kullanılan  $\beta$ -kararlılaştırıcı elementlerin toksik özellik göstermemesi ve üstün biyoyoumluluğa sahip olması medikal alanda



β tipi Ti alaşımlarının önünü açmaktadır. Diğer bir yandan β tipi Ti alaşımlarının düşük elastisite modülüne sahip olması bu alaşımları paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları gibi sıklıkla kullanılan metalik biyomalzeme gruplarından ayırmakta ve ön plana çıkartmaktadır.

Biyomalzemelerin korozif ve saldırgan karakteristiğe sahip vücut sıvısı içerisinde kullanılması malzemelerin gösterdiği elektrokimyasal özelliklerin önemini daha da önemli hale getirmektedir. Bu açıdan incelendiğinde titanyum esaslı malzemelerin hali hazırda yüksek korozyon direncinin β tipi Ti alaşımları ile daha da artırıldığı görülmektedir. β-kararlaştırıcıların TiO<sub>2</sub>'ye ilaveten oluşturdukları Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> gibi oksit tabakaları korozyon direncinin artmasındaki temel sebep olarak karşımıza çıkmaktadır. Yüksek termodinamik kararlılığa sahip olan bu oksit formları TiO<sub>2</sub> ile birlikte malzemenin vücut sıvısı ile temas etmesini engellemektedir. Bu doğrultuda korozyon bölümünde incelenen çalışmalar β tipi Ti alaşımlarının titanyum esaslı malzemelerin korozyon performansını arttırdığını desteklemektedir.

Metalik biyomalzemeler arasında üstün mekanik, fiziksel ve biyolojik performans gösteren titanyum esaslı malzemelerin geliştirilmesi gereken yönlerinin de olduğunu söylemek mümkündür. Bu açıdan bakıldığında titanyum esaslı malzemelerin düşük tribolojik özellikler göstermesi bu malzemelerde karşılaşılan büyük bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Tribolojik özelliklerin geliştirilmesi noktasında β tipi Ti alaşımları oldukça umut vadetmektedir. β fazını oluşturan alaşım elementlerinin malzemenin oksit içeriğini değiştirmesi tribolojik özelliklerin gelişmesine yol açmakta ve malzemenin aşınma kaynaklı ağırlık kaybı ve sürtünme katsayısının düşmesini sağlamaktadır. Bununla birlikte β-kararlaştırıcı elementlerin yüksek biyoyoumluluk özellik göstermesi olası bir aşınma durumunda alaşım elementlerinin konak canlıda toksik etki oluşturmalarının önüne geçmektedir.

Titanyum esaslı malzemeler birçok farklı üretim metodu kullanılarak üretilmektedir. Üretim yöntemine bağlı olarak değişkenlik gösteren teknikler ve işlem adımları malzemenin mekanik, elektrokimyasal ve mikroyapısal özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu doğrultuda çalışma içeriğinde üretim yöntemlerinin β tipi Ti alaşımlarının özelliklerine olan etkisine yer verilmiştir. Üretim metodları arasından toz metalürjisi özellikle biyomedikal malzemelerin üretiminde yüksek oranda tercih edilmektedir. Bu durumun sebebi olarak toz metalürjisinin gözenekli yapıda malzeme üretimine imkân vermesi ve kimyasal kompozisyon sınırlamasını ortadan kaldırması gösterilmektedir. Dolayısıyla yüksek ergime sıcaklığına sahip β-kararlaştırıcı elementlerin (Mo, Nb, Ta vb.) titanyum ile alaşımlandırılması toz metalürjisi sayesinde mümkün hale gelmektedir. Bununla birlikte toz metalürjisi ile gözenekli malzemelerin üretimi β tipi Ti alaşımlarının düşük elastisite modülüne sahip olmasına katkı sağlamaktadır.

## ETİK STANDARTLARI BEYANI

### (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

### YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

**Hasan İsmail YAVUZ:** Literatür araştırması ve derlemesi yapmış, makalenin yazım işlemlerini gerçekleştirmiştir.

**Rıdvan YAMANOĞLU:** Derlemenin yazım ve kontrol işlemini gerçekleştirmiştir

### ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Zhang, L. C., & Chen, L. Y., "A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect", *Advanced engineering materials*, 21(4), 1801215, (2019).
- [2] Konnopka, A., Jerusel, N., & König, H. H., "The health and economic consequences of osteopenia-and osteoporosis-attributable hip fractures in Germany: estimation for 2002 and proion until 2050", *Osteoporosis international*, 20(7), 1117-1129, (2009).
- [3] Cooper, C., Campion, G., & Melton, L. 3., "Hip fractures in the elderly: a world-wide projection", *Osteoporosis international*, 2(6), 285-289, (1992).
- [4] Papachristos, I. V., & Giannoudis, P. V., "Overview of classification and surgical management of hip fractures", *Orthopaedics and Trauma*, 34(2), 56-63, (2020).
- [5] Gepreel, M. A. H., & Niinomi, M., "Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 20, 407-415, (2013).
- [6] Dewidar, M. M., Yoon, H. C., & Lim, J. K., "Mechanical properties of metals for biomedical applications using powder metallurgy process: a review", *Metals and Materials International*, 12(3), 193-206, (2006).
- [7] Park, J. B., & Bronzino, J. D., "Biomaterials: principles and applications", *CRC Press*, (2002).
- [8] Liu, Y. J., Li, S. J., Wang, H. L., Hou, W. T., Hao, Y. L., Yang, R., ... & Zhang, L. C., "Microstructure, defects and mechanical behavior of beta-type titanium porous structures manufactured by electron beam melting and selective laser melting", *Acta Materialia*, 113, 56-67, (2016).
- [9] Ong, J. L., Appleford, M. R., & Mani, G., "Introduction to biomaterials: basic theory with engineering applications", *Cambridge University Press*, (2014).
- [10] Fathi, M. H., Salehi, M., Saatchi, A., Mortazavi, V., & Moosavi, S. B., "Novel double layer hydroxyapatite (HA)/Ti coating for biocompatibility improvement of metallic implants", *Surface engineering*, 17(6), 459-464, (2001).
- [11] Abdel-Hady, M., Hinoshita, K., & Morinaga, M., "General approach to phase stability and elastic properties of β-type Ti-alloys using electronic parameters", *Scripta Materialia*, 55(5), 477-480, (2006).

- [12] Gasser, B., "Design and engineering criteria for titanium devices", In *Titanium in medicine*, Springer, Berlin, Heidelberg, (2001).
- [13] Niinomi, M., Nakai, M., & Hieda, J., "Development of new metallic alloys for biomedical applications", *Acta biomaterialia*, 8(11), 3888-3903, (2012).
- [14] Niinomi, M., "Metallic biomaterials", *Journal of Artificial Organs*, 11(3), 105-110, (2008).
- [15] Long, M., & Rack, H. J., "Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective", *Biomaterials*, 19(18), 1621-1639, (1998).
- [16] Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K., "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review", *Progress in materials science*, 54(3), 397-425, (2009).
- [17] Hanawa, T., "Metal ion release from metal implants", *Materials Science and Engineering: C*, 24(6-8), 745-752, (2004).
- [18] Haynes, D. R., Crotti, T. N., & Haywood, M. R., "Corrosion of and changes in biological effects of cobalt chrome alloy and 316L stainless steel prosthetic particles with age", *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials*, 49(2), 167-175, (2000).
- [19] Aziz-Kerrzo, M., Conroy, K. G., Fenelon, A. M., Farrell, S. T., & Breslin, C. B., "Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials", *Biomaterials*, 22(12), 1531-1539, (2001).
- [20] Sidambe, A. T., "Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants—A review", *Materials*, 7(12), 8168-8188, (2014).
- [21] Minagar, S., Berndt, C. C., Wang, J., Ivanova, E., & Wen, C., "A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces", *Acta biomaterialia*, 8(8), 2875-2888, (2012).
- [22] Rattan, P. V., Sidhu, T. S., & Mittal, M., "An overview of hydroxyapatite coated titanium implants", *Asian Journal of Engineering and Applied Technology*, 1(2), 40-43, (2012).
- [23] Bartolomeu, F., Buciumeanu, M., Pinto, E., Alves, N., Silva, F. S., Carvalho, O., & Miranda, G., "Wear behavior of Ti6Al4V biomedical alloys processed by selective laser melting, hot pressing and conventional casting", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(4), 829-838, (2017).
- [24] Yamanoglu, R., German, R. M., Karagoz, S., Bradbury, W. L., Zeren, M., Li, W., & Olevsky, E. A., "Microstructural investigation of as cast and PREP atomised Ti-6Al-4V alloy", *Powder metallurgy*, 54(5), 604-607, (2011).
- [25] Fernandes, D. J., Elias, C. N., & Valiev, R. Z., "Properties and performance of ultrafine grained titanium for biomedical applications", *Materials Research*, 18, 1163-1175, (2015).
- [26] Yamanoglu, R., "Network distribution of molybdenum among pure titanium powders for enhanced wear properties", *Metal Powder Report*, 76(1), 32-39, (2021).
- [27] Yu, J., Zhao, Z. J., & Li, L. X., "Corrosion fatigue resistances of surgical implant stainless steels and titanium alloy", *Corrosion science*, 35(1-4), 587-597, (1993).
- [28] Mohammed, M. T., Khan, Z. A., & Siddiquee, A. N., "Beta titanium alloys: the lowest elastic modulus for biomedical applications: a review", *International Journal of Chemical Molecular Nuclear Materials and Metallurgy Engineering*, 8(8), 726, (2014).
- [29] Costa, B. C., Tokuhara, C. K., Rocha, L. A., Oliveira, R. C., Lisboa-Filho, P. N., & Pessoa, J. C., "Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation", *Materials Science and Engineering: C*, 96, 730-739, (2019).
- [30] Krewski, D., Yokel, R. A., Nieboer, E., Borchelt, D., Cohen, J., Harry, J., ... & Rondeau, V., "Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide", *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 10(S1), 1-269, (2007).
- [31] Mi, Z. R., Shuib, S., Hassan, A. Y., Shorki, A. A., & Ibrahim, M. M., "Problem of stress shielding and improvement to the hip Implat designs: a review", *International Journal of Medical Sciences*, 7(3), 460-467, (2007).
- [32] Dewidar, M. M., Yoon, H. C., & Lim, J. K., "Mechanical properties of metals for biomedical applications using powder metallurgy process: a review", *Metals and Materials International*, 12(3), 193-206, (2006).
- [33] Yamanoglu, R., Bahador, A., & Kondoh, K., "Fabrication Methods of Porous Titanium Implants by Powder Metallurgy", *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 1-13, (2021).
- [34] Niinomi, M., & Nakai, M., "Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone", *International journal of biomaterials*, 2011, (2011).
- [35] Arifin, A., Sulong, A. B., Muhamad, N., Syarif, J., & 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).
- [36] Nasab, M. B., Hassan, M. R., & Sahari, B. B., "Metallic biomaterials of knee and hip—a review", *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, 24(1), 69-82, (2010).
- [37] Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X., & Li, Y., "New developments of Ti-based alloys for biomedical applications", *Materials*, 7(3), 1709-1800, (2014).
- [38] Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., & Yashiro, T., "Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials", *Materials Science and Engineering: A*, 243(1-2), 244-249, (1998).
- [39] Wang, K., "The use of titanium for medical applications in the USA", *Materials Science and Engineering: A*, 213(1-2), 134-137, (1996).
- [40] Davis, J. R., "Handbook of materials for medical devices", *ASM international*, (2006).
- [41] Wang, K., "The Characterization of Ti-12Mo-6Zr-2Fe A New Biocompatible Titanium Alloy Developed for Surgical Implant", *Beta Titanium Alloys in the 1990's*, 49-60, (1993).
- [42] Gepreel, M. A. H., & Niinomi, M., "Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 20, 407-415, (2013).
- [43] Zhang, L. C., Klemm, D., Eckert, J., Hao, Y. L., & Sercombe, T. B., "Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy", *Scripta Materialia*, 65(1), 21-24, (2011).

- [44] Hanawa, T., "Metal ion release from metal implants", *Materials Science and Engineering: C*, 24(6-8), 745-752, (2004).
- [45] Niinomi, M., Kuroda, D., Fukunaga, K. I., Morinaga, M., Kato, Y., Yashiro, T., & Suzuki, A., "Corrosion wear fracture of new  $\beta$  type biomedical titanium alloys", *Materials Science and Engineering: A*, 263(2), 193-199, (2004).
- [46] Bahador, A., Umeda, J., Ghandvar, H., Bakar, T. A. A., Yamanoglu, R., Issariyapat, A., & Kondoh, K., "Microstructure globularization of high oxygen concentration dual-phase extruded Ti alloys via powder metallurgy route", *Materials Characterization*, 172, 110855, (2021).
- [47] Leyens, C., & Peters, M. (Eds.), "Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications", *Wiley-vch*, (2006).
- [48] Oshida, Y., "Bioscience and bioengineering of titanium materials", *Elsevier*, (2010).
- [49] Hallab, N., Merritt, K., & Jacobs, J. J., "Metal sensitivity in patients with orthopaedic implants", *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 83(3), 428, (2001).
- [50] Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X., & Li, Y., "New developments of Ti-based alloys for biomedical applications", *Materials*, 7(3), 1709-1800, (2014).
- [51] Kita N., "Meme Cerrahisinde Skar Doku için Kapstüektomi", [Available from: <https://tr.approbty.com/meme-cerrahisinde-skar-doku-icin-kapsuelektomi/>], (2021).
- [52] Niinomi, M., "Recent metallic materials for biomedical applications", *Metallurgical and materials transactions A*, 33(3), 477-486, (2002).
- [53] Liu, X., Chu, P. K., & 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).
- [54] Khoshnaw, F., Yamanoglu, R., Basci, U. G., & Muratal, O., "Pressure assisted bonding process of stainless steel on titanium alloy using powder metallurgy", *Materials Chemistry and Physics*, 259, 124015, (2021).
- [55] Adya, N., Alam, M., Ravindranath, T., Mubeen, A., & Saluja, B., "Corrosion in titanium dental implants: literature review", *The Journal of Indian Prosthodontic Society*, 5(3), 126, (2005).
- [56] Donachie, M. J., "Titanium: a technical guide.", *ASM international*, (2000).
- [57] Kulkarni, M., Mazare, A., Schmuki, P., & Iglčić, A., "Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications", *Nanomedicine*, 111, 111, (2014).
- [58] Al-Mobarak, N. A., Al-Swayih, A. A., & Al-Rashoud, F. A., "Corrosion behavior of Ti-6Al-7Nb alloy in biological solution for dentistry applications", *International Journal of Electrochemical Science*, 6(6), 2031-2042, (2011).
- [59] Chahine, G., Koike, M., Okabe, T., Smith, P., & Kovacevic, R., "The design and production of Ti-6Al-4V ELI customized dental implants", *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 60(11), 50-55, (2008).
- [60] Okabe, T., & Hero, H., "The use of titanium in dentistry", *Cells and Materials*, 5(2), 9, (1995).
- [61] Niinomi, M. (Ed.), "Metals for biomedical devices", *Woodhead publishing*, (2019).
- [62] Froes, F., & Qian, M. (Eds.), "Titanium in medical and dental applications", *Woodhead Publishing*, (2018).
- [63] Mohan, P., Osman, T. A., Amigo, V., & Mohamed, A., "Effect of Fe content, sintering temperature and powder processing on the microstructure, fracture and mechanical behaviours of Ti-Mo-Zr-Fe alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, 729, 1215-1225, (2017).
- [64] Olin, C., "Titanium in cardiac and cardiovascular applications", *In Titanium in medicine*, 889-907, Springer, Berlin, Heidelberg, (2001).
- [65] Liu, X., Chu, P. K., & 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).
- [66] AMETEK, "Ametek develops ultra-thin titanium strip for pacemaker and neurostimulator enclosures", [Available from: <https://www.ametekmetals.com/news/latestnews/2017/june/ametek-develops-ultra-thin-titanium-strip-for-pacemaker-and-neurostimulator-enclosures>], (2017).
- [67] Jacobs S., "Allergy to Titanium in Cardiac Pacemaker Thought to Have Led to Asthma Development: Case Study: Asthma Advisor Channel" [Available from: <https://www.pulmonologyadvisor.com/advisor-channels/asthma-advisor-channel/allergy-to-titanium-in-cardiac-pacemaker-thought-to-have-led-to-asthma-development-case-study/>], (2020).
- [68] Kurtz, S., Ong, K., Lau, E., Mowat, F., & Halpern, M., "Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030", *Journal of Bone and Joint Surgery*, 89(4), 780-785, (2007).
- [69] Elias, C. N., Lima, J. H. C., Valiev, R., & Meyers, M. A., "Biomedical applications of titanium and its alloys", *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 60(3), 46-49, (2008).
- [70] Zhou, L., Yuan, T., Li, R., Tang, J., Wang, M., & Mei, F., "Microstructure and mechanical properties of selective laser melted biomaterial Ti-13Nb-13Zr compared to hot-forging", *Materials Science and Engineering: A*, 725, 329-340, (2018).
- [71] Xu, Y., Gao, J., Huang, Y., & Rainforth, W. M., "A low-cost metastable beta Ti alloy with high elastic admissible strain and enhanced ductility for orthopaedic application", *Journal of Alloys and Compounds*, 835, 155391, (2020).
- [72] Acharya, S., Panicker, A. G., Laxmi, D. V., Suwas, S., & Chatterjee, K., "Study of the influence of Zr on the mechanical properties and functional response of Ti-Nb-Ta-Zr-O alloy for orthopedic applications", *Materials & Design*, 164, 107555, (2019).
- [73] Sotniczuk, A., Kuczyńska-Zemła, D., Kwaśniak, P., Thomas, M., & Garbacz, H., "Corrosion behavior of Ti-29Nb-13Ta-4.6 Zr and commercially pure Ti under simulated inflammatory conditions—comparative effect of grain refinement and non-toxic  $\beta$  phase stabilizers", *Electrochimica Acta*, 312, 369-379, (2019).
- [74] Hendrickson, M., Mantri, S. A., Ren, Y., Alam, T., Soni, V., Gwalani, B., ... & Banerjee, R., "The evolution of microstructure and microhardness in a biomedical Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy", *Journal of Materials Science*, 52(6), 3062-3073, (2017).
- [75] Disegi, J. A., "Titanium alloys for fracture fixation implants", *Injury*, 31, D14-D17, (2000).
- [76] Atapour, M., Pilchak, A. L., Frankel, G. S., & Williams, J. C., "Corrosion behavior of  $\beta$  titanium alloys for

- biomedical applications”, *Materials Science and Engineering: C*, 31(5), 885-891, (2011).
- [77] Yamanoglu, R., Bahador, A., & Kondoh, K., “Effect of Mo Addition on the Mechanical and Wear Behavior of Plasma Rotating Electrode Process Atomized Ti6Al4V Alloy”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30(5), 3203-3212, (2021).
- [78] Kumar, A., Jayakumar, T., Raj, B., & Banerjee, D., “A new methodology for identification of  $\beta$ -transus temperature in  $\alpha + \beta$  and  $\beta$  titanium alloys using ultrasonic velocity measurement”, *Philosophical Magazine*, 88(3), 327-338, (2008).
- [79] Collings, E. W., “The physical metallurgy of titanium alloys”, *Metals Park Ohio*, 3, (1984).
- [80] Bahador, A., Umeda, J., Yamanoglu, R., Amrin, A., Alhazaa, A., & Kondoh, K., “Ultrafine-grain formation and improved mechanical properties of novel extruded Ti-Fe-W alloys with complete solid solution of tungsten”, *Journal of Alloys and Compounds*, 875, 160031, (2021).
- [81] Geetha, M., Singh, A. K., Muraliedharan, K., Gogia, A. K., & Asokamani, R., “Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, 329(1-2), 264-271, (2001).
- [82] Tang, X., Ahmed, T., & Rack, H. J., “Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys”, *Journal of Materials Science*, 35(7), 1805-1811, (2000).
- [83] Imam, M. A., & Fraker, A. C., “Titanium alloys as implant materials”, In *Medical applications of titanium and its alloys: The material and biological issues*, ASTM International. (1996).
- [84] Yang, Y. L., Wang, W. Q., Li, F. L., Li, W. Q., & Zhang, Y. Q., “The effect of aluminum equivalent and molybdenum equivalent on the mechanical properties of high strength and high toughness titanium alloys”, *In Materials Science Forum*, 618, 169-172, (2009).
- [85] Laheurte, P., Eberhardt, A., & Philippe, M. J., “Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy”, *Materials Science and Engineering: A*, 396(1-2), 223-230, (2005).
- [86] Mythili, R., Paul, V. T., Saroja, S., Vijayalakshmi, M., & Raghunathan, V. S., “Study of transformation behavior in a Ti-4.4 Ta-1.9 Nb alloy”, *Materials Science and Engineering: A*, 390(1-2), 299-312, (2005).
- [87] Kim, H. S., Lim, S. H., Yeo, I. D., & Kim, W. Y., “Stress-induced martensitic transformation of metastable  $\beta$ -titanium alloy”, *Materials Science and Engineering: A*, 449, 322-325, (2007).
- [88] Wang, Q., Dong, C., & Liaw, P. K., “Structural stabilities of  $\beta$ -Ti alloys studied using a new Mo equivalent derived from  $[\beta/(\alpha + \beta)]$  phase-boundary slopes”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(8), 3440-3447, (2015).
- [89] Ping, D. H., Cui, C. Y., Yin, F. X., & Yamabe-Mitarai, Y., “TEM investigations on martensite in a Ti-Nb-based shape memory alloy”, *Scripta Materialia*, 54(7), 1305-1310, (2006).
- [90] Zhou, Y. L., & Niinomi, M., “Microstructures and mechanical properties of Ti-50 mass% Ta alloy for biomedical applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, 466(1-2), 535-542, (2008).
- [91] Majumdar, P., Singh, S. B., & Chakraborty, M., “Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques—A comparative study”, *Materials Science and Engineering: A*, 489(1-2), 419-425, (2008).
- [92] Pruitt, L. A., & Chakravartula, A. M., “Mechanics of biomaterials: fundamental principles for implant design”, *MRS Bulletin*, 37(7), 698-698, (2012).
- [93] Balakrishnan, A., Lee, B. C., Kim, T. N., & Panigrahi, B. B., “Corrosion behaviour of ultra fine grained titanium in simulated body fluid for implant application”, *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*, 22(1), 58-64, (2008).
- [94] Velten, D., Biehl, V., Aubertin, F., Valeske, B., Possart, W., & Breme, J., “Preparation of TiO<sub>2</sub> layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization”, *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials*, 59(1), 18-28, (2002).
- [95] Guo, W. Y., Sun, J., & Wu, J. S., “Electrochemical and XPS studies of corrosion behavior of Ti-23Nb-0.7 Ta-2Zr-O alloy in Ringer's solution”, *Materials Chemistry and Physics*, 113(2-3), 816-820, (2009).
- [96] Yu, S. Y., & Scully, J. R., “Corrosion and passivity of Ti-13% Nb-13% Zr in comparison to other biomedical implant alloys”, *Corrosion*, 53(12), (1997).
- [97] Schutz, R. W., “Environmental behavior of beta titanium alloys”, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 46(7), 24-29, (1994).
- [98] Godley, R., Starosvetsky, D., & Gotman, I., “Corrosion behavior of a low modulus  $\beta$ -Ti-45% Nb alloy for use in medical implants”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17(1), 63-67, (2006).
- [99] Çaha, I., Alves, A., Chirico, C., Pinto, A., Tsiapas, S., Gordo, E., & Toptan, F., “Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti-40Nb and Ti-25Nb-5Fe alloys processed by powder metallurgy”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 51(6), 3256-3267, (2020).
- [100] De Souza, K. A., & Robin, A., “Preparation and characterization of Ti-Ta alloys for application in corrosive media”, *Materials Letters*, 57(20), 3010-3016, (2003).
- [101] Metikos-Huković, M., Kwokal, A., & Piljca, J., “The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution”, *Biomaterials*, 24(21), 3765-3775, (2003).
- [102] Banerjee, R., Nag, S., Stechschulte, J., & Fraser, H. L., “Strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta and Ti-Mo-Zr-Fe orthopaedic alloys”, *Biomaterials*, 25(17), 3413-3419, (2004).
- [103] Kobayashi, E., Ando, M., Tsutsumi, Y., Doi, H., Yoneyama, T., Kobayashi, M., & Hanawa, T., “Inhibition effect of zirconium coating on calcium phosphate precipitation of titanium to avoid assimilation with bone”, *Materials transactions*, 48(3), 301-306, (2007).
- [104] Shukla, A. K., Balasubramaniam, R., & Bhargava, S., “Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4 Al-29Nb alloys in simulated human body conditions”, *Intermetallics*, 13(6), 631-637, (2005).
- [105] Hanawa, T., “Recent development of new alloys for biomedical use”, *In Materials Science Forum*, 512, 243-248, (2006).
- [106] Dong, H., “Tribological properties of titanium-based alloys”, In *Surface engineering of light alloys*, 58-80, Woodhead Publishing, (2010).

- [107] Molinari, A., Straffelini, G., Tesi, B., & Bacci, T., "Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy", *Wear*, 208(1-2), 105-112, (1997).
- [108] Lee, Y. S., Niinomi, M., Nakai, M., Narita, K., & Cho, K., "Predominant factor determining wear properties of  $\beta$ -type and ( $\alpha$ +  $\beta$ )-type titanium alloys in metal-to-metal contact for biomedical applications", *Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 41, 208-220, (2015).
- [109] Rabinowicz, E., & Tanner, R. I., "Friction and wear of materials", *Journal of Applied Mechanics*, 33(2), 479, (1966).
- [110] Budinski, K. G., "Tribological properties of titanium alloys", *Wear*, 151(2), 203-217, (1991).
- [111] Laing, P. G., Ferguson Jr, A. B., & Hodge, E. S., "Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants", *Journal of Biomedical Materials Research*, 1(1), 135-149, (1967).
- [112] Oliveira, V., Chaves, R. R., Bertazzoli, R., & Caram, R., "Preparation and characterization of Ti-Al-Nb alloys for orthopedic implants", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 15(4), 326-333, (1998).
- [113] McGee, M. A., Howie, D. W., Costi, K., Haynes, D. R., Wildenauer, C. I., Percy, M. J., & McLean, J. D., "Implant retrieval studies of the wear and loosening of prosthetic joints: a review", *Wear*, 241(2), 158-165, (2000).
- [114] Rigney, D. A., "Some thoughts on sliding wear", *Wear*, 152(1), 187-192, (1992).
- [115] Brown, S. A., & Lemons, J. E., "Medical applications of titanium and its alloys: the material and biological issues", West Conshohocken, PA: *ASTM*, (1996).
- [116] Hacısalihoglu, I., Samancıoğlu, A., Yildiz, F., Purcek, G., & Alsarın, A., "Tribocorrosion properties of different type titanium alloys in simulated body fluid", *Wear*, 332, 679-686, (2015).
- [117] Niinomi, M., Kuroda, D., Fukunaga, K. I., Morinaga, M., Kato, Y., Yashiro, T., & Suzuki, A., "Corrosion wear fracture of new  $\beta$  type biomedical titanium alloys", *Materials Science and Engineering: A*, 263(2), 193-199, (1999).
- [118] Li, S. J., Yang, R., Li, S., Hao, Y. L., Cui, Y. Y., Niinomi, M., & Guo, Z. X., "Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications", *Wear*, 257(9-10), 869-876, (2004).
- [119] Xu, W., Lu, X., Tian, J., Huang, C., Chen, M., Yan, Y., ... & Wen, C., "Microstructure, wear resistance, and corrosion performance of Ti35Zr28Nb alloy fabricated by powder metallurgy for orthopedic applications", *Journal of Materials Science & Technology*, 41, 191-198, (2020).
- [120] Cai, Z., Nakajima, H., Woldu, M., Berglund, A., Bergman, M., & Okabe, T., "In vitro corrosion resistance of titanium made using different fabrication methods", *Biomaterials*, 20(2), 183-190, (1999).
- [121] Festas, A., Ramos, A., & Davim, J. P., "Machining of titanium alloys for medical application-a review", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 09544054211028531, (2021).
- [122] Qosim, N., Supriadi, S., Whulanza, Y., & Saragih, A. S., "Development of ti-6al-4v based-miniplate manufactured by electrical discharge machining as maxillofacial implant", *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 10(3S), 765-775, (2018).
- [123] Weihe, S., Wehmöller, M., Schliephake, H., Haßfeld, S., Tschakaloff, A., Raczkowsky, J., & Eufinger, H., "Synthesis of CAD/CAM, robotics and biomaterial implant fabrication: single-step reconstruction in computer aided frontotemporal bone resection", *International journal of oral and maxillofacial surgery*, 29(5), 384-388, (2000).
- [124] Prasad, R., & Abdullah Al-Kheraif, A., "Three-dimensional accuracy of CAD/CAM titanium and ceramic superstructures for implant abutments using spiral scan microtomography", *International Journal of Prosthodontics*, 26(5), (2013).
- [125] Soundararajan, S. R., Vishnu, J., Manivasagam, G., & Muktinutalapati, N. R., "Processing of beta titanium alloys for aerospace and biomedical applications" *In Titanium Alloys-Novel Aspects of Their Manufacturing and Processing*, IntechOpen, (2018).
- [126] Sieniawski, J., & Motyka, M., "Superplasticity in titanium alloys", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24(1), 123-130, (2007).
- [127] Chang, B., Song, W., Han, T., Yan, J., Li, F., Zhao, L., ... & Zhang, Y., "Influence of pore size of porous titanium fabricated by vacuum diffusion bonding of titanium meshes on cell penetration and bone ingrowth", *Acta biomaterialia*, 33, 311-321, (2016).
- [128] Yamanoglu, R., Efendi, E., Kolaylı, F., Uzuner, H., & Daoud, I., "Production and mechanical properties of Ti-5Al-2.5 Fe-xCu alloys for biomedical applications", *Biomedical Materials*, 13(2), 025013, (2018).
- [129] Quazi, M. M., Ishak, M., Fazal, M. A., Arslan, A., Rubaiee, S., Aiman, M. H., ... & Manladan, S. M., "A comprehensive assessment of laser welding of biomedical devices and implant materials: recent research, development and applications", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 46(2), 109-151, (2021).
- [130] Basci UG., Yamanoglu R., "Eklemeli metal imalat teknolojileri için metal tozu üretim yöntemleri", *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, 219-227, Kocaeli, (2019).
- [131] Zhao, X., Niinomi, M., Nakai, M., & Hieda, J., "Beta type Ti-Mo alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation application", *Acta biomaterialia*, 8(5), 1990-1997, (2012).
- [132] Almeida, A., Gupta, D., Loable, C., & Vilar, R., "Laser-assisted synthesis of Ti-Mo alloys for biomedical applications", *Materials Science and Engineering: C*, 32(5), 1190-1195, (2012).
- [133] Thijs, L., Verhaeghe, F., Craeghs, T., Van Humbeeck, J., & Kruth, J. P., "A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V", *Acta materialia*, 58(9), 3303-3312, (2010).
- [134] Božić, D., Cvijović, I., Vilotijević, M. N., & Jovanović, M. T., "The influence of microstructural characteristics on the mechanical properties of Ti6Al4V alloy produced by the powder metallurgy technique", *Journal of the Serbian Chemical Society*, 71(8-9), 985-992, (2006).
- [135] Rafi, H. K., Karthik, N. V., Gong, H., Starr, T. L., & Stucker, B. E., "Microstructures and mechanical properties of Ti6Al4V parts fabricated by selective laser melting and electron beam melting", *Journal of materials engineering and performance*, 22(12), 3872-3883, (2013).

- [136] Zhang, S., Wei, Q., Cheng, L., Li, S., & Shi, Y., "Effects of scan line spacing on pore characteristics and mechanical properties of porous Ti6Al4V implants fabricated by selective laser melting", *Materials & Design*, 63, 185-193, (2014).
- [137] Gu, D., Hagedorn, Y. C., Meiners, W., Meng, G., Batista, R. J. S., Wissenbach, K., & Poprawe, R., "Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium", *Acta Materialia*, 60(9), 3849-3860, (2012).
- [138] Fang, Z. Z., Paramore, J. D., Sun, P., Chandran, K. R., Zhang, Y., Xia, Y., ... & Free, M., "Powder metallurgy of titanium—past, present, and future", *International Materials Reviews*, 63(7), 407-459, (2018).
- [139] Niinomi, M., "Recent metallic materials for biomedical applications", *Metallurgical and materials transactions A*, 33(3), 477-486, (2002).
- [140] Taddei, E. B., Henriques, V. A. R., Silva, C. R. M., & Cairo, C. A. A., "Densification and microstructural behaviour on the sintering of blended elemental Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy", *In Materials Science Forum*, 530, 341-346, (2006)
- [141] Henriques, V. A. R., & Silva, C. R. M., "Production of titanium alloys for medical implants by powder metallurgy", *In Key engineering materials*, 189, 443-448, (2001).
- [142] Sochacka, P., Miklaszewski, A., Kowalski, K., & Jurczyk, M., "Influence of the processing method on the properties of Ti-23 at.% Mo alloy", *Metals*, 9(9), 931, (2019).
- [143] unand, D. C., "Processing of titanium foams", *Advanced engineering materials*, 6(6), 369-376, (2004).
- [144] Arifin, A., Sulong, A. B., Muhamad, N., & Syarif, J., "Characterization of hydroxyapatite/Ti6Al4V composite powder under various sintering temperature.", *Jurnal Teknologi*, 75(7), (2015).
- [145] Doni, Z., Alves, A. C., Toptan, F., Gomes, J. R., Ramalho, A., Buciumeanu, M., ... & Silva, F. S., "Dry sliding and tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys", *Materials & Design*, 47-57, (2013).
- [146] Gronostajski, Z., Bandała, P., & Skubiszewski, T., "Influence of cold and hot pressing on densification behaviour of titanium alloy powder Ti6Al4V", *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 9(2), 47-57, (2009).
- [147] El Kadiri, H., Wang, L., Gulsoy, H. O., Suri, P., Park, S. J., Hammi, Y., & German, R. M., "Development of a Ti-based alloy: Design and experiment", *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 61(5), 60-66, (2009).
- [148] German, R. M., "Powder metallurgy science", *Metal Powder Industries Federation, 105 College Rd. E, Princeton, N. J. 08540, U. S. A.*, 279, (1984).
- [149] Yamanoglu, R., Gulsoy, N., Olevsky, E. A., & Gulsoy, H. O., "Production of porous Ti5Al2.5Fe alloy via pressureless spark plasma sintering", *Journal of Alloys and Compounds*, 680, 654-658, (2016).
- [150] do Prado, R. F., Esteves, G. C., Santos, E. L. D. S., Bueno, D. A. G., Cairo, C. A. A., Vasconcellos, L. G. O. D., ... & De Vasconcellos, L. M. R., "In vitro and in vivo biological performance of porous Ti alloys prepared by powder metallurgy" *PloS one*, 13(5), e0196169, (2018).
- [151] Yoshitani, Y., Niinomi, M., Fukunaga, K., Kuroda, D., Fukui, H., Takeuchi, T., & Katsura, S., "Mechanical Properties of Biocompatible Titanium Alloy Castings Made by Dental Precision Casting Method", *In Proceedings of the 5th International Symposium on Titanium in Dentistry*, 107, 71, (2004).