T.C. SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GELENEKSEL TOZ METALÜRJİSİ ve BİNDER JETTİNG YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN NUMUNELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL OLARAK BELİRLENMESİ ve KARŞILAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Engin GEPEK

Enstitü Anabilim Dalı

: MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı

: Dr. Öğr. Üyesi Osman İYİBİLGİN

Ağustos 2020

T.C. SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİNDER JETTİNG YÖNTEMİ VE GELENEKSEL TOZ METALÜRJİSİ YÖNTEMİ İLE ŞEKİLLENDİRİLEN VE FARKLI SICAKLIKLARDA SİNTERLENEN TOZ MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Engin GEPEK

Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 20.08.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Engin GEPEK 04.08.2020

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Dr.Öğr. Üyesi Osman İYİBİLGİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar imkânları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Cuma BİNDAL'a ve BİMAYAM laboratuvar imkânlarından faydalanmama izin veren BİMAYAM Müdürü sayın Prof. Dr. Mahmut Özacar'a, sinterleme işlemi için tüp firini kullanmamıza izin veren ve toz metalürjisi konusundaki tecrübeleriyle çalışmamıza destek veren Prof. Dr. Ali Osman KURT hocamıza teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLOLAR LİSTESİ	X
ÖZET	xi
SUMMARY	xii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ

1

BÖLÜM 2.

KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Toz Metalürjisinde Kullanılan Biyomalzemeler	3
2.1.1. Biyometaller	4
2.1.1.1. Ti ve Ti Alaşımları	4
2.1.1.2. 316 paslanmaz çelik	6
2.1.1.3. Kobalt-Krom alaşımları	7
2.1.1.4. Diğer metaller	7
2.1.2. Biyoseramikler	9
2.1.2.1. Hidroksiapatit (HA)	9
2.1.2.2.Alümina	10
2.1.2.3. Zirkonya	10
2.1.3. Biyopolimerler	11

2.1.3.1. Polimetil metakrilat (PMMA)	11
2.1.3.2. Polietilen (PE)	11
2.1.3.3. Polietereterketon (PEEK)	12
2.2. Toz Şekillendirme Yöntemleri	12
2.2.1. Geleneksel toz şekillendirme yöntemleri	13
2.2.1.1. Tek eksenli pres	13
2.2.1.2. Soğuk izostatik pres (CIP)	14
2.2.1.3. Sıcak izostatik pres (HIP)	15
2.2.1.4. Enjeksiyon	15
2.2.2. Eklemeli imalat teknikleri	16
2.2.2.1. Binder Jetting	17
2.2.2.2. Seçici lazer sinterleme(SLS)	19
2.2.2.3. Seçici Lazer Ergitme(SLM)	20
2.2.2.4. Elektron Işın Ergitme(EBM)	20
2.2.2.5. Ekstrüzyon yöntemi (FDM)	21

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMA	23
3.1. Giriş	23
3.2. Malzeme Hazırlama	23
3.2.1. Eleme işlemi	24
3.2.2. Toz boyut analizi	24
3.2.3. Toz malzemenin akışkanlığı	25
3.2.4. Toz alaşım oranlarının belirlenmesi	25
3.2.5. Toz alaşımının hazırlanması	26
3.3. Ti tozlarının şekillendirilmesi	27
3.3.1. Tek eksenli presle tozların şekillendirilmesi	27
3.3.2. Binder Jetting yöntemi ile şekillendirme	29
3.3.2.1. Modelleme	29
3.3.2.2. Boyut değişiminin belirlenmesi	29
3.3.2.3. Ölçeklendirilmiş modelin oluşturulması	30
3.3.2.4. Bağlayıcı Türleri	30

3.3.2.4.1. Katı bağlayıcılar	30
3.3.2.4.2. Sıvı bağlayıcılar	31
3.3.2.5. Üretim parametreleri	31
3.3.2.5.1. Katman kalınlığı	31
3.3.2.5.2. Bağlayıcı miktarı	32
3.3.2.5.3. Bağlayıcı Sıcaklığı	32
3.3.2.6. Numune üretimi	32
3.3.2.7. Numunelerin temizlenmesi	33
3.4. Sinterleme	34
3.5. Analiz ve Testler	35
3.5.1. Mikroyapı analizi	36
3.5.1.1. Yoğunluk	36
3.5.1.2. Porozite	36
3.5.1.3. XRD analizi	37
3.5.1.4. Optik ve SEM analizi	37
3.5.2. Mekanik testler	38
3.5.2.1. Mikrosertlik testleri	38
3.5.2.2. Basma Testleri	38

BÖLÜM 4.

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	39
4.1. Genel Sonuçlar	39
4.2. Mikroyapı analiz sonuçları	40
4.2.1. Yoğınluk	40
4.2.2. Porozite	42
4.2.3. XRD analiz sonuçları	44
4.2.4. SEM ve EDS analiz sonuçları	44
4.3. Mekanik Test Sonuçları	45
4.3.1. Mikrosertlik test sonuçları	46
4.3.2. Basma dayanımı test sonuçları	47
4.4. Değerlendirme	49

KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	62



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AISI	: Amerikan demir çelik enstitüsü
A/P	: Anterior / posterior
COM-COP	: Vücut denge kütle ve denge basınç merkezleri
CP-Ti	: Ticari saf titanyum
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DLC	: Elmas benzeri karbon
DSC	: Dental kök hücre
ECM	: Ekstra sellüler matris
EDS	: Enerji dispersiyon spektroskopisi
FCVA	: Filtreli katodik vakum ark
FDP	: Fonksiyonel değişimli plaklar
GPC	: Jel-permeasyon kromatografisi
HA	: Hidroksiapatit
IFM	: Sonsuz odak mikroskobu
LPS	: Lipopolisakkarit
MA	: Mekanik alaşımlama
OA	: Osteo artrit
PA	: Poliasetal
PA	: Poliasetal
PDO	: p-dioxanone
PEEK	: Polietereter keton
PET	: Polietilen tereftalat
PET	: Polietilen eraftalat

PGA	: Poliglikoid
PGA	: Poliglikolik asit
PLA	: Polilaktit
PLA	: Polilaktik asit
PMMA	: Polimetil metakrilat
PS	: Polisülfan
PTFE	: Politetrafloroetilen
PTMC	: Polimetilkarnonat
PUR	: Poliüretan
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SMA	: Şekil hafızalı alaşım
SME	: Şekil hafıza etkisi
SR	: Silikon kauçuk
SS	: Paslanmaz Çelik
TKR	: Total diz replasmanı
ТМ	: Toz metalurjisi
TTO	: Top-toz oranı
UHMWPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Tek eksenli pres a) üretim kalıbı b) hidrolik pres cihazı 14
Şekil 2.2. Soğuk İzostatik presleme (Babayev, 2007)15
Şekil 2.3. Enjeksiyon kalıplama yöntemi üretim aşamaları (Boyraz, 2008)16
Şekil 2.4. Binder Jetting 3D yazıcı üretim şeması 17
Şekil 2.5. SLS 3D üretim işlem şeması (Charoo et al., 2020)
Şekil 2.6. SLM üretim şeması (Jaber and Kovacs, 2019)
Şekil 2.7. Stratasys FDM üretim şeması (S. Scott Crump, 1992) 22
Şekil 3.1. Ti toz boyut dağılımı
Şekil 3.2. Ti toz parçacık şekilleri
Şekil 3.3. Turbula T2F Eksenel Karıştırıcı
Şekil 3.4. Tek eksenli manuel pres cihazi (MSE)
Şekil 3.5. Numune şekillendirilmesinde kullanılan çelik kalıplar
Şekil 3.6. Geleneksel yöntemle üretilen test numuneleri
Şekil 3.7. Binder jetting test numunesi boyutları
Şekil 3.8. Binder Jetting 3D yazıcı
Şekil 3.9. Binder Jetting yöntemi ile üretilen Ti test numunesi
Şekil 3.10. Silindirik tüp fırın (Protherm)
Şekil 3.11. Rigaku D/Max 2000 X-ışını difraktometresi
Şekil 4.1. Binder Jetting ve tek eksenli pres yöntemi ile üretilmiş test numuneleri 39
Şekil 4.2. Metallerde sıkıştırma basıncı ve ham yoğunluk grafiği 41
Şekil 4.3. Tek Eksenli Pres ve Binder Jetting yöntemi ile üretilen test numunelerinin
optik görüntüleri a) 25 MPa, b) 100 MPa, c) 200 MPa, d) Binder Jetting 43
Şekil 4.4. Farklı sıkıştırma basıncı ile elde edilen gözenekli numunelerin optik
görüntüleri43
Şekil 4.5. Tek Eksenli Pres ve Binder Jetting yöntemi ile üretilen numunelerin XRD
analiz sonuclari

Şekil 4.6. Test numunelerinin SEM görüntüleri a) 25 MPa, b) 200 MPa, c)	Binder
Jetting d) Binder Jetting	45
Şekil 4.7. Test numunelerinin EDS analiz sonuçları	45
Şekil 4.8. Ti test numunelerinin mikrosertlik değerleri	47
Şekil 4.9. Binder Jetting yöntemi ile üretilen Ti test numunesi	
Şekil 4.10. 25 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen Ti test numunesi	
Şekil 4.11. 200 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen Ti test numunesi	



TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Ti ve Ti alaşımlarının mekanik	
özellikleri	6
Tablo 2.2. Hidroksiapatitin fiziko kimyasal ve mekanik özellikleri	9
Tablo 2.3. Toz şekillendirme yöntemleri	. 13
Tablo 3.1. Hausner oranı ve akabilirlik ölçeği	. 26
Tablo 3.2. Tek eksenli preste kullanılan basınç değerleri	. 27
Tablo 3.3. Binder Jetting yöntemi ile üretilen test numunelerinin boyut değişimi	. 30
Tablo 4.1. Test numunenelerinin yoğunluk değerleri	. 49
Tablo 4.2. İnsan kortikal kemiğinin mekanik özellikleri	. 50

ÖZET

Anahtar kelimeler: Eklemeli imalat, binder jetting, titanium, toz metalürjisi

Titanyum (Ti) ve Ti alaşımları yüksek mekanik özellikleri, yoğunluğu düşük, korozyon direncinin yüksek ve biyouyumlu olmasından dolayı, uzay ve havacılık sistemlerinde, otomotiv ve biyomedikal uygulamalarda en sık kullanılan malzemelerdendir. Günümüzde, toz metalürjisi yöntemi gözenekli, yüksek yoğunluklu ve özelliklerde Ti parçaları toz metalürjisi yöntemi ile üretilmektedir. Geleneksel toz metalürjisi yönteminde toz malzeme kalıp içerisine döküldükten sonra basınç uygulanarak şekillendirilmektedir. Bu yöntemde kalıp kullanıldığından karmaşık geometriye sahip parçalar üretmek zor veya imkânsızdır. Eklemeli imalat tekniklerinden Binder Jetting yönteminde üretim kalıplar kullanılmadan doğrudan 3D yazıcılarda gerçekleşmektedir. Ayrıca bu yöntemde hastaya özgü tasarımlarda ve az sayıdaki üretimlerde üretim maliyeti geleneksel toz metalürjisine göre daha düşüktür. Ancak Binder Jetting yöntemi ile üretilen parçaların mekanik dayanımı geleneksel yöntemden daha düşüktür.

Bu çalışmada, tek eksenli pres yönteminde 25, 100 ve 200 MPa sıkıştırma basıncı Binder Jetting yöntemi ile şekillendirilen saf Ti numuneleri, 1200 °C 'de 120 dakika sinterlemeye tabi tutulmuştur. Sinterleme işleminden sonra numunelerin mikro yapıları optik görüntü, XRD, SEM ve EDS analizi ile incelenmiştir. 25 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen numuneler ile 3D yazıcı ile üretilen numunelerde sırasıyla yaklaşık olarak %94 ve % 92 bağıl yoğunluk elde edilmiştir. Ti numunelerinin mekanik özellikleri incelendiğinde 3D yazıcı ile üretilen numunelerin sertlik ve mukavemet değerleri geleneksel yöntemle üretilen numunelerden daha düşük olmasına rağmen, biyomedikal uygulamalarda implante edilecek bölgelerdeki kemik yapılarına daha uygundur.

EXPERIMENTAL DETERMINATION AND COMPARISON OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF SAMPLES PRODUCED BY TRADITIONAL POWDER METALLURGY AND BINDER JETTING METHOD

SUMMARY

Keywords: Additive manufacturing, binder jetting, titanium, powder metallurgy

Titanium (Ti) and Ti alloys are the most commonly used among materials in aerospace systems, automotive and biomedical applications due to their high mechanical properties, low density, high corrosion resistance and biocompatibility. Today, porous and high density Ti parts are produced by powder metallurgy method. In the conventional powder metallurgy method, the powder is poured into the mold and shaped by applying pressure. Since mold is used in this method, it is difficult or impossible to produce parts with complex geometry. In the Binder Jetting method, one of the additive manufacturing techniques, Ti parts are manufactured directly in 3D printers without using molds. Also, the production cost is lower than the traditional powder metallurgy for specific designs and few productions. However, the mechanical strength of the parts produced with the Binder Jetting method is lower than the traditional method.

In this study, pure Ti samples shaped by 25, 100 and 200 MPa compression pressure in uniaxial press method and Binder Jetting method were subjected to sintering at 1200 °C for 120 minutes. After sintering, microstructures of samples were examined by optical image, XRD, SEM and EDS analysis. Samples produced with a compression pressure of 25 MPa and samples produced with a 3D printer yielded approximately 94% and 92% relative density, respectively. When the mechanical properties of Ti samples are examined, although the hardness and strength values of the samples produced with the 3D printer are lower than the samples produced by the traditional method, they are more suitable for the bone structures in the regions to be implanted in biomedical applications.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Biyomedikal implant, hasar görmüş doğal bir organın işlevselliğini geri kazanmak veya bu dokunun işlevlerini yerine getirmek için tasarlanmış yapay bir organ olarak tanımlanır (Findik, 2020). Altın, tahta, Bronz ve Bakır gibi malzemelerin vücutta implant olarak kullanımı tarihin çok eski zamanlara dayanmaktadır (Gumusderelioglu, 2002). Son yüzyılda biyoimplantlar üzerine yapılan çalışmalar sonucu metal, seramik, polimer ve kompozitlerden oluşan geniş bir biyomalzeme çeşitliliği vardır.

Günümüzde implant yapımında en çok kullanılan malzemeler arasında Titanyum (Ti) ve Ti alaşımları bulunmaktadır. Titanyum(Ti) ve titanyum alaşımlarının biyouyumlu olmasının yanısıra yoğunluğunun nispeten düşük, korozyon direncinin ve mekanik özelliklerinin yüksek olması önemli avantajlar sunmaktadır (Khorasani et al., 2015). Ancak titanyumun yoğunluğu ve elastik modülü kemik yapısından farklıdır. Elastik modülünün farklı olması doku ile implant arasındaki bağlanmanın (osseo entegrasyonun) zayıf olmasına ve güç kalkanı (Stress Shilding) etkisinden dolayı implantın bağlanma noktalarında gerilme yığılmalarına neden olmaktadır (Taheri Andani et al., 2016). Elastik modülü ve yoğunluğu daha düşük gözenekli Ti implantlar üretilerek bu sorunlar ortadan kaldırılabilmektedir. Poroz Ti implantlarının üretiminde, geleneksel toz metalurjisi yönteminde boşluk oluşturucu yöntemi, Tek eksenli baskı, toz sinterleme ve enjeksiyon gibi metodlar uzun zamandır kullanılmaktadır (Yılmaz et al., 2018). Son yıllarda toz şekillendirilme işlemlerinde kullanımı giderek artan binder jetting, seçici lazer ergitme/sinterleme, elektron ışın ergitme (EBM) ve direk metal lazer sinterleme (DMLS) gibi eklemeli üretim yöntemleri, poroz Ti implantların üretiminde başvurulan üretim yöntemlerinin baslıcalarıdır (Sercombe et al., 2018).

Geleneksel toz metalürjisi yönteminde tozlar Tek Eksenli Presle kalıp içerisinde şekillendirilir. Presle şekillenen ham parçalar sinterlenerek mukavemet kazandırılır. Eklemeli üretim yöntemlerinde; üretim platformu üzerine serilen ince toz katmanı, parçanın oluşturulacağı bölgelerdeki tozların, lazer, elektron ışını veya bağlayıcı ile birleştirilmesi ile üretim gerçekleşmektedir. Geleneksel toz metalürjisinin seri üretimdeki üretim süresinin ve maliyetinin düşük olması, yüzey kalitesinin ve boyut hassasiyetinin yüksek olması gibi avanlajları bulunmaktadır. Eklemeli üretim yöntemlerinin, geleneksel toz metalürjisine göre daha karmaşık geometrilerinin daha kolay üretilebilmesi, özgün ürünlerin maliyetlerinin daha düşük olması ve porozitenin kontrol edilebilir olması gibi avantajları bulunmaktadır.

Bu çalışmada Tek Eksenli Pres yöntemi ve Binder Jetting yöntemi ile üretilen poroz Ti parçalarının mikroyapı ve mekanik özellikleri karşılaştırılarak üretim yönteminin mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisini incelenmektedir. Bu amaçla saf Ti tozları her iki yöntemle şekillendirildikten sonra atmosfer kontrollü fırında sinterlenmiştir. Sinterleme işleminden sonra parçanın mikroyapı ve mekanik özelliklerinin incelenmesi amacıyla yoğunluk ve porozite ölçümleri, optik, XRD ve SEM analizi, mikrosertlik testleri ve basma testleri gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Toz Metalürjisinde Kullanılan Biyomalzemeler

Biyomalzeme; vücutta hasar görmüş bir organın yerine veya vücudun işleyişine yardımcı olmak için üretilen destek veya implant olarak üretilen malzeme olarak tanımlanmaktadır. Bir malzemenin vücutta implant olarak kullanılabilmesi için sahip olması gereken en önemli özellik biyouyumlu olması, yani kendisini çevreleyen dokuda iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb. gibi istenemeyen tepkiler meydana getirmemesi gerekmektedir (Ibrahim *et al.*, 2017; Findik, 2020). Ayrıca bir biyomalzemenin implant olarak kullanılması için yoğunluğunun düşük, korozyon direnci, aşınma direncinin ve mekanik özelliklerinin yüksek ve elastik modülünün kemiğin elastik modülüne yakın olması istenmektedir.

Biyomalzemeler vücut dokusu ile temas ettiğinde verdikleri tepkiye göre biyoinert, biyoaktif ve biyoemilebilir malzemeler olmak üzere üç sınıfa ayrılır.

Biyoinert malzemeler: Vücut dokusu ile malzeme arasında herhangi bir bağ gerçekleşmediği için malzeme üzerinde doku oluşumu gerçekleşmez. Yüksek yoğunluklu polietilenler (HDPE), 316 paslanmaz çelik, titanyum alaşımları, alümina ve zirkonya biyoinert malzemelere örnek olarak gösterilebilir (Mano *et al.*, 2004; Rezwan *et al.*, 2006; Goharian and Abdullah, 2017).

Biyoaktif malzemeler: Vücut dokusu, biyoaktif malzeme ile biyokimyasal bağlar kurarak malzeme üzerinde doku oluşumu sağlanır. Bu malzemelere kalsiyum fosfat seramikleri ve bioaktif camlar örnek verilebilir (Rezwan *et al.*, 2006).

Biyoemilebilir malzemeler: Vücuda yerleştirildikten sonra zamanla çözünerek çevresindeki doku ile yer değiştirilebilen malzemelerdir. Biyomalzemeler arasında vücut dokusu ile etkileşimi en yüksek olan malzemeler biyoemilebilir malzemelerdir.

2.1.1. Biyometaller

Metalik implantlar, 19. yüzyılda kırık kemikleri onarmak amacıyla yapılan çalışmalar sonucu geliştirilmiştir (Chen and Thouas, 2015). Metallerin klinik çalışmalarda kullanılması korozyon direnci yüksek olan 18-8 paslanmaz çeliğin ortaya çıkması ile artmıştır (Hermawan, 2009). Metaller, mekanik özelliklerinin ve korozyon direncinin yüksek olmasından dolayı diş implantı, kalça ve diz protezi gibi yük altında çalışan bölgelerin tedavisinde kullanılmaktadır. Ancak metaller bioinert malzeme olduklarından dolayı vücut dokusu ile bağ kuramamaktadırlar. (Chen and Thouas, 2015). Ayrıca birçok metal vücut sıvısıyla temas ettiğinde, korozyona uğrayarak vücuda saldıkları metal iyonları neticesinde, vücuda karşı gösterdiği toksik etkisiyle zararlı olabilmektedir (Geetha *et al.*, 2017; Ibrahim *et al.*, 2017).

Endüstriyel alanda üretilen ve kulanılan birçok metal ve metal alaşımı olmasına rağmen bu malzemelerin yetersiz mekanik özellikleri ve biyouyumlu olmamalarından dolayı implant olarak kullanılabilen metal sayısı kısıtlıdır (Chen and Thouas, 2015). Günüzümde saf titanyum ve titanyum alaşımları, 316 paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları ve nikel alaşımları implant yapımında en çok kullanılan metallerdir.

2.1.1.1. Ti ve Ti Alaşımları

Titanyum ve titanyum alaşımlarının yoğunluğu diğer metallere göre düşük, korozyon direnci ve mekanik özellikleri yüksektir. Ayrıca titanyumun biyouyumlu olması mühendislik uygulamalarının yanısıra medical uygulamalarda da titanyuma özel ilgi duyulmaktadır. Ancak titanyumun yoğunluğunun ve elastik modülünün kemikten farklı olması, kemik entegrasyonunun (osseointegration) zayıf olmasına ve stres kalkanına (stress shielding) yani kemik yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır (Sidambe, 2014; Wiria, Maleksaeedi and He, 2014). Wolff yasasına göre kemik

üzerindeki yük değiştiğinde kemik kendini taşıdığı yüke göre yeniden şekillendirmektedir (Chen *et al.*, 2010). Kemik yoğunluğunun azalması, implantın ömrünü kısaltmaktadır. Elastik modül ve yoğunluğu kemik yapısına benzer gözenekli saf Ti veya alaşım implantlar üretilerek bu sorunlar ortadan kaldırılabilmektedir (Rak and Walter, 2006; Sidambe, 2014; Ueda *et al.*, 2019).

Ti parçalarının yapısında gözenek oluşturularak elastik modülü ve yoğunluğu düşürülebilmektedir. Gözenekli Ti implanatları klinik uygulamalar için yeterli mekanik özelliklerinin yanı sıra yapı içerisinde doku oluşumuna da olanak sağlar (Roy *et al.*, 2016; Ueda *et al.*, 2019). Yapı içerisinde doku oluşumu implantın kullanım ömrünü arttırmaktadır. Yaklaşık olarak %30 gözeneğe sahip Ti parçalarda insan kemiğine yakın bir eğilme mukavemeti ve elastic modül değerleri elde edilmektedir (Oh *et al.*, 2003). Ti implantlarda elastik modül, porozitenin artması ile azalmaktadır (Ahn *et al.*, 2017).

Ti ile üretilen implantların yoğunluğunu ve elastik modülünü düşürmenin diğer bir yolu ise farklı elementlerle alaşım oluşturmaktır. Titanyumun farklı elementlerle alaşım oluşturarak mekanik ve yapısal özelliklerinin değiştirilebilmesi birçok alanda kullanımına olanak sağlamıştır (Kaur and Singh, 2019). Ti-6Al-4V biyomedikal uyulamalarında ve uzay endüstrisinde en çok kullanılan alaşımlardan biridir (Sercombe et al., 2018; Yadav et al., 2019). Ancak Ti-6Al-4V bileşiminde vücuda salınması halinde zararlı olabilecek sitotoksik elementler bulunmaktadır. Ayrıca Ti-6Al-4V alaşımının saf Ti gibi elastik modülü insan kemiğinin elastik molülünden yüksek ve aşınma direnci düşüktür (Sidambe, 2014). Titanyumun elastik modülünü ve asınma direncini arttırmak için farklı alasımlar gelistirilmistir. Bu çalısmalardan Ti-6Al–7Nb alaşımı Ti-6Al-4V ile benzer mukavemet özellikleri gösterirken daha yüksek korozyon direncine sahiptir (E. Kobayashi, T.J. Wang, H.Doi, T. Yoneyama, 1998). Nb, Zr ve Ta içeren Ti alaşımlarının elastik modülleri düşük, mekanik özellikleri ve korozyon dirençleri yüksektir (Of, 2003; Chen and Thouas, 2015; Yılmaz et al., 2018). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Ti alaşımlarının mekanik özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmektedir.

Ti alaşımı/mikroyapı	Elastik modül (GPa)	Akma mukavemeti (MPa)	Çekme mukavemeti (MPa)
1.jenerasyon			
Ticari saf Ti (α; derece 1-4)	100-105	240-692	785
Ti6Al4V ELI (α + β ; standart dereceli)	112	850-900	895-930
Ti6Al7Nb (α+β; dövme)	110	880-950	900-1050
Ti5Al2,5Fe (α + β)	110	895	1020
2. jenerasyon			
Ti13Nb13Zr (β; dövme)	79-84	836-908	973-1037
Ti12Mo6Zr2Fe (TMZF; β)	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti35Nb7Zr5Ta (TNTZ; β)	55	530	596
Ti29Nb13Ta4,6Zr (β; yaşlandırma)	65	864	911

Tablo 2.1. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Ti ve Ti alaşımlarının mekanik özellikleri(YILMAZ, 2019).

2.1.1.2. 316 paslanmaz çelik

Paslanmaz çelikler yüksek oranda krom ve nikel içeren demir bazlı alaşımlardır. Günümüzde paslanmaz çelikler mutfak araç gereçleri, otomotiv, petrokimya ve inşaat gibi birçok endüstriyel alanda kullanılabilmektedir. Çelik alaşımları, mikroyapılarının martensitik, ferritik veya östenitik olmasına bağlı olarak farklı özellikler göstermektedir (Chen and Thouas, 2015). Bu alaşımlardan östenitik paslanmaz çelikler, implant olarak kullanılabilirler (Robertson, Pelton and Ritchie, 2013). Östenitik 316 paslanmaz çelik, yüksek mekanik özellikleri ve korozyon direncinden dolayı kırık plakaları, vidalar ve kalça protezleri gibi biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Casati, Lemke and Vedani, 2016; Do, Kwon and Shin, 2017). Ancak 316 paslanmaz çelikte östenitik oluşumunu dengeleyen ve alaşımların yüzeyinde koruyucu oksit filmlerin oluşumuyla korozyon direncinin artmasını sağlayan nikel, canlılarda toksik etkisinin yüksek olduğu bilinen bir malzemedir (Muñoz and Costa, 2012; Mostafaei *et al.*, 2019).

316 paslanmaz çeliklerde toksik etkiyi azaltmak amacıyla nikel yerine nitrojenin kullanılabileği görülmüştür (Goharian and Abdullah, 2017). Nitrojen içeren paslanmaz çeliklerin nikel içeren paslanmaz çeliklere göre daha üstün mekanik özelliklere, biyouyumluluğa ve korozyon direncine sahip olduğu bulunmuştur (Yang, Ren and Wan, 2012; Talha, Behera and Sinha, 2013).

2.1.1.3. Kobalt-Krom alaşımları

Kobalt alaşımları, ilk olarak Haynes tarafından kobalt molibden alaşımın geliştirilmesi ile başlamıştır (Sumita, Hanawa and Ohnishi, 2003). Bu alaşım yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerinin ve korozyon direncinin diğer süper alaşımlara göre daha iyi olmasından dolayı uçak motorlarında dahi kullanılmaktadır (Chen and Knowles, 2003; Chen and Thouas, 2015). Kobalt alaşımlarının implant olarak kullanılması ise aşınma direnci ve yüzey sertliği yüksek olan kobalt-krom alaşımının geliştirilmesi ile başlamıştır (Goharian and Abdullah, 2017). Ortopedik implantlarda kobalt alaşımlarından Co–Cr–Mo alaşımı yaygın olarak kullanılmaktadır (Bahrami, Fathi and Ahmadian, 2015). Ancak, Co–Cr–Mo alaşımı biyoinert olduğundan dolayı vücut dokusu ile bağ kuramamakta ve vücut sıvısı ile uzun süre temas etmesi durumunda, çevre hücrelerde serbest iyonlarının arttığı görülmüştür (Hassim *et al.*, 2019). Biyomedikal uygulamalarda iyonların salınımını engellemek için etkili yöntem, implantların koruyucu biyoaktif bir malzeme ile kaplanarak yüzey aşınma direnci ve biyouyumluğunun arttırılmasıdır (Nagarajan and Rajendran, 2009; Hassim *et al.*, 2019).

2.1.1.4. Diğer metaller

Titanium, 316 paslanmaz çelik, kobalt krom alaşımları dışında magnezyum alaşımları, şekil hafizalı NiTi alaşımları, tantalyum (Ta) ve altın gibi birçok metal biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Ancak bu malzemelerin ortopedik uygulamalarda kullanımı sınırlıdır (Tekin *et al.*, 2020).

Bu malzemelerden tantalyum, refrakter bir malzemedir. Tantalyum birçok asit, tuzlu çözelti ve bunların karışımlarına karşı yüksek korozyon direncine sahiptir. Ayrıca tantalyum ve alaşımları yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini korumaktadır. Tantalyum, kalıcı ve geçici implant uygulamalar için uygun bir metal olmasına ragmen implant uygulamalarında kullanımı sınırlı kalmıştır. Bunun nedeni tantalyumun üretiminin zor, maliyetinin yüksek ve ulaşılabilirliğinin diğer metallere göze düşük olmasıdır (Jonathan Black, 1994).

Magnezyum (Mg) ve alaşımları biyouyumlu olmaları, yeterli mekanik özelliklere sahip olması ve biyoçözünür olmalarından dolayı implant uygulamalarında kullanılan metallerden biridir. Magnezyumun biyoçözünür olması vücut dokusunun implant ile entegre olmasına ve zamanla dokunun kendini yenileyerek implantın yerini almasını sağlamaktadır (Yang *et al.*, 2020).

NiTi alaşımları dış etkiler nedeniyle bozulan geometrilerine uygun sıcaklık, ışık, basınç vb. gibi şartlar sağlandığında daha önceden tanımlanmış şekillerine dönebilen şekil hafizalı malzemelerden biridir (Caputo *et al.*, 2018). Şekil hafizalı malzemelere Au–Cd alaşımları, Cu–Zn alaşımları ve NiTi alaşımları örnek verilebilir (Kallioinen *et al.*, 1998; Elahinia, Hashemi and Tabesh, 2012). NiTi alaşımının biyouyumlu olması ve super-elastik özellik göstermesi vücut içerisinde tıkanan amarları açmak için kullanılan stentlerin yapımında kullanılan malzemelerdendir (Chen and Thouas, 2015).

2.1.2. Biyoseramikler

Biyosermaikler, dental ve ortopedik uygulamalarda kullanılan biyomalzemelerdendir. Biyoseramikler, doku ile etkileşimine göre biyoinert, biyobozunur veya biyoaktif olarak 3 farklı kategoride değerlendirilmektedir. Biyoinert seramamikler, toksik değildir ve vücut dokuları ile bağ kurmazlar. Alümina, zirkonya veya alüminazirkonya bazlı kompozitler, biyoinert seramikler olup yüksek basma dayanımları ve aşınma dirençleri sayesinde kalça protezi, femur başı ve diş implantları gibi yük taşıma uygulamalarında kullanılmaktadır (Aza, Aza and Aza, 2005; Pezzotti, 2014). Bu seramikler yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini koruduğu gibi pH değişimine, asit ve baz çözeltilerine karşı dirençleri de yüksektir (Yang *et al.*, 2011). Biyobozunur seramikler, genellikle kemik kırıklarında kullanılan ve vücut içerisinde çözünerek yerini canlı dokuya birakan biyoseramiklerdir (Ibrahim *et al.*, 2017). Kalsiyum fosfat seramikleri biyoçözünür seramiklerdir. Biyoaktive seramikler ise hidroksiapatit ve biyocamlar gibi vücut dokusu ile bağ oluşturabilen ve implant üzerinde doku büyümesine olanak sağlayan seramiklerdir.

2.1.2.1. Hidroksiapatit (HA)

Biyoaktif seramiklerden olan HA genellikle zarar görmüş dokuların onarımında ve için metallerin biyouyumluluğunu arttırmak kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır (Liu, Troczynski and Tseng, 2001; Baino and Vitale-brovarone, 2014). Kalsiyum-apatit ailesinden olan HA kimyasal olarak minarelize edilmiş insan kemiğine çok benzemektedir. Hidroksiapatitin kimyasal olarak kemiğin yapısına benzemesi ve biyouyumluluğunun yüksek olması doku oluşumunu destekleyerek implantların daha iyi sabitlenmesini sağlamaktadır (Bahrami, Fathi and Ahmadian, 2015). Ancak hidroksapattin kırılma tokluğu ve çekme dayanımı gibi mekanik özelliklerinin, kemiğe göre düşük olması, modifiye edilmeden implant malzemesi olarak kullanımını sınırlamaktadır (Aza, Aza and Aza, 2005; Yang et al., 2011). Hidroksiapatitin fizikokimyasal ve mekanik özellikleri Tablo 2.2'de gösterilmektedir.

Özellik	Değer	
Ca/P oranı	1,67	
Yoğunluk	3,16	
Basma Dayanımı (MPa)	400 - 900	
Gerilme Dayanımı (MPa)	115-200	
Elastik Modül (GPa)	80 - 110	
Sertlik(HV)	600	

Tablo 2.2. Hidroksiapatitin fiziko kimyasal ve mekanik özellikleri (Merolli A., 2009).

Hidroksiapatitin mekanik özelliklerini arttırmak amacıyla polietilen, ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE), Al2O3 ve Ti-6Al-4Vgibi malzemeler ile HA kompozitleri oluşturulmaktadır (Fang, Leng and Gao, 2006; Jiang *et al.*, 2020; Peng *et al.*, 2020). Ancak bu kompozitlerin biyoaktif özellikleri saf HA'in biyoaktifliğinden daha düşüktür (Jiang *et al.*, 2020).

2.1.2.2. Alümina

Alümina (α-Al₂O₃) kalça eklemleri, diz eklemleri, parmak eklemleri, yapay kemik, diş implantları, yapay işitsel kemikçikler ve ortopedik cerrahide 1970'li yıllardan beri yaygın olarak kullanılan bir biyoinert seramik biyomalzemedir (Yang *et al.*, 2011).

Metal alaşımlara alternatif olarak geliştirilen alüminanın biyouyumluluğu, aşınma direnci, korozyona karşı direnci ve mekanik özellikleri yüksek, sürtünme katsayısı düşüktür. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini korumaktadır (S. Balasubramanian, Gurumurthy and Balasubramanian, 2017). Alüminanın en çok bilinen uygulaması dental uygulamalarıdır. Bu alanda %92 gibi yüksek bir başarı oranı yakalansa da en çok rastlanan problem eğilme dayanımının düşük olmasından dolayı kesit kırığıdır (Albrektsson *et al.*, 1986).

2.1.2.3. Zirkonya

Zirkonya mekanik dayanımının ve kırılma tokluğunun alüminadan daha yüksek olmasından dolayı, alumina ve metal alaşımlarına alternatif bir seramiktir. Zirkonya, vücut dokusu ile temas ettiğinde kimyasal stabilitesini ve mekanik özelliklerini korumaktadır (Rahmati and Mozafari, 2019). Zirkonya monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir ve en yüksek tokluğu tetragonal fazda stabilize edilmesi ile elde edilir (Aza, Aza and Aza, 2005). Zirkonyaya yttria eklendiğinde tetragonal veya kübik faz stabilize edilerek monoklinik faza dönüşmesini engellenmektedir (Bergemann *et al.*, 2015). Zirkonya-yttria seramikleri diş kronlarında yapay kemik dolgu malzemesi, protezler, diz ve kalça implantı gibi kemik dokusu uygulamalarında kritik rol oynamaktadır (Bona, Pecho and Alessandretti, 2015).

2.1.3. Biyopolimerler

Polimer, monomer denilen küçük tekrarlanabilir birimlerin oluşturduğu uzun zincirli moleküllere denir. Polimerler doğal ve sentetik olmak üzere iki farklı gruba ayrılırlar. Nişasta, selüloz ve doğal kauçuk doğal polimerler grubuna girerken, polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA) ve polietereterketon (PEEK) sentetik polimerler grubunda yer alırlar. Polimerik malzemeler, üretim kolaylığı, esneklik, biyouyumlu olması, kolay işlenebilir olması ve düşük maliyetlerinden dolayı biyomedikal ve endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir (Ansari and Eshghanmalek, 2018; Nikolova and Chavali, 2020).

2.1.3.1. Polimetil metakrilat (PMMA)

PMMA, hafif, kırılmaya karşı dirençlı, darbe dayanımı yüksek, biyouyumlu ve optik olarak saydam olan amorf bir termoplastik malzemedir. PMMA optik, pnömatik çalışmalarda, sensör ve biyomedikal uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. PMMA'nın ilk önemli uygulaması ise 2. Dünya savaşında uçaklarda cam yerine kullanılmasıdır (Ali *et al.*, 2015). Mekanik olarak yüksek elastik module ve kırılma dayanımına sahip olan PMMA, çizilmeye karşı yüksek direnç gösteren en sert termoplastiklerden biridir (Ali *et al.*, 2015; Loock and Fleck, 2018). Medikal uygulamalarda, göz içi lensi ve kemik çimentosu olarak kullanılmaktadır. Ancak biyoinert olan PMMA, temas halinde olduğu vücüt dokusu ile arasında bağ oluşmamaktadır (Teo *et al.*, 2016). Bu sorunu ortadan kaldırmak amacıyla poroz PMMA parçalarının üretilmesi veya biyoaktif olan kalsiyum fosfat gibi malzemeler ile kaplama çalışmaları yapılmaktadır (Jaiganesh and Mugilan, 2014; Ansari and Eshghanmalek, 2018). Dental uygulamalara yönelik yapılan çalışmalarda ise, PMMA/Titanyum oksit kompozitinin toksik olmadığı, biyouyumlu ve yüksek mekanik özelliklere sahip bir malzemedir (Zuber *et al.*, 2014).

2.1.3.2. Polietilen (PE)

Polietilen, maliyetinin ucuz olması ve üretim süreçlerinin kolay olmasından dolayı en yaygın kullanılan biyopolimerlerden biridir. PE, yoğunluğuna göre ultra yüksek, orta ve düşük yoğunluklu PE olarak farklı kategorilere ayrılmaktadır. Malzemenin termal, mekanik, kimyasal, elektriksel ve optik özellikleri PE'nin yoğunluğuna göre değişmektedir (Teo *et al.*, 2016)(Paxton *et al.*, 2019). Yüksek mukavemet, aşınma ve yorulma dayanımı olan ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen(UHMWPE), kalça ve diz protezlerinde yatak malzemesi olarak kullanılmaktadır (Tekin *et al.*, 2020). Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) diğer PE çeşitlerinden daha düşük dayanıma

sahiptir. LDPE biyomedikal uygulamalarda steril tıbbi ambalaj ve filmlerde daha çok tercih edilen bir polimerdir (Paxton *et al.*, 2019).

2.1.3.3. Polietereterketon (PEEK)

Polietereterketon(PEEK), biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılan sentetik polimerlerden biridir (Warburton *et al.*, 2020). PEEK, hafif, biyouyumlu, maliyeti ucuz, kolay katkılanan ve kaplama yapılan ancak elastik modülü düşük olan bir polimerdir. Polietereterketonun mekanik dayanımı karbon veya cam elyaf takviyesi ile arttırılabilir ve elastik modülü kortikal kemiğin elastik modülüne (18 GPa) çıkabilmektedir (Goharian, Abdullah and Kadir, 2017; Tekin *et al.*, 2020). Ayrıca PEEK ile canlı doku arasında bağlanmayı ve doku oluşumunu arttırmak amacıyla HA veya kalsyum fosfat gibi biyoaktif malzemelerle kompozit oluşturarak biyokaktifliği arttırılmaktadır (Mano *et al.*, 2004; Goharian, Abdullah and Kadir, 2017). Güçlendirilmiş PEEK, eklem/kalça protezi, omurga implantları ve kırık sabitleme plakası gibi ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır (Tekin *et al.*, 2020; Warburton *et al.*, 2020).

2.2. Toz Şekillendirme Yöntemleri

Toz Metalürjisi döküm, metal sac şekillendirme ve talaş kaldırma gibi geleneksel şekillendirme yöntemlerine alternatif bir üretim yöntemi olarak geliştirilmiştir. Bu yöntem ile imali zor parçalar (küçük, fonksiyonel, birbiri ile uyumsuz, kompozit yapılar, vb.), diğer şekillendirme yöntemlerine göre daha ekonomik, yüksek mukavemetli ve minimum toleransla (düşük fireli olarak) üretilebilmektedir. Toz metalürjisi yönteminde üretim, toz malzemenin şekillendirilmesi ve sinterleme işlemi olmak üzere iki aşamadan gerçekleşir. Toz şekillendirme işleminde, endüstride uzun yıllardır yaygın olarak kullanılan geleneksel toz metalürjisi ve son yıllarda kullanımı giderek artan Eklemeli İmalat teknikleri olmak üzere iki farklı yöntem bulunmaktadır. Toz Şekillendirme yöntemleri Tablo 2.3'te gösterilmektedir. İkinci aşamada ise farklı yöntemler ile şekillendirilen parçaya mukavemet kazandırmak amacıyla sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Sinterleme işleminden sonra üretim işlemi tamamlanır.

Geleneksel Toz Metalürjisi	Eklemeli İmalat Teknikleri
Tek eksenli pres	Binder Jetting
Soğuk izostatik pres (SIP)	Seçici lazer ergitme (SLM)
 Sıcak izostatik pres (HIP) 	Seçici lazer sinterleme (SLS)
Ekstrüzyon	Elektron ışın ergitme (EBM)

Tablo 2.3. Toz şekillendirme yöntemleri.

2.2.1. Geleneksel toz şekillendirme yöntemleri

Geleneksel toz metalürjisi, kalıp içerisine doldurulan toz malzemeye uygulanan basınç ile şekil vererek parça üretiminin gerçekleştiği bir yöntemdir. Yüksek sayıda aynı model parçanın üretiminde ekenomik ve kaliteli parçaların üretileblmesi, geleneksel toz metalürjisinin en önemli özelliklerinden biridir. Ayrıca malzeme içeriğinin kontrol edilebilir olması, homojen mikroyapı dağılımı ve birim maliyetin düşük kalması gibi faktörler nedeni ile geleneksel toz metalürjisi imalat sektöründe müstakil üretim seçeneği olarak kullanılmaktadır. Önceleri demir, demir dışı hafif metaller, refrakter, cermet, sert malzemeler ve sementit karbür gibi malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmakta iken şimdilerde kompozit ve ileri teknoloji seramiklerinin üretiminde de bu teknoloji yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda özellikle otomotiv endüstrisinde kullanılan parçaların bir bölümünün üretim tekniği tamamen T/M`ne dayanmaktadır.

2.2.1.1. Tek eksenli pres

Tek eksenli pres yönteminde şekillendirme işlemi, önceden alaşımlanmış tozlar Şekil 2.1'de gösterilen çelik kalıba doldurulduktan sonra hidrolik veya mekanik presle tek yönlü veya çift yönlü basınç uygulanarak tozlar istenen şekle getirilerek gerçekleşir. Bu yöntem üretim maliyetlerinin ve üretim sürelerinin düşük olmasından dolayı küçük ve karmaşık olmayan şekildeki parçaların seri üretimleri için uygun bir yöntemdir.



Şekil 2.1 Tek eksenli pres a) üretim kalıbı b) hidrolik pres cihazı.

2.2.1.2. Soğuk izostatik pres (CIP)

Soğuk İzostatik pres yöntemi, metal, seramik, polimer veya kompozit tozlarının bir kılıf içerisinde su veya yağ basıncıyla eş eksenli(izostatik) preslenerek şekillendirilme işlemidir. Bu yöntemde tozlar elastik bir kalıp içerisine yerleştirdikten sonra kalıp içerisindeki hava alınarak su veya yağ gibi bir sıvının içerisine konulur (Şekil 2.2) (Babayev, 2007). Sisteme uygulanan basınç sıvı aracılığıyla kalıba her yönden eşit şekilde iletilir ve toz malzeme sıkıştırılırak şekillendirme işlemi gerçekleştirilir. Şekillendirme işleminden sonra parça kalıptan çıkarılarak mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Burada, sıvının basıncı her yönden eşit şekilde iletmesi ve kalıp sürtünmelerinin olmamasından dolayı üretilen parçada yoğunluk ve mekanik özellikleri homojen olmaktadır. Bu yöntem genellikle büyük hacimli kare, dikdörtgen, hegzagonal tüp veya çubuk gibi yaygın şekildeki parçaların şekillendirilmesinde kullanılır (Boyraz, 2008).



Şekil 2.2. Soğuk İzostatik presleme (Babayev, 2007).

2.2.1.3. Sıcak izostatik pres (HIP)

Sıcak izostatik pres, toz metalürjisinde toz malzemeye yüksek sıcaklıklarda basınç uygulanarak gerçekleştirilen bir şekillendirme ve yoğunlaştırma işlemidir. İzostatik pres yönteminde tek eksenli pres yöntemine göre daha homojen ve yüksek yoğunluklu parçalar elde edilmektedir. Bu yöntemde önceden şekillendirilmiş ham parça, özel olarak tasarlanmış kapalı bir sisteme yerleştirilerek parçaya argon gibi asal bir gaz aracılığı ile yüksek sıcaklıkta her yönden eşit şekilde basınç uygulanır. Soğuk izostatik pres yönteminde olduğu gibi bu yöntemde de parçaya her yönden eşit şekilde basınç uygulandığından son ürürünün yoğunluk ve mekanik özellikleri homojenlik göstermektedir.

2.2.1.4. Enjeksiyon

Enjeksiyon kalıplama yöntemi, ilk olarak karmaşık şekilli plastik parçaların üretiminde kullanılan bir üretim yöntemidir. Ancak zamanla geliştirilen bu yöntem günümüzde polimer, seramik ve metal parçaların üretiminde sıkça kullanılmaktadır (YAKUT, 2014). Enjeksiyon kalıplama yöntemi ile parçaların üretimi, basınç uygulanarak kalıp içesirine doldurulan ergitilmiş termoplastik malzeme soğutulduktan sonra kalıp içerisinden çıkartılarak üretim gerçekleştirilir. Bu yöntemle seramik ve metal parçaların üretim işlemi, termoplastik malzeme ile seramik ve metal tozları

karıştırılarak kalıp içerisinde şekillendirilmesi ile gerçekleşmektedir (Ihvan, 2008). Enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretim aşamaları Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Enjeksiyon kalıplama yönteminde üretim aşamaları;

- 1. Ana malzeme ve termoplastik malzeme karıştırıcıda homojen şekilde karıştırılır.
- 2. Elde edilen karışım ergitilerek kalıp içerisine basınçla doldurulur.
- 3. Şekillendirilmiş parçadan bağlayıcı (teroplastik malzeme) uaklaştırılır
- 4. Sinterleme işlemi gerçekleştirilir.

Enjeksiyon kalıplama yönteminin en önemli avantajı, karmaşık şekilli parçaların üretimi ve parça üretiminin hızlı olmasından dolayı seri üretimlere uygun olmasıdır. Ancak enjeksiyon kalıplama yöntemi küçük ve orta büyüklükteki parçaların üretimi için uygun olması ve kalıp maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Sayer, 2015).



Şekil 2.3. Enjeksiyon kalıplama yöntemi üretim aşamaları (Boyraz, 2008).

2.2.2. Eklemeli imalat teknikleri

Eklemeli imalat yöntemi ile ilgili ilk çalışmalar Charles Hull tarafından Stereolithografi (SLA) olarak adlandırılan tekniğin geliştirilmesi ile ortaya çıkmıştır (Hamidi and Aslani, 2019). 1980'li yıllarda prototip üretmek için kullanılmaya başlanan Eklemeli imalat yöntemi, günümüzde sağlık, uzay ve havacılık, otomotiv, moda tasarımı ve mücevherat gibi birçok endüstriyel alanda kullanılan yenilikçi bir üretim yöntemidir (Ngo *et al.*, 2018; Prakash, Nancharaih and Rao, 2018). Bu yöntem ile toz veya filament halinde olan polimer, seramik, metal ve kompozit gibi farklı malzeme ile parça üretimi yapılabilmesi, bu üretim yöntemine olan ilgiyi daha da arttırmıştır (Fang, Leng and Gao, 2006; Perks and Mudd, 2019; Yadav *et al.*, 2019).

Eklemeli imalat yönteminde üretimde kullanılan malzemenin plastik, seramik veya metal olmasına göre ergiterek yığma, lazer sinterleme, lazer ergitme, bağlayıcı ile yapıştırma vb. teknikler ile üretim gerçekleştirilmektedir (Gibson and Shi, 1997; Kruth *et al.*, 2003; Wong and Hernandez, 2012). Günümüzde Eklemeli imalat yöntemi malzeme cinsi ve birleştirme şekline göre ergiterek yığma ile modelleme (FDM), üç boyutlu yazıcı (3DP), seçmeli lazer sinterleme (SLS), seçmeli lazer ergitme (SLM), elektron ışınlı ergitme (EBM) gibi farklı isimler ile adlandırılmaktadır (Nandwana *et al.*, 2017; Harun *et al.*, 2018; Ziaee and Crane, 2019a).

2.2.2.1. Binder Jetting

Binder jetting, toz halindeki malzemelerin üretim havuzuna serildikten sonra bağlayıcının toz yatağı üzerine istenen parça şekline göre seçici bir şekilde püskürtülerek tozların birleştirildiği bir Eklemeli İmalat yöntemidir (Stawovy, Myers and Ohm, 2019). Binder jetting yöntemi ile polimer, seramik, metal ve kompozit gibi birçok malzeme ile kalıp ihtiyacı olmadan doğrudan üretim gerçekleştirilmektedir. Binder jetting yönteminde üretilecek parça bilgisayar destekli tasarım (CAD) programlarında modellendikten sonra 3D yazıcıda üretim gerçekleştirilir. Parça modeli tamamlandıktan sonra üretim parametreleri belirlenerek 3D yazıcıda üretim aşamasına geçilir. Şekil 2.4'te Binder jetting 3D üretim şeması gösterilmektedir.3D yazıcıda üretim aşamaları aşağıdaki gibidir:

- 1. İlk olarak toz malzeme üretim havuzuna serilir
- 2. Merdane ile toz malzeme homojen olarak düzeltilir.
- Nozzle aracılığı ile parça geometrisini oluşturan bölgelere bağlayıcı püskürtülerek birinci katman tamamlanır.

- Ilk katman tamamlandıktan sonra üretim platformu katman kalınlığı kadar aşağı indirilir.
- 5. Toz malzeme ilk katman üzerine merdane ile homojen şekilde serilir.
- 6. Ilk katmandaki işlemler parça tamamlanıncaya kadar tekrarlanır.
- 7. Üretim tamamlandıktan sonra üretim havuzunda kullanılmayan toz malzeme tekrar kullanıomak üzere çıkartılır.
- 8. Parça üzerisinde kalan toz malzeme temizlenerek işlem tamamlanır.

Binder jetting yönteminde toz malzemenin düzgün bir şekilde serilmesi ve dağılımın mümkün olduğunca homojen olması ürün kalitesini doğrudan etkilemektedir. Ayrıca toz boyutu ve dağılımı, katman kalınlığı ve birleştirme sırasında kullanılan bağlayıcı miktarı üretilen parçanın mukavemetini değiştirmektedir (Enneti and Prough, 2019; Mostafaei *et al.*, 2019). Bu yöntemde toz malzeme sadece bağlayıcı ile birleştirildiğinden mukavemeti düşüktür. Üretilen parçalara sinterleme işlemi (ısıl işlem) uygulandıktan sonra parçalar mukavemetli hale gelir (Wiria, Maleksaeedi and He, 2014; Ziaee and Crane, 2019a).



Şekil 2.4. Binder Jetting 3D yazıcı üretim şeması.

2.2.2.2. Seçici lazer sinterleme (SLS)

Seçici lazer sinterleme yöntemi, toz malzemenin lazerle sinterlenerek birleştirilmesi ile parça üretilen eklemeli imalat yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde, toz malzeme lazer ile sinterleme sıcaklığına getirilerek partiküllerin birleşmesi sağlanır. Lazer tabanlı 3D SLS yazıcı üretim havuzu, toz yayma sistemi ve lazer sistemi (lazer ve tarayıcı-ayna(scanner)) olmaz üzere üc temel bilesenden olusmaktadır (Charoo et al., 2020). SLS 3D yazıcı ile üretim işlemi, CAD programında modellenen parçanın 3D yazıcıda baskısı ile üretim gerçekleştirilir. SLS yöntemi ile üretim işlemi Şekil 2.5'te gösterilmektedir. İlk olarak üretim platformuna toz malzeme merdane ile homojen şekilde serilir. Daha sonra modelin ilk katmanı lazer ile taranır. Lazerin taradığı bölgelerde sıcaklık sinterleme sıcaklığına çıkarılarak tozların kaynaşması (birleşmesi) sağlanır (Das, 2003). İlk katman tamamlandıktan sonra üretim platformu katman kalınlığı kadar aşağı indiriler ve toz malzeme ilk katmanın üzerine serilir. İlk katmanın üzerine serilen toz malzeme lazer ile taranarak tozların ve katmanların kaynaşması sağlanır. Bu işlem üretim tamamlanıncaya kadar her katman için tekrarlanarak devam eder. SLS yönteminde parça kalitesini etkileyen tarama hızı, katman kalınlığı, lazer gücü, partikül boyutu gibi üretim parametreleri bulunmaktadır (Shbeh and Goodall, 2017; Sercombe et al., 2018). Bu yöntemde farklı güçlerde lazer kullanılarak sermaik, polimer, metal veya kompozit parçaların üretimi gerçekleştirilmektedir (Das, 2003). Ayrıca bu teknikte geleneksel üretim yöntemlerinde olan taşlama, frezeleme, kesme, ısıl işlem gibi ek işlemler yapılmadan son ürün elde edilir.



Şekil 2.4. SLS 3D üretim işlem şeması (Charoo et al., 2020).

2.2.2.3. Seçici lazer ergitme (SLM)

SLM üretim yöntemi, toz malzemenin lazer ile ergitilerek birleştirilmesi ile parça üretilen bir diğer eklemeli imalat tekniğidir. SLM ile parça üretim işlemi, SLS üretim yönteminde olduğu gibi toz malzeme, üretim platformu üzerine ince bir tabaka (0.15-0.2mm) halinde serildikten sonra lazer ile taranarak toz malzeme birleştirilir (Kruth et al., 2003; Yap et al., 2016). İlk katman tamamlandıktan sonra üretim platformu katman kalınlığı kadar aşağı indirilir. İkici katman için toz malzeme ilk katman üzerine serilerek lazer ile taranır. Bu işlem parça üretimi tamamlanıncaya kadar her katman için ayrı ayrı tekrarlanarak son ürün elde edilir. Bu yöntemde SLS yönteminden farklı olarak lazer ile taranan bölgelerde toz malzeme ergitilerek kaynaştırılır(Kruth et al., 2005). Şekil 2.6'da SLM ile üretim işlemi şeası gösterilmektedir. SLM yönteminde lazer ile taranan bölgelerde kısa sürede bir eriyik havuzu oluşmaktadır. Eriyik havuzunda bulunan toz partiküller birleşerek katı modeli oluşturur. Bu eriyik havuzu boyutu lazer gücü ve lazer tarama hızı gibi parametrelere göre değişmektedir.



Şekil 2.5. SLM üretim şeması (Jaber and Kovacs, 2019).

2.2.2.4. Elektron ışın ergitme (EBM)

Elektron Beam Ergitme (EBM) yöntemi, toz malzemenin elektron ışınlarıyla etkileşime girerek meydana gelen ısı sonucu partiküllerin kaynaşması ile üretimin gerçekleştiği bir Eklemeli İmalat yöntemidir.

Bu yöntemde SLS ve SLM ile benzer şekilde üretim gerçekleştirilir. Ancak EBM yönteminde lazer yerine elektron ışınları kullanılarak toz malzeme birleştirilir (Gong *et al.*, 2013). Ayrıca bu yöntemde toz malzeme elektrik yükleri ile gerçekleştirildiğinden üretimde kullanılan toz malzeme iletken olmalıdır (Galati and Iuliano, 2018; Wang *et al.*, 2018). Tungsten vakum altında ısıtıldığında elektrik yüklü temel parçacık olan elektronları serbest bırakır. Bu parçacıklar elektromıknatıslar ile hızlandırılır ve toz malzeme yüzeyine yansıtılır. Elektonların toz malzeme ile etkileşime girdiği bölgelerde meydana gelen ısı tozların ergiyerek kaynaşmasını sağlar (Kashkarov *et al.*, 2018). Bu yöntem ile yüksek yoğunluklu metal parçalar üretilebilmektedir. Ayrıca lazerle birleştime yöntemine göre daha az termal stres meydana gelmektedir (Gong *et al.*, 2013).

2.2.2.5. Ekstrüzyon yöntemi (FDM)

FDM teknolojisi 1980'li yıllarda S. Scott Crump tarafından geliştirilmiş ve 1990'da Stratasys firması tarafından ticarileştirilmiştir. Bu yöntem hızlı prototipleme ve son üründe en yaygın kullanılan Eklemeli Üretim (AM) tekniklerinden biridir. FDM yöntemi ile üretim işlemi şekil 2.7'de gösterildiği gibi ekstruderde eritilen filament üretim platformunda katmanlar halinde birleştirilerek parça tamamlanır (S. Scott Crump, 1992). PLA, ABS, PEG, PET, Nylon TPU ve PC en sık kullanılan termoplastik malzemeler arasındadır (Gibson and Gibson, 2007; Nuñez *et al.*, 2015). FDM yöntemiyle çoğunlukla termoplastik malzemeler ile parça üretilirken son yıllarda metal ve seramikler ile de parça üretilmektedir. Metal veya seramik malzemeler termoplastik bir malzeme ile beraber filament haline getirilerek parça üretiminde kullanılmaktadır (Li *et al.*, no date).


Şekil 2.6. Stratasys FDM üretim şeması (S. Scott Crump, 1992).

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Giriş

Bu araştırmada, Ti tozlarının bir araya getirilerek birleştirilmesinde eklemeli üretim yönteminin kullanılması amacıyla binder jetting tipi yazıcıdan faydalanılmıştır. Bu yazıcı Sakarya üniversitesi BAP desteği (Proje No: 2017-50-01-044) ile BİMAYAM bübnyesinde geliştirilmiştir. Ti tozları ile kaliteli üretimleri yapılabilmesi için üretim parametrelerinin optimize edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla birçok araştırma gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçların yorumlanması amacıyla geleneksel üretim yöntemleri ile karşılşatırma yapılmıştır.

Bu çalışmada, saf Ti tozları Binder Jetting ve tek eksenli pres yöntemi ile şekillendirildikten sonra yüksek sıcaklık fırınında sinterlenerek test numuneleri elde edilmiştir. Şekillendirme yönteminin Ti parçalar üzerine etkisini incelemek amacıyla sinterleme işleminden sonra mekanik testler ve mikroyapı analizleri yapılmıştır. Bu numunelerin mekanik özelliklerinin belirlemek amacıyla basma testleri ve mikrosertlik testleri yapılmıştır. Parçaların mikroyapılarını incelemek amacıyla XRD analizi, optik ve Sem analizi yapılmıştır.

3.2. Malzeme Hazırlama

Test numunelerinin üretiminde -325 mesh % 99.5 saflıkta titanyum tozları (Alfa Aesar, 42624) temel malzeme olarak kullanılmıştır. Binder jetting yönteminde tozların şekillendirilmesinde ticari HP Multi Jet Fusion bağlayıcı kullanılmıştır. Bağlayıcı, tozları birleştirmenin yanı sıra boşluk oluşturucu görevi de görmektedir. Şekillendirme işleminden önce malzeme hazırlamak amacıyla eleme işlemi, toz boyut dağılım analizi ve karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Eleme işlemi

Toz karışımında bulunan büyük boyutlu partiküller, üretim hatalarına ve parça kalitesine doğrudan etki etmektedir. Binder jetting yönteminde, topaklanmış partiküller toz malzemenin homojen olarak serilmesini engellemektedir. Ayrıca toz yayma aparatına takılan partiküller parçanın kaymasına neden olmaktadır. Toz şekillendirme işleminden önce, karışımda topaklanan partiküllerin ve istenmeyen büyüklükteki partikülleri ayırmak için eleme işlemi gerçekleştirilmektedir. Üretim hatalarını en aza indirmek amacıyla Ti toz karışımları 170 boyutlu elekten geçirilerek şekillendirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Toz boyut analizi

Bu çalışmada kullanılan saf Titanyum tozlarının boyut analizi, Microtrac s3500 cihazında gerçekleştirilmiştir. Toz boyutu dağılım grafiği Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Bu grafik incelendiğinde, Ti tozlarının partikül boyutu ağırlıklı olarak 7,11 ve 39,37 µm aralığında değiştiği görülmektedir. Ortalama toz boyutu 19,37 µm'dir. Ti tozlarının şekillerini incelemek amacıyla SEM görüntü analizi yapılmıştır (Şekil 3.2). Test numunelerinde kullanılan titanyum tozlarının köşeli olduğu görülmektedir.



Şekil 3.1. Ti toz boyut dağılımı.



Şekil 3.2. Ti toz parçacık şekilleri.

3.2.3. Toz malzemenin akışkanlığı

Toz malzemenin sahip olduğu akış özellikleri, karıştırma, sıkıştırma, yayma(serpme) ve son ürün özelliklerini doğrudan etkileyen önemli bir faktördür. Tek eksenli pres yöntemi ile yapılan seri üretimlerde, toz malzemenin kalıp içerisine sorunsuz şekilde akması gerekmektedir. Binder jetting yönteminde ise toz malzemenin üretim platformu üzerine homojen kalınlıkta serpilebilmesi için üretimde kullanılan toz malzemenin akışkanlığının makul değerlerde olması istenmektedir. Toz boyut dağılımı, parçacık şekli, yığın/sıkıştırılmış yoğunluk, nem içeriği, polimorfik form, yüzey alanı, elektrostatik yük, yüzey enerjisi, elastisite, plastisite (esneklik), viskoelastiklik ve kırılganlık toz malzemenin akışkanlığını etkilemektedir (Amidon, Meyer and Mudie, 2017). Bir toz malzemenin akış özellikleri yığın açısı, akış hızının belirlenmesi, dinamik test metodu, sıkıştırılabilirlik indeksi ve Hausner oranı ile belirlenmektedir (Amidon, Meyer and Mudie, 2017; Bai *et al.*, 2019). Hausner oranı, toz malzemenin akış özelliklerinin bir göstergesi olarak farklı endüstrilerde kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada Ti tozlarının akış özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Hausner oranı kullanılmıştır.

Hasuner oranı bilinen formül Denklem 3.1'de gösterilmiştir.

$$Hausner \, orani(HR) = \frac{V_o}{V_f} \tag{3}$$

Denklemde V_0 , serbest haldeki tozun görünür hacmini; V_f , belli bir süre titreştirildikten sonraki tozun görünür hacmini ifade etmektedir. Hausner oranı ile toz akış özellikleri yorumlanabilmektedir. Tablo 3.1'de Hausner oranı ve akabilirlik ölçeği verilmektedir.

Hausner oram Akış karakteri 1.00 – 1.11 Mükemmel 1.12 - 1.18 İyi 1.19 – 1.25 Makul 1.26 – 1.34 Geçebilir /orta 1.35 – 1.45 Kötü/zayıf		
1.00 – 1.11 Mükemmel 1.12 - 1.18 İyi 1.19 – 1.25 Makul 1.26 – 1.34 Geçebilir /orta 1.35 – 1.45 Kötü/zayıf 1.46 – 1.50 Cok kötü / cok zayıf	Hausner oranı	Akış karakteri
1.12 - 1.18 İyi 1.19 - 1.25 Makul 1.26 - 1.34 Geçebilir /orta 1.35 - 1.45 Kötü/zayıf 1.46 - 1.59 Cok kötü / cok zayıf	1.00 - 1.11	Mükemmel
1.19 – 1.25 Makul 1.26 – 1.34 Geçebilir /orta 1.35 – 1.45 Kötü/zayıf 1.46 – 1.50 Cok kötü / cok zayıf	1.12 - 1.18	İyi
1.26 – 1.34 Geçebilir /orta 1.35 – 1.45 Kötü/zayıf 1.46 – 1.50 Cok kötü / cok zayıf	1.19 – 1.25	Makul
1.35 – 1.45 Kötü/zayıf 1.46 – 1.50 Cok kötü / cok zayıf	1.26 - 1.34	Geçebilir /orta
146 150 Cok kötü / ook zovuf	1.35 – 1.45	Kötü/zayıf
1.40 – 1.37 Çok kotu / çok zayı	1.46 – 1.59	Çok kötü / çok zayıf
> 1.60 Uygun değil	> 1.60	Uygun değil

Tablo 3.1. Hausner oranı ve akabilirlik ölçeği(Amidon, Meyer and Mudie, 2017).

Bu çalışmada kullanılan Ti tozlarının akışkanlığını belirlemek amacıyla 50 ve 15 ml hacimli ölçekli kaplara doldurulan toz malzemenin görünür/yığın(untapped) hacmi ve sıkıştırılmış(tapped) görünür hacmi ölçülerek hesaplanmıştır. Ti toz malzemenin Hausner oranı sırasıyla 1.18 ve 1.20 olarak hesaplanmıştır. Tablo 3.1'e bakıldığında üretimde kullanılan Ti tozlarının akışkanlığının makul değerlerde olduğu görülmektedir.

3.2.4. Toz alaşım oranlarının belirlenmesi

Binder jetting yöntemi ile üretilen ve 1200 °C'de sinterlenen numunelerde % 75 – 80 aralığında bağıl yoğunluk elde edilmiştir. Tek eksenli pres yöntemi ile aynı yoğunlukta parçalar elde etmek amacıyla farklı miktarda boşluk oluşturucu ve basınç değerleri kullanılmıştır. Geleneksel toz metalürjisi yönteminde poroz Ti üretimi için % 30 oranında boşluk oluşturucu kullanıldığında benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir (Yılmaz *et al.*, 2018; Jian and Guibao, 2020). Bu çalışmada benzer yoğunluk değerleri elde etmek amacıyla uygulanan basınç değerleri Tablo 3.2'de gösterilmektedir. Geleneksel toz metalürjisi yöntemi ile poroz Ti parçalarının üretiminde boşluk oluşturucu olarak amonyum hidrojen karbonat (NH4HCO₃) kullanılmıştır. Karışımda kullanılan boşluk oluşturucu miktarına göre yoğunluk ve porozite değişmektedir (Goia *et al.*, 2013).

Tablo 3.2. Tek eksenli preste kullanılan basınç değerleri.			
Test numune adı	Basınç değeri (MPa)		
TE-25	25		
TE-100	100		
TE- 200	200		

3.2.5. Toz alaşımının hazırlanması

Tozların homojen dağılımı, yapı içindeki makro porların homojenliğini sağlar. Yapıdaki porozite homojenliği, yapının mekanik özelliğini doğrudan etkiler. Bu açıdan karıştırma aşaması önemlidir. Bu çalışamda farklı oranlarda boşluk oluşturucu kullanılarak hazırlanan alaşımlar Şekil 3.3'te gösterilen eksenel karıştırıcıda (Turbula T2F) 2 saat karıştırılarak alaşımlar hazırlanmıştır.



Şekil 3.3. Turbula T2F Eksenel Karıştırıcı.

3.3. Ti tozlarının şekillendirilmesi

Tez çalışmasında Ti test numuneleri Tek Eksenli Pres yöntemi ve Binder Jetting tekniği ile şekillendirilmiştir. Binder Jetting yöntemi ve Tek eksenli pres yönteminde benzer yoğunlukta değerler elde etmek amacıyla Ti tozları farklı basınç değerlerinde preslenmiştir.

3.3.1. Tek eksenli presle tozların şekillendirilmesi

Tek eksenli pres yönteminde test numuneleri, Ti toz malzeme kalıp içerisinde pres uygulanarak üretilmiştir. Test numunelerinin üretiminde Şekil 3.4'te gösterilen manuel pres (MSE, tek eksenli) kullanılmıştır. Toz alaşımı Şekil 3.5' te gösterilen 10 mm çapındaki kalıp içerisine döküldükten sonra 25, 100 ve 200 MPa basınç uygulanarak şekillendirilme işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada mekanik ve mikroyapı özelliklerin belirlenmesi amacıyla herbir basınç değeri için 3'er adet numune üretilmiştir. Geleneksel yöntemle üretilen test numuneleri şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Tek eksenli manuel pres cihazi (MSE).



Şekil 3.5. Numune şekillendirilmesinde kullanılan çelik kalıplar.



Şekil 3.6. Geleneksel yöntemle üretilen test numuneleri.

3.3.2. Binder Jetting yöntemi ile şekillendirme

Binder Jetting yazıcı ile titanyum test numunelerinin şekillendirilme işlemi modelleme ve baskı olmak üzere iki kademeden oluşmaktadır. İlk aşamada mekanik testlere uygun boyutlarda parça üretmek amacıyla parçadaki boyut değişimi belirlendikten sonra parça boyutu belirlenmiştir. Modelleme işlemi tamamlandıktan sonra Ti tozlarına uygun bağlayıcı ve üretim parametreleri belirlenerek 3D yazıcıda test numuneleri üretilmiştir.

3.3.2.1. Modelleme

Binder jetting yönteminde baskı hassasiyetine, bağlayıcı miktarına ve bağlayıcı türüne bağlı olarak tasarlanan model ile üretilen parça arasında boyut farklılıkları meydana gelmektedir. Mekanik testlere uygun test numuneleri üretmek amacıyla parçadaki boyut değilimi belirlenmiştir.

3.3.2.2. Boyut değişiminin belirlenmesi

Test numunelerindeki boyut değişiminin belirlenmek için 10 mm çapında ve 10 mm yüksekliğinde modellenmiş test numuneleri 3D binder jetting yazıcıda üretilmiştir. Test numuneleri 1200 °C'de 2 saat sinterlendikten sonra boyutları ölçülmüştür. Model ve son ürün boyutları arasındaki değişim hesaplanarak boyut değişimi belirlenmiştir.

		6,7			, ,	
Test	H (ham)	$H_{(sinterlenmiş)}$	Çekme	R (ham)	R (sinter)	Çekme
numunesi	(mm)	(mm)	(%)	(mm)	(mm)	(%)
BJ-1	10,64	8,75	17,76	11,20	10,06	10,19
BJ-2	10,51	8,50	19,13	11,09	9,65	12,98
BJ-3	10,86	8,70	19,89	10,83	9,43	12,93

Tablo 3.3. Binder Jetting yöntemi ile üretilen test numunelerinin boyut değişimi.

3.3.2.3. Ölçeklendirilmiş modelin oluşturulması

Test numuneleri, standart basma testlerine uygun olarak 10 mm çapında ve 12 mm yüksekliğinde Solidworks programında modellenmiştir (Şekil 3.7). Modellenen test numuneleri ".STL" formatına dönüştürülerek yazıcıya aktarılmış ve üretim aşamasına geçilmiştir.



Şekil 3. 7. Binder jetting test numunesi boyutları.

3.3.2.4. Bağlayıcı Türleri

Binder jetting yönteminde kullanılan bağlayıcılar katı ve sıvı bağlayıcı olarak ikiye ayrılmaktadır. Katı bağlayıcılar genellikle sıvı bağlayıcı ile birlikte kullanılmaktadır. Sıvı bağlayıcılar toz malzeme ile etkileşimine göre tek başına veya katı bağlayıcı ile birlikte kullanılmaktadır.

3.2.2.4.1. Katı bağlayıcılar

Polivinil alkol, Dekstrin, Maltodekstrin ve Nişasta en çok kullanılan katı bağlayıcılardır (Xiong, Qian and Sun, 2012; Jones, 2013). Katı bağlayıcılar genellikle

toz malzeme ile karıştırılarak kullanılmaktadır. Sıvı bağlayıcı püskürtüldüğünde, katı bağlayıcı ile toz partikülleri etkileşime girerek parça oluşturulmaktadır.

3.2.2.4.2. Sıvı bağlayıcılar

Binder jetting yönteminde sıvı bağlayıcılar parça kalitesini etkileyen en önemli parametrelerdendir. Sıvı bağlayıcılar toz malzeme üzerine püskürtüldüğünde farklı davranışlarda bulunabilirler (Ligon *et al.*, 2017). Metanol, Etanol, Polietilen glikol, Gliserol ve Sitrik asit gibi su bazlı bağlayıcılar partiküller arasında reaksiyonu tetikleyerek tozların kaynaşmasını sağlamaktadırlar (Xiong, Qian and Sun, 2012; Hawaldar and Zhang, 2018). Fosforik asit, Akrilik asit ve polimer gibi baülayıcılar yapıştırıcı gibi davranarak partikülleri birleştirmektedir(Lv *et al.*, 2019). Bazı sıvı bağlayıcılar ise malzemede reaksiyonu tetikleyerek ve yapıştırıcı gibi davranarak tozların kaynaşmasını sağlar (Lamminmäki *et al.*, 2010).

3.3.2.5. Üretim parametreleri

Binder jetting yönteminde katman kalınlığı, bağlayıcı miktarı ve üretim hızı gibi parmetreler ürün kalitesini ve üretim süresini doğrudan etkilemektedir. Ayrıca toz malzemenin yoğunluğuna, akıcılığına ve bağlayıcı ile etkileşimine bağlı olarak üretim parametreleri değişmektedir. Ti tozları için üretim parametrelerini optimize etmek amacıyla farklı üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.5.1. Katman kalınlığı

Binder jetting yönnteminde Ti tozlarına uygun katman kalınlığını belirlemek amacıyla 160, 140, 120, 100, 80 ve 60 µm gibi farklı katman kalınlığı değerlerinde üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda 100 ve 80 µm aralığındaki katman kalınlığında başarılı üretimler gerçekleştirilmiştir. 120, 140 ve 160 µm katman kalınlığındaki denemelerde, bağlayıcı miktarının yeterli olmadığı görülmüştür. 60 µm ve daha düşük katman kalınlığındaki üretim çalışmalarında ise, büyük boyutlu partiküllerin üretim hatalarına neden olduğu görülmüştür.

3.2.2.5.2. Bağlayıcı miktarı

Binder jetting yönteminde, toz ile bağlayıcı arasındaki etkileşime bağlı olarak farklı miktarda bağlayıcı kullanılmaktadır. Ti tozları ile yapılan çalışmalarda 2 kat bağlayıcı püskültülerek test numuneleri üretilmiştir. Bağlayıcı miktarı fazla olduğunda, model dışına taşmaların oluştuğu ve parça kalitesinin düştüğü gözlemlenmiştir.

3.2.2.5.3. Bağlayıcı Sıcaklığı

Üretim sırasında bağlayıcı sıcaklığı 45-55 °C olarak ayarlanmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak bağlayıcının akışkanlığı değişmektedir. Sıcaklığı yüksek olan bağlayıcının akışkanlığı yüksek olacağından bağlayıcı model dışına taşarak üretim hatalarına neden olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda üretim gerçekleştirilirken bağlayıcının belli noktalarda biriktiği ve partikülleri yeteri kadar bir arada tutamadığı görülmüştür.

3.3.2.6. Numune üretimi

Test numunelerinin şekillendirilmesinde, Şekil 3.8'de gösterilen ve BİMAYAM'da eklemeli üretim ekibi tarafından tasarlanmış Binder Jetting tipi yazıcı kullanılmıştır. Binder Jetting yönteminde test numuneleri modellendikten sonra ".STL" formatında yazıcıya aktarılarak üretim aşamasına geçilmektedir. Yazıcıya aktarılan model için katman kalınlığı, toz ve bağlayıcı miktarı, merdane dönme hızı, üretim alanı ve üretim hızı gibi optimize edilmiş üretim parametreleri ayarlanarak üretim başlatılır. İlk katmanda üretim platformuna toz malzeme serpilir ve merdane yardımı ile mümkün olduğunca homojen bir şekilde dağıtılmaya çalışılır. Zemine serilen tozların üzerine, üretilecek modeli oluşturacak şekilde bağlayıcı püskürtülerek birinci katman tamamlanır. İkinci ve daha sonraki katmanlar da ilk katman gibi önce toz homojen şekilde dağıtılır ve bağlayıcı püskürtülerek üretim tamamlanır.



Şekil 3. 8. Binder Jetting 3D yazıcı.

3.3.2.7. Numunelerin temizlenmesi

Binder jetting yazıcıda üretim tamamlandıktan sonra, numune etrafında biriken ve üretim sırasında destek görevi gören tozların temizlenmesi gerekmektedir. Bu tozlar daha sonra tekrar üretimde kullanılabilmektedir. Bu sırada çok dikkatli davranılması gereklmektedir. Henüz sinterleme işlemi gerçekleştirilmediğinden numuneler kırılgan bir yapıya sahiptir. Üretim havuzundan alınan ham parça yüzeyleri, dikkatli bir şekilde fırçalarla temizlenir. 3D yazıcı ile üretilen test numunesi Şekil 3.9'da gösterilmiştir. 3D yazıcı ile üretilen parçalarda üretim sonrası kullanılmayan toz malzeme hassas fırça ile temizlenmiştir. Ancak yüzeyde bulunan toz malzeme yumuşak olduğundan dolayı yüzeyde fırça izleri ve yüzey bozuklukları meydana gelmektedir. Üretimde kullanılmayan toz malzeme vakum ile temizlenmesi durumunda daha pürüzsüz yüzeyler elde edilebilmektedir.



Şekil 3. 9. Binder Jetting yöntemi ile üretilen Ti test numunesi.

3.4. Sinterleme

İki farklı yöntemle şekillendirilen test numunelerinde, birbirine temas eden partiküllerin yüksek sıcaklıklarda birbirine bağlanarak parçada mukavemetin artmasını ve özelliklerin iyileşmesini sağlayan süreç sinterleme olarak isimlendirilmektedir. Çalışmada uygulanan sinterleme işleminde, tozların birbirine bağlanması ergime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Bu sinterleme işlemine katı faz sinterlemesi denilmektedir.

3.4.1. Katı faz sinterlemesi

Katı faz sinterlemesinde, toz partikülleri arasında sıvı faz oluşmadan bağlanma gerçekleşmektedir. Katı faz sinterlemesinde sırasıyla, aşağıda listelenen aşamalar gözlemlenmektedir.

- 1. Tanelerin temas etmesi
- 2. Boyun oluşması
- 3. Gözeneklerin yuvarlaklaşması ve birleşmesi
- 4. Gözeneklerin küçülmesi ve parça yoğunlaşması gerçekleşir.

3.4.2. Sinterleme sıcaklıklarının belirlenmesi

Saf Ti tozları ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde sinterleme işleminin yaklaşık olarak 900 °C ve üzerinde meydana geldiği görülmektedir (Kato, 1999; Gagg, Ghassemieh and Wiria, 2013). Sinterleme sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla 1200, 1300 ve 1400 °C'de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.4.3. Sinterleme işlemi

Sinterleme işlemi Şekil 3.10'da gösterilen yüksek sıcaklık fırında gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işleminde ilk olarak bağlayıcı ve boşluk oluşturucunun uçurulması sağlanmıştır. Bağlayıcı ve boşluk oluşturucunun giderilmesi için numuneler argon gazı atmosferinde 250 °C'de 3 saat bekletilmiştir. Bu işlemden sonra fırın sıcaklığı 5 °C /dk. artış hızında 1200 °C sinterleme sıcaklığına çıkartılarak 2 saat boyunca bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Sinterleme sıcaklığında 2 saat bekletildikten sonra ortam sıcaklığı 5 °C /dk. soğutma hızında atmosfer sıcaklığına (25 °C) indirilmiştir. Toz malzemelerinin şekillendirilmesi ve sinterleme işlemi sonrasında numunelerin üretim işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 3.10. Silindirik tüp fırın (Protherm).

3.5. Analiz ve Testler

Test numunelerinin şekillendirilmesi ve sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra, numunelerin mikroyapı ve mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla karakterizasyon ve mekanik testler uygulanmıştır. Biyomedikal uygulamalarda numuneler çoğunlukla basma yüklerine maruz kaldığından, çalışmada öncelikli olarak basma testleri gerçekleştrilmiştir. Malzemenin sinterleme işlemi sonrasındaki durumunu ve mikro yapısını incelemek, numune içerisinde hangi kalıntıların ve fazların bulunduğunu tespit etmek amacıyla karakterizasyon analizleri yapılmıştır.

3.5.1. Mikroyapı analizi

Ti test numunelerinin mikroyapılarını incelemek amacıyla yoğunluk hesaplamaları, optik ve SEM görüntü analizleri yapılmıştır. Test numunelerinin yüzeyleri mikroyapı incelemeleri öncesi metalografik olarak parlatılıp, Kroll çözeltisi (6ml nitrik asit, 2ml HF, 92ml saf su) ile dağlanmıştır.

3.5.1.1. Yoğunluk

Test numunelerinin ham yoğunluklarını hesaplamak için kütleleri belirlenmiş (m, kütle), ve hacimlerine (V, hacim) bölünerek görünür yoğunlukları bulunmuştur (Denklem 3.1). Sinterlenen numunelerin yoğunluğu ise, iki farklı yöntem ile hesaplanmıştır. Birincisi; ham numunelerin hesaplamasında olduğu gibi kütlelerinin tartılıp (m, kütle), hacimlerine (V, hacim) bölünmesi yöntemidir. İkinci yöntemde ise, düzgün bir geometriye sahip olmayan cisimlerin yoğunluğunu ölçmede kullanılan Arşimed prensibi kullanılmıştır.

$$\rho = \frac{m}{v} \left(\frac{g}{cm^3}\right) \tag{3.1}$$

3.5.1.2. Porozite

Numunelerin boşluklu olarak üretilmesi porozite olarak tanımlanmaktadır. Poroz parçalar hafif olmakla birlikte, yeterli oranda mukavemete sahiptir. Tez çalışmasında, porozite oranına bağlı olarak mukavemetteki değişim deneysel olarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada, her bir numunenin porozite oranı denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır (ρ : Ölçülen alaşım yoğunluğu, ρ_s : titanyumun hesaplanan teorik yoğunluğu).

$$P = \frac{1-\rho}{\rho s} x 100 \longrightarrow$$
(3.2)

3.5.1.3. XRD analizi

Tez çalışması kapsamında üretilen test numunelerinin faz yapıları, 2°/dakika'lık bir tarama hızında X-ışını toz difraksiyon modeli Şekil 3.11.' de gösterilen Rigaku D/Max 2000 X-ışını difraktometresi (CuK_{α} radyasyonu, λ =1,5360A°) ile karakterize edilmiştir.



Şekil 3.11. Rigaku D/Max 2000 X-ışını difraktometresi.

3.5.1.4. Optik ve SEM analizi

Bu çalışmada üretilen Ti test numunelerinin mikroyapıları optik mikroskop (Nikon Eclipse L150) ile incelenmiştir. Test numunelerindeki por boyut dağılımı Clemex Görüntü Analiz programı ile belirlenmiştir. Ayrıca por morfolojileri JEOL marka JSM 6060 model SEM taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılarak da test numunelerinin kompozisyonları belirlenmiştir.

3.5.2. Mekanik testler

Yük taşıyıcı olarakta kullanılan implant malzemelerinde basma ve sertlik değerleri önem arz etmektedir. Test numunelerinin mekanik özelliklerini incelemek ve dayanımını belirlemek amacıyla basma testi ve mikrosertlik testi yapılmıştır.

3.5.2.1. Mikrosertlik testleri

İki farklı yöntemle üretilen test numunelerinin sertlik ölçümleri Wilson 402 MVS cihazında Vickers (HV0.2) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Her bir test numunesi için 5 ölçüm yapılmıştır. Nihai sertlik değeri belirlenirken ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

3.5.2.2. Basma Testleri

Test numunelerinin basma dayanımını belirlemek amacıyla ZwickRoell (Z50, USA) cihazında basma testleri geçekleştirilmiştir. Her bir sinterleme sıcaklığı için 3 adet numune üzerinde basma testleri gerçekleştirilmiş ve ortalaması alınarak basma mukavemeti belirlenmiştir. Basma testlerinde tüm numuneler için 30 MPa/s yükleme hızı uygulanmıştır

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, iki farklı şekillendirme yöntemi (eklemeli üretim ve tek eksenli pres ile şekillendirme) kullanılarak, Ti tozları ile üretilmiş numunelerin, mekanik özelliklere etkileri incelenmiş ve karakterizasyonları yapılarak karşılaştırılmıştır. Tek eksenli pres yönteminde uygulanan basınç değeri, numunenin yoğunluğunu etkilemekte, basınç arttıkça yoğunluk değeri de artmaktadır. Tek eksenli pres ve eklemeli üretim yöntemi ile üretilen numunelerin yoğunluk değerlerini birbirine yakın yada aynı yapabilmek için, Tek eksenli pres yönteminde farklı basınç değerlerinde üretimler gerçekleştirilmiştir. 25 MPa sıkıştırma basıncı ve 3D yazıcı ile üretilen test numunelerinde benzer yoğunluklar elde edilmiştir. Binder jetting ve tek eksenli pres yöntemi ile üretilmiş numunelerin, sinterleme işlemi sonrasında alınmış görüntüleri Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Binder Jetting ve tek eksenli pres yöntemi ile üretilmiş test numuneleri.

Sinterleme işlemi sırasında binder jetting yöntemi ile üretilen parçaların boyut değişimi, üretim yönteminin doğasında bulunan bir özelliktir (Gagg, Ghassemieh and Wiria, 2013). Sinterlenmiş Titanyum numunelerinin çapında ve yüksekliğinde

sırasıyla % 19 ve % 12 boyut değişimi görülmüştür. Test numunelerinin mikroyapıları ve mekanik özellikleri incelendiğinde şekilledirme işleminin etkisinin belirgin olduğu görülmektedir. Binder jetting yöntemi ile üretilen test numunelerinde tek eksenli pres yöntemine oranla daha düşük mukavemet elde edilmiştir. Ancak, binder jetting yöntemi, kalıba ihtiyaç duyulmadan, hızlı bir şekilde üretime müsaade ettiği için, çok daha ekonomik ve hızlı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Binder jetting yöntemi ile üretilen test numunelerinde porların büyük ve por şekillerinin küresel olmamasından dolayı bu yöntem ile üretilen test numunelerinde dayanımı düşük olmaktadır.

4.2. Mikroyapı analiz sonuçları

4.2.1. Yoğunluk

Tek Eksenli pres yöntemi ile üretim işleminde, toz şıkıştırma sırasında uygulanan basinc, partiküllerin yeniden düzenlenmesine, deformasyona, partiküllerin kırılmalarına ve malzemeyi pekleştirerek ham parça elde edilmesine neden olur (F. Lemoisson and L.Froyen, 2005). Bu yöntem ile şekillendirilen parçada ham yoğunluğun yüksek ve homojen olmasının yanısıra, hatasız ve ham mukavemetinin yüksek olması istenmektedir. Toz sıkıştırma işleminde uygulanan basınç, parçanın yoğunluğunu ve porozite miktarını etkileyen en önemli faktördür. Şekil 4.2'de gösterilen grafikte, metallerde sıkıştırma basıncı - ham yoğunluk grafiği incelendiğinde, parça yoğunluğunun ilk başlarda hızla yükselirken daha sonra yoğunluktaki artışın azaldığı ve yoğunluğun değişmediği görülmektedir. Sıkıştırma basıncı en yüksek yoğunluğu sağlayan basınç değerini geçtiğinde yapıda deformasyonlara ve parça kalıptan çıkarıldığında, geri yaylanma olarak bilinen elastik iyileşme (elastic rocovery) olur. (Francis, 2016).



Şekil 4.2. Metallerde sıkıştırma basıncı ve ham yoğunluk grafiği (Francis, 2016).

Binder jetting yönteminin en büyük deazantajlarından biri parça yoğunluğunun düşük olmasıdır (Yegyan Kumar *et al.*, 2018; Ziaee and Crane, 2019b). Parça yoğunluğunun düşük olmasının temel nedeni, şekillendirme işleminde toz malzemeyi oluşturan partiküllerin sıkıştırılmadan, sadece bağlayıcı ile birleştirilmesidir (Yegyan Kumar *et al.*, 2018). Binder Jetting yönteminde parça yoğunluğu, üretimde kullanılan toz malzemenin tane boyutu ve dağılımı, üretim parametreleri, sinterleme koşulları ve üretim sonrası uygulanan işlemlere göre farklılıklar göstermektedir. Binder Jetting yönteminde Ti-6Al-4V ile üretilen parçalarda ortalama % 81.9 ± 11.1 bağıl yoğunluk elde edildiği ifade edilmiştir (Stevens *et al.*, 2018). Bakır ile ilgili yapılan üretimlerde ise, sinterleme sonrasında % 85 bağıl yoğunluk elde edilmiştir (Bai and Williams, 2015).

Bu çalışmada farklı yoğunluklarda parça elde etmek için Tek ekenli pres yönteminde 25, 100 ve 200 MPa sıkıştırma basıncı uygulanarak numuneler üretilmiştir. Binder Jetting yönteminde ise, basınç uygulanmadan test numuneleri üretilmiştir. Tablo 4.1'de gösterilmektedir. Manuel presleme cihazında 200 MPa basınç uygulanan numunelerde sinterleme işleminden sonra % 98'in üzerinde bir bağıl yoğunluk değerine ulaşılmıştır. Tek eksenli baskı yönteminde 25 MPa basınç uygulanarak ve Binder Jetting yöntemi ile üretilen numunelerde birbirine yakın değerlerde bağıl yoğunluk elde edilmiştir.

Üretim yöntemi	Sıkıştırma basıncı	Yoğunluk
Binder Jetting	0	92,63
	25	94,32
Tek eksenli pres	100	96,86
	200	98,19

Tablo 4.1 Sinterleme işleminden sonra elde edilen bağıl yoğunluk değerleri.

4.2.2. Porozite

Tek eksenli pres ve Binder Jetting yöntemi ile üretilen test numunelerinin görüntü analizinden elde edilen gözeneklilik dağılımı Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Şekil 4.3. a' da 25 MPa basınç ile şekillendirilen numunede porlar daha büyük ve bazıları küresel değildir. Sıkıştırma basıncı arttırılınca şekil 4.3. b' de görüldüğü gibi por boyutları küçülmekte ve daha küresel hale gelmektedir. Test numunelerinin por şekilleri ve dağılımlarında şekillendirme yötemi ve sıkıştırma basıncının etkisi açıkça görülmektedir. Sıkıştırma basıncı arttıkça por şekillerinin daha küçük ve küreselleşmektedir. Toz malzemeye uygulanan sıkıştırma basıncı, küçük düzensiz porların birleşmesine ve büyük boyutlu porların küçülmesine neden olmaktadır. Sekil 4.4'te şekillendirme işleminde uygulanan basıncın artması ile porlar küçülmekte ve por şekilleri küreselleşmektedir (Castillo et al., 2019). Şekil 4.3.d'de Binder Jetting yöntemi ile şekillendirilen test numunesinin optik görüntüsü incelendiğinde porların şekilsiz ve farklı boyutlarda olduğu görülmektedir. Binder Jetting yönteminde sıkıştırma basıncının olmaması, sıvı bağlayıcının damlacık etkisi ve partiküller arasında bağlayıcının birikmesi gibi nedenlerden dolayı porlar şekilsizdir (Yegyan Kumar et al., 2018; Castillo et al., 2019).



Şekil 4. 3. Tek Eksenli Pres ve Binder Jetting yöntemi ile üretilen test numunelerinin optik görüntüleri a) 25 MPa,b) 100 MPa, c) 200 MPa, d) Binder Jetting.



Şekil 4.4. Farklı sıkıştırma basıncı ile elde edilen gözenekli numunelerin optik görüntüleri.

4.2.3. XRD analiz sonuçları

Tek Eksenli Pres ve Binder jetting yöntemi ile üretilen test numunelerinin XRD analizleri Şekil 4.5'te verilmiştir. XRD analizleri ile yapıdaki fazların belirlenmektedir. Oda sıcaklığındaki saf titanyumun mikroyapısı Ti- α fazındadır. Yapı içerisinde demir ve oksijen gibi yabancı maddeler arttıkça yapıda ve tane sınırlarında Ti- β fazı oluşmaya ve artmaya başlar. XRD analizleri incelendiğinde test numunelerinin yapısında ağırlıklı olarak Ti- α fazının olduğu görülmektedir. Yapı içerisinde ve yüzeyde bulunan oksijeni Ti- β fazının oluşmasına neden olduğu görülmektedir. XRD pikleri α ve β fazı JPCDS kart numaraları ile uyumludur.



Şekil 4.5. Tek Eksenli Pres ve Binder Jetting yöntemi ile üretilen numunelerin XRD analiz sonuçları.

4.2.4. SEM ve EDS analiz sonuçları

Tek Eksenli Pres ve Binder Jetting yöntemi ile üretilen test numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 4.6'da gösterilmektedir. 25 MPa basınçla sıkıştırılarak şekillendirilen test numunesinde tane sınırları ve por şekilleri belirgin şekilde gözükmektedir. Binder Jetting yöntemi ile üretilen test numunelerinde ise tane sınırlarının belirgin olmadığı, porların şekilsiz ve kılcal uzantılara sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.7 de gösterilen EDS ve XRD analiz sonuçlarına baktığımızda yapıda ağırlıkça sıkı paket hegzagonal (hcp) α fazının olduğu görülmektedir.



Şekil 4.6. Test numunelerinin SEM görüntüleri a) 25 MPa, b) 200 MPa, c) Binder Jetting d) Binder Jetting.



Şekil 4.7. Test numunelerinin EDS analiz sonuçları.

4.3. Mekanik Test Sonuçları

Saf Ti, ticari uygulamalarda genellikle yüksek dayanım gerektirmeyen, korozyana karşı dayanımın önemli olduğu uygulamalarda tercih edilmektedir. Yapı içerisine

demir ve oksijen gibi katkı maddeleri ilave edildiğinde, titanyumun dayanımın arttırmaktadır. Titanyum tozları, üretim şekline, yoğunluğuna, mikroyapısına ve alaşımdaki katkı maddesine göre farklı özellikler göstermektedir. Bu çalışmada, Tek Eksenli Pres ve Binder Jetting yöntemi ile üretilen test numunelerinin mikrosertlik ve basma dayanımları test edilmiştir. Mikrosertlik testlerinde her bir numuneden farklı bölgelerden sertlik ölçümleri yapıldıktan sonra elde edilen sonuçların ortalaması alınarak mikrosertlik değerleri elde edilmiştir. Basma testlerinde ise, her bir şekillendirme yöntemi için 3'er adet test gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçların ortalamaları alınarak basma dayanımları elde edilmiştir.

4.3.1. Mikrosertlik test sonuçları

Sertlik, bir malzemenin sürtünmeye, çizmeğe, kesmeğe ve plastik deformasyona karşı göstermiş olduğu direnç olarak tanımlanmaktadır. Saf Ti ile ilgili yapılan çalışmalarda üretim yönteminin, sinterleme sıcaklığının, yoğunluğun ve porozitenin sertliğe etkisi olduğu görülmüştür(Zhao *et al.*, 2019). Spark plasma sinterleme yönteminde 750 °C' de sinterlenen parçada düşük bağıl yoğunluk nedeniyle 188 HV sertlik değeri elde edilirken 1200 °C sinterlenen Ti parçalarında 391 HV sertlik değerine ulaşılmıştır (Shahedi Asl *et al.*, 2018). Tek Eksenli Pres yöntemi ile \leq 30 (30Ti), \leq 43 (43Ti) ve \leq 150 (150Ti) µm boyutlarında Ti tozları ile üretilen parçalarda, en yüksek vickers sertliğinin 30Ti (420 HV) numunesi için elde edilmiştir (Mutuk and Gürbüz, 2019).

Test numunelerinin mikrosertlik değerleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde, şekillendirme yönteminin yapının mikrosertliğine doğrudan etki ettiği görülmektedir. Tek Eksenli Pres yöntemi ile üretilen numunelerde sıkıştırma basıncının artması ile sertliğin arttığı görülmektedir. 25 MPa basınç uygulanan test numunelerinde, 488 HV sertlik elde edilirken, 200 MPa basınç uygulanan test numunesinde 535 HV sertlik değeri elde edilmiştir. Mikrosertliteki bu artış, mikrosertliğin yoğunluğa ve por boyutlarına bağlı olduğunu göstermektedir. Binder Jetting yöntemi ve 25 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen test numunelerinde bağıl yoğunluk birbirine yakın olmasına rağmen BJ test numunelerinde sertlik değerleri

daha düşüktür. Sertlik değerlerinin düşük olması por yapılarının ve tane sınırlarının düzensiz olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



4.3.2. Basma dayanımı test sonuçları

Saf Titanyum biyomedikal uygulamalarda ağırlıklı olarak yük taşıyıcı ve diş implantı olarak kullanılmaktadır (Subaşi and Karataş, 2012). Titanyumun yüksek dayanımı ve uzun yorulma ömrü implant uygulamalarında önemli avatajlar sağlamaktadır. Saf Titanyumun dayanımı, toz malzeme özelliklerine, parçanın yoğunluğuna, saflığına, porozite miktarı ve dağılımına ve ısıl işlem koşullarına göre farklılıklar göstermektedir. Poroz Ti parçalarının üretiminde "0", 13 MPa ve 38.5 MPa sıkıştırma basıncı ile şekillendirilen numunelerde sıkıştırma basıncının artması ile basma dayanımını (422, 544 ve 567 MPa) artmaktadır (Castillo *et al.*, 2019). Binder jetting yöntemi ile üretildikten sonra HIP ile sinterlenen Ti numunelerinde mukavemet artmakadır (Yegyan Kumar *et al.*, 2018).

Tek Eksenli Pres Binder jetting yöntemi ile şekillendirildikten sonra 1200 °C'de 2 saat süreyle sinterlenen test numunelerinin basma daynım grafikleri Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11'de gösterilmektedir. Tek Eksenli Pres yönteminde sıkıştırma basıncı 25 MPa'dan 200 MPa'a arttırıldığında basma dayanımı 928 MPa'dan 1154 MPa'a çıkmaktadır. Şekillendirme işleminde sıkıştırma basıncının artması sonucu yoğunluğun artması ve porların küçülmesi basma dayanımı artmaktadır. Binder jetting yöntemi ile üretilen numunelerde basma dayanımı testlerinde Tek Eksenli Pres yöntemine göre daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Bu yöntem ile üretilen numunelerde por yapılarının ve tane sınırlarının düzensiz olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4. 8. Binder Jetting yöntemi ile üretilen Ti test numunesi.



Şekil 4. 9. 25 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen Ti test numunesi.



Şekil 4. 10. 200 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen Ti test numunesi.

4.4. Değerlendirme

Bu çalışmada, iki farklı yöntemle üretilen test numunelerinin mikroyapı ve mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda şu sonuçlar elde edilmiştir;

- 1- Geleneksel toz metalürjisi yöntemi ile üretilen test numunelerinde sıkıştırma basıncının 25 MPa uygulandığında yaklaşık olarak % 94 bağıl yoğunluk elde edilirken 200 MPa uygulandığında % 98 bağıl yoğunluk elde edilmiştir.
- 2- Gelenseksel toz metalürjisi yönteminde sıkıştırma basıncı parçanın ham yoğunluğunu ve sinterleme sonrası yoğunluğunu arttırmaktadır.
- 3- 3D yazıcı ile üretilen numunelerde yaklaşık olarak % 92 bağıl yoğunluk elde edilmiştir.
- 4- Binder jetting yöntemi ile şekilendirme işlemini sırasında basınç uygulanmadığı için Ti numuneleri daha düşük yoğunluklu olmaktadır.
- 5- Geleneksel toz metalürjisi yöntemi ile üretilen test numunelerinde gözenek(por) 3D yazıcı ile üretilen numunelere göre daha küresel şekilli olmaktadır.
- 6- 25 MPa sıkıştırma basıncı uygulanan numunelerde ortalama 488 HV mikrosertlik değeri elde edilirken 3D yazıcı ile üretilen numunelerde ortalama 373 HV mikrosertlik değeri elde edilmiştir.
- Basma dayanımı, 25 MPa sıkıştırma basıncı uygulanan numunelerde 928 MPa ve 3D yazıcı ile üretilen numunelerde 342 MPa elde edilmiştir.

Test numunelerinin mekanik test sonuçları incelendiğinde geleneksel yöntemle üretilen numunelerde mikrosertlik ve basma dayanımı daha yüksek çıkmaktadır. Ancak 3D yazıcı ile üretilen numunelerde Şekil 4.12'de gösterilen kemiğin mekanik özelliklerinden yüksek olduğu ve biyomedikal uygulamalar için yeterli dayanımı sağladığı görülmektedir. Ayrıca eklemeli imalat teknikleri ile hastaya özgü tasarımlar biyomedikal uygulamalarda daha başarılı sonuçlar elde edilmektedir (Harun *et al.*, 2018). 3D yazıcı ile üretim yöntemi birçok geleneksel imalat yöntemlerine kıyasla düşük hacimli(az sayıda) üretimlerde kalıp gibi ek maliyetler olmaksızın karmaşık parçaların üretilebilmesi yüksek teknolojik uygulamalarda, ortopedik ve dental uygulamalarda önemli avantajlar sağlamaktadır (Avila, Bose and Bandyopadhyay, 2018).

Cortical Bone	MPa ±SD	Elastic Modulus range
		(GPa)
Compression	200 ± 36	18.6 ± 28.8
Tensile Test	141 ± 28	7.1 - 28.2
Torsional Test	65 ± 9	/
Cancellous	Strength range	Elastic Modulus range
Bone	(MPa)	(MPa)
Compression	1.5 - 3.8	10-157

Tablo 4 1. İnsan kortikal kemiğinin mekanik özellikleri (Sayed, 2015).

KAYNAKLAR

- Ahn, Y. K. *et al.* (2017) 'Mechanical and microstructural characteristics of commercial purity titanium implants fabricated by electron-beam additive manufacturing', *Materials Letters*. Elsevier, 187(October 2016), pp. 64–67. doi: 10.1016/j.matlet.2016.10.064.
- Albrektsson, T. et al. (1986) 'The long-term efficacy of currently used dental implants: a review and proposed criteria of success.', *The International journal of oral & maxillofacial implants*, 1(1), pp. 11–25. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3527955.
- Ali, U. *et al.* (2015) 'A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)', 3724. doi: 10.1080/15583724.2015.1031377.
- Amidon, G. E., Meyer, P. J. and Mudie, D. M. (2017) Particle, powder, and compact characterization, Developing Solid Oral Dosage Forms: Pharmaceutical Theory and Practice: Second Edition. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-802447-8.00010-8.
- Ansari, M. and Eshghanmalek, M. (2018) 'Biomaterials for repair and regeneration of the cartilage tissue', Bio-Design and Manufacturing. Springer Singapore. doi: 10.1007/s42242-018-0031-0.
- Avila, J. D., Bose, S. and Bandyopadhyay, A. (2018) 3.7 Additive manufacturing of titanium and titanium alloys for biomedical applications, Titanium in Medical and Dental Applications. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-812456-7.00015-9.
- Aza, P. N. De, Aza, A. H. De and Aza, S. De (2005) 'Crystalline Bioceramic Materials', pp. 135–145.
- Babayev (2007) '5.4. Toz Metalu rjisi ile Parça Üretimi Toz metalurjisi yöntemi, tozların belirli işlem ler den geçirilerek yararlı mühendislik ürünlerine dönüştürülmes iyle ilgilenmektedir. Toz metalurjisiyle parça üretim iş akış diyagramı Şekil 5 .5'de verilmiştir.', pp. 54–62.
- Bahrami, M., Fathi, M. H. and Ahmadian, M. (2015) 'The effect of nanobioceramic reinforcement on mechanical and biological properties of Co-base alloy/hydroxyapatite nanocomposite', Materials Science and Engineering C. Elsevier B.V., 48, pp. 572–578. doi: 10.1016/j.msec.2014.12.017.

- Bai, Y. et al. (2019) 'Characterizing Binder-Powder Interaction in Binder Jetting Additive Manufacturing Via Sessile Drop Goniometry', Journal of Manufacturing Science and Engineering, Transactions of the ASME, 141(1). doi: 10.1115/1.4041624.
- Bai, Y. and Williams, C. B. (2015) 'An exploration of binder jetting of copper', Rapid Prototyping Journal, 2(December 2014), pp. 177–185. doi: 10.1108/RPJ-12-2014-0180.
- Baino, F. and Vitale-brovarone, C. (2014) 'Acta Biomaterialia Bioceramics in ophthalmology', Acta Biomaterialia. Acta Materialia Inc., 10(8), pp. 3372– 3397. doi: 10.1016/j.actbio.2014.05.017.
- Bergemann, C. et al. (2015) 'Microstructured zirconia surfaces modulate osteogenic marker genes in human primary osteoblasts', Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 26(1), pp. 1–11. doi: 10.1007/s10856-014-5350-x.
- Bona, A. Della, Pecho, O. E. and Alessandretti, R. (2015) 'Zirconia as a dental biomaterial', Materials, 8(8), pp. 4978–4991. doi: 10.3390/ma8084978.
- Boyraz, T. (2008) 'FARKLI YÖNTEMLERLE ŞEKİLLENDİRİLMİŞ CaO/MgO KATKILI STABİLİZE EDİLMİŞ ZrO2 ESASLI SERAMİKLERİN FİZİKSEL VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ'.
- Caputo, M. P. et al. (2018) '4D printing of net shape parts made from Ni-Mn-Ga magnetic shape-memory alloys', Additive Manufacturing. Elsevier, 21(December 2017), pp. 579–588. doi: 10.1016/j.addma.2018.03.028.
- Casati, R., Lemke, J. and Vedani, M. (2016) 'Journal of Materials Science & Technology Microstructure and Fracture Behavior of 316L Austenitic Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting', Journal of Materials Science & Technology. Elsevier Ltd, 32(8), pp. 738–744. doi: 10.1016/j.jmst.2016.06.016.
- Castillo, S. M. et al. (2019) 'Influence of the Compaction Pressure and Sintering Temperature on the Mechanical Properties of Porous Titanium for Biomedical Applications', Metals.
- Charoo, N. A. et al. (2020) 'Selective laser sintering 3D printing an overview of the technology and pharmaceutical applications', Drug Development and Industrial Pharmacy. Taylor & Francis, 46(6), pp. 869–877. doi: 10.1080/03639045.2020.1764027.
- Chen, J. et al. (2010) 'Boning up on Wolff' s Law : Mechanical regulation of the cells that make and maintain bone', Journal of Biomechanics. Elsevier, 43(1), pp. 108–118. doi: 10.1016/j.jbiomech.2009.09.016.
- Chen, Q. and Thouas, G. A. (2015) 'Metallic implant biomaterials', Materials Science and Engineering R: Reports. Elsevier B.V., 87, pp. 1–57. doi: 10.1016/j.mser.2014.10.001.

- Chen, Q. Z. and Knowles, D. M. (2003) 'Mechanism of < 1 1 2>/3 slip initiation and anisotropy of γ phase in CMSX-4 during creep at 750°C and 750 MPa', Materials Science and Engineering A, 356(1–2), pp. 352–367. doi: 10.1016/S0921-5093(03)00148-5.
- Das, B. S. (2003) 'Physical Aspects of Process Control in Selective Laser Sintering of Metals', 2125(10), pp. 701–711. doi: 10.1002/adem.200310099.
- Do, T., Kwon, P. and Shin, C. S. (2017) 'Process development toward full-density stainless steel parts with binder jetting printing', International Journal of Machine Tools and Manufacture. Elsevier Ltd, 121(March), pp. 50–60. doi: 10.1016/j.ijmachtools.2017.04.006.
- E. Kobayashi, T.J. Wang, H.Doi, T. Yoneyama, H. H. (1998) 'Mechanical properties and corrosion resistance of Ti – 6Al – 7Nb alloy dental castings', 9, pp. 567– 574.
- Elahinia, M. H., Hashemi, M. and Tabesh, M. (2012) 'Progress in Materials Science Manufacturing and processing of NiTi implants: A review', *Progress in Materials Science*. Elsevier Ltd, 57(5), pp. 911–946. doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.11.001.
- Enneti, R. K. and Prough, K. C. (2019) 'Effect of binder saturation and powder layer thickness on the green strength of the binder jet 3D printing (BJ3DP) WC-12%Co powders', *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. Elsevier, 84(April), p. 104991. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.104991.
- F. Lemoisson and L.Froyen (2005) Understanding and improving powder metallurgical processes, Fundamentals of metallurgy. doi: 10.1533/9781845690946.2.471.
- Fang, L., Leng, Y. and Gao, P. (2006) 'Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites', *Biomaterials*, 27(20), pp. 3701–3707. doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.02.023.
- Findik, F. (2020) 'Recent developments of metallic implants for biomedical applications', 8(1), pp. 33–57.
- Francis, L. F. (2016) 'Powder Processes', in Materials Processing: A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers, pp. 343–414. doi: 10.1016/B978-0-12-385132-1.00005-7.
- Gagg, G., Ghassemieh, E. and Wiria, F. E. (2013) 'Effects of sintering temperature on morphology and mechanical characteristics of 3D printed porous titanium used as dental implant', *Materials Science and Engineering C*. Elsevier B.V., 33(7), pp. 3858–3864. doi: 10.1016/j.msec.2013.05.021.
- Galati, M. and Iuliano, L. (2018) 'A literature review of powder-based electron beam melting focusing on numerical simulations', *Additive Manufacturing*. Elsevier B.V., 19, pp. 1–20. doi: 10.1016/j.addma.2017.11.001.

- Geetha, M. *et al.* (2017) 'Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis', *Jom.* Elsevier Ltd, 69(3), pp. 5474–5491. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.02.002.
- Gibson, I. and Gibson, I. A. N. (2007) 'Rapid prototyping : from product development to medicine and beyond Rapid prototyping : from product development to medicine and beyond', 2759. doi: 10.1080/17452750500271298.
- Gibson, I. and Shi, D. (1997) 'Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process', *Rapid Prototyping Journal*, 3(4), pp. 129–136. doi: 10.1108/13552549710191836.
- Goharian, A. and Abdullah, M. R. (2017) Bioinert Metals (Stainless Steel, Titanium, Cobalt Chromium), Trauma Plating Systems: Biomechanical, Material, Biological, and Clinical Aspects. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-804634-0.00007-0.
- Goharian, A., Abdullah, M. R. and Kadir, M. R. A. (2017) Bioinert polymers (Polyetheretherketone), Trauma Plating Systems: Biomechanical, Material, Biological, and Clinical Aspects. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-804634-0.00009-4.
- Goia, T. S. *et al.* (2013) 'Titanium and Ti-13Nb-13Zr alloy porous implants obtained by space-holder technique with addition of albumin', *Key Engineering Materials*, 529–530(1), pp. 574–579. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.529-530.574.
- Gong, H. *et al.* (2013) 'The Effects of Processing Parameters on Defect Regularity in Ti-6Al-4V Parts Fabricated By Selective Laser Melting and Electron Beam Melting', pp. 424–439.
- Gumusderelioglu, M. (2002) 'Biyomalzemeler'.
- Hamidi, F. and Aslani, F. (2019) 'Additive manufacturing of cementitious composites: Materials, methods, potentials, and challenges', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 218, pp. 582–609. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.140.
- Harun, W. S. W. *et al.* (2018) 'A review of powder additive manufacturing processes for metallic biomaterials', *Powder Technology*. Elsevier B.V., 327, pp. 128–151. doi: 10.1016/j.powtec.2017.12.058.
- Hassim, M. H. *et al.* (2019) 'Mechanical and wear behaviour of nanostructure TiO 2 Ag coating on cobalt chromium alloys by air plasma spray and high velocity oxy-fuel', 8(2), pp. 2290–2299.

Hawaldar, N. and Zhang, J. (2018) 'A comparative study of fabrication of sand casting mold using additive manufacturing and conventional process', *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 97(1–4), pp. 1037–1045. doi: 10.1007/s00170-018-2020-z.

Hermawan, H. (2009) 'Metals for Biomedical Applications'.

- Ibrahim, M. Z. et al. (2017) 'Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants e A review article', *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier B.V, 714, pp. 636– 667. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.231.
- Ihvan, S. (2008) 'METAL ENJEKSİYON KALIPLAMA İLE GÖZENEKLİ METAL ÜRETİMİ', İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Jaber, H. and Kovacs, T. (2019) 'Selective laser melting of Ti alloys and hydroxyapatite for tissue engineering: Progress and challenges', *Materials Research Express*. IOP Publishing, 6(8). doi: 10.1088/2053-1591/ab1dee.
- Jaiganesh, V. and Mugilan, E. (2014) 'Manufacturing of PMMA Cam Shaft by Rapid Prototyping', *Procedia Engineering*. Elsevier B.V., 97, pp. 2127–2135. doi: 10.1016/j.proeng.2014.12.456.
- Jian, X. and Guibao, Q. (2020) 'A novel method to measure the porosity of porous materials', *Materials Science and Technology (United Kingdom)*. Routledge, 36(1), pp. 127–129. doi: 10.1080/02670836.2019.1681158.
- Jiang, X. et al. (2020) 'Design of dental implants at materials level: An overview', Journal of Biomedical Materials Research - Part A, (October 2019), pp. 1–28. doi: 10.1002/jbm.a.36931.
- Jonathan Black (1994) 'Biologic performance of tantalum', *Clinical Materials*, 16, pp. 167–173.
- Jones, J. R. (2013) 'Review of bioactive glass: From Hench to hybrids', *Acta Biomaterialia*. Acta Materialia Inc., 9(1), pp. 4457–4486. doi: 10.1016/j.actbio.2012.08.023.
- Kallioinen, M. *et al.* (1998) 'In vivo biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy: Muscle and perineural tissue responses and encapsule membrane thickness'.
- Kashkarov, E. B. *et al.* (2018) 'Influence of Manufacturing Parameters on Microstructure and Hydrogen Sorption Behavior of Electron Beam Melted Titanium Ti-6Al-4V Alloy', (May), pp. 26–31. doi: 10.3390/ma11050763.

- Kato, K. (1999) 'Effect of sintering temperature on density and tensile properties of titanium compacts by metal injection molding', *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 46(8), pp. 865–869. doi: 10.2497/jjspm.46.865.
- Kaur, M. and Singh, K. (2019) 'Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications', *Materials Science and Engineering* C. Elsevier, 102(April), pp. 844–862. doi: 10.1016/j.msec.2019.04.064.
- Khorasani, A. M. *et al.* (2015) 'Titanium in biomedical applications—properties and fabrication: A review', *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 5(8), pp. 593–619. doi: 10.1166/jbt.2015.1361.
- Kruth, J. P. et al. (2003) 'Lasers and materials in selective laser sintering', Assembly Automation, 23(4), pp. 357–371. doi: 10.1108/01445150310698652.
- Kruth, J. P. *et al.* (2005) 'Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting', *Rapid Prototyping Journal*, 11(1), pp. 26–36. doi: 10.1108/13552540510573365.
- Lamminmäki, T. *et al.* (2010) 'The role of binder type in determining inkjet print quality', 25(3).
- Li, L. *et al.* (no date) 'Composite Modeling and Analysis of FDM Prototypes for Design and Fabrication of Functionally Graded Parts', pp. 187–194.
- Ligon, S. C. *et al.* (2017) 'Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing'. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.
- Liu, D., Troczynski, T. and Tseng, W. J. (2001) 'Water-based sol } gel synthesis of hydroxyapatite : process development', 22, pp. 1721–1730.
- Loock, F. Van and Fleck, N. A. (2018) 'Deformation and failure maps for PMMA in uniaxial tension', *Polymer*. Elsevier Ltd, 148, pp. 259–268. doi: 10.1016/j.polymer.2018.06.027.
- Lv, X. et al. (2019) 'Binder jetting of ceramics: Powders, binders, printing parameters, equipment, and post-treatment', *Ceramics International*. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 45(10), pp. 12609–12624. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.012.
- Mano, J. F. *et al.* (2004) 'Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: State of the art and recent developments', *Composites Science and Technology*, 64(6), pp. 789–817. doi: 10.1016/j.compscitech.2003.09.001.
- Merolli A., T. J. J. (2009) *Biomaterials in Hand Surgery*, *Biomaterials in Hand Surgery*. doi: 10.1007/978-88-470-1195-3_3.

- Mostafaei, A. *et al.* (2019) 'Effect of powder size distribution on densification and microstructural evolution of binder-jet 3D-printed alloy 625', *Materials and Design*. Elsevier Ltd, 162, pp. 375–383. doi: 10.1016/j.matdes.2018.11.051.
- Muñoz, A. and Costa, M. (2012) 'Elucidating the mechanisms of nickel compound uptake: A review of particulate and nano-nickel endocytosis and toxicity', *Toxicology and Applied Pharmacology*. Elsevier Inc., 260(1), pp. 1–16. doi: 10.1016/j.taap.2011.12.014.
- Mutuk, T. and Gürbüz, M. (2019) 'Effect of pure titanium particle size on density, hardness, wear resistance and microstructure properties', *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 29(3), pp. 54–59. doi: 10.14456/jmmm.2019.34.
- Nagarajan, S. and Rajendran, N. (2009) 'Applied Surface Science Surface characterisation and electrochemical behaviour of porous titanium dioxide coated 316L stainless steel for orthopaedic applications', 255, pp. 3927–3932. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.10.058.
- Nandwana, P. et al. (2017) 'Powder bed binder jet 3D printing of Inconel 718: Densification, microstructural evolution and challenges ', Current Opinion in Solid State and Materials Science. Elsevier Ltd, 21(4), pp. 207–218. doi: 10.1016/j.cossms.2016.12.002.
- Ngo, T. D. *et al.* (2018) 'Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges', *Composites Part B: Engineering*. Elsevier, 143(December 2017), pp. 172–196. doi: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- Nikolova, M. P. and Chavali, M. S. (2020) 'Bioactive Materials Recent advances in biomaterials for 3D scaffolds : A review', 4(August 2019), pp. 271–292. doi: 10.1016/j.bioactmat.2019.10.005.
- Nuñez, P. J. et al. (2015) 'Dimensional and surface texture characterization in Fused Deposition Modelling (FDM) with ABS plus', Procedia Engineering. Elsevier B.V., 132, pp. 856–863. doi: 10.1016/j.proeng.2015.12.570.
- Of, H. (2003) 'HANDBOOK OF MATERIALS FOR Edited by'.
- Oh, I. *et al.* (2003) 'Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering', 49, pp. 1197–1202. doi: 10.1016/j.scriptamat.2003.08.018.
- Paxton, N. C. *et al.* (2019) 'Biomedical applications of polyethylene', *European Polymer Journal*. Elsevier, 118(January), pp. 412–428. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.05.037.
- Peng, Q. et al. (2020) 'Facile fabrication of boronized Ti6Al4V/HA composites for load-bearing applications', *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier B.V, 825, p. 153102. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153102.
- Perks, C. and Mudd, G. (2019) 'Titanium, zirconium resources and production: A state of the art literature review', *Ore Geology Reviews*. Elsevier, 107(February), pp. 629–646. doi: 10.1016/j.oregeorev.2019.02.025.
- Pezzotti, G. (2014) 'Bioceramics for Hip Joints: The Physical Chemistry Viewpoint', pp. 4367–4410. doi: 10.3390/ma7064367.
- Prakash, K. S., Nancharaih, T. and Rao, V. V. S. (2018) 'Additive Manufacturing Techniques in Manufacturing -An Overview', *Materials Today: Proceedings*, 5(2), pp. 3873–3882. doi: 10.1016/j.matpr.2017.11.642.
- Rahmati, M. and Mozafari, M. (2019) 'Biocompatibility of alumina-based biomaterials–A review', *Journal of Cellular Physiology*, 234(4), pp. 3321–3335. doi: 10.1002/jcp.27292.
- Rak, Z. S. and Walter, J. (2006) 'Porous titanium foil by tape casting technique', *Journal of Materials Processing Technology*, 175(1–3), pp. 358–363. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2005.04.066.
- Rezwan, K. *et al.* (2006) 'Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering', *Biomaterials*, 27(18), pp. 3413–3431. doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.039.
- Robertson, S. W., Pelton, A. R. and Ritchie, R. O. (2013) 'Mechanical fatigue and fracture of Nitinol Mechanical fatigue and fracture of Nitinol', 6608(2012). doi: 10.1179/1743280411Y.000000009.
- Roy, S. *et al.* (2016) 'Understanding compressive deformation behavior of porous Ti using finite element analysis', *Materials Science and Engineering C.* Elsevier B.V., 64, pp. 436–443. doi: 10.1016/j.msec.2016.03.066.
- S. Balasubramanian, Gurumurthy, B. and Balasubramanian, A. (2017) 'Biomedical Applications of Ceramic Nanomaterials: a Review', *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 8(12), pp. 4950–4959. doi: 10.13040/IJPSR.0975-8232.8(12).4950-59.
- S. Scott Crump (1992) 'United States Patent (19)', (19).
- Sayer, S. (2015) 'Termoplastik esasli malzemelerde akişkan destekli üretim yöntemlerinin incelenmesi (git, wit, pit)'.
- Sercombe, T. B. B. *et al.* (2018) 'Additive manufacturing of cp-Ti, Ti-6Al-4V and Ti2448', *Titanium in Medical and Dental Applications*, pp. 303–324. doi: 10.1016/B978-0-12-812456-7.00014-7.
- Shahedi Asl, M. *et al.* (2018) 'Effects of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered titanium', *Materials Chemistry and Physics*. Elsevier B.V, 203, pp. 266–273. doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.069.

- Shbeh, M. M. and Goodall, R. (2017) 'Open Celled Porous Titanium', Advanced Engineering Materials, 19(11). doi: 10.1002/adem.201600664.
- Sidambe, A. T. (2014) 'Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants-A review', *Materials*, 7(12), pp. 8168–8188. doi: 10.3390/ma7128168.
- Stawovy, M. T., Myers, K. and Ohm, S. (2019) 'Binder jet printing of tungsten heavy alloy', *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. Elsevier, 83(February), p. 104981. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.104981.
- Stevens, E. *et al.* (2018) 'Density variation in binder jetting 3D-printed and sintered Ti-6Al-4V', *Additive Manufacturing*. Elsevier, 22(April), pp. 746–752. doi: 10.1016/j.addma.2018.06.017.
- Subaşi, M. and Karataş, Ç. (2012) 'Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme A Review on Implants Made of Titanium and Titanium Alloys', *POLİTEKNİK DERGİSİ*, (Şekil 1), pp. 87–103.
- Sumita, M., Hanawa, T. and Ohnishi, I. (2003) 'Failure Processes in Biometallic Materials', *Comprehensive Structural Integrity*, pp. 131–167.
- Taheri Andani, M. et al. (2016) 'Achieving biocompatible stiffness in NiTi through additive manufacturing', Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 27(19), pp. 2661–2671. doi: 10.1177/1045389X16641199.
- Talha, M., Behera, C. K. and Sinha, O. P. (2013) 'A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications', *Materials Science and Engineering C.* Elsevier B.V., 33(7), pp. 3563–3575. doi: 10.1016/j.msec.2013.06.002.
- Tekin, A. *et al.* (2020) 'Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi Pamukkale University Journal of Engineering Sciences Ortopedik implantlarda kullanılan biyomalzemeler Biomaterials used in orthopedic implants', 26(1), pp. 54–67. doi: 10.5505/pajes.2019.46666.
- Teo, A. J. T. *et al.* (2016) 'Polymeric Biomaterials for Medical Implants and Devices', ACS Biomaterials Science and Engineering, 2(4), pp. 454–472. doi: 10.1021/acsbiomaterials.5b00429.
- Ueda, M. *et al.* (2019) 'Mechanical properties of additively manufactured porous titanium with sub-millimetre structural units', *Materials Transactions*, 60(9), pp. 1792–1798. doi: 10.2320/matertrans.ME201916.
- Wang, C. et al. (2018) 'Process parameter optimization and mechanical properties for additively manufactured stainless steel 316L parts by selective electron beam melting', *Materials & Design*. Elsevier Ltd, 147, pp. 157–166. doi: 10.1016/j.matdes.2018.03.035.
- Warburton, A. *et al.* (2020) 'Biomaterials in Spinal Implants : A Review', 17(1), pp. 101–110.

- Wiria, F. E., Maleksaeedi, S. and He, Z. (2014) 'Manufacturing and characterization of porous titanium components', *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. Elsevier Ltd, 60(3–4), pp. 94–98. doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2014.09.001.
- Wong, K. V. and Hernandez, A. (2012) 'A Review of Additive Manufacturing', ISRN Mechanical Engineering, 2012, pp. 1–10. doi: 10.5402/2012/208760.
- Xiong, Y., Qian, C. and Sun, J. (2012) 'Fabrication of porous titanium implants by three-dimensional printing and sintering at different temperatures', *Dental Materials Journal*, 31(5), pp. 815–820. doi: 10.4012/dmj.2012-065.
- Yadav, P. *et al.* (2019) 'Novel Hybrid Printing of Porous TiC/Ti6Al4V Composites', *Advanced Engineering Materials*, 1900336, pp. 4–11. doi: 10.1002/adem.201900336.
- YAKUT, M. Z. (2014) 'PLASTİK ENJEKSİYON KALIPLAMA İLE BİR BARDAĞIN DOLUM ANALİZİ', 6(1), pp. 57–66.
- Yang, K., Ren, Y. and Wan, P. (2012) 'High nitrogen nickel-free austenitic stainless steel: A promising coronary stent material', *Science China Technological Sciences*, 55(2), pp. 329–340. doi: 10.1007/s11431-011-4679-3.
- Yang, Y. et al. (2011) 'Bioceramics in Tissue Engineering', pp. 179–207. doi: 10.1007/978-3-7091-0385-2.
- Yang, Y. et al. (2020) 'Materials & Design Mg bone implant : Features , developments and perspectives', *Materials & Design*. The Authors, 185, p. 108259. doi: 10.1016/j.matdes.2019.108259.
- Yap, C. Y. *et al.* (2016) 'APPLIED PHYSICS REVIEWS FOCUSED REVIEW Review of selective laser melting : Materials and applications', 041101(2015). doi: 10.1063/1.4935926.
- Yegyan Kumar, A. *et al.* (2018) 'The effects of Hot Isostatic Pressing on parts fabricated by binder jetting additive manufacturing', *Additive Manufacturing*. Elsevier, 24(August), pp. 115–124. doi: 10.1016/j.addma.2018.09.021.
- YILMAZ, E. (2019) 'Ti-Nb ESASLI ALAŞIMLARIN İMPLANT UYGULAMALARI İÇİN GÖZENEKLİ ÜRETİM VE BİYOAKTİF KAPLAMA İLE ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ'.
- Yılmaz, E. et al. (2018) 'Mechanical properties and electrochemical behavior of porous Ti-Nb biomaterials', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 87(May), pp. 59–67. doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.07.018.
- Zhao, D. et al. (2019) 'Improvement on mechanical properties and corrosion resistance of titanium-tantalum alloys in-situ fabricated via selective laser melting', *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier B.V, 804, pp. 288–298. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.06.307.

- Ziaee, M. and Crane, N. B. (2019a) 'Binder jetting: A review of process, materials, and methods', *Additive Manufacturing*. Elsevier, 28(December 2018), pp. 781–801. doi: 10.1016/j.addma.2019.05.031.
- Ziaee, M. and Crane, N. B. (2019b) 'Binder jetting: A review of process, materials, and methods', *Additive Manufacturing*. Elsevier, 28(May), pp. 781–801. doi: 10.1016/j.addma.2019.05.031.
- Zuber, M. *et al.* (2014) 'Biocompatibility and Microscopic Evaluation of Polyurethane
 Poly (methyl methacrylate) Titnanium Dioxide Based Composites for Dental Applications', 39806, pp. 1–9. doi: 10.1002/app.39806.

