

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOMALZEMELERİN GELİŞİMİNE TOZ
METALURJİSİNİN ETKİSİ**

Met. Müh. Irmak CÖMERT

**FBE Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU (YTÜ)

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1 GİRİŞ	1
2 PROTEZ MALZEMELERİ VE PROTEZ MALZEMELERİNDEN BEKLENEN ÖZELLİKLER	2
2.1 Protez Malzemeleri	2
2.2 Protez Malzemelerinden Beklenen Özellikler	7
2.2.1 Biyouyumluluk	7
2.2.2 Toksik Oluşturmama	8
2.2.3 Korozyon Direnci	8
2.2.4 Kimyasal Kararlılık	5
2.2.5 Uygun Yorulma Dayancı	8
2.2.6 Uygun Tasarım ve Üretim	9
3 İMPLANTLARDA KULLANILAN MALZEMELERLE DİĞER METALİK MALZEMELERİN KARŞILAŞTIRILMASI	10
4 TOZ METALURJİSİNDE KULLANILAN BİYOMALZEMELER	13
4.1 Metalik Malzemeler	13
4.1.1 Paslanmaz Çelikler	16
4.1.1.1 Östenitik Paslanmaz Çelikler	18
4.1.1.2 Sıcak İşlem ve Isıl İşlem	18
4.1.1.3 Şekillendirme Yöntemleri	19
4.1.1.4 Paslanmaz Çeliklerin İşlenmesi	19
4.1.2 Co ve Alaşımları	20
4.1.2.1 Co-Cr Alaşımlarının İşlenmesi	21
4.1.3 Ti ve Ti Alaşımlarının Prosesi	22
4.1.3.1 Sıcak İşlem ve Isıl İşlemler	22
4.1.3.2 Ti-Ti Alaşımlarının İşlenmesi	23
4.1.3.3 Biyomedikal Uygulamalar İçin Ti Alaşımlarının Gelişimi	24
4.1.3.4 Biyouyumlu Ti alaşımlarındaki alaşım elementleri	25
4.1.3.5 Dişçilik Uygulamalarındaki Ti Alaşımları	28
4.2 Seramik Malzemeler	28
4.2.1 Hidroksiapatit	29

5	BİYOMALZEMELERİN TOZ METALURJİSİ YÖNTEMLERİ İLE ŞEKİLLENDİRİLMESİ	30
5.1	Toz Metalurjisi Yöntemiyle Kompozit Üretimi	30
5.1.1	HA-Ti Kompozitinin Mikroyapısı	31
5.1.2	Yoğunluk ve Mekanik Özellikler	31
5.1.3	Kırılma Davranışı	34
5.2	Hızlı Çok Yönlü Sıkıştırma	35
5.3	Biyouyumlu Gozenekli Ti ve Mg Üretimi	36
5.4	Hidroksiapatit Tozlarının Ark Plazma Sinterlemesi	39
5.4.1	HA Tozlarının Mikroyapısı	41
5.4.2	Faz Karakterizasyonu ve Hidroksiapatitin Isısal Dengesi	42
5.4.3	Yoğunlaşma ve Mikroyapı	42
5.4.4	Mekanik Özellikler	43
5.5	Ti-6Al-7Nb Alaşımının Toz Metalurjisi ile Üretimi	46
5.5.1	Ti Tozu Üretimi	46
5.5.2	Proses	47
5.6	Plazma Püskürtmeli Kaplama	51
5.6.1	Mekanik Alaşımlama	51
5.6.2	Seramik Çamur Karıştırma	52
5.6.3	Ti-6Al-4V/ HA Kaplamasının Sıcak İzostatik Preslenmesi	53
6	TOZ METALURJİSİNİN BİYOMEDİKAL MALZEMELERE SAĞLADIKLARI	55
7	TOZ METALURJİSİNİN BİYOMEDİKAL MALZEMELERDE UYGULAMA ALANLARI	57
8	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	59
8.1	Çalışma Planı	59
8.2	Paslanmaz Çelik Numunelerin Hazırlanması	59
8.2.1	Pelet Numunelerin Hazırlanması	59
8.2.2	Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme	59
8.2.3	Metalografik Çalışmalar	60
8.2.4	Tane Şekilleri ve Boyutlarının Analizi	62
9	SONUÇ	66
	KAYNAKLAR	67
	ÖZGEÇMİŞ	69

KISALTMA LİSTESİ

T/M	Toz Metalurjisi
UHMWPE	Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen
TCP	Trikalsiyum Fosfat
PMMA	Polimetil-metakrilat
HA	Hidroksiapatit

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Vücut uzuvlarında kullanılan metal alaşımlarından üretilmiş bazı protez ve implantlar.....	4
Şekil 2.2 Birleştirici protezler için tipik örneklerin şematik görünüşü.....	5
Şekil 2.3 İç bölgede onarıcı ortopedik parçalar için tipik örnekler	6
Şekil 4.1 Metal, plastik ve seramiklerin biyomedikal uygulamalardaki tarihi.....	14
Şekil 4.2 Ülkelere göre yaşlı nüfusun dağılımı	15
Şekil 4.3 Çeşitli biyomalzemelerin elastiklik modülü.....	24
Şekil 4.4 Saf metallerin toksit oluşturma etkileri	26
Şekil 4.5 Saf metallerin, Co-Cr alaşımının ve paslanmaz çeliklerin biyoyumluluğu ve polarizasyon direnci arasındaki ilişki.....	26
Şekil 4.6 Nikel hassasiyetinin nüfusa göre dağılımı	27
Şekil 4.7 Değişik metallerdeki metal alerjisi yüzdeleri.....	27
Şekil 5.1 Şekil 4.1 HA-Ti kompozitinin mikroyapısı (a) HA ve %20Ti içeren HA, (b) %20Ti içeren HA ve %40 Ti içeren HA, (c) %40Ti içeren HA ve %60 Ti içeren HA, (d) %60Ti içeren HA ve %80 Ti içeren HA, (e) %80Ti içeren HA ve Ti.....	31
Şekil 5.2 Bağlı yoğunluk, yoğunluk ve HA'ın hacim oranı arasındaki ilişki.....	32
Şekil 5.3 Kırılma tokluğu ve HA'ın hacim oranı arasındaki ilişki.....	32
Şekil 5.4 Eğme dayanımı ve HA'ın hacim oranı arasındaki ilişki	33
Şekil 5.5 Farklı bileşimdeki HA-Ti kompozitinin kırılma yüzeyi karakteristiklerinin SEM'de görünüşü (a)%20; (b)%40; (c)%80; (d)%100 Ti	34
Şekil 5.6 Farklı sertleşme mekanizmalarının SEM'de görünüşü (a)%20 Ti içeren kısım; (b)%40 Ti içeren HA-Ti kompoziti	34
Şekil 5.7 Sıcak İzostatik Presleme Akım Şeması.....	36
Şekil 5.8 Gözenekli Metal Üretimi Prosesinin Adımları.....	37
Şekil 5.9 Toz Metalurjisi ile Üretilen Gözenekli Metallerin Mikroyapıları (a) Ti, (b) Mg....	38
Şekil 5.10 Toz Metalurjisi İle Üretilen Gözenekli Metallerin Gerilim-Gerinim Eğrileri (a)Ti, (b) Mg	39
Şekil 5.11 Ark Plazma Sinterlemesi Sisteminin Şematik Gösterimi.....	41
Şekil 5.12 Sprey kurutulmuş hidroksiapatit tozlarının SEM'de görünümü	41
Şekil 5.13 Bağlı yoğunlukla sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki.....	42
Şekil 5.14 Knoop sertliği ve sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki.....	44
Şekil 5.15 Young modülü ve sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki	44
Şekil 5.16 Kırılma tokluğu ve sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki.....	45
Şekil 5.17 1500°C'de, 20Mpa'da ve 20°C/dak ısıtma oranı ile hazırlanan numunenin mikroyapısı (x 50 büyütmede)	49
Şekil 5.18 1100°C'de, 20Mpa'da ve 20°C/dak ısıtma oranı ile hazırlanan numunenin mikroyapısı (x 250 büyütmede)	49
Şekil 5.19 $\alpha+\beta$ fazındaki Al ve Nb alaşım elementlerinin dağılımı.....	50
Şekil 5.20 Seramik Çamur Karıştırma Aşamasının Şematik Diyagramı.....	52
Şekil 5.21 HA kaplamalı Ti-6Al-4V diş implantının SEM'de görüntüsü.....	54
Şekil 7.1 HA Kaplanmış Ti-6Al-4V İmplantının Çene Kemiğine Yerleştirilmesi	57
Şekil 7.2 HA Kaplanmış Ti-6Al-4V İmplantı Kullanılmış ve Kullanılmamış Diş Protezleri.....	57
Şekil 7.3 Kalça-Diz Mafsal Değişimleri.....	58
Şekil 8.1 Preslenmiş numunenin mikroyapı görüntüleri	60
Şekil 8.2 Sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüleri	61
Şekil 8.3 Paslanmaz çelik tozlarının kimyasal analiz alınan bölgenin görüntüsü.....	62
Şekil 8.4 Paslanmaz çelik tozlarının SEM görüntüleri.....	64

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Günümüzde kullanılan biyomalzemeler 3
Çizelge 2.2	İmplant yapımında kullanılan doğal ve sentetik malzemeler 3
Çizelge 3.1	Seçilmiş malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri 11
Çizelge 4.1	Değişik biyomalzemelerin biyouyumlulukları ve kemik oluşumu özellikleri.. 14
Çizelge 4.2	Biyomedikal uygulamalarda kullanılan paslanmaz çeliklerin kim. özellikleri. 17
Çizelge 4.3	Biyomedikal uygulamalarda kullanılan paslanmaz çeliklerin mek. özellikleri 17
Çizelge 4.4	Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Co alaşımlarının uluslararası standartlardaki gösterilişi 21
Çizelge 4.5	Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Co alaşımlarının mekanik özellikleri 22
Çizelge 4.6	Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Ti alaşımlarının mekanik özellikleri. 23
Çizelge 4.7	Biyomedikal uygulamalar için Ti alaşımları 25
Çizelge 4.8	Dişçilik alanında kullanılan Ti alaşımları ve mekanik özellikleri..... 28
Çizelge 5.1	HA, insan kemiği ve Ti esaslı HA kompozitinin mekanik özellikleri 33
Çizelge 5.2	20Mpa'da ve 20 °C/dak ısıtma oranı ile hazırlanan numunelerde sinterleme sıcaklığına göre sertlik değişimi 48
Çizelge 5.3	Arayer elementlerinin nicel analizi 50
Çizelge 8.1	Paslanmaz çelik tozlarının kimyasal analizi..... 62
Çizelge 8.2	316 L paslanmaz çelik tozlarının elek analiz sonuçları 65

ÖNSÖZ

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde yardımlarını esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan tez yürütücüm sayın Prof.Dr.Adem Bakkaloğlu'na, desteklerini her zaman hissettiğim aileme, özel çabaları için eşim Zekeriya Yaşar CÖMERT'e, tezimin yazım aşamasında tüm desteklerinden ötürü Nuhmehmet SİMİTCİOĞLU'na ve desteklerini her zaman hissettiren sevgili arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Teknolojinin tıp bilimine transferi ile başlayan, gelişmeler ve uygulamalar, protezlerde pek çok yeniliği de ardından getirmiştir. Özellikle yeni nesil biyomalzemeler, vücuttaki fonksiyonel dokuların tamir ve değişimine güç ve cesaret vermektedir. Döküm ve işlenebilirliklerinde zorluklar bulunan çok sert bazı malzemeler, toz metalurjisinin sağladığı bazı yöntemler sayesinde tıbbi kullanım için cazip hale gelmiştir. Biyomalzemelerden beklenen biyofonksiyonellik, biyouyumluluk, aşınma ve korozyon direnci gibi davranışların yanı sıra, kontrollü gözenek yapıda üretilebilmesi de, bu yöntemle üretilebilen malzemelere ayrı bir önem kazandırmaktadır.

Bu çalışmada toz metalurjisinde kullanılan biyomedikal malzemeler, biyomedikal malzemelerin toz metalurjisi ile şekillendirilmesi, toz metalurjisinin biyomedikal malzemelere sağladıkları faydalar, implantlarda kullanılan malzemelerle diğer metalik malzemelerin mekanik özellikleri, biyouyumlulukları ve korozyon direnci açısından karşılaştırılmasına özet biçimde yer verilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyomalzeme, toz metalurjisi, implant

ABSTRACT

The inventions and applications started by the technology transfer to the medical sciences exposed many innovations in medical implants. Especially, the new generation biomaterials enhance and encourage the repair and replacement of the functional tissues of the body. Some hard materials having difficulties in their casting and machining have become attractive for medical uses by the new methods provided by powder metallurgy. Besides expected behaviors from the biomaterials such as biofunctionality, biocompatibility, wear and corrosion resistance, also the manufacturability in controlled porosity structure gives an additional importance to the materials manufactured by this method.

It has been examined biomaterials which are manufactured with powder metallurgy, advantages of powder metallurgy for biomaterials, strength of implants and comparing mechanical properties, biocompatibility, corrosion resistant of other metallic biomaterials in this study.

Keywords: Biomaterials, powder metallurgy, implants

1.GİRİŞ

Biyomalzemeler vücutta hasarlı bölgenin onarılması veya değiştirilmesi için, eklem ve kemik protezleri gibi ortopedik uygulamalarda ya da protez diş veya dolgu malzemesi gibi dental uygulamalarda kullanılmaktadır. Gerek hassas döküm, gerekse toz metalurjisi yöntemleriyle üretilen biyomalzemelerin, kullanım yerlerinin gerektirdiği ve hayati önem arz eden mekanik ve fiziksel özellikleri sağlaması şarttır.

İmplant uygulama operasyonları pahalı, zaman alıcı ve zor oldukları için uzun ömürlü ve en uygun nitelikte malzemeleri kullanmak gerekmektedir. Ortopedik uygulamalarda kullanılan yapay implantların, en uygun mukavemet ve yorulma dayancına sahip, vücuda uygunluk gösteren metallerden veya alaşımlardan en ekonomik şekilde üretimi için çeşitli malzemeler ve üretim yöntemleri kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Toz metalurjisi, tane boyutu kontrolü ile mekanik özelliklerin kontrol edilebilmesi ve çoğu zaman döküm malzemelerinden daha iyi mekanik özellikler elde edilebilmesi, gözenekliliğin kontrol edilebilmesi, yüksek ergime sıcaklığına sahip metalleri ergime sıcaklıklarının daha altında üretme imkanı sunması ve yoğunluk farkı nedeniyle döküm yoluyla alaşımları elde edilemeyen metallerin bu yöntemle alaşımlarının elde edilebilmesi gibi avantajlarıyla cazip hale gelmektedir.

Kardiyoloji, Ortopedi, Cerrahi, K.B.B., Göz ve Dişçilik gibi farklı Ana Bilim dallarında ihtiyaç duyulan yapay kalp ve kalp kapakçıkları, gırtlak, omur, çene, omuz, kalça, diz, el, ayak, bilek ve parmak protezleri, tekli veya çoklu diş protez ve dolguları, göz içinde veya dışında kullanılan lensler gibi, için farklı biyomalzemelerin kullanımı günümüzde yaygınlaşarak devam etmektedir.

2. PROTEZ MALZEMELERİ VE PROTEZ MALZEMELERİNDEN BEKLENEN ÖZELLİKLER

2.1 Protez Malzemeleri

Protezlerin ihtiyaca göre, insan vücudunda bazen sadece birkaç aya kalması gerekirken, bazı durumlarda da daha uzun yıllar, hatta ömür boyu kalmasını gerektirecek durumlarda söz konusu olabilmektedir. Protez malzemelerindeki en ufak zayıflık ve yetersizlik, ardışık cerrahi müdahaleleride ardından gerektireceğinden, protez malzemelerinin yerine göre, aşağıdada sıralanan özellikleri taşıması beklenilmektedir.

- Akma, çekme dayanımı, süneklik, tokluk ve elastisite modülü gibi mekanik davranışlar bakımından üstün özellikler gösterebilmelidir.
- Milyonlarca sayıdaki titreşim ve darbelere karşı yeterli dayanım için, yorulma dayanım süreleri istenen sınırlar içinde olmalıdır.
- Her türlü güvenilirliklerini değiştirmeksizin uzun dönem sürdürebilmelidir.
- Korozyon direncini, korozif ortamda da uzun dönem sürdürebilmelidir. Çünkü insan vücudu yüksek doygunlukta oksijenli ve protein içeren oldukça etkili bir korozif ortama sahiptir.
- Vücut dokusuyla temas halinde iken, herhangi bir allerjik reaksiyona neden olmaksızın, biyolojik uyumluluk gösterebilmelidir.
- Eklem hareketleri nedeniyle oluşacak, sürtünme ve aşınma davranışları sonucu ortaya çıkan artık ve parçacıklar, vücutta büyük tehlikelere yol açabileceğinden, sürtünme ve aşınma davranışları üstün niteliklerde olmalıdır.
- Kemik dokunun gelişimini önlemeksizin tutunma yüzeyi oluşturabilen, aynı zamanda kan ve vücut sıvılarının dolaşımına engel oluşturmayacak özellikteki, gözenekli bir iç ve yüzeysel yapıya sahip olmalıdır.
- Manyetik alanlardan etkilenmeme ve hafiflik, estetik olma gibi özelliklerde sahip olmalıdır.

Yukarıda söz edilen tüm bu özelliklerin tek tip bir biyomalzemede bulunması mümkün değildir. Metal, polimer, seramik yada kompozit çeşitleri bulunan biyomalzemelerin, yerine göre saf, alaşımlı yada kompozit halde üretilip, fonksiyonunu yerine getireceği uzuva göre tasarlanıp üretilmesi söz konusudur.

Geçmişte kullanılan protezler için, bakırdan demire kadar, zehirli katkıları veya korozif özellik taşıyan malzemelerin kullanılmasına rağmen, günümüzde ISO, DIN, ASTM ve BSI gibi kuruluşlarca, gerekli standart ve özellikleri belirlenmiş tıbbi açıdan da kabul gören yeni türdeki biyo malzemeler, protez malzemesi olarak kullanılmakta ve özellikle tercih

edilmektedir. Çizelge 2.1’de saf veya alaşım halde ki metal, seramik ve polimer çeşitlerinden oluşan en son yeni nesil biyomalzemelerin başlıcaları görülmektedir (Akdoğan, Sarıtaş 2002).

Çizelge 2.1 Günümüzde kullanılan biyomalzemeler (Akdoğan, Sarıtaş 2002).

Metaller	Seramikler	Polimerler
Paslanmaz Çelikler 316L; 316; 17-7 PH	FRIALIT DEGUSSIT $Al_2O_3^*$ ZrO_2^*	Polietilen (PE) (UHMWPE) (Toz veya Blok formda)
Yüksek Nitrojenli Paslanmaz Çelikler AISI 304		Polimetil-Metakrilat (PMMA)
Saf Ti ve Alaşımları Ti-6Al-4V Ti-6Al-7Nb Ti-5Zr-8Nb-2Ta	SiO_2 $(SiO_4)^{-4}$ $(Si_2O_7)^{-6}$	Poliüretan (PU)
		Plivinil-Klorid
Co-Cr-Mo Co-Cr-W-Ni Co-Cr-Ni-Mo-Fe ve alaşımları	Hidroksiapatit $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2, HA)$	Saf Silikon Elastomer
		Akrilik Reçine (Yapıştırıcı)

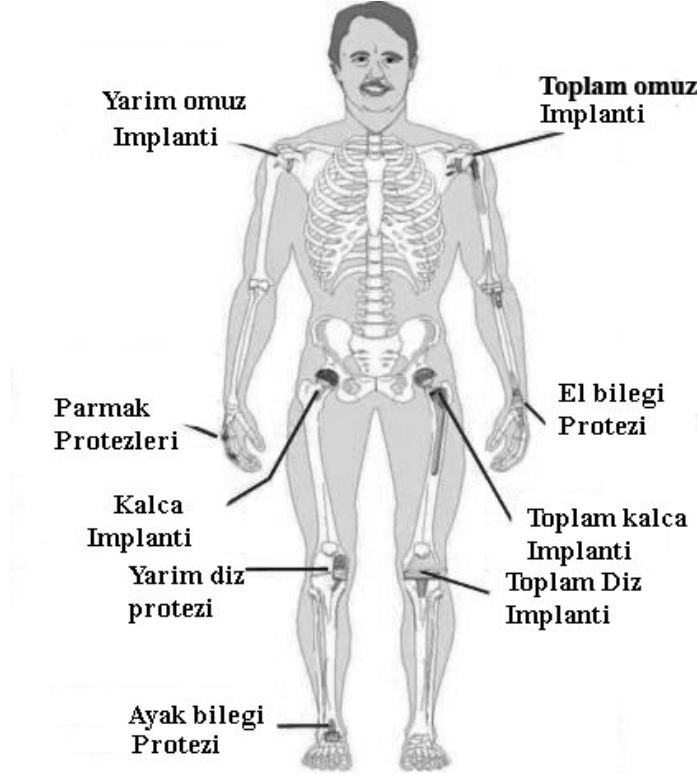
* Al_2O_3 ; ZrO_2 gibi seramik oksitlerin, değişik üretim metodları kullanılarak üretilen, yüksek saflık ve mükemmel estetik özellik taşıyanlarına verilen özel ticari isim.

Günümüzde implant yapımında kullanılan doğal ve sentetik bazı malzemeler Çizelge 2.2’de verilmiştir. Çizelge de anlaşılabacağı üzere, farklı tıp alanlarında çok farklı malzemeler tercih edilmektedir.

Çizelge 2.2 İmplant yapımında kullanılan doğal ve sentetik malzemeler
(www.biltek.tubitak.gov.tr)

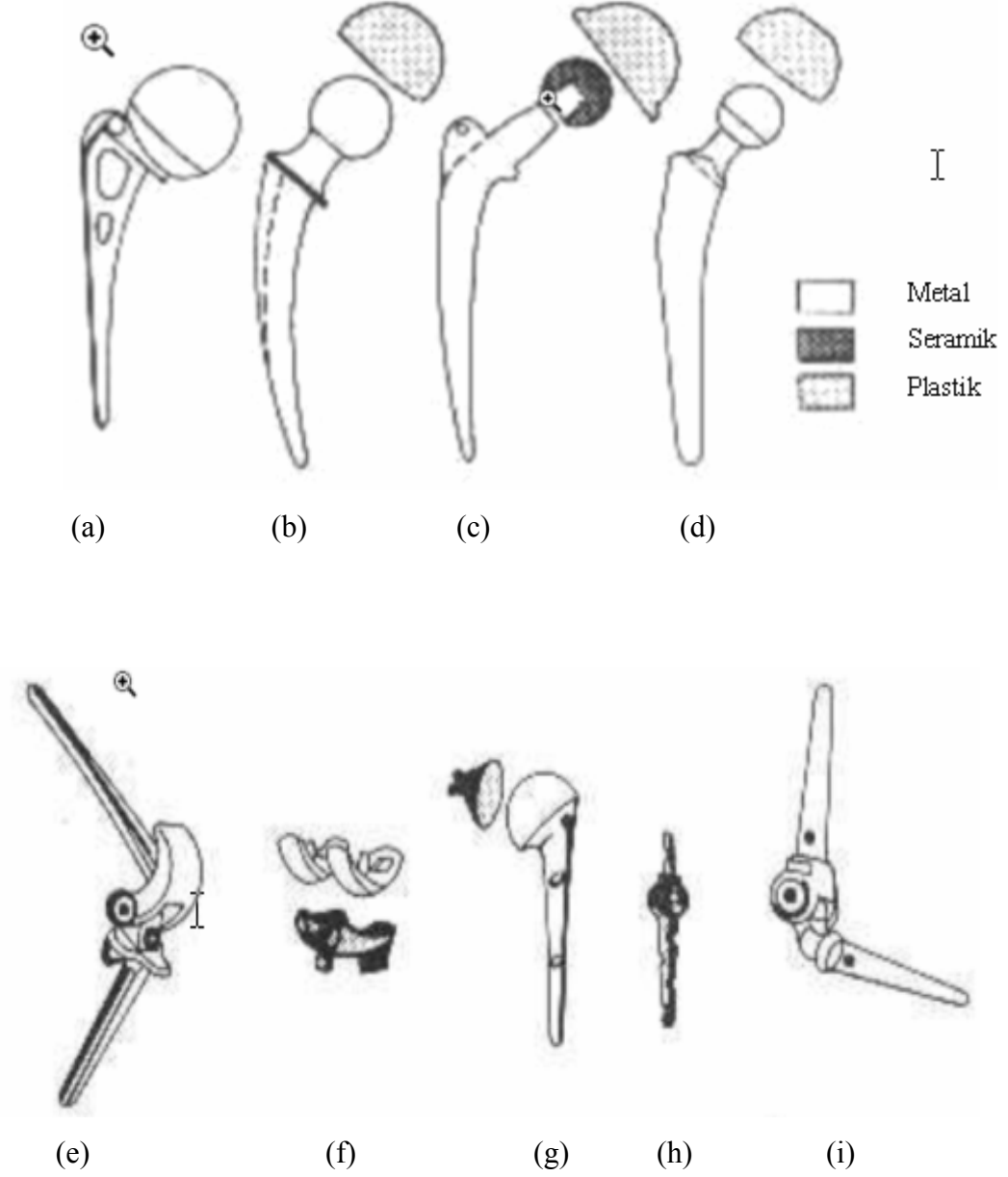
Eklemler	Ti ve Ti-Al-V alaşımları
Kırık kemik uçlarını tespit için kullanılan ince metal levhalar	Paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları
Kemik dolgu maddesi	Polimetil metakrilat (PMMA)
Kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisinde	Hidroksiapatit
Yapay tendon ve bağlar	Teşon, poli (etilen teraftalat)
Diş implantları	Titanyum, alümina, kalsiyum fosfat
Kan damarı protezleri	Polietilen terafalat, teşon, poliüretan
Kalp kapakçıkları	Paslanmaz çelik, karbon
Kataterler	Silikon kauçuk, teşon, poliüretan
Yapay kalp	Poliüretan
İç kulak kanalında	Platin elektrotlar
Göz içi lensler	PMMA, silikon kauçuk, hidrojel
Kontakt lensler	Silikonakrilat, hidrojel
Kornea bandajı	Kolajen, hidrojel

Vücut içinde kullanılan metal esaslı alaşımlardan üretilen çok çeşitli ürünler vardır. Bu ürünler kendi içinde de dizaynından ve üretildiği malzemeden kaynaklanan çok çeşitli şekillere sahiptirler. Vücut uzuvlarındaki eklemlerde kullanılan metal esaslı malzemelerden üretilmiş implantlar ve eklem protezleri Şekil 2.1’de görülmektedir.

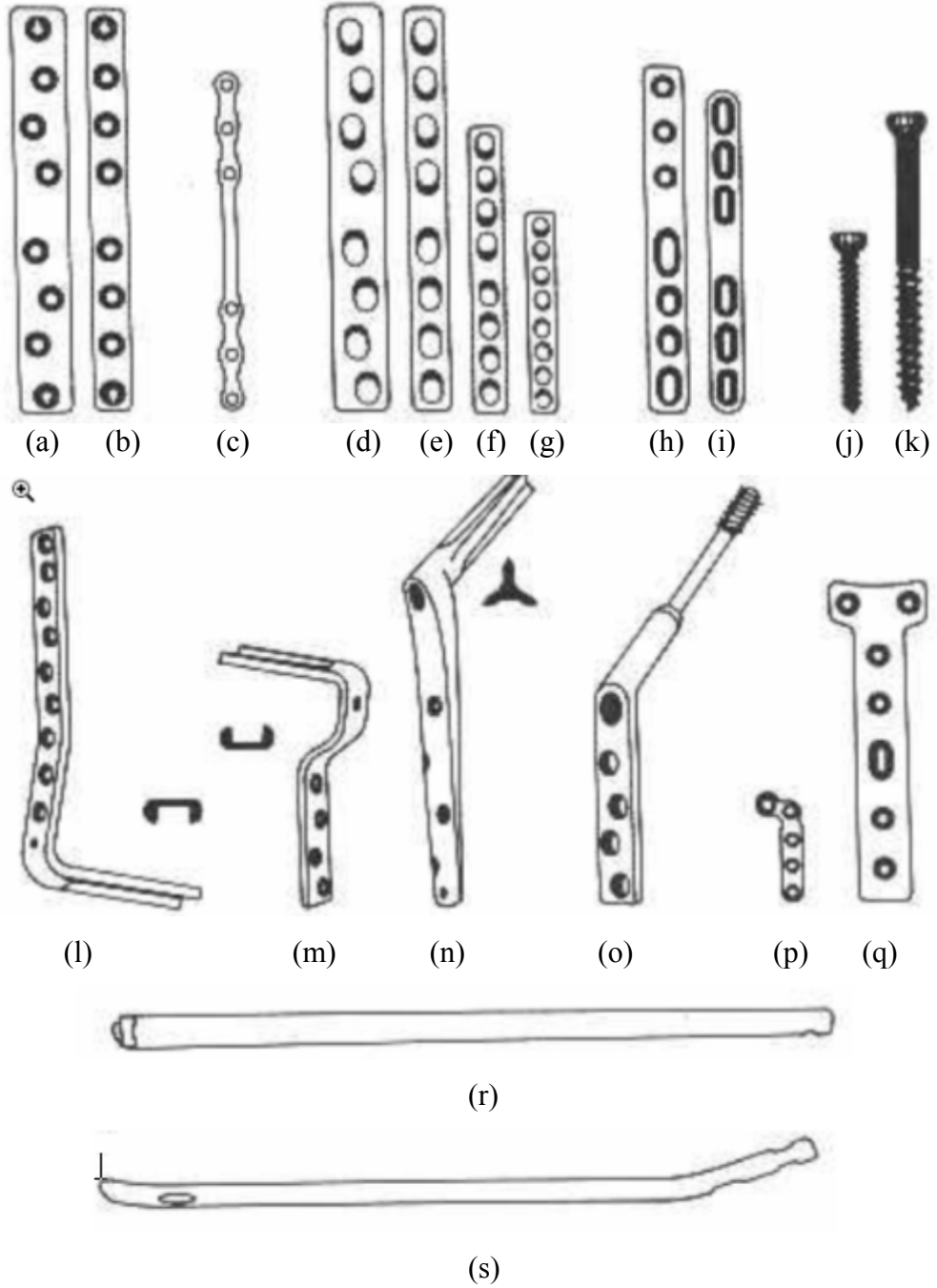


Şekil 2.1 Vücut uzuvlarında kullanılan metal alaşımlarından üretilmiş bazı protez ve implantlar (www.njortho.com).

Ortopedik implantlar, yapay parçalardır ve birçok amaç için hayvan veya insan vücudunda kemiği destekleyici olarak, kemiği veya eklemleri değiştirmek için ve tendonları veya bağ dokularını tekrar bağlamak için iskelet sistemine takılmaktadırlar. Onların fonksiyonlarının süreçlerine bağlı olarak protezler ve onarıcı parçalar olarak iki önemli kategoride incelenir. Şekil 2.2’de bazı protez parçalar görülmektedir. Şekil 2.3’te bazı onarıcı parçalar görülmektedir (Shipley, Becker,2002).



Şekil 2.2 Birleştirici protezler için tipik örneklerin şematik görünüşü (a) klasik kalça protezi. (b) Müller kalça protezi. (c) değiştirilebilir metal, setamik veya polimer başlıklı Waber kalça protezi. (d) düz stemli Müller kalça protezi. (e) metalden metale diz protezi. (f) metalden polimere kayıcı diz protezi. (g) metalden plastiğe omuz protezi (h) metal ve plastik bileşenlerle parmak protezi. (i) metalden metale dirsek protezi (Shiple, Becker,2002).



Şekil 2.3 İç bölgede onarıcı ortopedik parçalar için tipik örnekler (a) ve (b) dairesel delikli kemik plakası. (c) klasik kemik plakası, (d, e, f, g) çeşitli boyutlarda dinamik baskı plakaları. (h) kayan delikli baskı kemik plakaları. (i) klasik delikli baskı kemik plakaları. (j) kortikal kemik vidası. (k) süngerimsi kemik vidası. (l) açılı uzun plakası. (m) kemik operasyonları için kalça plakası. (n) çivi plakası. (o) İki bileşenli dinamik kalça vida plakası. (p) baş operasyonları için L plakası. (q) T plakası. (r) femoral (kalça bölgesi) çivisi. (s) kaval kemiği çivisi (Shipley, Becker, 2002).

2.2 Protez Malzemelerinden Beklenen Özellikler

İmplant uygulamalarında ortaya çıkabilecek başarısızlıklar yeniden operasyon gerektirdiğinden bu aygıtların uzun süreli güvenilirliği çok önemlidir. Kullanılan malzemeler iyi mekanik özellikler, korozyon direnci, vücuda uyumluluk ve üstün sürünme ve aşınma karakteristikleri sergilemelidirler. Sözü edilen mekanik özellikler yeterli gerilme ve akma dayançları, şekil alabilirlik, elastiklik modülleri ve yorulma dayancını içermektedir. Bu malzemeler milyonlarca çevrime maruz kalabileceklerinden yorulma dayancı özel bir önem taşır.

İnsan vücudunun iç ortamı proteinler içeren bir oksijenli tuz çözeltisi olduğu için uzun süreli korozyon direnci gerekmektedir. Ayrıca implant malzemesi herhangi bir zıt doku reaksiyonuna (allerji) sebep olmamalıdır; böyle bir soruna sebep olacak malzeme kullanılamaz. Bahsedilen eklemlerin sürünme ve aşınma karakteristikleri en önemli özelliklerdendir. İmplantın, sürünmeye ve yüke maruz kalan kısımlarının bir yüzü genellikle ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen ve diğer yüzü iyi parlatılmış metalden yapılır.

Biyointeraktifler olarak kullanılmaya yönelik metalik malzemelerden uygulamada ve üretimde beklenen temel özellikler şunlardır.

- Uygulama için yeterli statik dayanç, yorulma dayancı ve aşınma direncine sahip olmalıdır.
- Toksit madde oluşturmamalı, alerjiye yol açmamalı, kanserojen madde içermemeli ve steril olmalıdır.
- Fizyolojik ortamda korozyon olmamalıdır.
- İçinde bulunduğu dokuyla, kemikle veya vücut sıvılarıyla reaksiyona girmemelidir.
- Radyografik olarak görüntülenebilmelidir.
- Uzun ömürlü olmalı, performansını uzun süre korumalıdır.
- Seri üretime elverişli olmalıdır.

2.2.1 Biyouyumluluk

Biyouyumluluk implant malzemesinin çevreleyen doku tarafından iyi tolere edilmesidir. Bir başka deyişle; malzemeyi çevreleyen dokunun işlevlerinin zaman içerisinde nakil uygulamasından dolayı bozulmaması gerekir. Konu edilen toleransın doku tepkimelerinin nakil üzerinde etkisinin uygun klinik ve test etme protokolü ile en az değerde etki etme varsayımı ile yapılması gerekir.

İmplant malzemesi bünyeye yerleştirildiğinde, vücut dokusu implantı ya tam anlamıyla reddeder ya da bazı komplikasyonlar ile bünye içinde tutar. İyi bir uygulama için hedef; hiçbir komplikasyon ya da kötü etkiye meydan vermeksizin implant malzemeyi bünyeye kabul ettirmektir.

2.2.2 Toksik Oluşturmama

Litaratürde doku ile ya da vücut sıvıları ile direkt temas halindeki malzemelerin yaygınlıkla toksit özellik kazandığı belirtilmektedir. Bu tip malzemeler için çok dikkat etmek gerekir. Bu malzemelerin direkt temas halinde bulunmamalarını sağlamak zorunludur.

2.2.3 Korozyon Direnci

Cerrahi operasyonlarda dikkat edilmesi gereken en önemli konulardan birisi korozyondur. Yüksek döngülü gerilimler ve koroziif sıvılar malzemeleri etkiler. Bünyedeki ortamlar metaller için yüksek korozyon koşulları oluşturacak dinamik bir ortamdır. Metaller aşınmaya uğradığında oluşacak ürünler bünye için tehlike oluştururlar. Ayrıca doku implant ara yüzeyinde yalıtılarak uygulanmış toksik implantlar korozyon sonrasında alerjik ve kanserojen tepkimelere girebilirler. Sonuç olarak uygulanan malzemelerin mümkün olduğunca korozyona meydan vermeyecek şekilde uygulanması büyük zorunluluktur. Ayrıca malzeme üretiminden sonra bu tepkimelerin klinik deneylerle mutlaka test edilmesi gerekir.

2.2.4 Kimyasal Kararlılık

Bu durum yukarıda konu edilen korozyonla yakından ilgilidir. Fakat bazı durumlarda korozyon meydana gelmeden malzemenin vücut sıvılarını absorblayıp sonrasında özelliklerini değiştirdiği görülmüştür. Gerilmeli korozyon çatlaması metallerde bu durumla ilgili bir problem olarak göze çarpmadurumlarda korozyon meydana gelmeden malzemenin vücut sıvılarını absorblayıp sonrasında özelliklerini değiştirdiği görülmüştür. Gerilmeli korozyon çatlaması metallerde bu durumla ilgili bir problem olarak göze çarpmaktadır. Bu durumla ilgili bir örnek, yapay kalp kapağında kullanılan silikon lastik kürelerin lipidleri emmesiyle şekil ve özelliklerinin değişim göstermesidir.

2.2.5 Uygun Yorulma Dayancı

Tüm metaller belli bir döngüsel bir gerilim sonrasında kırılırlar. Yılda 10^6 döngü göz önüne alınırsa bunun yanısıra önemli ölçüde gerilim ve koroziif çevrede olduğu için kemik protezlerindeki yorulma hasarları hiçbir zaman önemini yitirmez. Bu nedenle implant malzemesi üretim ve tasarımda dikkat edilecek konuların başında yorulma dayanımı gelir. Bir

implant tasarlanırken seçilen malzemenin vücuda karşı güvenirliliği hesaplanırken insan vücudundaki gerilimler iyi bilinmelidir.

2.2.6 Uygun Tasarım ve Üretim

Ortopedik implant malzemelerinden beklenen biyolojik uyumluluktan sonra en önemli özellik kemik ile mekanik özelliklerinin benzeşmesidir. Meydana gelebilecek bir yükleme karşısında kemikle benzer davranış sergilemesi için malzemenin elastikliği çok önemlidir. Bu kriteri sağlayan mükemmel bir malzeme bile doğru tasarlanmazsa beklenmedik hasarlara neden olabilir (Niiomi, 2002).

3. İMPLANTLARDA KULLANILAN MALZEMELERLE DİĞER METALİK MALZEMELERİN KARŞILAŞTIRILMASI

Çizelge 3.1’de şu ana kadar kalıcı implantlarda kullanılan başlıca alaşımlar ve metalik malzemeler için ilgili özellikler listelenmiştir. Çekici özelliklere sahip gelecek stentlerde kullanılmaya aday diğer alaşımlar ve metaller de eklenmiştir. Bu malzemelerin biyouyumluluk ve yorulma direnci gibi birçok karakteristik özellikleri burada verilmektedir. Nitinol alaşımları dışında listelenen özellikler tamamen ısıtılma işlemi yapılmış koşullar içindir ve bu değerler yüksek süneklilik için istenenlerle tutarlıdır. Genellikle Nitinol’un üç çeşidinden yararlanılmıştır. Bunlar, süper elastik durumda, martenzitik durumda ve soğuk şekillendirilmiş versiyonudur. Bütün malzemeler ferromagnetik özellik taşımazlar ve böylece MRI güvenlidir. Malzeme geliştirerek değerlendirmek; böylece doku kontrastından, radyasyonun yokluğundan ve stentin içindeki kan akışını tayin etmenin mümkün oluşundan (bunlar MRI’ı karakterize eder) yarar sağlamak amacıyla ve görüntü hatalarının küçültülmesi için sarfedilen çok büyük çabalar yolunda gitmektedir. Bununla birlikte, hiç bir malzeme özelliğinin hatasız olarak görünümde tam olarak önceden bilinmesi ve bildirilmesi mümkün değildir(www.minitubes.com).

Yoğun malzemeler görünürlüğü tipik olarak geliştirirken, yoğunluk radyopasiteyi izah ederek anlatılır. Elastiklik modülü (E), radyal dayanımı ($E \times t$ ’nin bir fonksiyonudur, burada “t” stent borusunun cidar kalınlığıdır), burkulmaya karşı direnci ($E \times t^3$ ’ün oranıdır) ve geri çekilmeyi tanımlamada anahtar rolü oynar. Çekme dayanımı ve %0,2 akma dayanımı, malzemenin mekanik dayanımını ifade etmek için gösterilir. Sonuçta, akma dayanımının elastiklik modülüne oranı, malzemenin elastik bölgesinin karakterini verir, bu da keskin olarak geri çekilmeyi ve radyal dayanımı etkiler. Nitinol’un elastik bölgesini, maksimum geri dönüşebilen gerinim olarak tanımlanır.

316L paslanmaz çeliği, zayıf radyopasitesine rağmen başarılı stent uygulamaları için tavsiye edilmektedir. Azotla zenginleştirildi ve Nikel oranı serbest olan (Mangan’ın yerine geçer) paslanmaz çelikte diğer özellikler aynı şekilde kalırken, önemli derecede daha yüksek dayanım elde edilmiştir. Buna ek olarak, Mn – Cr ostenitik paslanmaz çelikler, Nikel’e karşı alerjik reaksiyonları elimine etmektedir.

Başlıca kobalt alaşımları oldukça yüksek yoğunluk, E modülü, dayanım ve akma ile çekme dayanımı arasında farklılık gösterir, fakat paslanmaz çeliklerle karşılaştırıldığında benzer şekilde sünektir. Co – Cr ailesi içinde, bu özellikler L605 için en yüksektir. Stent malzemesi olarak

bu alaşımda halen görülür şekilde yarar vardır ve gerçekte, paslanmaz çelik balonla genişletilen stentlerde çok tercih edilen malzeme olmuştur (www.minitubes.com).

Çizelge 3.1 Seçilmiş malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri (www.minitubes.com).

	Yoğunluk g/cm ³	E (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	0,2 Akma Dayanımı (MPa)	% Uzama	% Elastik Bölge
PASLANMAZ ÇELİK Fe- 18Cr- 14Ni-2,5Mo "316LVM" ASTM F 138	7,95	193	670	330	48	0,17
Fe-21Cr-10Ni-3,5Mn-2,5Mo ASTM F 1586	7,90	195	740	430	35	0,22
Fe-22Cr-13Ni-5Mn ASTM F 1314	7,88	193	827	448	45	0,23
Fe-23Mn-21Cr-1Mo- 1N Nikel serbest SS	7,63	190	931	607	49	0,32
KOBALT ALAŞIMLARI Co-20Cr-15W-10Ni "L605" ASTM F90	9,10	243	820-1200	380-780	35-55	0,16- 0,32
Co-20Cr-35Ni-10Mo "MP35N" ASTM F 562	8,43	233	930	414	45	0,18
Co-20Cr-16Ni-16Fe-7Mo "Phynox" ASTM F 1058	8,30	221	950	450	45	0,20
TİTANYUM ALAŞIMLARI CP Titanyum ASTM F 67, Grade 1	4,50	107	300	200	30	0,19
Ti-6Al-4V Alfa / beta ASTM F 136	4,43	105	860	795	10	0,72
Ti-6Al-7Nb Alfa / beta ASTM F1295	4,74	106	1000	900	12	0,85
Ti-15Mo Beta grade ASTM F2066	4,95	83	793	655	22	0,79
ISIYA DAYANIKLI METALLER Tantalyum	16.60	185	207	138	25	0,06
Niobyum	8,57	103	195	105	25	0,10
Tungsten	19,3	411	3126	3000	3	0,73
Molibden	10,2	324	1540	1386	15	0,43
DEĞERLİ METALLER Pt-10Ir	21,55	150	340	200	25	0,13
NITINOL Martenzitik	6,45	40	1200	200-300	25	1,9
Soğuk şekillendirilmiş 40%	6,45	40	1450	NS	12	4-6
Süper elastik	6,45	90	1400	NS	14	6-8
MAGNEZYUM Mg-3Al-1Z	1,8	45	255	162	10-25	0,36

Şu anda Titanyum ailesi, biyomedikal ve iyi MRI görünürlüğü konusundaki mükemmel ünlerine rağmen stentlerde kullanılmamaktadır. Kullanımı, saf Titanyum'un yoğunluk, elastiklik modülü ve dayanım özelliklerinin düşük olması nedeniyle engellenmiştir. α - β fazlarının aynı yapıda bulunmasının sağlanması, dayanımı arttırır fakat uzamayı olumsuz yönde etkiler. Bunlara ek olarak, düşük modüllerle daha yüksek dayanımın kombinasyonu esnek bölgeyi arttırır; bundan dolayı, kendi kendine genişleyen kullanıma izin vermek için, yeterli geri alınabilir gerinmeye ulaşmadan geri çekilir. Belki burada, beta veya betaya yakın Titanyum tiplerinin, gelişmiş yoğunlukla, süneklikle ve dayanımla potansiyel olarak bazı ilişkileri vardır. Onların yüksek dayanımından ve elastik bölgesinden ortopedik uygulamalarda yararlanılmaktadır(www.minitubes.com).

4. TOZ METALURJİSİNDE KULLANILAN BİYOMALZEMELER

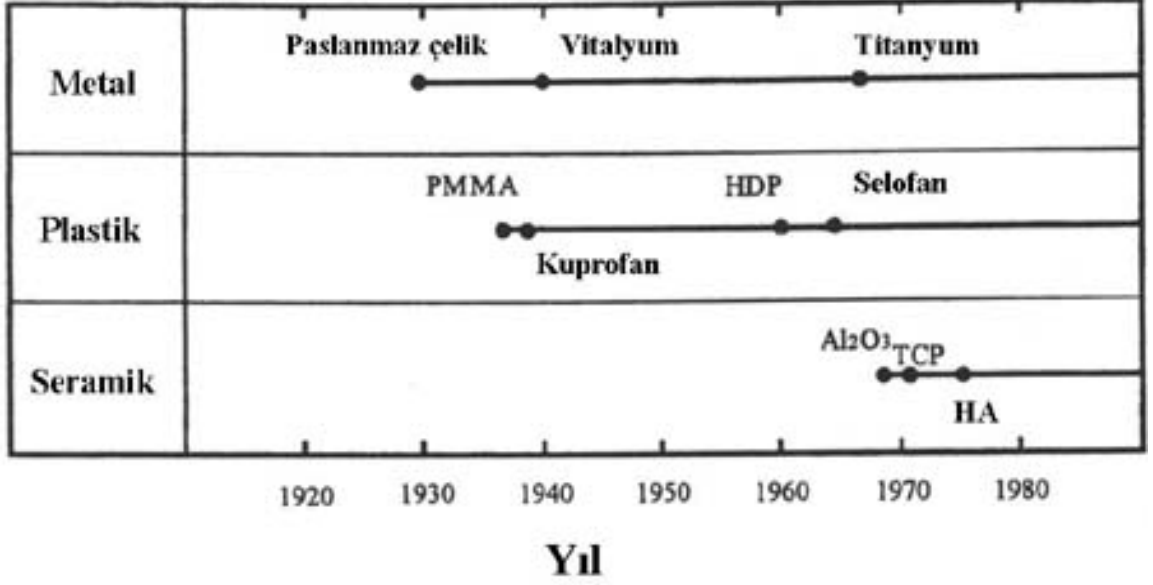
4.1 Metalik Malzemeler

Seramik ve polimerler gibi diğer biyomalzemelerle karşılaştırıldığında metalik biyomalzemeler kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle daha iyi dayanım özelliklerine sahiptirler. Bu nedenle yüksek yüklemelerin meydana gelebileceği iskelet yapılandırmalarında, yeterli eğme dayanımına sahip alaşımlar genellikle kullanılmaktadır. Temel biyoyumlu metalik malzemeler paslanmaz çelikler, Co esaslı alaşımlar, Ti ve Ti esaslı alaşımlardır. Günümüzde Ti ve alaşımları biyomalzemeler arasında daha çok ön plana çıkmaktadır. Değişik türlerdeki yüksek dayanımlı $\alpha+\beta$ ve düşük modüllü β fazlarındaki Ti alaşımları Nb, Ta, Zr..., vb. vücutta toksit oluşturmeyen alaşım elementleriyle birleştirilerek yeni mekanik biyoyumluluğu yüksek alaşımlar elde edilmektedir. Yüksek yükleme gerektiren implantlara tipik örnekler kalça-diz protezleri, takma diş takımları, vidalar, tırnaklar, diş implantları v.b. dır. Ayrıca metalik implantlar, yüklemesiz tamamen fonksiyonel aygıtlarda da kullanılmaktadır. Örneğin pompalar, valfler, kalp atışlarını düzenleyen aygıtlar, iletken teller (Black, Hastings,2001).

Bütün biyomalzemelerin taşımak zorunda olduğu esas özellikler; korozyon dayanımı, biyoyumluluk, biyo adhezyon (kemik gelişimi), biyofonksiyonellik (gerekli mekanik özelliklere sahip olmak, özellikle yorulma dayanımı ve Young modülünün kemiğinkine mümkün olabildiğince yakın olması). Bu özellikler değişik biyomalzeme grupları tarafından daha az veya daha fazla tatminle gerçekleştirilmektedir. Farklı malzemeler karşılaştırıldığında, beklentilere göre farklı davranışlar ortaya çıkar. İyi bir korozyon direncine sahip bir malzeme yeterli biyo uyumluluk göstermeyebilir. Zıt şekilde iyi bir biyo uyumluluğa sahip malzeme daha kötü bir korozyon direncine sahip olabilir. Korozyon özellikle diz eklemleri veya vida sistemlerinde önemli sorunlar ortaya çıkarabilir. Genellikle malzemenin karakteristik özellikleri onun uygulama şeklini de belirler. Örneğin amalgamlar düşük biyo uyumlulukları ve korozyon dayanımı özelliklerine rağmen, oda sıcaklığında şekillendirilebilmeleri ve buna rağmen yüksek sertlik göstermeleri nedeniyle uzun süre diş yapılandırılmalarında kullanılmıştır (Black, Hastings,2001).

Değişik türlerdeki biyomalzemeler arasında en uzun geçmişe sahip olan metalik biyomalzemelerdir. İlk olarak paslanmaz çelikler implant malzemesi olarak cerrahi alanda başarı ile kullanılmıştır (Şekil 4.1) Daha sonraları Vitalyum ve Co esaslı alaşımların kullanımına başlanmıştır. Paslanmaz çelikler, Co esaslı alaşımlar, Ti ve Ti esaslı alaşımları

içinde en genç tarihe sahip olan Ti'dur. Ti ve Ti esaslı alaşımları genellikle yapay kalça ve diz eklemleri, kemik levhaları ve diş implantları gibi sert dokuları yeniden yapılandırıcı operasyonlarda kullanılır. Ayrıca Ti ve Ti esaslı alaşımları mükemmel biouyumlulukları, dengeli mekanik özellikleri, korozyon dayanımı ve düşük ağırlığı ile diğer biomalzemeler arasından daha çok ön plana çıkmaktadır (Niomi v.d., 2001).



Şekil 4.1 Metal, plastik ve seramiklerin biyomedikal uygulamadaki tarihi (Niomi v.d., 2001).

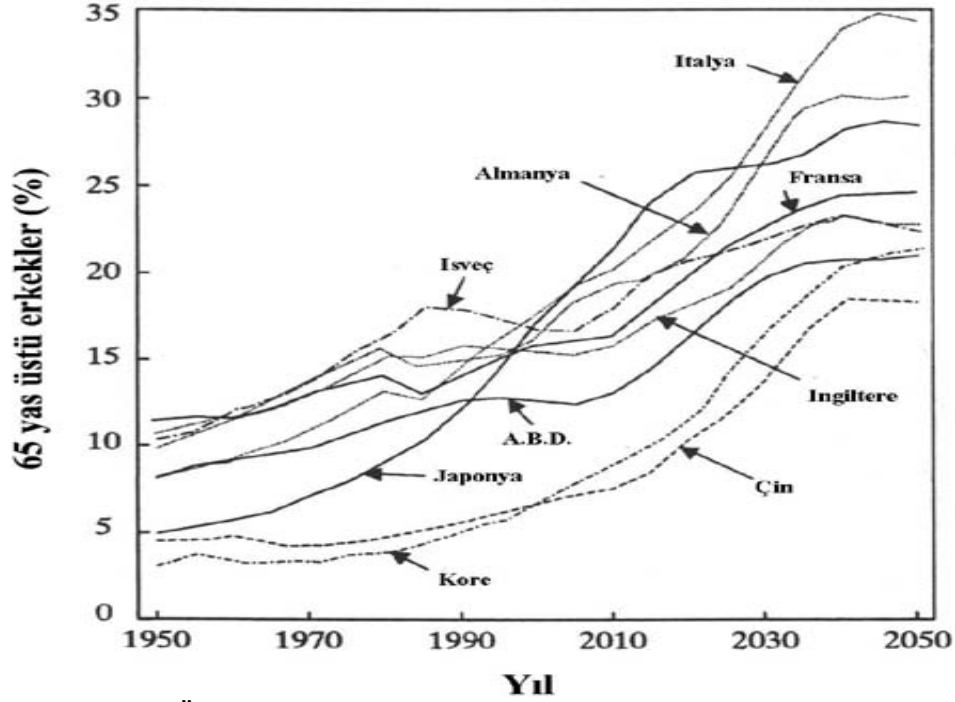
Kemik dokusunun yeniden oluşumunu inceleyen yöntemlerle biyo malzemelerin biyo uyumlulukları kontrol edilmektedir. Buna göre değişik biyo malzemelerin kemik oluşturma özellikleri Çizelge 4.1'de görülmektedir. Çizelge 4.1'den Ti ve Ti esaslı alaşımların en iyi biyo uyumluluk özelliği gösterdiği anlaşılmaktadır. Alerjik problemler açısından bakıldığında zamanda Ti ve alaşımları biyomedikal uygulamalarda çok avantajlıdır (Niomi v.d., 2001).

Çizelge 4.1 Değişik biyomalzemelerin biyo uyumlulukları ve kemik oluşumu özellikleri (Niomi v.d., 2001).

Kemik Oluşum Özelliği	Biyomalzemeler	
Ara kemik oluşumu	Paslanmaz çelikler, PMMA	Biyo dayanıklı malzemeler
Temas kemik oluşumu	Ti, Ti alaşımları, Karbon, Alümina, Zirkonya, TiN, Si ₃ N ₄	Biyo inert malzemeler
Bağlayıcı kemik oluşumu	Biyocam, HA, TCP, A-W Cam seramikleri	Biyo aktif malzemeler

Saf Ti ve Ti-6Al-4V biyomedikal uygulamalarda hala en yaygın olarak kullanılan Ti alaşımlarıdır. Fakat bu malzemeler ilk önce yapı malzemesi olarak kullanılsın diye tasarlanmıştır. Ti alaşımlarının gelişimi biomedikal alanında da etkili olmuştur.

Ti ve Ti esaslı alaşımların ayrıca damar gibi yumuşak dokuların onarılmasında da kullanılması öngörülmektedir. Co esaslı alaşımlar içinde aynı çalışmalar sürmektedir.



Şekil 4.2 Ükelere göre yaşlı nüfusun dağılımı (Niomi v.d., 2001).

Şekil 4.2’de bazı ülkelerdeki yaşlı nüfus artış oranının hızla büyüdüğü görülmektedir. Yaşlı insan sayısı, dokuları yeniden yapılandırıcı operasyonları ve buna bağlı olarak metalik biomalzemelerden yapılan protezlere olan ihtiyacı arttırmaktadır. Yaşlı toplumlarda biyo medikal uygulamalar için metalik biyomalzemelerin gelişimi çok önemli bir gereksinimdir.

Metalik malzemelerin biyo uyumluluğu, metal yüzeyinde her zaman var olan ve hasar karşısında hemen yenilenebilen pasif oksit tabakasına dayanır. Bu oksit tabakaları çevre dokulara karşı koruyucu bir davranış gösterir. Bu nedenle, metal implantla-doku arasındaki kimyasal bağ mekanik karakterlidir. Paslanmaz çelik ve Co-Cr esaslı alaşımlarda pasif koruyucu oksit tabakası 60 yıl kadar varolabilmektedir. Özellikle Ti ve alaşımlarında diğer varolan biyomalzemelerle yarışmaktadır (Niomi v.d., 2001). Bu rakip durumdan Ti’un yükselmesi farklı yönlerden ortaya çıkmıştır.

İmplant-vücut sistemindeki bazı etkileşimler yaralanmalar meydana getirebilir.

- Korozyon prosesi implant metalden elektron akışı üretirse ve çevre dokuya iyon akışı olursa bu durum sinir hücrelerinin fizyolojik iyon hareketine zarar verebilir.
- İmplanttaki bir inorganik reaksiyon sonucu metal iyonlarının vücut akışkanları içinde çözünüp başka organlara taşınması ile belirli metal iyon limiti aşılsa sistemde olumsuz etkiler görülebilir.
- İmplantın direkt olarak organik reaksiyonu yada korozyon ürününün dokudaki proteinlerle reaksiyonu iltihaplanmalara neden olabilir.
- İltihaplı hücrelerin H_2O_2 meydana getirmesi ve H_2O_2 'nin hidroksil iyonları şeklinde ayrışması biyolojik sistemde yaralanmalara neden olabilir (Black, Hastings, 2001).

4.1.1 Paslanmaz Çelikler

%1'den daha düşük karbon içeriğine sahip ve diğer metaller ve ametalleri de içerecek şekilde hazırlanan çelikler alaşım çeliğidir. Bu gruptaki çelikler, karbon çeliğine göre daha pahalı ve işlenmeleri de daha zordur. Ancak, korozyon ve ısı dirençleri çok daha yüksektir. Alaşım çelikleri, alüminyum, krom, kobalt, bakır, kurşun, mangan, molibden, nikel, fosfor, silisyum, kükürt, titanyum, tungsten ve vanadyum içerebilirler. Alüminyum, aşınmaya karşı direnci artırırken, yüksek miktarlarda eklenen krom, korozyon direncini ve ısı direnci artırır. Bu tür çelikler, “paslanmaz çelik” olarak adlandırılır.

Tıpta kullanılan paslanmaz çelik alaşımları çok çeşitlidir. Bu farklı alaşımların şekillendirilmeleri, ısı işlemleri ve dolayısıyla mekanik özellikleri, tıptaki kullanım alanları da birbirinden farklıdır. Çizelge 4.2'de bu paslanmaz çelik alaşımlarının kimyasal kompozisyonu gösterilmektedir. Çizelge 4.3'de ise bu alaşımların mekanik özellikleri verilmiştir (Black, Hastings, 2001).

Çizelge4.2 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan paslanmaz çeliklerin kimyasal kompozisyonu (Black, Hastings, 2001).

Çelik	C	Si	Mn	P	S	V	Cr	Mo	Ni
Martenzitik Paslanmaz Çelikler									
X10Cr13	<0,15	<1	<1	<0,04	<0,03	-	11,5-13	-	-
X15Cr13	0,12-0,17	<1	<1	<0,045	<0,03	-	12-14	-	-
20Cr13	0,17-0,22	<1	<1	<0,045	<0,03	-	12-14	-	-
X40Cr13	0,4-0,5	<1	<1	<0,045	<0,03	-	12-14	-	-
X20CrNi172	<0,15	<1	<1	<0,04	<0,03	-	15,5-17,5	-	1,25-2,5
X65CrMo17	0,6-0,75	<1	<1	<0,04	<0,03	-	16-18	0,75	0,75
X38CrMoV15	0,35-0,4	<0,5	<0,4	<0,045	<0,03	0,1-1,15	14-15	0,4-0,6	-
X45CrMoV15	0,4-0,5	<0,5	<0,4	<0,045	<0,03	0,1-0,15	14-15	0,4-0,6	-
X20CrMo13	0,18-0,25	<1	<1	<0,045	<0,03	-	12-14	0,9-1,3	<1
X35CrMo17	0,33-0,43	<1	<1	<0,045	<0,03	-	15,5-17,5	1-1,3	<1
Martenzitik ve Östenitik Paslanmaz Çelikler									
X12CrMoS17	0,1-0,17	<1	<1,5	<0,045	0,15-0,25	-	15,5-17,5	0,1-0,3	-
X12CrNiS188	<0,15	<1	<2	<0,045	0,1-0,2	-	9-11,5	-	8-10
Östenitik Paslanmaz Çelikler									
X5CrNi1810	<0,07	<1	<2	<0,045	<0,03	-	17-20	-	9-11,5
X12CrNi177	<0,15	<1	<2	<0,045	<0,03	-	16-18	-	7-9
X5CrNiMo17122	<0,07	<1	<2	<0,045	<0,03	-	16,5-18,5	2-2,5	10,5-13,5

Çizelge 4.3 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri(Black, Hastings, 2001).

Çelik	Proses	Young Modülü *10 ³ (MPa)	Akma Dayanımı *(0.2 %) (MPa)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Oranı/Çekme Dayanımı	Uzama (%)
Martenzitik Paslanmaz Çelikler						
X15Cr13	Dövme	216	-	≤720	-	-
X20Cr13	+Tavlama	216	-	≤740	-	-
X45CrMoV15		220	-	≤900	-	-
X20CrMo13	Döküm	-	-	≤800	-	-
X35CrMo17	+Tavlama	-	-	≤950	-	-
Martenzitik ve Östenitik Paslanmaz Çelikler						
X12CrMoS17	Dövme +Tavlama	216	-	540-740	-	16
X12CrNiS188	Dövme+Suda Soğutma	200	195	500-700	-	35
Östenitik Paslanmaz Çelikler						
X5CrNi1810	Dövme+Suda Soğutma	200	220-235	550-750	0.3-0.4	43-45
X5CrNiMo17122	Dövme+Suda Soğutma	200	240-255	550-700	0.36-0.44	43-45
X12CrNi177	Tel,Soğuk Deformasyon	185-195	-	1250-2450	-	-

İmplantlar olarak kullanılan başlıca paslanmaz çelikler östenitik paslanmaz çeliklerdir. ASTM F139'a göre bu çelikler iki derecelidir. İkinci derecenin C içeriği birinci dereceden daha düşüktür. Diğerleri ise N'la sertleştirilmiş yüksek oranda Cr, Mn ve düşük oranda da Ni içermektedir.

Ni alerjik problemlere yol açan bir metaldir. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan östenitik paslanmaz çeliklerde büyük miktarda Ni içermektedir. Bu durumu önlemek için N içerikli östenitik paslanmaz çelikler geliştirilmiştir (Niomi v.d., 2001).

4.1.1.1 Östenitik Paslanmaz Çelikler

ISO standartlarında belirlenen son östenitik paslanmaz çeliklerin kullanılan tipleri ISO 5832-1 kompozisyon D, E ve ISO 5832-9'dur. Genelde kullanılan ISO 5832-1 kompozisyon D, pratikte AISI 316L çeliğine karşılık gelmektedir ve bu tip paslanmaz çelik %17-19 Cr, %13-15 Ni, %2,25-3,5 Mo ve %0,1 den az N içermektedir. Bu çeliği yüksek saflığı (düşük kükürt, fosfor ve içerdiği muhtevalar) karakterize eder. Bu çelik standartlarda belirtilen en ucuz, aynı zamanda plastik deformasyonla ve takım tezgahlarıyla en kolay işlenebilen metalik malzemedir. Mekanik özellikleri ısıtılardan sonra dikkat çekici şekilde yüksek değildir ancak soğuk plastik şekil değiştirmeye yükseltilebilir. Bu çelik aralık korozyonuna karşı hassastır (Barbucci, 2002).

ISO 5832-1 kompozisyon E, %17-19 Cr, %14-16 Ni, %2,35-4,2 Mo, %0,1-0,2 N içermektedir. Daha yüksek Mo ve N içeriği, geleneksel ISO 5832-1 kompozisyon D çeliği ile karşılaştırıldığında, aralık korozyonuna karşı daha dirençli olduğu görülür. Mekanik özellikleri ise ISO 5832-1 kompozisyon D çeliğinden çok az daha yüksektir.

ISO 5832-9 çeliği %19,5-22 Cr, %9-11 Ni, %2-3 Mo, %2-4,25 Mn ve %0,25-0,5 N içerir. Yüksek N içeriği ve özellikle %3'e yakın değerdeki Mo içeriği ile aralık korozyonuna karşı dirençli olmayı ve en iyi mekanik özellikleri ısıtılardan veya soğuk işlenmiş koşulların her ikisi içinde garanti eder. Bununla birlikte bu çelik daha pahalıdır ve plastik deformasyonla ve takım tezgahlarıyla şekillendirilmesi daha zordur (Barbucci, 2002).

4.1.1.2 Sıcak İşlem ve Isıl İşlem

Paslanmaz çelikler, C'lu ve düşük alaşımlı çeliklere göre daha zor şekillendirilirler. Çünkü daha yüksek akma gerilmesine sahiptirler ve artık östenit oluşumunu engellemek için çıkılan işlem sıcaklığı sınırlı tutulmalıdır. Çoğunlukla östenitik paslanmaz çelikler 930°C'nin

üzerinde şekillendirilir. 1100°C'nin üzerinde ortaya çıkan artık östenit şekil alabilirliği düşürür. Genel şekillendirme sıcaklıkları 925-1100°C arasındadır. Artık östenit ortaya çıkmazsa, deformasyon sıcaklıkları 1260°C'ye kadar yükseltilebilir. Azot alaşımlı östenitik paslanmaz çeliklerde, östenit azot tarafından stabilize edildiği için daha yüksek mukavemet ve korozyon dayanımına sahiptir. Bu nedenle yüksek Cr ve Mo içeriği korozyon dayanımını geliştirmek için kullanılabilir.

Martenzitik paslanmaz çeliklerin şekillendirilmesinde özellikle yüksek karbon içeriklilerde soğutma esnasında oluşabilecek çatlamalardan kaçınmak üzere çeşitli önlemler alınmalıdır. Bu çelikler 590°C civarında östenitik çeliklerden daha yavaş soğutulmalıdır. Şekillendirme için önerilen sıcaklık aralığı ise 900-1200°C arasındadır (Black, Hastings, 2001).

4.1.1.3 Şekillendirme Yöntemleri

Düşük karbon içerikli alaşımlar (ferritik ve östenitik paslanmaz çelikler) eğme, katlama, derin çekme gibi soğuk deformasyon için uygundur. Genellikle östenitik paslanmaz çelikler, ferritik paslanmaz çeliklere göre daha iyi soğuk işlem özellikleri göstermektedir.

Ferritik paslanmaz çeliklerde deformasyon için 100-300°C arası seçilirse daha iyi işlenebilirlik sağlanır. Daha yüksek deformasyon oranları isteniyorsa 750-800°C arasında tavlama yapılmalıdır.

Östenitik paslanmaz çeliklerde deformasyon için daha yüksek kuvvetlere, daha sert ve yüksek aşınma dayanımlı araçlara ihtiyaç vardır.

Derin çekmede yüksek baskı kuvveti, oyuğun deformasyonunu belirler. Ama gerilmeler arttıkça kırılma riski de artar. Deformasyon, yüksek orandaki deformasyon sertleşmesinden ötürü bir adımda gerçekleştirilmelidir. Yağlayıcı olarak grafit yada MoS₂ yağlar kullanılabilir. Bir sonraki ısıl işlemden önce yağlayıcının çelikte reaksiyonundan kaçınmak için muhakkak dikkatlice temizlenmelidir (Black, Hastings, 2001).

4.1.1.4 Paslanmaz Çeliklerin İşlenmesi

Paslanmaz çelikler genelde düşük C içerikli çeliklere göre yüksek deformasyon sertleşmesinden ötürü zor işlenebilirler. Kesme hızı daha düşük ve daha güçlü kesme takımları kullanılmalıdır. Düşük ısıl iletkenlik nedeniyle iyi yağlama ve soğutma önemli noktalardır.

Martenzitik paslanmaz çeliklerde işlenebilirlik artan C oranıyla birlikte yüksek CrC'lerin miktarı ile düşer östenitik paslanmaz çeliklerde ise soğuk deformasyon nedeniyle oluşan deformasyon sertleşmesi işlenebilirliği azaltır.

Mn ve Cu ilavesi deformasyon sertleşmesini düşürür ve işlenebilirliği geliştirir. C ve N dayanım ve sertliği artırır buda işlenebilirliği zayıflatır.

Paslanmaz çeliklerin talaşlı şekillendirilmesinde kullanılacak takımların tepe yan açısı 5-10 derece aralığında olmalıdır. Böylece çentiklerin şekillenmesi kontrol edilebilir. Karbürlü kesicilerle daha yüksek hızlarda çalışılabilir (Black, Hastings, 2001).

4.1.2 Co ve Alaşımları

Biomedikal uygulamalarda Co-Cr esaslı alaşımlar Co alaşımlarını temsil etmektedir. Ti ve paslanmaz çeliklerle karşılaştırıldığında mükemmel aşınma dayanımına sahiptirler. Bu nedenle yapay kalça protezlerinde eklem başı olarak kullanılırlar. Co-Cr esaslı alaşımlar büyük miktarda Ni içerirler. Bu yüzden alerji riski taşımaktadırlar. Bu nedenle Ni yerine Mo kullanılmaya başlanmıştır. Co-28Cr-6Mo bu amaçla geliştirilmiştir (Niomi v.d., 2001).

Co-Cr alaşımlarını üç farklı grupta sınıflandırabiliriz.

a. Döküm

b. Dövme

c. Toz metalurjik

Sonuç olarak biyomedikal araçlar üretebilmek için üç farklı yöntem vardır. Üç grup alaşımlarında ağırlıkça %20'den fazla Cr içerirler. Böylece yüzeylerde oluşan pasif oksit tabakası iyi bir korozyon dayanımı sağlar.

Döküm alaşımları %0,5 oranında C içerdiğinden dökülebilirlik geliştirilmiş ve erime sıcaklığı 1350°C'ye düşürülmüştür. Vakutma ergitme ve döküm prosesi ile oksidasyondan kaçınılarak kaliteli döküm sağlanmıştır. Alaşım elementlerinin erime sıcaklığını düşürmesi ile ince tane boyutu ve kalıp sıcaklığının 1000°C'den 900°C'ye inmesi ile sonuçlanmıştır. Döküm sıcaklığı alaşımın cinsine bağlı olarak 1350-1450°C arasında değişir. Döküm mikroyapısı dentritik matris ile dağılmış karbürlerden ($M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_6C M= Co, Cr yada Mo) ve diğer inermetalik bieşenlerden oluşur. Döküm şartları alaşımın dayanımını ve sünekliğini etkiler. Bu nedenle dökümden sonra ısıtma işlemi uygulanmalıdır. 1210-1250°C arasında yapılan tavlama ile matristeki karbürlerin çözünmesi tamamlanır. Karbürlerin şekillendirilmesinden sonra katı

ergiyik sertleşmesi ile dayanım artar. Karbürler tamamen çözünmemişse, aşırı tane büyümesi meydana gelir.

Karmaşık şekilli parçaların üretimine alternatif olarak T/M yöntemi kullanılmaktadır. Malzeme sıcak izostatik presleme ile 10000MPa, 1100°C’de kompaktlanır. Bu yöntem yüksek maliyeti nedeniyle sadece kalça protezlerinin gövde kısmı gibi yüksek yüklenecek implantlarda kullanılır.

Dövme CoCr alaşımları döküm alaşımlarına göre daha az Cr içerirler (19-21 ağırlıkça%) . Cr yerine Mo veya W kullanılır. Co₂₀Cr₃₅Ni₁₀Mo alaşımı sıcak dövülüp veya 870-1125°C’de haddelenir. Bu çok fazlı alaşımın 540-590°C sıcak işleme dayanım ve süneklik değeri yükseltilir.

4.1.2.1 Co-Cr Alaşımlarının İşlenmesi

Co-Cr alaşımları düşük ısı iletkenliğe sahip olmaları, yüksek kesme dayanımı ve yüksek deformasyon sertleşmesi gösterdiklerinden ve sert intermetalik bileşikler içerdikleri için işlenebilirlikleri pahalıdır. Yüksek kesme güçlerinin uygulanması gerekmektedir. Co-Cr alaşımlarının talaşlı şekillendirilmesinde genellikle tungstenkarbür takımlar kullanılır. Seramik kaplı karbürler, bornitrürler ve yüksek hızlı çeliklerde kullanılabilir.

Çizelge 4.4 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Co alaşımlarının uluslararası standartlardaki gösterilişi (Black, Hastings, 2001).

Kimyasal Bileşim	Almanya DIN	İngiltere BSI	Fransa AFNOR	ISO	A.B.D ASTM	Japonya JIS
Co29Cr5Mo (döküm)	5832-4 13912-1	7252- Part 4	Project S 94-054	5832/ IV	F75	T6115
Co29Cr5Mo (döküm ve T/M)	5832-12	7252- Part 12	Project S 94-053	5832/ XII	F799	T6104
Co20Cr15W10Ni	5832-5	7252- Part 5	Project S 90-406	5832/ V	F90	-
Co20Cr35Ni10Mo	5832-6	7252- Part 6	NFISO5832-6	5832/ VI	F562	-
Co20Cr16Ni16Fe7Mo (Dövme ve Döküm)	5832-7	7252- Part 7	Project S 94-057	5832/ VII	F1058	-
Co20Cr20Ni5Fe3Mo3W	5832-8	7252- Part 8	Project S 94-058	5832/VI II	F563	-

Çizelge 4.5 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Co alaşımlarının mekanik özellikleri(Black, Hastings, 2001).

Alaşım	Proses	Young Modülü *10 ³ (MPa)	Çekme Dayanımı *(0.2 %) (MPa)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Oranı/Çekme Dayanımı	Uzama (%)
Co29Cr5Mo	Döküm	-	≥450	≥665	≥0.69	≥8
Co29Cr5Mo	T/M	330	841	-	-	14

4.1.3 Ti ve Ti Alaşımlarının Prosesi

Titantumun aşağıda sıralanan özellikleri hesaba alındığında tüm proses çeşitleri sağlanabilir.

1. O₂, N₂ ve H₂ gazlarına karşı yüksek afinite göstermesi
2. Tüm metallerle intermetalik bileşikler oluşturabilme özelliği
3. Düşük young modülü
4. Düşük ısı iletkenliği
5. Takımlara karşı yapışma eğilimi

4.1.3.1 Sıcak İşlem ve Isıl İşlemler

Ti ve alaşımları dövme-haddeleme-presleme gibi geleneksel yöntemlerle yarı ürünler olarak üretilmektedirler. Ti esaslı malzemeler ısıtıldıkları zaman aşırı miktarlarda O₂, N₂ ve H₂ kapmasından kaçınılmalıdır. Bu nedenle ısıtma ve tavlama işlemleri nötral yada az oksidasyonlu atmosferlerde yapılmalıdır. Isıtma sırasında malzemelerin direkt olarak üstüne gaz üflenmesi malzemenin H₂ kapmasına ve bölgesel ısınmaya neden olacağından kaçınılmalıdır.

Kısa tutulan ısıtma periyodu esnasında sınırlı şekilde sadece yüzey alanı O₂ kapar. Bu yüzey bölgesi kimyasal veya mekanik yollarla temizlenmelidir. Hidrojen matrise hızlı bir şekilde nüfuz edebileceği için, redükleyici atmosferden kaçınılmalıdır. Tavlama sırasında oluşan oksit filmin malzeme içine oksijen yayındırmaması için mutlaka temizlenmesi gerekir.

Oda sıcaklığında saf Ti ve I ve II. derece Ti ile çok iyi çalışılabilir. III. ve IV. derece Ti'la ise kısmen iyi çalışılabilir. Ti ve Ti alaşımlarıyla yüksek akma oranı /çekme dayanımı nedeniyle ancak belirli şartlar sağlandığında çalışılabilir.

Derin çekmede; ince polimer kaplamalar etkinlik sağlar. Yüksek sıcaklıklarda kolloidal grafit ve genel sıcak presleri başarıyla kullanılır. Fe-Cr ve Ni içerikleri ağırlıkça % 0,05-0,1-0,33 olarak sınırlandırılır. Böylece tavlama esnasında (1-5 dak. 750-850°C) tane büyümesi ile ortalama tane boyutu 50-70 µm elde edilir. İkizlenme deformasyonu ile oluşan bu tane büyümesi derin çekilebilirliği artırır. Isıl işlem yada deformasyon esnasında kalın parçaların yüzeyinde oluşan oksit tabakası kum püskürtme veya oksit banyosu ile giderilebilir.

Asit banyosu bileşimi: %20 HNO₃ + %2 HF

İnce parçalar ise sadece elektrolitik yada tuz banyolarında temizlenir. Hem yüzeydeki O₂ tabakasının hem de altındaki O₂'ce zenginleşmiş difüzyon bölgesinin temizlenmesi gerekmektedir. Aksi takdirde malzemenin şekillendirilmesi ve ömrü olumsuz etkilenir.

4.1.3.2 Ti-Ti Alaşımlarının İşlenmesi

Aşağıdaki karakteristik özellikler hesaba katılarak, önlemler sağlanırsa Ti alaşımlarının işlenmesinde güçlüklerle karşılaşmaz.

- Düşük ısı iletkenlik nedeniyle takımın kesme yüzeyinde yüksek ısı gerilmeler oluşabilir.
- Düşük young modülü, takımdan malzemenin akmasına neden olabilir.
- Takıma yapışmaya eğilimlidir.

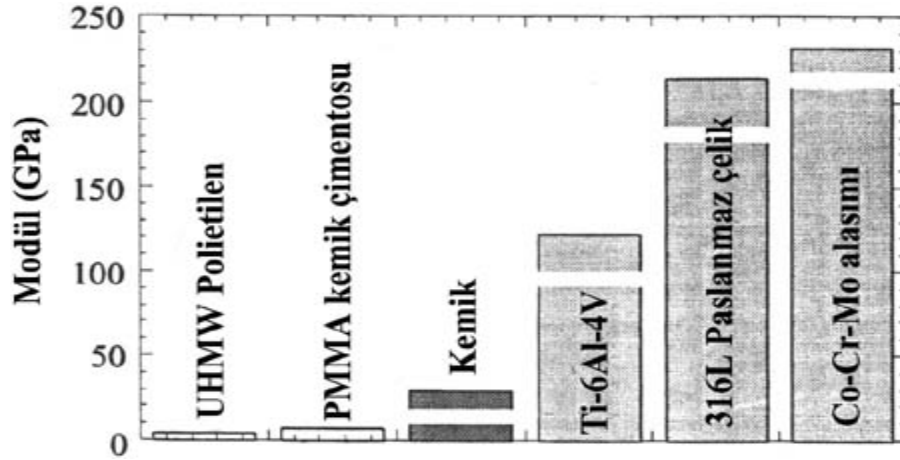
Bu nedenlerle Ti alaşımları düşük kesme hızları ve yeterli miktarlarda soğutucu kullanılarak işlenmelidir. Kesici takımlar keskin ve mümkün olduğu kadar sert olmalıdır. Ti toz ve talaşı kolay ateş alabildiği için gerekli güvenlik önlemleri alınmalıdır (Black, Hastings, 2001).

Çizelge 4.6 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan Ti alaşımlarının mekanik özellikleri(Black, Hastings, 2001).

Alaşım	Çekme Dayanımı *(0.2 %) (MPa)	Maksimum Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Oranı/Çekme Dayanımı	Uzama (%)
Ti15Mo5Zr3Al	870-1173	882-1177	1.0	15-20
Ti12Mo5Zr5Sn	1002	1010	0.99	17.8
Ti30Nb	500	700	0.71	20
Ti30Ta	590	740	0.80	28
Ti6Al4V	870	950	0.92	8
Ti6Al7Nb	811	869	0.93	7

4.1.3.3 Biyomedikal Uygulamalar İçin Ti Alaşımlarının Gelişimi

Biyoyumlu Ti ve Ti esaslı alaşımları Çizelge 4.7’de gösterilmektedir. Saf Ti ve Ti-6Al-4V’i içine alan $\alpha+\beta$ fazlı Ti alaşımları ilk önce yapı malzemesi olarak geliştirilip, sonradan biomalzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır. Böylece β fazını stabilize edici V elementinin toksit oluşturduğu görülmüştür. Bu nedenle Ti-6Al-4V içindeki V yerine Fe ya da Nb gibi başka β fazı stabilize edici elementler kullanılmıştır. Fe ve Nb’un, V’a göre insan vücudu için daha güvenli olduğu sonucuna varılmıştır. Böylece Ti-5Al-2.5Fe ve Ti-6Al-7Nb gibi yeni $\alpha+\beta$ alaşımları yapılandırılmıştır. Aynı şekilde Ti-6Al-6Nb-1Ta ve Ti-6Al-2Nb-1Ta gibi değişik biomedikal Ti alaşımları geliştirilmiştir. Bunun ardından V ya da Al içermeyen Ti-15Zr, Ti-15Sn gibi alaşımlarda kullanıma sunulmuştur. Biomalzemelerin elastiklik modülü doğal kemiğe göre daha yüksek değerlerde olduğu için kemiklerde gerilme birikmelerine neden olur. Ti-6Al-4V alaşımının elastiklik modülü Co alaşımları ve paslanmaz çeliklere göre daha düşüktür (Şekil 4.3) Yinede Ti-6Al-4V’un elastiklik modülü doğal kemiğe göre daha yüksektir. β fazlı alaşımların elastiklik modülü $\alpha+\beta$ fazlılara göre daha düşüktür. Bu nedenle Ti-13Nb-13Zr ve Ti-15Mo gibi β fazlı Ti alaşımları geliştirilmiştir.



Şekil 4.3 Çeşitli biyomalzemelerin elastiklik modülü (Niomi v.d., 2001).

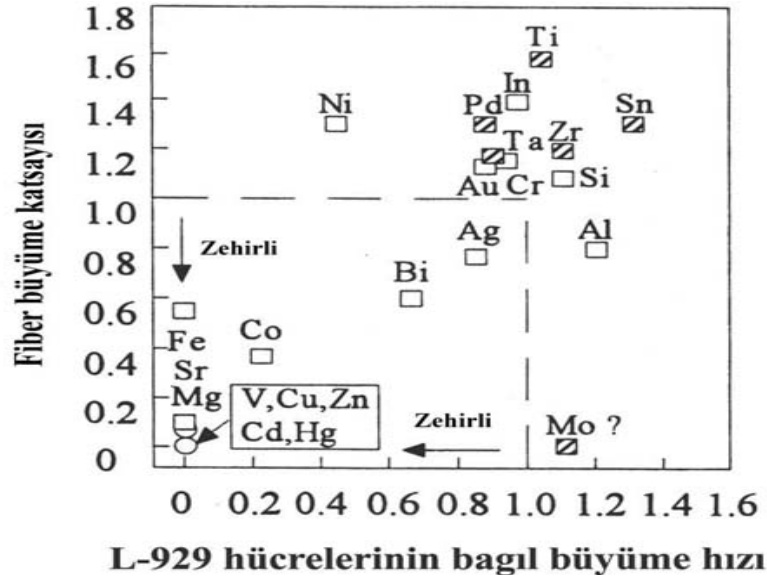
Çizelge 4.7 Biyomedikal uygulamalar için Ti alaşımları (Black, Hastings, 2001).

1. Saf Ti (ASTM F67-89) Derece 1,2,3 ve 4	10. Ti-12Mo-6Zr-2Fe β tipi (A.B.D) düşük modüllü
2. Ti-6Al-4V (ASTM F136-84, F620-87): $\alpha+\beta$ tipi	11. Ti-15Mo β tipi (A.B.D) düşük modüllü
3. Ti-6Al-4V (ASTM F1108-88): $\alpha+\beta$ tipi	12. Ti-16Nb-10Hf β tipi (A.B.D) düşük modüllü
4. Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295-92, ISO 5832-11): $\alpha+\beta$ tipi (İsviçre)	13. Ti-15Mo-5Zr-3Al β tipi (Japonya) düşük modüllü
5. Ti-5Al-2.5Fe (ISO5832-10): $\alpha+\beta$ tipi (Almanya)	14. Ti-15Mo-3Nb β tipi (A.B.D) düşük modüllü
6. Ti-5Al-3Mo-4Zr: $\alpha+\beta$ tipi (Japonya)	15. Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr β tipi (A.B.D) düşük modüllü
7. Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd: $\alpha+\beta$ tipi (Japonya)	16. Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr β tipi (Japonya) düşük modüllü
8. Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd: $\alpha+\beta$ tipi (Japonya)	17. Ti-40Ta, Ti-50Ta: β tipi (A.B.D) yüksek korozyon dayanımı
9. Ti-13Nb-13Zr (ASTM F1713-96): β tipine yakın (A.B.D) düşük modüllü	

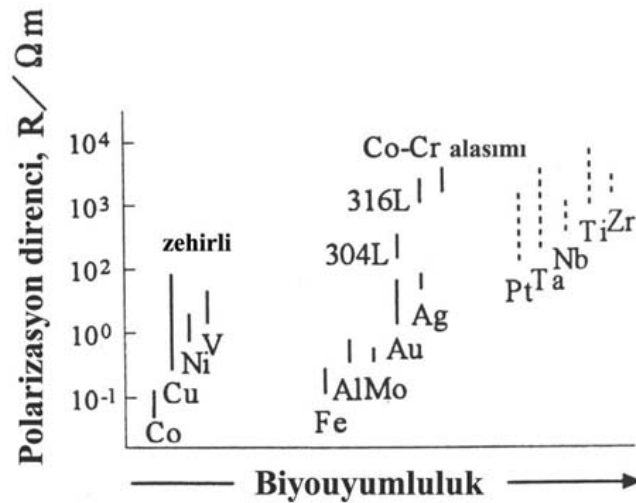
Son zamalarda geliştirilen Ti alaşımları büyük oranla Nb ve Ta içermektedir. Bu elementlerin yüksek ergime sıcaklıkları döküm esnasında oluşabilecek segragasyonları engellemektedir.

4.1.3.4 Biyouyumlu Ti Alaşımlarındaki Alaşım Elementleri

Tıbbi uygulamalarda kullanılan Ti alaşımları için genellikle alaşım elementi olarak toksit oluşturmayacak elementler seçilmelidir. Bu amaçla Şekil 4.4'te saf metallerin toksit oluşturma özellikleri görülmektedir. Şekil 4.5'te ise biomalzemelerin biouyumlulukları ve korozyon dayanımları görülmektedir (Niomi v.d., 2001).

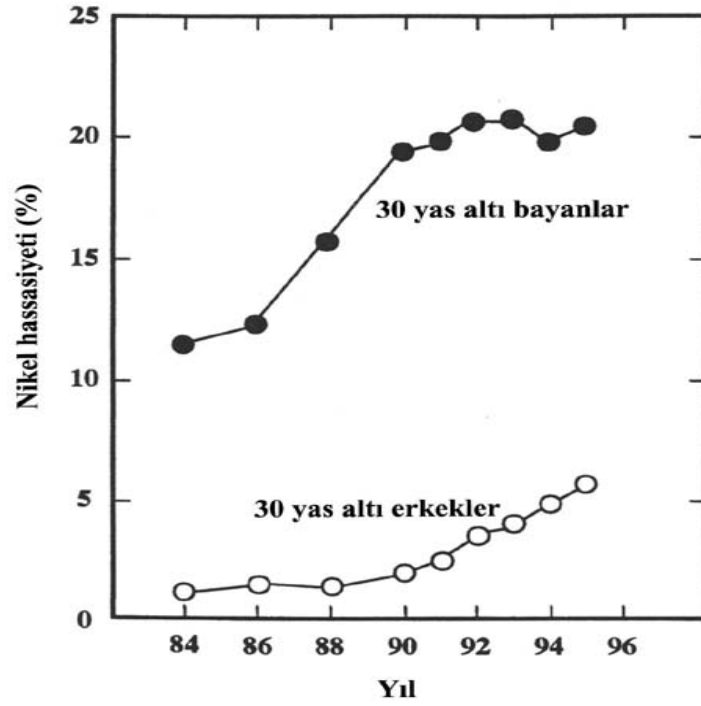


Şekil 4.4 Saf metallerin toksit oluşturma etkileri (Niomi v.d., 2001).

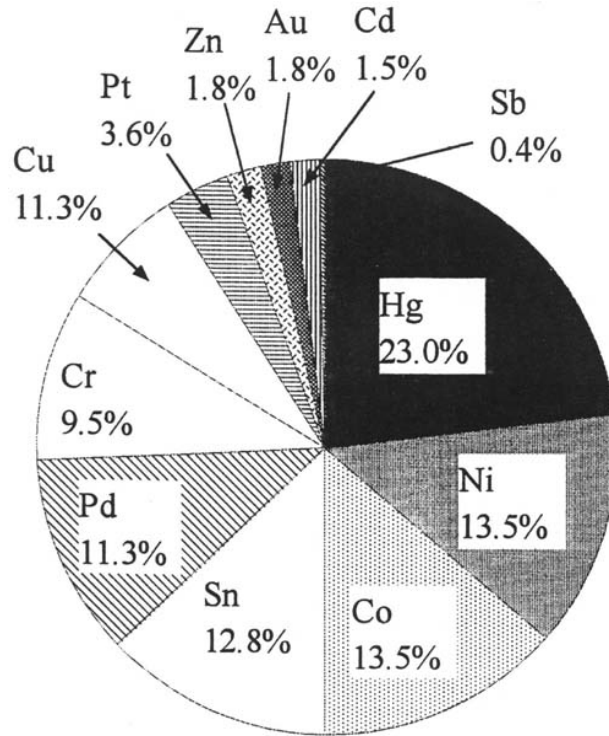


Şekil 4.5 Saf metallerin, Co-Cr alaşımının ve paslanmaz çeliklerin biyoyumuluğu ve polarizasyon direnci arasındaki ilişki (Niomi v.d., 2001).

Diğer taraftan günümüzde metal alerjisi önemli bir problemi oluşturmaktadır. Örneğin Avrupa'da genç kadınların %20'si erkeklerin ise %4'ü Ni elementine karşı alerji göstermektedirler. Bu durumun artışı Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Metal alerjisi metalik iyonların herhangi bir vücut akışkanı ile temas edip serbest hale gelmesiyle oluşur. Dış hekimliğinde Co-Cr ve Ni içeren alaşımlarda Ni'in metal alerjisi oluşturduğunun saptanmasıyla Ni kullanımı en aza indirilmiştir. Metallerin alerji oluşturma yüzdeleri Şekil 4.7'de gösterilmektedir. Metal alerjisine neden olabilecek metalleri bilinçli kullanmak çok önemlidir. Sonuç olarak Nb, Ta ve Zr biyoyumlu Ti alaşımları için en güvenli alaşım elementleridir (Niomi v.d., 2001).



Şekil 4.6 Nikel hassasiyetinin nüfusa göre dağılımı (Niomi v.d., 2001).



Şekil 4.7 Değişik metallerdeki metal alerjisi yüzdeleri (Niomi v.d., 2001).

Ti-Ni hafızalı alaşımlarda implant olarak uygulanmaktadır ama bu alaşımlar yüksek miktarda Ni içerdiği için kullanımı sakıncalıdır. İmplant gelişimi için toksit oluşturmayacak alaşım elementleriyle oluşturulmuş Ti hafızalı alaşımları kullanılabilir.

4.1.3.5. Dişçilik Uygulamalarındaki Ti Alaşımları

Dişçilikte kullanılan Ti alaşımlarında mutlaka iyi bir biouyumluluk özelliği taşınmalıdır. Dişçilik alanında kullanılan Ti alaşımları ve mekanik özellikleri Çizelge 4.8’de görülmektedir. Saf Ti ve Ti-6Al-4V cerrahi alanda olduğu gibi diş alanında da en çok kullanılan Ti alaşımlarıdır. Ti-40Zr, Ti-5Al-13Ta ve Ti-43.1Zr-10.2Al-3.6V bu alanda kullanılan alaşımlardır (Niomi v.d., 2001).

Çizelge 4.8 Dişçilik alanında kullanılan Ti alaşımları ve mekanik özellikleri
(Black, Hastings, 2001).

Alaşım	Üretim Prosesi	Çekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Vickers Sertliği (HV)
Ti-20Cr-0.2Si	Döküm	874	669	6	318
Ti-20Pd-5Cr	Döküm	880	659	5	261
Ti-13Cu-4.5Ni	Döküm	703	-	2.1	-
Ti-6Al-4V	Döküm	976	847	5.1	-
Ti-6Al-4V	Süper plastik şekillendirme	954	729	10	346
Ti-6Al-7Nb	Döküm	933	817	7.1	-
Ti-Ni	Döküm	470	-	8	190

4.2 Seramik Malzemeler

Seramik malzemeler insan vücudunda çeşitli şekillerde değişik bölgelerde uygulanabilmektedir. Özellikle diş protez uygulamalarında ve ortopedik protezlerde kullanılmaktadır.

4.2.1 Hidroksiapatit

Hidroksiapatit ($\text{HA:Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) insan doku implantasyonları için önem taşıyan bir malzemedir. HA insan iskelet sistemindeki apatite benzer bir kimyasal bileşime ve kristal yapıya sahiptir. Bu nedenle kemik yerine kullanımda veya yeniden yapılandırma için uygun bir malzemedir. HA sert vücut dokuları, cilt ve kas dokularıyla mükemmel bir biyouyumluluk gösterir. Ayrıca toksit oluşturmaz ve kemiğe direkt olarak bağlanabilir. Bu nedenle HA sert doku implantları için en uygun seramik malzeme olarak görülmektedir. Ancak bu biyoseramiğin eğme dayanımı ve kırılma tokluğu insan kemiğinden daha düşük olmasından dolayı sadece ağır yük dayanımının önemli olmadığı uygulamalarda HA kullanılabilir. Toz metalurjisi çeşitli yöntemlerle HA'nın bu dezavantajını azaltmıştır (Chenglin v.d., 1999), (Gu v.d., 2001).

5. BİYOMALZEMELERİN TOZ METALURJİSİ YÖNTEMLERİ İLE ŞEKİLLENDİRİLMESİ

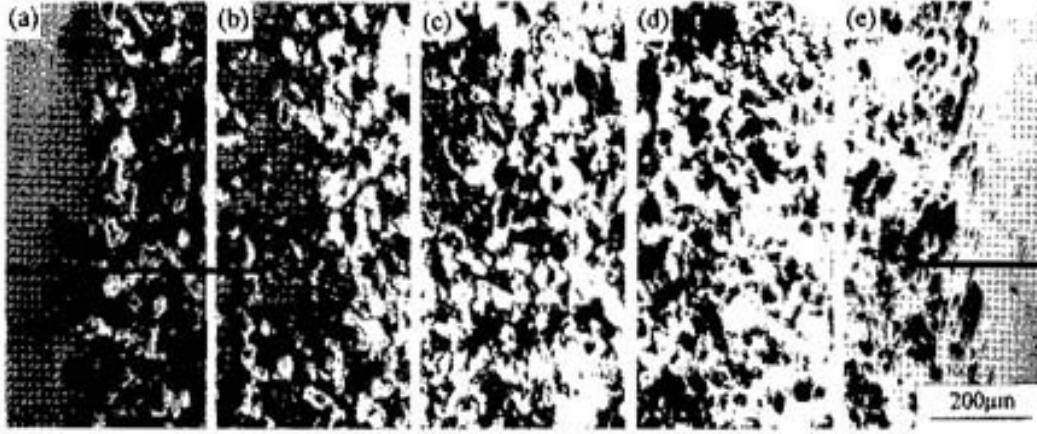
5.1 Toz Metalurjisi Yöntemiyle Kompozit Üretimi

HA ve Ti kompoziti yapılan mikroyapısal ve mekanik deneyler ışığında en uygun şekilde toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiştir. Sinterlenmiş HA-Ti kompoziti içerisindeki bileşenler kimyasal kompozisyon değişimlerine göre sınıflandırılarak makroskobik arayüzeyler ortadan kaldırılmıştır.

HA sert doku implantları için en uygun seramik malzeme olarak görülmektedir. Ne yazık ki düşük mekaniksel özellikleri nedeniyle ağır yük dayanımları gerektiren uygulamalarda HA kullanılamaz. Aynı zamanda Ti'un yüzey biyoaktivitesini arttırmak üzere HA kaplandığında; zayıf seramik-metal arayüzey bağlantısı yüzünden kaplama genelde pul pul dökülür. Buda implantasyonun başarısızlığına neden olabilir. Bu sorunlar toz metalurjisi yöntemiyle kompozit üretimi sayesinde giderilebilir. Kompozit içerisindeki bileşenlerin aşamalı yayılması ile tıpkı iki malzemenin alaşımlanması gibi makroskobik arayüzeyler ortadan kaldırılabilir. Kompozit implantlar ortopedi ve diş hekimliği gibi değişik alanlardaki uygulamalarda kullanılmaktadır (Chenglin v.d., 1999).

Saf HA'in dayanım ve kırılma tokluğu değeri insan kemiğine göre oldukça düşüktür. Ama toz metalurjisi prosesiyle HA-Ti kompozit malzemeleri üretilerek eğme dayanımı ve kırılma tokluğu gibi mekanik özellikler önemli ölçüde yükseltilebilir. HA ve Ti tozları bilyalı öğütücülerde 12 saat karıştırılarak homojen bir karışım sağlanır. Bu karışım tozları tabaka tabaka bir çelik kalıba aktarılır, burada 200 Mpa'lık bir basma uygulanır. Sıkıştırılmış tozlar 1100°C'de 30-90 dak. aralığında nitrojen atmosferinde 10°C dak⁻¹ ısıtma oranı ve 6°C dak⁻¹ soğuma hızıyla 20 MPa'lık basınçla sıcak preslenirler (Chenglin v.d., 1999).

5.1.1 HA-Ti Kompozitinin Mikroyapısı



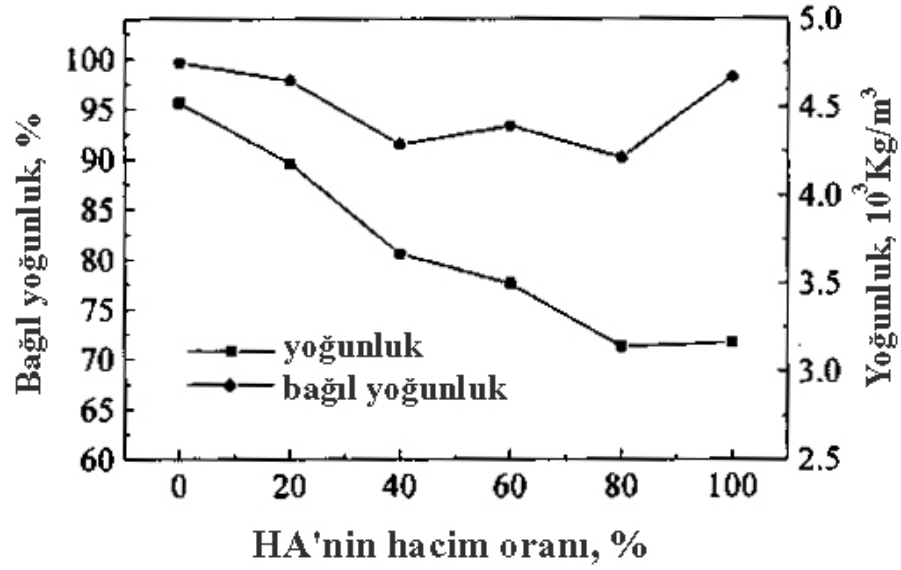
Şekil 5.1 HA-Ti kompozitinin mikroyapısı (a) HA ve %20Ti içeren HA, (b) %20Ti içeren HA ve %40 Ti içeren HA, (c) %40Ti içeren HA ve %60 Ti içeren HA, (d) %60Ti içeren HA ve %80 Ti içeren HA, (e) %80Ti içeren HA ve Ti (Chenglin v.d., 1999).

Şekil 5.1’de HA-Ti kompozitindeki tabakalar arasındaki sınır alanının mikro yapıları görülmektedir. Burada beyaz faz titanyumu, karanlık faz ise HA göstermektedir. Sinterlenmiş kompozitlerin mikro yapısı kimyasal kompozisyon farklılığı nedeniyle Ti tarafından HA tarafına doğru değişmektedir. HA-Ti arasındaki belirgin ara yüzey direkt bağlanmayla kaybolmaktadır. Kompozit tabakalarındaki bölümlerde kimyasal kompozisyon bir adım değiştiğinde bile hem HA hem de Ti bileşenleri yapıda süreklidir. Titanyum içeriği açısından zengin olan bölgede Ti matriksine yayılmış HA partikülleri vardır. Tipik Ti ağ yapısı %40 HA tabakasında görülebilir. HA bileşimi %80’e çıktığında HA matriksindeki Ti partiküllerinin yayılımı mikro yapıyı tersine değiştirir. HA ve Ti olan iki bileşenin sürekli matris fazından yayılma fazına morfolojik geçişinin çekildiği gözlemlenir. (Chenglin v.d., 1999).

5.1.2 Yoğunluk ve Mekanik Özellikler

Sinterlenmiş HA-Ti kompozitinde younluk ve mekanik özellikler kimyasal bileşim değişikliğine uygun olarak dağılım gösterirler. Şekil 5.2 sinterlenmiş numunelerde HA bileşimin artmasıyla yoğunluğun düşüşünü göstermektedir. Bağlı yoğunluk maksimum değerine iki saf bileşen tabakalarında ulaşır (Chenglin v.d., 1999).

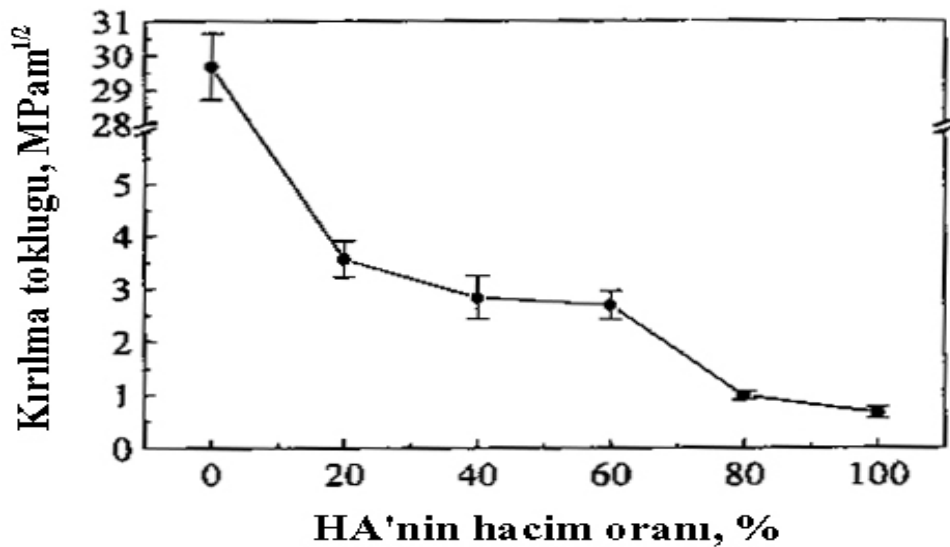
Ti’un vikers sertliği (3,09 GPa), HA seramiğinkine (4,72 GPa) göre daha düşüktür. Karışım kanununa göre HA içeriği arttıkça vikers sertliğinde artması gerekmektedir. Ama sertlik düşük bağlı yoğunluk nedeniyle %40-%80 oranında HA içerenlerde görülür şekilde düşer.



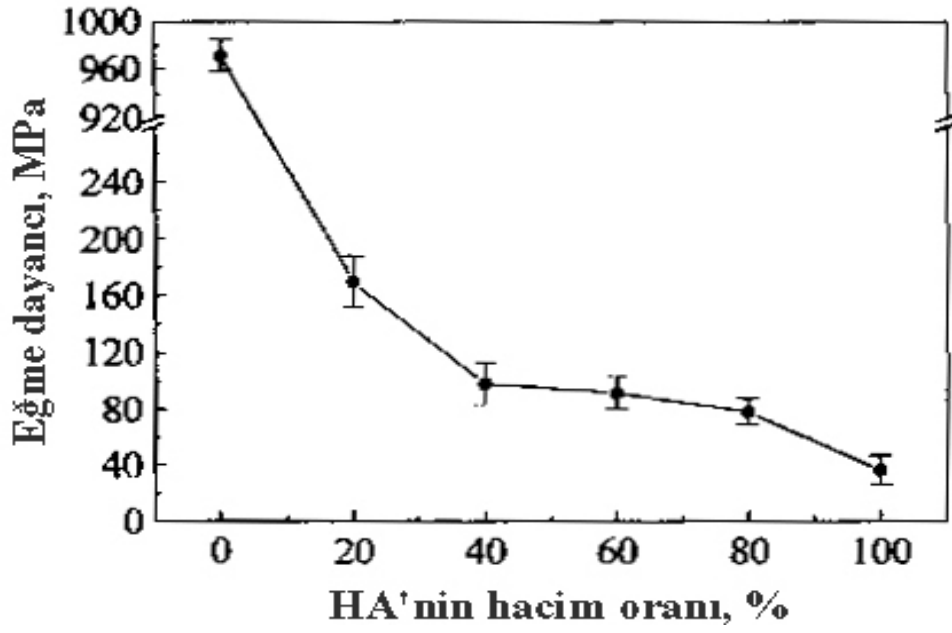
Şekil 5.2 Bağıl yoğunluk, yoğunluk ve HA'nin hacim oranı arasındaki ilişki (Chenglin v.d., 1999).

Young modülünün değişimide bağıl yoğunlukla ilişkilidir. İlginçtir ki, saf HA young modülü (110,89 GPa) ve saf Ti'un (107,95 GPa) young modülleri birbirine çok yakındır. Bu HA ve Ti arasındaki elastik uygunsuzlukları azaltır ve Ha-Ti kompozitinin yapımı sırasında oluşabilecek çatlakları azaltmaktadır.

Şekil 5.3 ve 5.4'de eğme dayanımı ve kırılma tokluğunun Ti içeriğindeki artışla çarpıcı şekilde arttığı görülmektedir. Saf HA, insan kemiği ve Ti esaslı HA kompozitinin eğme dayanımı ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 5.1'de verilmektedir (Chenglin v.d., 1999).



Şekil 5.3 Kırılma tokluğu ve HA'nin hacim oranı arasındaki ilişki (Chenglin v.d., 1999).



Şekil 5.4 Eğme dayanımı ve HA'nin hacim oranı arasındaki ilişki (Chenglin v.d., 1999).

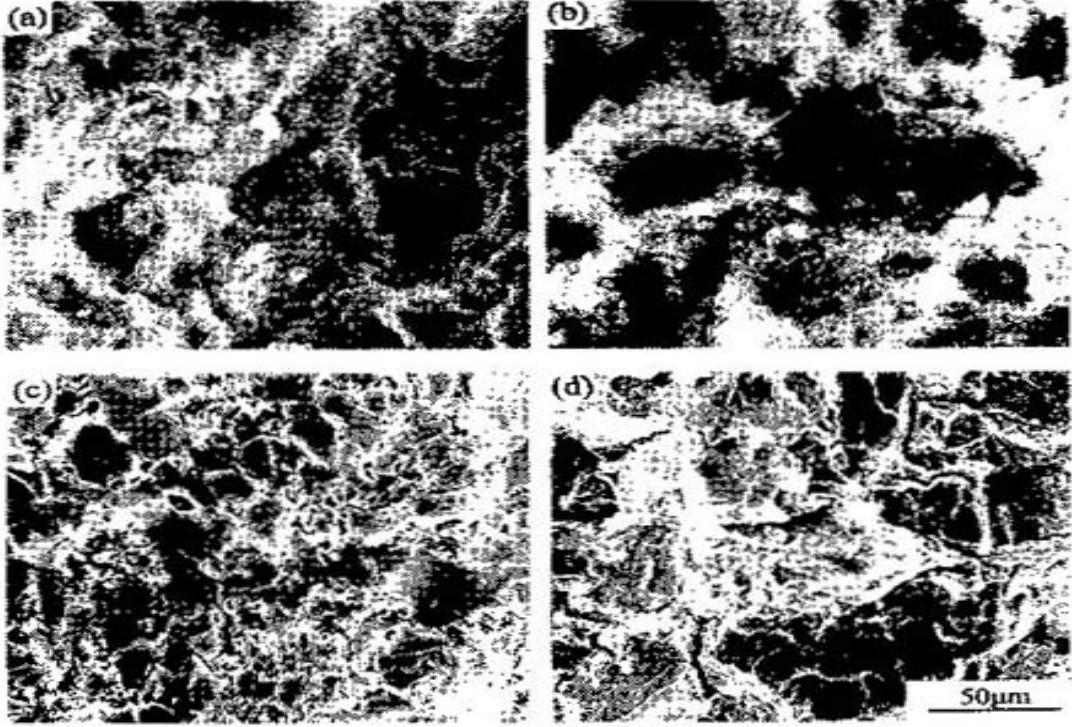
Çizelge 5.1 HA, insan kemiği ve Ti esaslı HA kompozitinin mekanik özellikleri (Chenglin v.d., 1999).

	Eğme Dayanımı MPa	Kırılma Tokluğu MPa m ^{1/2}
Saf HA	36,89	0,663
İnsan Kemiği	121-149	2-12
Ti Esaslı HA Kompoziti	971,96	29,261

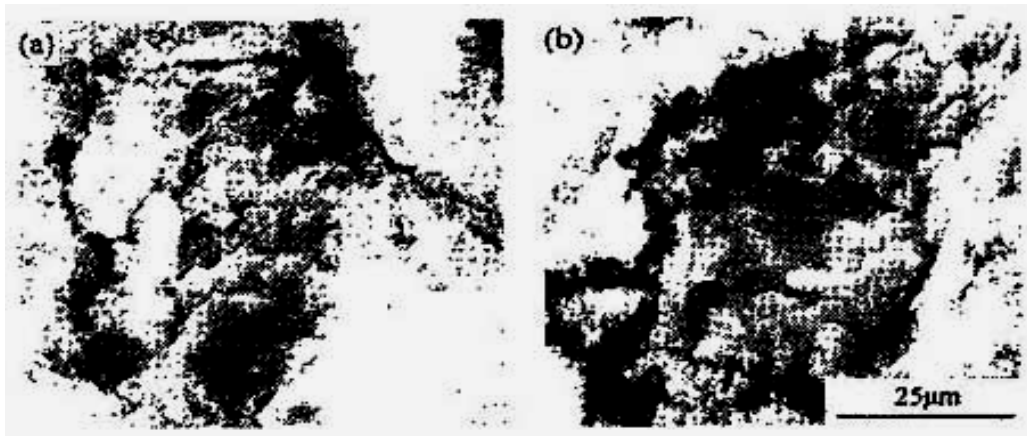
Yetersiz mekanik özellikleri nedeniyle HA seramiğinin ağır yük dayanımı gerektiren medikal uygulamalarda kullanımı olanaksızdır. Ti esaslı HA'li kompozitlerde eğme dayanımı ve kırılma tokluğu açıkça artmaktadır (Chenglin v.d., 1999).

5.1.3 Kırılma Davranışı

Şekil 5.5’de gösterildiği gibi kırılma davranışı Ti içeriğinin artışıyla değişmektedir. %20 Ti bölgesinde makroskobik plastik deformasyon olmadan HA matrisinde taneler arası kırılma gerçekleşir.



Şekil 5.5 Farklı bileşimdeki HA-Ti kompozitinin kırılma yüzeyi karakteristiklerinin SEM’de görünüşü (a)%20; (b)%40; (c)%80; (d)%100 Ti (Chenglin v.d., 1999).



Şekil 5.6 Farklı sertleşme mekanizmalarının SEM’de görünüşü (a)%20 Ti içeren kısım; (b)%40 Ti içeren HA-Ti kompoziti (Chenglin v.d., 1999).

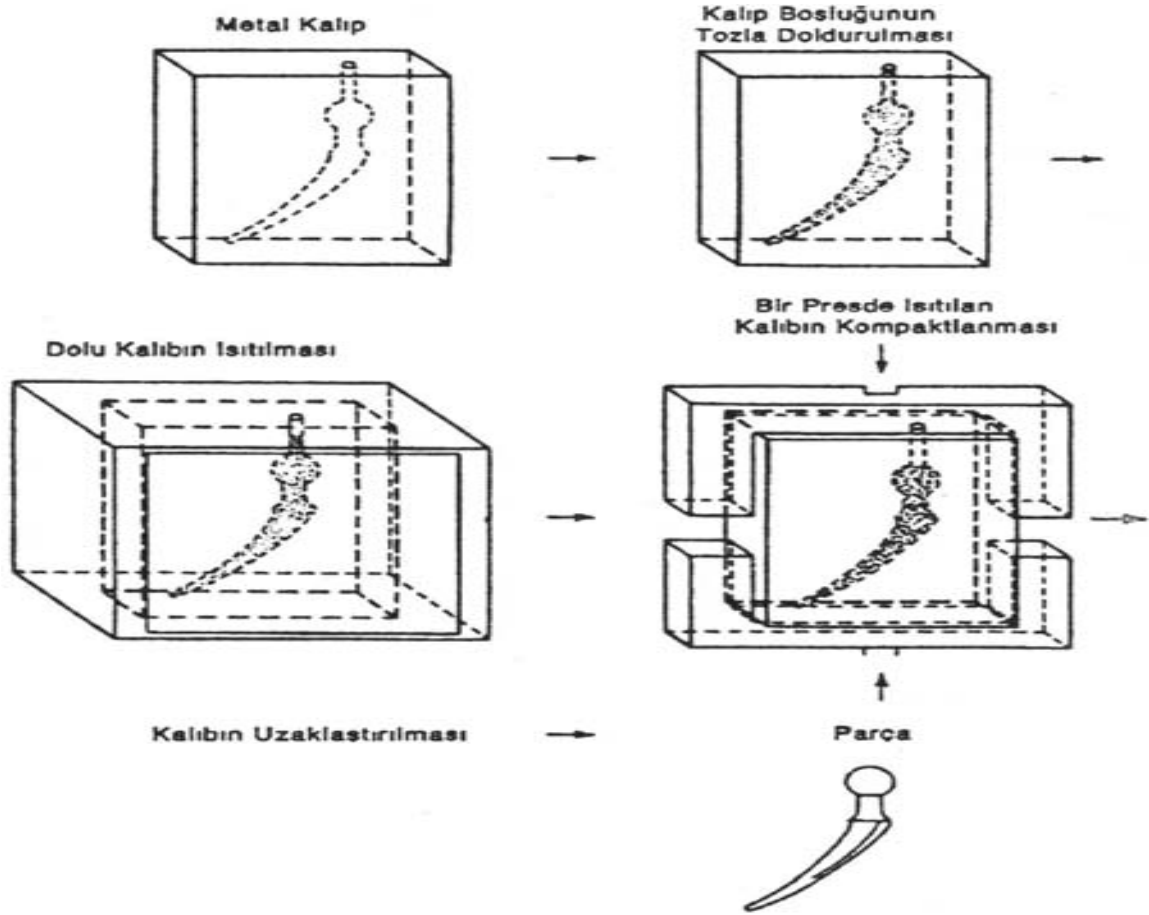
Şekil 5.6a'da görüldüğü gibi HA matrisindeki bazı kırıklar Ti partiküllerinin çekilmesi nedeniyle geride büyük gözenekler bırakır. Şekil 5.6b'de Ti partiküllerindeki kırılma yüzeyinde bazı yırtık kenarların ve ara yüzey boyunca çatlakların olduğu görülmektedir. Ti içeriği açısından zengin olan bölgede malzemenin kırılma davranışı Ti matrisi tarafından kontrol edilmektedir. Ti partikülleri yüksek sıcaklıktaki sinterleme esnasında yeterli derecede büyür ve kırılma oluşur. %80 HA'li bölgede Ti partikülleri arasında bazı gözenekler vardır. Bu nedenle eğme dayanımı ve kırılma tokluğu saf Ti'dan daha düşüktür (Chenglin v.d., 1999).

Sonuç olarak;

- HA-Ti kompoziti toz metalurjisi yöntemiyle başarılı bir şekilde geliştirilmiştir. Mikro yapısı ve mekanik özellikleri kimyasal bileşimin farklılığına göre değişmektedir.
- Sinterleme sıcaklığında (1100°C) Ti varlığı HA'in bozunumunu arttırır. Bozunmuş fazlar α -Ca₃(PO₄)₂ ve Ca₄P₂O₉'dur. Ama HA ve Ti arasında yeni bileşikler oluşmamaktadır.
- Vickers sertliği ve Young modülü bağlı yoğunluğa bağlı olarak değişir. Eğme dayanımı ve kırılma tokluğu Ti oranı arttıkça gözle görülür biçimde artar. Çatlak yayılımı sertleşme mekanizmasını başlatır. %40 Ti içeren kısımda çatlak yayılımı ve Ti partiküllerinin birleşmesiyle tokluk artar (Chenglin v.d., 1999).

5.2 Hızlı Çok Yönlü Sıkıştırma

Günümüze kadar toz metalurjisi ile üretilmiş tüm kalça kemiği implantları sıcak izostatik presleme ile üretilmiştir. İmplant üretiminde kullanılan sıcak izostatik presleme inert gaz atomizasyonu ile elde edilmiş ve inert gaz atmosferinde biriktirilmiş tozlar, ön şekillendirilmiş boşluk içeren kalın metal kalıplara (demir ve demir dışı esaslı) doldurulur. Kalıplar kapatılır, ısıtılır ve geleneksel bir preste preslenir. Şekil 5.7'de sıcak izostatik preslemenin akım şeması verilmektedir (Metals Handbook 9th Edition, Vol. 7).



Şekil 5.7 Hızlı Çok Yönlü Sıkıştırma Akım Şeması (Metals Handbook 9th, Vol. 7)

5.3 Biyouyumlu Gozenekli Ti ve Mg Üretimi

Metal köpükleri, aşırı düşük yoğunlukları ve mükemmel mekaniksel, ısısal, elektriksel ve akustik özelliklerinin eşsiz birleşimiyle yeni bir malzeme sınıfı oluşturmaktadır.

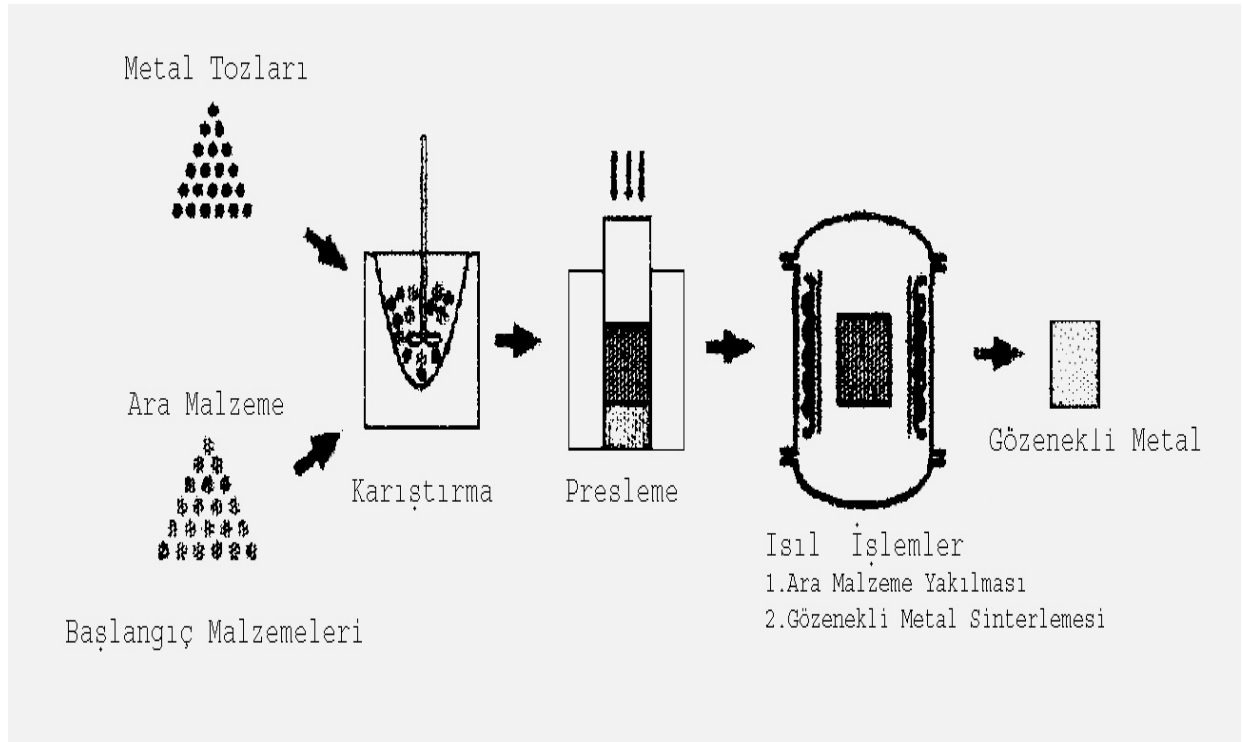
Açık hücre yapılarının yeni kemik dokusunun gelişmesine ve vücut akışkanlarının geçişine olanak verdiklerinden ötürü bio uyumlu implant uygulamalarında kullanılabilirler. Hücreli malzemelerin young modülü ve gerinimi porozite ayarıyla doğal kemiğin young modülü ve gerinim değerine eşit olarak uyum sağlanabilir. Arştırmalar göstermiştir ki, kemik biyo malzemelerin bağlanma-diferansiyel ve kemik dokusu gelişimi için en uygun gözenek boyutu yaklaşık olarak 300-400µm yada 200-500µm arasında olmalıdır (Wen v.d., 2001).

İdeal kemik malzemelerinin mümkün olduğu kadar hızlı şekilde kemikle tamamlanabilmesi için kemik dokusu üretebilir, biyolojik ortamda ayrışabilir ve biyolojik ortamda emilebilir özellikte olmalıdır. Böylece yerine geçtiği kemiğin görevini yapabilir ve kullanım sırasında gereken yükleri taşıyabilir. Hızlı yeni kemik oluşumunu güçlendirmek için kemik dokusu üretebilir karakteristikleri gösteren ama diğer biyolojik karakterleri de taşıyan malzemeler

gereklidir. Bunlar genellikle poliglikol ve bunların kopilimerleri gibi polyester esaslı gözenekli malzemelerdir. Bu malzemeler düşük gerinim ve düşük modül özelliklerine sahip olduklarından ötürü yüklemeler karşısında gerekli dayanımı gösteremezler. Bu nedenle yüksek dayanımlı ve young modüllü yeni kemik biyo malzemelerinin geliştirilmesi gerekmektedir (Wen v.d., 2001).

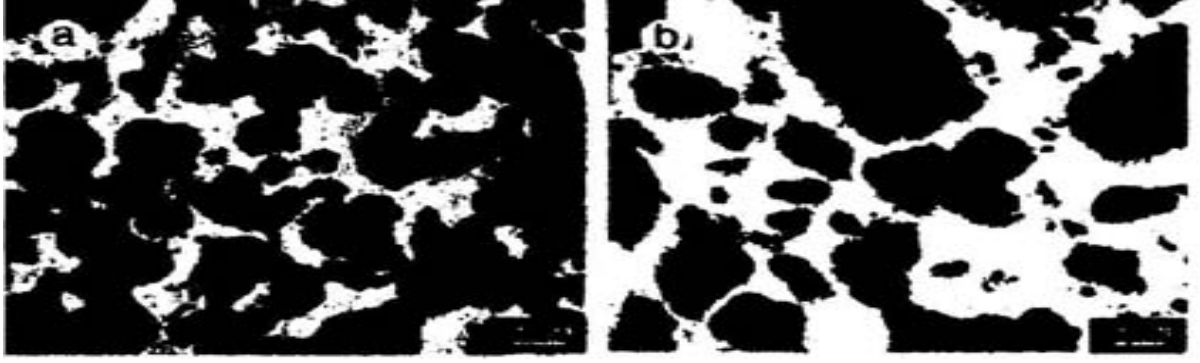
Günümüzde Ti ve alaşımları mükemmel biyouyumlulukları, iyi korozyon dayanımları ve mekanik özellikleriyle önemli bir biyomalzemedir. Mg'da biyolojik ortamda ayrışabilir ve emilebilir bir malzeme olduğundan ötürü gelecek vaat eden bir malzemedir. Ti ve Mg gözenekli köpükleri toz metalurjisi ile kemik implantı olarak kullanılmak için üretilebilir.

Başlangıç malzemeleri; ticari Ti tozlatı ve Mg tozlarıdır. Amonyum hidrojen karbonat ve karboamid partikülleri ara malzeme olarak kullanılmıştır. Ara malzeme seçiminde deneysel araştırmalar ışığında kimyasal özelliklerine göre, ana metallerle reaksiyondan kaçınmak için düşük sıcaklıkta tamamen ayrışan malzemeler seçilmiştir. Şekil 5.8 toz metalurjisi prosesini göstermektedir (Wen v.d., 2001).



Şekil 5.8 Gözenekli Metal Üretimi Prosesinin Adımları (Wen v.d., 2001).

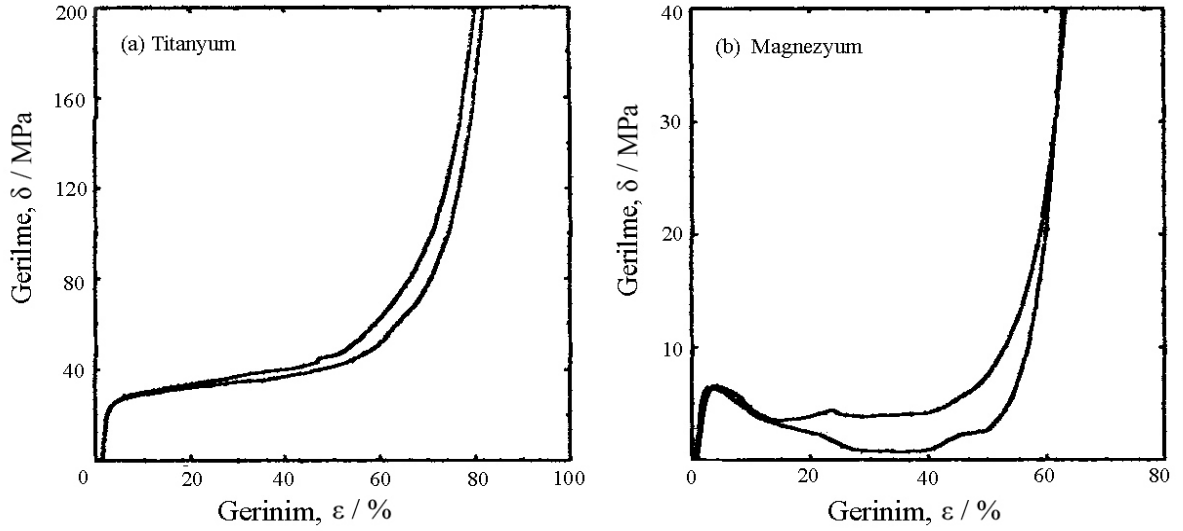
Ticari Ti tozları, amonyum hidrojen karbonat ve karboamid partikülleri homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılır. Karışım tozları 10 MPa'lık yükte preslenir. Daha sonra ara malzemeleri yakmak için 200°C'de 5 saat beklenir ve 1200°C'de 2 saat sinterleme yapılarak gözenekli metal üretilir. Aynı yöntem Mg için ise 200°C'de 5 saat beklenerek ve 500°C'de 2 saat sinterlenme yapılarak gözenekli metal elde edilir.



Şekil 5.9 Toz Metalurjisi ile Üretilen Gözenekli Metallerin Mikroyapıları (a) Ti, (b) Mg (Wen v.d., 2001).

Ti ve Mg gözenekli metallerinin mikroyapıları Şekil 5.9'da gösterilmiştir. Üretilen Ti gözenekli metalinin porozitesi %78, Mg'da ise %50'dir. Bu gözenek değerleri yeni kemik dokularının gelişimine ve vücut akışkanlarının geçişine imkan vermektedir. SEM'de gözenekli metallerin iki tür gözenek içerdiği gözlemlenmiştir. Küçük izole mikro gözenekler büyük gözeneklerin içine yayılmışlardır. Mikro gözeneklerin sinter prosese etkisiyle hacimsel büzülmelerden meydana geldiği sanılmaktadır. Makro gözeneklerin biyo medikal uygulamalardaki özelliği gözenek dağılımını yeni kemik dokularının gelişmesine ve vücut akışkanlarının geçişine izin vermektedir. Gözenekli metallerdeki makro gözenekler hücre duvarları gibi pürüzlü ve bal peteği şeklindedir. Bu özellik, pürüzlü makro gözeneklerin yüzey duvarında istenen kemik dokusunun oluşumunu sağlar (Wen v.d., 2001).

Basma testi uygulanarak bu iki gözenekli metalin mekanik özellikleri incelenmiştir. İki metalde üniversal basma karakteristikleri göstermektedir. Yani deformasyon başlangıcında bir elastik deformasyon aşaması, akma aşamasında sabite yakın bir akma gerilmesiyle ve akma gerilmesinin hızlıca yükseldiği bir yoğunlaşma aşaması izlenir (Şekil 5.10). Ti gözenekli metalinin basma dayanımı 35 MPa, Mg gözenekli metalinin basma dayanımı ise 2,33 MPa'dır (Wen v.d., 2001).



Şekil 5.10 Toz Metalurjisi İle Üretilen Gözenekli Metallerin Gerilim-Gerinim Eğrileri
(a)Ti, (b) Mg (Wen v.d., 2001).

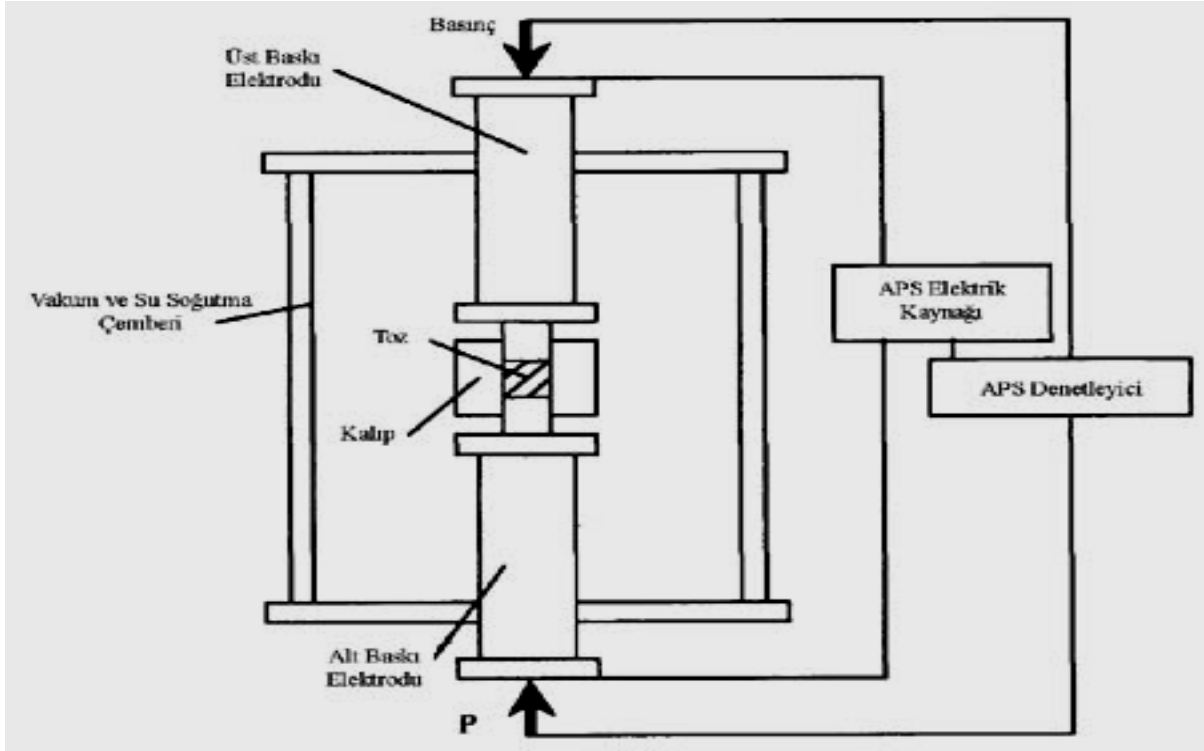
5.4 Hidroksiapatit Tozlarının Ark Plazma Sinterlemesi

Yoğun hidroksiapatit ark plazma sinterlemesi yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir. 850-1100°C arasında değişen farklı sıcaklıklarda hidroksiapatit tozlarının sinterlenme davranışları incelenmiştir. 950°C’de 5 dakikalık kısa bir sinterleme aralığıyla yüksek kaliteli ve yüksek bağıl yoğunluklu hidroksiapatit kompaktı homojen bir biçimde sinterlenmiştir. Başlangıçta sinterlenmiş hidroksiapatit kompaktının yoğunluğu, mikro sertliği ve young modülü sinter sıcaklığıyla 950-1000°C arasında maksimum bir değere ulaşarak artmış, daha sonra sıcaklık artışı devam etmesine rağmen hidroksiapatitin β -trikalsiyum fosfata bozunmasından dolayı düşmüştür. Kırılma tokluğu sonuçları yükselen sıcaklıkla yoğunluk ve tane boyutunun bileşik etkisinden ötürü önemli bir fark göstermemiştir. Mikro yapı analizlerinde yüksek sıcaklıkta kısa süre beklenildiğinden ötürü değişik sinter sıcaklıkları altında dikkate değer tane büyümesi görülmemiştir (Gu v.d., 2001).

Hidroksiapatit (HA : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) insan doku implantasyonları için önem taşıyan bir malzemedir. Hidroksiapatit insan iskelet sistemindeki apatite benzer bir kimyasal bileşime ve kristal yapıya sahiptir. Bu nedenle kemik yerine kullanımda veya yeniden yapılandırma için uygun bir malzemedir. Doğal kemiğe benzer bir kalsiyum fosfat oranına sahiptir. En başlıca mineral bileşimini içerdiğinden hidroksiapatit geçirgen ve biyoaktif özelliğinden ötürü ortopedik uygulamalarda önemli bir rol oynar (Gu v.d., 2001).

Hidroksiapatitin biyomedikal uygulamaları, sinterlenmiş hidroksiapatitin düşük dayanımı yüzünden engellenir. Sinterleme değişkenleri ele alındığında kırılma dayanımı, artan sinter yoğunluğu ile arttırılabilir. Ama sınırlı dengeli yapıda olan hidroksiapatit sinterleme esnasındaki yüksek sıcaklıklarda trikalsiyum fosfat ve tetrakalsiyum fosfata ayrılır (havada 1300°C, vakumda 1000°C). Diğer yandan hidroksiapatit tozlarını birleştirmek için gereken yüksek sıcaklıklar ve uzun sinter aralıkları, aşırı tane kabalaşmasına ve mekanik özelliklerin düşmesine neden olabilir. Bu sorunlar ark plazma sinterlemesi sonucu tozların uzun sürelerde, yüksek sıcaklıklara maruz kalmasından kaçınılarak giderilebilir. Geleneksel sinterleme ile ark plazma sinterlemesi karşılaştırıldığında, ark plazma sinterlemesi elektrik enerjisi ve yüksek sıcaklıkta verimli bir geçici ark plazmasıyla toz partikülleri arasındaki boşlukları olası sinter bağını yaparak daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede doldurmaktadır. Bu yöntem tozun uniform ısıtma ile daha düşük sıcaklıkta, daha kısa sinterleme aralığı ile (birkaç dakika) daha yüksek yoğunluklu olmasını sağlar. Ayrıca kısa sinterleme aralığı aşırı tane büyümesinin engellenmesinde avantaj taşır (Gu v.d., 2001).

Ark plazma sinterlemesi prosesinde, ortofosforik asitle kalsiyum hidroksitin reaksiyonuyla elde edilen hidroksiapatit süspansiyonu sprey kurutucusuna verilir. Burada atomizasyon ve kurutma işlemleri gerçekleşir. Kurutulan hidroksiapatit tozları toplanarak toz kristallliğini arttırmak için 900°C'de 2 saat kalsine edilirler. Kalsinasyondan sonra hidroksiapatit tozları elenerek hidroksiapatit kompaktı üretimi için kullanılırlar. Gevşek hidroksiapatit tozları grafit bir kalıpla baskı ünitesine verilir. İlk olarak düşük basınç uygulanır. Sinterleme prosesinde hidroksiapatit yoğunlaşması için 30 MPa'lık sabit bir değerde tutulmalıdır. Bir sonraki adım 30 sn'lik elektriksel deşarjın hemen ardından hızlı ısıtmadan oluşur. Sinter sıcaklığı 850-900-950-1000-1050-1100°C'ye 50°C/dak. hızla yükseltilir. Tozlar istenilen sıcaklıkta 5 dakika tutulduktan sonra uygulanan elektrik akımı durdurulur ve basınç geri çekilir. Numune oda sıcaklığına 100°C/dak. soğuma hızı ile soğutulur (Gu v.d., 2001).

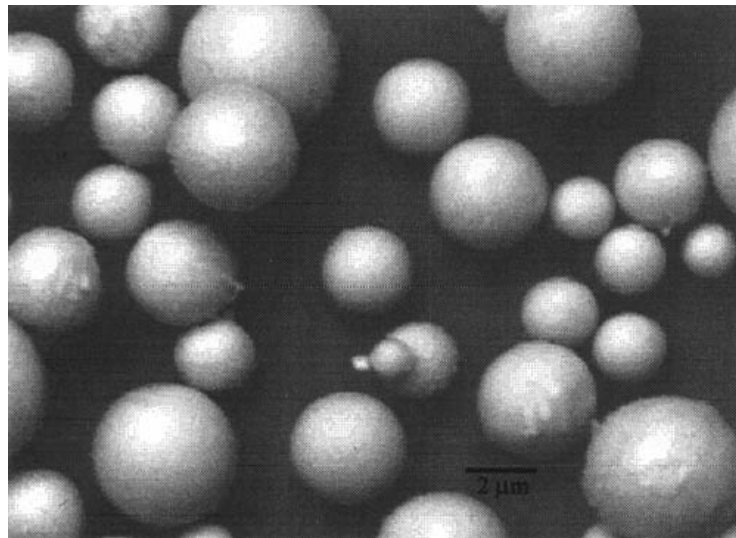


Şekil 5.11. Ark Plazma Sinterlemesi Sisteminin Şematik Gösterimi (Gu v.d., 2001).

Geleneksel sinterleme ile karşılaştırıldığında ark plazma sinterlemesi hidroksiapatit biyo seramiğinin yoğunluk, sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerini arttırmaktadır.

5.4.1 HA Tozlarının Mikroyapısı

Şekil 5.12’de sprej kurutulmuş hidroksiapatit tozlarının SEM’de görünümü verilmektedir. Hidroksiapatit tozları küresel biçimdedir ve tozların boyutları $\leq 5\mu\text{m}$ ’dir. Bu tozlar 900°C ’de iki saat gerçekleştirilen kalsinasyonla toz kristallliğini arttırırlar. Kalsinasyon sonucu tozların içindeki kalsiyum fosfat fazı giderilmiş olur.



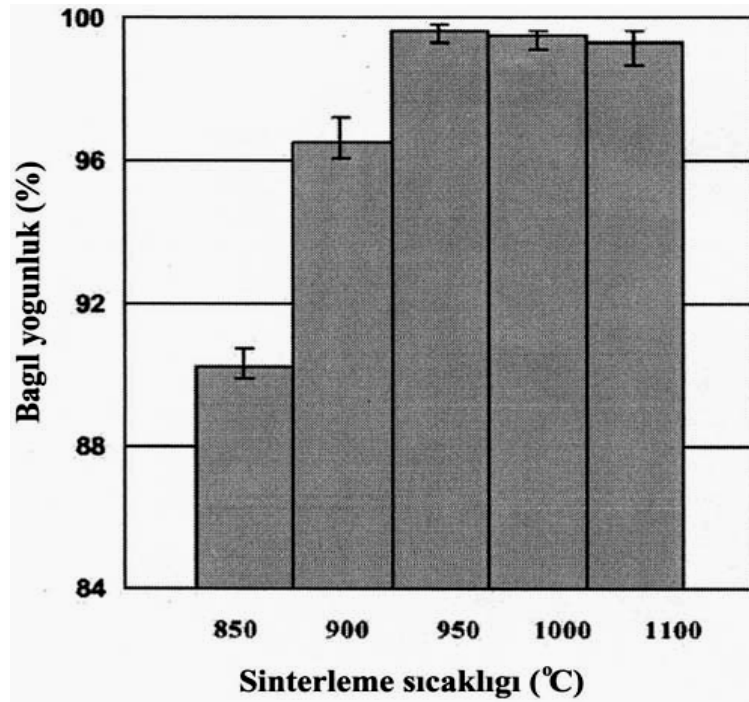
Şekil 5.12 Sprej kurutulmuş hidroksiapatit tozlarının SEM’de görünümü (Gu v.d., 2001).

5.4.2 Faz Karakterizasyonu ve Hidroksiapatitin Isısal Dengesi

900°C ve 950°C’de sinterlenmiş numunelerde faz değişimi yoktur. Ama 1000°C ve 1100°C’de sinterlemede hidroksiapatit bozunur ve %3’lük bir β -trikalsiyum fosfat gözlemlenir. Vakumda 1000°C’de sinterleme sonucundaysa az bir bozunum görülür. Hidroksiapatit sinterleme sırasında vakumda 1000°C’de bozunduğu halde dehidralizasyon vakumda 850°C’de meydana gelir. Atmosfer yerine vakum kullanılarak nem içeriği dengede tutulmuştur. 900°C ve 950°C’de hidroksiapatit dizilişi OH köklerinin azalması nedeniyle daralır.

5.4.3 Yoğunlaşma ve Mikroyapı

Sinterleme sıcaklığı hidroksiapatitin yoğunlaşmasında önemli bir etkiye sahiptir. Hidroksiapatitin bağıl yoğunluğu sinterleme sıcaklığının fonksiyonudur (Şekil 5.13).



Şekil 5.13 Bağıl yoğunlukla sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki (Gu v.d., 2001).

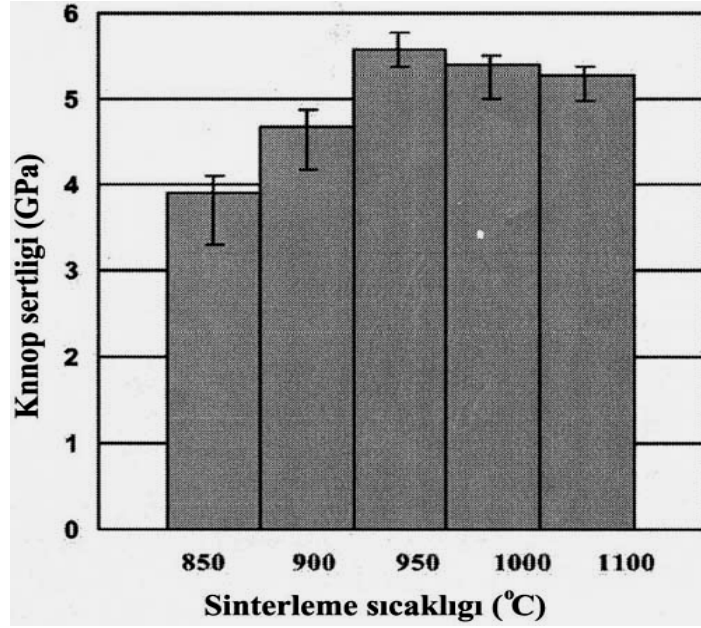
Ölçülen yoğunluk sinterleme sıcaklığının 950°C’den yükselmesiyle artar. 950°C’de 5 dakika sinterlemeden sonra ölçülen yoğunluk teorik yoğunluğa çok yakındır ve bağıl yoğunluğun %99,6’sıdır. Bu değer geleneksel sinterlemede 1300°C’de elde edilir. 1000°C üzerinde hidroksiapatitin trikalsiyum fosfata bozunumu nedeniyle yoğunluk biraz düşer. Bilindiği gibi β -trikalsiyum fosfatın yoğunluğu 3 gr/cm³’tür ve hidroksiapatitten düşüktür.

Geleneksel sinterleme ile karşılaştırıldığında hidroksiapatitin ark plasma sinterlemesi önemli ölçüde daha hızlıdır. Elektriksel deşarj-direnç ısıtması-basınç uygulamasının bileşen tekilerinden ötürü yoğunlaşma hızlanır. Elektriksel deşarjdaki enerji emisyonu, yüksek sıcaklıkta hidroksiapatit partiküllerine ulaşır. Aktive edilmiş partiküller artan bir şekilde yoğunlaşmaya zorlanırlar. Bu adım genelde direnç sinterlemesi sırasında olur. Yüksek sinter sıcaklıkları, atomik hareketin verimliliğini arttırmak için gereklidir. Difüzyon, elektriksel deşarj uygulamasıyla yüzey atomizasyonunun aktivasyonu ile çoğalır (Gu v.d., 2001).

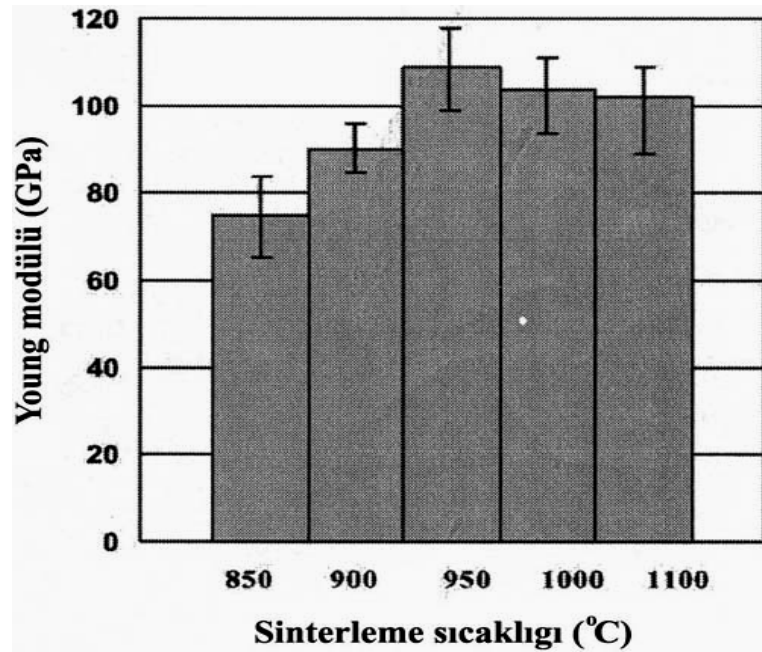
Tane boyutunda sinterleme sıcaklığı 950°C'nin altında iken küçük bir artış söz konusudur. Tane boyutundaki bu artış, sıcaklığın artması ile devam eder. Yoğunlaşma sonunda bağlı yoğunluğa ulaşılması ile maksimuma varır. Sinterlenmiş kompaktların ölçülen tane boyutları 2-6 µm arasında değişir. Sinterleme sıcaklığı ile önemli tane büyümesi gözlemlenmemiştir. Bunun nedeni tozların yüksek sıcaklığa kısa süre maruz bırakılmasıdır. Ark plasma sinterlemesi sırasında yüksek sıcaklığa maruz kalan süre çok kısa 5 dakikadır. Yüksek sıcaklıktaki bu kısa süre, ince tane boyutunu sağlamadaki ana faktördür. Sinterleme için hızlı ısıtma oranı kullanılmasında kritik yüzey difüzyonunu engeller. Aksi takdirde aşırı tane büyümesine neden olabilir.

5.4.4 Mekanik Özellikler

Knoob sertliği ve Young modülündeki sinterleme sıcaklığı ile değişim yoğunlukla- sinterleme sıcaklığı arasındaki değişime benzer. Mikro sertlik ve young modülü, sinterlenmiş kompaktaki taneler arası bağlanma ile kontrol edilir. Sinterleme sıcaklığı 950°C'ye ulaştığında hızlıca artarlar ve daha yüksek sinter sıcaklığında düşüşe geçerler. 1000°C'de mekanik özelliklerdeki azalma HA bozunumundan ötürü kaynaklanır. Çünkü bozunum sinterlenmiş kompaktaki taneler arası bağın gelişimini engeller (Şekil 5.14-Şekil 5.15).

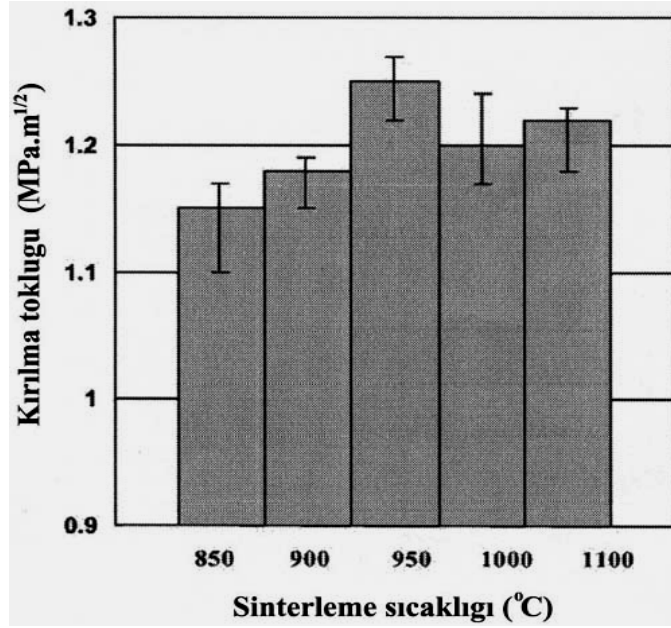


Şekil 5.14 Knoop sertliği ve sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki (Gu v.d., 2001).



Şekil 5.15 Young modülü ve sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki (Gu v.d., 2001).

Kırılma tokluğunda değişik sıcaklıklarda önemli bir değişim yoktur. 850-950°C aralığında kırılma tokluğunda küçük bir artış ve 950-1100°C aralığında kırılma tokluğunda küçük bir düşüş gözlemlenir (Şekil 5.16). Kırılma tokluğunun sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak değişimi yoğunluk ve tane boyutunun birlikteki tepkilerinden kaynaklanır (Gu v.d., 2001).



Şekil 5.16 Kırılma tokluğu ve sinterleme sıcaklığı arasındaki ilişki (Gu v.d., 2001).

Kırılma tokluğu ile mikro sertlik ve young modülü karşılaştırıldığında sinterleme sıcaklığı 850-950°C arasında kırılma tokluğunda %7'lik artış olurken, mikro sertlik ve young modülünde %40'luk artış olmuştur. Bu nedenle kırılma tokluğu artışı sınırlıdır. Bilinmektedir ki; sinterlenmiş malzemenin kırılma tokluğu porozite artışı ile düşer. 950-1100°C aralığında kırılma tokluğunda %3'lük bir düşüş vardır. Bu durum yoğunluğun düşmesi ve tane boyutunun 4,6µm'den 6,4µm'ye büyümesinden kaynaklanır. Kompaktlardaki kırılma tokluğundaki düşüşle tane boyutunun artışı taneler arası mekanizmada gözlemlenir. Çünkü kırılma dayanımı büyük ölçüde tane sınırı geçişine bağlıdır. Bu da yüksek sıcaklıkta hızlı sinterlemenin kırılma tokluğunu geliştirdiğini gösterir. Ark plasma sinterlemesinde 950°C'de kırılma tokluğu 1,25 MPa m^{1/2} iken normal sinterlemede bu değer 1 MPa m^{1/2}, dir.

Sonuç olarak;

- HA tozları ark plasma sinterlemesi ile teorik yoğunluğa (%99,6) yakın bir şekilde 950°C'de 5 dakikada sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı, hidroksiapatit kompaktında sonuç yoğunluğa ulaşmada önemli bir etkiye sahiptir. Kısa sinterleme aralığı partikül yüzeyinin temizliği nedeniyle gereklidir. Aynı zamanda verilen yüksek akım partikül yüzeyinin aktivasyonunu destekler ve yoğunlaşma için difüzyonu artırır.

- 950°C'de 5 dakikada sinterlenmiş numunede faz değişimi yoktur. Hidroksiapatit 1000°C'de bozunuma uğrar. 850-1100°C aralığında, kısa bekleme aralıkları kullanıldığı için dikkate değer tane büyümesi gözlemlenmemiştir. Ulaşılan ince tane boyutu hidroksiapatit biyo seramiğinin yüksek dayanımla sinterlendiğini gösterir.

- Mikro sertlik ve young modülü değerleri sinterleme sıcaklığının 950°C'ye yükselmesi ile artar. Yoğunlukta aynı şekilde artar. Kırılma tokluğunda farklı sıcaklıklarda önemli bir değişme gözlenmez (Gu v.d., 2001).

5.5 Ti-6Al-7Nb Alaşımının Toz Metalurjisi ile Üretimi

Ti ve Ti esaslı alaşımların metalurjisi son elli yılda gelişmiştir. Ti mükemmel mekanik özellikleri ve geniş sıcaklık aralıklarında kullanılabilirliği ile birlikte hafif bir metaldir. Büyük potansiyeline rağmen Ti'un yüksek üretim maliyeti çeşitli uygulamalarla kimya endüstrisindeki kullanımını sınırlar. Diğer metal implant malzemeleri ile karşılaştırıldığında Ti alaşımlarının yüksek biouyumluluk, korozyon dayanımı ile cerrahi ve diş implantları olarak kullanılması beklenmektedir. Ti esaslı alaşımlar arasında Saf Ti ve Ti-6Al-4V en çok kullanılan implant malzemeleridir. Ti-6Al-7Nb biomedikal kullanım için yeni geliştirilmiştir. Son yıllarda geliştirilen yeni üretim teknikleri bu alaşımı daha çok ön plana çıkarmaktadır. Ti-6Al-7Nb'un toz metalurjisi ile üretimi; düşük maliyeti ve çok yönlülüğü ile kompleks geometriye sahip parçaları üretmeye izin verir.

5.5.1 Ti Tozu Üretimi

Ti alaşımlarının hazırlık maliyeti çoğunlukla Ti tozunun maliyetine bağlıdır. Metal Ti üretimi $TiCl_4$ 'ün Mg'la reaksiyonu sonucu oluşan Ti süngerini içerir. Ti O_2 , H, C ve N'a karşı yüksek aktivite gösterir. Ti içinde bu elementlerin varlığı sertlik ve dayanımı artırır. Düşük sıcaklıklara tokluktaki büyük azalmadan ötürü, soğuk uygulamalarda az arayer atomu içeren alaşımların kullanılması tercih edilir. Ti süngerini öğütürerek düzensiz morfolojide düşük Cl ve O_2 (%2) içerikli Ti tozu üretmek mümkündür. Ama gözeneklilik derecesi ve yüksek arayer içerikleri yüksek performans uygulamalarındaki kullanımını engeller.

Yüksek kaliteli Ti tozları döner elektrod prosesi uygulanarak elde edilebilir. Bu proses büyük üretim maliyeti gerektirdiğinden sadece yüksek güvenilirlik gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır.

Hidrid-dehidrid prosesi Ti tozu üreten başka bir yoldur. Diğer proseslerle karşılaştırıldığında bu prosesin seçilmesinin ana nedeni düşük üretim maliyeti ve düşük O_2 içeriğine ulaşılabilmesidir. Proses genellikle metal tozlarının hazırlanmasında kullanılır. Bu yöntem Ti, Zr, Nb gibi metallerde tercih edilir. Çünkü bu metaller yüksek sıcaklıkta büyük miktarda H absorbe ederler. Bu metallerde oda sıcaklığındaki H çözünürlüğü kısmen düşüktür. Katılaşma

esnasında kırılğan hidridler biçimlenerek, kolaylıkla oda sıcaklığında şekillendirilebilirler. Yüksek vakum ortamında bu toz hidridin ısıtılması H'in yapıdan dışarı çıkarılmasını sağlar.

5.5.2 Proses

Toz metalurjisi ile Ti tozu üretimi iki temel basamaktan meydana gelir,

- Toz üretimi
- Sinterleme

Gevşek tozların yoğunluğunu arttırmak için dışarıdan bir basınç uygulanır. Tek eksenli presleme ya da izostatik presleme genellikle kullanılır. Basınç oda sıcaklığı ya da yüksek sıcaklıkta uygulanabilir. Isıl işlem ürünün mekanik özelliklerini istenilen hale getirmek için kullanılabilir. Dikkate alınması gereken önemli bir noktada üretim esnasında Ti partikülleri yüzeyinde son derece kararlı titanyumoksitler biçimlenir ve sonraki proses adımlarında da devam eder. Bu nedenle Ti tozu üretimi en düşük oksidasyonu sağlayacak yöntemlerle sınırlanır (Henriques, Bellinati, Silva 2001).

Ti alaşımlarının toz metalurjisi ile üretiminde kullanılan iki teknik ön alaşımlama ve elementel karışmadır. Elementel karışma tekniği yüksek üretim maliyetlerini azaltmayı amaçlamaktadır ve bazı avantajlara sahiptir. Bu avantajlar; hidrid-dehidrid prosesinden elde edilen ya da Ti süngerlerinin öğütülmesinden elde edilen düşük maliyetli tozların kullanımına izin verir ve saf Ti tozları kolaylıkla soğukta kompaktlanabilir.

Elementel karışma metodu tek eksenli soğuk presleme, soğuk izostatik presleme ve vakumda tek eksenli sıcak presleme işlem sırasıyla Ti-6Al-7Nb alaşımını hazırlar. Ti tozları hidrid-dehidrid yöntemiyle elde edilir. Hidridleme 500°C'de düşey fırında 3 saatte, 10⁻⁵Pa'lık basınç altında gerçekleştirilir. Oda sıcaklığına soğutmadan sonra kırılğan hidrit korumasız atmosferde Ni konteynırına dökülür.Nb tozuda aynı yöntemle hazırlanır ama hidritleme sıcaklığı 800°C'dir (Henriques, Bellinati, Silva 2001).

25g (0,25N) ağırlığındaki başlangıç tozları, çift konili karıştırıcılarda 15 dak. karıştırılır. Bundan sonra tozlar, 20mm çaplı silindirik kalıplarda 40Mpa'lık basınçla soğuk tek eksenli presleme ile basılır. Daha sonra numuneler esnek plastik kalıplara alınarak vakum altında kapsüllenir ve 30 sn ve 300MPa'lık'da soğuk izostatik preslenir.

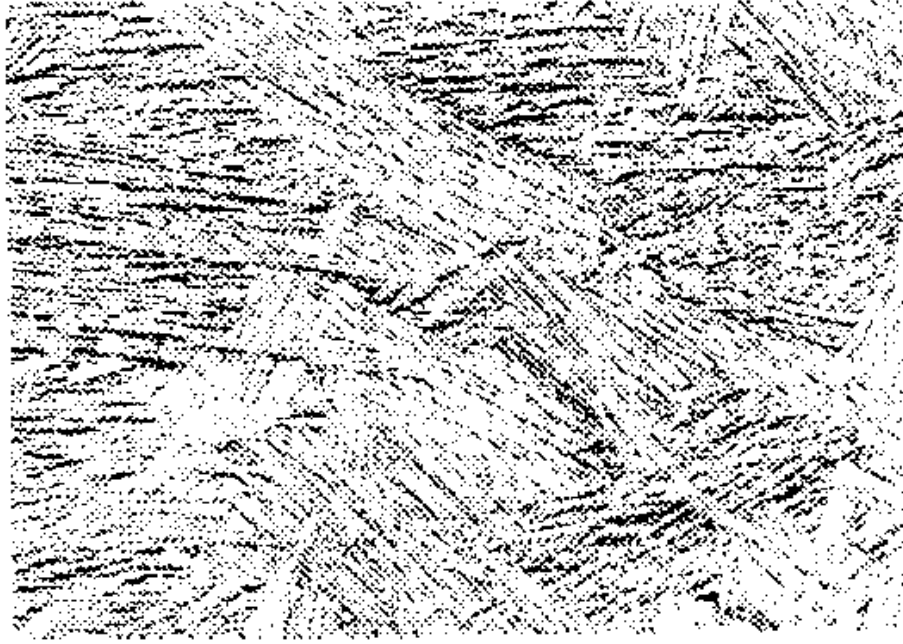
Tek eksenli sıcak presleme 20mm çaplı grafit kalıplarda vakumda basma kuvveti 10-25MPa arasında değişerek uygulanır. Presleme sıcaklığı 1000-1500°C aralığındadır. Isıtma oranı 10°C/dak.-30°C/dak arasında değişir. Daha sonra numuneler seçilen bir sıcaklıkta bir saat tutulur ve fırın oda sıcaklığına soğutulur. Kalıplar etilalkollü boronitrid solisyonu ile boyanarak C kapılmasından kaçınılır. Metalografik hazırlıklar aşamasında numuneler 3mlHF-6mlHNO₃-100mlH₂O₂ solüsyonu ile dağlanır.

Tek eksenli sıcak presleme yöntemi ile hazırlanan Ti-6Al-7Nb numunesi Widmanstatten benzeri bir mikroyapıya sahiptir. Bu fazlar α + β olmak üzere düşük gözenekliliğe ve %99.3-%99.8 arasında değişen yoğunluğa sahiptir. Widmanstatten benzeri mikroyapının miktarı artan sıcaklık ve basınçla ve de düşen ısıtma oranı ile artar. Sertlik değeri sinterleme sıcaklığının fonksiyonudur ve 1500°C’de hazırlanan numune için 370-400HV aralığında değişir. Düşük sinterleme sıcaklığında elde edilen yapı homojen seğildir ve kaba gözeneklilik gösterir. Çizelge 5.2 artan sinterleme sıcaklığının fonksiyonu olarak sertliğin düşüşünü göstermektedir (Henriques, Bellinati, Silva 2001).

Çizelge 5.2 20MPa’da ve 20°C/dak ısıtma oranı ile hazırlanan numunelerde sinterleme sıcaklığına göre sertlik değişimi (Henriques, Bellinati, Silva 2001).

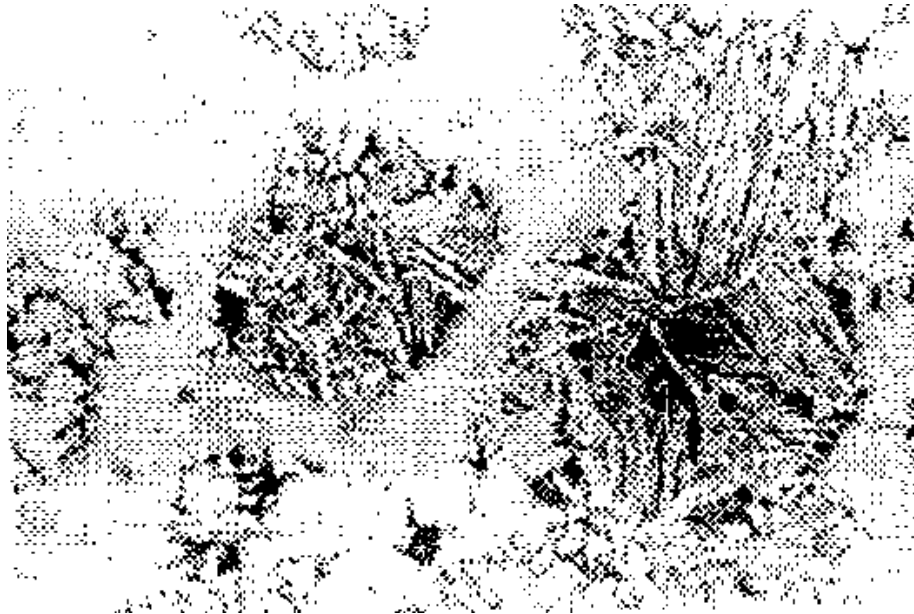
Sıcaklık (°C)	1100	1200	1300	1400	1500
Sertlik (HV)	680-720	590-670	530-580	450-520	370-400

1500°C’de, 20MPa’da ve 20°C/dak ısıtma oranı ile hazırlanan numuneler diğerlerine göre daha mikroyapı sonuçları vermiştir. Widmanstatten benzeri mikroyapının numunenin içine dağıldığı gözlemlenmektedir (Şekil 5.17). Bu yapı α fazı (beyaz kontrast olanlar) ve α fazı arasında yer alan β fazı (karanlık kontrast olanlar)’ndan oluşur.



Şekil 5.17 1500°C’de, 20MPa’da ve 20°C/dak ısıtma oranı ile hazırlanan numunenin mikroyapısı (x 50 büyütmede) (Henriques, Bellinati, Silva 2001).

Bu numuneler daha düşük sıcaklıkta (1300°C ve aşağısı) hazırlandıklarında ise Widmanstatten benzeri mikroyapı görülmemektedir. Şekil 5.18’de $\alpha+\beta$ alanları oturmuş adacıklar şeklinde, Ti açısından zengin matriste homojence yayılmıştır. Ti bakımından zengin faz, düşük miktarda Al ve Nb içermektedir. Bu sonuçlar karşılıklı difüzyon için yeterli zamanın sağlanmadığını ve $\alpha+\beta$ fazının mikroyapıya dağılmadığını gösterir.



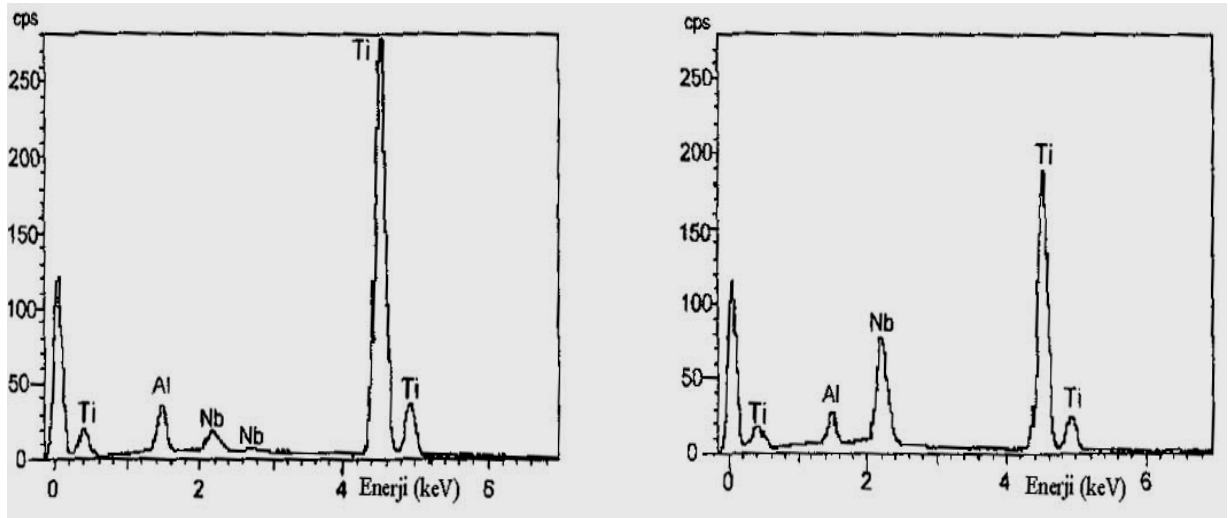
Şekil 5.18 1100°C’de, 20MPa’da ve 20°C/dak ısıtma oranı ile hazırlanan numunenin mikroyapısı (x 250 büyütmede) (Henriques, Bellinati, Silva 2001).

Sinterleme esnasında uygulanan basınç numunelerin az gözenekli olmasını sağlar. Isıtma esnasında Al eriyerek gözenekli yapıya dönüşür. Eriyik Al mikroyapıdaki partiküller arası boşluklara yayılma eğilimi gösterir. Ayrıca Al, Nb ve Ti partiküllerine difüze olur.

Toz metalurjisi ile Ti üretimindeki ana problemlerden biri de arayer kirleticilerinin kontrolüdür. Yüzey oksidasyonu, Ti ve Al gibi çok reaktif elementler içeren alaşımın sinterlenmesini engeller. O₂, H, C ve N çok düşük içeriklerde bile dahi karışık kristal sertleşmesine neden olabilir. Bu da alaşımın yorulma dayanımını ve kırılma tokluğunu düşürür. Ti tozu ve vakumda sıcak preslenen numunelere uygulanan kimyasal analizlerin sonuçları Çizelge 5.3’de görülmektedir.

Çizelge 5.3 Arayer elementlerinin nicel analizi (Henriques, Bellinati, Silva 2001).

	O	C	N	H
Ti Tozu	0.0034	0.07	0.002	0.00204
Ti-6Al-7Nb	0.046	0.09	0.005	0.00102



Şekil 5.19 $\alpha+\beta$ fazındaki Al ve Nb alaşım elementlerinin dağılımı (Henriques, Bellinati, Silva 2001).

Sonuç olarak;

- Sıcak tek eksenli presleme Ti-6Al-7Nb'un yoğunlaşmasını sağlamıştır. Elde edilen numuneler düşük gözenekliliğe ve uygun $\alpha+\beta$ mikroyapısına sahiptir.
- Ti tozlarının hidrid-dehidrid prosesi ile üretimi etkili bir tekniktir. Düşük maliyetli tozların kombinasyonları, kompaktlama teknikleri ile yüksek üretilebilirlik ve iyi mekanik özellikler Ti alaşımlarının diğer uygulamalarda daha fazla yer almasını sağlayacaktır.
- Presleme sıcaklığının artması ve ısıtma oranının düşmesi ile numunelerde Widmanstatten benzeri mikroyapı gözlemlenmektedir.
- 1500°C'de, 20Mpa'da ve 20°C/dak ısıtma oranı ile hazırlanan numuneler en iyi sonuçları vermiştir. Yüksek presleme kuvvetleri ya da daha uzun tutma süreleri aşırı tane büyümesine yol açabilir.
- Numunelerde görülen sertlik değerleri, kullanılan yöntemle göre değişmektedir. Sinterlenmiş numunelerin düşük arayer içerikleri prosesin etkisini kanıtlamıştır (Henriques, Bellinati, Silva 2001).

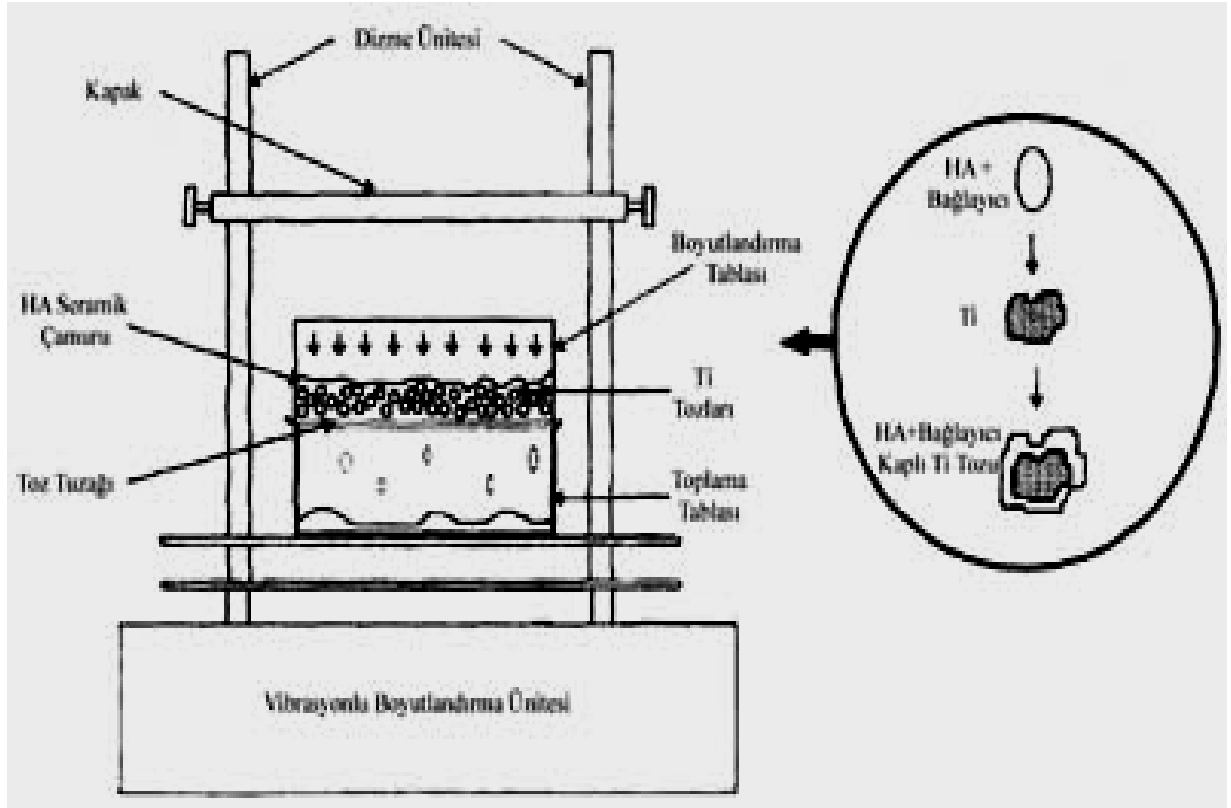
5.6 Plazma Püskürtmeli Kaplama

Ti-HA kompozitleri üretmek için kullanılan metodlardan biri de saf Ti ve HA tozlarını harç olarak kullanarak argon atmosferinde plazma püskürtmesi uygulamasıdır. Kullanılan harç iki toz metalurjisi yöntemi ile hazırlanır.

5.6.1 Mekanik Alaşımlama

Ti-6Al-4V tozları ve HA tozları hareketli bilyalı öğütücüde hafif ergimiş kümeler haline getirilinceye kadar şekillendirilir. Kompozit topaklar ağırlıkça %20 HA içermektedir. Ti tozlarının oksidasyonunu engellemek için argon atmosferi kullanılır.

5.6.2 Seramik Çamur Karıştırma



Şekil 5.20 Seramik Çamur Karıştırma Aşamasının Şematik Diyagramı (Yip v.d., 1993).

Ti-6Al-4V/HA kompoziti hazırlamada ikinci aşama, HA seramik çamurundan yararlanarak HA partiküllerini, Ti-6Al-4V tozlarının yüzeyine kaplamaktır. Kompozit topraklar %20 HA içermektedir. Kompozit tozlar 550-600°C'ye ısıtıldıktan sonra Ti-6Al-4V üzerine plazma püskürtme ile püskürtülürler. Harç kompozit yüzeyine püskürtülerek düzgün yüzey özellikleri kazanılması sağlanır.

Püskürtme prosesi esnasında çeşitli olumsuzluklar meydana gelebilir. Bunların sonucunda HA, Ti-6Al-4V lamelleri arasındaki bağlantı zayıf olur bu da yüksek gözenekliliğe ve güçsüz bir yapıya neden olur. Bu yüzden sıcak izostatik presleme uygulanarak kaplamanın mekanik özellikleri artırılır. (Yip v.d., 1993).

5.6.3 Ti-6Al-4V/ HA Kaplamasının Sıcak İzostatik Preslenmesi

Sıcak izostatik presleme, kaplamayı 180 MPa'da 900°C'de 1 saat tutularak uygulanır. Böylece gözenekler azaltılarak kaplama bağlantısı tamamlanır. Gözeneklerin varlığı tüm kaplamanın güçsüzleşmesine ve zayıf mekanik özelliklere yol açmaktadır. Gözeneklerin azaltılmasındaki esas etkiyi yüksek izostatik basınç ve sıcaklık belirler. Yüksek basınç tanelerin plastik deformasyonuna neden olur ve gözenekleri kapatır. Sıcaklık ise kaplama ile Ti-6Al-4V arasında difüzyona neden olur. Böylece lameller daha yakınlaşır ve gözenekler kapanır (Yip v.d., 1993).

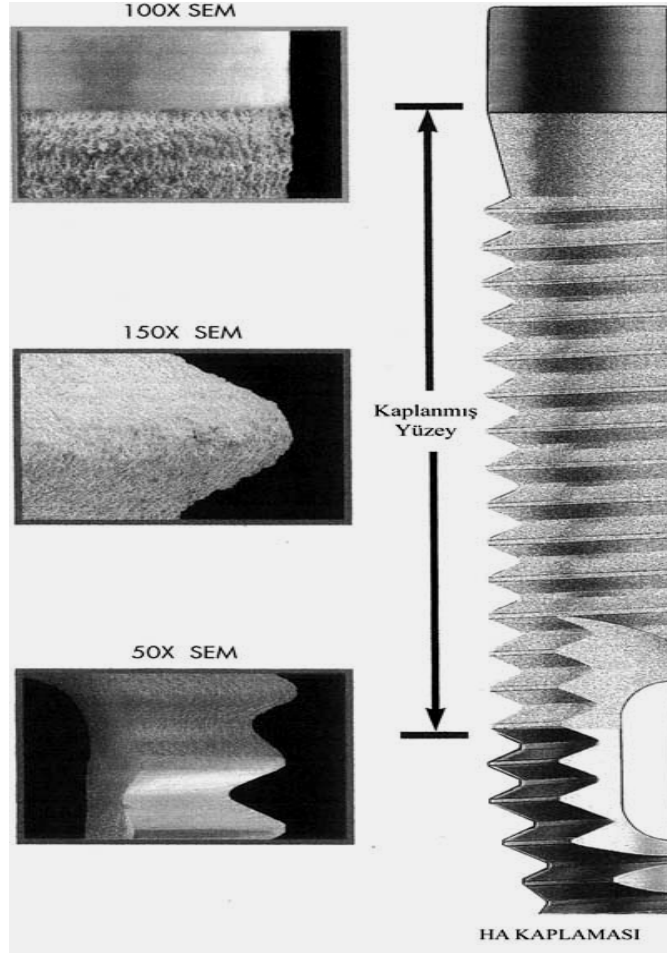
İnsan vücudu implantasyonlarında kullanılan alaşımlar, performans metallerinin kullanıldığı (316L paslanmaz çelikler, CoCr alaşımları, Ti-6Al-4V alaşımları) uçak endüstrisinden adapte edilmiştir. Kemik oluşumunu desteklemek için değişik tipte yüzey gözenekliliğine sahip implantlar üretilmiştir. Bunun yanında implantın fonksiyonelliği kemiğe bağlanma yeteneğiyle sınırlıdır.

Isısal püskürtme teknikleri Ti-6Al-4V ve saf Ti kaplamalı implantlar için seçilen bir prosestir. Kalça protezlerinde Ti'un plazma püskürtmesiyle kaplanması bağlanma için daha büyük bir yüzey alanı sağlar. Diş implantlarında, dişsiz kalan kısımlar artan dayanımla kemik ile tutturulabilir. Yüzeyi pürüzsüz hale getirmek için uygulanan diğer tekniklerde daha iyi sonuçlar sağlayamaz. Kemik implanta doğru gelişir ama ince bir bağlanmamış tabaka tarafından ayrılır (Stern, 1996).

Kalsiyum fosfat, özellikle HA kaplamalarda kullanılmış, kemikle aynı mineral fazlarına sahip olduğu bulunmuş ve vücutla biyouyumlu olduğu ortaya çıkmıştır. Böylece bu malzemeye olan ilgi artmıştır. HA'nın ısısal püskürtmesi trikalsiyum oksit ve amorf fazlar gibi yan ürünlü kaplamalarla sonuçlanabilir. Ama HA; kalça, diş, diz ve diğer protezlerde 50µm kalınlığa kadar kullanılmakta ve implantın kemik ile bağlanmasında iyi sonuçlar vermektedir.

HA kaplı protezler faz kombinasyonuna ve mikroyapıya göre değişmektedir. Kaplanmış implantın davranışı, kaplamanın gözenekliliğine, kalınlığına, yüzey pürüzlülüğüne, lamel boyutuna, artık gerilmelerine ve mekanik özelliklerine göre değişir. HA tam olarak anlaşılabilmiş bir malzeme değildir; ama kemik gelişimini hızlandırma yeteneğinin yüksek olması avantaj sağlamaktadır. Hızlı şekillenmeyi sağlayan HA'nın kapasitesi kemik geçirgenliği ile sınırlıdır. Çözünme implanttaki iyon çeşitlerinin aşırı doymasına neden olabilir. Böylece kaplamanın kristalin alanlarından kemiğe doğru büyüme olur. HA kaplı

implantın gözenekli kemiğe implantasyonu kaplamasız olan implanttan daha yüksek bir başarı oranı elde etmiştir. Çünkü kemik ile daha erken ve daha olası bir şekillenme sağlanmıştır. Ama amorf fazların oluşması ve daha fazla yeniden emilim ile kaplamalar tabakalara ayrılır. Kemik ile kaplama arasında boşluk oluşabilir. HA'nın kapasitesini arttırmaya yönelik çalışmalar günümüzde hala devam etmektedir (Stern, 1996).



Şekil 5.21 HA kaplamalı Ti-6Al-4V diş implantının SEM’de görüntüsü (Strouman Dental, 2000)

6.TOZ METALURJİSİNİN BİYOMEDİKAL MALZEMELERE SAĞLADIKLARI

Toz metalurjisinin halen çok farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmasına rağmen tıbbi amaçlı kullanımı, teknolojinin uzay ve havacılık biliminden tıp bilimine transferi ile başlamıştır. Özellikle döküm ve işlenebilirliklerinde zorluklar bulunan çok sert bazı malzemelerinin keşif ve kullanımı bu alandaki pek çok yeniliğide ardından getirmiştir. Yüksek kaliteli ve karmaşık şekildeki proseslerin üretilmesinde, geleneksel yöntemlerin yetersiz kaldığı durumlarda toz metalurjisi teknolojisinin kullanımı, problemleri büyük ölçüde çözebilmektedir. Toz metalurjisi yöntemi ile üretilen protezlerde; biyomalzemelerden beklenen fonksiyonellik, biyouyumluluk, aşınma ve korozyon direnci gibi özelliklerin iyileştirilmeside mümkün olmaktadır. Yine, sadece bu yöntemin kazandırdığı bir diğer avantajda istenilen biyomalzemelerin gözenekli yapıda üretilmesi imkanındır. Gözenekli yapıdaki implantlar titreşimleri absorbe edebilme özelliklerinin yanı sıra, implantla temas yüzeyi oluşturan kemik doku için güçlü bir tutunma yüzeyi ve kolay kaynaşma imkanı sağlamaktadır (Akdoğan, Sarıtaş, 2002).

Toz metalurjisinin biyomalzemelere sağladığı bir diğer avantajda son boyut ve tolerans ölçülerinde, ek bir talaş kaldırmaya ihtiyaç duyulmaksızın ekonomik olarak üretilmesi imkanındır.

Yalnızca, toz metalurjisi teknolojisinin uygulama tekniklerinden olan kontrollü gözenek yapısında üretilip şekil verilebilen tozlar için; özel toz üretim teknikleri, sıcak izostatik şekillendirme, yoğunluk arttırma işlemleri, ve plazma teknolojisi gibi farklı uygulamalar sayesinde de istenilen boyut ve şekildeki toz çeşitleri kullanılarak yüksek korozyon dayanımına sahip, yüksek mukavemetli, pürüzsüz yüzeyli, sürtünme artıklarının oluşmadığı biyomalzemelerin ekonomik olarak üretimi mümkün olmaktadır.

Kobalt, krom, titanyum gibi sert metallerin metal alaşımı veya fiber katkılı kompozitleri, hidroksiapatit gibi sert seramikler ve bunların metal veya polimer katkılı kompozitleri, püskürtme yöntemiyle yapılmış kaplamaya sahip malzemeler, çok farklı tür ve çeşitlilikteki kontrollü gözenek yapısına sahip kompozitlerden oluşan implant malzemeleri mevcuttur. Bunlar ihtiyaca göre üstün dayanım, ayarlanabilir elastisite modülü, talaşsız imalat tekniğinin sağladığı çentiksiz şekillendirilebilme ve yorulma dayanımındaki gelişmelerin katkısı ile, kemik ya da kıkırdak dokunun birleştirilmesinde ve yeniden yapılandırılmasında yaygın olarak kullanılabilmektedir (Akdoğan, Sarıtaş, 2002).

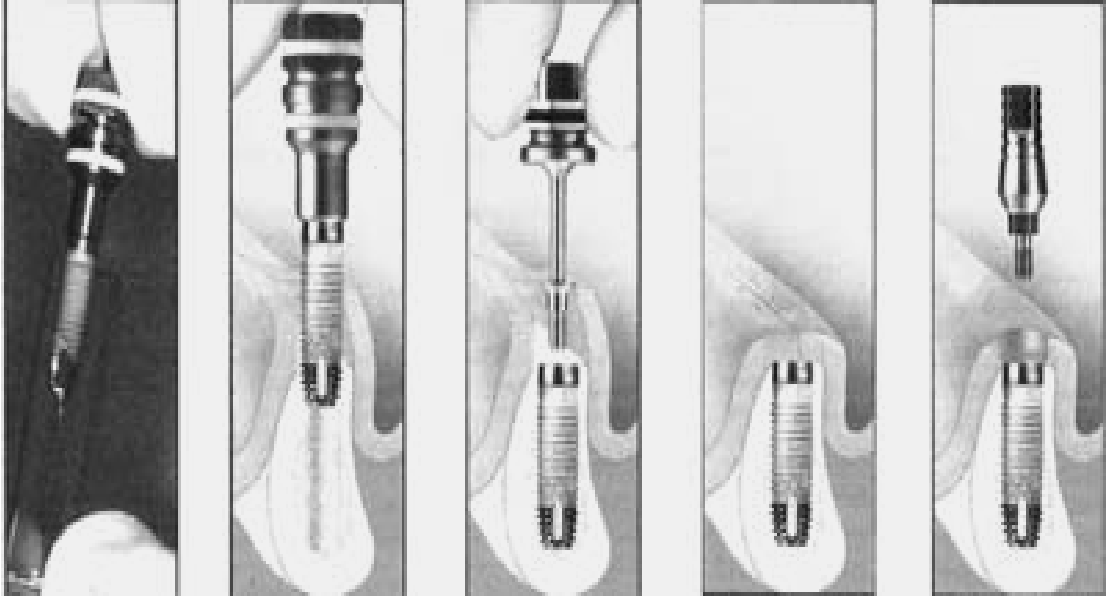
Toz metalurjisi yöntemi ile üretilecek implantlar, geleneksel yöntemlerle üretilecek ürünlerle karşılaştırıldığında aşağıda sıralanan pek çok avantaja sahiptir.

- Toz metalurjisi kullanılan ürünlerde seri haldeki kütle üretimleri için büyük imkanlar mevcuttur.
- Diğer üretim metodlarında mümkün olmayan metal ve metal dışı malzemelerin birarada kullanılabilirliği, zengin ürün çeşitliliği ve esnekliğe sahip olma imkanları söz konusudur.
- Toz metalurjisi yöntemi, implantlar için gereken en son boyut ve tolerans ölçülerinde üretilebilme imkanını da ekonomik olarak sağlayabilmektedir.
- Hammaddenin nispeten daha ucuz ve kolay elde edilebilme imkanı söz konusudur.
- Diğer yöntemlerle üretilen parçalara oranla bir ikinci işlem ihtiyacının gerekliliği nispeten daha azdır.
- Farklı erime sıcaklıklarına sahip ayrı ayrı malzemelerden elde edilen farklı boyutlardaki tozların değişik oranlardaki karışımı ile üretilen kontrollü gözenek yapısına sahip implant parçaların üretilebilmesi mümkündür.
- İşlemlerin yapısı gereği çok az sayıda ıskarta parçaya sebep olurlar.
- Özellikle talaşlı imalat yöntemine oranla büyük üretim kapasitesine sahiptirler.
- Parçalar, mükemmel aşınma direnci ve sürtünme katsayısına sahip özellikte üretilebilirler.
- Parçalar titreşim ve gürültü emici özelliğe sahiptir.
- Diğer işleme ve imalat yöntemlerinde mümkün olmayan geometrik yapıyı bu yöntemle çok kolay sağlama imkanı vardır.
- İmplantların kullanım yerlerine göre, parçaların herbiri kimyasal olarak homojen olan ya da olmayan bir yapıda üretilebilmesi imkanına sahiptir.
- Toz metalurjisi ile üretilmiş parçaların; dövme işlemi ile üretilmiş parçalara göre %75 daha fazla çekme dayanımına sahip olması özellikle ortopedik amaçlı protezlerde önem kazanmaktadır (Akdoğan, Sarıtaş, 2002).

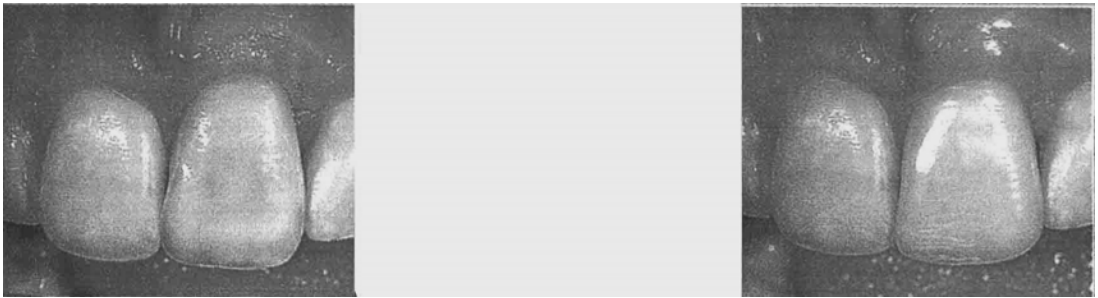
7. TOZ METALURJİSİNİN BİYOMEDİKAL MALZEMELERDE UYGULAMA ALANLARI

Farklı özellikte kompozit parçaların üretilmesinde çok önemli avantajlar sağlayan toz metalurjisinin yaygın olarak kullanım alanı bulduğu bir örnekte Ti-6Al-4V/HA birlikteliğidir. Bu kompozit uygulama; ortopedi ve dişçilikte büyük ölçüde bir kullanım alanı bulmuştur (Ning, Y.Zhou, 2000).

Diş dokusu, çevre şartlarına uyum sağlamak açısından çok geniş toleranslara sahip vücuttaki en dayanıklı ve istisna yapı malzemesi olma özelliği gösterir. Diş dokusunun yüksek sıcaklıklardan sıfırın altındaki değerlere kadar dalgalı sıcaklık değişimlerine karşı dayanımı söz konusudur. Orjinal diş yerine kullanılacak malzemelerden yukarıda sayılan çevre şartlarına karşı yeterli dayanım ve kararlılık gösterebilmenin yanı sıra, asıl diş ile renk uyumu sağlayabilme, renk değiştirmeme gibi estetik görünümle ilgili ihtiyaçları da ideal ölçüde karşılaması beklenmektedir (Thian v.d., 2002).



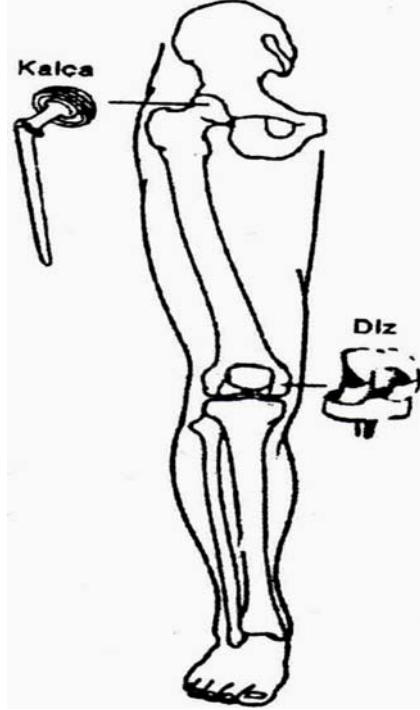
Şekil 7.1 HA Kaplanmış Tİ-6Al-4V İmplantının Çene Kemiğine Yerleştirilmesi (Strouman Dental, 2000)



Şekil 7.2 HA Kaplanmış Tİ-6Al-4V İmplantı Kullanılmış ve Kullanılmamış Diş Protezleri(Strouman Dental, 2000)

Aşırı ağırlı ve hareket kısıtlılığına yol açan hastalıkların yanı sıra, yaşlılık ve trafik kazaları sebebiyle çok fazla ortopedik protez ihtiyacı doğmaktadır. Ortopedik implantlar, insan vücudundaki hastalıklı mafsalların değiştirilmesinde kullanılmaktadır. Şekil 7.3’de kalça ve diz mafsal değişimleri gösterilmektedir.

İmplantlar için kullanılan malzemeler, iyi mekanik özellik, vücuda uyumluluk, korozyon dayanımı, üstün sürtünme ve aşınma kabiliyeti göstermelidir. Milyonlarca yükleme çevrimine maruz kalabildiklerinden, yorulma dayanımı özellikle önemlidir. İnsan vücudu protein içeren oksijenli tuzlu çözelti bir ortam olduğundan, implantlardan uzun süreli korozyon dayanımı istenir.



Şekil 7.3 Kalça-Diz Mafsalları Değişimleri (Ünlü, Öveçoğlu,1993)

İnsan vücudundaki hasta mafsalları yerini alacak ortopedik protezler de kemik ile protezin kaynaşmasının beklendiği yüzeylerde sinterleme ile ana protez üzerine toz parçacıklarının yapıştırılarak gözenekli bir yüzey tabakasının oluşumu sağlanır. Bu yüzey tabakası sayesinde kemik doku proteze kolayca tutunur ve bağlanır

Yapay kemik üretiminde kullanılan gözenekli metaller de, yeni kemik dokularının gelişimine ve vücut akışkanlarının geçişine imkan verdiklerinden ötürü uygun bir kullanım alanı bulmuştur.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1 Çalışma Planı

Deneysel çalışmalarda 316 L paslanmaz çelik tozu kullanılmıştır. Sinterleme sıcaklık ve süresi literatürde tespit edilen sıcaklık ve sürelerle yakın değerler alınarak 1120⁰C ve 1 saat olarak seçilmiştir. Tozların sinterlenmesi kademesinde toz metalurjisi yöntemleri izlenerek; toz karışımı hazırlanması, presleme, bağlayıcı giderme ve sinterleme işlem aşamaları uygulanmıştır.

8.2 Paslanmaz Çelik Numunelerin Hazırlanması

8.2.1 Pelet Numunelerin Hazırlanması

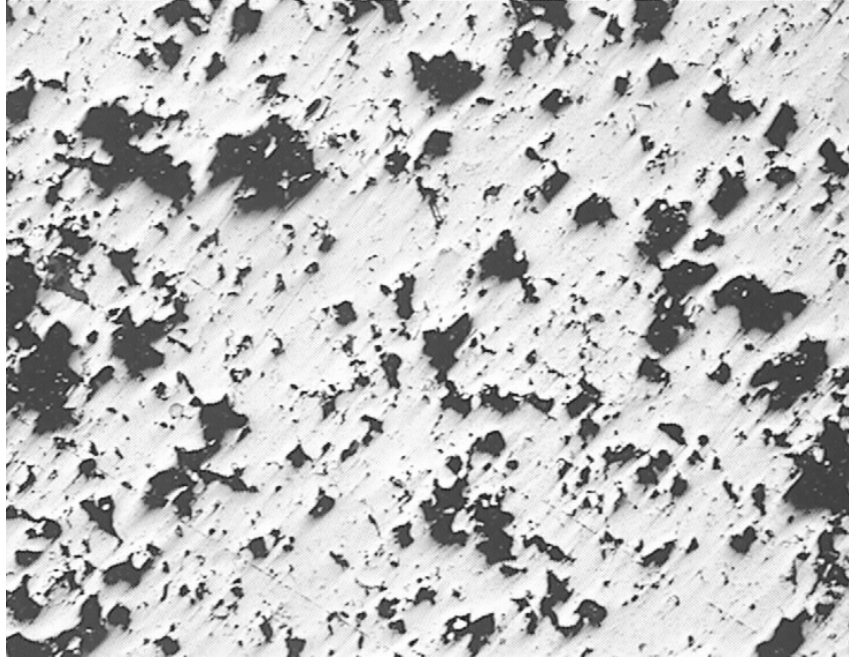
147 gr 316 L paslanmaz çelik tozu ile 3 gr sterik asit tozu mikserde 60 devir/dakika hız ile bir saat süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım, parça çapı 10 mm olan peletler halinde 20 tonluk kuvvet uygulanarak preslenmiştir. Presleme sonrasında parçaların dağılmadığı ve bağlayıcı miktarının yeterli olduğu görülmüştür.

8.2.2 Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme

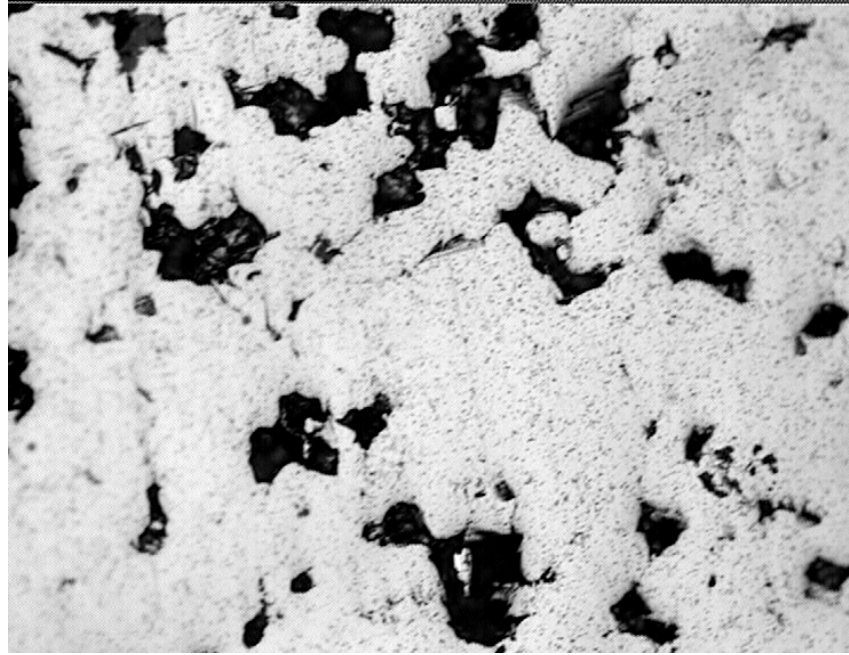
Preslenmiş olan numunelerdeki bağlayıcıları giderebilme işlemi ve sinterleme işlemi atmosfer kontrollü tüp fırınlarda Toz Metal A.Ş. firmasında yapıldı. Fırının sinterlemeye hazır olması için, fırın içerisindeki havanın temizlenmesi gerekmektedir. Bu yüzden numuneler fırına yerleştirildikten sonra argon gazı gönderilerek fırın içerisindeki hava temizlendi. Sinterleme atmosferi olarak hidrojen gazı kullanıldı. Preslenen numuneler 425-540⁰C arasında değişen sıcaklıklarda bağlayıcının tamamen yanması için ön sinterleme işlemine tabi tutuldu. Sinterleme işlemi 1120⁰C'de 1 saat beklemek suretiyle gerçekleştirildi. Hidrojen gazı kesilerek fırının soğuması için beklenildi. Tekrar fırın atmosferini temizlemek için argon gazı gönderildi.

8.2.3 Metalografik Çalışmalar

Peletler metalografik inceleme yapmak için ön hazırlık aşamalarından geçirildi. Öncelikle zımparalama (60-1200 grid) işlemi yapıldı. Zımparalanan numuneler elmas pasta ile parlatıldı. Numuneler %75 HCl - %25 HNO₃ karışımı (kral suyu) ile dağlandıktan sonra optik mikroskoba yerleştirilerek preslenmiş ve sinterlenmiş numunelerin farklı bölgelerinden farklı büyütmelerde mikroyapı görüntüleri alınmıştır (Şekil 8.1 ve Şekil 8.2).

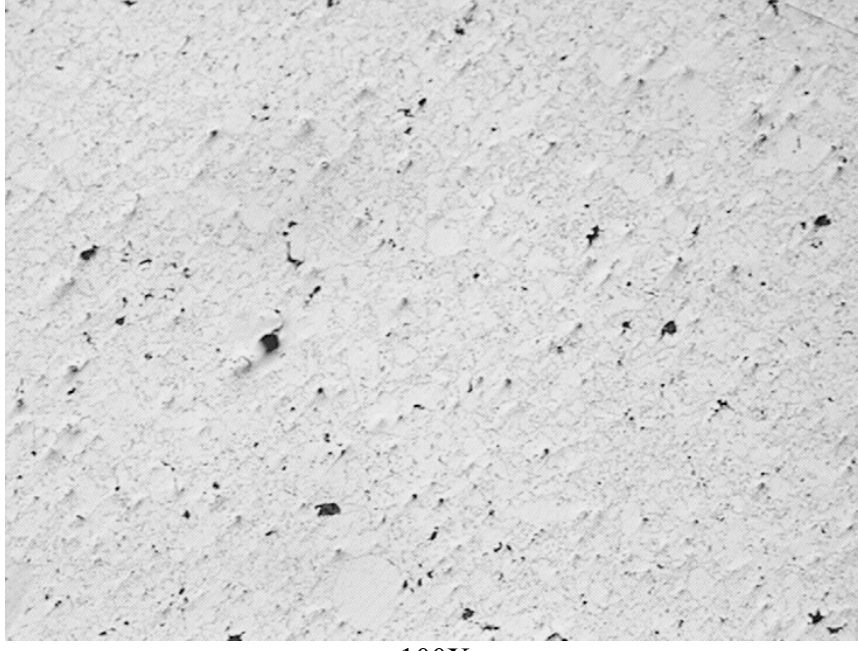


100X

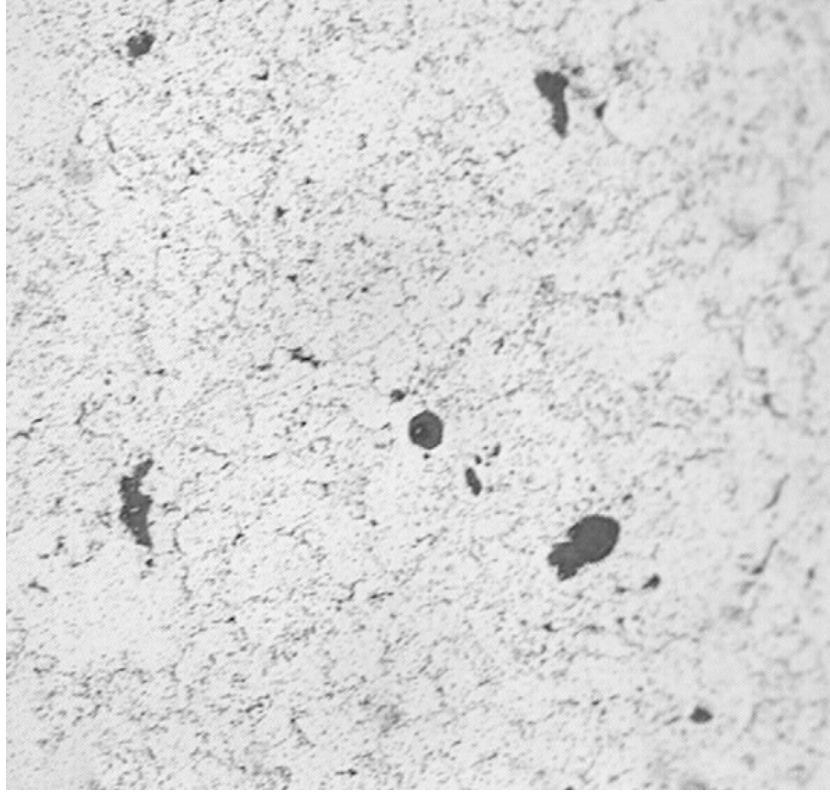


400X

Şekil 8.1 Preslenmiş numunenin mikroyapı görüntüleri



100X



400X

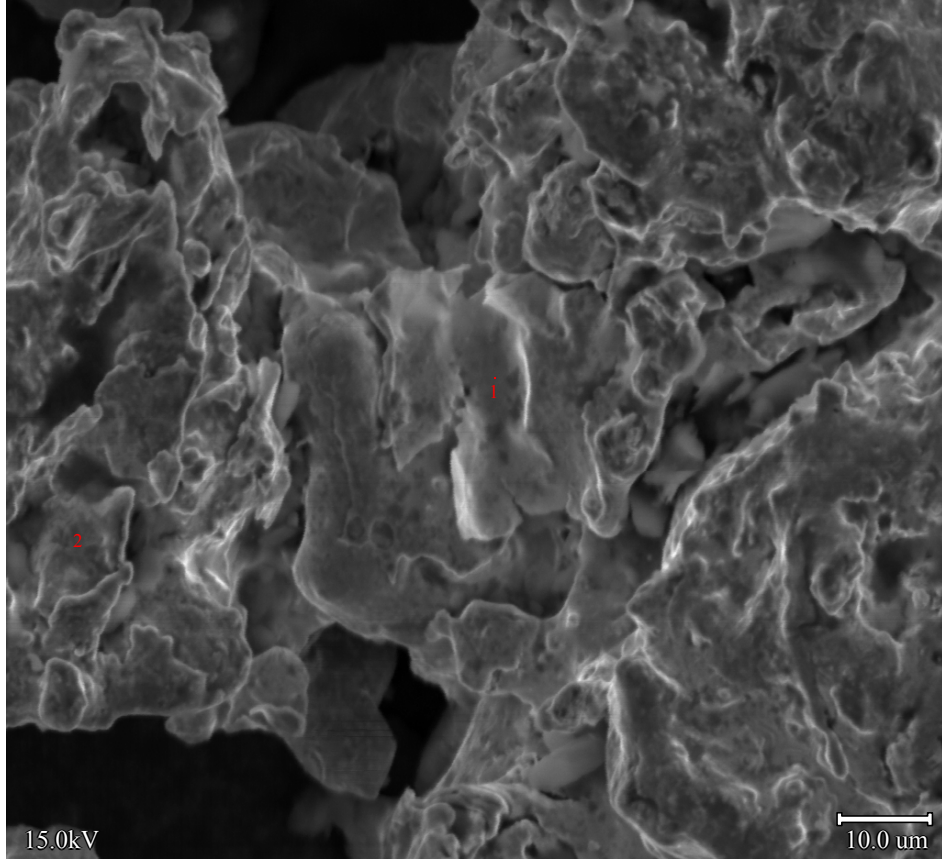
Şekil 8.2 Sinterlenmiş numunenin mikroyapı görüntüleri

8.2.4 Tane Şekilleri ve Boyutlarının Analizi (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Toz karakteristiklerini belirlemek için yaptığımız testlerde tozların kimyasal özellikleri, parçacık şekli, fiziksel ve mekanik özellikleri üzerinde durduk. Bu çerçevede paslanmaz çelik tozunun bileşimini belirlemek için EDS analizi yapıldı. Analiz sonuçları Çizelge 8.1’de ve analiz alınan bölgenin görüntüsü Şekil 8.3’de verilmiştir.

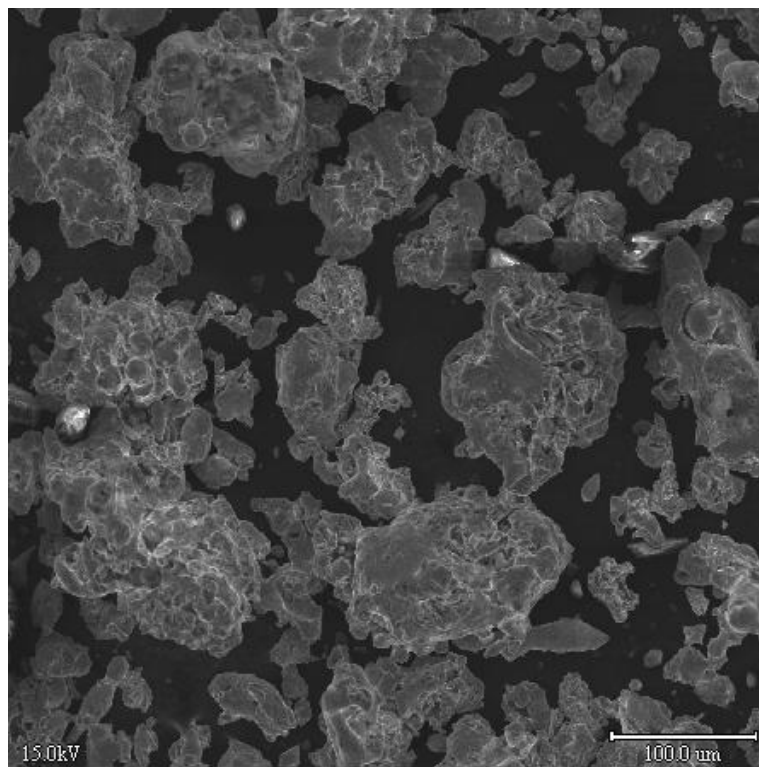
Çizelge 8.1 Paslanmaz çelik tozlarının kimyasal analizi

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Conc
Cr	Ka	105,25	17.124 wt.%
Fe	Ka	235.47	67.369 wt.%
Ni	Ka	26.90	12.726 wt.%
Mo	La	10.11	2.779 wt.%
			100.000 wt.% Total

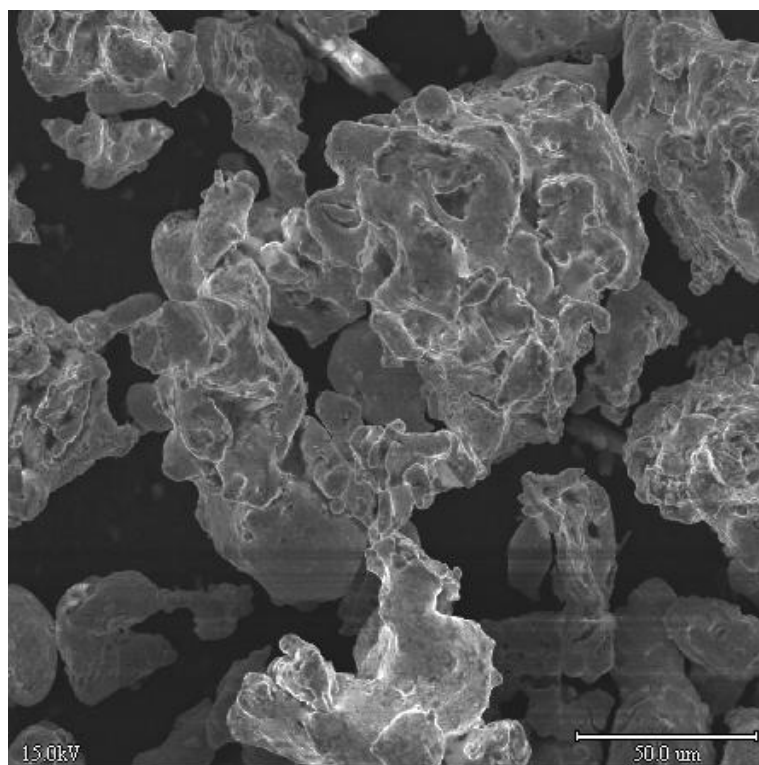


Şekil 8.3 Paslanmaz çelik tozlarının kimyasal analiz alınan bölgenin görüntüsü

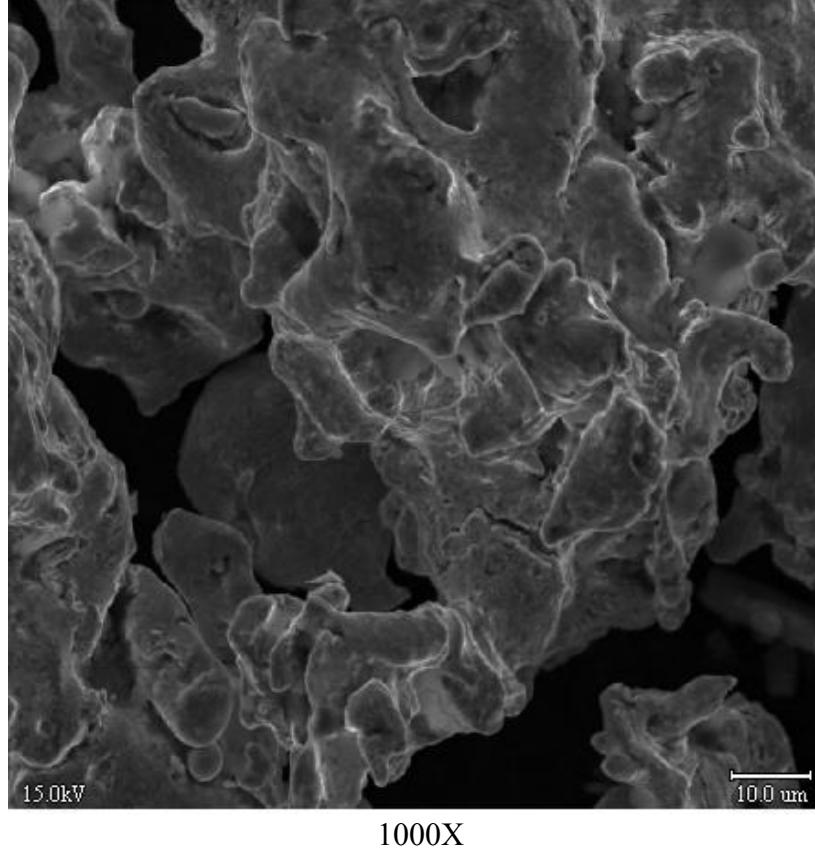
316 L paslanmaz çelik tozlarının şekillerinin belirlenmesi ve tane boyutlarının tespiti taramalı elektron mikroskobunda yapılmıştır. 316 L paslanmaz çelik tozlarında tanelerin irili ufaklı olduğu ve homojen bir dağılıma sahip olmadığı görüldü, tane şekilleri düzensizdi (Şekil 8.4).



200X



500X



Şekil 8.4 Paslanmaz çelik tozlarının SEM görüntüleri

Fiziksel ve mekanik özellikleri belirlemek için görünen yoğunluk, akış hızı ve elek analizi, preslenebilirlik testleri yapıldı.

Görünen Yoğunluk: Görünen yoğunluk (yaş yoğunluk) testi için hacmi bilinen bir kap içerisine tozları sertbest halde, herhangi bir sıkıştırma işlemi yapmadan doldurduk. Yapılan tartım sonrasında tozlarımızın yaş yoğunluğunu $2,66 \text{ gr/cm}^3$ olarak tespit ettik.

Akış hızı deneyi: Akış hızı deneyi 50 gr toz karışımını 0,254 mm açıklığı bulunan bir huniden geçmesi için gerekli olan süreyi bulmamıza yarar. Böylelikle tozların presleme esnasında kalıbı doldurma yetenekleri ölçülmüş olur. Yaptığımız deneylerde paslanmaz çelik tozlarımızın akış hızı 29 sn olarak bulundu. Standartlarda kabul edilebilir sınır düzensiz şekilli tozlar için 25 – 30 saniye arasındadır.

Elek Analizi: Belirlenmiş orandaki toz tane parçacıklarının şekillerine ve ağırlıklarına göre dağılımını, ortalama tane boyutunun hesaplanabilmesi için elek analizi deneyi yapılmıştır. Paslanmaz çelik tozlarının elek analizi aşağıda Çizelge 8.2’de verilmiştir.

Çizelge 8.2 316 L paslanmaz çelik tozlarının elek analiz sonuçları

Elek Açıklığı (µm)	Elek Üstü Miktarı (gr)
+210	0,046
+141 -210	1,753
+76 -141	63,985
+41 -76	24,237
+37 -41	7,515
-37	2,239

Bu sonuçlara göre ortalama tane boyutu 90 µm olarak hesaplanmıştır.

Preslenebilirlik: Akma sınırının, numunenin sertliğinin, taneciklerin yumuşaklığının, numunenin boşluk oranının, taneciklerin şekli ve boyutlarının bir fonksiyonudur. Preslenebilirlik deneyi tozun basınç altındayken elde edilen yoğunluğuna karşılık gelir. Yaptığımız deneyler sonucunda tozlarımızın presleme sonrası yoğunluğu 6,82 gr/cm³ olarak bulunmuştur. Buradan da yola çıkarak teorik yoğunluk %86,66 olarak hesaplanmıştır, geri kalan %13,34'de boşlukları ifade etmektedir. Sinterleme işleminde sıcaklığın artmasıyla birlikte difüzyon hızıda artmaktadır. Artan difüzyon hızıyla beraber gözeneklerin, boşlukların kapanması ve tanelerin yuvarlaklaşması sonucu yoğunluk artmaktadır. Bunun sonucunda parçaların sinterleme işlemi sonrasında ulaştığı yoğunluk ise 6,96gr/cm³ olarak bulunmuştur.

Sertlik Deneyi: Parçalarımızın sertlik değerlerinin ölçümü için vickers sertlik cihazı kullanıldı. Vickers sertlik cihazında 10 kp yük altında, preslenmiş numunelerde ortalama 79 HV, sinterlenmiş numunelerde ise ortalama 193 HV sertlik değerlerine ulaşıldı.

9.SONUÇ

Günümüzde insan yaşamını kolaylaştırmak, hastalıkların tedavisini hızlı ve tekrar gerektirmeyecek operasyonlarla yapabilmek amacıyla tıp sektörü ve buna bağlı olarak, bu tasarımlara gerekli malzemeler ile ilgili araştırma çalışmaları giderek artan yoğunlukta devam etmektedir. Her geçen gün, vücut ve dokularla daha uyumlu, daha az aşınma ve korozyon davranışı gösteren, daha uzun süre dayanabilen, daha ekonomik ve gerektiğinde de daha estetik görünüm taşıyabilen biyomalzemelerin keşif ve kullanım imkanı artmaktadır. İnsanların yaşam kalitesini arttırmaya yönelik olan bu çalışmalara toz metalurjisinin katkısı da açıkça görülmektedir.

Toz metalurjisi, tane boyutu kontrolü ile mekanik özelliklerin kontrol edilebilmesi ve çoğu zaman döküm malzemelerinden daha iyi mekanik özellikler elde edilebilmesi, gözenekliliğin kontrol edilebilmesi, yüksek ergime sıcaklığına sahip metalleri ergime sıcaklıklarının daha altında üretme imkanı sunması ve yoğunluk farkı nedeniyle döküm yoluyla alaşımları elde edilemeyen metallerin bu yöntemle alaşımlarının elde edilebilmesi gibi avantajlarla öne çıkan bir prosestir.

Bu çalışmayla, tıpta kullanılan metalik malzemelerin genellikle titanyum alaşımlarından, 316L paslanmaz çelik alaşımlarından, krom - kobalt alaşımlarından oluştuğu anlaşılmaktadır. Yaptığımız deneysel çalışmada sinterleme işleminde sıcaklığın artmasıyla birlikte difüzyon hızıda artmaktadır. Difüzyon hızının artmasıyla gözeneklerin, boşlukların kapanması ve tanelerin yuvarlaklaşması sonucu yoğunluk artmaktadır. Yoğunluğun artışına paralel olarak sertlik değerlerinde de artış görülmektedir.

KAYNAKLAR

G. AKDOĞAN, S. SARITAŞ “Toz Metalurjisinin Biyomalzemelerin Gelişimindeki Katkısı” ,3rd International Powder Metallurgy Conference 2002, p:1244-1262

M. NIOMI “Recent Metallic Materials For Biomedical Applications”, Metallurgical And Materials Transactions A, March 2002, p:477-485

R.J. SHIPLEY, W.T. BECKER, “Failure Analysis and Prevention”, ASM Handbook, Volume 11 , ASM International, 2002

J. BLACK, G. HASTINGS “Handbook of Biomaterial Properties”, Chapman & Hall, 2001, p: 136-198

M. NIOMI, T. OKABE, E.M. TALEFF, D.R. LESUER, H.E. LIPPARD “Structural Biomaterials For The 21st Century” , TMS, February 2001, p:3-13

R. BARBUCCI, “Integrated Biomaterials Science”, Kluwer Academic/Plenum Publishers New York., 2002

C. CHENGLIN, Z. JINGCHUAN, Y. ZHONGDA, W. SHIDONG “ Hydroxyapatite-Ti Functionaly Graded Biomaterial Fabricated by Powder Metallurgy”, Materials Science And Engineering A, March 1999, p: 95-10

Y.W. GU, N.H. LOH, K.A. KHOR, S.B. TOR, P. CHEANG “Spark Plasma Sintering of Hydroxyapatite Powders” , Biomaterials, February 2001, p:37-43

Metals Handbook 9th, Volume 7 Powder Metallurgy “Medical and Dental Applications” p:657-663

C.E. WEN, M. MABUCHI, Y. YAMANDA, K. SHIMOJIMA, Y. CHINO, T. ASAHINA “Processing of Biocompatible Porous Ti and Mg” ,Scripta Materialia, July 2001 p:1147-1153

A.R. HENRIQUES, E. BELLINATI, R.M. SILVA “ Production of Ti-6Al-7Nb Alloy by Powder Metallurgy”, Journal of Materials Processing Technology 118, 2001, p: 212-215

C.S. YIP, K.A. KHOR, N.L. LOH, P. CHEANG “Thermal Spraying Of Ti-6Al-4V/Hydroxyapatite Composites Coatings: Powder Processing And Post-Spray Treatment”, Materials Processing Technology, November 1995, p:73-79

K.H. STERN “ Metallurgical and Ceramic Protective Coatings” , Chapman & Hall, 1996, p: 284-285

C.Q. NING, Y.ZHOU “In Vitro Bioactivity of A Biocomposite Fabricated from HA and Ti Powders by Powder Metallurgy Method” , Biomaterials, November 2000, p: 2909-2915

E.S. THIAN, N.H. LOH, K.A. KHOR, S.B. TOR “ Microstructures and Mechanical Properties of Powder Injection Molded Ti-6Al-4V/ HA Powder”, Biomaterials 23, 2002, p: 2927-2938

Straumann Dental, “The Concept Of The ITI Dental Implant System”, 2000, p:2-20

N. ÜNLÜ, L. ÖVEÇOĞLU “Toz Metalurjisinin Yaygın Kullanım Alanları”, Metal Dünyası, sayı:8, Aralık 1993, p:12-19

M. FRARY, S. ABKOWITZ, D.C. DUNAND “Microstructure and Mechanical Properties Of Ti/W and Ti-6Al-4V/W Composites Fabricated by Powder Metallurgy”, Materials Science And Engineering A, May 2002, p: 103-112

İNTERNET KAYNAKLARI

[1]www.biltek.tubitak.gov.tr/postervekitapciklar/kitapciklar/biyomalzemeler.pdf

[2]www.njortho.com/inventionss.html

[3]www.minitubes.com

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 01.08.1980

Doğum yeri İstanbul

Lise 1994-1996 Yeşilköy 50.Yıl Lisesi

Lisans 1997-2001 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak.
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2002-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Müh. Anabilim Dalı,
Malzeme Programı

Çalıştığı kurum(lar)