

**HİDROKSİAPATİT SERAMİKLERİNİN MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN ZİRKONYA İLAVESİ İLE GELİŞTİRİLMESİ**

İC. YERİ
BOKU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Alper Ozan KESKİN
506970152011**

101118

101118

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Haziran 2000
Tezin Savunulduğu Tarih : 23 Haziran 2000**

Tez Danışmanı :

Doç.Dr. Onuralp YÜCEL

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Okan ADDEMİR

Yard. Doç.Dr. Nilgün KUŞKONMAZ (Y.T.Ü.)

HAZİRAN 2000

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, maddi ve manevi her türlü desteği vererek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan değerli hocam Doç. Dr. Onuralp YÜCEL'e ve çalışmalarımda değerli yardım ve önerileriyle katkılarını esirgemeyen Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında anlayış ve desteklerini gördüğüm Araş.Gör.Met.Yük.Müh. Bora DERİN'e ; Met.Müh.Özgür ÖZDEMİR, Met.Müh.Güçlü BÜYÜKUNCU, Met.Müh.Ebru Devrim ŞAM, Met.Müh. Özge KAHVECİ'ye ve değerli arkadaşım Alper DENKBAŞ'a ; kimyasal analizleri büyük bir titizlikle ve özveri ile gerçekleştiren Kim.Müh. Z.İnci KOL'a ; SEM, BET çalışmalarımı ve mekanik ölçümlerimi gerçekleştirmemi sağlayan Tek.Hüseyin SEZER ve Mızrap CANIBEYAZ'a ; Met.Yük.Müh.Cengiz Hamzaçebi, Met.Yük.Müh.Burak ÖZKAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Bilimsel alanda çalışmamı her zaman destekleyen aileme, gösterdikleri sabır için teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2000

Met. Müh. Alper Ozan Keskin

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEME	4
2.1. Biyomalzemeler	4
2.1.1. Metaller ve Alaşımlar	5
2.1.2. Polimerler	8
2.1.3. Seramikler	10
2.1.4. Kompozitler	12
2.1.5. Doğal Malzemeler	13
2.2. Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler	15
2.2.1. Biyolojik Uyumluluk	15
2.2.2. Kemiğe Yakın Elastik ve Mekanik Özellikler	16
2.2.3. Korozyon Dayanımı	16
2.2.4. Uygun Dizayn	16
2.3. Biyoseramik Malzemeler ve Uygulama Alanları	17
2.3.1. Biyoinert Seramikler	17
2.3.1.1. Alümina	17
2.3.1.2. Zirkonya	21
2.3.1.3. Karbon	24
2.3.2. Biyoaktif Seramikler	26
2.3.2.1. Hidroksilapatit	26
2.3.2.2. Biyoaktif cam ve cam seramikler	26
2.3.3. Çözünebilen Seramikler	30
2.4. Hidroksilapatit Seramikler	31
2.4.1. Saf Hidroksilapatit	32
2.4.1.1. Hidroksiapatit Tozlarının Hazırlanması	32
2.4.1.2. Yoğun Hidroksiapatit Seramikler	33
2.4.1.3. Poroz Hidroksiapatit Seramikler	35
2.4.2. Hidroksilapatit – Esaslı Seramik Kompozitleri	37
2.4.3. Hidroksilapatit – Biyoaktif Cam Kompozitleri	40
2.4.4. Hidroksilapatit – Polimer Kompozitleri	41
2.4.5. Hidroksilapatit Kaplamalar	43

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
3.1. Kullanılan Hammaddeler	45
3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar	48
3.3. Deneylerin Yapılışı	49
3.3.1. Çözelti Stabilizasyon ve Slip Hazırlama Deneyleri	49
3.3.2. Sinterleme Deneyleri	53
3.3.3. Karakterizasyon Deneyleri	53
3.3.3.1. Yoğunluk Ölçümü	53
3.3.3.2. Sertlik Ölçümü	54
3.3.3.3. Eğme Mukavemeti Ölçümü	54
3.3.3.4. Kırılma Tokluğu Ölçümü	54
4. DENEY SONUÇLARI	55
4.1. Çözelti Stabilizasyon Deney Sonuçları	55
4.1.1. Sedimentasyon Hacmine Çözelti pH'sının Etkisi	55
4.1.2. Sedimentasyon Hacmine Deflokülan İlavetinin Etkisi	56
4.2. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyon Deneyleri Sonuçları	56
4.2.1. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları	56
4.2.2. Sertlik Ölçüm Sonuçları	57
4.2.3. Eğme Mukavemeti Ölçüm Sonuçları	58
4.2.4. Kırılma Tokluğu Ölçüm Sonuçları	69
5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	61
5.1. Çözelti Stabilizasyon Deneylerinin İrdelenmesi	61
5.1.1. Sedimentasyon Hacmine Çözelti pH'sının Etkisinin İrdelenmesi	61
5.1.2. Sedimentasyon Hacmine Deflokülan İlavetinin Etkisinin İrdelenmesi	62
5.2. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyon Deneylerinin İrdelenmesi	63
5.2.1. Yoğunluk Ölçüm Sonuçlarının İrdelenmesi	63
5.2.2. Sertlik Ölçüm Sonuçlarının İrdelenmesi	64
5.2.3. Eğme Mukavemeti Ölçüm Sonuçlarının İrdelenmesi	64
5.2.4. Kırılma Tokluğu Ölçüm Sonuçlarının İrdelenmesi	65
6. GENEL SONUÇLAR	66
KAYNAKLAR	68
EKLER	72
ÖZGEÇMİŞ	76

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	Üç alt grup altında sınıflandırılan biyoseramiklerin fizyolojik ortamdaki kimyasal aktivitesi.....	12
Şekil 2.2.	Tıbbi kalitede alüminanın Ringer çözeltisinde gerilme-kırılma olasılığı diyagramı.....	20
Şekil 2.3.	Metal-PE'e karşı alümina alümina kalça protezinin aşınma indeksi ve sürtünme katsayısının zamana bağlı değişimi	20
Şekil 2.4.	$Y_2O_3-ZrO_2$ faz diyagramı.....	22
Şekil 2.5.	Ağ % 6 P_2O_5 içeren biyoaktif camların kemiğe bağlanma özelliklerinin bileşimle olan bağlantısını gösteren faz diyagramı..	29
Şekil 2.6.	$CaO-P_2O_5-SiO_2$ camlarında biyoaktivitenin bileşime bağlı değişimi.....	29
Şekil 2.7.	Günümüzde kemik tedavisinde kullanılan biyomalzemelerin elastik modüllerine bağlı kırılma toklukları.....	43
Şekil 3.1.	HAP tozunun SEM fotoğrafı.....	45
Şekil 3.2.	TZ-3YS tozunun SEM fotoğrafı.....	45
Şekil 3.3.	TZ-3YS tozunun tane boyut dağılımı eğrisi.....	46
Şekil 3.4.	HAP tozunun tane boyut dağılımı eğrisi.....	46
Şekil 3.5.	Deneylerde kullanılan sertlik, ultrasonik karıştırıcı, yoğunluk ölçüm cihazları ve yüksek sıcaklık sinterleme fırınının fotoğrafları	48
Şekil 3.6.	Sedimentasyon deneylerine yönelik yapılan çalışmanın akım şeması.....	51
Şekil 3.7.	İndentasyon çatlak geometrisinin gösterimi.....	54
Şekil 4.1.	Seyreltilmiş hidroksiapatit ve hidroksiapatit-zirkonya kompoziti çözeltiğinde sediment hacminin pH'a bağlı değişimi.....	55
Şekil 4.2.	Seyreltilmiş hidroksiapatit ve hidroksiapatit-zirkonya kompoziti çözeltiğinde sediment hacminin deflokülan konsantrasyonuna bağlı değişimi.....	56
Şekil 4.3.	HAP-TZP kompozitlerinin sıcaklık ve TZP konsantrasyonlarına bağlı olarak yoğunluklarındaki değişimler.....	57
Şekil 4.4.	HAP-TZP kompozitlerinin sıcaklık ve TZP konsantrasyonlarına bağlı olarak sertliklerdeki değişimler.....	58

Şekil 4.5	HAP-TZP kompozitlerinin sıcaklık ve TZP konsantrasyonlarına bağlı olarak eğme mukavemetlerindeki değişimler.....	59
Şekil 4.6	HAP-TZP kompozitlerinin sıcaklık ve TZP konsantrasyonlarına bağlı olarak kırılma tokluklarındaki değişimler.....	60
Şekil 5.1.	HAP-TZP kompozitlerinin sıcaklık ve TZP konsantrasyonlarına bağlı olarak teorik yoğunluklarındaki değişimler.....	63



TABLO LİSTESİ**Sayfa No**

Tablo 2.1.	Vücutta kullanılan malzemeler	5
Tablo 2.2.	Ortopedik metal implantların mekanik özellikleri	8
Tablo 2.3.	Bazı biyopolimerlerin kullanım alanları.....	10
Tablo 2.4.	Karbon fiber kompozitlerde matriks malzemesi olarak kullanılan polimerik malzemeler ve elde edilen polimer-karbon kompozitlerin mekanik özellikleri.....	13
Tablo 2.5.	Vücutta kullanılan doğal malzemeler.....	14
Tablo 2.6.	Alümina seramiklerin fiziksel karakteristikleri.....	18
Tablo 2.7.	Zirkonya seramiklerin fiziksel karakteristikleri.....	23
Tablo 2.8.	Klinik devrelerde kullanılan izotropik karbonlar.....	25
Tablo 2.9.	Biyomedikal karbonların özellikleri.....	25
Tablo 2.10	Biyoaktif seramiklerin bileşimleri ve mekanik özellikleri.....	28
Tablo 2.11	HAP-esaslı seramik kompozitler.....	37
Tablo 3.1.	Deneylerde kullanılan hammaddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	44
Tablo 3.2.	Dolapix CE 64 deflokülanının karakteristik özellikleri.....	45
Tablo A.1.	Sinterlenmiş numunelerin ölçülen yoğunluk değerleri.....	72
Tablo A.2.	Sinterlenmiş numunelerin ölçülen sertlik değerleri.....	73
Tablo A.3.	Sinterlenmiş numunelerin ölçülen eğme mukavemeti değerleri...	74
Tablo A.4.	Sinterlenmiş numunelerin ölçülen kırılma tokluğu değerleri.....	74

IMPROVING OF MECHANICAL PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE CERAMICS WITH ADDITION ZIRCONIA

SUMMARY

Among the currently used biomaterials, hydroxyapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HAP] has outstanding biocompatible characteristics due to its resemblance to the chemical and mineralogical compositions of the main inorganic ingredients of bone and hard dental tissues.

Despite its excellent biocompatibility, the applications of Hap are limited to non-load bearing implants, such as inner-ear bones or filler materials, because of its poor mechanical properties. It is one of the most serious obstacles for wider applications. There have been many efforts to improve the mechanical properties mainly strength and fracture toughness, of dense Hap.

There are two major approaches for the improvement in mechanical properties of the HAp. One is to fabricate a macrocomposite material. Metal implants, such as stainless steel, CoCr alloy, or Ti-based materials, coated with Hap powder which are widely used these days, belong to this class of material. However, large differences in physical and thermal properties between the metals and the HAp create limitations to this approach.

Another approach is to make a microscale composite material. HAp reinforced with other ceramics or metals in the form of powders, platelets, or fibers belong to this type of material. This approach has attracted much attention since the successful development of ceramic-matrix composite materials.

To be effective as a reinforcing agent for a ceramic-matrix composite material. the following conditions should be satisfied. First the strength and the elastic modulus of the second phase must be higher than those of the matrix. Second, the interfacial strength between the matrix and the second phase should be neither too weak nor too

strong. For an appropriate interfacial strength, no excessive reaction should occur between the matrix and the second phase.

In recent years, ceramic composites with particles or whiskers have been extensively studied in order to improve the mechanical properties, such as fracture toughness and strength. For processing of these composites, most of the materials were prepared using a hot pressing-technique. This technique is very convenient for preparing dense and fine grained ceramic composites. However, in this technique is not practically suitable for products with complicated shape and large products.

In this study, shaping and sintering of HAP-TZP composite mixture at different TZP powders content and temperature were realized by utilizing submicron powders. The effects of sintering time and different TZP contents on physical properties such as bending strength, hardness and density were examined.

Firstly, slip suspension conditions were obtained by sedimentation experiments. It is observed that the slip suspension were prepared at pH 10-11 by adding 1.0 mg/m² Dolapix CE 64 was the most suitable condition for slip casting of mixtures, generally.

Sintering experiments were performed at 1100-1200-1300°C for 1 hours on samples containing wt % 0-10-20 TZP.

% 96.51 theoretical density was obtained after sintering the composite tablets with % 100 HAP at 1300°C. Thus, the bending strength of the sintered HAP-TZP composite was found 21.30 MPa, the fracture toughness and hardness was found as 0.51 MPa.m^{-3/2} and 4.735 GPa at 1300°C with pure HAP.

HİDROKSİAPATİT SERAMİKLERİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ZİRKONYA İLAVESİ İLE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Kullanılan çeşitli biyomalzemeler arasında, kimyasal bileşimi $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ olan hidroksiapatit (HAP) diş ve kemiğin temel inorganik bileşenine yakın minerolojik ve kimyasal özellikler göstermesi nedeniyle diğer malzemelerden daha fazla ilgi görmektedir.

Fakat, bu biyoseramik malzemenin insan vücudundaki biyolojik uyumluluğuna rağmen, sentetik kemikle karşılaştırıldığında daha zayıf mekanik özellikler göstermesi nedeniyle kullanım alanı iç kulak kemiği ve ya dolgu malzemeleri gibi yüke maruz kalmayan uygulamalarla sınırlı kalmaktadır ve bu da daha geniş bir kullanım alanına sahip olmasını engelleyen en ciddi problemlerden biridir. HAP'ın özellikle mukavemet ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerini geliştirmek için çok fazla çalışma yapılmaktadır .

HAP'ın mekanik özelliklerini geliştirmek için iki temel yaklaşım vardır. Birincisi makrokompozit malzeme üretmektir. Günümüzde oldukça yaygın olarak kullanılan HAP ile kaplanmış paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımı ve titanyum esaslı metal implantlar bu tip malzemeler arasındadır. Ancak metal ve HAP arasındaki büyük ısıl genleşme katsayısı ve fiziksel özellik farkları bu yaklaşımın oluşumunu engellemektedir .

Diğer yaklaşım, mikro skalada bir kompozit malzeme yapmaktır. Toz, levha veya fiberler şeklinde diğer bir seramik, polimer veya metal malzeme ile güçlendirilmiş HAP bu tip malzemeler sınıfına girer. Günümüzde seramik matriks kompozitlerin başarılı bir şekilde geliştirilmesi bu yaklaşımı daha cazip hale getirmiştir.

Son yıllarda, seramiklerin kırılma tokluğu ve mukavemet gibi mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla partiküllerle veya viskerlerle güçlendirilmiş seramik kompozitlerin çoğu sıcak presleme tekniği kullanılarak hazırlanır. Bu teknik yoğun ve

ince taneli seramik kompozitlerin hazırlanması için oldukça uygundur. Fakat, bu teknikle üretilen son ürünün şekli sadece disk veya levha şeklinde olabilmektedir. Bu yüzden, bu teknik pratik olarak karmaşık şekilli ve büyük hacimli ürünlerin üretimi için uygun değildir .

Bu çalışmada, mikronaltı boyutta tozlardan hareketle farklı sıcaklık ve TZP oranlarında HAP-TZP kompozitlerinin üretimi amaçlanmıştır. Kırılma tokluğu, eğme mukavemeti, sertlik ve yoğunluk gibi fiziksel özellikler üzerinde sinterleme sıcaklığı ve farklı TZP oranlarının etkisi incelenmiştir.

İlk olarak, slip döküm koşulları sedimentasyon deneyleriyle belirlenmiştir. pH 10-11 değerinde ve 0.5 mg/m² Dolapix CE 64 ilavesiyle optimum slip döküm koşulları elde edilmiştir.

Sinterleme deneyleri ağırlıkça % 0-10-20 TZP oranlarında ve 1100-1200-1300oC sıcaklıklarında 1 saat süreyle yapılmıştır.

1300°C'de sinterlenmiş % 100 HAP içeren HAP kompozitiyle % 96.51 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. Saf HAP'ın ise 1300°C'de Kompozitin eğme mukavemeti 21.30 MPa, kırılma tokluğu ve sertlik değerleri ise 0.51 MPa.m^{-3/2} ve 4.735 GPa olarak bulunmuştur.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya nüfusunun yaklaşık olarak % 10'u, vücudunun çeşitli yerleri için tıbbi bir tedavi ile yüzyüze kalmaktadır. Çeşitli trafik ve spor kazaları, kirlilik, radyoaktivite ve gelişmiş silahlar nedeniyle bu tip tedavilere maruz kalan insan sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle son otuz yıl içerisinde hem ortopedistlerin ve diğer tıp adamlarının hem de mühendislerin çabalarıyla geliştirilen biyomalzemeler özürlü insanların yaşamsal işlevlerini arttırmaya yönelmiş, bu kişilerin yaşamlarını mümkün olduğu kadar normal insanların yaşamlarına yaklaştırmaya yönelik uygulamalar ortaya çıkmıştır [1] .

Bu alanda somut gelişmeler ancak 1960'lerden itibaren, malzemelerde, üretim teknolojilerinde ve ameliyat tekniklerinde kritik bir düzeyin üzerine çıkılması ile sağlanmış ve biyomalzeme adı verilen biyomedikal amaçlı malzemeler günlük yaşamımızdaki yerlerini almışlardır. Bugün bu malzemelerin kullanımı dünya piyasalarında 10 milyar doların üstünde bir ticaret hacmine ulaşmıştır [2] .

Kullanılan çeşitli biyomalzemeler arasında, kimyasal bileşimi $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ olan hidroksiapatit (HAP) diş ve kemiğin temel inorganik bileşenine yakın minerolojik ve kimyasal özellikler göstermesi nedeniyle diğer malzemelerden daha fazla ilgi görmektedir [3] .

Fakat, bu biyoseramik malzemenin insan vücudundaki biyolojik uyumluluğuna rağmen, sentetik kemikle karşılaştırıldığında daha zayıf mekanik özellikler göstermesi nedeniyle kullanım alanı iç kulak kemiği ve ya dolgu malzemeleri gibi yüke maruz kalmayan uygulamalarla sınırlı kalmaktadır ve bu da daha geniş bir kullanım alanına sahip olmasını engelleyen en ciddi problemlerden biridir. HAP'ın özellikle mukavemet ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerini geliştirmek için çok fazla çalışma yapılmaktadır [4 , 5] .

HAP'ın mekanik özelliklerini geliştirmek için iki temel yaklaşım vardır. Birincisi makrokompozit malzeme üretmektir. Günümüzde oldukça yaygın olarak kullanılan

HAP ile kaplanmış paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımı ve titanyum esaslı metal implantlar bu tip malzemeler arasındadır. Ancak metal ve HAP arasındaki büyük ısı genleşme katsayısı ve fiziksel özellik farkları bu yaklaşımın oluşumunu engellemektedir [4 , 5] .

Diğer yaklaşım, mikro skalada bir kompozit malzeme yapmaktır. Toz, levha veya fiberler şeklinde diğer bir seramik, polimer veya metal malzeme ile güçlendirilmiş HAP bu tip malzemeler sınıfına girer. Günümüzde seramik matriks kompozitlerin başarılı bir şekilde geliştirilmesi bu yaklaşımı daha cazip hale getirmiştir.

HAP'ın bu ihtiyaçlarını yeterli derecede karşılayacak bir güçlendirici malzeme henüz bulunamamıştır. Metallerin çoğu HAP ile reaksiyona girerek metal oksitler ve tri-kalsiyum fosfat (TCP; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) veya tetra-kalsiyum fosfat (TeCP; $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) oluşturur. Bu da HAP'ın biyolojik uyumluluğunda ciddi bir azalmaya sebep olur. Polimer takviyeli HAP kompozitlerinde ise polietilen güçlendirici faz olarak kullanılmıştır. Fakat bu kompozitlerin mukavemeti düşük olduğundan sadece özel durumlarda kullanılabilir. Biyoinert bir malzeme olan alümina (Al_2O_3) da HAP için güçlendirici bir faz olarak kullanılmaktadır. Alümina geniş levhacıklar şeklinde ilave edildiğinde, HAP ve Al_2O_3 arasında aşırı bir reaksiyon olmadan kırılma tokluğu artmaktadır. Fakat Al_2O_3 ile HAP arasındaki büyük ısı genleşme katsayısı farkı nedeniyle levhalar etrafında oluşan mikroçatlaklar mukavemetteki artışı azaltmaktadır. Yine bir biyoinert malzeme olan kısmen stabilize zirkonya (PSZ) da birçok seramikte yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir güçlendirici fazdır. Diğer seramik malzemelerle karşılaştırıldığında daha yüksek kırılma tokluğu ve mekanik mukavemet değerleri ne sahip olan zirkonya, Hap ile oluşturulan seramik kompozitlerde daha iyi mekanik mukavemet değerleri vermektedir. Fakat HAP ile ZrO_2 arasındaki reaksiyon sonucu oluşan TCP ve tamamen stabil zirkonya bileşikleri bu yaklaşımın en büyük dezavantajıdır. [4 , 5]

Son yıllarda, seramiklerin kırılma tokluğu ve mukavemet gibi mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla partiküllerle veya viskerlerle güçlendirilmiş seramik kompozitlerin çoğu sıcak presleme tekniği kullanılarak hazırlanır. Bu teknik yoğun ve ince taneli seramik kompozitlerin hazırlanması için oldukça uygundur. Fakat, bu teknikle üretilen son ürünün şekli sadece disk veya levha şeklinde olabilmektedir. Bu

yüzden, bu teknik pratik olarak karmaşık şekilli ve büyük hacimli ürünlerin üretimi için uygun değildir [6 , 7] .

Kompleks şekilli parçaların üretimi basınçsız sinterleme, gaz basıncıyla sinterleme veya sıcak izostatik presleme teknikleriyle gerçekleştirilir. Ancak malzemelerin sinterleme işleminden önce soğuk izostatik presleme, ekstrüzyon, enjeksiyon, slip döküm gibi yöntemlerle şekillendirilmeleri gereklidir. Bu şekillendirme yöntemleri içerisinde slip döküm uygulama kolaylığı, yatırım maliyetlerinin düşüklüğü, kompleks şekillerin üretilebilirliği ve yüksek yaş yoğunluklu malzemelerin eldesi nedeniyle avantajlıdır [6 , 7] .

Zirkonya–HAP kompozitleri üzerine yapılan çalışmalar farklı kaynaklardan temin edilen zirkonyanın, farklı oranlarda HAP’la karıştırılarak kompozitlerin oluşturulması üzerine yoğunlaşmıştır. Diğer seramik malzemeler ile karşılaştırıldığında daha yüksek kırılma tokluğu ve mekanik mukavemet değerlerine sahip olan zirkonya, HAP ile oluşturulan seramik kompozitlerde de daha iyi mekanik mukavemet değerleri vermektedir [8-18] .

Bu çalışmanın amacı, tek başına kullanıldığında zayıf mekanik özellikler gösteren HAP biyoseramiğinin güçlendirici faz olarak zirkonya kullanımı ile mekanik özelliklerinin geliştirilebilmesi için uygun yöntem ve ilave zirkonya miktarlarının belirlenmesi olmuştur. Önceki çalışmalardan farklı olarak HAP-zirkonya kompozitlerinin şekillendirilmesi slip döküm yöntemi ile yapıldıktan sonra farklı sıcaklık ve zirkonya oranlarında sinterlenerek son ürün elde edilmiştir. Elde edilen kompozitlerin yoğunlukları ve mekanik özellikleri belirlendikten sonra malzemenin mükemmel biyolojik uyumluluğu nedeniyle tıp ve diş hekimliğinin çeşitli dallarında sentetik kemik olarak kullanılabilirliği araştırılacaktır.

2. TEORİK İNCELEME

2.1. Biyomalzemeler

Vücutta meydana gelen hasarlar ve hastalıklar nedeniyle sık sık doğal olmayan malzemeler kullanılır. Diş dolguları bu malzemeler arasında en bilinen örneklerden biridir [19]. Biyomalzemeler, insan vücudundaki herhangi bir organ, doku veya fonksiyonel kısmın tedavi edilmesi yada tamamen değiştirilmesi için belirli bir süre rahatlıkla, bozulmadan kullanılabilen doğal karakterli olabildiği gibi yapay olarak da üretilen malzemelerdir [20] .

Çok eski zamanlardan beri, insanlar vücutta meydana gelen bir hasarı onarmak için çaba göstermektedirler. Bu amaçla da metalleri ve diğer malzemeleri kullanmışlardır. Örneğin Çinliler ve Aztekler diş hekimliğinde altın kullanmışlardır. Ağaç ve metalik destekler ve göztaşı da tarihte bu amaçla kullanılan malzemeler olarak yerlerini almışlardır. Hintlilerin eski kutsal kitabı Rig Veda'da Kraliçe Vishpla bir savaşta yaralandığı için bacağını kaybetmişti. Yarası iyileştikten sonra demir bir bacak takılarak yürümüş ve savaş alanına geri dönmüştü. Hipokrat'ın Hintli benzeri bilge Susruta (~800 İ.Ö.) çalışmalarında büyük oranda tıbbi alet ve malzeme kullanmıştır. Yün, deri, hayvan tendonu, at saçı ve bitkisel fiberler gibi çeşitli malzemelerle de çalışmıştır [21] .

Susruta'dan günümüze, biyomalzemeleri daha iyi hale getirmek amacıyla amansız bir mücadele verilmektedir. 50 yıldan fazla bir süredir tıp ve bilimde yaşanan gelişmeler, doku ile etkileşimde bulunan biyomalzemelerde büyük gelişmeler yaratmıştır. Günümüzde bu malzemeler kalça bağlantılarında hasar olduğu için yürüyemeyen insanlardan, kalp piliyle veya yapay kalple yaşayarak hayatlarını devam ettiren insanlara kadar kullanılmaktadırlar. 1988'de Amerika'da yaklaşık 11 milyon insan implant kullanmıştır [21] .

Vücutta kullanılan malzemelerin performansları birkaç farklı açıdan incelenebilir. Çözünmesi gereken problemin bulunduğu alana göre, doku-organ seviyesinde veya kullanılan malzemelere göre bir sınıflandırma yapılabilir [19] .

Bu sınıflandırma vücutta kullanılan malzemelere göre yapılacak olursa Tablo 2.1. deki sonuç elde edilmiş olur.

Tablo 2.1. Vücutta kullanılan malzemeler [19]

Malzeme	Avantajları	Dezavantajları	Örnekler
Polimerler Naylon Silikon Teflon® Dacron®	Esneklik Kolay üretilebilirlik	Kuvvetli değil Zamanla deforme olur Bozunabilir	Kann damarları, kalça protezlerinin soketleri, kulak, burun ve diğer yumuşak dokular
Metaller Titanyum Paslanmaz çelik Kobalt krom alaşımı Altın	Kuvvetli, tok Sünek	Korozyona uğrayabilir Yoğun	Bağlantı bölgelerinin yenilenmesi, kemik lavhaları ve vidaları, diş implantları
Seramikler Alüminyum oksit Karbon Hidroksiapatit	Biyolojik uygunluğu yüksek, inert Basma direnci yüksek	Gevrek Yapımı zor Esnekliği yok	Diş, kalça protezi soketi
Kompozitler Karbon - karbon	Kuvvetli, biçimli yapı	Yapımı zor	Kalp kapakçıkları

2.1.1. Metaller ve Alaşımlar

Metaller, biyomalzemeler arasında en yaygın kullanıma sahip malzeme grubunu oluştururlar. Örneğin, ortopedik cerrahide genellikle vücuda metalik implantlar yerleştirilir. Tellerden vidalara ve hatta kalça protezlerine kadar geniş bir kullanım alanları vardır. Metalik biyomalzemeler ayrıca diş ve kalp cerrahisinde de kullanılmaktadırlar. Yüklere karşı yüksek mukavemet göstermeleri, üstün yorulma dirençleri ve kırılma öncesinde plastik deformasyona uğramaları nedeniyle metaller oldukça popüler malzemeler olmuşlardır.

1775'te kırığı onarmak amacıyla pirinç parçalar kullanılmıştır. Fakat, 19.yy'dan önce, anestezi ve antibiyotiklerin olmadığı zamanlarda, kırıkların implantlar ile iyileştirilmesi pek başarılı olamamıştır. Ayrıca, birçok metalin insan vücudunda kararlı davranmadığı ve belli bir süre sonunda korozyona uğradığı ve çözündüğü saptanmıştır. Ağrı kesicilerin geliştirilmesi ile birlikte kırık tedavilerinde metallerin kullanımı da artmıştır. Vücuda yerleştirilen plaka ve vidaların eldesinde 20.yy'ın başlarına kadar yüksek karbonlu çelik, alüminyum, platin ve nikel esaslı malzemeler kullanılmıştır. Kobalt-krom alaşımları 1920'lerde, titanyum alaşımları da 1940'ların sonlarına doğru kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde ortopedik implant olarak en fazla kullanılan malzemeler F55 ve F138 düşük karbonlu paslanmaz çelikler (316L), F75 ve F90 kobalt-krom alaşımları, F67 saf titanyum, ve F136 titanyum-alüminyum-vanadyum alaşımıdır (Ti-6Al4V).

Paslanmaz çelikler kırık tedavisinde yaygın olarak kullanılır. Ortopedik cerrahide kullanılan diğer malzemelerle karşılaştırıldığında, paslanmaz çelikler yüksek elastik modül ve çekme mukavemeti gösterirler. Ayrıca bu tür çeliklere iyi süneklilikleri nedeniyle soğuk işlem de yapılabilir. Bu pratikte oldukça önemli bir noktadır. Çünkü cerrahlar çoğu zaman plakaları kemiğin anatomik yapısına uygun hale getirmek için eğmektedirler. Yapay bağlantılarda ise paslanmaz çeliklerin kullanımı yorulma problemi nedeniyle pek uygun değildir. İnsanın bir yılda ortalama bir milyon adım attığı ve kalça bağlantılarına vücudun iki üç katı kadar yükün baskı kurabildiği düşünülürse yorulma probleminin önemi ortaya çıkar.

Paslanmaz çeliklerin biyolojik uyumluluğu zayıf olduğundan kemik veya yumuşak bir doku ile tamamen birleşmesi mümkün değildir. Örneğin paslanmaz çelik vücutta kemiğe yakın bir yere yerleştirildiğinde kemik ile metal arasında mikroskopik seviyede ince bir lifsi doku oluşur. Bu olay, implantın başarısının doku ile bütünleşmesine bağlı olduğu uygulamalarda paslanmaz çeliğin kullanımını engeller.

Kobalt-krom alaşımları da korozyona karşı oldukça dirençli malzemelerdir. Paslanmaz çeliklerle karşılaştırıldığında, daha yüksek elastik modül, mukavemet ve sertlik; daha düşük süneklilik ve talaşlı şekillendirilebilirlik gösterirler. Ama yorulma özellikleri kalça protezleri ve yapay bağlantılar için yeterlidir ve genellikle bu amaçla kullanılırlar.

Titanyum ticari saflıkta titanyum ve Ti-6Al4V olmak üzere iki şekilde kullanılır. Saf titanyum mekanik özellikler açısından zayıftır ve protez üzerine poroz kaplama olarak kullanılır. Poroz kaplamalar kalça protezlerinde ve diş implantlarında, kaplamadaki porların içinde kemik büyümesini sağlamak amacıyla sık sık kullanılırlar. Yapay bağlantı ve yerleştirme tedavilerinde yaygın olarak kullanılan Ti-6Al4V alaşımları, paslanmaz çelikler ve kobalt-krom alaşımlarının yaklaşık yarısı kadar bir elastik modüle sahiptir.

Ortopedik cerrahide yük taşıyıcı implantların elastik modülü, oluşan gerilme yoğunlaşması olayı nedeniyle oldukça önemlidir. Normal yüklemelerde kemik ve implant malzeme arasındaki yük paylaşımı, kemik ile implant malzemenin elastik modüllerinin birbirine göre oranının bir fonksiyonu olarak meydana gelir. Eğer implant malzemenin elastik modülü kemiğinkinden daha yüksekse, kemiğin üzerine gelen yük daha az olacaktır ve bu da gerilme yoğunlaşmasına sebep olarak kemiğin zamanla bozunmasına sebep olabilmektedir. Yoğun kemiğin elastik modülü 1-20 GPa civarındadır. Titanyum alaşımlarının elastik modülü 120 MPa civarındadır. Paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlarının elastik modüllerinin 200 GPa civarında olduğu bilindiğine göre titanyum alaşımlarının daha düşük gerilme yoğunlaşmasına neden olacağı açıkça görülmektedir. Ayrıca titanyum alaşımı paslanmaz çelik ve kobalt-krom alaşımlarından daha düşük bir yoğunluğa sahiptir. Son olarak titanyum esaslı alaşımların biyolojik olarak uyumlu oldukları da histolojik deneylerle kanıtlanmış olup tek dezavantajının oldukça pahalı olduğu bilinmektedir [21].

Tablo 2.2. Ortopedik metal implantların mekanik özellikleri

	kemik	Fe-18Cr13Ni3Mo ASTM F138	Co-27Cr5Mo0.3 C ASTM F75			Ti-6Al4V ASTM F136
İşlem		dövme	döküm	Isıl işlemli	Toz metalurjisi	dövme
Elastik modül, GPa	18	200	230	230	230	120
Akma mukavemeti, MPa	-	440	450	450	825	900
Çekme mukavemeti, MPa	137	585	665	750	1200	1050
Uzama, %	1.5	30	8	12	15	10
Yorulma direnci 10^7 dönmede, MPa	-	295	190	280	620	500

2.1.2. Polimerler

Vücudun büyük bir yüzdesinin su olduğu ve dokuların oldukça esnek (viskoelastik) bir yapıya sahip oldukları, buna karşılık metal ve seramiklerin esnek olmadıkları, sert oldukları ve özellikle yoğunluklarının suya göre çok yüksek olduğu hatırlanırsa bu malzemelerin yoğunlukla biyomalzeme kullanımları için iyi bir seçenek oluşturmadığı görülür. Buna karşılık sentetik polimerler yoğunluklarının dokunun değerine çok yakın olması yanında, içinde çok su tutabilen ancak mekanik gücü çok düşük hidrofilik polimerler (hidrojeller) ile hiç su tutmayan, yük kaldırmaya uygun, yüksek yoğunluklu polimerler arasında geniş bir özellikler spektrumu sunabilmektedirler. Ayrıca polimerlerin bir çok değişik kimyasal kompozisyon ve biçimde yapılabilmesi, çok değişik kaynaklardan elde edilebilmeleri (petrokimya ürünü, mikrobiyolojik kökenli, canlı dokusu kökenli), üretim teknolojisinin çok gelişmiş olması, çok sayıda ve çok karmaşık tasarımların kolaylıkla gerçekleştirilebilmesi bunların yapay doku, organ veya cihazların yapımında tercih edilmesine yol açar.

Biyomalzemelerin kullanım yerleri; tamamen vücut dışında, kısmen vücut dışında ya da tamamen vücut içinde olabilir. Örneğin yapay kalp, kalp kapakçığı, kalp destek araçları, göğüs ve diş implantları, katarakt için intra oküler lensler, damarlar, omuz, kalça, eklem protezleri, bazı uzun süreli ilaç salınım sistemleri (özellikle doğum kontrol amaçlı), eklem protezlerinin ya da dikilmeye uygun olmayan dokuların tedavilerinde kullanılan biyolojik yapıştırıcılar tamamen vücut içinde kalan ve normalde bir daha çıkarılması planlanmamış biyomalzeme tiplerindendir.

Kalp-akciğer cihazında, hemodiyaliz sistemlerinde kullanılan polimerik membran ve kateterler, kartütler ile vücut içi bilgi toplamaya (sıcaklık, pH, glikoz miktarı vb.) yönelik bazı biyosensörler ile vücut içi ile dışı arasında uzanmaktadır.

Kontakt lensler, yapay deri, derinin dış yüzeyinden vücut içine uzun sürelerle ve sabit düzeyde ilaç salan kontrollü ilaç salım sistemleri (nitrogliserin gibi kalp ilaçları, skopolamin gibi mide bulantısı ilaçları), göz kapağı içine yerleştirilen ilaç salım sistemleri (glakom için atropin) ya da kozmetik amaçlı yapay doku malzemeleri tamamen vücut dışı kalan polimerik biyomalzemeleri oluştururlar.

Biyomedikal amaçlı polimerlerin genellikle biyolojik ortamda bozunmadan kalmaları istenirse de bazı uygulamalar bunun dışında kalır. Kalça protezinin eklem bölgesinde, seramik ve metal kısımların birbirine zarar vermesini önlemek ve sürtünmeyi azaltmak amacıyla kullanılan polimerin biçim ve yapısını hastanın kalan yaşamı boyunca koruması istenir. Öte yandan kırık tedavisi amacıyla kullanılan polimerden yapılma bir vidanın kırık tedavi olduğunda ya da vücuda uzun süreyle ilaç (kan pıhtılaşmaması için heparin, doğum kontrolü için hormon vb.) salmak amacıyla yerleştirilen kontrollü ilaç salım sistemlerinin içerdikleri aktif madde boşalıp işlevleri sona erdiğinde kalan boş polimerik maddenin vücuttan çıkarılması gerekmemesi için vücutta yerleştirildiği noktada kendiliğinden parçalanması tercih edilir. Bu nedenle de kalça protezinde vücutta parçalanmayan, yüksek yoğunluklu polietilen kullanılırken diğer örneklerde poliaktid, poliglikolid, polihidroksibütirik asit gibi vücutta bozunan (ancak bozunma ürünleri toksik olmayan) polimerler seçilir.

Polimerlerin bunca çeşitli amaca hizmet verebilecek zenginliklerinin yanında içerdikleri bir olumsuzluğu da belirtmeden geçmemek gerekir. Bozunmamaları (vücut ortamının etkisiyle, sıcaklık ve pH nedeniyle, vb) için yapım ortamlarına konan kimyasallar yanında üretim sırasında içlerinde kalabilen bazı reaksiyon başlatıcı ürünleri ve polimerik ürünlerin üretim kolaylıkları için eklenen bazı maddeler zaman içinde vücut ortamına sızma potansiyeli taşırlar. Bu nedenle biyomedikal polimerler ve onlardan yapılan cihaz ve sistemler biyouyumluluklarını belirtmek amacıyla laboratuvar ortamında veya vücut sıvısı içinde ve klinik deneme protokollerine uygun olarak çok zorlayıcı koşullarda denenmektedirler [2 , 22].

Tablo 2.3. Bazı biyopolimerlerin kullanım alanları

Polimer tipi	Kullanım alanları
Silikonlar	Yumuşak doku (göğüs, yanak vb.), kan ve sıvı boruları, kalp destek cihazları, implant kaplamaları, yarı geçirgen ve yumuşak kontakt lensler, kontrollü ilaç salımı
Polietilen (PE)	Eklemler
Polimetil metakrilat (PMMA)	Sert kontakt lensler, intraoküler lensler, diş dolguları, kemik yapıştırıcıları
Polivinil klorür (PVC)	Tıbbi borular, sıvı ve kan torbaları
Polietilen tereftalat	Kan damarları, kalp kapakçık halkası örtüsü
poliüretan	Kalp destek cihazları, kanla temas yüzeyleri
polikarbonat	Yarı geçirgen sert kontakt lensler, yapay kalp bölmeleri
Polihidroksietil metakrilat	Yumuşak kontakt lensler, yanık örtüleri, biyoelektrodlar, kontrollü ilaç salımı
Polivinil pirolidon	Kan hacmini artırıcı, yumuşak kontakt lensler
Polisiyano akrilatlar	Yumuşak ve sert doku yapıştırıcıları
Selüloz türevleri	Yarı geçirgen kontakt lensler

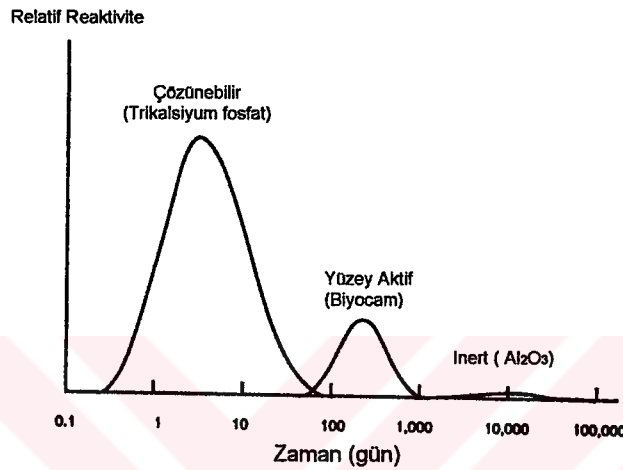
2.1.3. Seramikler

Seramikler insanlık tarihinin en eski doğal kaynaklara dayalı, sentetik malzemelerinden olup, tıpta kullanım alanı bulmalarının kökleri (ve günümüzde ‘biyoseramikler’ adı altında ileri teknoloji malzemeleri arasında yer almaları) ise Eski Mısır’lılara kadar uzanmaktadır. Eski Mısır mumyalarının ağızlarında dolgu ve suni dişlere rastlanmıştır.

İmplant olarak kullanılan malzemeler, temas halinde bulunduğu kemik dokusunun verdiği tepkiye göre üç sınıf altında toplanabilir: biyotolerant, biyoaktif, biyoinert (Şekil 2.1). Biyoinert malzemeler kimyasal açıdan oldukça kararlıdır ve bu malzemelerle bu malzemeleri çevreleyen doku arasında hiçbir bağlanma olmaz. Bu sınıf malzeme için alumina ve zirkonyayı örnek olarak verebiliriz. Biyotolerant malzemelerle onu çevreleyen doku arasında istenmeyen ancak vücut tarafından tolere edilebilecek bir etkileşim oluşur. Bu tür malzemelerden yapılan implant, lifli bir doku tabakası içinde tamamen çevrelenmiş hale gelir. Bu tür bir lifli doku, implant malzemesini içinde bulunduğu vücut dokusundan izole etmek için oluşturulur ve

gerçekte bu vücut tarafından oluşturulan bir korunma mekanizmasıdır. Metaller ve polimerlerin büyük bir kısmı bu tür bir arayüzey reaksiyonuna yol açar. Bu tür implantlar, eğer implantasyon sabitleştirme işlemi sağlam bir şekilde yapılırsa ve implant-doku arayüzeyinde herhangi bir hareketlilik olmazsa klinik olarak başarılı bir şekilde kullanılabilirler. Ancak, bu tür implant malzemeler öyle bir yüklemeye maruz kalıp da, implant-doku arayüzey hareketi oluşursa lifli kapsül tabakası birkaç yüz mikron kalınlığına ulaşabilir. Bu durumda implant-doku arayüzeyi çok çabuk bir şekilde gevşemeye uğrayabilir. Bu tür bir gevşeme zamanla değişik nedenlerle klinik başarısızlığa neden olabilir. Bu başarısızlığa yol açan nedenler implant malzemesinin kırılması ya da implant malzemesi ile birleşik olan kemiğin kırılması şeklinde olabilir. Biyoaktif malzemeler özel biyolojik aktivite oluşturmak için dizayn edilir. Bazı özel biyoaktif malzemeler yumuşak doku ile bağ oluştururlar, fakat birçok durumlarda istenilen biyolojik aktivite, biyoaktif malzemelerin canlı vücut dokusu ile kaynaşp, temas halinde olduğu kemik ile arayüzeyde kuvvetli bir bağ oluşturmasıdır. Uygun bir kuvvetli biyoaktif malzemeden üretilen implant kullanımıyla implant ile kemik arasında çabuk ve kuvvetli bir bağ oluşturulur. Böylece, implant malzemelerin herhangi bir mekanik sabitleştirme yöntemi (vidalama gibi), kemik çimentosu (polimetilmetakrilit gibi), veya kemik dokularının yüzeyden içeriye doğru büyüyebileceği, özellikle dizayn edilmiş gözenekli yüzeye sahip implant malzeme kullanımı gerekmeksizin sabitleştirilmesi sağlanır. Biyoaktif malzeme ile kemik arasındaki arayüzeyin mukavemeti o denli çok yüksektir ki implant malzemenin bağlantı halinde bulunduğu kemikten ayrılması için ya implantı çevreleyen kemik yapısını ya da implantı kırmak gerekir. Biyoaktivite kavramı geniş bir bağlanma oranı aralığına ve arayüzeyel bağlanma tabaka kalınlığı aralığına sahip oldukça geniş bir malzeme sınıfı aralığında yer alan değişik türde biyoaktif malzemeyi içerir. Bunlar arasında Biyoaktif cam, Biyoaktif cam-seramik, Apatit ve Wollastonite içeren cam-seramik, yüksek yoğunluğa sinterlenmiş Hidroksiapatit, Biyoaktif kompozit (Polietilen-Hidroksiapatit gibi) ve Biyoaktif kaplamalar (poroz Ti alaşımı üzerine Hidroksiapatit kaplama gibi) gibi malzeme grupları sıralanabilir. Bu malzemelerin hepsi kemik ile arayüzeyde bağlantı oluştururlar; bağlantının zamana bağımlılığı, bağlantı mukavemeti, bağlanma mekanizması, bağ bölgesinin kalınlığı, mekanik mukavemeti ve kırılma tokluğu malzeme türüne bağlı olarak değişir. Son zamanlarda araştırmalar protez ve implant olarak kullanılmak üzere biyoaktif seramik malzemelerin gelişimi üzerine odaklanmıştır. Özellikle biyoaktif özellikte

camseramikler üzerindeki araştırmalar dikkat çekmektedir. Cam-seramikler ince taneli çok kristalli malzemeler olup uygun kompozisyondaki camların ısı ışleme tabi tutulması ve kontrollü kristalizasyonu yoluyla üretilirler. Tüm biyoaktif implant malzemelerin ortak özelliği implantasyon sırasında yüzeylerinde Hidroksikarbonat apatit fazı oluşturmalarıdır. Ayrıca, biyoaktif implant-doku arayüzeyi boyunca oluşan gerilme gradyanı doğal yapıda oluşana daha yakındır [23].



Şekil 2.1 Üç alt grup altında sınıflandırılan biyoseramiklerin fizyolojik ortamdaki kimyasal aktiviteleri [24]

Biyoseramiklerin özellikleri, üretim yöntemleri ve kullanım alanları hakkında detaylı bilgi daha ilerideki bölümlerde ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

2.1.4. Kompozitler

Son yıllarda, karbon fiberler tıbbın pek çok uygulamasında kullanılan bir malzeme olarak bilinmektedir. Polimerik reçine sistemlerinin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde güçlendirici malzeme olarak kullanılan pek çok ticari ürün mevcuttur. Karbonla güçlendirilmiş bu polimerlerin, fiberlerin uygun bir şekilde yönlendirilmesi ve fiber miktarının iyi ayarlanmasıyla, fonksiyonunu iyi bir şekilde karşılayabilecek mekanik özelliklere sahip olması sağlanır. Karbon fiberler uygun mekanik özellikleri karşılayabilecek şekilde bir düzende matriks içinde dağıtılır. İmplant malzeme, yapıda yorulma hasarı meydana gelmeyecek şekilde dizayn edilmeli ve matriks malzemesi de vücut ortamıyla herhangi bir etkileşime girmemelidir. Kullanılan matriks malzemelerinin listesi ve mekanik özellikleri

Tablo 2.4 'te verilmiştir [25].

Tablo 2.4 Karbon fiber kompozitlerde matris malzemesi olarak kullanılan polimerik malzemeler ve elde edilen polimer-karbon kompozitlerin mekanik özellikleri [25]

Polimer	Polimer tipi	Ticari ismi ve üreticisi	Çekme Mukavemeti (MPa)	Elastik Modülü (GPa)
Polisülfon	Termoplastik	UDEL MG-11, Union Carbide	938	76
Polimetil metakrilat	Termoplastik	PMMA I.V.0.4 Rohm & Haas	772	55
Epoksi (düşük viskozite)	Termoset	Stycast 1267	535	30
Epoksi (yüksek viskozite)	Termoset	C-8W795, Hysol Corp.	207	24

Karbon ayrıca mekanik ve biyolojik özellikleri nedeniyle yapay kalp kapakçıklarında da oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Akışkan yatakta biriktirmeye elde edilmiş pirolitik karbon yüksek mukavemet, yorulma ve aşınma direncine sahiptir. Kan ve yumuşak dokuyla uyumluluğu iyidir [25].

2.1.5. Doğal Malzemeler

Hayvan veya bitkilerden elde edilen bir çok malzeme de günümüzde biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. İmplant malzeme olarak doğal malzemelerin kullanımının en büyük avantajı, vücut ortamında biyolojik olarak mükemmel uyum göstermeleridir. Bu yüzden, biyomimetik (biyolojik faaliyetlerden esinlenerek ve benzetmeler yaparak yeni mühendislik yapılarının ortaya çıkarılması) alanındaki çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Sentetik malzemelerle karşılaştırıldığında, doğal malzemeler genellikle zehirlilik problemi göstermezler. Ayrıca dokudaki iyileşme veya onarıma yardımcı olabilecek özel proteinleri ve diğer kimyasal sinyalleri taşıyabilirler. Fakat, bu malzemeler bağışıklıkla ilgili problem yaratmaktadırlar. Bu malzemelerde, özellikle de doğal polimerlerde karşılaşılan diğer bir problem, bu malzemelerin ergime sıcaklıklarının üstündeki sıcaklıklarda bozunma eğilimi göstermeleridir. Bu koşullar, farklı boyut ve şekillerde implantların üretimini kısıtlar.

Doğal malzemelere örnek olarak kollajeni verebiliriz. Genellikle lifsi yapıda bulunan kollajen karakteristik bir üçlü heliks yapıya sahiptir ve memeli canlılarda bulunan en yaygın proteindir. Örneğin, sığır derisindeki proteinin hemen hemen yarısı kollajendir. Kemik, tendonlar, bağlar, vs. gibi bağlayıcı dokuları oluşturan en önemli bileşenlerden biridir. Kollajenin vücut içinde birbirinden farklı en az 10 türü vardır. Bunlar arasında Tip I deri, kemik ve tendonlarda; Tip II bağlantı bölgelerindeki eklemsele kıkırdaklarda bulunurken; Tip III kan damarlarının en önemli bileşenlerinden biridir. Vücut içine implante edilen kollajen, kollajenaz olarak bilinen enzimler yardımıyla veya bulunduğu doku içinde şeklini değiştirerek ayrışır. Kollajenin biyomalzeme olarak kullanımı için oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Kollajen genellikle yüksek mekanik dirence sahip olmadığı için vücut içine süngersi yapıda yerleştirilir. Yeni dokuların büyümesinde bir yapı iskeleti olarak ümit verici gözükmemektedir ve yaraların iyileştirilmesinde ticari olarak kullanılan bir üründür [21] .

Doğal malzemeler olarak adlandırılabilcek diğer malzemeler ise Tablo 2.4.'de verilmiştir [26] .

Tablo 2.5 Vücutta kullanılan doğal malzemeler

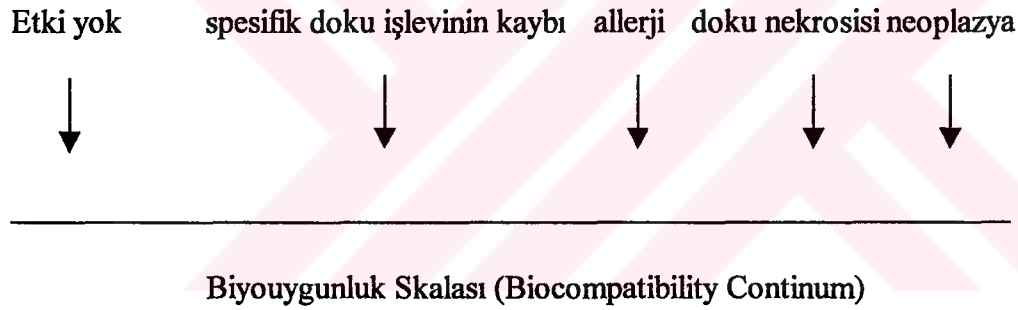
Malzeme	etki alanı	fizyolojik fonksiyonu
Keratin	saç	ısı yalıtımı
Kollajen	bağlayıcı doku	mekanik destek
Fibrinojen	kan	kan pıhtılaştırıcı
Elastin	bağ	mekanik destek
Jelatin	kısmen amorf kollajen	endüstriyel ürün
İpek	koruyucu	ipekböceği kozası
Aktin	kas	gerilme-büzüşme
Miyosin	kas	gerilme-büzüşme
Selüloz	bitkiler	mekanik destek
Çitin	böcekler ve kabuklular	şekil ve koruma sağlar
Dekstran	bakteriler üretir	organizmanın büyümesi
Glikosaminoglikan	bağlayıcı dokular	mekanik desteğe yardım

2.2. Biyomalzemelerden Beklenen Temel Özellikler

2.2.1. Biyolojik Uyumluluk

Biyolojik uyumluluk, 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 implant üzerinde etkisinin uygun klinik ve test etme protokolü ile en az değerde etki etme varsayımı ile yapılması gerekir [1].

Normal vücut dokularının implant malzemesi ile etkileşmesinin aralığı basit bir şekilde Biyolojik uyumluluk skalasında gösterilir. Bu skalaya göre:



Malzemelerin etkisi yukarıdaki skalaya göre biyolojik uyumluluk açısından mümkün olduğunca sol tarafta olmalıdır. Dolayısıyla malzeme ile temas halinde olan dokuların ciddi bir bozulmaya uğramadan çevre durumu ortalaması ile implant malzemeye hizmet etmesi gerekir.

Özetle, implant malzeme bünnyeye yerleştirildiğinde, doku implant malzemesini ya tam anlamıyla kabul eder, ya tam anlamıyla reddeder ya da bazı komplikasyonlar ile bünnyeye içerisinde tutar. Ancak hedef, hiç bir komplikasyon yada kötü etkiye meydan vermeksizin implant malzemesinin bünnyeye tarafından kabul edilmesidir [1].

2.2.2. Kemige Yakın Elastik ve Mekanik Özellikler:

Cerrahi implantların tasarımı için biyolojik uyumluluktan sonra en önemli özelliklerden birisi de kemik ile karakteristiklerin çakışması gereğidir. Elastiklik modüü ancak birkat büyük nakil malzemeleri bile gerilimle karşılaşıldığında görülecek elastik cevabın çakışmamasına neden olur. Bu tip malzemeleinin enerji emme kapasitesi de devamında kemige oranla düşük olacaktır. Benzer zorluklar diğer malzeme özelliklerinin uymaması durumunda da görülecektir [1].

2.2.3. Korozyon Dayanımı

İmplant malzemelerde dikkat edilmesi gereken en önemli konulardan birisi korozyondur. Yüksek döngülü gerilimler ve korozivitesi yüksek sıvılar malzemeleri etkiler. Bünyedeki ortam metaller için yüksek korozyon koşulları oluşturacak dinamik bir ortamdır. Metaller korozyona uğradığında oluşacak ürünler bünye için tehlike oluştururlar. Bundan dolayı malzeme gerekiyorsa fizikokimyasal ve mekanik özellikler açısından yeteri miktar değiştirilerek uygulanabilir. Ayrıca doku-implant arayüzeyinde yalıtılarak uygulanmış toksik nakiller korozyon sonrasında allerjik ve karsinogenik tepkimelere girebilirler. Sonuç olarak uygulanan cerrahi implant malzemelerin mümkün olduğunca hiç korozyona meydan vermeyecek şekilde uygulanması büyük zorunluluktur [1].

2.2.4. Uygun Dizayn

Sayıdığımız tüm kriterleri sağlayan mükemmel bir malzeme bile doğru tasarlanmadığı takdirde umulmadık hasarlara neden olabilir. Bu nedenle kullandığımız malzemenin normal yapısal özelliklerini kullanabileceğimiz, cihazla çakışacak optimum bir tasarım çok önemlidir [1].

2.3. Biyoseramikler

2.3.1. Biyoinert Seramikler

İnert biyoseramikler Bölüm 2.1.3'te kısaca anlatıldığı gibi, bulundukları fizyolojik ortamda kimyasal açıdan oldukça kararlı davranan malzemelerdir. Bu malzemelerle çevrelerindeki doku arasında herhangi bağlanma oluşmaz. Uzun süre mekanik ve kimyasal etki altında kalan bu malzemelerin kararlılığını kaybetmesi sonucu komşu hücrelerde ortaya çıkabilecek bozunma ürünlerinin konsantrasyonu, vücudun doğal korunma mekanizması tarafından kolaylıkla kontrol altına alınabilir. Doku, bu hareketsiz inert biyoseramiğin etrafında çok ince (en fazla birkaç mikron kalınlığında) bir lifsi membran oluşturarak implant malzemeyi yalıtır. İnert biyoseramikler fizyolojik sisteme, dalgalı yüzeyde doku büyümesi yoluyla mekanik olarak bağlanarak yerleşirler [27] .

İnert yapıdaki biyoseramiklere örnek olarak alümina (Al_2O_3), zirkonya (ZrO_2) ve karbon (C) verilebilir. Alümina biyoseramikler saf alüminyum oksit halinde, zirkonya biyoseramikler yitria, kalsiyum oksit veya magnezyum oksit ilavesi ile kısmen stabilize edilmiş haldedir. Alümina ve zirkonya, yüke maruz kalan sert dokuların yerine veya diş hekimliğinde ve cerrahide implant malzeme olarak kullanılırlar. Karbon da doku ile mükemmel uyum gösteren, kalp kapakçıklarının ve kan damarlarının onarılmasında pirolitik karbon kaplı devreler şeklinde oldukça yaygın olarak kullanılan bir biyoinert seramiktir [25] .

2.3.1.1. Alümina

Yüksek yoğunluk ve saflıkta alümina (α -alümina) klinikte yaygın olarak kullanılan ilk biyoseramiktir. Mükemmel korozyon direnci, iyi biyolojik uygunluğu, yüksek aşınma direnci ve mukavemeti nedeniyle kalça protezlerinde ve diş implantlarında kullanılmaktadır [27]. Tek kristal alümina, bir elektrik ark veya oksihidrojen alevinden yavaşça çekilen bir çekirdek kristalin yüzeyine ince alümina tozlarının beslenmesi ile ergimiş toz parçacıkları halinde elde edilir [19]. Alümina devrelerin

çoğu, başlangıç maddesinin özelliklerine bağlı olarak, 1600-1800°C’de preslenmiş ve sinterlenmiş çok ince taneli polikristal α -alüminadan yapılırken bazı diş implantları tek kristal safirden yapılmaktadır [27] .

Polikristal α -alüminanın mukavemet, yorulma direnci ve kırılma tokluğu değerleri, tane boyutuna, malzemenin saflığına ve sinterleşmeyi kolaylaştırıcı katkı maddelerinin miktarına göre değişir. Az miktarda MgO (< 0.5 %) sinterleşmeyi kolaylaştırmak amacıyla kullanılır ve sinterleme esnasında tanelerin aşırı büyümesini engeller [28]. 99.7 %’den daha saf ve 4 μm ’dan daha küçük ortalama tane boyutuna sahip alümina iyi eğme mukavemeti ve mükemmel basma mukavemeti gösterir. Tıpta kullanılabilecek ticari kalitede Al_2O_3 seramiklerin ISO standartları Tablo 1 ‘de verilmiştir.

Tablo 2.6. Alümina seramiklerin fiziksel karakteristikleri [28]

Fiziksel karakteristik	Ticari alümina biyoseramik	ISO standartında alümina
Saflığı (% ağırlıkça)	> 99.8	> 99.5
Yoğunluğu (g/cm^3)	> 3.93	> 3.90
Ortalama tane boyutu (μm)	3-6	< 7
Yüzey pürüzlülüğü, Ra (μm)	0.02	-
Vickers sertliği (kg/mm^2)	2300	> 2000
Basma mukavemeti (MPa)	4500	-
Eğme mukavemeti (MPa)*	595	> 400
Elastik modülü, (GPa)	380	-
Kırılma tokluğu, (MPa $\text{m}^{1/2}$)	5-6	

* Ringer çözeltisi adı verilen bir yapay vücut çözeltisi içinde ölçülen eğme mukavemeti değeridir.

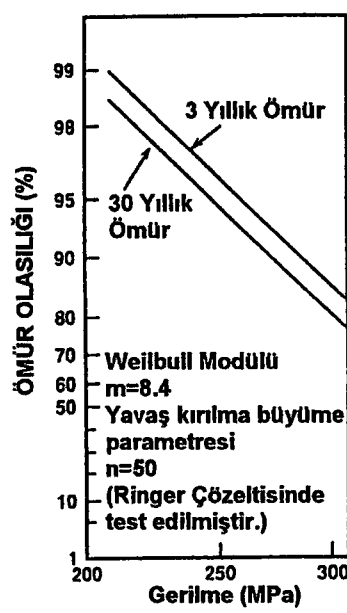
Alüminanın yüksek sertliği, onun hareketli noktalarda taşıyıcı eleman olarak kullanılmasına olanak verir. Bu yüksek sertlik, gevrekliğine rağmen bağlantı noktalarında alümina kullanımını avantajlı kılmaktadır [19] .

Yapılan gelişmiş testler ve ISO standartları göstermektedir ki, Al_2O_3 implantlar kritik çatlak ilerlemesi ve yorulmaya karşı oldukça yüksek direnç göstermektedirler. Ortalama tane boyutu 7 mikronu aştığında mekanik özellikler % 20 düşmektedir. Fazla miktarda sinterleşmeyi kolaylaştırıcı katkı yapılması da engellenmelidir. Bu katkılar tane sınırlarında çökerek özellikle korozif fizyolojik ortamda yorulma direncini düşürmektedirler [28] .

Yapay diş ve kemiklerin yapımında kullanılacak malzemeler kimyasal reaktivite veya aşınma nedeniyle meydana gelebilecek korozyon veya bozunma olmaksızın yaşayan doku içinde bulunabilmelidirler. Kyocera firması da seramiklerin bu özelliklerinden faydalananarak tek kristal alüminadan dünyanın ilk seramik diş implantını üretmiştir. Bu ürünün Japonya’da yarattığı başarı, ortopedik sistemlerde de modern seramiklerin uygulanmasını yaygınlaştırmıştır. Kyocera mühendisleri, doğal kemik ve dişin en önemli bileşenlerinden biri olan hidroksiapatiti implant yüzeyini kaplayarak implantın biyolojik uyumluluğunu zenginleştirici metodlar üzerinde yoğun şekilde çalışmaya devam etmektedirler [29] .

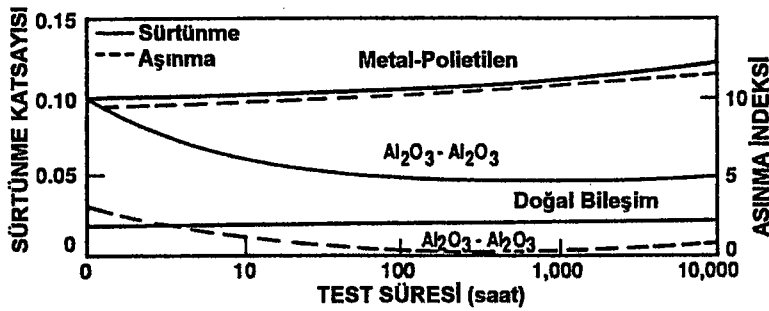
Yük taşıyıcı implantların kullanım sürelerini tahmin etmek ve istatistiksel bir dizayn yapmak için çeşitli metodlar geliştirilmiştir. Bu teknikler uygulandığında, malzemenin eğme mukavemetine ve kullanıldığı ortam esas alınarak özel bir alümina protezinin yük limitleri belirlenebilmektedir.

12 kN yük altında 30 yıl boyunca kullanılacak bir yük taşıyıcı implant için (bu değer bir kalça protezinden beklenen değerlerdir) tahmin yapılabilmektedir [28] . Şekil 2.2 ‘de alümina biyoseramik için uygulanan gerilme-kırılma olasılığı (SPT) diyagramı görülmektedir. 30 yıl boyunca 200 MPa’ dan küçük gerilmelere maruz kalmış 100 parçanın sadece birinde hasar tespit edilmiştir. Uygulanan kuvvet 250 MPa’a çıkarıldığında, 3 yıllık kullanım süresinde implantların % 4’ü, 30 yıllık kullanım süresinde ise % 7’si hasara uğramaktadır. SPT diyagramları bölgesel gerilme dağılımı analizi ile birlikte kullanıldığında seramik parçanın dizaynı daha uzun kullanım ve daha az hasar oluşturacak şekilde dizayn edilebilir [27] . Yapılan yaşlanma ve yorulma deneylerine göre, 50 yaşından küçük hastalara takılan ortopedik implantların daha yüksek standartlarda kalite kontrolünün yapılması gerektiği ortaya çıkmıştır. 4 µm ‘dan daha küçük tane boyutundaki alüminanın aşınma ve sürtünme değerleri oldukça yüksek olduğundan yüzey pürüzlülüğü değeri oldukça düşüktür ($R_a = 0.02 \mu m$). Taneler daha büyük olduğunda bağlantı bölgesinin yüzeyinde alümina tanelerinin neden olduğu aşınma miktarı artar.



Şekil 2.2 Tıbbi kalitede alüminanın Ringer çözeltisinde gerilme-kırılma olasılığı diyagramı [27]

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ yük yataklarının karşılıklı aşınma yüzeyleri taşlanarak ve parlatılarak kalça protezlerindeki gibi yüksek kalitede bir küreselliğe sahip olmalıdır. Kalça protezi olarak kullanılan alümina protezlerinin baş ve yuva kısımları beraberce parlatılır ve çift olarak kullanılır. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ bağlantısının uzun süreli sürtünme katsayısı, doğal bir bağlantının sürtünme değerlerine en yakın sentetik malzeme katsayısıdır. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ yüzeylerinin aşınma değeri metal-polietilen yüzeylerinininkinden 2-10 kat daha düşüktür (Şekil 2.3) [28]. Günümüzde 1.5 milyon kalça protezi alümina ile implante edilerek kullanılmaktadır ve bu sayı her yıl en azından 100,000 adet artmaktadır [27].



Şekil 2.3 Metal-PE'e karşı alümina-alümina kalça protezinin aşınma indeksi ve sürtünme katsayısının zamana bağlı değişimi [27]

2.3.1.2. Zirkonya

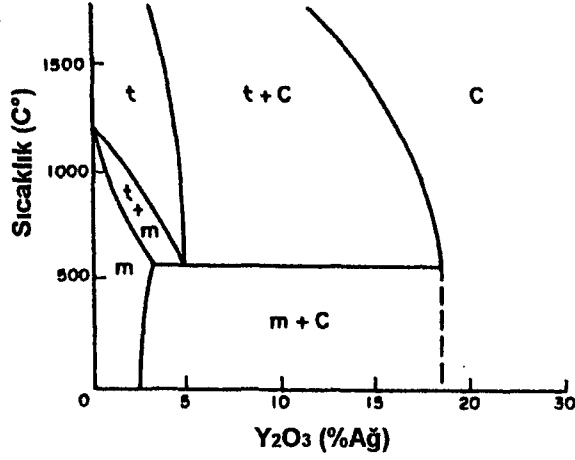
Biyomalzeme olarak kullanılacak zirkonya üzerine yapılan araştırmalar 1960'lı yıllarda başlamıştır. Zirkonyanın biyomedikal uygulamalarıyla ilgili ilk makale 1969'da Helmer ve Driskell tarafından yayınlanmıştır. Makalede, bu tip biyoseramiklerin en yaygın uygulaması olan kalça protezlerinin üretiminde zirkonyanın kullanılması incelenmiştir [30]. 1986'da Fransa ve Amerika'da ortopedik cerrahide zirkonya kullanılmaya başlanmıştır [22]. Günümüzde tetragonal zirkonya polikristal (TZP) seramiklerin implant malzeme olarak cerrahide kullanılabilmesi için, malzemeden beklenen minimum özellikler ISO 13356 standardınca belirlenmiştir. TZP seramikler zirkonya protez başlık üreten firmaların tümünün kullandığı bir üründür. şimdiye kadar 300,000'den fazla TZP başlık vücut içine yerleştirilmiş ve raporlara göre sadece iki tanesinde kırılma gözlenmiştir [30].

Alüminanın biyolojik uyumluluğu ve aşınma direnci oldukça yüksek olmasına rağmen eğme mukavemeti ve tokluk değerleri düşüktür. Bu yüzden alümina kalça protezlerinin kafa kısmının çapı 32 mm ile sınırlıdır. Zirkonya da fizyolojik ortamda inert karakter gösterir ve alüminadan daha yüksek eğme mukavemeti ve kırılma tokluğuna sahip olması onu alüminadan daha avantajlı hale getirir [27].

Cerrahide implant malzeme olarak kullanılabilmesi için tavsiye edilen iki tip zirkonya vardır. Biri yittria ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya (TZP), diğeri magnezyum oksitle kısmen stabilize edilmiş zirkonya (Mg-PSZ) dir. Bu seramiklerin alümina ile karşılaştırılması Tablo 2.6'da verilmiştir.

Zirkonya seramikler ergime sıcaklıklarından oda sıcaklığına soğutulduklarında polimorfik dönüşüm gösterirler. Zirkonyanın oldukça iyi tanımlanmış dört çeşit polimorfu vardır; monoklinik, tetragonal ve kübik fazları ve çok yüksek basınç altında ortorombik formu. Monoklinik faz 1170°C'ye kadar, tetragonal faz 1170-2370°C arasındaki sıcaklıklarda ve kübik faz da 2680°C'ye kadar kararlıdır. Zirkonya soğutulduğunda tetragonal faz monoklinik faza dönüşürken % 3-5'lik bir hacimsel genleşme meydana gelmektedir. Faz dönüşümü neticesinde meydana gelen bu hacimsel genleşme elastik ve kırılma limitlerini aşmak için yeterlidir ve zirkonya seramiklerinin çatlamasına neden olur. Bu yüzden kalsiya (CaO), magnezya (MgO) ve ya yittria (Y₂O₃) gibi katkıları yapılarak, düşük sıcaklıklarda tetragonal veya kübik

fazda kararlılık gösteren zirkonya elde edilmelidir. PSZ kübik ve tetragonal fazın karışımıyken, TZP % 100 tetragonal formdadır.



Şekil 2.4 Y_2O_3 - ZrO_2 faz diyagramı (t = tetragonal faz ; m = monoklinik faz ; c = kübik faz) [25]

Her iki malzeme de tıpta implant uygulamalarında tercih edilir. Yittria ile stabilize edilmiş TZP seramikler mukavemet ve kırılma tokluğu değerleri açısından biyomedikal alanda kullanılan alüminadan iki kat daha üstündür. Bu özellikleri nedeniyle zirkonya protez başlarını metal başlıklara nazaran farklı gerilmelere karşı daha az hassas yapar [25].

Zirkonya, toplam kalça protezlerinde yük taşıyıcı olarak uygun bir malzeme olmasına rağmen zirkonya ile ilgili üç önemli dezavantaj bulunmaktadır. Bunlar, fizyolojik sıvılar içinde zamanla mukavemetinde düşme olması, aşınma problemi ve malzemenin radyoaktivitesidir.

Yittria ile stabilize edilmiş zirkonyada, su içinde yaşlanma nedeniyle tetragonal fazdan monoklinik faza martensitik dönüşüm olmakta ve bununla beraber toklukta düşüş gözlenmektedir. Fakat vücut sıvısı içinde ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylere göre kırılma tokluğu ve mukavemetteki düşüş oldukça küçük bir miktarda olmaktadır. İmplantasyondan 2 yıl sonra gözlemlenen mukavemet değeri, benzer koşullarda test edilmiş alüminanın mukavemetinden hala oldukça yüksek bulunmuştur [27].

Tablo 2.7 Zirkonya seramiklerin fiziksel karakteristikleri [28]

Fiziksel karakteristik	PROZYR® zirkonya biyoseramik	ISO/DIS13356 zirkonya
Saflığı (% ağırlıkça)	> 99	> 99.5
Yoğunluğu (g cm ⁻³)	6	> 6
Ortalama tane boyutu (µm)	< 1	< 0.6
Yüzey pürüzlülüğü, Ra (µm)	0.02	-
Vickers sertliği Hv 0.1	1300	-
Basma mukavemeti (MPa)	4500	2000
Eğme mukavemeti (MPa)	> 920	> 900
Elastik modülü, (GPa)	380	-
Kırılma tokluğu, (MPa m ^{1/2})	10	-

Streicher ve arkadaşları [31], UHMWPE'e (ultra high molecular weight polyethylene) karşı aşındırıcı yüzey olarak kullanılabilecek seramiklerle ilgili detaylı bir araştırma raporu hazırlamışlardır. Bu çalışmada, toplam kalça protezlerinin eklem bileşenlerinin uygunluğunu test etmek için 5 farklı tür alümina ve zirkonya pin-on-disk aşınma testine tabi tutulmuşlardır. Deneylerin sonunda farklı seramiklerin farklı yüzey kalitelerine sahip oldukları görülmüştür. Seramik yüzeyinin UHMWPE yüzeyinde yaptığı aşınma hızı, alümina için en düşük değeri vermiş ve Co-CrMo alaşımı ile yapılan deneylerden % 20 daha düşük bir değer ortaya çıkmıştır. Bu sürtünme ve aşınma testlerinin sonuçlarına göre zirkonyanın bu amaç için uygun bir malzeme olmadığı ortaya çıkmıştır. Zirkonyanın polar olmayan UHMWPE'e karşı gösterdiği bu kötü tribolojik davranış anlaşılamamıştır. Alümina ve zirkonya seramikleri benzer yüzey pürüzlülüğü ve ıslatma karakteristikliklerine sahiptirler. Yüzey özelliklerindeki en büyük fark alümina seramiklerin zirkonyadan daha sert olmasıdır.

Sudanese ve arkadaşları ring on disk testi ile zirkonya-zirkonya çiftinde aşınma direncini test etmişlerdir. Zirkonya-zirkonya çiftinin aşınma hızı alümina-alümina çiftinin aşınma hızının 5000 katı çıkmıştır. Bu nedenle zirkonya seramikler seramik-seramik eklem yüzeyleri uygulamaları için tavsiye edilmemektedirler [27].

Zirkonya sık sık toryum ve uranyum gibi oldukça uzun yarı ömre sahip radyoaktif elementlerle birlikte bulunur. Bu elementleri zirkonyadan ayırmak zor ve pahalıdır. Son çalışmalarda, Sato zirkonya esaslı seramiklerde 0.5 ppm uranyum 235 gözlemlemiştir [27].

Zirkonya seramiklerde alfa ve gama tipi radyasyonlar vardır. Alümina, zirkonya ve CoCr alaşımlarından yapılmış kalça protezlerinin radyoaktiviteleri ölçülmüştür. Alümina en düşük gama radyoaktivitesine sahipken zirkonya ve CoCr alaşımları hemen hemen benzer değerlere sahiptir. CoCr alaşımları ve zirkonyanın gama radyoaktiviteleri, Fransa'da ulusal çevrede ölçülen değerlerle benzer büyüklükte bulunmuştur.

Verilen bilgilere göre ticari olarak elde edilebilen zirkonya biyoseramiklerinin gama radyasyon dereceleri üzerinde durulması gereken çok büyük bir konu değildir. Fakat, implant olarak geliştirilen zirkonya seramiklerinde önemli miktarlarda alfa radyasyonu bulunmuştur. Yüksek iyonizasyon kapasitesine sahip bu alfa partikülleri sert ve yumuşak doku hücrelerini bozmaktadırlar. Zirkonya kalça protezlerinden yayılan alfa radyasyonunun aktifliği küçük olmasına rağmen, bunun uzun süreli etkisi halen bir soru işaretidir [27].

2.3.1.3. Karbon

Karbon biyoorganik bileşiklerde en çok rastlanan elementtir ve bu bileşiklerin içinde çok değişik çeşit ve miktarlarda bulunur. Bir milyondan fazla karbon bileşiği vardır ve bunlardan binlercesi yaşamsal ve organik hayatta hayati rol oynarlar. Değişik atomik yapılarda bulunan bu karbonlar biyomedikal alanda da önemli bir yere sahiptir. Kimyasal ve mekanik yapıları nedeniyle bazı karbon formlarının kemik, kıkırdak, tendon, bağ ve kan damarı gibi hasar görmüş biyolojik yapıların yenilenmesinde kısmen veya bütün olarak uygun oldukları bulunmuştur. Bu özel karbon formlarına dokuların şiddetli veya kronik etkisi en az düzeydedir. Bu elemental karbon yapıları yaşayan doku içinde çok iyi uyumluluk sağlar. Bu yüzden hem biyokimyasal hem de biyomekanik açıdan karbon elementi oldukça önemlidir.

Hidrokarbonların gaz ile pirolizi, buhar biriktirme ve polimer camlaştırması gibi proseslerle çok geniş özelliklere sahip ve değişik formlarda karbon yapıları üretmek mümkündür. Bu yöntemlerle üretilen bazı özel karbon formları klinikte önemli bir

yere sahiptir.

Biyomedikal devrelerde sık sık kullanılan üç tip karbon vardır: düşük sıcaklıkta izotropik pirolitik karbon (LTI-low temperature isotropic), camlaşmış karbon ve çok düşük sıcaklıkta izotropik buhar biriktirilmiş karbon (ULTI-ultra low temperature isotropic). Tablo 2.7’de bu karbonların genel, kimyasal ve ticari isimleri verilmektedir. Tablo 2.8’de de bu malzemelerin özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.8 Klinik devrelerde kullanılan izotropik karbonlar

Genel ismi	Kimyasal ismi	Ticari ismi*
Pirolitik karbon	LTI karbon	Pyrolite Carbon
Camlaşmış karbon	Camlaşmış karbon, polimerik karbon	bioCarbon
Buhar biriktirilmiş karbon	ULTI karbon	Biolite carbon

*Pyrolite ve Biolite CarboMedics firmasının ticari ürünleridir, bioCarbon ise Bentley Laboratuvarlarının bir ürünüdür.

Günümüzde, yalnızca bu üç malzeme klinikte önem taşımaktadır, ama diğer karbon formları da yaşayan dokuların tedavisinde kullanılmaktadır. Örülmüş karbon fiber sistemleri tendon ve bağların yenilenmesinde kullanılmaktadır. Karbon-karbon kompozitleri kemik yerine bağlantı bölgelerinde yük taşıyıcı eleman olarak kullanılmaktadır. Bazı karbon formlarının kanın saflaştırılmasında ve adsorplayıcı olarak kullanılması araştırılmaktadır.

Tablo 2.9 Biyomedikal karbonların özellikleri

	Camlaşmış karbon	Düşük veya yüksek yoğunluklu LTI karbon	Silikon ile alaşımlandırılmış LTI karbon	ULTI karbon
Yoğunluğu (g cm^{-3})	1.4-1.6	1.5-2.2	2.0-2.2	1.5-2.2
Kristal büyüklüğü (nm)	1-4	3-4	3-4	0.8-1.5
Eğme muk. (Mpa)	70-207	275-550	550-620	345-690
Elastik modülü (GPa)	24-31	17-28	28-41	14-21
Sertlik (DPH)	150-200	150-250	230-370	150-250
Isıl gen. katsayısı (10^{-6} K^{-1})	2.0-5.8	4-6	5	-
Elektriksel direnci ($10^{-3} \Omega \text{ mm}$)	30-55	5-20	3-20	-
Silikon içeriği (ağ %)	0	0	5-12	-
Uzama (%)	0.8-1.3	1.6-2.1	2.0	>5.0

Bu karbon malzemelerindeki farklılıklar genellikle kimyasal bileşim nedeniyle değil yapısal farklılıklar nedeniyle oluşur. Kompozit, partikül ve fiber sistemler kullanılabilir. Partiküller kan içine nüfuz edebilmektedir. Fiberler ve filamentler kompozitlerden kopup limpatik sisteme nüfuz edebilmektedir. Araştırmalar bu malzemeleri daha stabil yapılarda elde etmeye yönelik olarak ilerlemektedir.

Karbon malzemeler kompozit ve monolitik malzemeler (camlaşmış karbon ve LTI karbon) şeklinde kullanılabildiği gibi kalıcı olmayan ince kaplamalar (ULTI karbon) olarak da kullanılabilir. Bu üç karbon formu diğer karbon türleri kadar büyük uyumsuzluk sorunu göstermezler. LTI karbonları % 20'nin üzerinde silikon ilavesi ile birleştirilerek, biyolojik uyumlulukta önemli bir değişim olmaksızın klinik tedavide kullanılacak karbon malzeme elde edilir.

Karbonun diğer malzemelere göre en büyük avantajı mükemmel biyolojik uyumluluğudur. Fakat mekanik kalp kapakçıkları gibi aşınma direnci veya mukavemet değerlerinin çok önemli olmadığı bölgelerde etkin bir malzeme olarak kullanılır. 1.5 milyondan fazla hastada mekanik kalp kapakçığı olarak karbon bileşikleri çok az miktarda diğer parçalarla birleştirilerek kullanılmaktadır.

2.3.2. Biyoaktif Seramikler

2.3.2.1. Hidroksiapatit

Bu bölümle ilgili bilgiler Bölüm 2.4.1. de ayrıntılı olarak verilecektir.

2.3.2.2. Biyoaktif cam ve cam-seramikler

Çeşitli bileşimlerde üretilen cam, seramik, cam-seramik ve kompozitlerin implant olarak kullanımıyla kemik ile implant arasında kuvvetli bir bağ oluşumu sağlanmaktadır. Bu tür malzemeler biyoaktif seramikler olarak bilinmektedirler. Özel kompozisyonlarda hazırlanan birçok biyoaktif cam bu amaçla kullanılmaktadır. Biyoaktif cam ve cam-seramiklerin en genel karakteristik özelliği, implantasyon sonrasında yüzeyin kinetik özelliklerine bağlı olarak yüzeyde oluşan bağ kuvvetinin zamana bağımlı değişimidir. Yüzeyde oluşan biyolojik olarak aktif hidroksikarbonat apatit (HCA), arayüzeyde kemik ile bağlantının oluşmasını sağlar. Biyoaktif

implantlarda oluşan bu HCA fazı kemikteki mineral fazına yapısal ve kimyasal olarak benzer özellikler gösterir. Bu nedenle arayüzeydeki bağlanma kolaylaşır. Biyoaktif malzemeler, doku ile yüksek mekanik kuvvetlere karşı direnebilecek seviyede bir arayüzey oluşturmalıdır [28].

Biyoaktif camlar, özel oranlarda SiO_2 , Na_2O , CaO ve P_2O_5 içeren çeşitli bileşimlerde camlardan oluşur (Tablo 2.9). Bu camları geleneksel soda-kireç-silika camlarından ayıran üç önemli bileşim farkı vardır. Biyoaktif camlar ağırlıkça % 60'dan az SiO_2 , yüksek miktarlarda Na_2O ve CaO ve yüksek $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ oranı içerirler. Bu bileşimsel farklılık, özellikle vücut sıvıları gibi sulu ortamlarda yüzeyi oldukça aktif hale getirir.

Birçok biyoaktif SiO_2 camı ağırlıkça % 45 SiO_2 içeren 45S5 ismiyle formüle edilir (S ağ yapıcı anlamındadır). Camda çok fazla miktarda P_2O_5 bulunursa kemiğe bağlanma olmaz. 45S5 camından cam seramik oluşturmak için SiO_2 için ağırlıkça % 5-15 B_2O_3 ilavesi veya CaO için % 12.5 CaF_2 ilavesi veya camın kristalizasyonu ile malzemenin kemiğe bağlanma özelliğı az miktarda değışebilir. 45S5 camına sadece ağ. % 3 Al_2O_3 ilavesi bağlanmayı engeller [28].

şekil 2.5'te farklı bileşimlerde Na_2O - CaO - P_2O_5 - SiO_2 camlarının sert ve yumuşak dokulara bağlanabilme özellikleri görülmektedir. şekil 2.5'te görülen bütün camlar ağırlıkça % 6 P_2O_5 içermektedir. Diyagramın merkezindeki kompozisyonlarda (A bölgesi) kemik ile bir bağlanma meydana gelir. Ayrıca, A bölgesi biyoaktif kemik bağlanma sınırı olarak tanımlanır. B bölgesindeki pencere veya mutfak camı gibi yüksek silika içeren camlar inert malzeme olarak davranırlar ve implant-doku arayüzeyinde bir lifsi kapsülle kaplanarak vücut tarafından yalıtılırlar [28]. C bölgesindeki camlarda da çözünme olmaz. D bölgesindeki camlar ise teknik olarak pratik değıldirler ve henüz implant malzeme olarak test edilmemişlerdir.

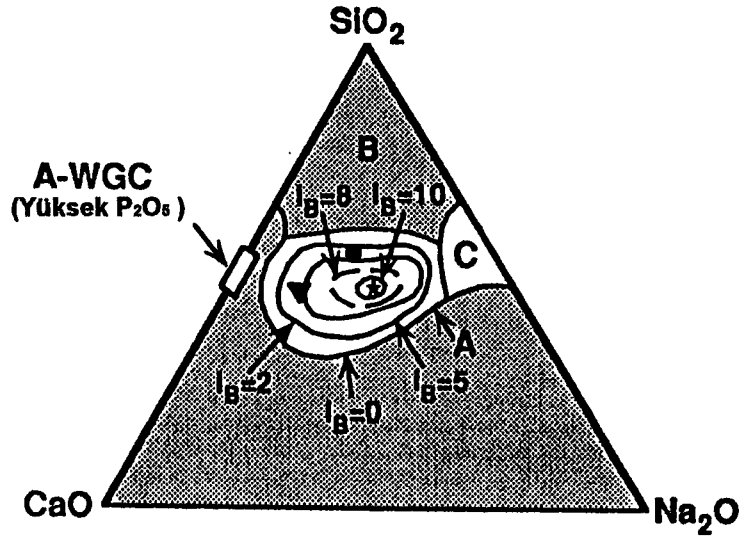
Yumuşak dokulardaki kollagen de şekil 2.5'te E bölgesindeki bileşenlere sahip biyoaktif camlara kuvvetli bir şekilde yapışabilmektedir. 10 günlük bir test sonunda 45S5 biyocamı yüzeyinde büyüyen HCA aglomeralarına bağlanan kollagenler, HCA tabakasının büyümesi ile arayüzeyde kollagen liflerini meydana getirmektedir. Kemik ve dişler de HCA kristalleri ve kollagenden oluşmuş kompozitlerdir. Bir biyoaktif cama kollagen fiberlerinin bağlanması bir dişe diş etrafındaki bağların bağlanmasına benzer.

Tablo 2.10 Biyoaktif seramiklerin bileşimleri ve mekanik özellikleri

Özellik	Biyoçam 45S5	S45PZ	Cam-seramik Ceravital	Cam-seramik Cerabone A/W	Cam-seramik Ilmaplant L1	Cam- seramik Bioverit
Bileşim (ağ. %)						
Na ₂ O	24.5	24	5-10	0	4.6	3-8
K ₂ O	0	0	0.5-3.0	0	0.2	3-8
MgO	0	0	2.5-5.0	4.6	2.8	2-21
CaO	24.5	22	30-35	44.7	31.9	10-34
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0	8-15
SiO ₂	45.0	45	40-50	34.0	44.3	19-54
P ₂ O ₅	6.0	7	10-50	16.2	11.2	2-10
CaF ₂	0	0	0	0.5	5.0	3-23
B ₂ O ₃	0	2	0	0	0	0
Fazlar	cam	cam	Apatit cam	Apatit β-wallosenite cam	Apatit β- wallosenite cam	Apatit pillogopit cam
Yoğunluk (g cm ⁻³)	2.657	-	-	3.07	-	2.8
Vickers sertlik (Hv)	458	-	-	680	-	500
Basma mukavemeti (MPa)	-	-	500	1080	-	500
Eğme mukavemeti (MPa)	42	-	-	215	160	100-160
Elastik modülü (GPa)	35	-	100-150	218	-	70-88
Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2})	-	-	-	2.0	2.5	0.5-1.0
Yavaş çatlak büyümesi, n	-	-	-	33	-	-

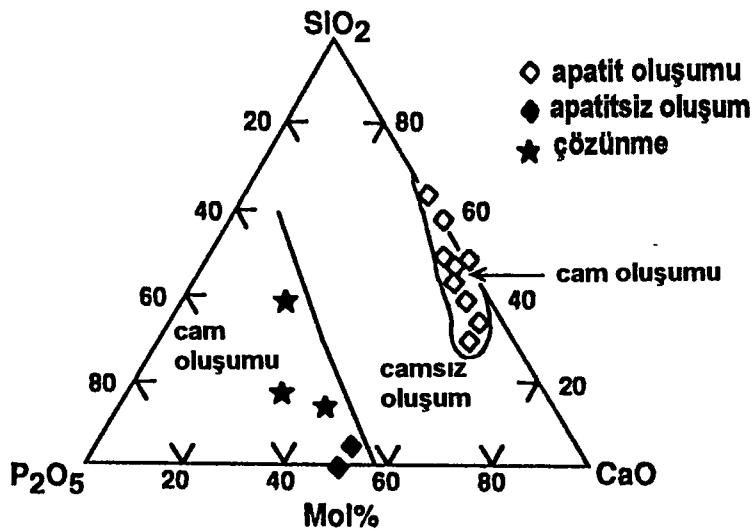
Arayüzeydeki 100-200 mikronluk kalınlığın yaklaşık 30-60 mikronu biyoaktif cam yüzeyindeki HCA-kollagen karışımından oluşmaktadır. Bu bağlantının kalınlığı doğal olarak meydana gelen arayüzey kalınlıklarına eşittir. Sert doku ile biyoaktif cam arasındaki arayüzeyin kalınlıkları klinikte oldukça önemlidir. Şekil 2.5'ten bakıldığında kemik bağlanma sınırındaki bileşimlerin dışında arayüzey kalınlığı azalır.

Gross ve arkadaşları, düşük alkali içeren (ağırlıkça % 0-5) SiO₂ esaslı biyoaktif cam seramiklerin de kemiğe bağlandıklarını göstermişlerdir. Az miktarda Al₂O₃, Ta₂O₅, TiO₂, Sb₂O₃ ve ZrO₂ kemiğe bağlanmayı geliştirmektedirler [28].



Şekil 2.5 Ağırlıkça % 6 P_2O_5 içeren biyoaktif camların kemiğe bağlanabilme özelliklerinin bileşimle olan bağlantısını gösteren faz diyagramı. (I_B değeri 8'den büyükse yumuşak doku bağlanması olur. B bölgesi biyoaktif olmayan bileşimleri içerir. C bölgesinde çözünme olmaz.) [25]

Klinikte kullanılanlar arasında en önemli biyoaktif cam seramik, apatit $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F_2)]$ ve wollastonite ($CaO-SiO_2$) kristalleri ve kalıntı $CaO-SiO_2$ -ce zengin cam matriksten oluşan üç fazlı silika-fosfat malzemesidir. Bu malzemeye, onu geliştiren Prof. Yamamuro ve Kokuba tarafından A/W cam-seramik ismi verilmiştir. A/W cam-seramiği mükemmel mekanik özelliklere sahiptir (Tablo 2.9) ve kemik ile oldukça yüksek bir arayüzey bağ mukavemeti oluşturmaktadır.



Şekil 2.6 $CaO-P_2O_5-SiO_2$ camlarında biyoaktivitenin bileşime bağlı değişimi [25]

A/W cam-seramiğine Al_2O_3 ve TiO_2 ilavesi kemiğe bağlanmayı geliştirirken, bir ikinci fosfat fazı olan β -whitlockite ($3CaO.P_2O_5$) kemiğe bağlanmayı engellemektedir. Pilogopit mika $(Na,K)Mg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ ve apatit kristalleri içeren diğer bir çok fazlı biyoaktif silikat-fosfat da bileşimindeki Bioverit® , Al_2O_3 içeriğine rağmen kemiğe bağlanmaktadır. Fakat Al^{+3} iyonları kristal fazın içine yerleşerek malzemenin yüzey reaksiyon kinetiğini olumsuz yönde etkilerler. Almanya'daki Freidrich Schiller Üniversitesi'nde geliştirilen bu mika içerikli cam-seramiğin bir avantajı da kolaylıkla talaşlı imalatının yapılabilmesidir. Çeşitli bileşimlerde cam ve cam-seramiklerin karşılaştırılması Tablo 2.9'da yapılmıştır.

2.3.3. Çözünbilen Seramikler

Tri kalsiyum fosfat seramikleri (TCP), kemiklerde dolgu malzemesi olarak yıllardır başarıyla kullanılmaktadır. İmplantasyon üzerinde kemik büyümesini sağlar ve daha sonra yerini kemiğe bırakır [32].

Çinko kalsiyum fosfor oksit (ZCAP) seramikler, çinko oksit, kalsiyum oksit ve fosfor penta oksit tozlarının sıcak ortamda karıştırılmasıyla üretilirler. Genelde kemiklerdeki hataların giderilmesinde kullanılırlar.

Çinko sülfat kalsiyum fosfat (ZSCAP) seramikleri, çinko sülfat, çinko oksit, kalsiyum oksit ve fosfor penta oksitin (15:30:30:25) işlenmesiyle elde edilir. İmplantasyonun yapıldığı kemik içine yerleştirilerek, kemikte bulunabilen hataları elimine eder.

Ferrik kalsiyum fosfor oksit (FECAP) seramikleri, ferrik oksit, kalsiyum oksit, fosfor penta oksit tozlarından hazırlanır. Bu özel seramikler, anemi ve buna benzer hastalıkları taşıyan insanlarda, suni kemik yapımında ve kemikteki hataların giderilmesinde kullanılır [32].

Ayrıca biyoaktif cam ve cam seramikler de bileşimleri ayarlanarak vücutta çözünbilen hale getirilebilirler.

2.4. Hidroksiapatit Seramikler

Hidroksiapatit (HAP, kimyasal formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) kemik ve dişin mineral bileşenine çok benzer olması nedeniyle biyolojik olarak en uyumlu malzemelerden biridir. HAP malzemeler hiçbir toksik etki göstermezler. Hem sert dokularla hem de deri ve kas dokularıyla oldukça iyi biyolojik uyumluluk gösterirler. Ayrıca, HAP kemiğe direkt olarak bağlanabilmektedir [33,34].

Tüm bu iyi özelliklerine rağmen, saf HAP'ın mekanik özellikleri zayıftır. Eğme mukavemeti 90-120 MPa (insan kemiğinin ve dişin eğme mukavemetleri 50-160 MPa ve 245-268 MPa'dır.) kırılma tokluğu (K_{Ic}) değeri $1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerini geçmez (insan kemiği $2-12 \text{ MPa.m}^{1/2}$). Bütün bunlara ek olarak, sulu ortamlarda Weibull modülleri de düşüktür ($n = 5-12$). Bu yüzden, HAP seramikler yapay diş ve kemik gibi yük taşıyıcı bölgelerde kullanılan implant malzemeler için uygun değildirler. Tıbbi uygulamaları sadece küçük yüklerin uygulandığı implantlar, tozlar, kaplamalar ve düşük yüklü poroz implantlarla sınırlıdır [33,34].

HAP'ın yük taşıyıcı bölgelerde kullanılabilirliğini geliştirmenin bir yolu kırılma tokluğunu arttırmaktır. Bu da ancak mikroyapının hassas bir şekilde kontrolü ve çeşitli güçlendirici malzemelerin kullanımıyla başarılabilir [33,34].

Son yıllarda, partikül, levha, whisker veya fiberler şeklinde üretilmiş çeşitli güçlendirici malzemeler ile HAP-esaslı kompozit malzemeler üretilmektedir. Ama bunlar arasında yalnızca HAP ile kaplanmış titanyum alaşımları geniş kullanım alanı bulabilmiştir. Bu amaçla yapılan diğer kompozit malzemeler arasında fiber/whisker/partikül ile güçlendirilmiş mikroyapısal kontrollü HAP seramikler, HAP fiberleri ile güçlendirilmiş polimerler veya doğal malzemelerden esinlenerek üretilmiş HAP/kollagen kompozitleri geleceğin sert doku implantları için en uygun malzemeler olarak görülmektedir. İlerleyen bölümlerde yoğun ve poroz HAP seramikler ve HAP-esaslı kompozitler üretim şekilleri, mekanik özellikleri, biyolojik uyumlulukları ve tıbbi uygulamaları gözönüne alınarak anlatılacaktır [33,34].

2.4.1. Saf HAP Seramikleri

Saf HAP seramiklerin üretimleri, şekillendirilmeleri ve sinterlenme olayları, yoğun ve poroz HAP seramiklerin mikroyapılarını ve kimyasal bileşimlerini kontrol edebilecek kadar iyi bilinmektedir. Toz hazırlama, şekillendirme ve yoğunlaştırma işlemlerindeki yeni gelişmeler sadece ürünlerin fiyatlarını etkileyebilecek düzeydedir [34].

Bu bölümde, HAP seramiklerinin toz hazırlama aşamasından üretim aşamasına kadar üretim yöntemleri, proses, mekanik özellikler, biyolojik uyumluluk ve son olarak da günümüzdeki uygulamaları gözönüne alınarak özetlenecektir.

2.4.1.1. HAP Tozlarının Hazırlanması

HAP tozlarının hazırlanması için birçok yöntem bulunmasına rağmen, yaş metod ve katı hal reaksiyonları olarak adlandırılan iki temel toz hazırlama yolu vardır. HAP üretiminde kullanılan yaş metodlar çöktürme, hidrotermal teknik ve diğer kalsiyum fosfatların hidrolizi olarak üç gruba ayrılabilir. Kullanılan tekniğe bağlı olarak değişik morfoloji, stokiometri ve değişik kristalliklerde tozlar elde edilebilir. Katı hal reaksiyonlarıyla genellikle stokiometrik ve iyi kristalize edilmiş bir ürün elde edilmesine rağmen yüksek sıcaklıklara ve uzun ısı işlem sürelerine ihtiyaç vardır. Ayrıca tozların sinterlenebilirliği de genellikle düşüktür. Sıcaklığın 100°C'yi geçmediği çöktürme işlemlerinde ise nanometre boyutlarında tozlar üretilir. Bu tozlar çubuk, levha veya küresel boyutlarda olabilmektedir. Bu tozların kristallliği ve Ca/P oranı tamamen hazırlanan ortama bağlı olarak değişir. Hidrotermal teknik genellikle yüksek kristallliğe sahip ve stokiometrik değere çok yakın Ca/P oranında bir HAP üretimine olanak verir. Kristal boyutu milimetre ile nanometre arasında değişir. TCP, monetit, brushite ve oktakalsiyum fosfat düşük sıcaklığa ihtiyaç duyar (100°C'nin altı) ve iğne şeklinde mikron boyutunda taneler elde edilir. Buna karşın, birçok durumda, hidroliz ürünleri stokiometrik değildir (Ca/P oranı 1.50-1.71 arasında). Yaş metodlarla ilgili diğer bir problem de, kristalize HAP kafesinde diğer iyonların ve/veya karbonat iyonlarının bulunmasıdır. HAP tozlarının hazırlanmasında kullanılan diğer yöntemler; sol-jel, flux metodu, elektrokristalizasyon, spre-pirrolizi, kuru soğutma, mekanokimyasal metod ve emülsiyon prosesleridir [34].

2.4.1.2. Yoğun HAP Seramikler

Üstün mekanik özelliklere sahip yoğun HAP seramikleri elde edebilmek için başlangıçta kullanılan tozların stokiometrik oranda (Ca/P oranı 1.67) olması gereklidir. Eğer Ca/P oranı 1.67'den büyükse sinterleme işlemi esnasında CaO bileşiği olur ve mukavemet düşer. Ayrıca biyolojik olarak bozunma da meydana gelir. Ca/P oranı 1.67'den küçük olursa, β - ve α -tri kalsiyum fosfat [TCP, kimyasal formülü $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] bileşikleri meydana gelir. Bu şekilde meydana gelen bozunmalar, yeni fazların oluşumu ve suyun buharlaşması HAP seramiklerinin yoğunlaşması üzerinde negatif etki yapar [34].

Ca/P oranının, HAP seramiklerinin tane büyümesi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. HAP'ın bozunma sıcaklığı, su buharının kısmi buhar basıncının bir fonksiyonudur. Vakum altında yapılan prosesler bozunmayı daha da çabuklaştırırken, yüksek kısmi buhar basınçlarında dekompozisyon reaksiyonları önlenabilmektedir. Diğer taraftan, sinterleme atmosferinde su varlığının HAP'ın yoğunlaşmasını etkilediği ve tane büyümesini düzenlediği belirlenmiştir [34].

HAP içinde bulunan F^- ve Cl^- iyonlarının, HAP seramiğinin yoğunlaşma özelliğini ve tane büyümesini etkilemediği bilinmektedir. HAP içinde bulunan bir diğer önemli bileşen de karbonat (CO_3^{2-}) iyonlarıdır. Eğer HAP kafesi içinde yalnızca fosfat gruplarıyla yer değiştirirse HAP seramiğinin sinterlenebilirliğini arttırmaktadır. Bu etki, kafes içinde Na^+ iyonları da bulunuyorsa etkisini kısmen gösterir. Diğer taraftan, CO_3^{2-} ve OH^- bileşiklerinin sinterleme üzerinde bir etkisi yoktur. Karbonat iyonları, sinterleme sırasında HAP'ta tane büyümesini etkilemektedir. HAP seramiklerde çeşitli maddelerin varlığı, yalnızca proses koşullarını değil HAP'ın performansını ve malzemenin kimyasal özelliklerini de önemli ölçüde etkiler.

Birçok HAP tozu 1000-1200°C'de basınçsız olarak teorik yoğunluğa kadar sinterlenebilir. Daha yüksek sıcaklıklarda yapılan işlemler tanelerin aşırı büyümesine ve/veya HAP'ın bozunmasına dolayısıyla da mukavemetin düşmesine neden olabilir. Sıcak pres (HP), sıcak izostatik pres (HIP) veya sıcak izostatik presleme-post sinterleme işlemleri yoğunlaşma prosesinin sıcaklığını düşürmek, tane boyutunu azaltmak ve daha yüksek yoğunluklara çıkmak için kullanılabilir. Bu da daha iyi bir mikroyapıya, HAP'ın daha yüksek ısıl kararlılığına ve bunların sonucunda da

hazırlanan HAP seramiklerin mekanik özelliklerinin daha iyi olmasına imkan verir. Geleneksel sinterleme, HP veya HIP'e alternatif bir teknik olarak mikrodalgayla sinterleme verilebilir. Yoğun HAP'ın şekillendirilme yöntemleri geleneksel presleme, çamur döküm, şerit döküm, enjeksiyonla kalıplama, viskoz plastik proses veya santrifujla biriktirmedir.

Saf ve yoğun HAP seramiklerin kırılma tokluğu $0.8-1.2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ arasında değişmektedir (ortalama olarak $1.0 \text{ MPa.m}^{1/2}$ alınabilir). Kırılma tokluğu değeri porozitenin artması ile lineer olarak düşer. Kırılma enerjisi $2.3-20.0 \text{ J/m}^2$ arasındadır.

Yoğun HAP seramiklerinin eğme, basma ve çekme mukavemetleri sırasıyla 38-250 MPa, 120-900 MPa, 38-300 MPa arasında değişmektedir. Bulunan değerler arasındaki bu büyük farklar yapının mikroporozitesi, tane boyutu, empürileri gibi etkiler nedeniyle oluşmaktadır. Mukavemet, porozitenin artması ile eksponansiyel olarak artar. Tane boyutu ve porozite çatlak yolunu etkilediğinden HAP'ın kırılma tokluğu üzerinde ufak bir etkisi bulunmaktadır. Tek kristal HAP'ın ($15-55 \mu\text{m}$ çapında kristaller) eğme mukavemeti 200-1000 MPa arasında değişmektedir. Hava, su ve yapay vücut sıvısında ölçülen ortalama değerler 468 MPa, 361 MPa, 501 MPa'dır. Az miktarda karbonat iyonlarının bulunması (en fazla ağırlık % 0.7) tek kristal HAP'ın havadaki mukavemetini etkilemezken sudaki mukavemetini biraz düşürmektedir.

Yoğun HAP seramiklerinin Weibull modülü 5-18 arasında bulunmuştur. Bu değerler HAP'ın tipik bir gevrek seramik olarak davrandığını göstermektedir. Yavaş çatlak büyüme katsayısı (n) kuru koşullar altında 26-80 arasındadır (bir karşılaştırma yapabilmek için alümina seramiğin n değerinin 30 olduğunu söylenebilir). Fakat, yaş ortamda bu değer 12-49'a düşmektedir. Bu da onun yaş koşullar altında yavaş çatlak büyümesine karşı oldukça hassas olduğunu göstermektedir. HAP'ın Ca/P oranının düşük olduğu durumlarda, tane sınırında yavaş çatlak büyümesine karşı genellikle hassas olduğu bulunmuştur.

Yoğun HAP seramiklerin elastik modülü (E) 35-120 GPa arasında değişmektedir. Bu değerler genellikle ölçüm tekniğine bağlı olarak değiştiği gibi kalıntı poroziteler ve empürilerin varlığı da sonuçları etkilemektedir. Eğme ile ölçülen elastik modül 44-88 GPa değeri verirken ultrasonik teknikle ölçülen değerler 115 GPa gibi daha

yüksek bir değeri vermektedir. Yoğun HAP'ın Vickers sertliği (Hv) 3.0-7.0 GPa arasındadır. Yoğun HAP seramikler, tane sınırlarında kaymayla oluşan bir deformasyon mekanizması sayesinde 1000-1100°C'de süperplastiklik özelliği göstermektedir. Yoğun HAP seramiklerin aşınma ve sürtünme katsayıları insanın diş minesiyle benzerdir.

Düşük Kır ve Weibull modülü değerine sahip olması ve yavaş çatlak büyümesine karşı aşırı hassasiyeti (özellikle yaş koşullarda), yoğun HAP implantların güvenilirliğini azaltmaktadır. Buna rağmen, yoğun HAP'tan yapılmış yapay diş parçalarıyla laboratuvarlarda ve klinikte çalışmalar yapılmaktadır.

Kemik ile implant arasında bağlanma çok iyi olmasına rağmen, diş implantlarının çoğu implantasyondan en fazla 1 yıl içerisinde zayıf mekanik özellikleri nedeniyle kırılmışlardır. Bu nedenle yoğun HAP seramikler dişçilikte yalnızca yüke maruz kalmayan uygulamalarda (diş boşluklarını doldurucu madde olarak) kemik boşluklarının iyileştirilmesinde kullanılmaktadır.

Günümüzde, yoğun HAP'ın diğer önemli uygulamaları; diyaliz makinalarındaki uygulamaları, kan şekerinin ve basıncının ayarlanması ve vücut için optik olarak görüntülenmesidir [34].

2.4.1.3. Poroz HAP Seramikler

Poroz formda HAP seramikler genellikle kemik tedavisi uygulamalarında kullanılmaktadır. Poroz HAP kemiğe oldukça kuvvetli bir şekilde bağlanır. Yapı içindeki porlar malzemenin kemiğe mekanik olarak birleşmesine olanak vererek porların içinde kemik dokularının büyümesini sağlar ve HAP implantının mukavemetini artırır. Fakat, kan sirkülasyonu ile birlikte kemik çevresinde büyümenin olabilmesi için minimum por boyutunun 100 mikron olması gereklidir. Daha büyük porlar implant malzemenin mukavemetinde düşüşe neden olur. Poroz HAP implantlar yüksek yüke maruz kısımlarda değil ve yalnızca küçük kemik hatalarının doldurulmasında kullanılırlar [34].

Poroz HAP seramiklerini (100-600 µm por boyutunda) üretmenin klasik yolu, yapı içinde düşük sıcaklıklarda buharlaşan boşluk yaratıcı ilavelerle (parafin, naftalin, hidrojen peroksit gibi) sinterleme işleminin yapılmasıdır.

Poroz HAP'ın üretiminde birçok düşük sıcaklık metodu uygulanmaktadır. CaCO_3 'ten meydana gelen mercan iskeletine benzer doğal poroz malzemeler, hidrotermal koşullarda (250°C , 24-48 saat) mikroyapıda bir hasara meydan vermeden HAP'a dönüşebilirler. Poroz HAP yapısı hidrotermal sıcak presle de elde edilebilir. Bu teknik $100-300^\circ\text{C}$ 'de (30 MPa, 2 saat) HAP'ın soğumasına imkan verir. HAP $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, α -TCP gibi çeşitli kalsiyum fosfat tozlarının karıştırılması ile üretilir. 37°C 'de birkaç dakika içinde HAP oluşabilmektedir. Düşük sıcaklıkta poroz HAP sentezinin bir başka yolu da, 2°C 'de 3 hafta süreyle suyla doldurulmuş mikroemülsiyonlarla iğne şeklinde kristal HAP'ın üretimidir.

Poroz HAP implantların eğme mukavemeti, basma mukavemeti ve çekme mukavemeti sırasıyla 2-11 MPa, 2-100 MPa ve 3 MPa arasındadır. Porozitenin artması ile hem mukavemet hem de kırılma tokluğu düşmektedir. Por geometrisinin değişmesi ile de poroz HAP'ın mukavemetinin kontrolü mümkün olmaktadır. Poroz HAP'ın yorulma direnci yoğun HAP'ından daha düşüktür. HAP implantının porozitesi içerisinde kemik büyümesinin oluşması ile mukavemet dereceli olarak artmaktadır. % 50-60 kemik ile dolmuş bir poroz implantın eğme mukavemeti değeri 40-60 MPa arasında bulunmuştur. Poroz HAP'ta meydana gelen bu biyolojik bozunma yavaşça kemikle yerdeğişimine neden olmaktadır. Biyolojik bozunma miktarı yılda yüzde 1-2 civarında bulunmuştur.

Mukavemeti gelişmiş poroz HAP seramikler HAP fiberleri veya whiskerleri kullanılarak üretilmektedir. Fiber şeklindeki poroz HAP malzemelerin, fiberlerin birbirinin içine geçmesi ve çatlak sapması nedeniyle daha iyi mekanik özellikler gösterdiği bilinmektedir. Poroz HAP yapılar β - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ fiberlerinin sinterlenmesi ile de hazırlanabilir. Fiber şeklindeki poroz HAP seramikler HAP whiskerlerinin sinterlenmesi veya hidrotermal koşullar altında α -TCP'nin dönüşümü ile de elde edilebilir. Fiber mikroyapıdaki poroz kalsiyum fosfatlar OCP ve β -kalsiyum metafosfat fiberlerinin dinamik sıkıştırılması ile yapılabilir. Malesef mekanik özellikleri ölçülememiştir.

Poroz HAP seramikler klinikte genellikle blok veya granül halinde kullanılmaktadırlar. Tıbbi uygulamaları kemik hatalarının doldurulması, ilaç salınım sistemleri, çene kemiği tedavisini içerir [34].

2.4.2. Hidroksiapatit-Esashı Seramik Kompozitleri

Kontrollü mikroyapıya ve kimyasal bileşime sahip yoğun ve/veya poroz HAP seramiklerinin kolayca elde edilmesi mümkün görülmektedir. Bunun sebebi toz hazırlanması ve seramik üretimi aşamalarında HAP proseslerinin yeteri kadar iyi anlaşılmasıdır. Fakat HAP seramiklerinin düşük mekanik özellikler göstermesi uygulama alanlarını sınırlamaktadır. HAP-esashı seramik kompozitlerinin hazırlanması aşağıda anlatılacağı gibi bu problemi kısmen çözebilmektedir.

Son yıllarda, partikül, levha, whisker, fiber şeklinde kısmen stabilize zirkonya, metal dispersoidler veya nanokompozitler, HAP seramiklerinin güvenilirliğini arttırmak için kullanılan güçlendirici ilavelerdir (Tablo 2.11).

Tablo 2.11 HAP-esashı seramik kompozitler [34]

Güçlendirici	Relatif yoğunluk	Eğme muk. (MPa)	Kıc (MPa.m ^{1/2})	Kalsiyum fosfat fazları	İşlem
5-60 vol % whisker (SiC, Si ₃ N ₄ , diopsit)	72.5-98	180-300	2.5-3.2	HAP, β -TCP, α -TCP	Sinterleme(1250-1300°C) HP (1000-1200°C) (+HIP)
10-30 vol % uzun metal fiberler	94-100	96-224	3.7-7.4	HAP, no TCP	HP (1000°C)
5-30 vol % Al ₂ O ₃ partiküller	96-99.7	90-250	1.4-2.5	HAP, β -TCP (az miktarda)	HP (1000-1250°C)
5-15 vol % SiC levhalar	76-81	...	...	HAP, β -TCP, α -TCP	Sinterleme(1000-1200°C)
5 wt % SiC nanopartiküller	...	110	2.1	...	...
10 vol % fiberler (ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , C)	68-82	...	...	HAP, β -TCP	Sinterleme (1000-1150°C)
10-50 vol % ZrO ₂	93-99.5	160-310	1.0-3.0	HAP, β -TCP, α -TCP	HP (1050-1400°C) (+HIP)

Tablo 2.11’de gösterilen kompozitler arasında en yüksek kırılma tokluğu değeri DeWith ve Corbijn tarafından [35] % 20-30 FeCr alaşımı fiberleri içeren HAP’tan elde edilmiştir ($K_{Ic} = 6.0-7.4 \text{ MPa.m}^{1/2}$, $\sigma_b = 175-224 \text{ MPa}$). Ama saf HAP ve metal ile güçlendirilmiş HAP’ın biyolojik uyumlulukları karşılaştırıldığında akıllarda soru işaretleri kalmaktadır. Yapılan çalışmada bu konu hakkında herhangi sonuç verilmemiştir. Diğer HAP-esaslı kompozitlerin K_{Ic} değeri kullanılan güçlendiriciye bağlı olarak $1.4-3.9 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerleri arasında çıkmıştır.

Kompozit yapmanın avantajı HAP seramiğinin mukavemetini ve tokluğunu arttırmaktır. Fakat HAP matriksinde yabancı malzemelerin bulunması, biyolojik uyumlulukta bir azalmaya neden olabilmekte ve trikalsiyum fosfat (TCP) oluşumu ile HAP’ın bozunmasına neden olmaktadır. HAP içinde TCP’nin varlığı onun biyolojik bozunabilirliğini arttırmakta ve yavaş çatlak büyümesine karşı hassaslaştırmaktadır. Bozunma işlemi, yeni bir faz oluşumu ve suyun buharlaşması nedeniyle yoğunlaşmayı olumsuz yönde etkileyebilmekte ve mukavemette düşüşe neden olabilmektedir. Genel olarak, biyoinert malzemelerle güçlendirilmiş HAP’ın biyolojik aktivitesi (kemiğe bağlanabilme özelliği) saf HAP’ın biyolojik aktivitesinden daha düşük olmaktadır. HAP’ın güçlendirilmesiyle oluşan bir başka problem de malzemenin elastik modülünün artmasıdır. Kemik ile implant malzemesinin elastik modüllerinin uyuşmaması, implant malzemenin daha fazla yük taşımaya neden olarak kemiğin mukavemetini düşürür. Daha önce de söylendiği gibi, en yüksek kırılma tokluğu değeri uzun metal fiberleri ile güçlendirilmiş HAP malzemesiyle elde edilmiştir [35]. Malesef korozyon, aşınma ve/veya negatif doku reaksiyonları gibi nedenlerden dolayı metalik implantlarla ilgili pek çok problem vardır. Metalik implantların hemen hemen hepsi yoğun fibroz doku ile kaplanır. HAP-metal implantların biyolojik uyumluluğunun saf HAP’inkinden daha düşük olduğu tahmin edilmektedir.

İmplant malzeme olarak seramiklerin en büyük avantajlarından biri de korozyon ve aşınma dirençlerinin yanısıra minimum doku reaksiyonu vermeleridir. ZrO_2 , Al_2O_3 , SiC gibi birçok seramik malzeme HAP’da güçlendirici malzeme olarak kullanılmaktadır. Kısmen stabilize zirkonya (PSZ) ile güçlendirilmiş HAP’ın [8, 10, 17] en büyük dezavantajı yaş ortamlarda zirkonyanın bozunmasıdır. Yüzeyde tetragonal fazın monoklinik faza dönüşümü mikroçatlakların oluşmasına sebep

olmakta ve implantın mukavemetini düşürmektedir. Al_2O_3 (partikül) [36, 37], SiC (nanopartikül, levha) veya kübik zirkonya ile güçlendirilmiş diğer HAP kompozitlerinde, implant çevresindeki dokunun kabülü HAP-metal kompozitlerinkinden daha iyidir. Fakat mekanik özellikler halen yeterli görülmemektedir.

Önemli miktarda tokluk artırma etkisi whiskerlerle güçlendirilmiş HAP kompozitlerinde görülmektedir. Ama ticari olarak elde edilen whiskerlerin çoğu Stanton ve Pott kriteri olarak adlandırılan aşamadan geçememektedir ve potensiyel kanserojen madde sınıfında yer almaktadır (Stanton ve Pott'a göre, fiber malzemelerin kanserojen etkisi $10\text{ }\mu\text{m}$ 'dan uzun ve $1\text{ }\mu\text{m}$ 'dan ince fiberlerle sınırlandırılmıştır). Bunlara ek olarak, insan vücudunda HAP'ın erozyonu yılda $15\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$ civarında bulunmuştur. Sonuç olarak, HAP matriksinden kopan güçlendirici fiber malzemeleri insan vücudunda ciddi sağlık problemlerine neden olabilir.

Kompozitin diğer bir dezavantajı da prosesle ilgilidir (Tablo 2.11'e bakınız). HAP-esaslı kompozitlerin basınçsız sinterlenerek yoğunlaşması zordur. Genellikle sebepten dolayı, sıcak pres (HP) ve/veya sıcak izostatik pres (HIP) gibi daha pahalı teknikler kullanılmalıdır. Bu problemi gidermek için K-, Na-, Li-, Mg-, Ca-, ve Al-floridleri, K-, Li- ve Na-fosfatlar, Li- ve Na-rananitler, Na-, Mg-, Al-, Si-, ve Li-oksitler, K-, Mg- ve Na-karbonatlar, Ca- ve K-kloridler, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ve silikon gibi sinterlenmeyi kolaylaştırıcı birçok ilave kullanılmıştır. NaF, CaCl_2 , KCl, KH_2PO_4 , $(\text{KPO}_3)_n$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ve AlF_3 haricindeki katkıları sıvı faz sinterlemesine imkan vererek ve/veya HAP'ın difüzyon katsayısını artırarak HAP'ın yoğunlaşmasını geliştirmişlerdir. Fakat birçok durumda TCP ve CaO fazlarının oluşması ile HAP bozunmaktadır. HAP seramiklerinin biyolojik bozunumuna neden olmasından dolayı yapıda α - veya β -TCP fazlarının oluşması önlenmelidir. Fazla miktarda CaO da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in oluşumundan meydana gelen gerilmeler ve oluşan hacimsel değişim sebebiyle malzemenin birbirini tutmasını önlemektedir. Bu da biyolojik bozunma hızını ve miktarını arttırabilmektedir. Yalnızca 1200°C 'de MgF_2 ve CaF_2 ile 1 saat sinterlenmiş HAP ve 1000°C 'de Na- ve Li-rananitlerle sinterlenmiş HAP'ta herhangi bir bozunmaya rastlanmamıştır (NaF, AlF_3 ve Mg-karbonatlarla ilgili bilgi yoktur). Ayrıca, Li- ve Na- fosfatlar tane büyümesini kuvvetlendirmektedirler [34].

Genel olarak, bu bölümde anlatılan HAP-esaslı kompozitler önemli miktarlarda mukavemet ve tokluk artışı sağlamalarına rağmen, biyolojik uyumluluğu ve/veya biyoaktiviteyi düşürmeleri, üretimlerindeki zorluklar ve yukarıda anlatılan diğer problemler nedeniyle geniş uygulama alanı bulamamışlardır.

Sonuç olarak, mekanik özellikleri geliştirmekten ziyade biyolojik performansı kontrol etmeye yönelik olarak üretilen HAP-TCP veya HAP-CaSO₄ kompozitleri daha mantıklı bir seçim olarak görülmektedir. Örneğin, HAP-TCP oranının kontrolü ile kompozit implantın bozunma miktarını kolaylıkla kontrol etmek mümkün olabilmektedir.

2.4.3. Hidroksiapatit-Biyoaktif Cam Kompozitleri

30 yıl önce Hench tarafından geliştirilen biyoaktif camlar oldukça iyi biyolojik uyumluluk ve biyoaktivite göstermektedir. HAP ile biyoaktif camların kombinasyonu biyolojik bozunma olmaksızın mekanik özelliklerin gelişmesini sağlamaktadır.

Birçok HAP-biyoaktif cam kompoziti mevcuttur. Bunlardan biri biyoaktif cam seramikler olarak adlandırılır. Bu kompozitlerde, HAP ve/veya wollastonite veya diğer kristal faz bir ısıtım işlemi ile camlaşmış matriksten kristalize olur. Biyoaktif cam seramikler 100-200 MPa mukavemet, 1.0-2.6 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu, 6-26 J/m² kırılma enerjisi ve 9 Weibull modülü değerlerine sahiptir. Kritik çatlak büyüme katsayısı (n) 18-33 olarak rapor edilmiştir. Biyoaktif cam-seramikler in vivo ve in vitro koşullar altında HAP'a nazaran daha uzun süre mekanik özelliklerini devam ettirmektedirler.

HAP-biyoaktif cam kompozitler HAP ve biyoaktif cam tozlarının uygun oranlarda karıştırılıp sinterlenmesi ile elde edilebilir. Eğer sinterleme sıcaklığı 1000°C'nin altındaysa HAP biyoaktif cam ile reaksiyona girmez ve reaksiyon tamamlanmaz. HAP ve biyoaktif camlar arasındaki reaksiyon camın bileşimiyle de alakalıdır.

Diğer bir yaklaşım da, yoğunlaşmayı ve/veya mekanik özellikleri geliştirmek amacıyla az miktarda biyoaktif camın HAP'a ilave edilmesidir. Bu malzemelerin kırılma tokluğu 1.3-1.7 MPa.m^{1/2} aralığındadır. Mukavemet artışı da

gözlemlenmiştir. Bütün bunlara rağmen, biyoaktif cam ilavesi HAP yapısını bozmakta ve yüksek miktarda TCP oluşumuna sebep olmaktadır [38,39]

Yüksek biyolojik aktivitesi, yüksek biyolojik uyumluluğu, yüksek mekanik özellikleri (ama hala yeterli değil) göstermesine rağmen, HAP-biyoaktif cam kompozitleri halen kemik yerine kullanılmak için geniş uygulama alanı bulamamıştır. Halen küçük, yüke maruz kalmayan implantlarda (orta kulak cerrahisinde, deri içine yapılan devrelerde ve belkemiği cerrahisinde) veya kaplama olarak kullanılmaktadır.

2.4.4. Hidroksiapatit-Polimer Kompozitleri

HAP biyomalzemelerinin mekanik özelliklerini geliştirmenin bir başka ilginç yolu da HAP-polimer kompozitlerinin üretimidir. Bonfield ve arkadaşları [40] HAP-polietilen kompozitlerini geliştirmişlerdir. HAP miktarının artması ile kompozitin sünekliği azalırken biyolojik aktivite ve elastik modül artmaktadır. HAP-polietilen kompozitleri hacimce % 40-45 HAP oranında gevrek-sünek dönüşümü göstermektedir. Normal kemikle karşılaştırıldığında, % 40'dan daha düşük HAP konsantrasyonlarında kırılma tokluğu daha iyi iken % 45-50 civarında kırılma tokluğu aynıdır. Elastik modülü kemiğine oldukça yakındır ve 1-8 GPa değerindedir. Fakat HAP-polietilen kompozitlerinde biyolojik bozunma meydana gelmemektedir ve bünyedeki inert polietilenin varlığı implantın kemiğe bağlanma özelliğini azaltmaktadır.

Üzerinde bir çok araştırma yapılan bir diğer kompozit sistemi de kemik yapısını oluşturan HAP-kollagen kompozitleridir. Bu kompozitler kemiğin kompleks yapısına benzemese de kimyasal açıdan aynı özellikler taşımaktadırlar. Kompozitler kollagen çözeltisiyle HAP'ın homojen bir şekilde karıştırılması ve morötesi ışınlarla sertleştirilmesi ile hazırlanabildiği gibi, HAP-kollagen karışımının 200 MPa'da ve 40°C'de birkaç gün preslenmesi veya kollagen fiberleri üzerinde HAP kristallerinin çöktürülmesi ile de hazırlanabilmektedir. Preslenmiş malzemeler oldukça kötü mekanik özelliklere sahiptir. Basma mukavemeti 6.5 MPa ve elastik modülü de 2 GPa olarak ölçülmüştür. Beklentileri en iyi karşılayan teknik son tekniktir. Kollagen fiberleri üzerinde direkt olarak küçük kollagen kristalleri oluşturulur. HAP-kollagen kompoziti porozdur ve 510 J/m² 'lik bir kırılma enerjisine sahiptir. Halen yeterli

mekanik özelliklere sahip olmamasına rağmen tek başına HAP veya kollagenden daha iyi kemik yapabilme özelliğine sahip olması nedeniyle büyük kemik hatalarının doldurulmasında etkin bir malzemedir. Kollagen esaslı malzemelerin bir diğer önemli özelliği de biyolojik bozunabilirliğinin kontrol edilebilmesidir [41-45].

Başka HAP-polimer kompozitleri de geliştirilmektedir. Bunlara en iyi örnek 5-12 GPa elastik modül, 78-137 MPa basma mukavemeti, 44-280 MPa eğme mukavemeti ve 10-30 MPa çekme mukavemeti değerlerine sahip HAP-polilaktik kompozitleridir. Bu kompozitler hem biyolojik olarak bozunabilir hemde biyoaktiftir. Ama bozunma ürünlerinin toksik etkiye sahip olamasıyla ilgili birkaç rapor bulunmaktadır. Yukarıda anlatılan bu ve diğer nedenlerden dolayı HAP-polimer kompozitler yük taşıyıcı implant olarak geniş uygulama alanı bulamamışlardır. Fakat ilerki senelerde HAP-kollagen kompozitleriyle ilgili olumlu gelişmeler yaşanacağı tahmin edilmektedir.

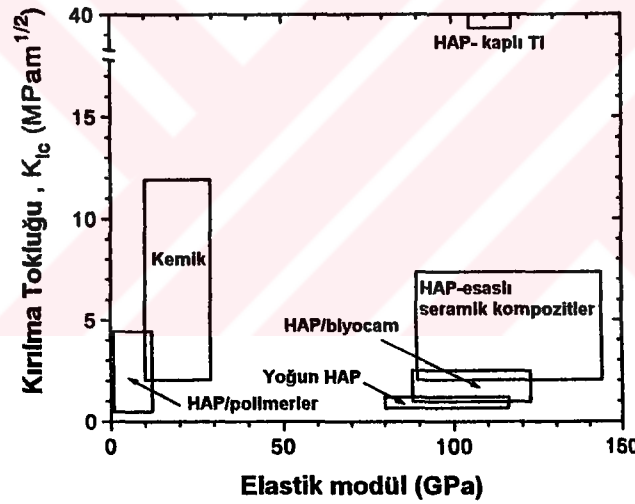
2.4.5. HAP Kaplamalar

HAP'ın en önemli klinik uygulamalarından biri de kalça protezlerinde olduğu gibi metal bir implant üzerine yapılan kaplamalardır. Bu sayede, HAP'ın mükemmel biyolojik uyumluluğu ve biyoaktivitesi ile metal alaşımlarının üstün mekanik özellikleri birleştirilmiştir. Kaplanmamış metal implantlar kemiğe bağlanmazlar ve vücut tarafından bir kapsülle çevrelenerek yalıtılırlar. Kaplama malzemesi, implantın kemiğe bağlanmasını sağlayarak metalle-doku arasında oluşabilecek olumsuz reaksiyonları engeller. HAP kaplamalar, implanttan vücuda metal iyonlarının taşınmasını azaltır ve metal yüzeyini vücut ortamından korur. Poroz metal implantlar yapılarak porlar içinde kemik büyümesinin hızlanması sağlanabilir.

HAP kaplamaların yapılmasında en popüler teknik plazma sprej tekniğidir. Diğer teknikler; sıcak izostatik presleme, sprej boyama, oksijen-yakıtla yanma spreji, manyetik sıçratma, alev sprej, iyon biriktirme, hidrotermal koşullar altında kimyasal biriktirme, elektrokimyasal biriktirme, metal-organik CVD, sol-jel, laserle biriktirme veya elektrophoresis teknikleridir. Kaplamalar yalnızca metallere değil, titanyum alaşımlarına, kobalt-krom alaşımlarına, karbon implantlarına ve sinterlenmiş zirkonya ve alümina seramiklerine ve hatta PMMA'ye de yapılabilir. HAP kaplamaların kalınlıkları genellikle 40-200 µm aralığındadır. Kaplamanın kalınlığı

arttıkça vücuda yayılan metal iyon konsantrasyonları azalmaktadır. HAP kaplamalar HAP'ın kimyasal kararlılığını azaltan ve kaplamanın vücut ortamında bozunumunu hızlandıran diğer kalsiyum fosfat fazlarını, amorf TCP ve CaO'i içermemelidir. Diğer bir problemler de Ti-HAP arayüzeyinde termal genleşme katsayısı ve/veya yorulma özelliklerinin uyumlu olmaması nedeniyle kaplamanın mekanik bozunumudur. Titanyum altlık malzemesi ile HAP kaplama arasındaki bağın kuvvetlendirilmesi için biyoaktif cam veya Ca_2SiO_4 içeren bir ara tabaka yapılması düşünülmüştür [34].

Şekil 2.6 da günümüzde kemik yenilenmesinde kullanılan biyomalzemelerin mekanik özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.6 Günümüzde kemik tedavisinde kullanılan biyomalzemelerin elastik modüllerine bağlı kırılma toklukları [34]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1.Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada başlangıç malzemeleri olarak TZ-3YS kısmen stabilize zirkonya tozu (Tosoh Corp. Japon) ile hidroksiapatit tozu (Kyocera Co. Japon) kullanılmıştır. Söz konusu başlangıç tozlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.1’de, mikroyapıları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de, tane boyut dağılımları Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’te gösterildiği gibidir. Oksit içeren seramik bünyeler için özel deflokülan olarak kullanılan Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz GmbH, Almanya) ise alkali içermeyen bir karbonik asit bazlı polielektrolittir. Bu deflokülanın karakteristik özellikleri de Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Deneylerde kullanılan hammaddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

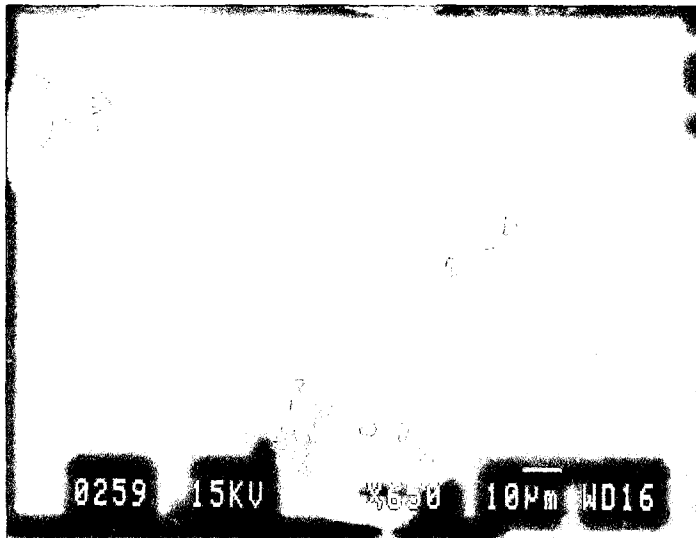
	TZ-3YS	HAP
Y ₂ O ₃ (% Ağ.)	5.18	
SiO ₂ (% Ağ.)	0.004	
Al ₂ O ₃ (% Ağ.)	0.005	
Fe ₂ O ₃ (% Ağ.)	0.002	
Na ₂ O (% Ağ.)	0.010	
Yanma kaybı (% Ağ.)	0.36	
d ₅₀ (µm)	0.22	0.47
BET (m ² /g)	6.5	43.44
Ca/P oranı		1.709
Mn (ppm)		2.2
Na (ppm)		9.0
Mg (ppm)		270

Tablo 3.2 Dolapix CE 64 deflokülantının karakteristik özellikleri

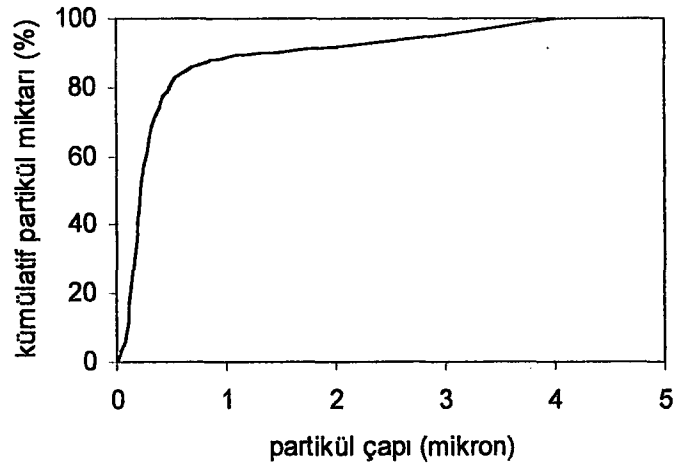
Görünümü	Sarı renkli sıvı
Etkili madde içeriği	Yaklaşık % 70
Çözünürlük	Suda çözünür
Yoğunluk (20°C)	Yaklaşık 1.10 g/cm ³
pH	Yaklaşık 7
Ateş zaiyatı	max % 0.05



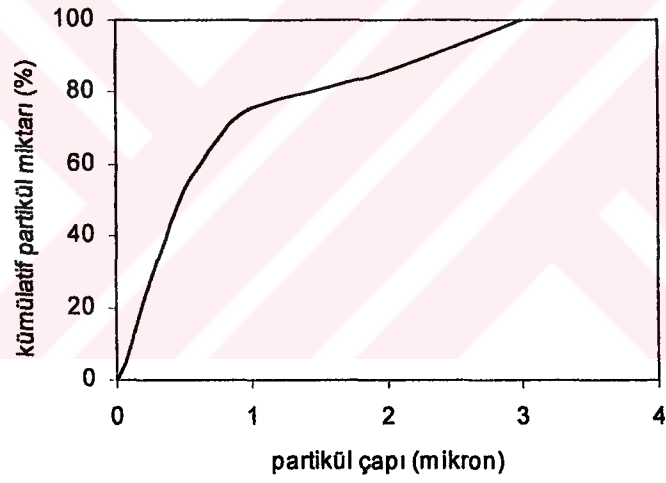
Şekil 3.1 HAP tozunun SEM fotoğrafı



Şekil 3.2 TZ-3YS tozunun SEM fotoğrafı



Şekil.3.3 TZ-3YS tozunun partikül boyut dağılımı eğrisi



Şekil 3.4. HAP tozunun partikül boyut dağılımı eğrisi

3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

HAP-TZP kompozitlerinin çözelti stabilizasyon ve slip hazırlama deneylerinde uygun pH'ların ayarlanmasında WTW marka pH 191 pH-metre ile Schott marka BlueLine 23pH pH-elektrodu, çözeltinin homojen bir şekilde karıştırılması amacıyla da Bandelin marka Sonopuls HD2200 ultrasonik homojen karıştırıcısı ve Stephan-Werke Hameln marka döner değirmen kullanılmıştır.

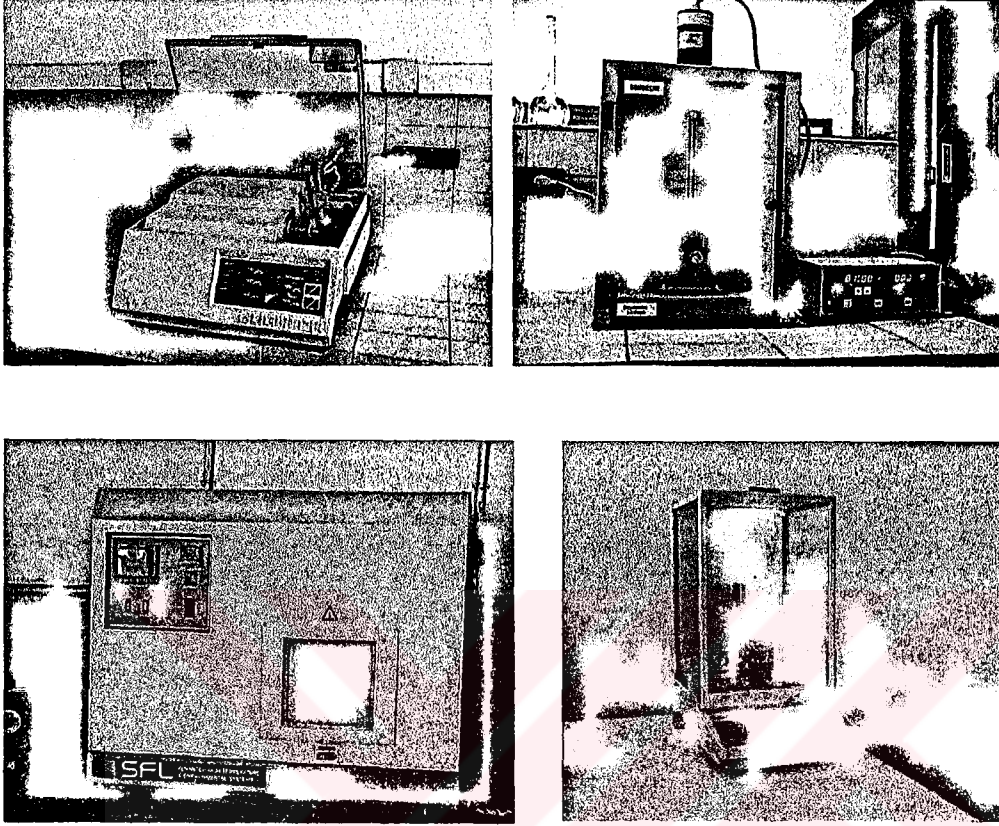
HAP tozlarının faz analizleri RINT-2000 marka X-ışınları difraktometresiyle ($\text{CuK}\alpha$ radyasyonu, 40 kV, 26 mA, tarama hızı 6° 20/dak), yüzey alanı Autosorb-1, Quantachrome marka BET absorpsiyon cihazıyla, tane boyut dağılımı SA-CP2, Shimadzu marka sedigrafı gerçekleştirilmiştir. Tozların tane morfolojisi ise JEOL JSM-840 marka taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir.

HAP tozlarının uygun tane boyutuna indirilmesi için Fritsch marka öğütücü-karıştırıcı kullanılmıştır. Deneyler 0.75 litrelik alümina kaplarda 4.25 mm çapında ZrO_2 bilyelerle gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan süspansiyon, alçı üzerine yerleştirilmiş 5 cm x 5 cm boyutlarında kare şeklindeki teflon kalıplara dökülerek şekillendirilmiştir.

Sinterleme deneyleri SFL HTCF 940A marka elektronik kontrollü yüksek sıcaklık fırınında, kalsinasyon deneyleri ise Heraeus K 1700/1 marka maksimum 1800°C 'ye çıkabilen fırında normal atmosfer koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluklarının tespitinde Archimed tekniği kullanılmış olup Mettler Toledo marka üç desimal hassasiyette yoğunluk ölçüm aparatından yararlanılmıştır.

Sinterlenmiş numunelerin eğme mukavemetleri Instron 1195 mekanik ölçüm cihazında, sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri TUKON marka Vickers mikrosertlik test cihazında belirlenmiştir.



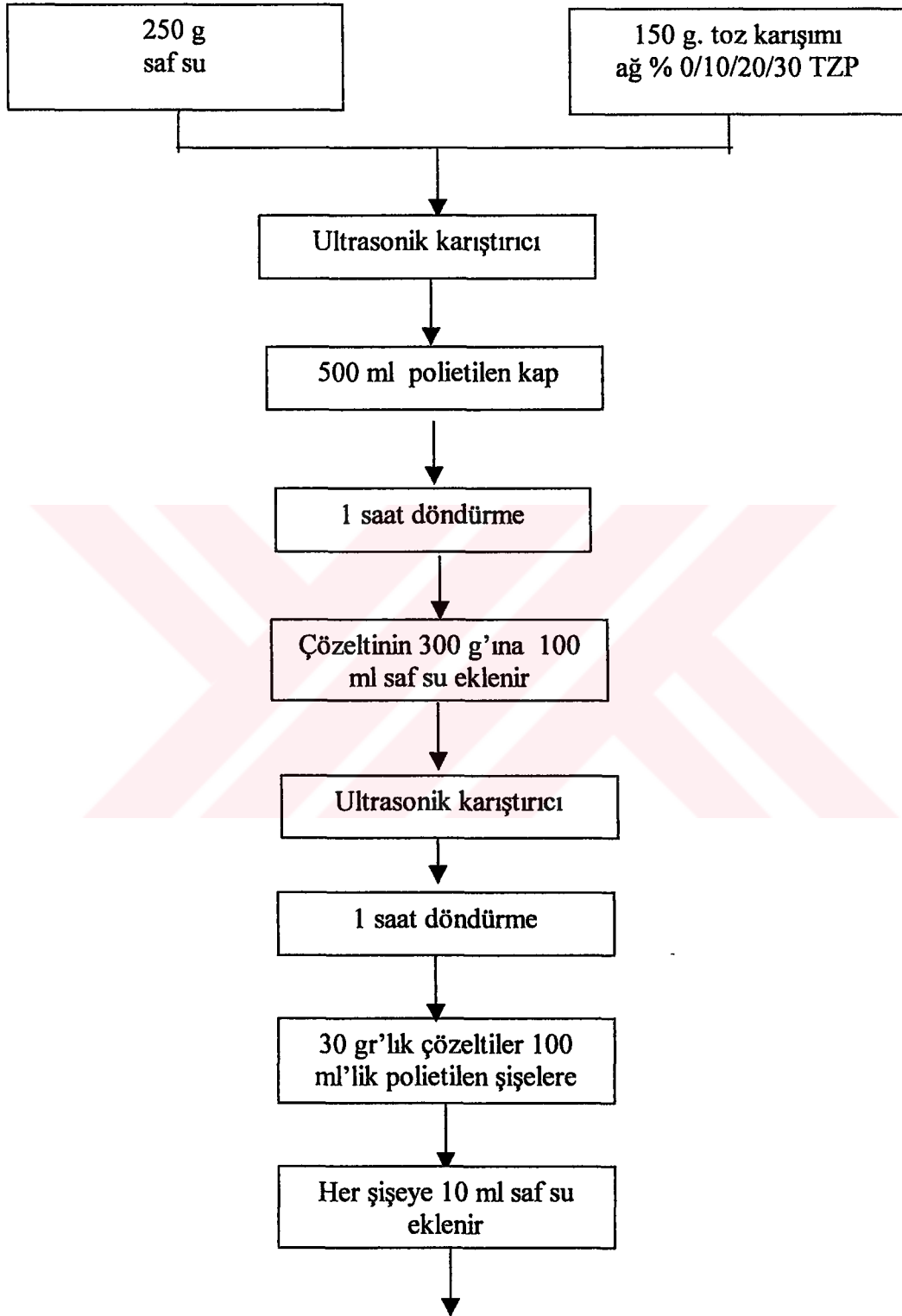
Şekil 3.5 Deneylerde kullanılan sertlik, ultrasonik karıştırıcı, yoğunluk ölçüm aparatı ve yüksek sıcaklık sinterleme fırınlarının fotoğrafları

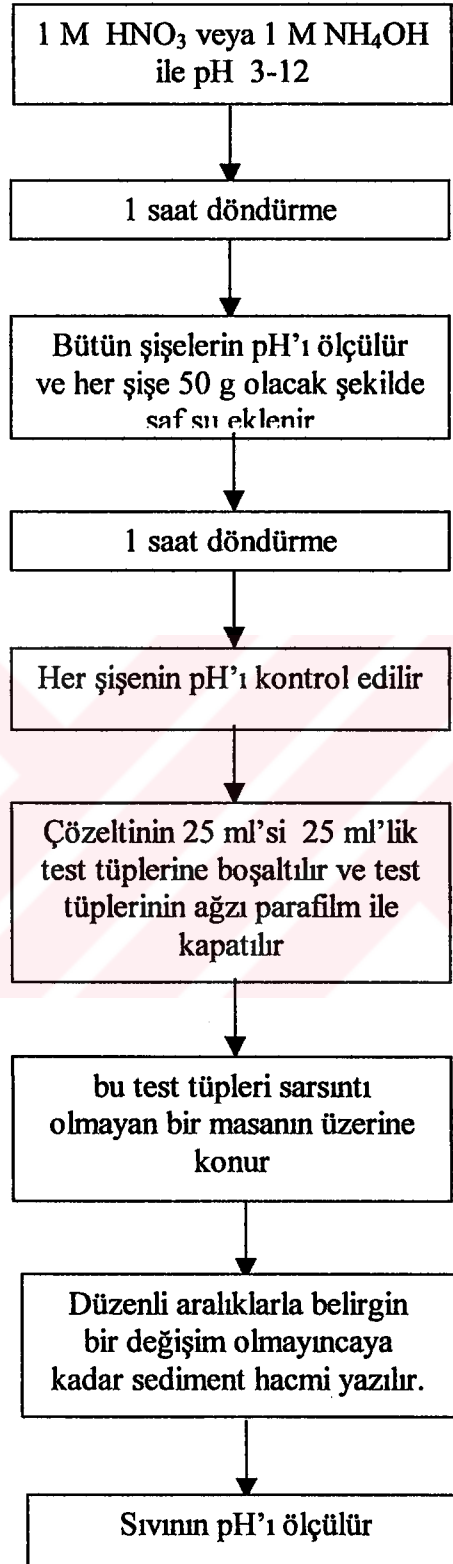
3.3. Deneylerin Yapılışı

3.3.1. Çözelti Stabilizasyon Deneyleri

Hidroksiapatit - zirkonya tozları Bölüm 2.4.'de belirtildiği gibi çeşitli yöntemlerle şekillendirilebilmesine rağmen, bu çalışmada kompleks şekillere uygulanabilirliği, ekonomikliği ve uygulama kolaylığı nedeniyle şekillendirme yöntemi olarak slip döküm yöntemi seçilmiştir. Bu üretim yöntemi üzerine yapılan çalışma Şekil 2.8'deki akım şemasında özetlenmiştir. Bu amaçla uygun slip çözeltisinin hazırlanabilmesi ticari olarak elde edilen hidroksiapatit ve zirkonya tozları belirlenen oranlarda tartıldıktan sonra 500 ml'lik polietilen bir şişeye 150 g boşaltılıp % 37.5 katı içerecek şekilde 250 ml saf su ilave edildikten sonra 1 dakika ultrasonik olarak homojenize edilmiş ve 1 saat döner sistemde bırakılarak karışması sağlanmıştır. Karıştırma işlemi sonunda ayrılan 300ml'lik çözeltiye yine 100 ml saf

su ilave edilerek tekrar ultrasonik karıştırıcıyla homojenize edildikten sonra 1 saat döner değirmende bırakılarak karışması sağlanmıştır. Daha sonra 100 ml'lik 10 adet polietilen şişeye 30'ar g çözelti ve 10'ar g su ilave edilmiş ve bu çözeltiler 1 M HNO₃ veya 1 M NH₄OH ilave edilerek pH'ları 3'ten 12'ye kadar değişen çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 1 saat süreyle döner sistemde bırakılmış yuvarlanma hareketiyle karıştırılmaları sağlanmıştır. Karıştırma işleminden sonra pH'lar yeniden kontrol edilmiş ve asit ve baz ilavesiyle yeniden pH ayarlaması yapılarak çözeltiler su ilavesiyle 50 ml'e tamamlanmış ve 1 saat süreyle karıştırmaya terk edilmiştir. Bu işlem sonunda ağırlıkça % 16.9 katı içeren şişelerdeki pH'lar yeniden ölçülmüş ve kaydedilmiş, çözeltiler 25 ml'lik test tüplerine boşaltılmış, ağızları havanın buharlaşarak uzaklaşmasını önlemek amacıyla kullanılan parafilmle kapatılmış ve titreşimsiz bir masaya yerleştirilmiştir. Düzenli aralıklarla (24 saatte bir) sediment ve çözelti yüksekliğindeki değişimler duruncaya kadar sediment ve çözelti yüksekliği kaydedilmiştir. Deneylerin sonunda polietilen şişelerde saklanan çözeltilerin sedimente olmuş kısımlarının üstünde yer alan çözeltinin pH'sı ölçülerek, sedimente olmuş hacmin pH'ya göre değişimi belirlenmiştir. Benzer çalışma asit ve baz yerine farklı miktarda deflokülan ilavesiyle (amonyumpoliakrilat-Dolapix CE64) tekrarlanmış ve deflokülan ilavesinin çözelti stabilitesine etkisi incelenmiştir. Stabilizasyon deneyleri ile çözelti pH'sı ve deflokülan ilavesi optimize edildikten sonra kompozit tozları pH 10-11'de, m² hidroksiapatit tozu başına 0.5 mg Dolapix ilavesiyle hazırlandıktan sonra vakumda havası giderilen çözelti alçı üzerine yerleştirilmiş 50 mm iç çapında ve 20 mm yüksekliğinde kare şeklindeki teflon kalıplara dökülmüştür. Tabletler oda sıcaklığında 18 saat, 40°C'da 10 saat ve 105°C'de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra tabletlerin yaş yoğunluğu saptanmış ve numunenin teorik yoğunluğuna bölünerek slip döküm sonrası elde edilen yoğunluk oranı belirlenmiştir.





Şekil 3.6 Sedimentasyon deneylerine yönelik çalışmaların akım şeması

3.3.2 Sinterleme Deneyleri

Slip döküm işleminden çıkan tabletler, SFL marka MoSi₂ dirençli ve elektronik kontrollü fırında sinterlenmişlerdir. Farklı kompozisyonlarda (ağırlıkça % 0–10–20 TZP içeren HAP kompozitleri) ve farklı sinterleme sıcaklıklarında (1100–1200–1300°C), 2°C/dak ısıtma hızında 1 saat süreyle ve açık atmosferde sinterleme işlemleri yapılmıştır.

3.3.3 Karakterizasyon Deneyleri

3.3.3.1. Yoğunluk Ölçümü

Sinterleme sonucu elde edilen numunelerin yoğunluklarının tayininde ASTM D 3800 – 79’da [46] belirtilmiş olan Archimed yöntemi kullanılmıştır. Sinterleme işleminden sonra numuneler elmas testere ile kesilerek mekanik ölçümler için istenilen boyuta getirildikten sonra, 105°C’ye ayarlı etüvde 2 saat kurutulmuştur. Daha sonra üç desimal hassasiyetindeki elektronik tartı cihazında kuru ağırlıkları ölçülmüştür. Numuneler, bir beher içine konulduktan sonra su içinde 2 saat süreyle kaynatılmışlardır. Kaynatma sırasında eksilen su yerine, ısıtılmış su ilavesi yapılmıştır. Kaynatma bittikten sonra suyun soğuması beklenmiş ve numuneler bir gün su içinde bırakılmıştır. Numunelerin yaş tartımlarından önce, yüzeylerindeki kirliliği gidermek için saf su içinde çalkalanmışlardır. Bu yöntemde numunenin hacmi, numunenin havadaki ağırlığından sudaki ağırlığı çıkarılarak belirlenmiştir. Sinterlenmiş numunenin yoğunluğu (1) nolu eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{m_a}{m_c - m_b} \cdot \rho_w \quad (1)$$

m_a = Numunenin havadaki ağırlığı (g)

m_b = Numunenin sudaki ağırlığı (g)

m_c = Numunenin yaş ağırlığı (g)

ρ_w = Ölçüm sıcaklığında suyun yoğunluğu

3.3.3.2. Sertlik Ölçümü

Şekillendirilmiş numuneler, parlatma yapılabilmesine izin vermesi için bakalitle kaplanmışlardır. Daha sonra 600-1000-1500 nolu zımparalarla ve 3 mikronluk elmas pastayla parlatılmışlardır. Daha sonra TUKON marka mikrosertlik cihazında, parlatılmış yüzey üzerine 500 g'lık yük bindirilmiş ve elde edilen baklava dilimi şeklindeki izin diyagonal köşegenleri arasındaki mesafe ölçülmüş ve Vickers skalasına göre sertlik değerleri tespit edilmiştir.

3.3.3.3. Eğme Mukavemeti Ölçümü

Sinterlenmiş numuneler elmas testere ile 5 mm x 10 mm x 40 mm boyutlarında kesilerek ASTM E 399-90 [47] standardında belirtilen numune boyutlarına getirilmişler ve 0.5 mm/dak basma hızında, mesnetler arası mesafe 30 mm olacak şekilde oda sıcaklığında eğme deneylerine tabi tutulmuşlardır. Eğme mukavemeti aşağıda gösterilen (2) nolu eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\sigma_b = \frac{3.P.L}{w.h^2} \quad (2)$$

P = uygulanan yük (kg)

L = mesnetler arası mesafe (mm)

w = numunenin genişliği (mm)

h = numunenin kalınlığı (mm)

3.3.3.4. Kırılma Tokluğu Ölçümü

Sertliği alınan numuneler yine aynı cihazda, fakat oluşan izin diyagonal uçlarında çatlak meydana getirecek büyüklükte yük uygulanarak (3) eşitliğine göre hesaplanmıştır [48].(Şekil 3.7)

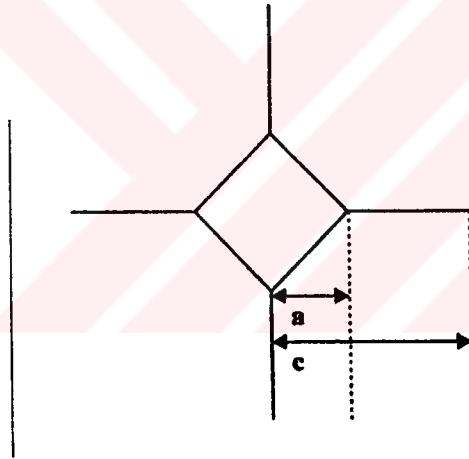
$$K_{Ic} = \frac{0,16.k.(c/a)^{-3/2}.Hv.a^{-1/2}}{\phi} \quad (3)$$

k = düzeltme faktörü (3.2)

ϕ = baskı faktörü (3.0)

c = baskı merkezinden çatlağın ortalama boyu (metre)

a = baskı merkezinden köşesine kadar olan ortalama uzaklık (metre)



Şekil 3.7 İndentasyon çatlak geometrisinin gösterimi

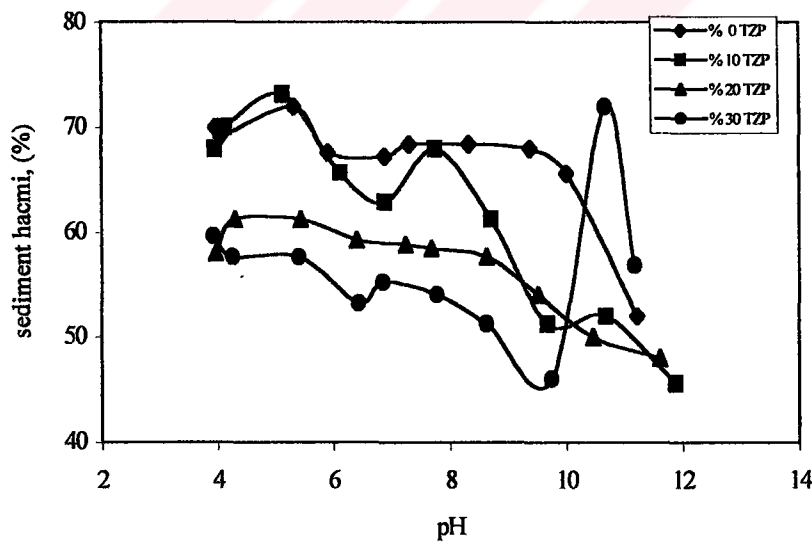
4. DENEY SONUÇLARI

4.1. Çözelti Stabilizasyon Deney Sonuçları

Çözelti stabilizasyon deneylerinde, tozların çözelti içerisinde en uzun süre askıda kalabildiği pH ve deflokülan miktarları belirlenerek uygun slıp döküm şartları belirlenmeye çalışılmıştır.

4.1.1. Sedimentasyon Hacmine Çözelti pH'sının Etkisi

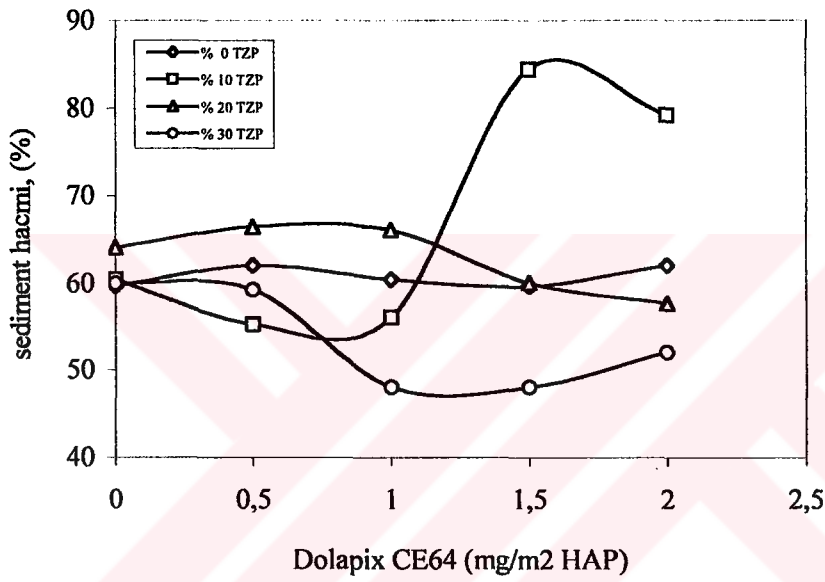
Sedimentasyon deneyleri Bölüm 3.3.1'de anlatılan ağırlıkça % 16.9 katı içeren sulu çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamaları 1 M HNO₃ ve 1 M NH₄OH kullanılarak yapılmıştır. Hidroksiapatit ve hidroksiapatit – zirkonya tozlarının sulandırılmış çözeltilerinde sedimentasyon hacminin pH ile değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. En yüksek stabilizasyonu tarifleyen sedimentasyon hacminin en düşük değer pH'nın 10 - 11 olduğu koşulda elde edilmiştir.



Şekil 4.1 Seyreltilmiş hidroksiapatit ve hidroksiapatit-zirkonya kompoziti çözeltilerinde sediment hacminin pH'a bağlı değişimi

4.1.2. Sedimentasyon Hacmine Deflokülan İlavetinin Etkisi

Deflokülan ilavesinin sedimentasyon hacmine etkisini incelemek amacıyla pH'sı 10.5 olan çözeltiye Bölüm 3.3.1'de anlatıldığı gibi farklı miktarlarda deflokülan ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Burdan görüleceği gibi 1.0 mg Dolapix/m² hidroksiapatit tozundan fazla deflokülan ilavesi sedimentasyon hacminde her hangi bir değişiklik meydana getirmemiştir.

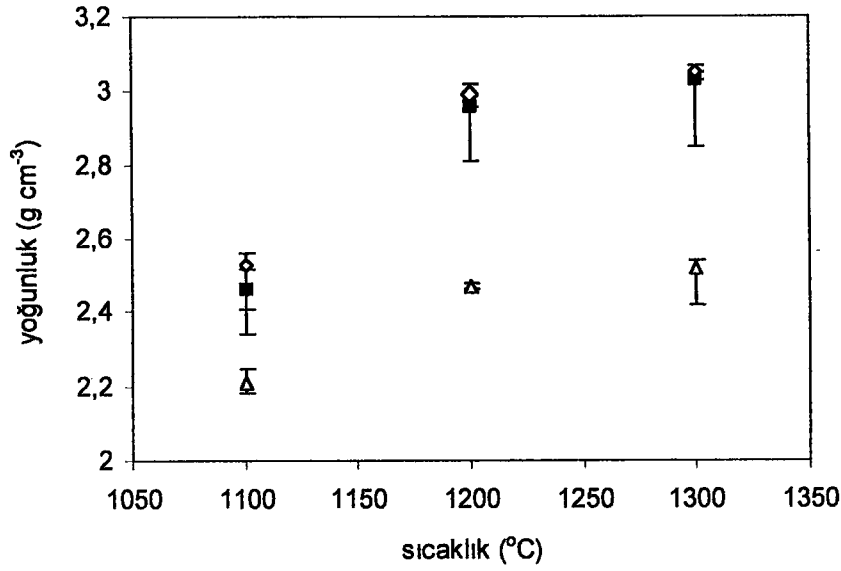


Şekil.4.2. Seyreltilmiş hidroksiapatit ve hidroksiapatit-zirkonya kompoziti çözeltilerinde sediment hacminin deflokülan konsantrasyonuna bağlı değişimi

4.2.Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyon Deneylerinin Sonuçları

4.2.1. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

Ağırlıkça % 0-10-20 TZP içeren HAP kompozitleri 1100-1200-1300°C sıcaklıklarında 1 saat süreyle ve 2°C/dak ısıtma hızlarında sinterlendikten sonra elde edilen numunelerin yoğunlukları Archimed metoduyla ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

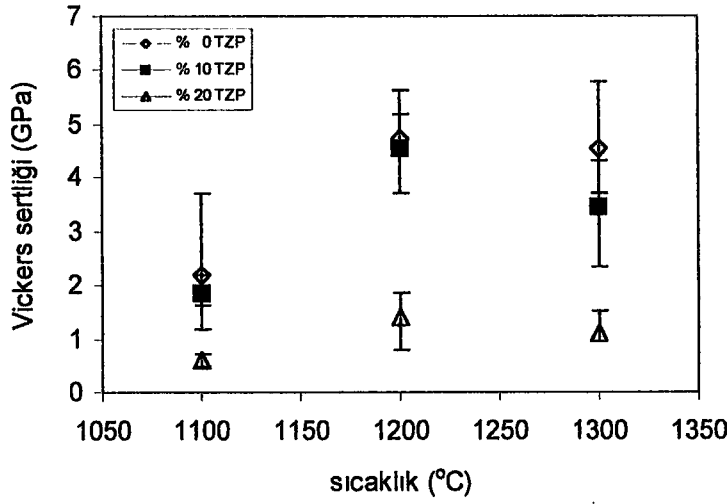


Şekil 4.3 HAP-TZP kompozitlerinin sıcaklık ve TZP konsantrasyonlarına bağlı olarak yoğunluklarındaki değişimler.

Görüldüğü gibi TZP içeriğinin artırılması yoğunluk değerlerini artırırken, sıcaklığın 1100°C'den 1300°C'ye arttırılması daha iyi bir densifikasyon olması nedeniyle yoğunluk değerlerinin artmasına neden olmuştur. % 100 HAP içeren sinterlenmiş numunelerin yoğunluğu 1100°C için 2.53, 1300°C için 3.05 olarak ölçülmüşken; % 20 TZP içeren HAP kompozit numuneleri için bu değerler sırasıyla 2.21 ve 2.52 olarak ölçülmüştür.

4.2.2. Sertlik Ölçüm Sonuçları

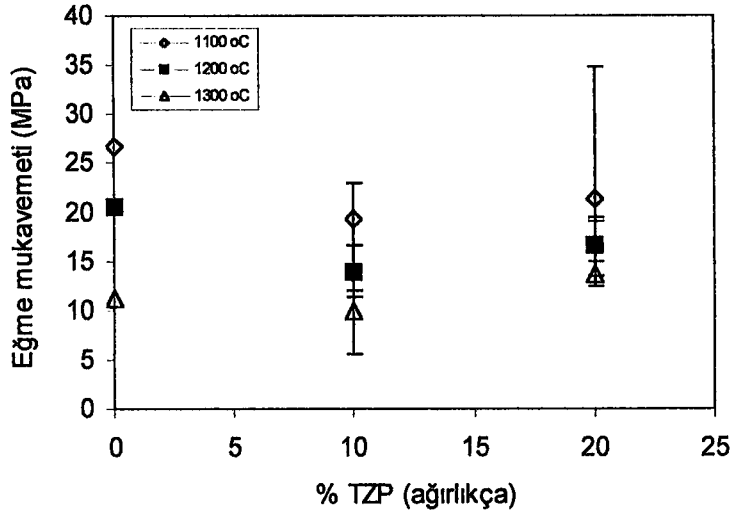
Sinterlenmiş malzemelerin Vickers sertliklerinin ölçümleri her bir bileşim ve sıcaklık numunesi için 8 değer in ortalaması alınarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te ve deney sonuçlarında elde edilen veriler de Ek Tablo 3'te verilmiştir. En yüksek sertlik değerleri bütün bileşimler için 1200°C'de bulunmuştur ve bu değerler 1300°C'de düşme eğilimi göstermişlerdir. Ölçülen en yüksek sertlik değerleri % 0 TZP için 4.735 GPa, % 10 TZP için 4.53 GPa, % 20 TZP için 1.405 GPa olmuştur.



Şekil 4.4 HAP-TZP kompozitlerinin sıcaklık ve TZP konsantrasyonlarına bağlı olarak sertliklerdeki değişimler.

4.2.3. Eğme Mukavemeti Ölçüm Sonuçları

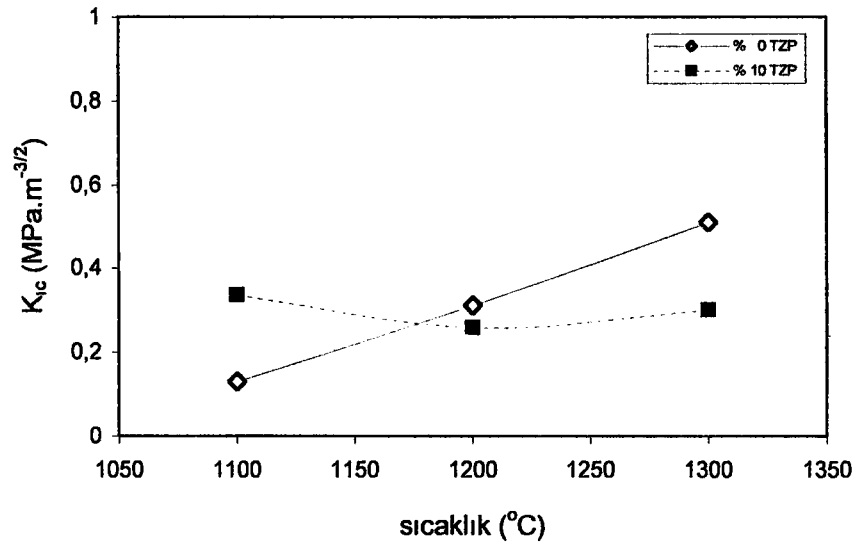
Sinterlenmiş malzemelerin eğme mukavemetlerinin ölçümleri her bir bileşim ve sıcaklık numunesi için Şekil 4.4'te ve Ek Tablo 3'te verilmiştir. En yüksek eğme mukavemeti değerleri bütün sıcaklıklar için % 100 HAP'ta bulunmuştur ve bu değerler sinterleme sıcaklığı arttıkça düşme eğilimi göstermişlerdir. Ölçülen en yüksek eğme mukavemeti değerleri 1100°C'de elde edilmiştir ve bu değerler sırasıyla % 0 TZP için 26.7 MPa, % 10 TZP için 19.30 MPa, % 20 TZP için 21.30 MPa olmuştur.



Şekil 4.5 HAP-TZP kompozitlerinin sıcaklık ve TZP konsantrasyonlarına bağlı olarak eğme mukavemetlerindeki değişimler.

4.2.4. Kırılma Tokluğu (K_{Ic}) Ölçüm Sonuçları

% 0-10-20 TZP içeren HAP kompozitlerinin 1100-1300°C sıcaklıkları arasında sinterlenmiş numunelerin kırılma tokluğu (K_{Ic}) değerleri Bölüm 3.3.3.4'te anlatıldığı gibi ölçülmüştür. Bu yöntemde mikrovickers sertlik ölçüm cihazında numune üzerinde oluşan sertlik izlerinin diyagonal uçlarında oluşan çatlak boyları ölçülmüş ve bu veriler (3) nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen kırılma tokluğu değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Görüldüğü gibi % 100 HAP'tan oluşan numunelerin kırılma tokluğu artan sıcaklıkla artış göstermiş ve 1300°C'de TZP içeren numunelerden daha yüksek değere ulaşmıştır. Bu şartlarda kırılma tokluğu değeri, $0.51 \text{ MPa.m}^{-3/2}$ olarak saptanmıştır.



Şekil 4.6 HAP-TZP kompozitlerinin sıcaklık ve TZP konsantrasyonlarına bağlı olarak kırılma tokluklarındaki değişimler.

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.1. Çözelti Stabilizasyon Deneylerinin İrdelenmesi

Çözeltideki katı taneler, içinde bulundukları sıvıdan daha yüksek yoğunluğa sahip olduklarında çökme eğilimindedirler. Ancak bu taneler yeteri kadar küçük olduklarında Brownian hareketi taneleri çözeltide askıda tutar ve bu durum çözeltinin stabil olduğu durum olarak tanımlanır. Çözeltideki taneler arasında bir çok itme ve çekme kuvvetleri mevcuttur. Taneler arasındaki kuvvetler itme kuvvetleri ise taneler birbirlerinden uzaklaşma eğiliminde olup uzun bekleme sürelerinde küçük taneler çözeltide askıda kalırlar. Çekim kuvvetlerinin söz konusu olduğu durumlarda ise küçük taneler birbirlerine yapışarak daha büyük aglomeratlar meydana getirirler ve yeteri kadar büyük ve ağır olduklarında çözeltinin dibine doğru çökerek bir çökelek meydana getirirler.

Çözeltinin stabil hale getirilmesi taneler arasındaki çekim kuvvetlerinin minimize edilmesi ve itme kuvvetlerinin artırılmasıyla mümkün olabilmektedir. Taneler arasındaki çekim kuvvetlerinin azaltılması çözeltiye Van-der-Walls kuvvetlerini azaltıcı bazı surfektantların, hidrofil tanelerin veya bazı polimerlerin ilavesiyle gerçekleştirilebilirken, itme kuvvetlerinin artırılması çözelti pH'sı değiştirilerek veya yine bazı surfektant, hidrofil taneler ve polimerlerin ilavesiyle gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada çözelti stabilizasyonunu sağlamak amacıyla hidroksiapatit ve hidroksiapatit-zirkonya tozlarıyla hazırlanmış çözeltiye pH ayarlayıcı olarak HNO_3 ve NH_4OH ilave edilirken, deflokülant olarak amonyum poli akrilat (Dolapix CE-64) kullanılmıştır.

5.1.1. Sedimentasyon Hacmine Çözelti pH'sının Etkisinin İrdelenmesi

Su gibi polar sıvılarda askıda olan katı taneler genellikle çift tabaka itme kuvvetinin etkisindedir ve bu itme kuvveti çözelti şartları değiştirilerek kontrol edilebilir. Tüm seramik malzemelerin yüzey yükleri pH'a bağlı olup asidik şartlarda pozitif, bazik şartlarda ise negatiftir. Asidik ve bazik şartların arasında bir noktada ise (iso-elektrik

noktası) yüzey yükleri sıfır olup çift tabaka itme kuvveti ortadan kalkar ve bu durumda tanelerin bir araya gelerek çökmesi söz konusudur.

Hidroksiapatit ve hidroksiapatit-zirkonya tozlarından Bölüm 3.3.1.'de açıklanan şekilde hazırlanan çözeltilere çeşitli oranlarda HNO_3 ve NH_4OH ilave edilerek yapılan pH ayarlamalarıyla gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi ağırlıkça % 100 HAP tozu ve %90 HAP– %10 TZP için iso-elektrik noktası pH 5.0-5.5, %80 HAP–%20 TZP ve %70 HAP– %30 TZP için ise pH 5.0-6.0'dır. Taneler arasında en düşük flokülasyon yani en yüksek stabilizasyon, sediment hacminin en düşük olduğu ağırlıkça % 100 HAP tozu için pH 11, %90 HAP– %10 TZP için pH 12, %80 HAP–%20 TZP için pH 11 ve %70 HAP– %30 TZP için ise pH 10'da elde edilmiştir.

5.1.2. Sedimentasyon Hacmine Deflokülan İlavasının Etkisinin İrdelenmesi

Stabil bir çözelti elde etmenin bir diğer yolu çözeltiye uygun surfektantın veya polimerin ilavesidir. Surfektant tane yüzeyinde bir tabaka meydana getirerek tanelerin Van-der-Waals kuvvetiyle birbirine yeterli yakınlığa gelmelerini önler.

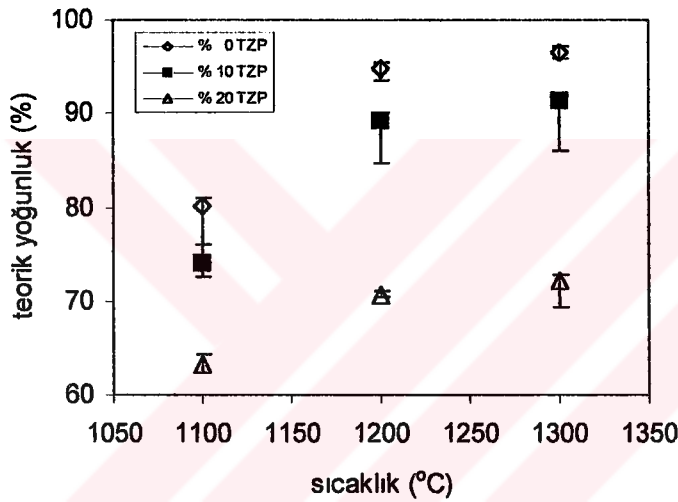
Polimerler ilave edildikleri çözeltide iyi bir çözünürlüğe sahipse taneler tarafından adsorblanmayan polimerler olarak adlandırılır ve taneler arasına yerleşerek Van-der-Waals çekimini azaltırlar. Çözeltiye ilave edilen polimerin çözünürlüğü düşük ise bu polimerler her bir tane yüzeyinde yeterli kalınlıkta adsorplanarak polimer tabakaları arasındaki sterik itme kuvvetleriyle Van-der-Waals kuvvetlerini zayıflatırlar [49].

Hidroksiapatit ve hidroksiapatit-zirkonya tozlarından uygun slip çözeltisinin hazırlanması için deflokülan olarak Dolapix CE-64 olarak adlandırılan amonyum poliakrilat kullanılmıştır. Deflokülanın flokülasyona neden olan taneler arası polimer köprüleri oluşturmasını engellemek amacıyla ultrasonik karıştırma uygulanarak oluşabilecek polimer köprülerinin kırılması sağlanmıştır. Böylece pH = 10-11'de 1.0 mg Dolapix/m² hidroksiapatitin deflokülasyon için yeterli olduğu saptanmıştır.

5.2 Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyon Deneylerinin İrdelenmesi

5.2.1. Yoğunluk Ölçüm Sonuçlarının İrdelenmesi

Karışım metoduyla, kompozitlerin teorik yoğunlukları sırasıyla % 0 TZP için 3.16 g cm^{-3} , % 10 TZP için 3.3194 g cm^{-3} ve % 20 TZP için 3.495 g cm^{-3} olarak hesaplanmıştır. Bölüm 4.2.1’de verilen ölçülmüş değerler hesaplanmış olan bu değerlere bölünerek teorik yoğunluğa yaklaşımlar hesaplanmış ve Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1 HAP-TZP kompozitlerinin sıcaklık ve TZP konsantrasyonlarına bağlı olarak teorik yoğunluklarındaki değişimler.

Görüldüğü gibi en yüksek teorik yoğunluklar % 100 TZP içeren kompozitlerde elde edilmiştir. Ayrıca 1300°C sıcaklığında daha düşük sıcaklıklara oranla daha yüksek teorik yoğunluk değerleri elde edilmiştir. % 100 HAP numunelerinde 1300°C ’de sinterlenmiş numunelerde teorik yoğunluk değeri % 96.51 olarak bulunmuşken bu değer % 20 TZP içeren kompozitlerin 1300°C ’de sinterlenmesi sonucunda % 72.10 değerine düşmüştür.

Sonuç olarak sıcaklığın artırılması, tanelerin birbirlerine daha kolay yapışmasını imkan vererek yoğunlaşmanın artmasını sağladığı gözlenmiştir. TZP miktarının arttırılmasının da yoğunlaşmayı azalttığı görülmüştür. TZP miktarının artmasıyla densifikasyon azalmaktadır. Literatürde daha yoğun malzemeler benzer şekilde hazırlanmış kompozitlerin sıcak izostatik presleme işleminden geçirilmesiyle elde edilmekte ve % 98 teorik yoğunluğun üzerine çıkılabilmektedir [14].

5.2.2. Sertlik Ölçüm Sonuçlarının İrdelenmesi

Sertlik deneyleri 500 g yük uygulanarak Vickers ucuyla yapılmış olup elde edilen sonuçlara göre 1200°C sıcaklığında bütün kompozit sistemlerinde maksimum sertlik değerlerine ulaşılmıştır. En yüksek sertlik değeri 1200°C’de % 100 HAP seramiğinde 4.735 GPa olarak ölçülmüştür. Literatürde % 100 HAP seramiklerinin sıcak izostatik preslemeyle sıkıştırılmasıyla elde edilen numunelerde ise sertlik değerleri 4.0-5.0 GPa aralığında kalmaktadır [14].

Ayrıca TZP miktarı arttıkça sertlikte belirgin bir düşüş gözlenmektedir. En düşük sertlik 1100°C’de % 20 TZP içeren kompozitte 0.607 GPa olarak belirlenmiştir. Literatürde ise bu değerler yine sıcak izostatik presleme ile üretilmiş numuneler için 5.5 GPa olarak verilmektedir [14].

5.2.3. Eğme Mukavemeti Deneylerinin İrdelenmesi

% 0-10-20 TZP içeren HAP kompozitlerinde TZP miktarının artışıyla eğme mukavemetlerinde artış sağlanamamıştır. Oysa literatürde hacimce %10’dan % 50’ye kadar TZP içeren benzer malzemelerin 1300-1400°C sıcaklıklarda ve 20 MPa basınçta sıcak presleme ile üretilmesi durumunda eğme mukavemeti değerleri artan zirkonya miktarıyla artmaktadır.

Bu çalışmada sıcaklığın 1100°C’den 1300°C’ye arttırılması her üç bileşim için de eğme mukavemetlerinin düşmesiyle sonuçlanmıştır. Benzer durum daha yüksek sıcaklıklarda sıcak preslemeyle yapılmış çalışmalarda da mevcuttur [8].

5.2.4. Kırılma Tokluğu Ölçümlerinin İrdelenmesi

% 100 HAP'tan oluşan numunelerin kırılma tokluğu değerleri artan sıcaklıkla artma eğilimi göstermiş, 1100°C'de 0.13 MPa.m^{-3/2} iken 1300°C'de 0.51 MPa.m^{-3/2} 'a artmıştır. Benzer eğilim, sıcak presleme ve sıcak izostatik preslem ile yapılan çalışmalarda da görülmüştür. Ancak elde edilen sonuçlar, bu çalışmada elde edilen değerlerden daha yüksek değerlerde bulunmuştur.

Ancak TZP ilavesinin artışıyla kırılma tokluğundaki değişimler literatürde sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme için verilmiş değerlere benzer eğilimler göstermemiş, yani kırılma tokluğu değerlerinde TZP'ye bağımlı bir artış gözlenmemiştir.

6. GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmanın amacı, mikronaltı boyutlarda hidroksipatit ve yitria ile stabilize edilmiş kısmen stabilize zirkonya tozlarından slip döküm yöntemiyle şekillendirilmiş kompozit numunelerinin mekanik özelliklerinin sıcaklık ve zirkonya ilavesiyle değişiminin incelenmesi olmuştur.
2. Hidroksiapatit-zirkonya karışımlarının slip döküm şartlarının belirlenebilmesi için yapılan stabilizasyon deneyleri sonucunda, optimum çözelti stabilitesi $\text{pH} = 10-11$ aralığında elde edilmiş, ayrıca çözeltiliye 1.0 mg/m^2 deflokülan ilavesinin gerekli olduğu saptanmıştır.
3. Ağırlıkça % 0-10-20 TZP içeren HAP karışımlarından slip döküm yöntemiyle şekillendirilmiş $5 \times 5 \times 1 \text{ cm}$ boyutlarındaki tabletler, 2°C/dak ısıtma hızıyla $1100-1200-1300^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmış ve 1 saat süreyle normal atmosfer koşullarında sinterlenmişlerdir. Elde edilen numuneler yoğunluk, sertlik, eğme mukavemeti ve kırılma tokluklarının belirlenmesi amacıyla incelenmiştir.
4. % 100 HAP içeren sinterlenmiş numunelerin gerçek yoğunlukları 1100°C için 2.53 g cm^{-3} , 1300°C için 3.05 g cm^{-3} olarak ölçülmüşken; % 20 TZP içeren HAP kompozit numuneleri için bu değerler sırasıyla 2.21 g cm^{-3} ve 2.52 g cm^{-3} olarak ölçülmüştür. En yüksek teorik yoğunluklar % 100 HAP içeren sistemlerde elde edilmiştir. Ayrıca 1300°C sıcaklığında düşük sıcaklıklara oranla daha yüksek teorik yoğunluk değerleri elde edilmiştir. % 100 HAP numunelerinde 1300°C 'de sinterlenmiş numunelerde teorik yoğunluk değeri % 96.51 olarak bulunmuşken bu değer % 20 TZP içeren kompozitlerin 1300°C 'de sinterlenmesi sonucunda % 72.10 değerine düşmüştür.

5. En yüksek sertlik değerleri bütün bileşimler için 1200°C'de bulunmuştur ve bu değerler 1300°C'de düşme eğilimi göstermişlerdir. Ölçülen en yüksek sertlik değerleri % 0 TZP için 4.735 GPa, % 10 TZP için 4.53 GPa, % 20 TZP için 1.405 GPa olmuştur. Ayrıca TZP miktarı arttıkça sertlikte belirgin bir düşüş gözlenmektedir. En düşük sertlik 1100°C'de % 20 TZP içeren kompozitte 0.607 GPa olarak belirlenmiştir.
6. Bütün sıcaklıklar için en yüksek eğme mukavemeti değerleri % 100 HAP'ta bulunmuştur ve bu değerler sinterleme sıcaklığı arttıkça düşme eğilimi göstermişlerdir. Ölçülen en yüksek eğme mukavemeti değerleri 1100°C'de elde edilmiştir ve bu değerler sırasıyla % 0 TZP için 26.7 MPa, % 10 TZP için 19.30 MPa, % 20 TZP için 21.30 MPa olmuştur. % 0-10-20 TZP içeren HAP kompozitlerinde TZP miktarının artışıyla eğme mukavemetlerinde artış sağlanamamıştır. Bu çalışmada sıcaklığın 1100°C'den 1300°C'ye artırılması her üç bileşim için de eğme mukavemetlerinin düşmesiyle sonuçlanmıştır.
7. % 100 HAP'tan oluşan numunelerin kırılma tokluğu artan sıcaklıkla artış göstermiş ve 1100°C'de $0.13 \text{ MPa.m}^{-3/2}$ iken 1300°C'de $0.51 \text{ MPa.m}^{-3/2}$ 'a artmıştır. Ancak elde edilen sonuçlar, bu çalışmada elde edilen değerlerden daha yüksek değerlerde bulunmuştur. Ancak TZP ilavesinin artışıyla kırılma tokluğundaki değişimler sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme için verilmiş değerlere benzer eğilimler göstermemiş, yani kırılma tokluğu değerlerinde TZP'ye bağımlı bir artış gözlenmemiştir.
8. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, HAP-TZP kompozitlerinin slip dökümle ön şekillendirildikten sonra basınçsız sinterlenmesi ile beklenen mekanik özellikleri elde edilememiştir. Bu özelliklerin geliştirilmesinin, slip döküm sonrası sıcak izostatik presleme uygulamasıyla veya doğrudan sıcak pres uygulamasıyla sağlanabileceği gibi, soğuk izostatik yöntemle şekillendirilmiş numunelerin yine sıcak pres veya sıcak izostatik pres uygulanmasıyla da desteklenebileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. **Tezer Battal** "Hassas Döküm ile Üretilen Femoral İmplantların Isıl Spray Yöntemleri ile Geliştirilmesi", İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Eylül 1996
2. **Vasıf Hasırcı** "Polimerik Biyomateryaller", *Bilim ve Teknik Dergisi*, Şubat 1995
3. **M.B.El-Kholy, A.A.Khalil, A.M.Kashem** "Thermochemistry of Bovine Teeth and Synthesis of Hydroxyapatite", *Interceram vol 47, no 1, pp 29-32, 1998*,
4. **Je-Won Choi, Young-Min Kong, Hyoun-Ee Him** "Reinforcement of Hydroxyapatite Bioceramics by Addition of Ni_3Al and Al_2O_3 ", *J. Am.Cer.Soc.81 [7] 1743-48 (1998)*
5. **Young-Min Kong, Sona Kim, Hyoun-Ee Him** "Reinforcement of Hydroxyapatite Bioceramics by Addition of ZrO_2 Coated with Al_2O_3 ", *J. Am.Cer.Soc.82 [11] 2963-68 (1999)*
6. **J.S. Reed**, Principles of Ceramic Processing, 2nd Edition, p.p. 493, 1994.
7. **G.L. Messing, S. Hirano, H. Housner**, Ceramic Transaction, Vol. 12, Ceramic Powder Science III, pp.507-519, 1990.
8. **N. Tamari, M. Mouri, I. Kondo** "Mechanical Properties and Existing Phases of Composite Ceramics Obtained By Sintering of a Mixture of Hydroxyapatite and Zirconia" (in Japanese) *Journal of Ceramic Society of Japan v.95, (1987), pp. 758-761*
9. **J. Li, H. Liao, L. Hermansson** "Sintering of Partially-Stabilized Zirconia and Partially-Stabilized Zirconia-Hydroxyapatite Composites by Hot Isostatic Pressing and Pressureless Sintering" *Biomaterials 17 (1996) 1787-1790*
10. **M. Takagi, M. Mochida, N. Uchida, K. Saito, K. Uematsu** "Filter Cake Forming and Hot Isostatic Pressing for TZP-dispersed Hydroxyapatite Composite" *Journal of Materials Science : Materials in Medicine 3 (1992) 199-203*
11. **V.V. Silva, R.Z. Domingues** "Hydroxyapatite-Zirconia Composites Prepared by Precipitation Method" *Journal of Materials Science : Materials in Medicine 8 (1997) 907-910*
12. **J-W.Wu, T-S.Yeh** "Sintering of Hydroxyapatite-Zirconia Composite Materials" *Journal of Materials Science 23 (1988) 3771-3777*

13. **J. Li, L.Hermansson, R. Söremark** "High-strength Biofunctional Zirconia : Mechanical Properties and Static Fatigue Behaviour of Zirconia-Apatite Composites" *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* 4 (1993) 50-54
14. **K. Ioku, M. Yoshimura, S. Somiya** "Microstructure and Mechanical Properties of Hydroxyapatite Ceramics With Zirconia Dispersion Prepared by Post-Sintering" *Biomaterials* vol.11 (1990) 57-61
15. **Y. Yamada, R. Watanabe** "Effect of Dispersed Pores on Fracture Toughness of Hydroxyapatite/PSZ Composites" *Scripta Materialia* v.34, n.3 (1996) pp. 387-393
16. **Y. Yamada, H. Iijima, R. Watanabe** "Rheological Behaviour of Hydroxyapatite and PSZ Mixed Slurries" (in Jpn.) *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurg*, v.45, n.3, Mar.1998, pp. 205-210
17. **K. Ioku, S. Somiya, M. Yoshimura** "Hydroxyapatite Ceramics with Tetragonal Zirconia Particle Dispersion Prepared by HIP Post-Sintering" (in Japanese) *Journal of Ceramic Society of Japan* v.99, 1991, pp. 191-198
18. **C. Mansur, M. Pope, M.R. Pascucci, S. Shivkumar** "Zirconia-Calcium Phosphate Composites for Bone Replacement" *Ceramics International* v.24, n.1 (1998) pp. 77-79
19. **Park & Lakes**, "Biomaterials: An Introduction", 1992
20. **F.Burny, M.Donkerwolcke, D.Muster** "Biomaterials Education: A Challenge for Medicine and Industry in the Late 1990s" *Materials Science and Engineering A* 199 (1995) 53-59
21. **C.Mauli Agrawal** "Reconstructing the Human Body Using Biomaterials" *JOM* January 1998, 31-35.
22. **Mosongo Moukwa** "The Development of Polymer Based Biomaterials since the 1920s" *JOM* January 1997, 46-50.
23. **H. Alanyalı** "Biyoaktif Cam Seramikler" *Metallurji* s.69-74, 1997.
24. **James F. Shackelford**, "Bioceramics: Applications of Ceramic and Glass Materials in Medicine" Trans Tech Publications, 1999, pp 3.
25. **J.Black, G.Hastings** "Handbook of Biomaterial Properties" Chapman & Hall Pub., 1998.
26. **Buddy D. Ratner** "Biomaterials Science: An Interdisciplinary Endeavor"
27. **L.L.Hench, J.Wilson** "Introduction to Bioceramics" World Scientific Pub., 1993
28. **L.L.Hench** "Bioceramics" *J. Am.Cer.Soc.*81 [7] 1705-1728 (1998)

29. www.kyocera.co.jp
30. C.Piconi, G.Maccauro "Review: Zirconia as a Ceramic Biomaterial" *Biomaterials* 20 (1999) 1-25
31. R.M.Streicher, M.Semlitsch, R.Schon "Articulation of Ceramic Surfaces Against Polyethylene" *Bioceramics and the Human Body*, editör A.Ravaglioli, A.Krajewski, Elsevier Applied Science, 1991, s. 118-123.
32. Joseph D. Bronzino, "The Biomedical Engineering Handbook", CRC Press.
33. W.Suchanek, M.Yashima, M.Kakihana, M.Yoshimura "Processing and Mechanical Properties of Hydroxyapatite Reinforced with Hydroxyapatite Whiskers" *Biomaterials* 1996, vol.17, no.17, 1715-1723
34. W.Suchanek, M.Yoshimura "Processing and Properties of Hydroxyapatite-Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implants" *Journal of Materials Research* vol 13., no.1, 1998, s.94-117.
35. G. de With, A.J. Corbijn "Metal Fibre Reinforced Hydroxyapatite Ceramics" *Journal of Materials Science* 24 (1989) 3411-3415
36. H.Y. Juang, M.H. Hon "Fabrication and Mechanical Properties of Hydroxyapatite-Alumina Composites" *Materials Science and Engineering C2* (1994) 77-81.
37. J. Li, B. Fartash, L. Hermansson "Hydroxyapatite-Alumina Composites and Bone-Bonding" *Biomaterials* 1995, vol.16, no.5, 417-422
38. J.C.Knowles, W. Bonfield "Development of a Glass Reinforced Hydroxyapatite with Enhanced Mechanical Properties: The Effect of Glass Composition on Mechanical Properties and Its Relationship to Phase Changes" *Journal of Biomedical Materials Research*, vol.27, 1591-1598 (1993)
39. J.D. Santos, J.C. Knowles, R.L. Reis, F.J. Monteiro, G.W.Hastings "Microstructural Characterization of Glass-Reinforced Hydroxyapatite Composites" *Biomaterials* 1994, vol.15, no.1, 5-10
40. W. Bonfield, M. Wang, K.E. Tanner "Interfaces in Analogue Biomaterials" *Acta Mater.* Vol.46, no.7, pp 2509-2518, 1998
41. K.Hirota, K.Nishihara, H. Tanaka "Pressure Sintering of Apatite-Collagen Composite" *Bio-Medical Materials and Engineering* vol.3, no.3, s.147-151, 1993.
42. K.TenHuisen, R.I.Martin, M.Klimkiewicz, P.W.Brown "Formation and Properties of a Synthetic Bone Composite: Hydroxyapatite-Collagen" *Journal of Biomedical Materials Research*, vol.29, 803-810, 1995.

43. **R.Z.Wang, F.Z.Cui, H.B.Lu, H.B.Wen, C.L.Ma, H.D.Li** "Synthesis of Nanophase Hydroxyapatite/Collagen Composites" *Journal of Materials Science Letters* 14, s. 490-492, 1995.
44. **Y.Doi, T.Horiguchi, Y.Moriwaki, H.Kitago, T.Kajimoto, Y.Iwayama** "Formation of Apatite-Collagen Complexes" *Journal of Biomedical Materials Research*, vol.31, 43-49, 1996.
45. **B.Flautre, G.Pasquier, M.C.Blary, K.Anselme, P.Hardouin** "Evaluation of Hydroxyapatite Powder Coated with Collagen as an Injectable Bone Substitute: Microscopic Study in Rabbit" *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 7, 63-67, 1996.
46. **ASTM D 3800-79** ,"Standard Test Method for Density of High-Modulus Fibers"
47. **ASTM E 399-90**, "Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials"
48. **A.G.Evans, E.A.Charles**, "Fracture Toughness Determination by Indentations", *Journal of American Ceramic Society*, 59 (7-6) 1976.
49. **F. Moore**, "Rheology of Ceramic Systems", Institute of Ceramic Textbook Series, Maccleron and Sons. Ltd., London, England, pp:32-42, 1971.

Tablo A.1. Sinterlenmiş numunelerin ölçülen yoğunluk değerleri ve ortalamaları.

% 0 TZP		% 10 TZP		% 20 TZP	
Sıcaklık	Yoğunluk	Sıcaklık	Yoğunluk	Sıcaklık	Yoğunluk
1100 °C	2.521	1100 °C	2.482	1100 °C	2.190
	2.557		2.528		2.206
	2.562		2.494		2.197
	2.346		2.510		2.214
	2.524		2.447		2.228
	2.522		2.453		2.250
	2.523		2.412		2.189
	2.553		2.427		2.214
	2.531		-		2.241
Ortalama	2.516		2.469		2.214
Standart sapma	2.533		2.469		2.213
1200 °C	3.016	1200 °C	2.968	1200 °C	2.459
	2.958		2.985		2.469
	2.997		2.998		2.478
	2.988		2.962		-
	3.019		2.946		-
	3.002		2.959		-
	2.984		2.817		-
Ortalama	2.995		2.948		2.468
Standart sapma	2.998		2.964		2.469
1300 °C	3.034	1300 °C	3.051	1300 °C	2.538
	3.050		3.054		2.520
	3.058		3.023		2.419
	3.070		2.855		-
	3.054		-		-
	3.059		-		-
	3.031		-		-
	3.060		-		-
Ortalama	3.052		2.996		2.492
Standart sapma	3.052		3.037		2.520

Tablo A.2. Sinterlenmiş numunelerin ölçülen sertlik değerleri ve ortalamaları.

% 0 TZP		% 10 TZP		% 20 TZP	
Sıcaklık	Hv (GPa)	Sıcaklık	Hv (GPa)	Sıcaklık	Hv (GPa)
1100 °C	3.70	1100 °C	2.05	1100 °C	0.71
	3.05		1.90		0.68
	2.00		1.89		0.65
	1.17		2.19		0.59
	1.95		1.77		0.60
	2.00		1.83		0.68
	2.00		1.89		0.51
	2.06		1.77		0.56
	-		1.65		0.57
	-		1.64		0.54
Ortalama	2.24		1.86		0.60
Standart sapma	2.18		1.84		0.60
1200 °C	5.00	1200 °C	4.40	1200 °C	1.49
	5.05		5.10		1.05
	4.70		5.65		1.87
	3.70		3.84		0.80
	5.20		3.70		1.56
	4.60		4.85		1.50
	4.80		4.25		1.77
	4.00		4.75		1.07
	5.00		-		-
Ortalama	4.67		4.56		1.39
Standart sapma	4.73		4.53		1.40
1300 °C	4.50	1300 °C	2.35	1300 °C	1.50
	5.80		3.00		0.96
	3.95		3.70		1.37
	4.65		3.37		1.25
	4.65		3.43		1.09
	3.70		3.70		0.97
	5.00		4.30		0.97
	4.55		-		1.04
Ortalama	4.60		3.40		1.14
Standart sapma	4.55		3.44		1.12

Tablo A.3. Sinterlenmiş numunelerin ölçülen eğme mukavemeti değerleri ve ortalamaları.

% 0 TZP

Sıcaklık	P (kg)	L (mm)	h (mm)	w (mm)	σ_b (kg/mm ²)	σ_b (MPa)
1100 °C	12.5	30	4.7	11.0	2.32	22.70
	13	30	4.7	9.8	2.70	26.50
	13	30	4.7	8.4	3.15	30.92
1200 °C	9	30	4.4	8.5	2.46	24.14
	8	30	4.2	9.4	2.17	21.30
	9	30	4.6	9.3	2.05	20.19
	7	30	4.7	9.3	1.53	15.04
	8	30	4.2	9.2	2.21	21.76
1300 °C	9	30	5.8	9.5	1.26	12.43
	8	30	5	10.8	1.33	13.08
	4	30	4.6	9.4	0.90	8.87
	4	30	4.3	10.1	0.96	9.45
	4	30	4.4	9.6	0.96	9.50
	11	30	4.5	9.7	2.52	24.72

% 10 TZP

Sıcaklık	P (kg)	L (mm)	h (mm)	w (mm)	σ_b (kg/mm ²)	σ_b (MPa)
1100 °C	5.5	30	4.7	9.4	1.19	11.69
	7.5	30	5.7	9	1.15	11.32
	22.5	30	5.5	9.4	3.56	34.93
1200 °C	6	30	4.2	9.1	0.56	16.50
	6	30	4.7	10.5	0.39	11.40
1300 °C	5	30	5.1	9.6	0.90	8.84
	6	30	4.8	10.6	1.10	10.84
	6	30	4.8	9.6	1.22	11.97
	4	30	3.7	10	1.31	12.89
	6	30	5.7	11.5	0.72	7.09
	3	30	4.4	10.2	0.68	6.70
	6	30	5	9.6	1.12	11.03

% 20 TZP

Sıcaklık	P (kg)	L (mm)	h (mm)	w (mm)	σ_b (kg/mm ²)	σ_b (MPa)
1100 °C	8.5	30	4.7	7.3	2.37	23.26
	10	30	4.8	8	2.40	23.95
	10	30	4.9	9.6	1.95	19.15
	13.5	30	6.1	9.6	1.70	16.68
	18.5	30	6	9.7	2.38	23.38
1200 °C	9	30	4.8	9.2	1.91	18.74
	9	30	4.8	9.1	1.93	18.94
	6	30	4.8	9.4	1.24	12.22
1300 °C	9	30	5.1	10.3	1.51	14.83
	8	30	5.5	9.5	1.25	12.29
	7	30	5	9	1.40	13.73

Sıcaklık (°C)	% 0 TZP	% 10 TZP	% 20 TZP
1100	26.7	19.30	21.30
1200	20.48	13.95	16.64
1300	11.11	9.95	13.61

% TZP	1100 °C	1200 °C	1300 °C
0	26.7	20.48	11.11
10	19.30	13.95	9.95
20	21.30	16.64	13.61

Tablo A.4. Sinterlenmiş numunelerin ölçülen kırılma tokluğu değerleri.

Sıcaklık	Bileşim	a (mm)	c (mm)	Hv (kg/mm ²)	Kıc (MPa.m ^{1/2})
1100 °C	0 TZP	0.050	0.190	212	1.23
	10 TZP	0.056	0.106	182	3.35
	20 TZP	0.091	0.111	184	8.36
1200 °C	0 TZP	0.035	0.100	396	3.11
	10 TZP	0.036	0.115	383	2.58
	20 TZP	0.040	0.063	142	0.29
1300 °C	0 TZP	0.035	0.070	380	5.10
	10 TZP	0.039	0.105	330	2.99
	20 TZP	0.0125	0.070	133	0.02

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Erenköy İntaş Lisesi'nden mezun oldu. 1997 yılında İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1998 yılında İTÜ İngilizce Hazırlık Bölümü'nü bitirdi. 1999 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Üretim Metalurjisi Programında yüksek lisans yapmaya hak kazandı.