

55634

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HASSAS DÖKÜM İLE ÜRETİLEN FEMORAL NAKİLLERİN
ISIL SPREY YÖNTEMLERİ İLE GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Tezer BATTAL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17 Eylül 1996

Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Ekim 1996

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Adnan TEKİN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Okan ADDEMİR

Y. Doç. Dr. Onuralp YÜCEL

Y. Doç. Dr. Onuralp YÜCEL
BÖLGESEL KURULUŞ
EĞİTİM KURULU
EĞİTİM KURULU

EKİM 1996

ÖNSÖZ

Cerrahi nakil malzemelerinde biyo medikal sahada ve biyo mühendislik sahalarında baş döndürücü bir hızda gelişmeler olmaktadır. Hergün yeni bir malzeme keşfedilmekte ve büyük umutlarla çalışmalara başlanmakta ancak zaman geçtikçe çıkan komplikasyonlar sonucu, işin başındaki umut, hayal kırıklıklarına dönüşebilmektedir. Çağdaş dünyada üretilen herşey ve tüm çabalar insanoğlunun rahatını sağlamak amacıyla başlatılmaktadır. Yaşam standartları yükseldikçe kullanılan ürünler konusunda insanların beklentileri de artmakta daha ucuza daha kaliteli ürün kullanımı fikri gelişmektedir.

Ülkemiz biyo medikal malzemelerin üretilmesi ve geliştirilmesi konusunda oldukça yavaş adımlarla ilerlemektedir. Genellikle biyo medikal ürünler ithal edilmekte veya dış patentli bir malzemenin herhangi bir geliştirme çalışması ya da modifikasyonu olmaksızın üretimi gerçekleştirilmektedir. Herhangi bir şekilde bu malzemelere ihtiyaç duyan insanlar oldukça yüklü maliyetlerle karşı karşıya kalabilmektedir.

Bu noktalardan hareketle, eğer çalışmam bahsedilen kaygılara yanıt veriyor ise ne mutlu bana.

Bu çalışmanın ilk hareket noktasında beni motive eden daha sonraki aşamalarda sürekli olarak beni destekleyen, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Adnan TEKİN'e; bilimsel çalışmalarında yapıcı eleştirilerle yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Okan ADDEMİR'e; tezimi şekillendirmem sırasında yardımcı olan Araştırma Görevlisi Sayın Gültekin GÖLLER'e; deneysel çalışmamın bir bölümünü yaptığım Bükreş Teknik Üniversitesi "POLITEHNICA"da bana her konuda destek veren Fiziksel Metalurji Bölümü, Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Constantin DUMITRESCU'ya, Sayın Doç Dr. Eugen Catalin SFAT'a, Sayın Doç. Dr. Gabriel GRIGORESCU'ya ve Sayın Dr. Sorin VATAMANIUC'a; deneysel çalışmamın kritik noktalarında malzeme ve teknoloji desteği veren HIPOKRAT Tıbbi Malzeme Şirketi'nden Sayın Alptekin AYDIN'a ve çalışmamın ısıl püskürtme deneylerini yaptığım SENKRON Metal ve Seramik Kaplama Şirketi'nde başta Sayın Gürkal BOZOVA olmak üzere tüm teknik ve idari yetkililere; tezimin şekillenmesinde yardımcı olan kadim dostum yüksek fizikçi Sayın Ahmet AKIN'a, Sayın Ali Avni KOÇOĞLU'na ve Sayın Murat ALBAYRAK'a ve son olarak her zaman desteklerini yanımda hissettiğim aileme şükranlarımı sunarım.

Hepiniz sağolun.

İstanbul, 1996

Tezer Battal

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Cerrahi Nakil Uygulamaları	3
2.2. Femoral Protezler için Malzemeler	4
2.3. Biyouyumluluk Testlerine Genel Bakış	5
2.3.1. Genel toksikoloji	6
2.3.2. Doku yanıtı ve nakil uygulamaları - implantasyon	6
2.3.3. Hipersensitivite - allerjik tepkiler	7
2.3.4. Hücre kültürü üzerine etkiler	7
2.3.5. Kan uygunluğu	8
2.3.6. Nakil malzemesinin klinik uygulamaları	8
2.4. Metalik Cerrahi Nakil Geliştirirken Gözetilmesi Gereken	
Temel Özellikler	8
2.4.1. Biyouyumluluk	9
2.4.2. Toksisite	10
2.4.3. Korozyon	10
2.4.4. Kimyasal kararlılık ve inertlik - etkisizlik	11
2.4.5. Mekanik rijitlik ve kalıcılık	12
2.4.6. Uygun yorulma ömrü	12
2.4.7. Spesifik bir uygulama için uygun tasarım ve üretim	13
2.4.8. Uygun ağırlık ve yoğunluk	13
2.4.9. Karşılaştırmalı olarak ucuzluk ve tekrar üretilebilirlik	13
2.4.10. Kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikler	13

2.5. Femoral Protezlerin Hassas Döküm Yoluyla Üretilmesi	16
2.5.1. Gerçek büzülmenin tespit edilmesi	17
2.5.2. Yolluk hesapları	18
2.5.3. Refrakter katmanın oluşumu	19
2.6. Protezlerin Geliştirilmesi İçin Uygulanan Isıl Sprey Yöntemleri	19
2.6.1 Seramik kaplama malzemeleri	21
2.6.2. Plazma sprej kaplama teknolojisi	22
2.6.3. Plazmanın özellikleri	25
2.6.4. Plazma sprej sistemi	26
2.6.5. Plazma sprejin sınıflandırılması	29
2.6.6. Sprej parametrelerinin kaplama özelliklerine etkisi	29
2.7. Kaplama Malzemelerinin Genel Özellikleri	32
2.7.1. Titanyum	32
2.7.2. Alumina	33
2.8. Protez Malzemelerinin Genel Özellikleri	36
2.8.1. Kobalt - Krom alaşımları	36
2.8.2. Saf Demir - Armco	37
2.8.3. Duraluminyum	38
2.9. Malzemelerin Mikro Analizi	39
2.9.1. Optik metalografi prensipleri	39
2.9.2. Optik metalografi numune hazırlanması	40
2.9.3. Malzemelerin elementel analizi	43
2.9.4. Malzemelerin miktarsal analizi	43
2.9.5. Elektron prob mikro analizi	44
2.9.5.1. X - ışını spektrometreleri	46
2.9.6. X - ışını difraksiyonunun temel prensipleri	48
2.9.6.1. X - ışını difraksiyonunun temel prensipleri	48
2.9.6.2. Elementel ve miktarsal faz analizinin prensipleri	50
2.9.6.3. Difraktometri teknikleri	51

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	54
3.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar	55
3.2. Deneysel Çalışmaların Yapılışı	55
3.2.1. Numunenin hassas döküm ile üretimi	55
3.2.2. Numunenin ısıl sprej yöntemleri ile kaplanması	58
3.2.3. Kaplanmış malzemelerden numune hazırlanması	58
3.2.4. Optik metalografi incelemeleri	60
3.2.5. EPMA incelemeleri	60
3.2.6. X - ışınları difraksiyonu incelemeleri	61
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	63
4.1. Optik Metallografi İncelemeleri	63
4.2. EPMA İncelemeleri	65
4.3. X - Işınları Difraksiyonu İncelemeleri	78
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	92
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	98

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Nakil Bünyeye Yerleştirildikten Sonra Nakil Bölgesindeki Dokunun Tepkisi [6]	11
Şekil 2.2.	Nakil ile Doku arasındaki Arayüzey İlişkileri [6]	11
Şekil 2.3.	Plazma Sprey (APS) Şematik Gösterimi [14]	23
Şekil 2.4.	Plazma Spreyin Sınıflandırılması [15]	23
Şekil 2.5.	Elektrik Ark Mekanizmasının Şematik Gösterimi [17]	24
Şekil 2.6.	Elektrik Arkı Boyunca Elektrik Alanlarının Gösterimi [18]	25
Şekil 2.7.	Plazma Sprey Sisteminin Şematik Gösterimi	27
Şekil 2.8.	Plazma Sprey Kaplamalarda Kullanılan Genel Kaplama Malzemeleri	28
Şekil 2.9.	Plazma Sprey Yönteminin Sınıflandırılması [17]	29
Şekil 2.10.	Isıl Spreyin Genel Kullanım Alanları	32
Şekil 2.11.	Elektrolitik Parlatma Düzenine Şematik Gösterimi	41
Şekil 2.12.	Tipik Bir Optik Mikroskop [34]	42
Şekil 2.13.	ψ Açısıyla bir numuneden Gelen X- ışınlarının Absorbsiyon Yolu	46
Şekil 3.1.	Alçı Matris	56
Şekil 3.2.	Yolluk kanalları malzemenin ince kısmında tasarlanarak Yolluk HesaplarıYapılmış Mum Salkımın Son Boyutları	57
Şekil 3.3.	Yolluk Kanalları malzemenin kalın kısmında tasarlanarak Yolluk HesaplarıYapılmış Mum Salkımın Son Boyutları	57
Şekil 3.4.	Maselotda direkt döküm için yolluk hesapları yapılmış Mum Salkım	57
Şekil 3.5.	Mikro İncelemeler Öncesinde Kaplanmış Femoral Protez Numuneleri	59
Şekil 4.1.	Co - Cr Alaşımı, 200 Büyültme	63
Şekil 4.2.	Co - Cr Alaşımı, 500 Büyültme	63
Şekil 4.3.	Armco, 200 Büyültme	64
Şekil 4.4.	Armco, 500 Büyültme	64
Şekil 4.5.	Armco, 200 Büyültme	64
Şekil 4.6.	Armco, 500 Büyültme	64
Şekil 4.7.	Duraluminyum, 200 Büyültme	65
Şekil 4.8.	Duraluminyum, 500 Büyültme	65
Şekil 4.9.	Duraluminyum, 200 Büyültme	65
Şekil 4.10.	Duraluminyum, 500 Büyültme	65
Şekil 4.11.	Co-Cr Alaşımı İkincil Elektron Görüntüsü (SEI Image)	66
Şekil 4.12.	Co-Cr Alaşımı Bileşim Görüntüsü	66
Şekil 4.13.	Co-Cr Alaşımı Bileşim Görüntüsü veTi ve Cr için Hat Profili Konsantrasyonu	67
Şekil 4.14.	Armco İkincil Elektron Görüntüsü	68
Şekil 4.15.	Armco Bileşim Görüntüsü	68

Şekil 4.16.	Armco İkincil Elektron Görüntüsü	69
Şekil 4.17.	Armco, Bileşim Görüntüsü	69
Şekil 4.18.	Armco, Demir ve Titanyum İçin Hat Profili Konsantrasyonu	70
Şekil 4.19.	Armco, Demirin X - Işını Dağılımı Görüntüsü	71
Şekil 4.20.	Armco, Titanyumun X - Işını Dağılımı Görüntüsü	71
Şekil 4.21.	Duraluminyumun İkincil Elektron Görüntüsü	72
Şekil 4.22.	Duraluminyumun Bileşim Görüntüsü, X 150	73
Şekil 4.23.	Duraluminyumun Bileşim Görüntüsü, X 600	73
Şekil 4.24.	Duraluminyumun İkincil Elektron Görüntüsü	74
Şekil 4.25.	Duraluminyum, Nikel X - Işını Dağılımı Görüntüsü	75
Şekil 4.26.	Duraluminyum, Al X - Işını Dağılımı Görüntüsü	75
Şekil 4.27.	Duraluminyum, Alüminyum ve Nikel Bileşim ve Konsantrasyon Profili Görüntüsü	76
Şekil 4.28.	Duraluminyum "Pseudo Color" Görüntüsü	76
Şekil 4.29.	Co-Cr Alaşımı, "Pseudo Color" Görüntüleri	77
Şekil 4.30.	Armco, "Pseudo Color" Görüntüsü	78
Şekil 4.31.	Co-Cr Alaşımı, Mo X- Işını Difraktogram	79
Şekil 4.32.	Co-Cr Alaşımı, Co X- Işını Difraktogram	81
Şekil 4.33.	Armco, Mo X- Işını Difraktogram	82
Şekil 4.34.	Armco, Co X- Işını Difraktogram	84
Şekil 4.35.	Duraluminyum, Mo X- Işını Difraktogram	86
Şekil 4.36.	Duraluminyum, Co X- Işını Difraktogram	88

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1.	Cerrahi Nakil Uygulamalarında Kullanılan Malzemelerin Sınıflandırılması	4
Tablo 2.2.	Ortopedik Nakillerde Tasarım İşlemleri Klinik Uygulama Öncesi Aşamaların Genel Görünümü [7]	15
Tablo 2.3.	Seramik Kaplama Prosesinde Kullanılan Bazı Tozlar [13]	21
Tablo 2.4.	Plazma Spreyle Kaplanmış Çeşitli Tabakaların Sertliği [21]	31
Tablo 2.5.	Titanyumun Bazı Özellikleri [28]	33
Tablo 2.6.	Alüminyumun Tipik Özellikleri [29]	35
Tablo 2.7.	Kobalt - Krom Alaşımlarının Mekanik Özellikleri [31]	37
Tablo 2.8.	Armco'nun Tipik Mekanik Özellikleri [32]	37
Tablo 2.9.	Al-Cu-Mg Ailesinden Bazı Alaşımlar ve Kimyasal Bileşimleri	38
Tablo 2.10.	Duraluminyumun Tipik Mekanik Özellikleri [32]	38
Tablo 3.1.	Kullanılan Ana Malzemeler ve Kaplama Malzemeleri	53
Tablo 3.2.	Deney Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri	54
Tablo 4.1.	Co-Cr Alaşımı, Endeksleme Dosyası (λ_{Mo})	80
Tablo 4.2.	Armco, Endeksleme Dosyası (λ_{Mo})	83
Tablo 4.3.	Armco, Endeksleme Dosyası (λ_{Co})	85
Tablo 4.4.	Duraluminyum, Endeksleme Dosyası (λ_{Mo})	87
Tablo 4.5.	Duraluminyum, Endeksleme Dosyası (λ_{Co})	89

HASSAS DÖKÜM İLE ÜRETİLEN FEMORAL NAKİLLERİN ISIL SPREY YÖNTEMLERİ İLE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada üç adet femoral implant, duraluminyum, saf demir ve kobalt-krom alaşımı kullanılarak, hassas döküm yöntemi ile üretilmiş, daha sonra bu implant numunelerin biyouyumluluk ve benzeri biyolojik özelliklerini geliştirmek amacıyla plazma spreycaplaması ve tel spreycaplaması, ısılsprey yöntemleri uygulanmıştır.

Çalışmanın temelinde; biyolojik özellikleri vasat olan fakat bağıl olarak ucuz ve yaygın elde edilen malzemeleri, biyolojik olarak üstün özellikler sergileyen ancak bağıl anlamda daha pahalıya elde edilebilen malzemelerle kaplayarak herhangi bir komplikasyona yer vermeyecek ekonomik biyomalzemeler geliştirmek amacıyla üretilmiş implant numunelerin arayüzey morfoloji ve yapısal değişimleri incelenmiştir.

Üretilen implant malzemeler, özellikle biyouyumluluk ve vücut içerisindeki sıvıların korozif etkilerine karşı direnç gösterme bakımından üstünlük göstermelidir. Dolayısıyla üretilen ve kaplanan numunelerin titizlikle test edilmesinin önemi, vücut içerisinde yer değişecekleri özgün organ dikkate alındığında daha da artmaktadır.

Dünyadaki bu uygulamaların pratiğine bakıldığında en yaygın olarak kullanılan cerrahi nakil malzemeler titanyum ve kobalt bazlı alaşımlar olarak göze çarpmaktadır. Ne var ki, üretim şartları dikkate alındığında özellikle titanyum bazlı nakil malzemelerin maliyetinin oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Eğer numunelere uygulanan kaplamalar biyouyumluluk ve metalurjik açıdan güvenilirlik sağlarsa bu malzemelerin üretim maliyetleri oldukça aşağılara çekilebilir.

Biyo malzeme olarak kabul edilen malzemelerin, klinik deneylere tabi tutulmadan kullanıma geçilemeyeceği, en az altı ay, ideal olarak ise bir yıl olmak üzere insan bünyesine simülatif bünyelerde mutlak suretle izlenmesi gereği çalışmanın sonunda belirtilmiştir.

DEVELOPMENT STUDIES OF PRECISION CASTED FEMORAL IMPLANTS BY THERMAL SPRAY COATING METHODS

SUMMARY

Three Femoral Implants were made by precision casting from Co-Cr Alloy, Pure Iron (ARMCO) and Duraluminium (DURAL). In order to improve the biocharacteristics of these materials, commercially pure (CP) titanium was coated on Co-Cr Alloy and ARMCO specimens by Titanium Wire Injection technique. Aluminium Oxide (Al_2O_3) was coated onto DURAL specimen by plasma spray coating. The purpose of these applications was to analyse the interface morphology and structural modifications of the specimens which are prepared as surgical biomaterials. Qualitative and Quantative analysis were made after the coating procedures. Implant materials have to be biocompatible and resistant to the effects inside the body. Therefore manufactured and coated samples must be tested properly in order to replace the original component in the body.

The quality of endosteal implants is defined by the following properties:

- intrinsic biocompatibility - implant material acceptance by the body;
- functional biocompatibility - implant ability to fulfill its aim and to resist to work stresses ;
- construction biocompatibility - the effect of the implant design and manufacturing technology on the body;
- osteointegration - osseous growing around the implant that removes its mobility.

The intrinsic biocompatibility of c.p. titanium is maximum in comparison with titanium base alloys. Aluminium is not strongly diminishing the biocompatibility, while the usual β stabilizer elements have more obvious negative effect. It is the reason of the suitability of these alloys in implantology, even if their strength is lower and their brittleness is higher than the usual α alloys.

In the world practice, the most widely used materials for surgical implants are Ti-based and Co-based alloys; however, when the manufacturing conditions are considered, the cost of these implants become very high. If the coatings applied to the specimens appear biocompatible and metallurgically safe, production cost can be decreased dramatically.

Many people suffers various physical impairments in all over the world. Moreover these impairments are gradually increasing because of sports activities, many different accidents, sophisticated weaponry and so on. With the combined effort of bioengineers, material science engineers and orthopedists variety of

biomaterials are improved for the function of disabled people. The life of these people is provided to be ordinary living conditions with these studies.

The safety of long term implant is of major concern both to the patient and to the surgeon, only the best implant materials should be chosen for designing and manufacturing hip replacements. Price considerations at the expense of quality in respect of the implant itself should merely play a secondary role when considering the total cost for surgical implants, for this would mean economizing in the wrong place. On the other hand some principles should be remembered in biomaterial study field: the future of the biomaterials should be considered also in the light of scarcity of raw materials as well as the steadily rising price trend of strategically important elements. Therefore we aimed the combination of better biocharacteristics and metallurgical properties by applying coatings to the easily available elements.

In recent years, many spectacular improvements have been obtained in the field of orthopedical surgery. The trend of the surgery changed to the repairment of the organ without being lost of its functions. There are two final objectives for the metallic materials used in orthopedic surgery. These are replacement of a skeletal segment i.e. internal prostheses and temporary immobilization of the skeletal segment i.e. materials for osteosynthesis.

If we consider the medical aspects of an implant: In order to produce functional implant materials, anatomy and physiology of human body must be understood properly. Related with this, if the reactions of the body constituents is not known after the implantation, some negative effects such as rejection of the material by the tissue around the replaced organ may arise. The mechanical properties of the implant should be manipulated to the mechanical properties of the replaced organ. Otherwise, the results may be very disappointed. Furthermore adapting the mechanical properties of the implant material to the mechanical properties of the replaced organ is one of the most difficult part of the bioengineering study. The most important aspect of such mechanical property adaptation is fixing the implant to the bone. For the mentioned bioengineering aspects, some important characteristics of the bone should be clarified:

- Bone includes anisotropic materials;
- Bone has viscoelastic behaviour;
- Properties of the bone shows variations with mineralisation, histological structure, age, sex and practical functioning conditions.

Main conditions for material selection for implants are:

- Tolerance between bone and inert material;
- Mechanical stability of the implant for short term and for long term service conditions.

An ideal implant material must have optimum behaviour in static conditions. This can be obtained by high resistance in certain defined values of elongation,

good resistance for alternative bendings, and maximum corrosion resistance in physiological NaCl solution for various pH degrees. Consequently, dynamic and static conditions of an implant material should have maximum corrosion stability under fatigue. Ideal implant material should also have non-toxicity against tissues and shapeability. Finally, it is obvious that the implant material should have reasonable costs.

In the light of above explanations this study has been carried out. After coating the specimens by various thermal spray techniques Macro and micro examinations had been made and following results have been obtained.

Co -Cr alloy and Armco implant samples have to be wire flame injected in atmosphere controlled environment. Furthermore, they should be coated automatically not manual because of inhomogeneity of the coating thicknesses and distribution. Although at the end of the study, some oxidation arose. These are not very dangerous according to the biological literature. Although these oxides are tolerable, for the final considerations they are not wanted. The reason for these phenomenon the place that the samples replaced i.e. human body. Therefore all these additional elements have to be tested biologically before the decision of using these samples in service.

For the other sample Duraluminium, the primary coating Nickel performed very good coating characteristics although the main coating material Alumina had shown poor coating behaviour as the thickness of total application was around 100 microns. When the coating thickness is desired to be higher than 100 microns, the coating behaviour of alumina can be improved. However for the fine coating applications i.e. less than 100 microns, the application could have some difficulties such as wetting and sticking problems and inhomogeneity varying thicknesses along the substrate. Finally the rate of deposition is obviously different between primary nickel and alumina .

At the end of this study one thing must be clarified:

All these samples can be considered as biomedical implant materials. However before the actual service application, a lot of clinical tests and experiments must be performed. Without investigating the result of these implant materials inside of some experimental conditions (in rats, rabbits, dogs etc.) A proper duration of such experiments is one year. Before observing these materials in different body fluids they can not be considered as ideal biomaterials.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun yaklaşık olarak % 10 'u vücudunun çeşitli yerleri için tıbbi bir tedavi ile yüzyüze kalmaktadır. Çeşitli trafik kazaları, 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 artırmaya yönelmiş, bu kişilerin yaşamlarını mümkün olduğu kadar normal insanların yaşamlarına yaklaştırmaya yönelik uygulamalar ortaya çıkmıştır.

Günümüz yaşam standartları ve koşulları nedeniyle, önemsenmesi gereken miktarda fiziksel tedavi ile yüzyüze kalan insanların yaş ortalaması gitgide düşmektedir. Bundan dolayı, tedavi için tercih edilecek nakil malzemelerden istenen mekanik ve fiziksel özellikler gitgide artmaktadır. Bu durum şimdiye kadar uygulanmış olan protez nakil malzemelerinin daha uzun ömürlü olması gerekliliğini de beraberinde getirmiştir. Dolayısıyla tıbbi malzeme üretiminde hedef daha uzun süreli kullanılabilir, biyouygun malzemelere yönelmiştir.

Uzun vadeli nakil malzemesinin güvenilirliği hem hasta hem de doktor için oldukça önemlidir. Özellikle diz ve kalça eklemi bölgeleri nakil değişimleri tasarım ve üretimi için sadece en iyi nakil malzemeler seçilmelidir. Biyomalzemelerin geleceği stratejik olarak önemli kabul edilen elementlerin fiyat artışı ile hammadde sıkıntısı gözönüne alınarak değerlendirilmelidir. Bu nedenlerden ötürü bu çalışmada kolaylıkla elde edilebilecek elementlere biyokarakteristikleri ve metalurjik özelliklerinin kombinasyonu iyi olan malzemelerin kaplanması hedeflenmiştir.

Günümüzde ortopedik cerrahi sahasında birçok dikkate değer gelişmeler kaydedilmektedir. Cerrahi müdahalelerde eğilim, ilgili yerdeki organın işlevlerini

yitirmeden onarımına yönelmiştir. Ortopedik cerrahide kullanılan metalik malzemeler için iki tane nihai hedef vardır: İskelet kısmının değişimi bir başka deyişle, içten protez ve iskelet kısmın geçici olarak hareketsiz kılınması olarak ifade edilebilecek olan osteosentezi için malzemeler.

Bugün dünyada çoklukla ihtiyaç duyulan ortopedik nakiller kalça protezi ve diz protezi olarak gösterilebilir. Özellikle insan hareketlerinin ortopedik anlamda en fazla etkilendiği yerler ve en fazla gerilim yoğunlaşması ile karşılaşan vücut kısımları olduğu için; tasarım kriterlerini yüksek hassasiyetle belirlemek, kişiye özel tasarım yapmak, mümkün olabildiğince uzun süreli kullanım sağlamak, tekrar üretilebilirlik ya da tamir koşullarını gözönüne almak, ortopedik nakil malzeme üretim ve tasarımında gözetilmesi gereken kriterler olarak karşımıza çıkmaktadır.



BÖLÜM 2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Cerrahi Nakil Uygulamaları

Bir nakil malzemesi için tıbbi kıstaslar dikkate alınacak olursa aşağıda belirtilen maddeler konu edilebilir:

İnsan vücudu anatomisi ve fizyolojisi çok iyi anlaşılmalıdır. Bununla ilgili olarak, vücut kısımlarının nakil sonrası tepkileri bilinmiyorsa, nakil malzemesinin yerine geçtiği organı çevreleyen doku tarafından reddedilmesi gibi negatif etkilerin açığa çıkabilme olasılığı söylenebilir. Ayrıca nakil malzemenin mekanik özellikleri yerine geçtiği organın mekanik özelliklerine manipule edilebilmelidir. Aksi takdirde sonuçlar büyük hayal kırıklıkları doğurabilir. Biyo mühendislik çalışmalarının en zor işlerinden birisi; nakil malzemesinin mekanik özelliklerinin, değiştirildiği organın mekanik özelliklerine adapte etme zorluğudur. Mekanik özellik adaptasyonundaki en önemli husus nakil malzemesini kemiğe sabitlenmesidir.

Bahsedilen biyo mühendislik durumu için kemiğin bazı karakteristiklerinin açıklanması gerekmektedir:

- Kemik anizotropik maddeler içermektedir.
- Kemik viskoelastik davranır.
- Kemiğin özellikleri; mineralizasyon, histolojik yapı, yaş, cinsiyet ve pratik işlevsel koşullar ile değişiklikler göstermektedir.

Nakil için malzeme seçiminin esas koşulları aşağıda maddelenmiştir:

- Kemik ile asal malzeme arasındaki tolerans

- Nakil malzemesinin kısa vadeli ve uzun vadeli servis şartlarındaki mekanik kararlılığı

İdeal bir nakil malzemesi statik şartlarda optimum özellikler sergilemelidir. Bu durum uzamanın çeşitli değerleri için yüksek dayanç, alternatif eğmeler için iyi dayanç ve fizyolojik NaCl çözeltisinde çeşitli pH değerleri için maksimum korozyon dayanımı ile sağlanabilir.

2.2. Femoral Protezler İçin Malzemeler

Geniş çeşitlilikte biyomalzemeler femoral protez olarak tercih edilebilmektedir. Bu malzemeler içinde porselen, seramikler, biyo çimentolar, silika camlar, silika fosfatlar, silika jeller, polimerler, amalgamlar, altın ve alaşımları gümüş ve alaşımları, tantalum, kobalt- krom alaşımları titanyum ve alaşımları ve değişik çeşitlilikteki paslanmaz çelikler yer almaktadır [1]. Özellikle son birkaç yıldır tantalum, biyouyumluluk özellikleri bakımından oldukça önem kazanmıştır. Ancak üretim ekonomikliğı tam elde edilemediğı için bu element ile ilgili biyomalzeme geliştirme çalışmaları henüz yaygınlaşmamıştır. Bu malzemeler için temel zorunluluklar korozyon direnci mekanik ve biyokimyasal özellikler ile ilişkilendirilmiştir. Esas - metal alaşımları günümüzde ciddi anlamda hem biyomedikal hem de metalurjik olarak önem kazanmıştır. Bunun sebebi konu edilen türdeki metallik malzemelerin mükemmel dayanım, tokluk ve aşınma dayanımı sağlamalarıdır [2]. Cerrahi nakil uygulamalarında değişik çeşitlilikte malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler tablo 2-1' de sınıflandırılmıştır. Geliştirme çalışmalarında malzemelerin inert, hafif ve yerini aldıkları dokunun elastiklik modülüne yakın E değeri kazanmaları esas alınmaktadır.

Tablo 2.1. Cerrahi Nakil Uygulamalarında Kullanılan Malzemelerin Sınıflandırılması [3].

Demirdışı Malzemeler		Demir Esaslı Malzemeler
Ti	← BİYOMALZEMELER →	Ferritik Paslanmaz Çelikler
Ti - Esaslı Alaşımlar		Martensitik Paslanmaz Çelikler
Ti - Zr Alaşımları		Östenitik Paslanmaz Çelikler
Co - Esaslı Alaşımlar (Ni, Cr, Mo or V)		(Özellikle Martensitik ve Östenitik Paslanmaz Çelikler)

Tablo 2.1. 'de verilen malzemeler genel olarak dört değişik son implant üretim durumunda kullanılırlar: Öndoldurma (Prefillation), Dövme, Laminasyon, Döküm.

Biyouygun metalik malzemeler tüm spesifikasyonlara ciddi anlamda uymak zorundadır. Tatminkar şartlardan herhangi bir sapma implant malzemenin organizmadan reddedilmesi ile sonuçlanabilir.

2.3. Biyouyumluluk Testlerine Genel Bakış

İnsan organizmasında kullanılacak nakil malzemeleri için temel koşullardan birisi nakil yapıldıkları dokuda herhangi bir rededilme ile yada organize olmadan büyüme ile karşılaşılması gerekliliğidir. Bu tip istenmeyen tepkimeler içinde: nakil malzemesinin içerdği maddelerin toksisitesinin bir sonucu olarak, lokalize nekrosis (localized necroses); immunolojik tepkimeler; hipersensitivite veya bölgesel kan pıhtılaşması (kardiovasküler nakillerde) gibi istenmeyen etkiler söz konusu olmaktadır.

Günümüzde, yukarıda belirtilen etkileri incelemek için çeşitli doku kültürü teknikleri kullanılmaktadır. Bu kültür yöntemleri, özellikle nakil malzemesinin biyouygunluğunu değerlendirmede çok büyük avantajlar sağlamaktadır.

Biyolojik uygunluk, sitokompatibilite (cytocompatibility) ile histokompatibilite (histocompatibility) testleri geniş aralığında değerlendirilir. Bu geniş aralığı kısaca ifade etmek gerekirse: Arayüzeydeki fizikokimyasal etkileşim, malzemenin incilmesi veya özelliklerinin azalması (kimyasal ya da aşınma etkileri nedeniyle), bölgesel desteğin karşılığı (tepkisi), sistem desteğin tepkisi, bölgesel toksisite, heterotopik etkiler, nakil malzemeyi çevreleyen doku tepkimeleri, hipersensitivite enfeksiyonlara eğilim, karsinogenisite (Carcinogenicity) şeklinde verilebilir [4].

2.3.1. Genel toksikoloji

Titanyum insan bünyesinde çok düşük toksisite gösterir ve insan vücudunda iyi tolere edilir. Yetişkin insan bünyesinde normalde 1.5 - 11 ppm titanyum vardır. Depolamada öncülüğü, dalak ve adrenaller yapar. Deney hayvanlarında toksisite oluşturma teşebbüsleri olumsuz sonuçlanmıştır. Titanyum ayrıca bu olumlu özelliğinden dolayı kozmetik maddeleri hazırlamada ve deri kusurlarının tedavisinde kullanılır. Titanyum gibi alüminyum da hayvan dokularında az miktarlarda bulunmaktadır. Alüminyumdan kaynaklanan toksisitenin de düşük olduğu belirlenmiştir.

Güncel klinik deneylerde artık universal titanyum (Ti-6Al-4V) yerine "Ticari Saf" (Commercially Pure - CP) titanyum tercih edilmektedir. Çünkü vanadyum, titanyum ve alüminyum gibi çok iyi toksisite özellikleri göstermemektedir. Kemik ve Diş mineralizasyonunda bu elementin bulunduğu bilinmektedir. Kolesterol sentezine engel olmakla birlikte aşırı toksik bir element olarak kabul edilemez. Bazı kaynaklarda birtakım bünyelerde toksisite gösterdiği, oranı yükseldiğinde belirli organizmalar için tümörijen etkisinin olduğu bildirilmektedir.

2.3.2. Doku yanıtı ve nakil uygulamaları - implantasyon

Titanyumun geniş klinik uygulaması olmakla birlikte, bu malzeme ve doku yanıtı ve implantasyon konusunda ilgili literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. 1940-1960 yılları arasında yapılmış bazı çalışmalarda, Ti vida ve plakalarının kemikler tarafından diğer metallere oranla, iyi tolere edildikleri belirlenmiştir. Metalin etrafında herhangi bir osteolitik aktivite görülmemiş, ayrıca çevreleyen yumuşak dokuda da dikkate değer bir doku reaksiyonu belirlenmemiştir. Klinik olarak uygulamaya geçildikten sonra yumuşak dokunun renk bozulmasına

uğradığı tespit edilmiştir. Bu durumun Ti çözünmesi ve ardından gelen bölgesel birikimin bir sebebi olduğu belirlenmiştir.

Kemik yapısına verdiği etkiler konusunda tavşanlar üzerinde yapılan bir çalışmaya göre; Nakil çevresini çevreleyen dokuda ortalama Titanyum konsantrasyonu: 237 ppm olarak belirlenmiş, normal kontrollü konsantrasyonun: 17.4 ppm olduğu ve renk bozulmasına neden olan Titanyum miktarının: 100 ppm üstü olduğu belirtilmiştir.

Renk bozulmasının nakil ile etkileşmesi gereken doku reaksiyonunun eksikliğinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu durum dışında herhangi bir olumsuz sonuca rastlanmamıştır.

2.3.3. Hipersensitivite - alerjik tepkiler

Bazı hastalarda nakil metallerinin iç çekilmeler (örn: Eczematous dermatitis) şeklinde alerjik tepkilere neden olduğu literatürde belirtilmektedir. Ayrıca kalça protezlerinin kaybının nakil malzemeye karşı bir hipersensitivite tepkimesi ile başlayacağına dair kuvvetli bulgular vardır. Bu durum, metal sensitivitesinin biyouyumlulukta ne denli önemli bir etken olduğunun belirtisidir. Ti metalinin Ni, Co ve bazı Cr bileşikleri gibi tepkilere neden olmadıkları belirlenmiştir. Ayrıca daha da ileri giderek metal allerjisi olan hastalar için Ti esaslı nakil kullanımı önerilmektedir.

2.3.4. Hücre kültürü üzerine etkiler

Rae'nin (1975) yaptığı bir çalışmada; Ni, Co, Cr alaşımlarında hücre kültüründe toksik etki saptanmış, enzim aktivitelerinin ölçümüne göre Ti, Al, Mo, Cr elementlerinin hücre kültürüne hiçbir etkide bulunmadığı tespit edilmiştir

2.3.5 Kan uygunluğu

Elektronegatifliği yüksek metaller (örneğin: Mg), kanda non trombojenik (pıhtılaşmaya yönelik) etkide bulunurken, özellikle Titanyumun hiçbir kötü etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle özellikle Kalp cerrahisinde Ti esaslı malzemeler tercih edilmektedir .

2.3.6 Nakil malzemesinin klinik uygulamaları .

Tıp Literatüründe nakil amaçlı uygulamalar, aşağıda verilen konularda yoğunluklu olarak yer almaktadır:

Kırık Birleştirme Vidası Belkemiği Omurgası Vidası Artroplasti Ağız Cerrahisi Estetik Cerrahi Kardiak Kalp Pili Kalp Kapakçıkları Suni Parmak Protezleri Omuz, Dirsek, Bilek, Diz ve Kalça Eklemleri Protez Nakileri

2.4. Metalik Cerrahi Nakil Geliştirirken Gözetilmesi Gereken Temel Özellikler

Literatür çalışmalarında nakil malzemesi üretmek, tasarlamak ve geliştirmek için gereken temel kriterler :

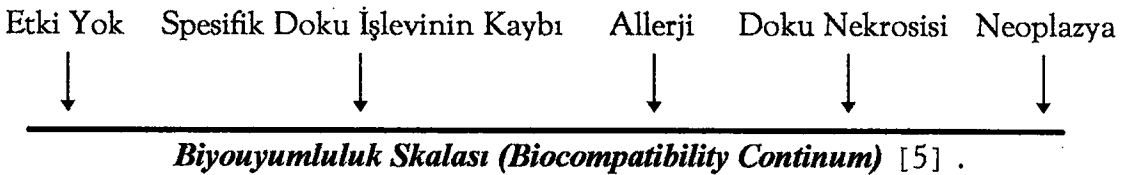
- Biyouyumluluk
- Yeterli Mekanik Dayanım ve uygun Yorulma Ömrü
- Hafiflik
- Kemik dokusuna kolay bağlanabilirlik
- Maliyet (Ekonomi)
- Yüzey ve şekil biyouygunluğu
- Diğerleri (İnertlik, non-toksiklik, non-korozyonluk, spesifik tasarıma yatkınlık, karşılaştırmalı olarak ucuzluk, kemik elastisitesine yakın elastiklik)

olarak verilmektedir [5].

2.4.1 Biyouyumluluk

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

Normal vücut dokularının nakil malzemesi ile etkileşmesinin aralığı basit bir şekilde aşağıdaki “Biyouyumluluk Skalası”nda gösterilir.



Malzemelerin etkisi yukarıdaki skalaya göre biyouyumluluk açısından mümkün olduğunca sol tarafta olmalıdır. Dolayısıyla malzeme ile temas halinde olan

dokuların ciddi bir bozulmaya uğramadan çevre durumu ortalaması ile nakil malzemeye hizmet etmesi gerekir.

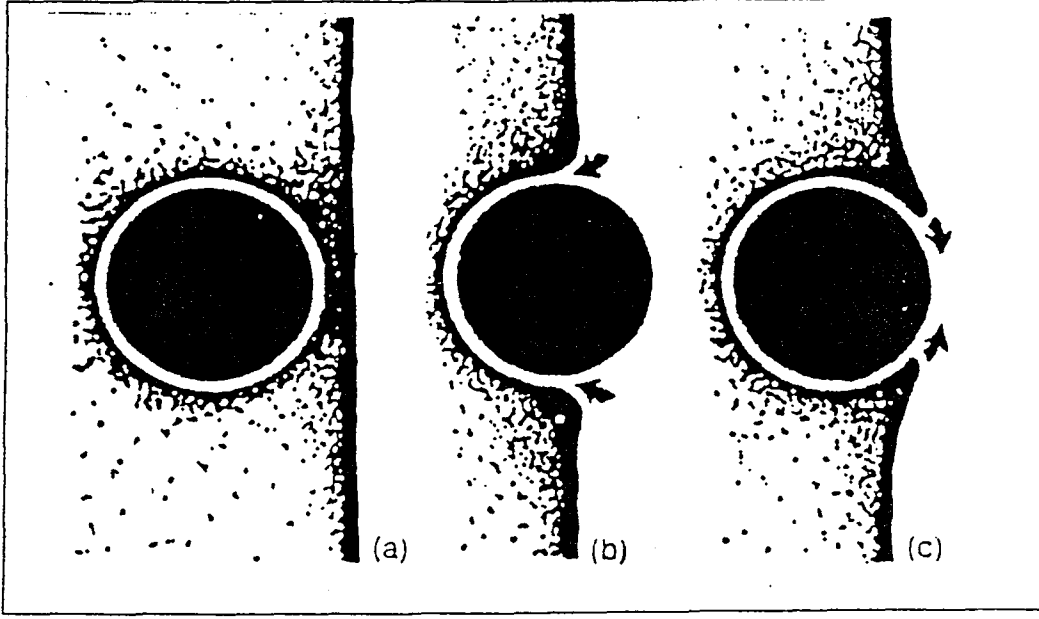
Nakil malzeme bünyeye yerleştirildiğinde, Doku nakil malzemesini ya tam anlamıyla kabul eder, ya tam anlamıyla reddeder ya da bazı komplikasyonlar ile bünye içerisinde tutar. İyi bir uygulama için hedef, hiç bir komplikasyon yada kötü etkiye meydan vermeksizin nakil malzemeyi bünyeye kabul ettirmektir. Konu ile ilgili açıklayıcı şekiller Şekil 2.1. ve Şekil 2.2. 'de verilmiştir.

2.4.2. Toksisite

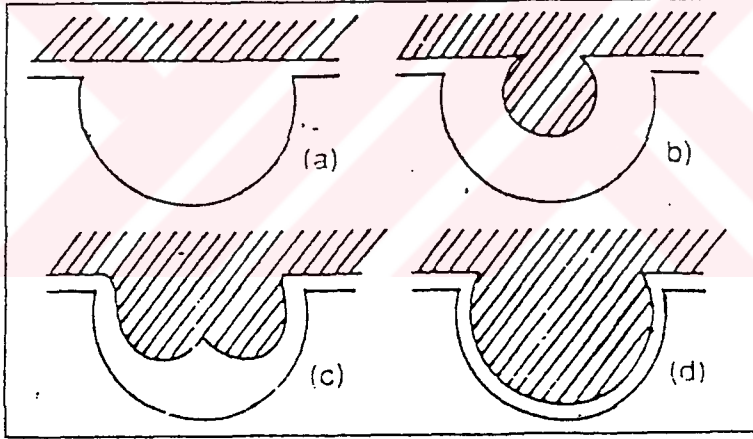
Literatürde doku ile ya da vücut sıvıları ile direkt temas halindeki malzemelerin yaygınlıkla toksik özellik kazandığı belirtilmektedir. Bu tip malzemeler için çok dikkat etmek gerekir. Bu malzemelerin direkt temas halinde bulunmamalarını sağlamak zorunludur.

2.4.3. Korozyon

Cerrahi nakillerde 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 yenime uğradığında oluşacak ürünler bünye için tehlike oluştururlar. Bundan dolayı malzeme gerekiyorsa fizikokimyasal ve mekanik özellikler açısından yeteri miktar değiştirilerek uygulanabilir. Ayrıca doku-nakil arayüzeyinde yalıtılarak uygulanmış toksik nakiller korozyon sonrasında allerjik ve karsinogenik (kanserojen) tepkimelere girebilirler. Sonuç olarak uygulanan malzemelerin mümkün olduğunca hiç korozyona meydan vermeyecek şekilde uygulanması büyük zorunluluktur. Ayrıca malzeme üretiminden sonra bu tepkimelerin klinik deneylerle mutlaka test edilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.1. Nakil bünnyeye yerleştirildikten sonra (a), dokunun nakili red etme (b), ya da kabul etme (c) süreci başlar [6].



Şekil 2.2. Nakil ile doku arasındaki arayüzey ilişkileri [6].

2.4.4. Kimyasal kararlılık ve inertlik - etkisizlik

Bu durum yukarıda konu edilen korozyonla yakından ilgilidir. Fakat bazı durumlarda korozyon meydana gelmeden malzemenin vücut sıvılarını absorblayıp sonrasında özelliklerini değiştirdiği görülmüştür. Gerilme korozyon çatlaması metallerde bu durumla ilgili bir problem olarak göze çarpmaktadır. Bu durumla ilgili oldukça dramatik örnek, yapay kalp kapağında kullanılan silikon lastik kürelerin lipidleri emilmesi ile şekil ve özellikler olarak değişim göstermesi durumudur.

2.4.5. Mekanik rijitlik ve kalıcılık

Laing'in literatürde ifade ettiğine göre femurun üst kısmındaki kuvvetlerin, her adım atışta birim alan başına birkaç yüz kilogram miktarına denk geleceği ve yılda 1.5-3.5 milyon adım atıldığı varsayımıyla; eklem protezi veya kırılma durumunda kullanılacak intramedular çubukların yüksek döngüsel gerilimlere herhangi bir kalıcı deformasyona uğramaması gerektiği belirtilmiştir. Böyle bir deformasyon cihazın etkinliğini işlevi gözönüne alındığında oldukça azaltır. Birçok vakada bu durumun hastada hareketsizlik ve önemsenecek ölçüde acı ile sonuçlandığı ve ek cerrahi müdahale gereği belirtilmektedir.

İkinci önemli konu aşınmadır. Özellikle total kalça eklemi protezlerinde metal-metal ya da metal-polimer aşınması görülebilir. Bu durum cihazdaki malzemenin kaybı ve çevreleyen dokuya tolere edilmesi zor şekilde geçişi ile sonuçlanır. Ayrıca cihazın şekil değişimi ile işlevini yitirmesi de olabilir.

2.4.6. Uygun yorulma ömrü

Tüm metaller belli bir döngüsel gerilim sırasında kırılırlar. Yılda 10^6 döngü dikkate alınacak olursa -bunun yanı sıra önemli ölçüde gerilim ve korozyon çevre de olduğu için- kemik protezlerindeki yorulma hasarları hiçbir zaman önemini yitirmez. Bu nedenle nakil malzemesi üretim ve tasarımında dikkat edilecek konuların başında yorulma mukavemeti gelir.

Bir eklem protezi tasarlarken seçilen nakil malzemesinin kırılmasına karşı güvenliği sağlayabilmek için insan vücudundaki stresler iyi bilinmelidir. Aksi takdirde femoral bileşenin emniyetli gövdesinin kaybı söz konusu olabilir. Uzun yıllardan beri süren yüzbinlerce eklem protezleri ile yapılan deneyler sonucunda kazanılmış klinik tecrübelerin ışığında, en düşük korozyon yorulması yüklemesinin 2800 N (80 kg'lık bir vücut ağırlığının 3.5 katı) femoral bileşenin kaybına neden olabilecek bir kırılmaya karşı güvenlik garantisi olarak sağlanması gerekmektedir.

2.4.7. Spesifik bir uygulama için uygun tasarım ve üretim

Yukarıda sayılan tüm kriterleri sağlayan mükemmel bir malzeme bile doğru tasarlanmadığı takdirde umulmadık hasarlara neden olabilir. Bu nedenle kullanılan malzemenin normal yapısal özelliklerini kullanabilecek, cihazla çakışacak, optimum bir tasarım çok önemlidir.

2.4.8. Uygun ağırlık ve yoğunluk

Dayanım/Ağırlık oranının yüksek olması önemlidir. Önemli miktarda dayanım gerektiğinde cihazın ağırlığını düşük tutmak bu şekilde mümkün olacaktır. Güncel klinik çalışmalar ağırlığı azaltarak, bu olanaklı olmadığında, ağırlığı sabit tutarak dayanımı arttırmaya yönelmiştir. Cihazın dayanımı ile birlikte ekonomikliğı dikkate alındığında ağırlığı azaltmak genelde optimizasyon açısından mümkün olamamaktadır.

2.4.9. Karşılaştırmalı olarak ucuzluk ve tekrar üretilebilirlik

Bu maddenin önemi gerekli sağlık servisini sağlamak bakımından önemlidir. Çok özel bir ihtiyaç ile karşılaşılmadığı takdirde az bulunan ve pahalı malzemeleri kullanmak mantıklı ve doğru bir davranış olmayacaktır. Tasarımda çok zor üretim gerektirecek kompleks kısımlardan kaçınılması da dikkat edilmesi gereken noktalardan birisidir.

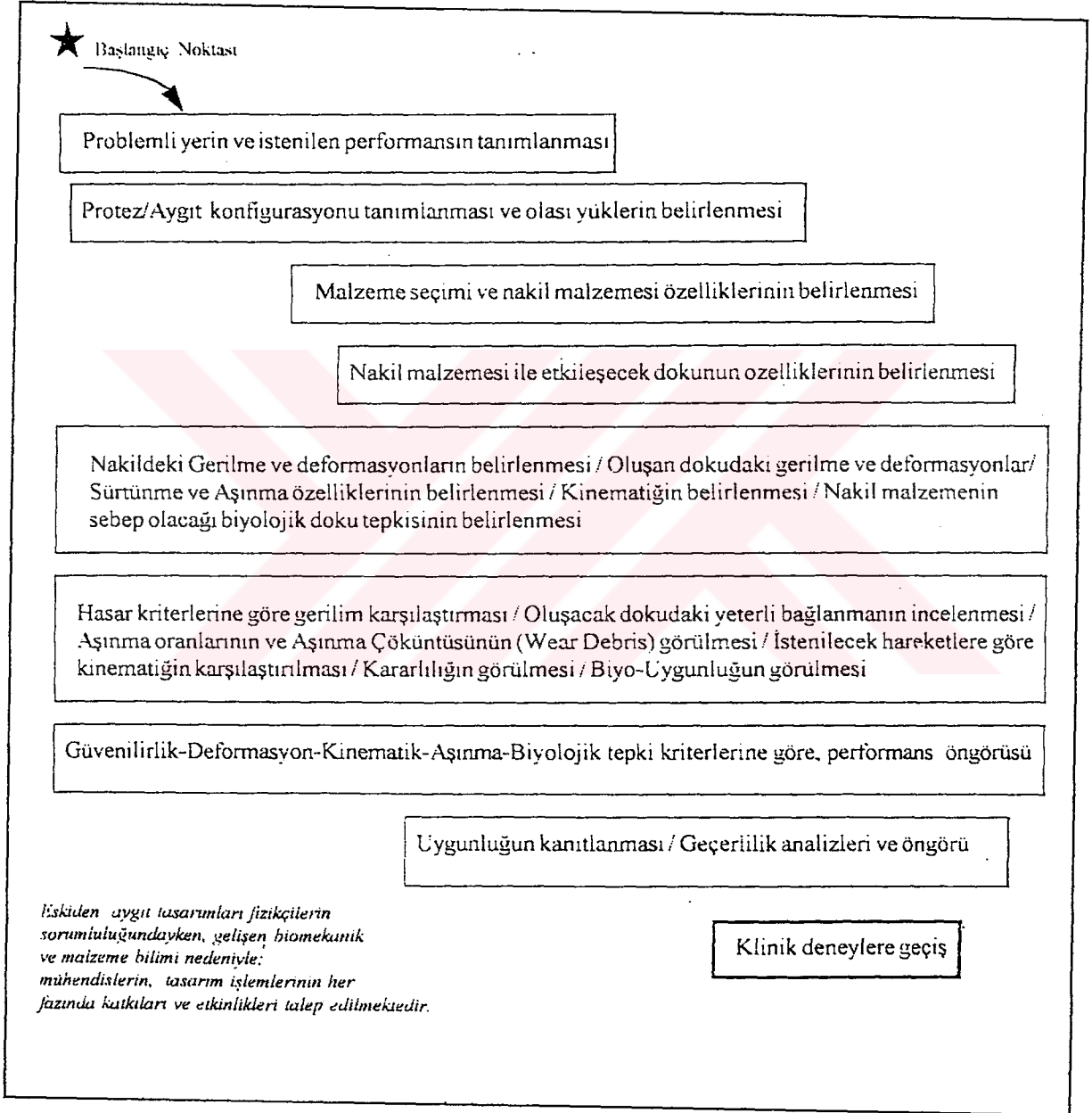
2.4.10. Kemiğe yakın elastik ve mekanik özellikler

Cerrahi nakillerin tasarımı için biyoyumluluktan sonra en önemli özelliklerden birisi de kemik ile karakteristiklerin çakışması gereğidir. Elastiklik modülü ancak birkat büyük nakil malzemeleri bile gerilimle karşılaşıldığında görülecek elastik cevabın çakışmamasına neden olur. Bu tip malzemelerin enerji emme kapasitesi de devamında kemiğe oranla düşük olacaktır. Benzer zorluklar diğer malzeme özelliklerinin uymaması durumunda da görülecektir.

Kalça ve diz eklem nakilleri ile ilgili uzun vadeli klinik tecrübeler ışığında metalik malzemelerin dayanımı için minimum zorlayıcı gereklilikler ortaya konmalıdır. Aşağıda verilen dayanım değerleri, dolayısıyla klinik uygulamalar için esas anlamda önem arz etmektedir:

1. Vücut yükü binmiş protezin yuvarlak üst kısmındaki (stem) kalıcı deformasyona karşı güvenlik ölçüsü olarak akma dayanımı. (Eğer nakil yapılmış protezin yuvarlak üst kısmı sadece elastik olarak deforme oluyor ve plastik olarak deforme olmuyorsa minimum akma dayanımının 450 N/mm² olması gerekmektedir.)
2. Kuvvet uygulanmış bir yükün femoral protezdeki stem bileşeninin kırılma riskine karşı emniyet ölçüsü olarak maksimum çekme gerilimi. (Dolayısıyla en az 800 N/mm² değerinde bir maksimum çekme gerilimi kalça eklemi protez nakli yapılan hastayı düşme durumunda koruyacaktır. Bununla beraber maksimum çekme gerilimi akma dayanımının % 30 ile % 60'ı arasındaki yorulma dayanımı değeri için de bir ölçüdür ve dolayısıyla oldukça büyük bir öneme sahiptir.)
3. Metalik malzemelerin tokluk ölçüsü olarak uzama, en azından % 8 olmalıdır. Eğer ortopedi cerrahı kemik konfigürasyonunda tam çakışma için protez gövdesinin fazladan eğilmesini zorunlu görüyorsa büyük uzama değerleri önerilmektedir.
4. Vücuttaki torsiyon ve burulma nedeniyle femoral bileşenin milyon defa katlanması ile oluşabilecek bir yorulma kırılmasına karşı güvenlik olarak yorulma dayanımı; özellikle emniyetli gövdenin (anchorage stem) kaybı durumunda minimum yorulma dayanımı değerleri 400 N/mm² olarak alındığında femoral bileşenin emniyetli gövdesini kırılmaya karşı koruyacaktır.

Tablo 2.2. Ortopedik Nakillerde Tasarım İşlemleri Klinik Uygulama Öncesi Aşamaların Genel Görünümü [7].



2.5. Femoral Protezlerin Hassas Döküm Yoluyla Üretilmesi

Metal döküm işleminde diğer şekillendirme işlemlerine oranla yadsınamayacak birtakım avantajlar vardır. Detaylı karmaşık şekillerin döküm teknolojisi ile üretilbilirliği ve dolayısıyla ilave operasyonlara ihtiyaç duyulmaması (işleme, dövme, kaynaklama vb.); bazı metallerin yalnızca döküm ile üretilmesi; parça bileşenlerine ayırarak üretim tasarımının basitleştirilebilmesi; seri üretime elverişlilik; parça birim maliyetinin minimize edilebilmesi gibi yeri geldiğinde üretimin en önemli noktalarını içeren konular bu avantajlardan bazılarıdır [8].

Uzun vadeli araştırmaların bazı sonuçları femoral implantların yokolan modellerle, vakum döküm yöntemi kullanılarak üretilbildiğini göstermektedir. Bu teknoloji boyutsal hassasiyet, maksimum kompaktlanabilirlik ve özenli kimyasal bileşim gibi özellikler sağlayabilmek için tercih edilmektedir [9].

Femoral numuneler hassas dökümde atık mum yöntemi ile üretilirler Bu yöntem aşağıdaki aşamaları kapsar:

- Atık mum hazırlanır.
- Model ön kaplama olarak ince bir silika - etilsilikat çözeltisi ile daha sonrada refrakter malzeme ile kaplanır. İlk kaplama kuruduktan sonra model tamamen kaplanır.
- Mum fırında 100 - 150 °C de eritilir.
- Döküm daha yüksek sıcaklıklara ısıtılarak tüm içerisindeki gazların çıkması ve mumun kalan az miktarının yanması sağlanır.
- Eriyik alaşım gravitasyonel veya santrifüj döküm tekniği ile dökülür.

Bu aşamadaki döküm şekillenme sıcaklığı 800 - 1000 °C civarındadır. Bu esnada alaşım sıcaklığı ise 1350 - 1400 °C mertebelerindedir. Sıcaklık ayarlaması son döküm ürününün tane boyutu ile ilgilidir. Bu ise çökeltiiler arasındaki uzun

mesafelerde karbon çökmesini beraberinde getirir. Çekme dayanımı ile Resilyans arasında birbirini tamamlayan bir bağlantı bulunmaktadır.

Hassas döküm ile ilgili deneysel araştırmalar aşağıdaki noktaları açığa çıkarmıştır:

- a- Gerçek büzülmeyi tespit etmek gerekmektedir.
- b- En uygun döküm akış şeması çıkarılmalıdır.
- c- Refrakter model için uygun malzemeler, üretim kalitesi açısından çok önemlidir.

2.5.1. Gerçek büzülmenin tespit edilmesi

Gerçek büzülmeyi elde etmek için orjinal protezin alçı modeli çıkartılır. Döküm ürününün geometrisi ile ilgili ayrılabilir model karışımın matris boşluğuna yerleştirilir. İyi bir matris elde edebilmek için en uygun matris montajı, ürün geometrisi, boyutsal hassasiyet, yüzey kalitesi elde edilmelidir.

Yukarıda konu edilen maddeleri elde edebilmek için tasarım özelliklerine orjinal ürün ve matris ve deneysel numuneler için orjinal parçanın boyutları gereklidir. Bunun yanısıra ekonomik kriterler konunun gerçek anlamda irdelenmesinde önemlidir.

Hassas dökümde genişleme (dilatasyon) hesapları çok büyük önem arz eder. Aşağıda verilen eşitlik genişleme hesaplamalarında kullanılmaktadır.

$$D_m = D_p + C_t D_p = D_p (1 + C_t) \quad (2.1)$$

burada:

D_m : matris boyutu,
 D_p : ürün boyutu,
 C_t : toplam çekme katsayısıdır.

Toplam çekme katsayısı:

$$C_t = c_1 + c_2 - d_1 - d_2 \quad (2.2)$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır.

burada :

c_1 : mumun çekme katsayısı

c_2 : alaşımın çekme katsayısı

d_1 : seramik katmanın çekme katsayısı

d_2 : matris genişleme katsayısıdır.

2.5.2. Yolluk hesapları

Hassas döküm ile dökülmüş parçaların kalitesi kalıp metalin doldurulma yerine bağlıdır.

Yolluk kanalları ürünün geniş kısmı ile veya küçük kısmı ile ilgili olabilirler. İkinci yöntem için, çerçevenin ve kalıplanmış metalin toplam doldurulmuş kısmının debisi: $1 \text{ cm}^2 / \text{kısım}$ için belirlenmelidir. Doldurma zamanı:

$$t = s \sqrt{Q} \quad (2.3)$$

formülü ile hesaplanabilir.

Burada:

s : döküm malzemenin bağıl yoğunluğu ile ilgili hız katsayısı,

Q : Kalıplanmış metalin kg olarak ağırlığıdır.

Yukarıda bahsedilen bağıl yoğunluk " Q / v " olarak bilinmektedir.

Bu kesirde;

Q : Bütün parçanın ürün ağırlığı (kg.s) ve V : Bütün dökülmüş parçanın dm^3 olarak hacmidir.

Yolluk kanalının tüm kısımları :

$$\sum F_a = Q / t K \quad (2.4)$$

formülü ile hesaplanmaktadır.

Eşitlikte paydada doldurma zamanı ile çarpan halinde yeralan K, döküm hızıdır.

2.5.3. Refrakter katmanın oluşumu

Refrakter katmanlarla ilgili 3 yöntem vardır.

1. Sodyum silikat esaslı
2. Etil silikat esaslı
3. Kolloidal Silikat esaslı

Yüzey kalitesi için sodyum silikat esaslı ve etil silikat esaslı olanlarda problemler mevcuttur. Ancak kolloidal silikat esaslı yöntemde çok iyi sonuçlar alınabilmektedir. Ayrılabilir model vakumlama metodu oldukça verimli olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemin son hedefi sodyum silikat katman oluşumunda tuz ayırmaktır.

2.6. Protezlerin Geliştirilmesi İçin Uygulanan Isıl Sprey Yöntemleri

Çeşitli üretim yöntemleri ile imal edilen biyo malzemeler, metalurjik ve biyolojik olarak daha üstün özellikler kazandırabilmek için ilave birtakım geliştirme yöntemlerine tabi tutulurlar. Biyomalzeme geliştirme yöntemlerinin en çok kullanılan işlemlerinden birisi ısıl sprej (püskürtme) yöntemleri ile kaplanmasıdır.

Malzemelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi veya özelliklerinin çevresel etkilere karşı korunabilmesi için yüzeylerinin koruyucu bir tabaka ile kaplanması yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda ısıl püskürtme yöntemleri içinde oldukça

yaygın olarak plazma sprej kaplama prosesinde büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Özellikle cerrahi nakil uygulamalarında plazma sprej kaplamadan çokça faydalanılmaktadır. Proses teknolojisi ilerledikçe kaplama kalitesi de yükselmektedir [10].

Plazma sprej kaplamalarında bağlanma mukavemetini artırmak amacıyla kaplama öncesi yüzeyin pürüzlendirilmesi zorunludur. Kaplama uygulanacak yüzeye ergitilen partiküller hızla püskürtülür ve çarptırılır. Böylece yüzeye çarpan partiküller hızla soğuyarak katılışır. Yüzeydeki pürüzlülükler, ergimiş partiküllerin katılışması sırasında gerilmelerin yoğunluk kazandığı bölgelerdir. Bu bölgesel gerilme noktaları yüzeye çarpan partiküllerin yüzeye tutunmasını sağlar. Plazma sprej kaplamaların yapısı yüzeye paralel tabakalar şeklindedir. Yüzeye dik bağlanma kuvvetini artırmak için önce yüzey pürüzlendirilir. Böylece kaplama işlemi sonucu, yüzeye tamamen paralel tabakalar yerine dalgalı tabakalar oluşturulur [11].

Kaplama prosesinde pürüzlendirme yanında metal ile kaplama tabakası arasındaki termal genişleme uyumsuzlukları ve elastik modül gibi farklı özelliklerin etkilerini azaltmak amacıyla ara bağlayıcı kullanılmaktadır. Genellikle seramiklerin elastik modülleri metallere göre daha yüksek, lineer termal genişleme katsayıları ise daha düşüktür. Kaplamalarda uygulanan ara tabaka, esas kaplama tabakası içindeki iç gerilmelerin olumsuz etkilerini azaltma olanağı sağlamaktadır.

Plazma kaplama prosesine etki eden çok sayıda parametre vardır. Bu parametrelerin bir kısmı plazma sprej tabancasına bir kısmı ise kaplama tozuna bağlıdır. Tabancayla ilgili olan parametreler, taşıyıcı gaz, plazma gazı, gerilim akım sprej mesafesi vb. tozlarla ilgili olan parametreler ise; tozun boyutu dağılımı ve morfolojisidir.

Kaplamanın yapışma mukavemetine etki eden faktörlerden biriside kaplamanın kalınlığıdır. Kaplama kalınlığının artmasıyla tabakadaki iç gerilmeler artmakta, bu gerilmelerin bağ mukavemetini aştığı anda kaplama tabakasında kopma meydana gelmektedir. Uygulamalarda ise amaca uygun olan en ince kaplama tabakası ile çalışmak daha uygundur [12].

2.6.1 Seramik kaplama malzemeleri

Endüstrilerin ihtiyacı olan makina parçalarına üstün özelliklerin kazandırılması için seramiklerden yararlanma yoluna gidilmektedir. Tamamen seramiklerden imal edilen parçaların üretim zorluğu, pahalı oluşu ve fiziksel özelliklerinin (kırılgenlik, şekil verme zorluğu, vs.) iyi olmaması önemli bir dezavantajdır. Bu dezavantajları minimum seviyeye indirmek için metalik malzemeler üzerine seramik kaplamalar uygulanmaktadır.

Farklı bir çok kaplama yöntemi ile (örneğin PVD, CVD, vb.), V, Ti, Zr, Hf, Nb, nitrür ve karbonitrürleri ve çeşitli oksit esaslı seramikler (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , BeO , MgO , ZrO_2) içeren kaplamalar metaller üzerine başarı ile uygulanabilmektedir.

Oksit esaslı seramik malzemelerin başında yaygın olarak bulunması ve ucuz olması nedeniyle alümina (Al_2O_3) gelmektedir. Sert bir refrakter malzeme olan Al_2O_3 iyi korozyon direnci göstermektedir. Günümüzde kullanılan mühendislik seramik malzemeler grubu içerisinde Al_2O_3 'nın payı %85 olup üzerinde en çok araştırma yapılan $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ malzemeler bu gruba dahildir.

Seramik kaplamada kullanılan tozlar uygulanan kaplama prosesine göre farklılık göstermektedir (Tablo 2.3.) .

Tablo 2.3. Seramik Kaplama Prosesinde Kullanılan Bazı Tozlar [13].

Kaplama Tekniği	Kaplamada Kullanılan Seramik Tozlar
CVD	SiO_2 , TiSi , TiN , Si_3N_4
PVD	Al_2O_3 , In_2O_3 , TiN , TaN , TiC
Alev Sprey	ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3
Plazma Sprey	ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MoS_2

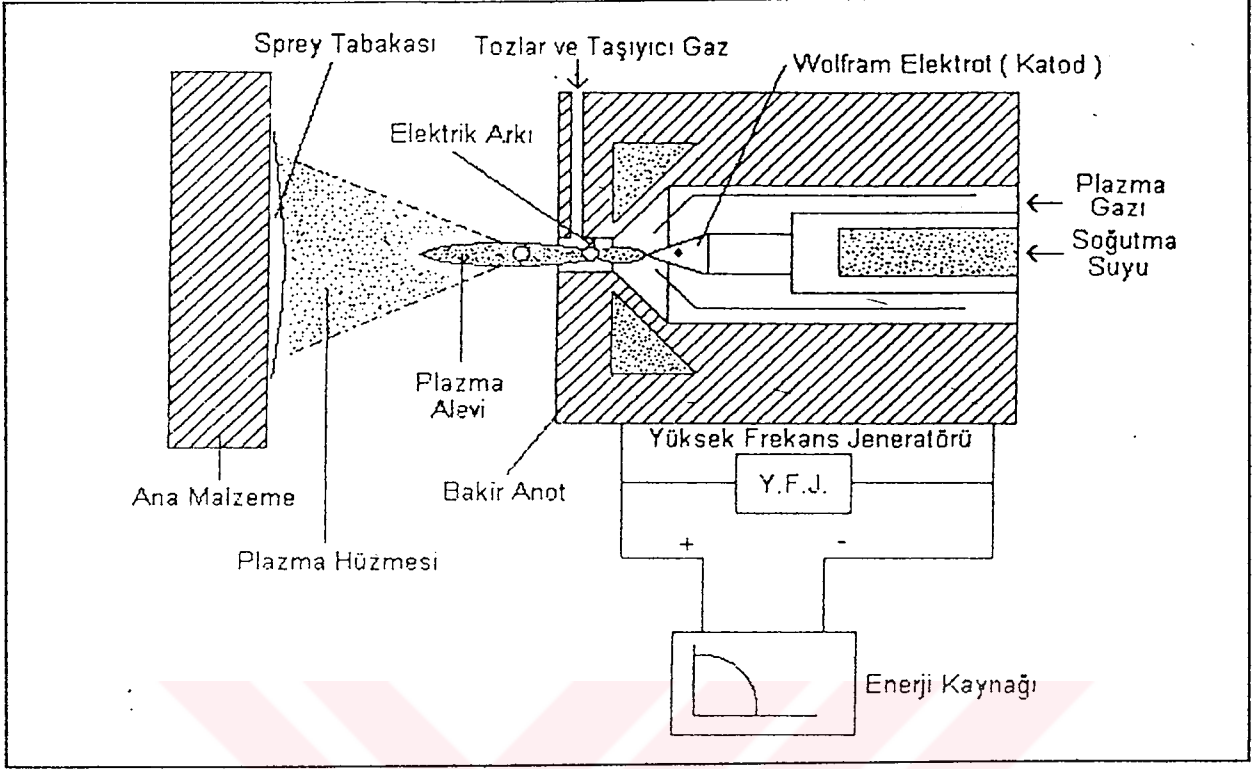
2.6.2. Plazma sprej kaplama teknolojisi

Plazma kaplama yöntemi bir tabakanın kuvvetlendirilmiş yüzey özellikleri ile bir ana metalin farklı nitelikli bir tabaka ile kombinasyonunu imkan sağlar. Endüstride kullanılan plazma sprej yardımı ile, aşınma, ısınma veya korozyon ile bozulmuş bölgelerin kaplanması ile tamiratı da mümkündür. Plazma kaplama aynı zamanda işlem esnasında ana metal sıcaklıklarını düşük tutarak hassas parçaların ısıl deformasyonlara uğrama endişesini ortadan kaldırır.

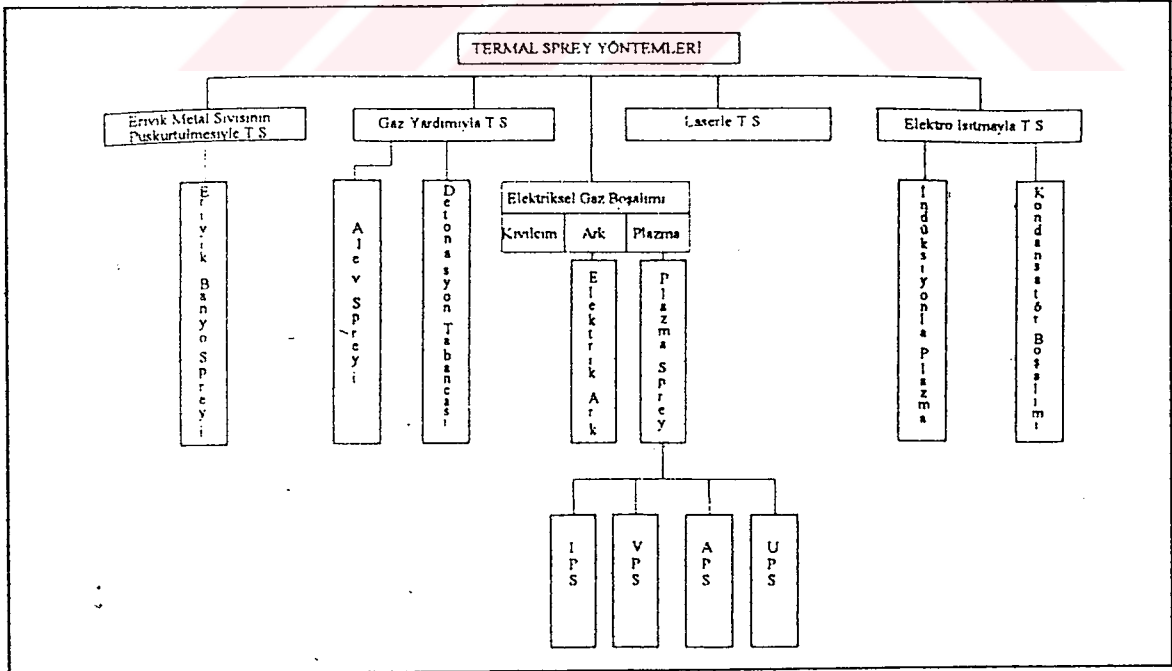
Plazma sprej teknolojisindeki ana düşünce; pahalı olmayan ana malzeme üzerine ince ve koruyucu değeri yüksek bir tabaka meydana getirmektir. Proses, iyonize olmuş bir gaz içinde ergimiş olan malzemenin kaplanacak yüzeye çok hızlı bir şekilde püskürtülmesi olarak uygulanmaktadır (Şekil 2.3.).

Termal sprej kaplama tekniğinin bir alt gurubu olan plazma sprej kaplama yöntemi yüksek proses sıcaklığıyla geniş bir sahada malzeme işlenmesine ve bunların endüstriyel alanda kullanılmasına imkan sağlar. Plastik şekillendirilebilir ve tok malzemeler olan metallerle yüksek sıcaklığa ve aşınmaya direnci yüksek olan seramiklerin kombinasyonu sonucu optimum özellikli malzeme üretimi sağlanmaktadır. Bu yöntem, proseste kullanılan sprej malzemelerin formuna (tel, toz, eriyik banyosu, çubuk) ya da kullanım amacına göre (korozyon, izolasyon ve aşınmadan korunma) ve kullanılan enerji eldesine göre (alev, detonasyon, indüksiyon, plazma ve elektrik boşalması) sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.4.).

Termal sprej konusundaki ilk çalışmalar 1920'li yıllarda Schmeizer M.U. Shoop tarafından yapılmıştır. Önceleri bir eriyik metal sıvısının püskürtülmesini kapsayan yöntem, daha sonraları çok hızlı bir gelişme göstermiştir. Proses esnasında ergiyen partiküller yüksek bir hızla malzeme yüzeyine püskürtülür ve soğuyarak katılaşır, yüzeyde tabakalı bir yapı meydana gelir. Püskürtülen partiküllerin erime ve katılaşma gibi fiziksel dönüşümleri proses esnasında meydana gelir [14].



Şekil 2.3. Plazma sprej (APS) şematik gösterimi [14].

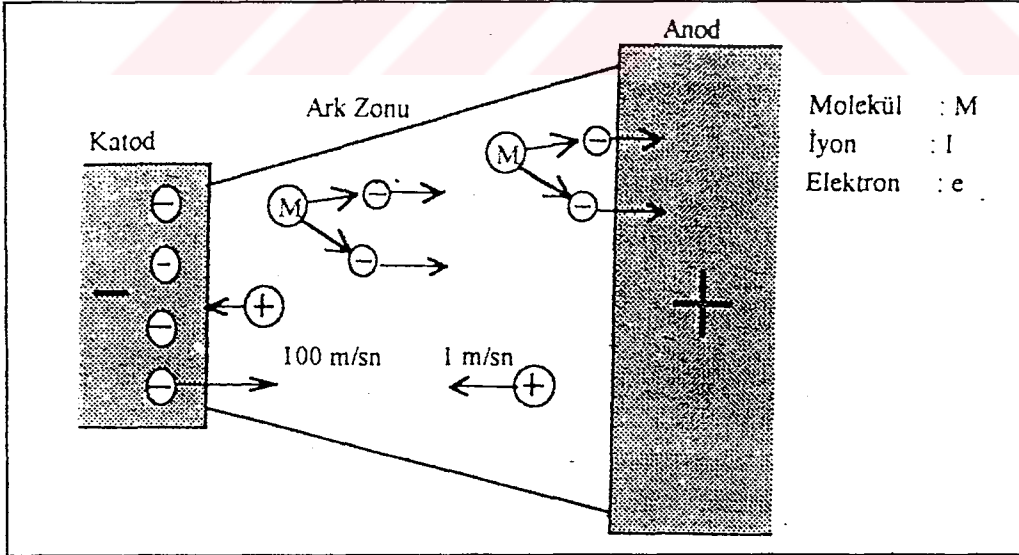


Şekil 2.4. Plazma sprej sınıflandırılması [15].

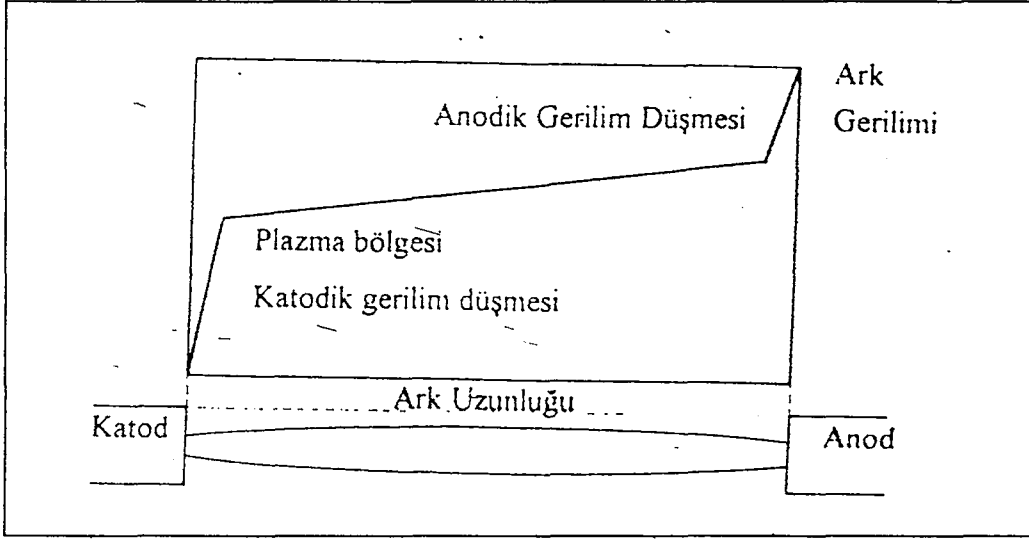
Atomların iyonlaşması sonucu ortaya çıkan bu gaz daha öncede bahsedildiği gibi “plazma” olarak adlandırılır. İyonların (+) yüklü ve elektronların (-) yüklü oldukları unutulmamalıdır. İyonlaştırma sonucu elde edilen plazma gazı elektrik yüklü partikülleri içermektedir ve olaya bir bütün olarak bakıldığında elektriksel olarak nötrdür. Çünkü, plazma içindeki tüm artı (+) ve eksi (-) sayıları birbirine eşittir.

Plazmanın iki önemli avantajı vardır: Birincisi oldukça yüksek sıcaklık, ikincisi maddelere daha iyi ısı transferi sağlamasıdır. Isıtıcı ortam ile ısıtılan malzeme arasındaki sıcaklık farkı ne kadar yüksek ise ısıtma hızı da o derece yüksek olmaktadır [16].

Plazma için gerekli enerjiyi gaz kütesine mekanik, ısı, ışın, magnetik ve elektrik enerjisi şeklinde vermek mümkündür. En yaygın kullanım ve önemli olan yöntem elektrik enerjisi ile plazma elde edilmesi yöntemidir.



Şekil 2.5. Elektrik ark mekanizmasının şematik gösterimi [17].



Şekil 2.6. Elektrik arkı boyunca elektrik alanlarının gösterimi [18].

2.6.3. Plazmanın özellikleri

Plazmanın genel özellikleri şu şekilde sıralanabilir [17];

- plazma dış ortama karşı elektriksel olarak nötrdür. Yani plazma içerisindeki pozitif yüklerin sayısı negatif yüklerin sayısına eşittir. Proseste disosasyon, iyonizasyon ve bu olayların tersi olan rekombinasyon sürekli meydana gelir.
- plazma iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir. Bu nedenle plazma içindeki parçacıklar bir enerji taşıyıcısıdır. Plazma içindeki hızların yüksek oluşu nedeniyle özellikle elektronlar elektrik ve ısı iletiminde esas rolü oynarlar.
- plazma rotasyonsimetrik bir yapıya sahiptir. Buradaki silindir simetrisini sağlayan katoddan çıkıp anoda kadar devam eden plazma akışıdır.
- plazma yüksek sıcaklık ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Plazmanın sıcaklığı, enerji yoğunluğu, plazma ekseninde maksimum olup, radyal yönde dış doğru bu değerler hızla azalır. Plazma sıcaklığı akım şiddeti ve plazma kesitine bağlı olarak değişir.

- plazmayı magnetik ve termik olarak sıkıştırmak, dolayısıyla enerji yoğunluğunu ve sıcaklığını sınırsız bir şekilde yükseltmek mümkündür. Plazma anizotropiktir, yani özellikleri farklı doğrultularda değişir. Plazma elektrik ve magnetik alandan etkilenir.

2.6.4. Plazma sprej sistemi

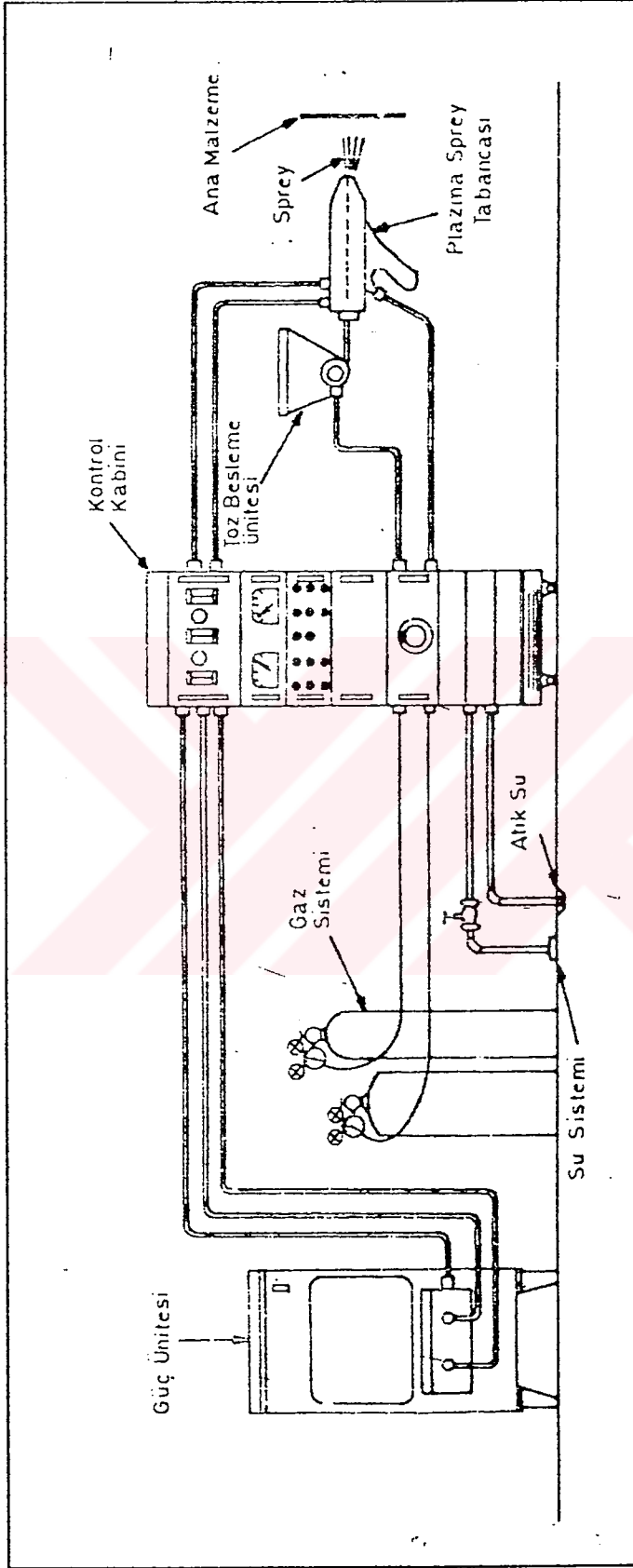
Plazma sprej yöntemiyle kaplama işleminin gerçekleştirildiği sistem başlıca;

- Güç ünitesi,
- Gaz besleme ünitesi,
- Toz besleme ünitesi,
- Soğutma sistemi,
- Sprej tabancası
- Kontrol ünitesinden

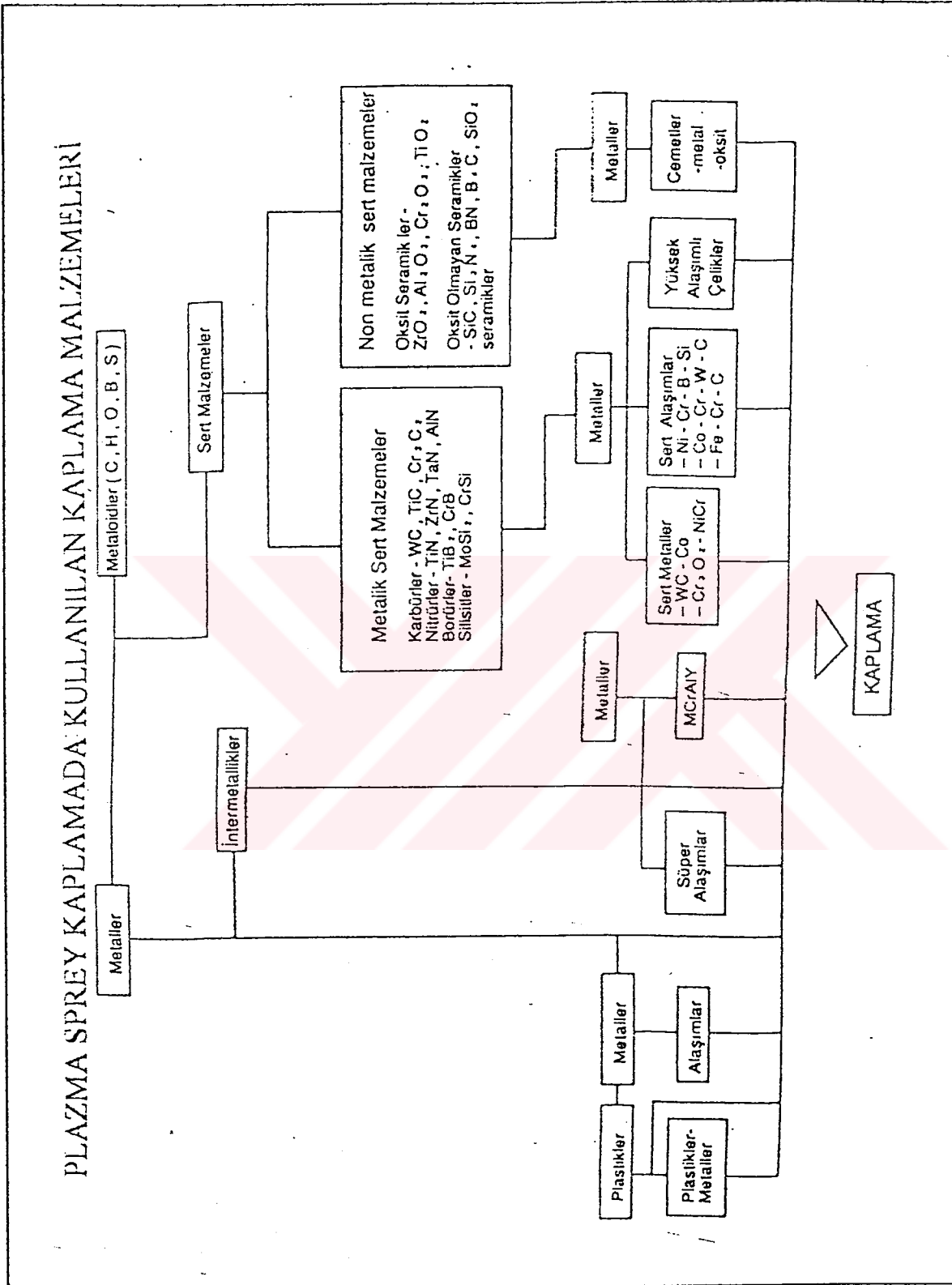
meydana gelmektedir.

Plazma sprej sisteminin şematik olarak gösterimi Şekil 2. 7'de verilmiştir. Plazma sprej yönteminde, DC elektrik arkı, nozul ile elektrot arasında oluşur. Soy gaz (genellikle argon) veya soygaz karışımları ile gücü artırmak için az miktarda ilave edilen hidrojen gazı, plazma jeneratörünün ark bölgesine gönderilir ve elektrik arkı ile ısıtılır. Gaz karışımı, yaklaşık olarak 8000 °C'ye kadar ısınarak iyonize hale gelir. Böylece, yüksek sıcaklık plazma hüzmesi tabancasının nozulundan çıkar. Bu sistemde, seramik tozları plazma alevine, taşıyıcı gaz yardımıyla süspanse halinde beslenir. Yüksek sıcaklığın etkisiyle eriyen tozlar, kaplama yapılacak yüzeye hızla çarparak katılır [18].

Plazma sprej sonunda elde edilen kaplamanın yapısı, ince ve tabakalıdır. Bazı kaplamalarda ise hızlı katılma sonucu amorf yapı elde edilmektedir.



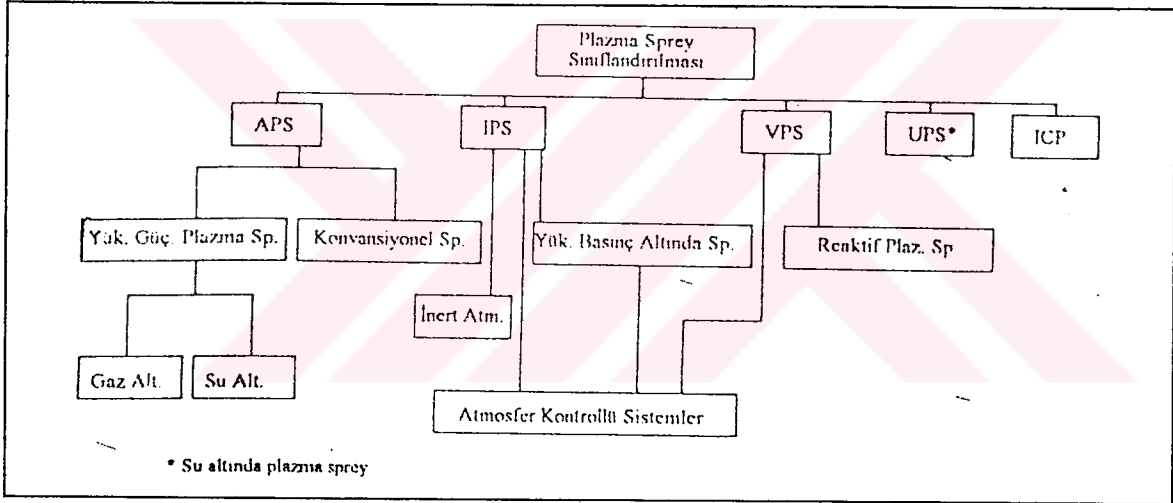
Şekil 2.7. Plazma sprej sisteminin şematik gösterimi



Şekil 2.8. Plazma Sprey Kaplamalarda Kullanılan Genel Kaplama Malzemeleri

2.6.5. Plazma spreyn sınıflandırılması

Plazma spreyn sınıflandırılması genellikle benzer esaslara dayandırılmaktadır. Bu varyasyonların farklılığı herşeyden önce atmosfer şartlarına (Hava, İnert gaz, Vakum, Su vb.), plazma üflecinin tasarımına ve kullanılan plazma parametrelerine bağlıdır. Şekil 2. 9. 'da plazma spreyn sınıflandırılması verilmiştir. Endüstriyel alanda yaygın kullanımı olan çift "Atmosferik Plazma Sprey", (APS), "Vakum Altında Plazma Sprey", (VPS), ve "İnert Gaz Atmosferi Altında", (IPS), yapılan kaplama yöntemleridir. Günümüzde "Su altında Plazma Sprey" ve "İndüktif Plazma Sprey" yöntemleri üzerindeki araştırmalar halen devam etmektedir.



Şekil 2.9. Plazma Sprey Yönteminin Sınıflandırılması [19] .

2.6.6. Sprey parametrelerinin kaplama özelliklerine etkisi

Kaplama tabakalarının özellikleri ve kullanım alanları tabaka içerisinde bulunan fazlara, oksitlere, inklüzyonlara ve porozite yüzdesine bağlıdır. Ayrıca kaplama kalitesi, kaplanacak yüzeye çarpan partiküllerin hızına, sıcaklığına ve spreyn parametrelerine de bağlılık gösterir. Genel olarak taban malzemeleri ve spreyn parametreleri kullanım amacına göre seçilmektedir.

Plazma sprej parametreleri; tabanca ile yüzey arasındaki mesafe, kaplama tozunun tane boyutu ve boyut dağılımı, tabancanın gücü, plazma gazları ve karışım oranları, toz besleme hızı ve kaplanacak yüzeyin sıcaklığı olarak sayılabilir. Kaplama parametreleri; kaplamadaki kalıntı gerilmelere, porozite miktarına ve dağılımına, kaplamanın kalınlığına, sertliğine, oksit içeriğine ve kaplamanın yapışma mukavemetine etki eder. Ayrıca sprej partiküllerinin kaplanacak malzemeye yüksek hızla ve aynı zamanda soğumadan yüksek sıcaklıkla ulaşması, kaplama özelliklerini, kaplama yoğunluğunu ve yapışma mukavemetini arttırır. Seramik kaplamalarda sprej malzemesi olarak toz formunda malzeme kullanılması ve sprej tekniği ile yüzeye yapışmaları sebebiyle yüksek porozite mevcuttur. Isı izolasyonu amacıyla üretilen termal bariyer kaplamalarında porozite istenilen bir özelliktir. Ancak kaplamanın mukavemeti porozite nedeniyle azalmaktadır.

Tabanca ile kaplama yüzeyi arasındaki mesafenin fazla olması kaplama tabakası içerisindeki porozite miktarına etki eder. Yine bu mesafenin fazla olmasıyla, ergimiş tozlar kaplama yüzeyine ulaşmadan, soğuyup katılaşabilir. Bunun sonucu olarak, kaplamanın yapışma mukavemeti olumsuz yönde etkilenir. Kaplama esnasında alınan yolun fazla olması neticesinde yoğun kaplama eldesi zorlaşır. Kaplama tabancası ile yüzey arasındaki açı sprej hızına bağlı olarak değişir. En yoğun ve yapışma mukavemeti fazla olan kaplamalar 90° lik açı altında yapılanlardır. Ayrıca kaplamaların manuel olarak yapılması homojen bir kaplama tabakası eldesini zorlaştırır ve sprej mesafesi arttıkça kaplamadaki porozite miktarı artar.

Kaplama özelliklerine etki eden diğer faktör, kaplama tozlarının tane büyüklüğü ve boyut dağılımıdır. Kullanılan tozların sprej parametrelerine uygun seçilmesi önemlidir. Tozlar sistemine düzenli bir şekilde ve sabit bir miktarda verilmelidir, genellikle bu işlem pnömatik olarak sağlanır. Kullanılan tozların tane boyut aralığı sınırlıdır. Kullanılan tozların çok küçük boyutlarda olması durumunda tozlar buharlaşabilir veya bunun tersi durumunda, fazla büyük olan tozlar yeterince ergimez ve kaplama tabakası içerisinde aynen kalabilir [20].

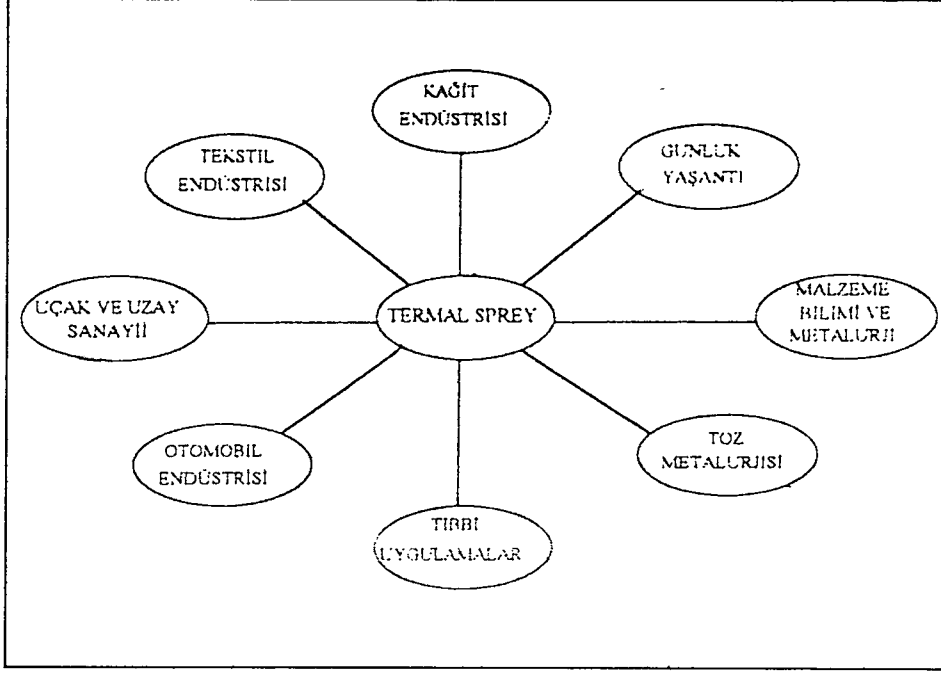
Sprey prosesinde kullanılan tabancanın güçlü olması durumunda ergimiş kaplama malzemesi daha yüksek bir hızla ve daha yüksek bir sıcaklıkla kaplama yüzeyine ulaşır. Bu şekilde oldukça yoğun ve porozitesi daha düşük kaplamalar elde edilmektedir.

Kaplama özellikleri, ön hazırlık olan kumlama, yağ giderme işlemlerine ve kaplamanın kalınlığına, sistemin gücüne, kullanılan gaz debisine de bağlıdır. Kaplama tabakalarında aranan en önemli özelliklerden biri de sertliğidir. Kaplamaların sertliği üzerinde etkili olan parametreler; porozite içeriği, kaplamadaki oksitler, toz özellikleri, prosesin türü ve sprej tabancasının gücüdür. Plazma sprej yöntemi ile kaplanmış tabakaların sertlik değerleri ve uygulama alanları Tablo 2.10. 'de verilmiştir.

Kaplamalarda taban malzemesinin titreşiminin termal sprej tabakasına olan etkisi büyüktür. Makroskopik ve mikroskopik türü zorlamalar altında, saf oksit esaslı tabakaların davranışı, metal oksit esaslı tabakalara nazaran daha iyidir. Bu davranış oksit tabakaları içerisindeki gözeneklerin daha fazla olmasına bağlanmaktadır. Ayrıca tabakalarda oksit yüzdesinin artmasıyla yoğunluk azalmasına karşın sertlik artışı görülmektedir [21].

Tablo 2.4. Plazma Spreyle Kaplanmış Çeşitli Tabakaların Sertliği [21].

Ana Malzeme	Sertlik	Max. Kullanım Sıcaklığı (°C)	Uygulamaları
Molibden	Rc 85	350	Aşınmaya dirençli
Paslanmaz Çelik	Rb 80	540	Korozyona dirençli
Tungsten Karbür	Rc 60	580	Sert, aşınma ve korozyon direnci
Aluminyumoksit	Rc 70	1650	Aşınmaya dirençli, yalıtkan
Kromoksit	Rc 72	540	Aşınmaya dirençli
Titanyumoksit	Rc 53	540	Sert, aşınmaya dirençli
Zirkonyumoksit	Rc 30	1090	Termal bariyer özelliği



Şekil 2.10. Isıl Spreyin Genel Kullanım Alanları

2.7. Kaplama Malzemelerinin Genel Özellikleri

2.7.1. Titanyum

Titanyum özellikle cerrahi nakiller için uygun bir malzemedir. Fiziksel ve mekanik özellikleri çok iyidir ve iyi biyoyumumluluk konusunda diğer nakil malzemelere oranla üstün özellikler gösterir [22,23]. Bu metal ile ilgili uzun süreli klinik deneyler iyi sonuçlar vermiştir [24].

Ticari anlamda saf titanyumun (CP Ti) kemik dokusu tepkimeleri üzerine ultra yapısal ve mikroskopik analiz raporları geçmişte yayınlanmıştır. Biyo uygunluğunun üstün olduğu belirlendiği için tabaka malzemesi olarak doğal bir tercihtir [25]. Başka bir avantajı elastiklik modülünün kemik yapısının elastiklik modülüne kobalt-krom alaşımlarına nazaran daha yakındır [26,27]. Bununla beraber titanyum oldukça reaktif bir elementtir. Havada oksijen ve azota affinitesi

yüksektir. Sıvı fazda tüm refrakter malzemelerle tepkimeye girer. Bunlardan dolayı saf titanyum elde etmek oldukça zordur.

Ticari saf (CP) titanyum mükemmel korozyon direncine , üstün kaynaklanabilirlik özelliklerine ve sıkı paket hegzagon kafes yapısı nedeniyle yüksek sürünme dayanımına sahiptir. CP titanyum alüminyum ile saf demir arasında bir yoğunluğa sahiptir. Isıl iletkenliği demirin ısıl iletkenliğinden altı defa küçüktür. Elektrik direnci ise demirin elektrik direncinden altı defa büyüktür. CP titanyum için bu fiziksel özelliklerinin çoğu az miktardaki safsızlıklardan fazlaca etkilenmez.

Titanyum esaslı malzemeler bu zorunlulukları; daha düşük elastiklik değeri, mükemmel yorulma direnci, kolay üretim, hafiflik, mükemmel bağlanabilirlik ve vücut sıvılarına biyouyumluluk gibi özellikleri nedeniyle sağlayabilmektedir. Tablo 2.5. 'de Titanyumun bazı özellikleri verilmektedir [28] .

Tablo 2.5. Titanyumun Bazı Özellikleri [28] .

Ö Z E L L İ K	CP Titanyum
Erime Sıcaklığı (°C)	1650 - 1700
Yoğunluk (%)	100
Elastiklik Modülü (Gpa)	102.7
Kesit Daralması (%)	35
Çekme Dayanımı (MPa)	345
% Uzama	5

2.7.2. Alümina

Alümina (Al_2O_3), gözenekliliği fazla oluşu nedeniyle iç yüzeyi büyük, çok saf, amorf ve anfoter bir alüminyum oksittir. Farklı polimorfik şekilleri mevcuttur.

Bunlar:

- 1) α (hekzagonal)
- 2) δ (tetragonal)
- 3) Σ (tetragonal)
- 4) τ (kübik)
- 5) κ (hekzagonal)
- 6) θ (monoklinik)
- 7) χ (hekzagonal)

olarak literatürde yer almaktadır.

Yukarıda verilen farklı polimorfik şekillerin α - Alümina'ya göre termodinamik açıdan kararlı oldukları hakkında sağlam bir kanıt yoktur. Bu yapıların çoğu sıkı paketli kübik kafes yapısına sahiptir. Oysa korundum (α - Alümina) hekzagonal sıkı paketli kafes yapısındadır. Yapılan araştırmalar sonucunda, 750-1250 °C 'ler arasında alümina polimorflarının zamanla dönüşüm sırasının :



şeklinde olduğu öne sürülmüştür. Bu reaksiyonlar tersinir değildir [29].

Genelde Alümina'nın dayanımı, genişçe bir kompozisyon aralığında; Al_2O_3 içeriğine, porozite miktarına, tane boyutuna ve sonuç şartlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Biyomedikal uygulamalarda "yaklaşık olarak inert seramikler" grubunda yer alan alümina, çok yüksek saflıkta ve yüksek yoğunluktadır. Çok küçük taneli çok kristalli aşınma direnci ve yüksek dayanım sağlaması nedeniyle biyomalzeme olarak:

- yük taşıyan kalça protezlerinde,

- dental nakillerde (diş tedavisi)
- Ortopedik cerrahi müdahalelerde (düşük sürtünme katsayısı ve yüksek aşınma direnci nedeniyle)
- diş protezlerinde
- kemik vidalamada
- çene kemiği tuturmak için
- orta kulak kemiği yerine
- bıçak ağzı tipi vida veya post tipli dental nakillerde

alümina kullanılmaktadır.

Bu sınıf biyo malzemelerin başarısı dayanım, yorulma direnci ve kırılma tokluğu özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle tane boyutu ve yüksek saflık dikkat edilmesi gereken özelliklerdir.

Al_2O_3 nakil malzemelerde genel olarak gözenek elde etmek için kaplama amacıyla kullanılmaktadır. Tablo 2.6. 'da Alümina'nın tipik özellikleri verilmiştir [29].

Tablo 2.6. Alüminanın Tipik Özellikleri [29].

Ö Z E L L İ K	Alümina (Al_2O_3)
Erime Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	2050
Yoğunluk (mg/m^3)	3.93 - 3.95
Elastiklik Modülü (Gpa)	370
Genleşme Katsayısı ($cm/cm^{\circ}C$)	35
Çekme Dayanımı (MPa)	350
Basma Dayanımı (MPa)	4000 - 5000

2.8. Protez malzemelerinin Genel Özellikleri

2.8.1. Kobalt - Krom alaşımları

Co - Cr alaşımları biyo malzeme çalışmalarında bir çok uygulamada yer bulmaktadır. İlk defa diş protezleri için geliştirilmişlerdir. Özellikle döküm teknikleri ile bu alaşımı kullanarak kompleks şekiller elde etmek kolaydır.

Esas gelişimleri jet motorlarının türbin bileşenleri için geliştirilen döküm yöntemleri sonrasında ortaya çıkmıştır. Dişçilik sahasındaki ilk uygulamaları 1929 yılında başlamıştır. Altın'a göre avantajları ekonomikliğin yanısıra yoğunluklarının altının yoğunluğunun yarısından az olması ve dikkate değer nitelikte; altından dayanıklı olmalarıdır [30].

Co - Cr alaşımları cerrahi nakiller için kullanılabilecek (biyo) kimyasal asallığa sahiplerdir. Ancak bu esas - metal alaşımlarının düşük sünekliği problem teşkil etmektedir. Alaşımlama yoluyla düşük sünekliği gidermek için birçok araştırma çalışması yapılmıştır. İki çeşit Co-Cr alaşımı vardır. Döküm ürünü gibi değerlendirilen Co-Cr-Mo alaşımları uzun yıllar yukarıda bahsedilen dişçilik uygulamaları için kullanılmışlardır. Günümüzde yapay mafsallar için kullanılmaktadır. Bu alaşımın diğer tipi ise Co-Ni-Cr-Mo ailesidir (dövme için şekillendirilebilir).

Günümüzde kobalt - krom alaşımları diz ve kalça eklemi protezleri için kullanılmaktadır. ASTM cerrahi nakiller için dört tip alaşım önermektedir:

- Co-Cr-Mo Alaşımı , döküm - F 76
- Co-Cr-W-Ni Alaşımı , dövme - F 90
- Co-Ni-Cr-Mo Alaşımı , dövme - F 562
- Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe Alaşımı , dövme - F 563

Bu alaşımların iki temel elementi % 65 Co (gerisi Cr) ile katı çözelti oluşturur. Mo ise taneleşme tamamlaması için yararlıdır. Tablo 2.7. 'de medikal amaçla üretilen döküm kobalt - krom alaşımlarının mekanik özellikleri verilmektedir [31].

Tablo 2.7. Kobalt - Krom alaşımlarının Mekanik Özellikleri [31].

Ö Z E L L İ K	Co-Cr Alaşımı , Döküm (Vitalyum)
Çekme Dayanımı (MN/m ²)	690
Akma Dayanımı (MN / m ²)	400
Kırılmada Uzama (%)	8
Sertlik (V po)	300
Elastiklik Modülü (MN / m ²)	24 x 10 ⁴
Yorulma Limiti (MN / m ²)	300

2.8.2. Saf Demir – Armco

Saf demir literatürde “Armco” ticari adıyla yer almaktadır. Yüksek saflıkta bir malzemedir. Bu malzemenin bazı özellikleri Tablo 2.8. 'de verilmiştir [32].

Tablo 2.8. Armco'nun Tipik Mekanik Özellikleri [32].

Ö Z E L L İ K	Saf Demir (Armco)
Maksimum Çekme Dayancı (daN/mm ²)	250
% Uzama	45
Resilyans (KCU) (daN m/cm ²)	30
Sertlik (HB)	80

2.8.3. Duraluminyum

Duraluminyum genel olarak havacılık uygulamalarında kullanılmaktadır.. Bazı mekanik özellikleri oldukça üstündür. Harci alem duraluminyum, % 3.3 - % 4.9 Cu ve % 0.4 - % 1.8 arası Mg, az miktarda Mn ve Si (herbiri yaklaşık % 0.6) ve geri kalan Alüminyum içermektedir (Tablo 2.9.) [32]. Bu elementler CuAl₂ (θ fazı), Al₂CuMg (S fazı), Mg₂Si (bu alaşım yaşlandırmaya tabi tutulabilir) alaşımları ile çözünür bileşikler oluştururlar.

Tablo 2.9. Al - Cu - Mg ailesinden bazı alaşımlar ve kimyasal bileşimleri [32].

	Mg	Si	Cu	Mn	Safsızlıklar			
					Si	Zn	Fe	Ti
Al Cu 4 Mg 1Mn	0.4 - 1.8	-	3.3 - 4.6	0.5 - 1.0	0.8	0.2	0.8	0.2
Al Cu 4 Mg Mn Si	0.5 - 1.0	0.3-0.8	3.5 - 4.5	0.3 - 0.8	-	0.25	0.5	-
Al Cu 4 Mg Mn (ASTM 2014)	0.4 - 0.8	-	3.8 - 4.8	0.4 - 0.8	0.7	0.2	0.7	0.2
Al Cu 4 Mg 1.5 Mn (ASTM 2024)	1.2 - 1.8	-	3.8 - 4.9	0.3 - 0.9	0.5	0.25	0.5	0.15

Duraluminyumda mekanik özellikler ve ısı işleme davranışı kimyasal bileşimden oldukça etkilenir. Bileşimdeki Mn miktarı arttıkça çekme dayanımı artar ancak Mn % 1 mertebesini geçerse malzemenin plastisitesini düşürür. Aynı şekilde malzeme bileşiminde % Si miktarı artarsa çekme dayanımı artar, ayrıca suni yaşlanma özelliği gelişir. Alaşımının mekanik özellikleri Tablo 2.10. 'da verilmiştir. [32].

Tablo 2.10. Duraluminyumun Tipik Mekanik Özellikleri [32] .

Ö Z E L L İ K	Duraluminyum
Maksimum Çekme Dayancı (N/mm ²)	390
Akma Dayancı (daN/mm ²)	275
% 5 Uzama	45
Sertlik (HB)	70 - 100

2.9. Malzemelerin Mikro Analizi

2.9.1. Optik metallografi prensipleri

Malzemelerin karakterizasyonunda ve diğer mikro analiz incelemelerinde ilk etapta gözönüne alınan temel uygulamalardan birisi metalografik incelemelerdir. Metalik numune yapılarının araştırılması metalografik optik mikroskop ile yapılmaktadır.

Optik mikroskobun ana parçaları :

Optik sistem, ışık sistemi (fotoğraf cihazları ile birlikte) ve mekanik ayarlama sistemidir.

Mikroskopta görüntüleme sisteminin anlamı şudur; objektif gerçek fakat arkada olan görüntüyü büyütür. Bu görüntü optik merceklerle büyütülür ve göz ile incelenir veya bir yüzey üzerine veya bir fotoğraf plakası üzerine düşürülür. Optik sistem, gözleyici, objektif, prizma ve aynalardan oluşmaktadır. Objektif ve gözleyici merceklerden yapılmıştır. Bu sistem bir yoğunlaştırıcı ve bir pozitif sistem gibi davranır. Büyütme gücü objektif ve gözleyicilerin toplam büyütme gücüne eşittir.

Delik genişliği şu şekilde hesaplanır:

$$A = n \sin \alpha \quad (2. 5.)$$

burada:

n - objektif ve numune arasındaki kırılma indisi,

a- yarım ışık konisidir.

Metalografide önemli terimlerden birisi çözünürlük gücüdür. Çözünürlük gücü, detayları görebilme gücüdür. Aynı olarak görülebilen iki komşu noktanın arasındaki minimum uzaklığa eşittir.

Metalografide genellikle "Işık Alan Aydınlatması" kullanılır. Hazırlanmış numune mikroskobun optik eksenine dik olarak yerleştirilir, ve objektif mercekler aracılığıyla doğrudan aydınlatılır. Işık yoğunlaştırıcı bir sistemle odaklanır. Bu sistem mikroskobun optik eksenine aynaya kadar olan kısmı için paralel konumdadır. Örnek yüzeyinden yansıyan ışık, cismin gerçek ve büyütülmüş

görüntüsünü veren objektife gönderilir. Bu görüntü gözleme merceği için cisimdir. Gözleme merceği bu cismin sanal ve büyütülmüş görüntüsünü verir. Elde edilen son görüntü izlenebilir veya kaydedilebilir. Son görüntü eksen açısının durumu ile ilgilidir.

2.9.2. Optik metalografi numune hazırlanması

Zımparalama, parlatma ve dağlama, bir metalografik numunenin mikroskobik incelemesi için temel aşamalardır. Metalografik yapısal tetkik, malzemenin üretim metodu, görülemeyen hataları incelemek için yapılan ısı işlemler hakkında bilgi verir.

Mikroskobik tetkik için aşağıdaki özel hazırlama tekniklerine ihtiyaç vardır:

- a- Numune parça yerini belirleme ve kesim işlemi
- b- Zımparalama ve parlatma ile örneğin hazırlanması
- c- Kimyasal işlemlerle metalografik inceleme

Her bir hazırlama tekniği kısaca açıklanacak olursa:

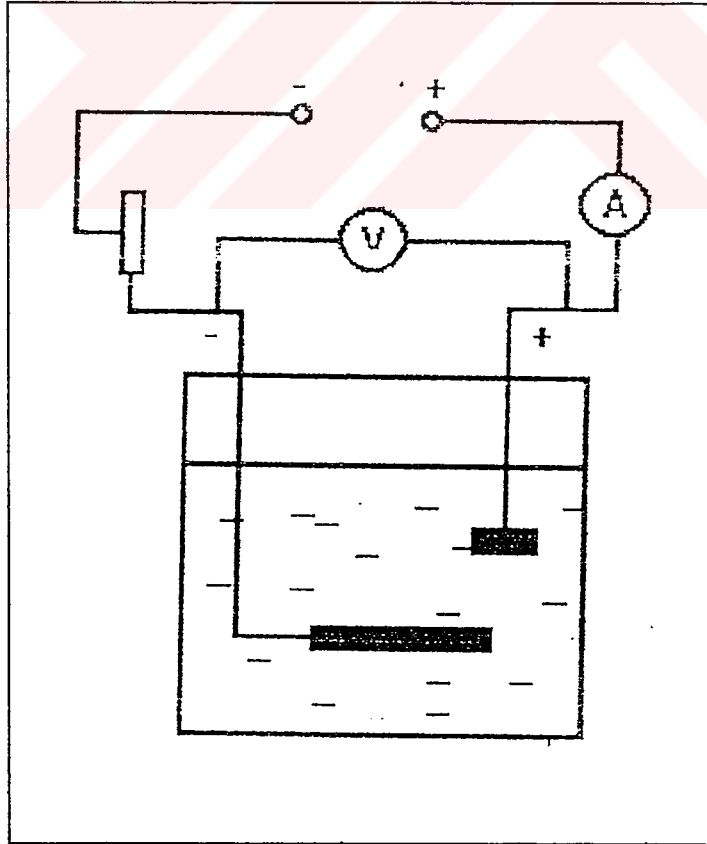
a- Numune bir keski ile veya carborundum diski aracılığı ile özel bir kesme aleti ile kesilir. Kesme işleminde, yüksek ısıya sebebiyet veren disklerin etkilerinden korunmak gerekmektedir. Aksi halde malzemenin mikro yapısı kesme işleminden dolayı yüklenebilir. Örnekleme yapıldıktan sonra numuneyi zımpara taşı ile düzgün bir yüzeye sahip hale getirmek zorunludur.

b- Zımparalama işlemi kalından inceye olmak üzere değişik zımpara kağıtları ile yapılır. Zımparalamanın her aşamasında numunenin zımparalanan yüzeye dik durumda olması gerekmektedir. Bunun yanında zımparalama işlemi yapılırken mikro yapının değişmemesi için numune aşırı ısınmamalıdır. Bu işlemden sonra numune su ile veya sıcak hava ile temizlenir. Daha sonra numune parlatılır. Parlatmanın son aşaması çok düzgün pürüzsüz bir yüzey elde etmektir (ayna yüzey). Son parlatma mekanik veya elektrolitik yollarla yapılabilir. Elektrolitik Parlatma numune yüzeyindeki salınımları anodik çözdürme ile gidermek içindir. Burada anot numune yüzeyi, katod ise bir paslanmaz çelikten yapılmış bir plakadır. İlk aşamada yüzeye üç veya dört zımpara kağıdına denk gelen, iki mm'ye

kadar yükselen salınımlar verilir. Bu yöntem elektron mikroskobu incelemeleri için kullanılır. Dezavantajı ise numune yüzeyi üzerindeki ufak salınımlardır. Bunlar düşük büyüttmelerde yapılan incelemeler için uygun değildir. Elektrolitik parlatma araçları:

- korozyona dayanıklı cam küvet,
- bir katod,
- çıkarılabilir anot
- küveti soğutmak veya karıştırmak için kullanılan özel bir karıştırıcıdan oluşmaktadır.

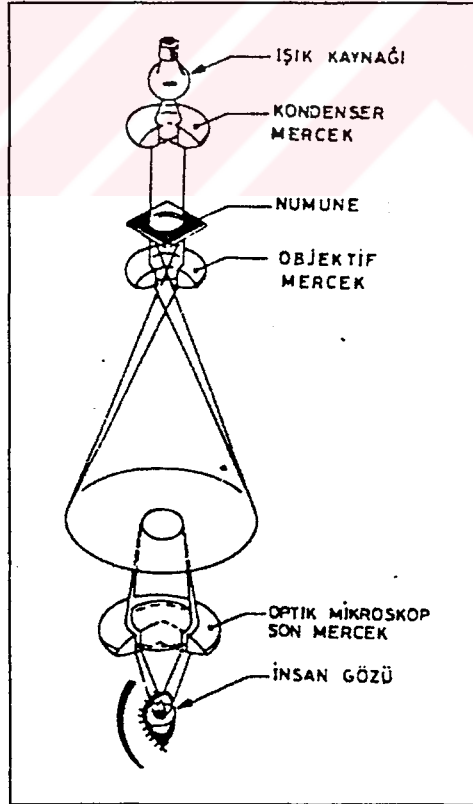
Şekil 2.11. 'de elektrolitik parlatma düzeneğinin şematik gösterimi yer almaktadır. Bu düzeneğ, gaz dağıtma sisteminin yanında bazı voltaj ve akım şiddeti kontrol düzeneğini de içermektedir [33].



Şekil 2.11. Elektrolitik Parlatma Düzeneğinin Şematik Gösterimi [33].

Mekanik parlatma işlemi ise; sıvı içinde asılı (süspansiyon) ince zımpara parçacıkları ile yapılır. Sıvı, disk (400 - 600 rpm) üzerinde bulunan parlatma kılıfının yüzeyine püskürtülür. En yaygın kullanılan süspansiyon damıtık su - Alümina bileşimidir. Çok sert malzemeler için Mg_2O_3 ve elmas tozu kullanılır. Son aşamada kılıf özel bir yağ veya gaz yağı ile yağlanmalıdır. Parlatma işleminden sonra numunelerin optik mikroskop altında (herhangi bir işlem yapılmaksızın) metalik olmayan inkluzyonların, gözeneklerin, ve doğal renkteki bazı bileşimlerin gözlenmesi mümkün olmaktadır.

c- Dağlama işleminin ana prensibi malzemelerin çözücü madde ile temasa uğradığında ortaya çıkan kimyasal ve yapısal değişimlere karşı gösterdikleri özel davranış biçimlerine dayanır. Bu yolla homojenlik göstermeyen kısımların boyutları, şekilleri ve dağılımları gözlenebilmektedir. Son aşama fazların ortaya çıkmasıdır.



Şekil 2.12. Tipik Bir Optik Mikroskop [34].

2.9.3. Malzemelerin elementel analizi

Bileşimi bilinmeyen bir numunenin analizindeki ilk aşama elementel (kalitatif) analizdir. Nihai bir analizin doğruluğu, bir numunenin içerdiği elementlerin yanlış tespit edilmesi durumunda anlamsız olur. Dolayısıyla elementel analiz öncesinde elementlerin birer birer tespiti ön planda tutulur. Numunenin içerdiği elementlerin miktarı fazla ise büyük bir hassasiyetle saptanabilir. Düşük miktarlarda veya eser halde olan elementlerin aynı hassasiyetle tespit edilebilmesi için spektrum karışıklıkları, kalıntılar ve her bir element için gözlenen spektral çizgilerin çokluğu gibi problemler büyük bir titizlikle göz önünde bulundurulmalıdır [35].

2.9.4. Malzemelerin miktarsal analizi

Miktarsal (kantitatif) analiz elementel bileşimlerin miktarlarının bulunması yöntemi olarak ifade edilebilir [36]. Temelde elektron bombardımanına tabi tutulan numune içindeki bir elementte oluşturulan karakteristik X ışınları şiddeti (I_A) ile, o elemente ait standart (saf) numuneden alınan X ışınları şiddetinin ($I(A)$) oranının, o elementin konsantrasyonunu (C_A olarak) vermesidir [35].

$$C_A = I_A / I(A) \quad (2.6)$$

Bu analizi yaparken verilen element ya da geçiş için, uygun hassasiyet faktörlerinin kullanılması gerekmektedir. Bu hassasiyet faktörleri dedektörün muhtelif verimlerde elektron yakalaması veya elektron geçişi için cihazsal işlevler sağlar. Dolayısıyla eğer bağıl konsantrasyonlar bilinmiyorsa çıkan spektradan bunları tahmin etmek zor olabilir. Aslında bu hassasiyet faktörleri yoğunlukları etkin bir biçimde bozabilirler. İncelediğimiz malzemenin derinlik dağılımı yoğunluğa etkidinden analizin yorumlanmasında önem arz eder. İncelenen malzemenin kalınlığı arttıkça; elektronun yüzeye gelip buradan analizin yapılması olasılığı eksponansiyel olarak düşer [36].

2.9.5. Elektron prob mikro analizi

Elektron Prob Mikro Analiz (EPMA) cihazı, elektronlar bir bulk numune ile etkileştiğinde, ortaya çıkan karakteristik X ışınlarını tespit etme ve niteliğini belirleme olanağı sağlamaktadır. Bu cihazların önemli kısımları şunlardır:

- 0.1 ve 1 mm arasında değişen çaplara sahip elektron ışın demeti üreten elektro optik bir sistem,
- numune aktarım plakası,
- optik ve elektro optik görüntüleme,
- X - ışını dedektörleri,
- veri işlem ve kontrol bilgisayarları.

Mikro-analiz tekniği, yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edilen numuneden yayılan X - ışınlarının etkili tesbiti ve ayırımına dayanmaktadır. Yayınlanan x ışınları iki parçaya ayrılabilir; (a) elementlerle ilgili karakteristik X - ışını ve (b) numune içinde yavaşlayan elektronlardan kaynaklanan sürekli arkaplan X - ışını radyasyonu.

Özel bir elementden yayılan karakteristik X - ışınları; dalgaboyundan (λ) veya enerji seviyesinden (E) anlaşılabilir. Çünkü enerji seviyesi :

$$E = hc / \lambda \quad (2.7)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir.

Burada:

h: Planck sabiti,

c: Işık hızıdır.

Her ne kadar bu eşitlik, mikroanaliz için karakteristik X - ışınlarını kullanan bu tekniklerin temelini oluştursa da, daha az kullanıma ihtiyaç duyulan yöntemler, ya numune ile etkileşime giren elektronların enerji dağılımının ölçümünü, ya da yüksek çözünürlükte kafes görüntüleme tekniğini kullanan kafes aralığı miktarsal gelişiminin izlenmesini gerektirmektedir.

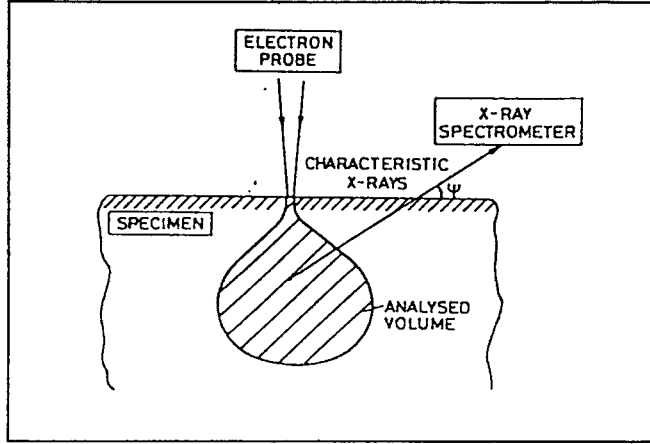
Elektron Prob Mikro Analiz cihazı (EPMA), numuneyi incelemek ve araştırma yapılacak belirli mikro-yapıları belirlemek için yüksek kaliteli bir ışık mikroskobu ile donatılmıştır. Elektron ışın demeti, numune üzerine 0.5 μm üzerinde bir çap genişliğinde gönderilir ve tarama halkaları, ışın demetini bir tarama rasteri içine yansıtır; veya statik sonda pozisyonunun ince ayarına imkan sağlar.

Numune tabakası aynı zamanda saf element standartlarını taşır. Çoğu cihazlar, kullanıcının her iki numune ve standartlar üzerinden mikro analiz şekillerini seçmesini sağlayan mekanik veya bilgisayar tabanlı sistemlere sahiptir. Bilgisayar kontrolü, gözlemlenen mikroyapısal parçaların bileşim analizlerini elde etmek için gerekli kullanıcı müdahalesini azaltmaktadır.

Toplanan X - ışınları açısının büyüklüğü, düşük atom numaralı elementlerin mikroanalizi için artan bir öneme sahip, dikkate değer bir parametredir. Şekil 2. 13. 'te gösterilen numunenin emilim yolunu azaltmak için bu parametre değeri yüksek olmalıdır.

Genelde cihazlar tüm performansla, diğer elektronun geçişi ile ve X - ışını dedektör sistemi ile uyumlu maksimum çıkış açısına sahiptirler. Ortaya çıkan X - ışınları, dalga boyu kristali ve enerji dağılımlı spektrometre kullanılarak tesbit edilir. Spektrometre ve mikroskop ya aynı yüksek vakumda kullanılırlar veya X - ışınını geçiren pencerelerle ayrılırlar.

Seçilmiş parçalardaki nokta sayımına ek olarak, X - ışını çıkışı belirli bir elementten yayılan karakteristik X - ışınının bir görüntüsünü sağlamada kullanılabilir. Bu bir katod ışın tüpü üzerinde görüntülenebilir veya bilgisayar tarafından sayısal olarak yakalanabilir. Yakın geçmişte görüntüleme yöntemi, elektron demeti pozisyonunu kontrol eden tarama jeneratörlerini içine alacak; her kısımdaki bilgiyi bilgisayar hafızasına sayısal olarak kaydedilebilecek şekilde geliştirilmiştir.



Şekil 2.13. Ψ Açısıyla Bir Numuneden Gelen X-Işınlarının Absorbsiyon Yolu [37].

2.9.5.1. X - ışını spektrometreleri

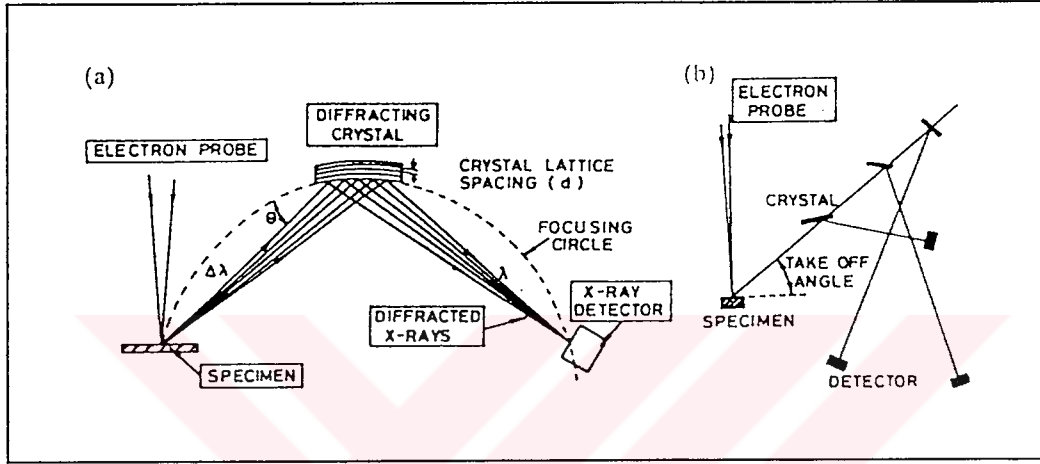
Herhangi bir mikro analiz tekniğinin önemli kısmı üç tür dedektörden birini kullanarak, numuneden yayılan karakteristik X - ışınının tesbitidir. Bu dedektörler:

- (a) dalgaboyu dağılımlı kristal spektrometresi (the wavelength - dispersive crystal spectrometer) ,
- (b) gaz akışı oransal sayacı (the gas flow proportional counter) ,
- (c) enerji dağılımlı katıhal spektrometresidir (the energy dispersive - crystal spectrometer).

Her bir dedektör bazı avantajlara ve kısıtlamalara sahiptir. Fakat gerekli birtakım geometrik şartlar sağlandığında herhangi elektro optik sütun formu ile kullanılabilirler.

Dalgaboyu Dağılımlı Kristal Spektrometresi, elektronların numune X - ışınları ile etkileşimi sırasında dar bir X - ışını konisini algılayan ve tipik olarak 25 mm x 10 mm boyutlarında difraksiyon kristallerine sahip bir sistemdir (Şekil 2.14.) . Spektrometre kristali, Bragg Eşitliği'nde ($n\lambda = 2d \sin \theta$) tanımlanan seçilmiş X - ışını dalgalı boylarını düzeltir ve difrakte eder. Dolayısıyla difrakte eden kristalin kafes mesafesinden, d , ve düşüm açısı, θ , ve spektrometreye giren difrakte edilmiş

karakteristik X - ışınlarının dalgaboyları, λ , hesaplanabilir. Ölçüm yapan kristal, verilen radyusa eğdirilir veya topraklanır ve bu durumda iken numuneden yayılan ıraksak X - ışınlarına, spektrometre Rowland dairesinin çeşitli noktalarında odaklanır. Odaklamanın sağlanması için X -ışını saçınımının yönüne bağlı olarak kristal açısı değişir [38].



Şekil 2.14. Dalgaboyu Dağılımlı Kristal Spektrometresi [37].

Enerji Dağılımlı Katı Hal Spektrometresi numuneden yayılan x ışını, Berilyum penceresi aracılığı ile standart bir spektrometreden geçirilerek bir katıhal dedektörlü içinde toplanır. Bu spektrometre ile bilinmeyen bir numunenin hızlı analizini yapabilmek için tarama yapmaya gerek kalmaksızın 0.75 - 20 Kev enerji aralığındaki toplam spektrumu (tüm pikler) elde etmek mümkündür. EDS algılayıcısı (dedektör) 3-10 Kev enerji aralığında % 100 'e varan bir verime sahiptir. Bu nedenle X - ışınları pik aileleri için tespit edilen pik yükseklikleri numuneden salınan sinyal için beklenen değerlere çok yakındır. Ancak bu spektrometre, yukarıda verilen Dalgaboyu Dağılımlı Spektrometre 'ye göre daha düşük ayırım gücüne sahip olduğu için , 3 Kev 'den daha küçük enerjilerdeki X - ışınları ailelerine ait pikleri birbirinden kolay ayıramama ve aynı zamanda spektrumların karışmasından kaynaklanan problemleri de ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca, düşük bağıl pikler göz önüne alındığında, Enerji Dağılımlı Spektrometre spektrumu içerisinde "Kaçış pik'i (Escape peak)" veya "Toplam pik'i (Sum peak)" gibi ilave spektral kalıntılar olabilir ki bunlar da spektrumun karışıklığını iyice artırır [38].

2.9.6. X - ışını difraksiyon analizi

2.9.6.1. X - ışını difraksiyonunun temel prensipleri

Kristallerdeki X- Işınları difraksiyonu, x-ışınlarının dalga boylarında bir değişiklik olmadan, elektronlar tarafından bağdaşık veya Bragg saçınımını içermektedir. Böyle bir saçınım ile elde edilen kırılmış ışın demeti ancak belli şartlarda ortaya çıkar. Bu şartlar iki değişik şekilde ifade edilir.

1) Bragg Yasası :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad (2. 8.)$$

veya

2) Laue eşitliği :

$$a_1 (u - u_0) = n_1 \lambda \quad (2. 9.)$$

$$a_2 (u - u_0) = n_2 \lambda \quad (2. 10.)$$

$$a_3 (u - u_0) = n_3 \lambda \quad (2. 11.)$$

Burada :

- d_{hkl} - atom düzlemine olan uzaklığı,
- (hkl) - Miller indislerini,
- 2θ - gelen ışın ve kırılan ışın arasındaki açısını (Bragg açısı),
- u_0 ve u - birim vektörlerini
- λ - x-ışını dalga boyunu,
- n, n_1, n_2, n_3 - pozitif tamsayıları ,
- a_1, a_2, a_3 - birim hücre vektörleri'ni

ifade etmektedir.

Kristalin ortaya çıkan diffraksiyon paterni ki bu, kırınım etkilerinin şiddetlerini de içerir, sadece kristalin hızlı bir tanımlamasını değil aynı zamanda kristal yapının tam bir açıklamasının yapılabilmesini sağlayan, maddenin temel bir fiziksel özelliğidir. Diffraksiyon maksima (tepe noktaları) yerlerinin analizi, kristal kafesin büyüklüğü, şekli ve yerleşim düzeni hakkında doğrudan bilgi verir.

Bir X - ışını difraksiyonu deneyinde, $\rho(\mathbf{x})$ elektrik yükünün sürekli dağılımı üzerindeki Z - Işını dalga kırınım yükseltisi ($\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ gerçek kristalografik uzayda) aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$A = C A_0 F(\rho(\mathbf{x})) \quad (2. 12.)$$

burada:

- A - kırılmış X - Işını yükseltisi ,
- A_0 - gelen X - ışını yükseltisi ,
- F - Fourier dönüşümü çarpanı ,
- C - Orantı sabitidir.

Kristalin $\rho(\mathbf{x})$ elektron yoğunluğu fonksiyonu ve kırınım yükseltisi ile Fourier dönüşümü arasındaki daha spesifik ilişki, deneysel faktörlerin basit ve daha genel bir yorumunu ortaya çıkarmaktadır. Bu durumda daha doğru sonuçlar elde etmemiz mümkün olacaktır.

$I(s)$, ölçülen şiddet, A^2 ile orantılıdır. Bazı geometrik ve cihaz faktörleri ile birlikte şu şekilde ifade edilebilir :

$$I(s) = K * I_0 * I_e * F_{hkl}^2 * LP * p * E^{-2M} * \Phi_{(s)}^2 / v^2 \quad (2. 13.)$$

burada:

- $s = 2 \sin \theta / \lambda$;
- I_0 - ana X - ışın demeti yoğunluğu ;
- LP - Lorents-polarizasyon faktörü,

F_{hkl} - birim hücreyapısal faktörü;

I_e - Tek bir elektrondan saçılan ışın şiddeti;

v - birim hücre hacmi

M - Debye-Waller faktörü

p - çarpım katsayısı

K - orantı sabiti

$\Phi^2(s) = F^2_{(\varphi(x))}$ - Kristal şekil faktörü $\varphi(x)$ 'in fourier dönüşümü

Çok kristalli örnek için X - ışın demeti şiddeti $I(s)$ veya $I(2\theta)$, keskin karakteristik tepe noktalarını gösterir. 2θ konumu ve bu tepe noktalarının bütünleşmiş şiddetinden, numunede oluşan unsurların ve değişik fazların yapısı ortaya çıkarılabilir [39].

2.9.6.2 Elementel ve miktarsal faz analizinin prensipleri

X - ışını difraksiyonu ile yapılan elemental ve miktarsal faz analizinin amacı numunenin farklı yapısal bileşenlerini ve hacim oranlarını ortaya koymaktır.

Günümüzde, elemental faz analizinde kullanılan geçerli metod, ölçülen d_{hkl} verilerini ASTM (Amerikan Test Malzemeleri Birliği) 'nin verileri ile karşılaştırmaktır. ASTM kataloğu mevcut 10^6 adet farklı organik ve inorganik malzeme dosyalarından otuzbeşin üzerinde dosya gruplarını içermektedir.

Miktarsal faz analizi için (hkl) çizgilerinin integral şiddetlerini hesaplamak gerekmektedir. X - ışını integral şiddeti, aşağıda verilen faz hacmi ile orantılıdır :

$$I_{hkl} = \int_{s_{min}}^{s_{max}} I_{hkl}(s) * ds = R_{hkl} \cdot V \quad (2. 14.)$$

burada :

s_{min} , s_{max} - (hkl) çizgisinin sağ ve sol sınırları ,

V - faz hacmi ,

$$R_{hkl} = I_{hkl}(s) \setminus \Phi^2(s) \text{ dir.}$$

Değişik fazlarının oransal içeriklerinin değerlendirilmesi için, integral şiddetlerinin, karakteristik faz tepe noktalarının yapsal faktörleri ve ana düzeltme faktörlerinin (L.P. ile cihaza ait olan) hesaplanması gerekmektedir. I fazı için nisbi hacimsel içerik (V_r, I) şu şekilde yazılabilir :

$$V_{r,i} = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^N V_i} * 100 \% \quad (2.15.)$$

burada :

N - kütle (bulk) numunedeki faz sayısıdır. Yukarıdaki denklemde yeralan V_i ise :

$$V_i = \frac{I_{hkl,i}}{R_{hkl,i}} \quad (2.16.)$$

eşitliği ile ifade edilebilir.

X - ışını faz analizi; Fe, Ti, Al_2O_3 , Ti_2O_3 , gibi değişik polimorf fazları ihtiva eden malzemeler için çok önemlidir.

2.9.6.3. Difraktometri teknikleri

Aslında, "X - ışını difraktometrisi" terimi sadece spesifik aralıkları (d_{hkl}) bulunan kristal kafes aracılığı ile farklı aralıklara sahip düzlemlerden kırınımına uğrayan belli bir dalga boyundaki X - ışını radyasyonunu dağıtan özel bir cihaz için kullanılmaktadır.

Bugünün, toz (çok kristalli) difraktometrisi, herhangi özel 2θ açısında kırınımına uğramış, yoğunluğu doğrudan ölçen bölgesel bir alıcıyı içeren çokodaklamalı bir X - ışını deney setidir.

Difraktometrinin geometrik özellikleri, saf kırınım maksimumunu üç şekilde değiştirir :

- 1) çizgi asimetrizasyonu ,
- 2) çizgi kırınımı ,
- 3) teorik (2θ) değerinden kayma.

Düzlemler arası aralıkların doğru ölçümü için üçüncü etki, birinci derecede önemlidir. Fakat çizgi kırınımı da üçüncüsü kadar önemlidir, çünkü tepe noktasının tesbiti veya alçaltılmasıyla ilgili olan hassasiyet ile doğrudan bağlantılıdır. Bundan ötürü, monokromatörler, Soller yarık kolimatörleri ve bazı yatay ve dikey yarıkların uygun seçimi ile tepe noktası bozunumlarını azaltmak oldukça önemlidir.



BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Hassas döküm yoluyla üretilmiş femoral implantların geliştirilmesi konusunda metalurjik ve biyolojik avantajları gözönüne alarak kullanılan ana malzeme ve kaplama malzemeleri Tablo 3.1. 'de belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan Ana Malzemeler ve Kaplama Malzemeleri

Ana Malzemeler	
Kobalt - Krom Alaşımı	: % 63 Co - % 35 Cr - % 2 Mo
Saf Demir (ARMCO)	: % 99.84 Ferrit - % 0.16 İmpuriteler (C, Si, P, O, S, H)
Duraluminyum	: % 93.8 Al - % 4 Cu - % 0.8 Mg - % 0.7 Mn - % 0.7 Si
Kaplama Malzemeleri	
Titanyum	: Ticari Saf (Commercially Pure - CP) Ti - (% 0.08 C - % 0.5 Fe - % 0.05 N- % 0.4 O - % 0.015 H)
Alumina	: Al_2O_3 (Metco 101 NS) : Aluminyumoksit % 95.9 - % 2.5 Titanyumoksit % 2.0 Silisyumoksit - % 1.0 Demiroksit - % 0.5 Diğer
Al - Ni ara bağlayıcı	: (Metco 450 NS) : % 4.670 Al - % 93.600 Nikel - % 1.620 organik bağlayıcı

Hassas döküm ile üretilen numunelerin üretim aşamasında simülatif büzülme ve yolluk hesapları yapılmış, daha sonra standart parametreler esas alınarak ısıl spreyl yöntemleri ile kaplanmıştır. Analiz aşamasında numune hazırlığının deney sonuçlarını hassas yansıtabilmesi için çaba sarfedilmiş, arkasından makro ve mikro incelemelere geçilmiştir. Çalışmanın deney aşamasında kullanılan cihazların listesi ve çeşitli özellikleri Tablo 3. 2. 'de verilmektedir.

Tablo 3.2. Deney Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri

Cihaz	Kullanıldığı Yer	Özellikleri
VSG 10 BALZERS	Döküm	1.4 dm ³ metal ergitme kapasiteli maksimum 5 x 10 ⁴ vakum kapasiteli indüksiyon ocağı; Statik jeneratör vasıtasıyla (14 KW ve 4 KHz) ergitme özelliği; Romen yapımı.
10 E METCO	Ti - Tel Püskürtme	3200 °C çekirdek sıcaklığı, 1800 - 2000 °C püskürtme mesafesi sıcaklığı, A.B.D. yapımı.
M B N METCO	Al ₂ O ₃ - Plazma Sprey	20.000 °C çekirdek sıcaklığı, 12.000 °C püskürtme mesafesi sıcaklığı, A.B.D. yapımı.
Kumlama Makinası	Kaplama Uygulamaları	Kaplama öncesi yüzey hazırlamak için Türk yapımı (SENKRON A.Ş.).
Oksiasetilen tüpü	Tel püskürtme	BOSS firmasının oksiasetilen gazı
Kodak Gold 400	Makro İnceleme - Fotograf Çekimleri	24 pozluk renkli fotoraf filmi, Japon yapımı.
Kodak CAMLO	Makro İnceleme - Fotograf Çekimleri	35 mm, Ektanar mercek fotoğraf makinası; Japon yapımı.
SiC kesme diski	Numune Hazırlama	60 mm çapında numune kesme diski, İngiliz yapımı.
Zımpara Diskleri	Numune Hazırlama	280, 600, 800 numaraları zımpara kağıtları - İsviçre yapımı.
NEOPHOT Carl Zeiss Jena	Optik Metalografi	Optik mikroskop, eski Doğu Alman yapımı
IOR	Optik Metalografi	Optik mikroskop, Romen yapımı
OPTIKA	Optik Metalografi	Optik mikroskop, Romen Yapımı
PRATIKA	Optik Metalografi	Mikroyapı fotoğraf çekimleri için Japon yapımı özel objektif takviyeli fotoğraf makinası; eski S.S.C.B. yapımı
JEOL / JXA-5A	EPMA	X - Işınları mikro analizörü; dedektör koruma gazı Ar + CH ₄ ; dedektör kristalleri LiF - (220) ve PET (penta ergthritol) - (002); Japon yapımı.

Cihaz	Kullanıldığı Yer	Özellikleri
DRON 3	X - Işını Difraksiyonu	Difraktometre - Yüksek Voltaj : 10 - 50 KV, Akım : 10 - 100 mA; X - Işını Kaynakları (tüpler) : Mo ($\lambda_{Mo} = 0.710 \text{ \AA}$) Co ($\lambda_{Co} = 1.7129 \text{ \AA}$); Bragg - Brentano geometrisi; eski S.S.C.B. yapımı.
KERMIT	X - Işını Difraksiyonu	Difraktometreye bağlı . bilgisayarın veri değerlendirmeye yönelik yazılım programı - Bulgaristan kaynaklı.

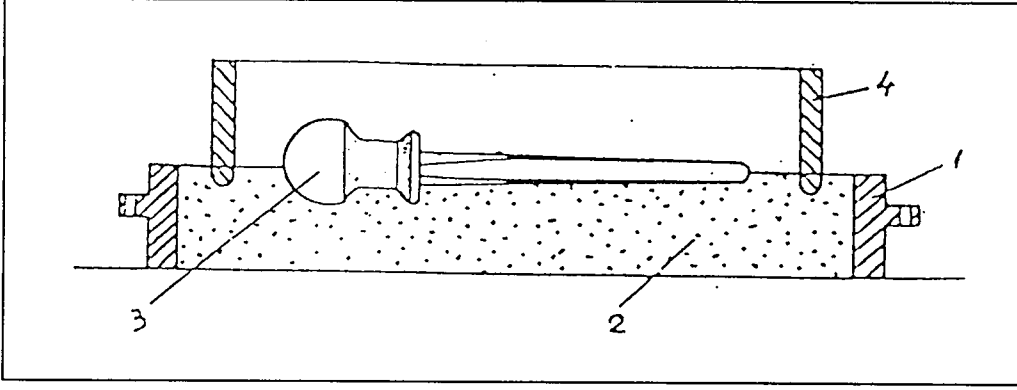
3.2. Deneysel Çalışmaların Yapılışı

3.2.1. Numunelerin hassas döküm ile üretimi

Femoral nakil numunelerinin hassas döküm yoluyla üretilmesinde dört önemli aşama gözönüne alındı:

1. Gerçek Büzülmenin Hesaplanması
2. En uygun döküm akış şemasının çıkarılması
3. Ürün kalitesini sağlayacak en uygun refrakter model için gerekli malzemelerin tespit edilmesi.
4. Kontrollü ergitme ve buna bağlı olarak istenen kimyasal bileşimin sağlanması için parametrelerin belirlenmesi.

Gerçek büzülmenin tespit edilebilmesi için orjinal (gerçek) bir spesifik femoral protez esas alınarak alçıdan matris yapıldı (Şekil 3.1.). Protezler hastanın anatomik ve biyolojik yapısına göre, spesifik olarak tasarlandıkları için üretilmiş bir protezden yola çıkıldı. Döküm ürünün geometrisi ile ilgili yokolabilir karışımlar matris boşluğuna yerleştirilerek modeller elde edildi.

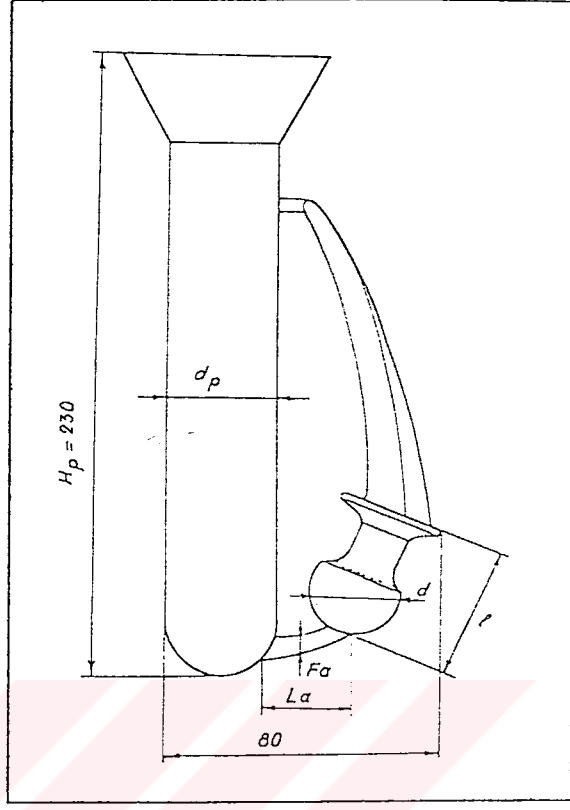
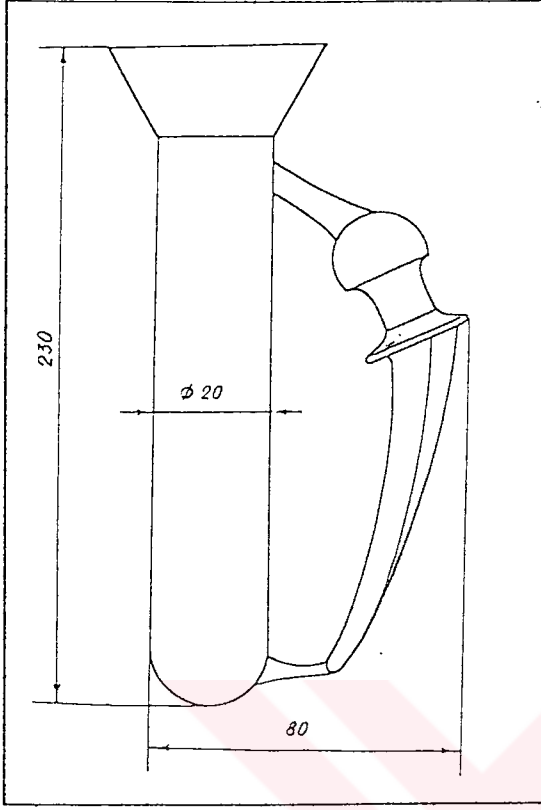


Şekil 3.1. Alçı Matris (1- Çerçeve, 2- Karışım, 3- Orjinal protez, 4- Cam Tabla)

Ürün büzülmesinin belirlenmesi ile ilgili daralma payı için hesaplanan seviyeye kadar katmansal depolama yapıldı. Daha sonra alçı matris oluşturuldu. Orjinal protez çerçevenin ortasına karışımın üstüne oturtuldu. Cam tablaya gömme işlemi yapıldı. Alçı çerçeve dolana kadar dolduruldu. Kalıplamanın hemen ardından alçı kalıp çıkartıldı. Matris dayanımının tam anlamıyla sağlanabilmesi için alçı karışımının sertleşmesinin ardından çerçeve 180 °C 'ye kadar ısıtıldı. Önce oluşan çerçeve sonra oluşan karışım yarı matrisin üzerinde depolanan katmanlara özen gösterilerek çıkartıldı. Sonraki aşamada alçı karışımın sertleşmesiyle çerçeve atıldı ve geri kalan kısım 50 - 60 °C sıcaklığında suya daldırıldı. Orjinal protez çıkarıldı. Elde edilen matriste yolluklar açıldı.

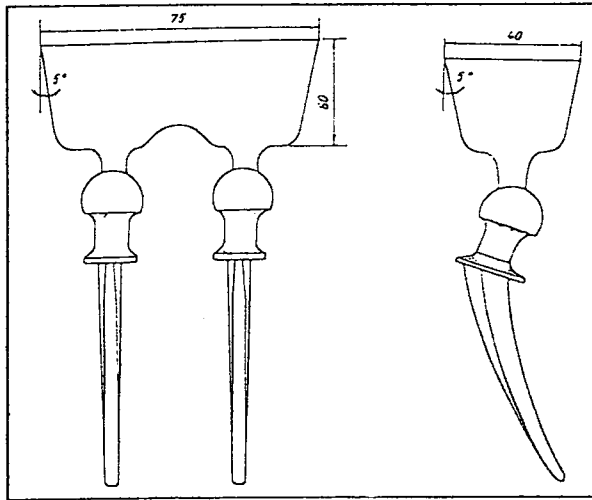
Yolluk hesapları kompaktlanabilirliğin sağlanabilmesi için birçok değişik yöntem kullanıldı. Bu hesaplamalarda yolluk kanalları ürünün ince kısmında veya kalın kısmında olması ile döküm verimi deneysel olarak irdelendi (Şekil 3.2. , Şekil 3.3. ve Şekil 3.4.). Refrakter katmanın oluşturulması için koloidal silikat esaslı yöntem kullanıldı.

Döküm aşamasında 5×10^4 vakum ortamında erime noktasına kadar yavaş ısıtma ile malzemenin toplam hacminden mümkün olduğunca fazla gaz çıkışı temin edildi. Ergitme sonrasında basınç farkı nedeniyle 25 dakika kadar 10^{-2} mbar' da gaz giderme gözlemlendi. Bunun yanı sıra deoksidasyon işlemi sonunda metal yüzeylerinde gaz kabarcıkları gözlemlendi.



Şekil 3.2. Yolluk Kanalları Malzemenin İnce Kısımında Tasarlanarak Yolluk Hesabı Yapılmış Mum Salkımın Son Boyutları.

Şekil 3.3. Yolluk Kanalları Malzemenin Kalın Kısımında Tasarlanarak Yolluk Hesabı Yapılmış Mum Salkımın Son Boyutları.



Şekil 3.4. Maselet’da Direkt Döküm İçin Yolluk Hesapları Yapılmış Mum Salkım

3.2.2. Numunelerin ısıl sprej yöntemleri ile kaplanması

Numuneler imal edildikten sonra ısıl sprej yöntemleri ile kaplandı. Numunelerin kaplanmasında ana malzemelerle kaplama tabakası arasında herhangi bir bağ mevcut olmayıp tutunma mekanik olarak gerçekleşmiştir. Bu nedenle ana malzemelerin yüzeyinin hazırlanması, adhezyon açısından önemli bir parametredir.

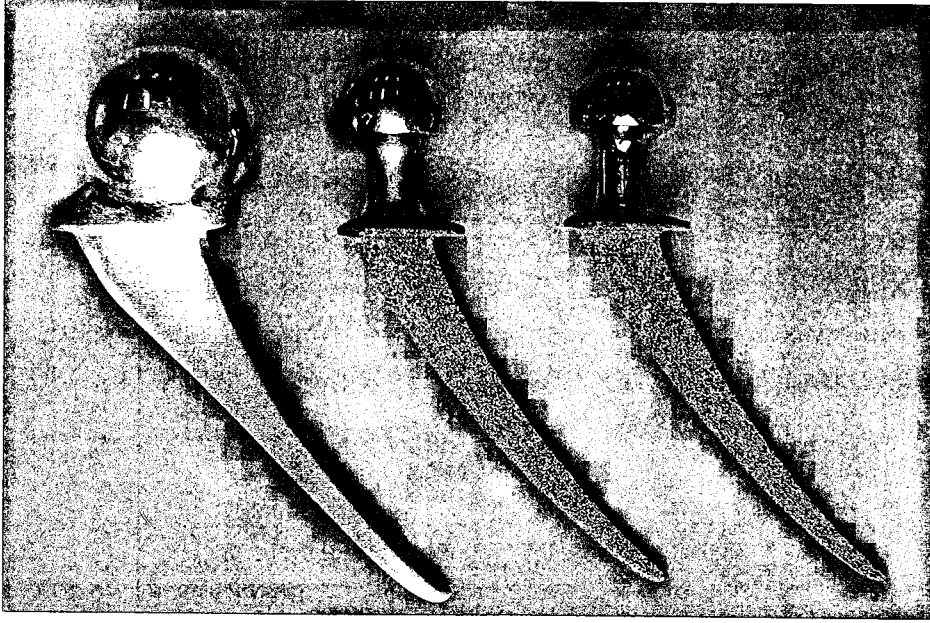
Kaplama işlemlerinde ana malzemenin cinsi ve kaplama tabakası arasındaki ilişki dikkate alınmıştır. Ana malzeme olarak; bu bölümün başında kimyasal bileşimleri verilen, kobalt-krom alaşımı ve Armco: ticari saf titanyum (CP Ti) kaplama malzemesi, Alevle Tel Püskürtme yöntemi ile, Duralüminyum ise Alümina kaplama malzemesi (Metco 101 NS) ile Plazma Sprej Kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Alumina kaplama tozunun bağlanma kuvvetini artırabilmek için duralüminyum, işlemin öncesinde Al-Ni ara bağlayıcı toz (Metco 450 NS) ile kaplanmıştır. Ara işlemlerde numunenin mümkün olduğunca temiz tutulması esastır. Bundan dolayı numunelerin yuvarlak üst kısımları kaplama dışı bırakılarak azami numune temizliği temin edilmiştir.

Kaplama tabakasının özelliklerine etki eden önemli parametrelerden birisi yüzey hazırlığıdır. Bu amaçla ana malzemelerin yüzeyleri iki farklı boyutta (35-60 grit) kumlama malzemesi ile kumlanmışlardır. Kumlama basıncı tüm numuneler için 0.035 kg/mm^2 (50 psi) olarak sabit tutulmuştur. Maksimum yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesi için kumlama sırasında kumlama tabancası metal yüzeyine mümkün olduğunca 90 °'lik bir açı ile tatbik edilmiştir.

Kaplama işlemleri sonrasında, makro analizin kayıt altına alınması amacıyla malzemelerin fotoğrafı çekilmiştir (Şekil 3.5.). Daha sonra mikro incelemenin ilk aşaması olan numunelerin hazırlanmasına geçilmiştir.

3.2.2. Kaplanmış malzemelerden numune hazırlanması

İlk etapta yapılan numune hazırlıkları, optik incelemelerde çok önemli yer tutmaktadır. Dolayısıyla numunelerin hazırlanmasında aşağıda belirtilen noktalara özen gösterilmiştir.



Duraluminyum

Co-Cr Alaşımı

Saf Demir (Armco)

Şekil 3.5. Mikro İncelemelerin Öncesinde Kaplanmış Femoral Protez Numuneleri

Numuneler dikkatli bir şekilde SiC disk ile kesilmiştir. Bu işlemde her bir numuneden iki ayrı parça kesilmiş, parçalardan birisi metalografik incelemeler ve EPMA incelemeleri için metal yüzükler içerisinde Cd-Bi ötektiğine gömülmüş, diğer kesilen parçalar ise X - ışınları incelemelerine tahsis edilmiştir.

Metalografi ve EPMA incelemeleri için gömülecek numune parçacıkları için harcıalem bir fırında % 40 Cd - % 60 Bi ötektiği, 170 °C olan Cd-Bi ötektik sıcaklığına kadar ısıtılmış, metal yüzükler içerisinde yeralan kesilmiş numune parçaları üstüne dökülmüştür. Mikroyapı incelemelerinde ayırdetmeyi kolaylaştırmak amacıyla Ötektik bileşimin ani soğumasını engellenerek gömülü numuneleri saran yapının, kaplama yapısını kolaylıkla seçmeye yönelik olması sağlanmıştır. Soğumanın, mümkün olduğu kadar Cd-Bi alaşımının denge soğumasına yakın olması gerektiğinden, metal halkaların altına yaklaşık 100 °C 'ye ısıtılan metalik altlıklar yerleştirilmiştir.

Numunelerin bu ötektiğe gömülmesinin nedeni harcıalem durakril , bakalit veya başka bir sentetik reçine içerisinde kaplama kalınlıklarının iyi bir şekilde incelenememe olasılığı olmuştur. Cd-Bi ötektiği numunelerin kaplama kalınlıklarını numune hazırlama esnasında kompakt tutmuş incelemelerdeki göz yanılmalarını ve hata payını en aza indirgeyici rol oynamıştır.

Daha sonra metal halkalar içine gömülen numuneler aşağıda verilen şekilde numaralandırılmıştır.

- (1) No'lu metal halka : **Kobalt - Krom Alaşımı** örneği,
- (2) No'lu metal halka : **Armco (Saf Demir)** örneği,
- (3) No'lu metal halka : **Duraluminyum** örneği.

Bu işlemler sonrasında numuneler önce; sırasıyla 280, 600, 800 numaralı kağıtların bulunduğu zımpara disklerinde zımparalanmış, sonra alumina solusyonu püskürtülen kadife parlatma disklerinde parlatılmıştır. Bu işlemlerin en son aşamasında ise filtre kağıtları ile dikkatli bir şekilde kurutulmuşlardır.

3.2.3. Optik metalografi incelemeleri

Hazırlanan numuneler sırasıyla önce Carl Zeiss Jena ve IOR optik mikroskoplarında 20 ve 80 büyütmelemlerde incelenmiş ardından NEOPHOT 2 optik mikroskopunda, 200 ve 500 büyütmelemlerinde incelenerek mikroyapıların çeşitli bölgelerinden fotoğraflar çekilmiştir.

3.2.4. EPMA incelemeleri

Optik metalografide incelenen numuneler daha sonra X - ışınları mikroanalizi için Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Dalgaboyu Dağılımlı Spektrometre (WDS) bileşenlerinden oluşan JEOL JXA-5A cihazında incelenmiş, hem cihaza bağlı fotoğraf makinası ile çeşitli büyütmelemlerde mikroyapı resimleri çekilmiş, hem de cihaza bağlı bilgisayar sisteminde bulunan özel bir yazılım olan "Pseudo Coloring" desteği ile video kamera aracılığı ile bilgisayar monitoründe gözlemlenmiştir.

3.2.5. X - ışınları difraksiyonu incelemeleri

Numune hazırlama sırasında her bir malzemeden alınan birer parça hem optik metallografi hem de EPMA incelemeleri için kullanılmıştır. Diğer kesilen yaklaşık 30 mm 'lik numune parçaları X - ışınları incelemelerinde kullanılmıştır.

Bragg-Brentano geometisini kullanan difraktometri tekniği için, düz bir yüzey gereklidir. Diğer yandan 0.1-1 μ m kalınlığındaki yüzey tabakasının iç gerilimlerden ve istenmeyen oksitlerden uzak olması zorunludur. Düz bir yüzey elde edebilmek için numuneler karbid disk ile donatılmış özel bir aletle kesilmiştir (SiC kesme diski bu amaçla kullanılmıştır). Genelde yüzeyler bu tip incelemelerde, metalografik incelemelerde olduğu gibi , mekanik olarak parlatılmalı ve son olarak mekanik parlatmadan etkilenmiş tabakayı kaldırmak için elektrolitik yollarla parlatılmalıdır. Ancak mevcut durumda, incelenen örnekler genellikle düz yüzeylere sahip olduğundan kaplama tabakaları herhangi bir işleme tabi tutulmadan incelenebilir durumda olduklarından bu işlemlere gerek olmamıştır.

X - ışını incelemeleri yapmak için, numuneler Dural (yüzeyde : Ni ve Al₂O₃ tabakaları ile kaplanmış dural'den kesim) ve "Fe-femur"(iki tabaka ile kaplanmış Armco demirinden kesim) olarak isimlendirilmiştir. "Co-femur" denilen üçüncü femoral kafa (iki Ti tabaka ile kaplanmış Co'dan kesim) , altına yerleştirilmiş düz bir yüzey üzerinde, Mo X - ışın tüpü ($\lambda_{Mo} = 0.710 \text{ \AA}$) ve Co X - ışın tüpü ($\lambda_{Co} = 1.7129 \text{ \AA}$) ile donatılmış iki DRON-3 difraktometresi ile incelendi.

Aşağıda incelemenin yapıldığı DRON-3 difraktometresinin ana parçaları verilmektedir.

1. X ışın tübü için yüksek voltaj kaynağı ,
2. Bragg- Brentano geometrili gonyometre
3. X ışını dedektör dizisi
4. Difraktometrenin kontrol ve kumandası ve veri çıkışı için elektronik kısım.
5. Yüksek ısı aletleri.

Her iki difraktometre de çeşitli değişikliklerle (2θ - $I(2\theta)$) özel formatına sahip veri çıkışı ve işlemleri daha güvenilir hale getiren bir bilgisayar sistemi ile birleştirilmiştir. Veri dosyaları (*.dat) dikkatli, lıkı, gibi yapısal veriler, X - ışını spektrumunu uygun bilgisayar yazılımına çevirmek ve sonuçta X - ışını spektrasını veya difraktogramlarını düzenlemek için kullanılmıştır.

Mo- K_{α} ışınması ile inceleme yapılmasının avantajı difraktogramda çok sayıda tepe noktası elde edilmesi ile ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan düşük açılarda çizgilerin birbirlerinin üzerine düşmesi bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu dezavantaj Co ışınması kullanılarak bertaraf edilmiştir.

Mo tüplü difraktometre HV= 40kV ve Ia=25 mA ve Co tüplü difraktometre ise HV= 40kV ve Ia=30 mA değerlerinde çalıştırılmıştır. Her iki difraksiyon birimleri kademe ölçüsü 0.1 derece ve kademe başına 10 saniye olarak belirlenmiştir. Mo ve Co ışınmaları sırasıyla Zr ve Co filtreleri ile perdelenmiştir. Son olarak her iki difraktometre de gerçek-zaman bilgisayarlarla desteklenmiştir. Veri alımı "teze*.dat" dosyaları ile yapılarak "Pincorr.exe" adlı Rietveld programı ile düzeltilmiştir.

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Optik Metalografi İncelemeleri

Numunelerin öncelikle IOR optik mikroskobu ile 20 büyültmede ve Carl Zeiss Jena optik mikroskobu ile 20 ve 80 büyültmelerde incelenmesinde özellikle göze çarpan nokta; duraluminyumdaki plazma spreynin diğer numunelerdeki kaplamalara oranla çok daha düzgün olduğudur. Neophot 2 optik mikroskobundan alınan verilerin ışığında numunelerle ilgili olarak aşağıdaki açıklamaları yapmak mümkündür.

1 No'lu Numune / Co-Cr Alaşımı

Titanyum tabakası, ana malzeme kenarlarında daha az diğer bölgelerde daha fazla kompaktlığa sahiptir (Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.).



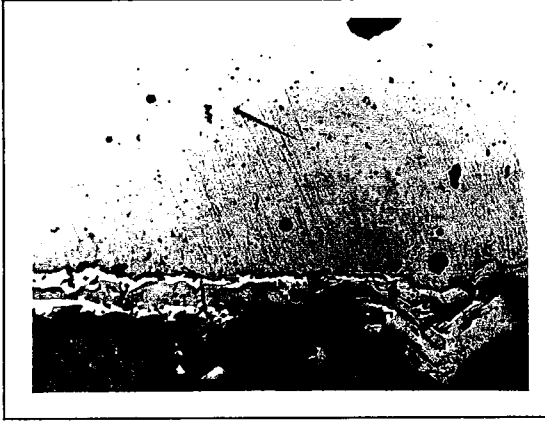
Şekil 4.1. Co-Cr Alaşımı, X 200



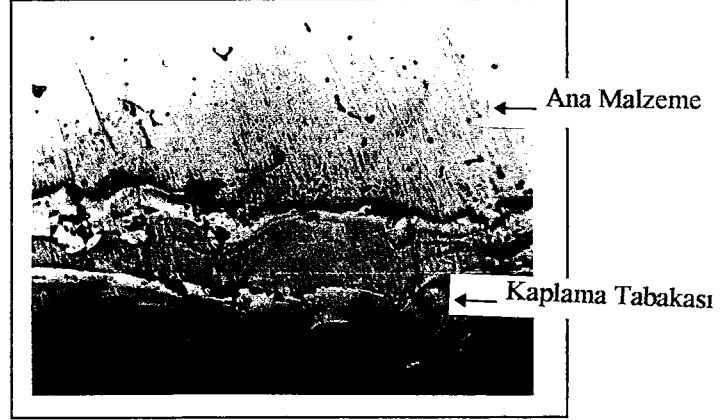
Şekil 4.2. Co-Cr Alaşımı, X 500

2 No'lu Numune / Armco

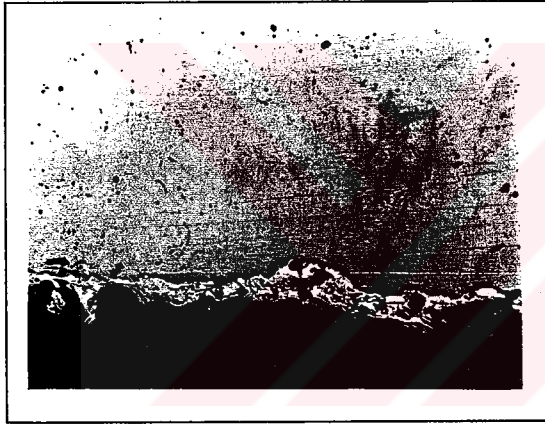
Birçok Titanyum tabakası gözlenmiştir. Titanyum tabakalarının ana malzeme etrafında homojen olarak yer almadığı görülmektedir (Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.). Ayrıca kaplama kalınlıklarının da ana malzemenin çeşitli bölgelerinde farklılıklar gösterdiği anlaşılmaktadır (Şekil 4.5. Şekil 4.6.).



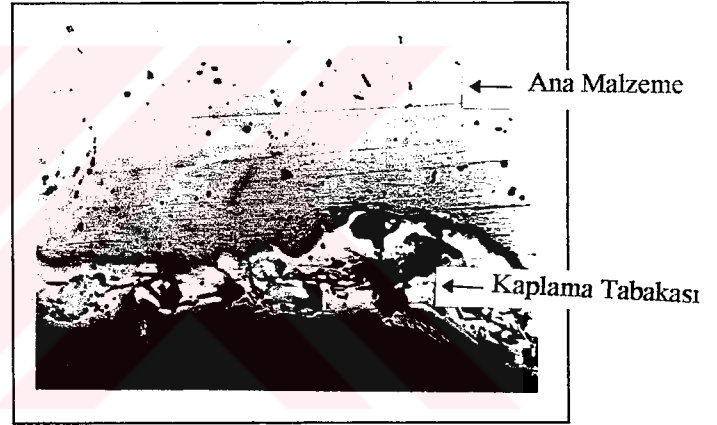
Şekil 4.3. Armco, 200 Büyütlme



Şekil 4.4. Armco, 500 Büyütlme



Şekil 4.5. Armco, 200 Büyütlme



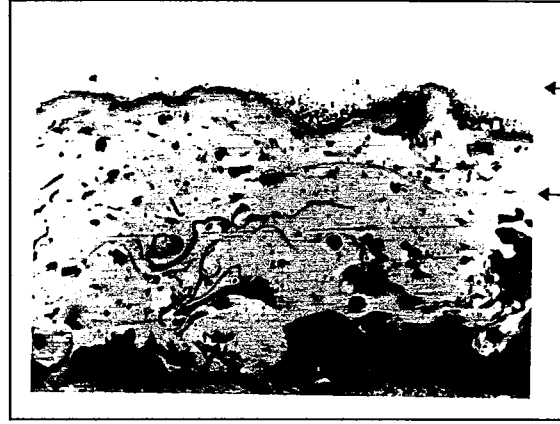
Şekil 4.6. Armco, 500 Büyütlme

3 No'lu Numune / Duraluminyum

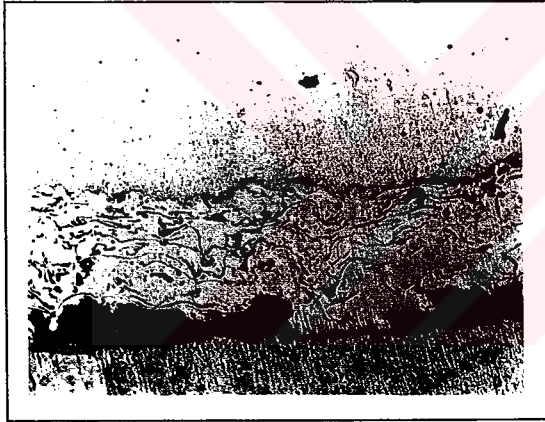
Bu numunenin kaplama ve ana malzeme mikroyapısına bakıldığında, değişken kalınlıklarla iki farklı kaplama tabakası görülmektedir. Her tabakanın karşılık gelen ana malzeme ile paralel olduğu tesbit edilmiştir (Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.). Özellikle ana malzemeye yakın olan açık renkli kalın kaplama tabakasının oldukça homojen bir şekilde malzemeyi sardığı ve bu kaplama bölgesinin her katmanının birbirini ardına düzgün paraleller şeklinde yer aldığı görülmektedir. Özellikle açık renkli kaplama bölgesinin ardından gelen koyu renkli kaplama tabakasının son katmanının; aynı daha önceki numunelerde olduğu gibi, çeşitli bölgelerde çeşitli kalınlıklarda bulunması ve homojen olmaması durumu görülmektedir (Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.).



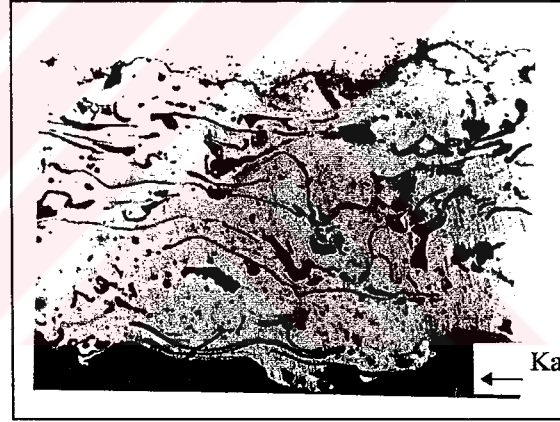
Şekil 4.7. Duraluminyum, X 200



Şekil 4.8. Duraluminyum, X 500



Şekil 4.9. Duraluminyum, X 200

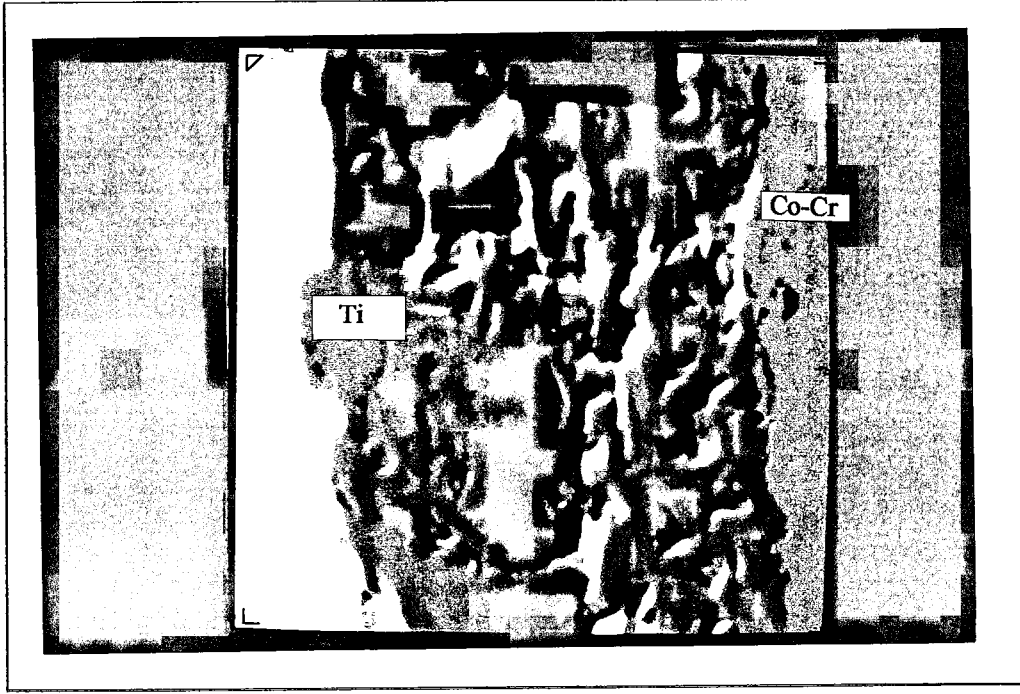


Şekil 4.10. Duraluminyum, X 500

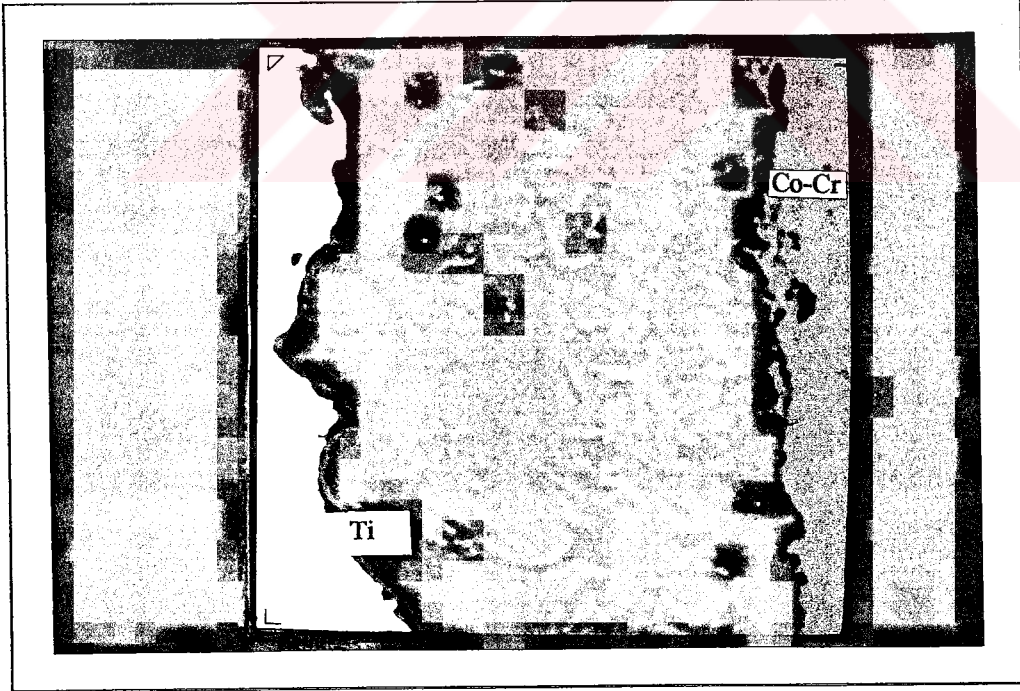
4.2. EPMA İncelemeleri

1 No'lu Numune / Co-Cr Alaşımı

Titanyum tabakası Co-Cr malzemesine bitiştiği yerde daha az ve dış tarafta daha çok kompaktır. Ana malzeme (gölgeli bölgeler) ile paralel bazı alanlar vardır. Bunların birikim safhasından kaynaklanan titanyum oksit bölgelerini temsil etmektedir.. İlk hat ana malzemeye yakın yerdeki düşük ısıdan dolayı diğer tabakalardan daha fazla oksitlenmiştir (Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.).

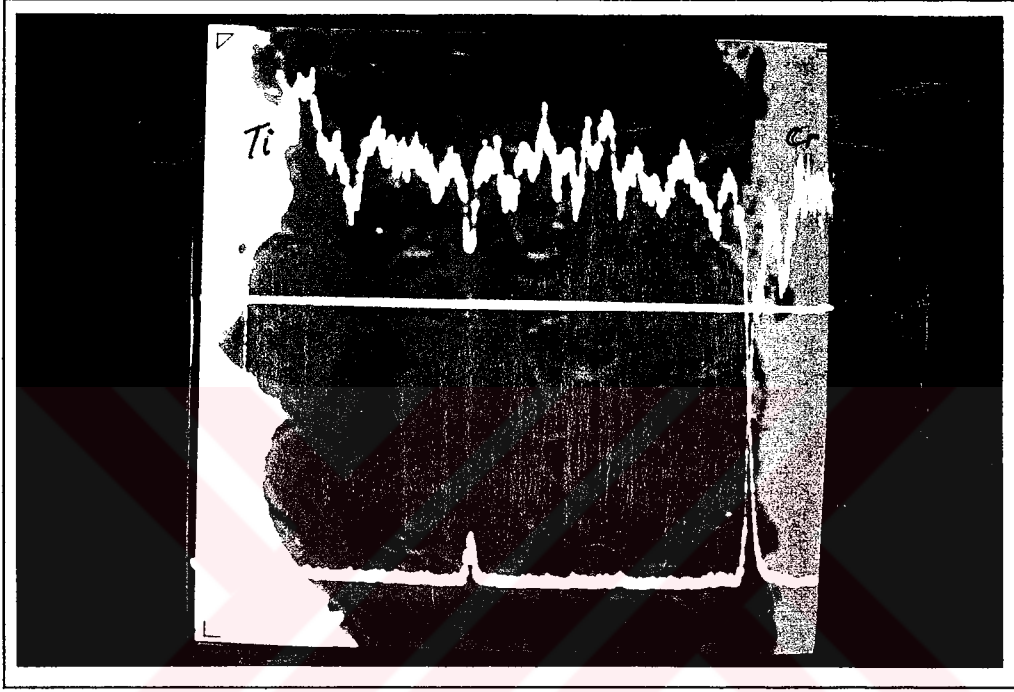


Şekil 4.11. Co-Cr Alaşımı İkincil Elektron Görüntüsü (SEI Image), 600 Büyültme



Şekil 4.12. Co-Cr Alaşımı Bileşim Görüntüsü (Compo Image), 600 Büyültme

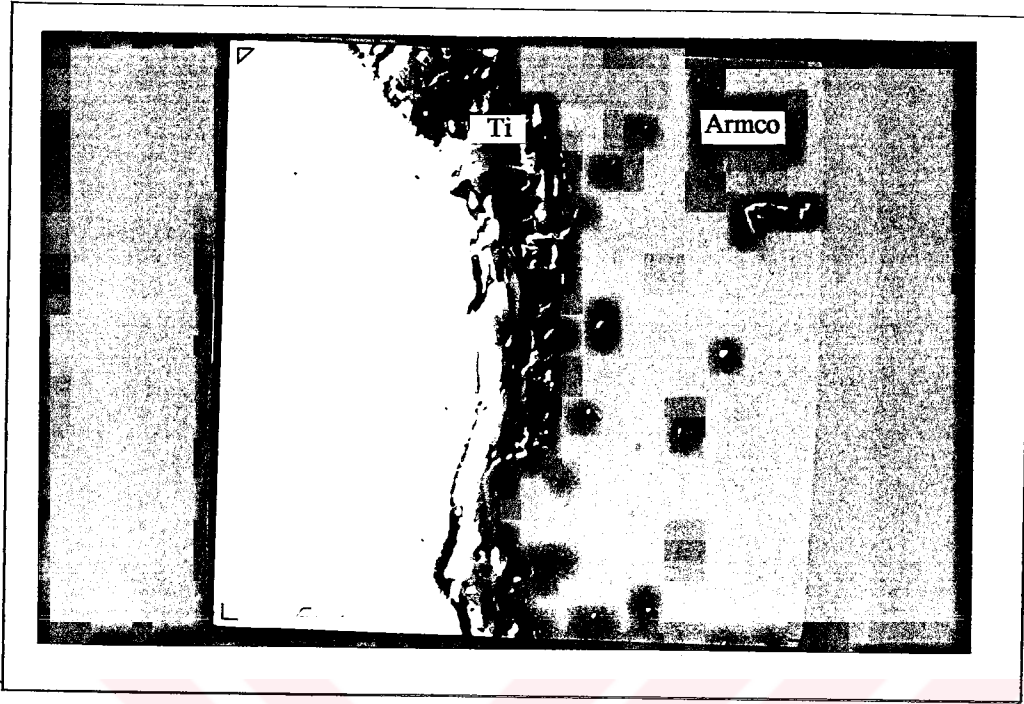
1 No'lu numune Co-Cr alaşımı için Şekil 4.13. 'te görüldüğü gibi, titanyum konsantrasyonu oksit sınırlarından dolayı düzensizlik göstermektedir. Görülen ara difüzyon alanı çok küçüktür ve bazı bölgelerde bu difuzyon alanları kaybolmaktadır. Cr ve Ti arasındaki ara difüzyon, geçişin tam belirgin olmadığı ve fakat ana malzeme üzerine iyice sabitlenmiş olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.13.) .



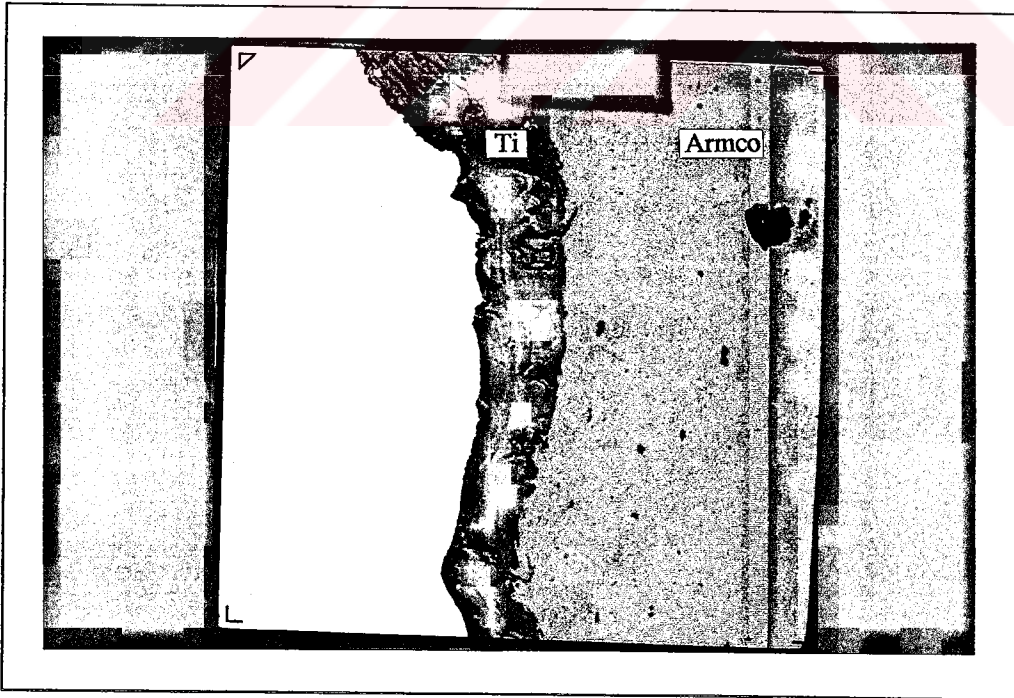
Şekil 4.13. Co-Cr Alaşımı Bileşim Görüntüsü (Compo Image) ve Ti ve Cr için hat profili konsantrasyonu (line profile concentration), X 600 .

2 No'lu Numune / Armco

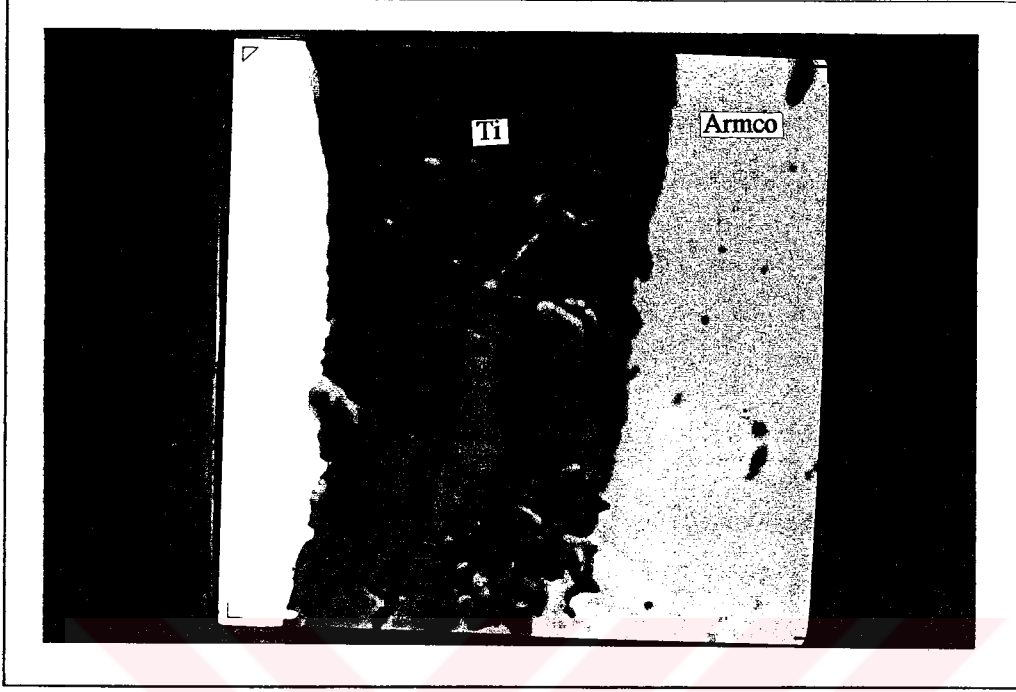
Ana malzeme kenarında birçok tabakanın varlığı gözlenmektedir. Ara yüzey kaplamasının kendi içindeki ana tabakalardan daha zayıf olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.14 ve Şekil 4.15.). Şekil 4.16 ve 4.17 'de ana malzeme ilerine birikmiş titanyum tabakası görülmektedir. Titanyumun kuvvetli bir Şekilde okside olduğu bölgeler vardır. Ana malzemeye paralel görülen koyu bölgeler bu Şekilde bir çok hat olduğunu göstermektedir. İlk hat, birbiri ardına gelen en son hatdan daha az bir karmaşıklığa sahiptir. Bu muhtemelen ısıl bükülmenin sonucudur. İlk kaplama uygulamasının yapıldığı sırada ana malzemenin soğuk oluşundan, sıralı devam eden tabakaların ısıtılan bölgeye uygulanmasından dolayı ilk tabakadaki kısmı bozulma görülebilir (Şekil 4.16. ve Şekil 4.17.) .



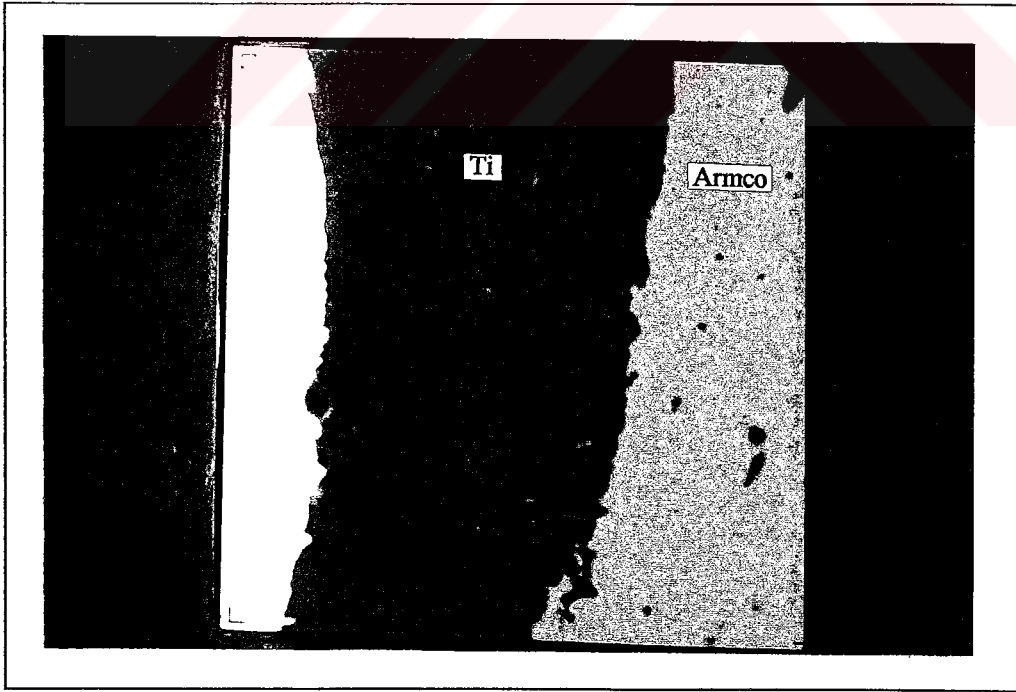
Şekil 4.14. Armco, İkincil Electron Görüntüsü (SEI Image) , 150 Büyültme.



Şekil 4.15. Armco, Bileşim Görüntüsü (Compo Image) , 150 Büyültme.

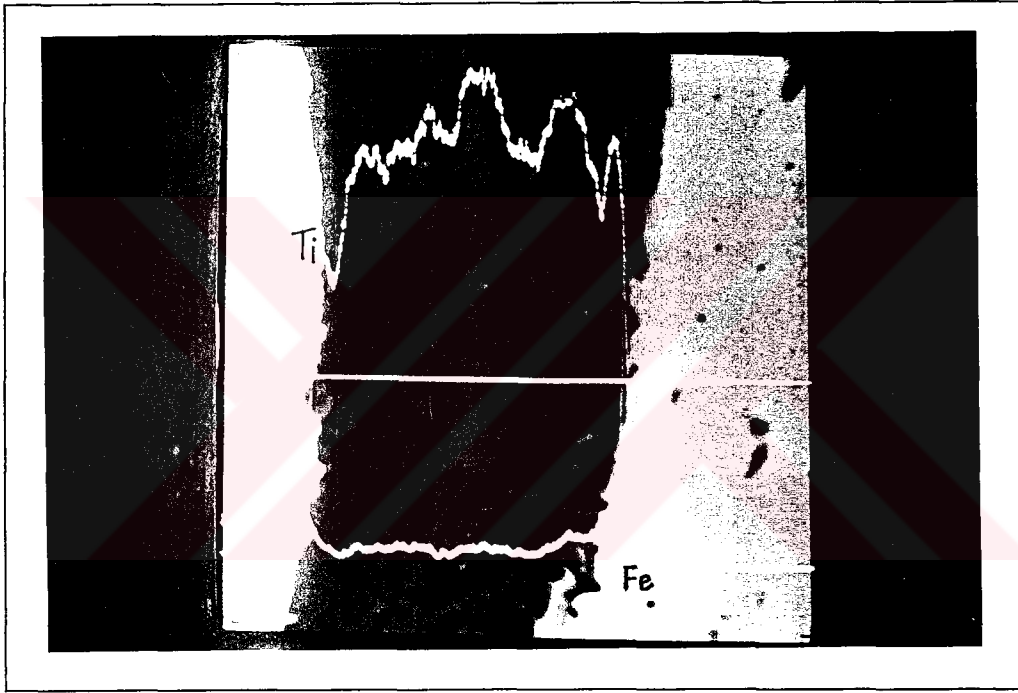


Şekil 4.16. Armco, İkincil Electron Görüntüsü (SEI Image) , 600 Büyültme.



Şekil 4.17. Armco, Bileşim Görüntüsü (Compo Image) , 600 Büyültme.

Şekil 4.18. 'de işaretlenmiş yöndeki compo görüntüsü ve konsantrasyon profili görülmektedir. Koyu bölgeler, değişken konsantrasyon sebebiyle oluşan TiO çizgilerini göstermektedir. Konsantrasyon profili bu alanlardaki tabakalar üzerine oturtulmuştur. Titanyum tabakası içindeki demirin difüzyon bölgeleri gözlenmektedir. Bu bölge 16 mikron derinliğindedir. Bu durum ana malzeme (demir) ve tabakanın (titanyum) birbirine iyice yapıştığının bir göstergesidir.



Şekil 4.18. Armco, Demir ve Titanyum için hat profili konsantrasyonu (line profile concentration), X 600 .

Yine aynı numune için (2 No'lu numune - Armco), şekil 4.19. ve şekil 4.20. 'de titanyum içindeki demir difüzyonunun olduğu küçük bölgeler görülebilmektedir . Daha önceki şekillerden difüzyonun tespit edilebilmesi kolay değil iken, bu görüntülerde difüzyon olduğu anlaşılabilmektedir.



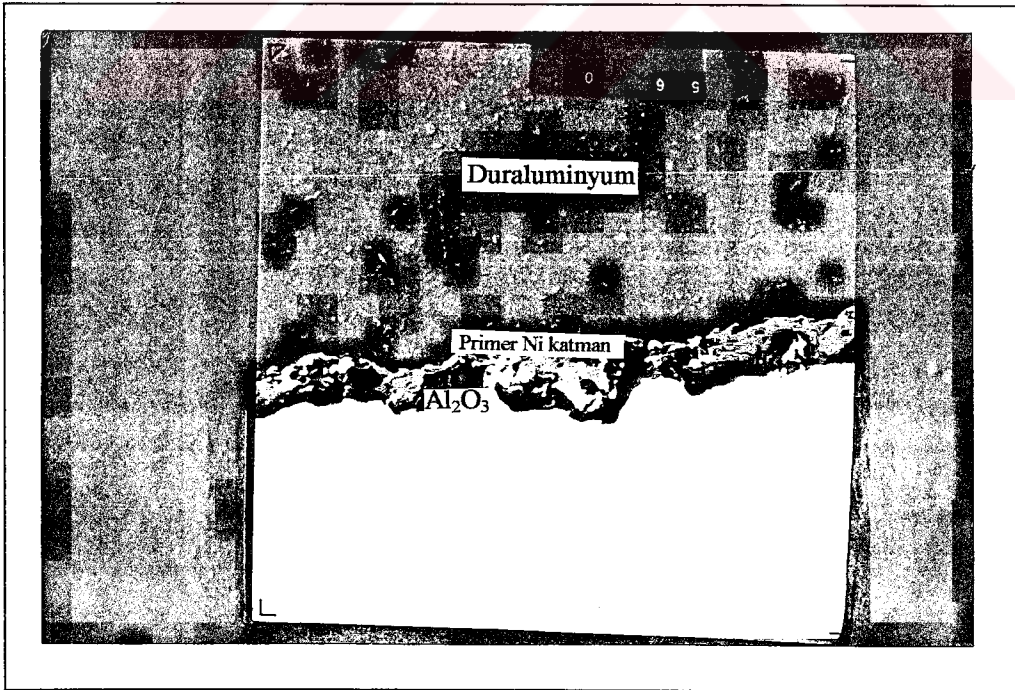
Şekil 4.19. Armco, Demirin X - Işını Dağılımı Görüntüsü , X 600



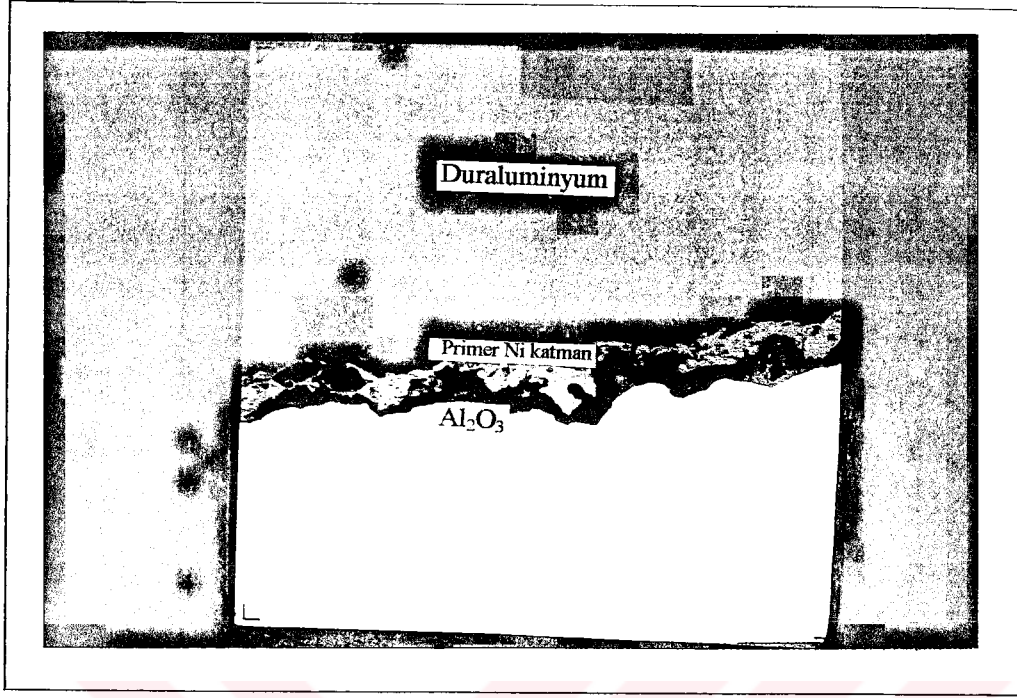
Şekil 4.20. Armco, Titanyumun γ - Işını Dağılımı Görüntüsü , X 600

3 No'lu Numune / Duraluminyum

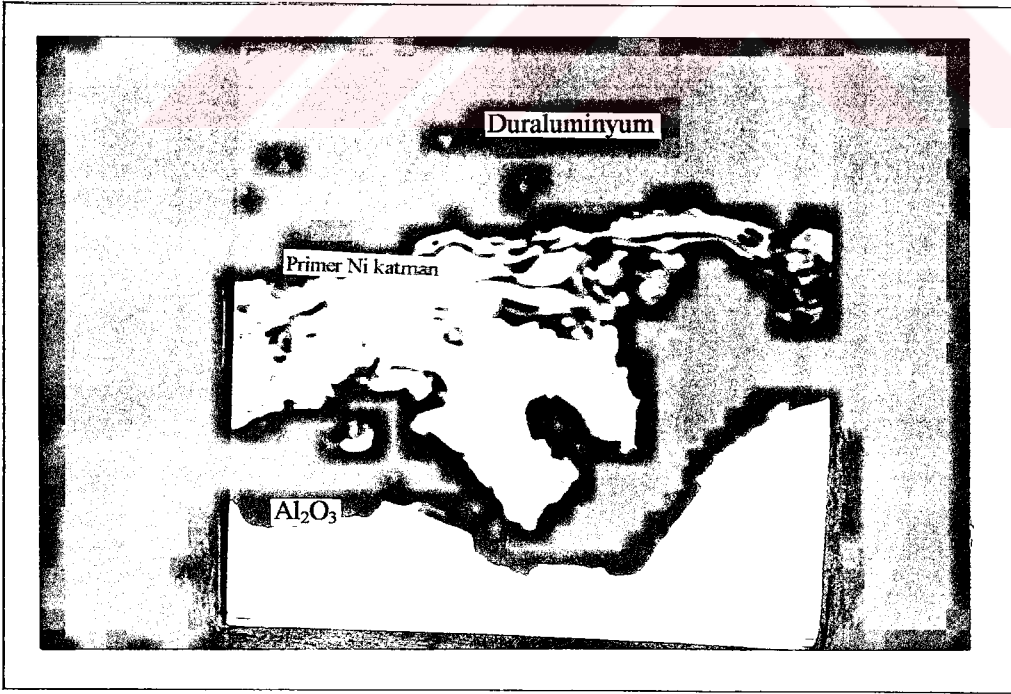
Şekil 4.21. ve Şekil 4.22. 'yi incelediğimizde ayrı ayrı biriken iki tabaka görülmektedir. Duraluminyum ana malzeme (gri renkli) üzerine çöktürülen ilk tabaka değişken kalınlıklar göstermektedir. İlk tabaka üzerine çöktürülen ikinci tabaka (Alumüna) da değişken kalınlıklara sahiptir ve ilk tabakanın kalınlığının azaldığı yerlerde ikinci tabakanın kalınlığı artmaktadır. Bunların yanısıra parlatma işlemi sırasında veya birikme aşamasında oluşma ihtimali bulunan bazı mikro çatlaklar ve boşluklar da görülmektedir (Şekil 4.21. ve Şekil 4.22.). Şekil 4.23. ve Şekil 4.24. , bir önceki açıklanan şekillerin (Şekil 4.21. ve şekil 4.22. 'nin) dört kat büyütülmüş görüntüleridir. İkinci tabakada bir çok boşluklar vardır. Boşluklar içinde görülen küçük küresel ayrımlar, açıkça göstermektedir ki bunlar çöktürme tekniğinden kaynaklanmaktadır.



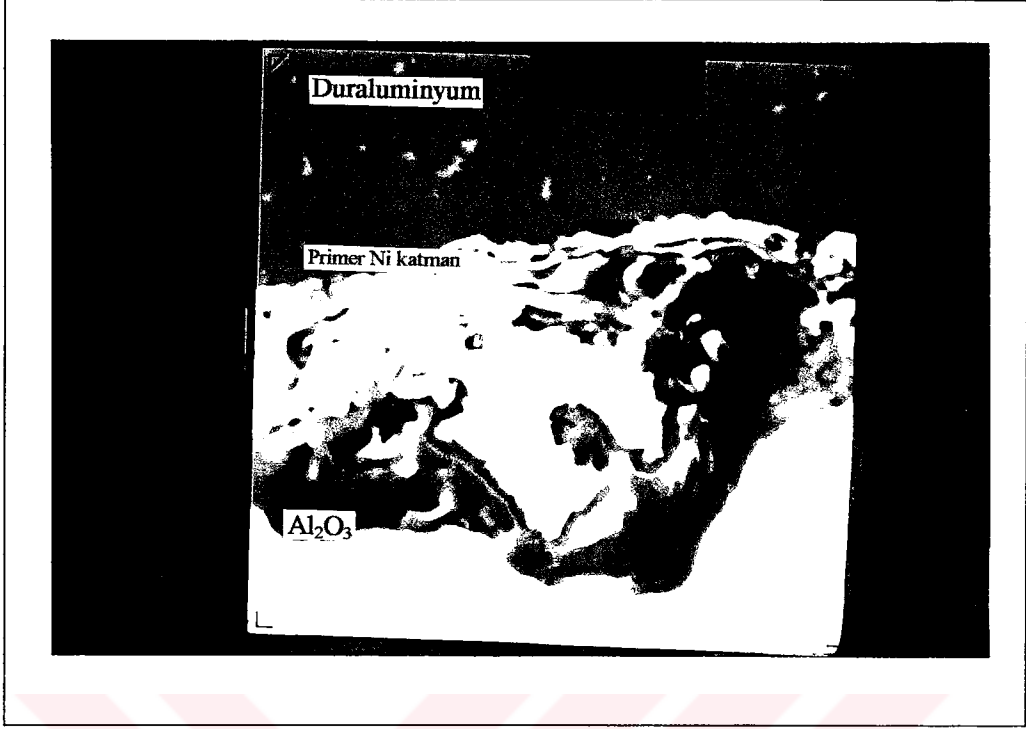
Şekil 4.21. Duraluminyum, İkincil Elektron Görüntüsü (SEI Image), X 600



Şekil 4.22.Duraluminyum, Bileşim Görüntüsü (Compo Image), X 150 .



Şekil 4.23. Duraluminyum, Bileşim Görüntüsü (Compo Image) , X 600.

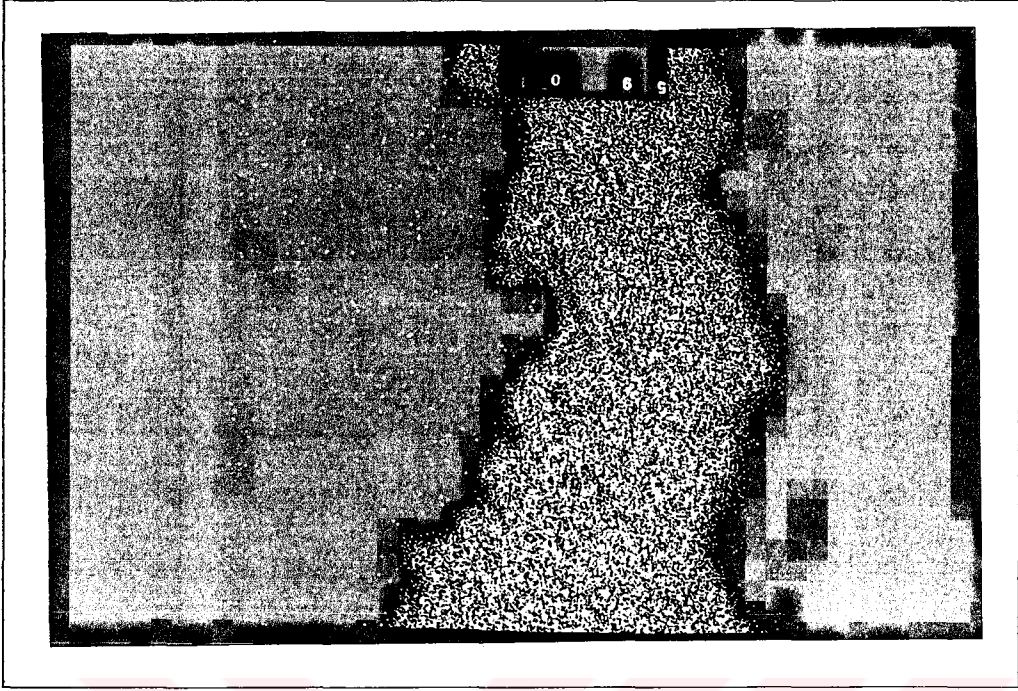


Şekil 4.24. Duraluminyum, İkincil Elektron Görüntüsü (SEI Image) , X 600.

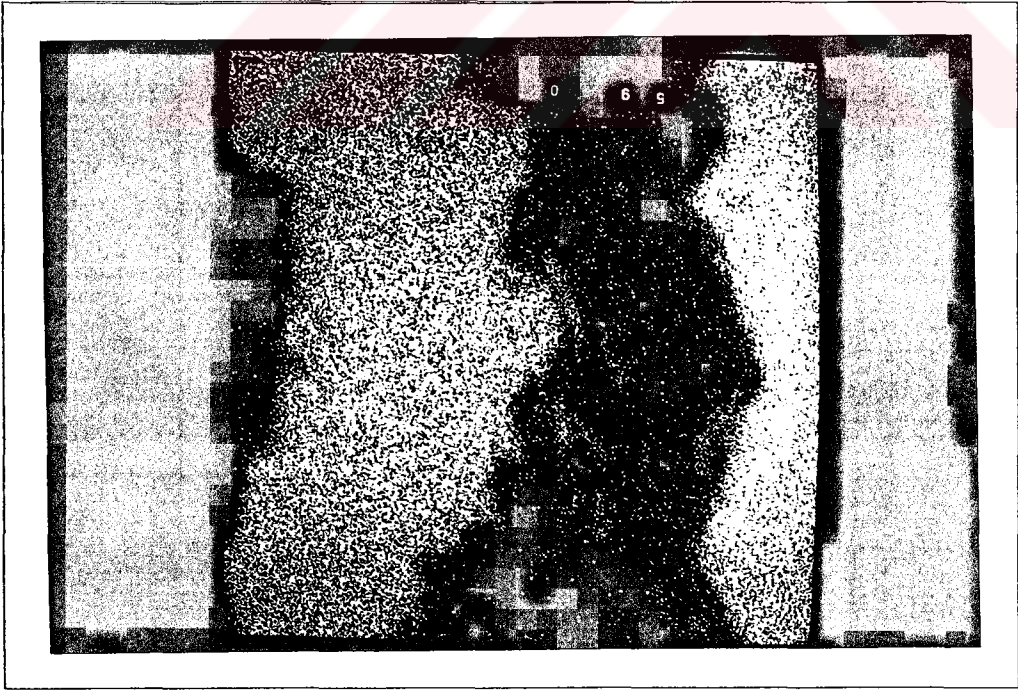
Şekil 4.25. 'e göre; duraluminyum üzerine depolanan tabaka nikeldir. Nikel içinde küçük alumina bölgeleri gözlenmektedir. Bu alumina ve nikel arasında düşük difüzyon anlamına gelmektedir (Şekil 4.25. ve Şekil 4.26.). Ayrıca Şekil 4.26 'da Alumina tabakasındaki birçok kesintilerin varlığı görülmektedir. İdeal durumda alumina tabakasının nikel tabakasını kapatması gerekmektedir.

Şekil 4.27. 'de ise alumina tabakasında ve alumina - nikel arasında küçük bir ara difüzyon bölgesi görülmektedir. Buradaki homojenlik daha önce irdelenen numunelere oranla daha fazladır. Alumina tabakasının , ana malzeme üzerine aynı yolla çöktürüldüğü anlaşılmaktadır.

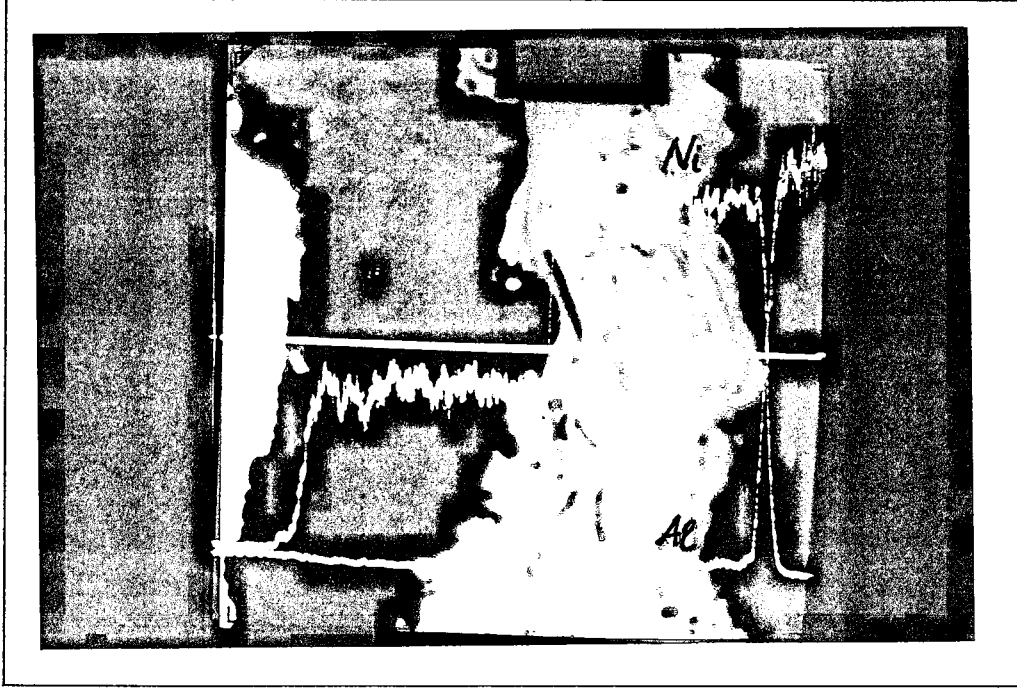
EPMA incelemelerinin son kısmında ise, tüm numuneler için "Pseudo Coloring" olarak adlandırılan bir yöntem ile cihazın bilgisayar sisteminde bulunan özel bir yazılımın gerçekleştirdiği; mikroskoba bağlı bir video kameranın, bilgisayar ekranına aktardığı -farklı fazlar için değişik renkler ile renklendirilmiş-görüntüleri, Şekil 4.28, Şekil 4.29. ve Şekil 4.30. 'da verilmektedir.



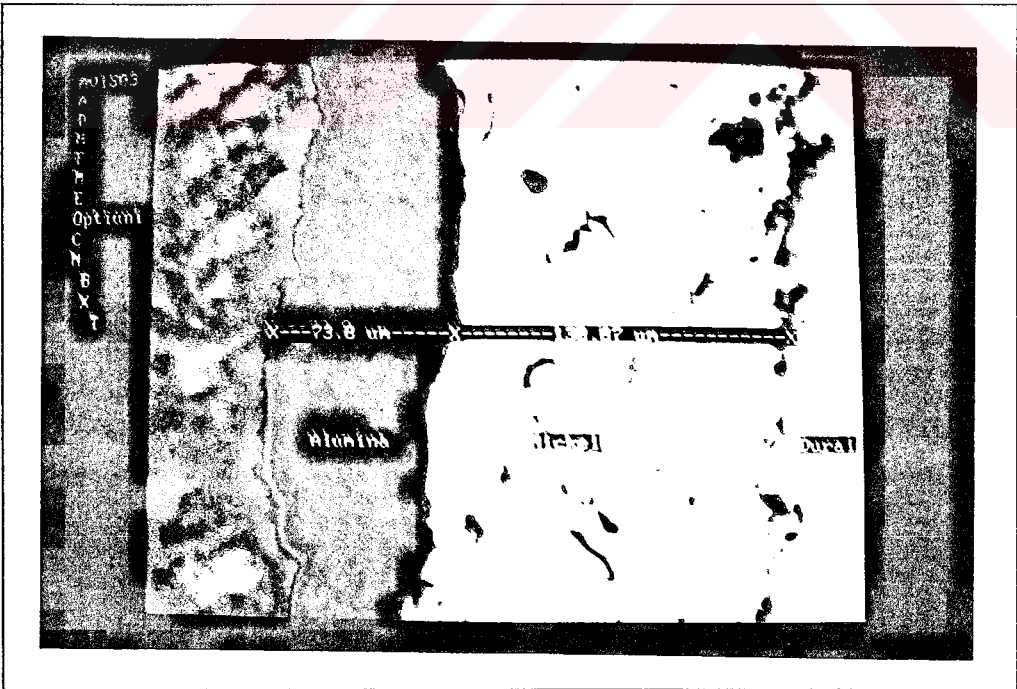
Şekil 4.25. Duraluminyum, Nikel X - Işını Dağılımı Görüntüsü , X 600 .



Şekil 4.26. Duraluminyum, Al X - Işını Dağılımı Görüntüsü , X 600.



Şekil 4.27. Duraluminyum, Alüminyum ve Nikel Bileşim (Compo) ve Konsantrasyon Profili Görüntüsü , X 150 .



Şekil 4.28. Duraluminyum, “Pseudo Color” Görüntüsü , X 600.



Şekil 4.29. Co-Cr Alaşımı, “Pseudo Color” Görüntüleri , X 600.

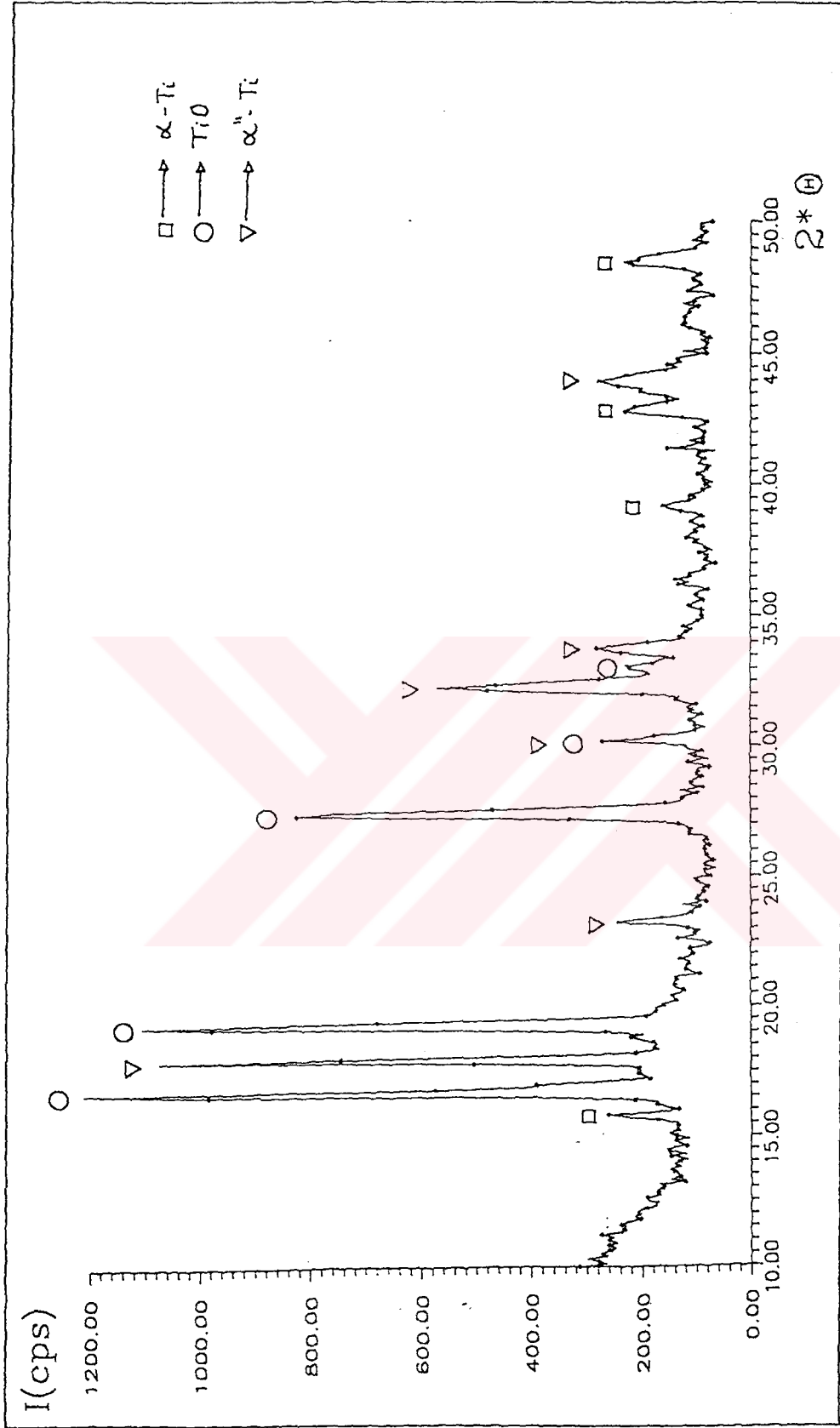


Şekil 4.30. Armco, “Pseudo Color” Görüntüsü , X 600.

4.3. X - Işınları Difraksiyonu İncelemeleri

Şekil 4. 31. , Şekil 4. 33. ve Şekil 4. 35. 'te Molibden X - Işın kaynağı difraktogramları ile Şekil 4. 32. , Şekil 4. 34. ve Şekil 4. 36. 'da ise diğer Kobalt X - Işın kaynağı difraktogramları sunulmaktadır. Her Molibden difraktogramı fihristlenmiş ve fihrist dosyasında sunulan faz içerikleri de bu fihristlere eklenmiştir. Diğer Kobalt Difraktogramları için fihrist dosyasına gerek yoktur çünkü tepe noktaları uygun Mo maksima'sı ile tamamen uyushmaktadır.

Duraluminyum femoral kafanın kaplama tabakalarından faz karakterini tanımlamak için ASTM dosyaları baz alınarak özel bir fihristleme işlemi uygulanmıştır. Şekil 4. 35. 'de gösterildiği gibi , difraktogramlardaki ana tepe noktalarının Ni 'den kaynaklandığı ortaya çıkmıştır.



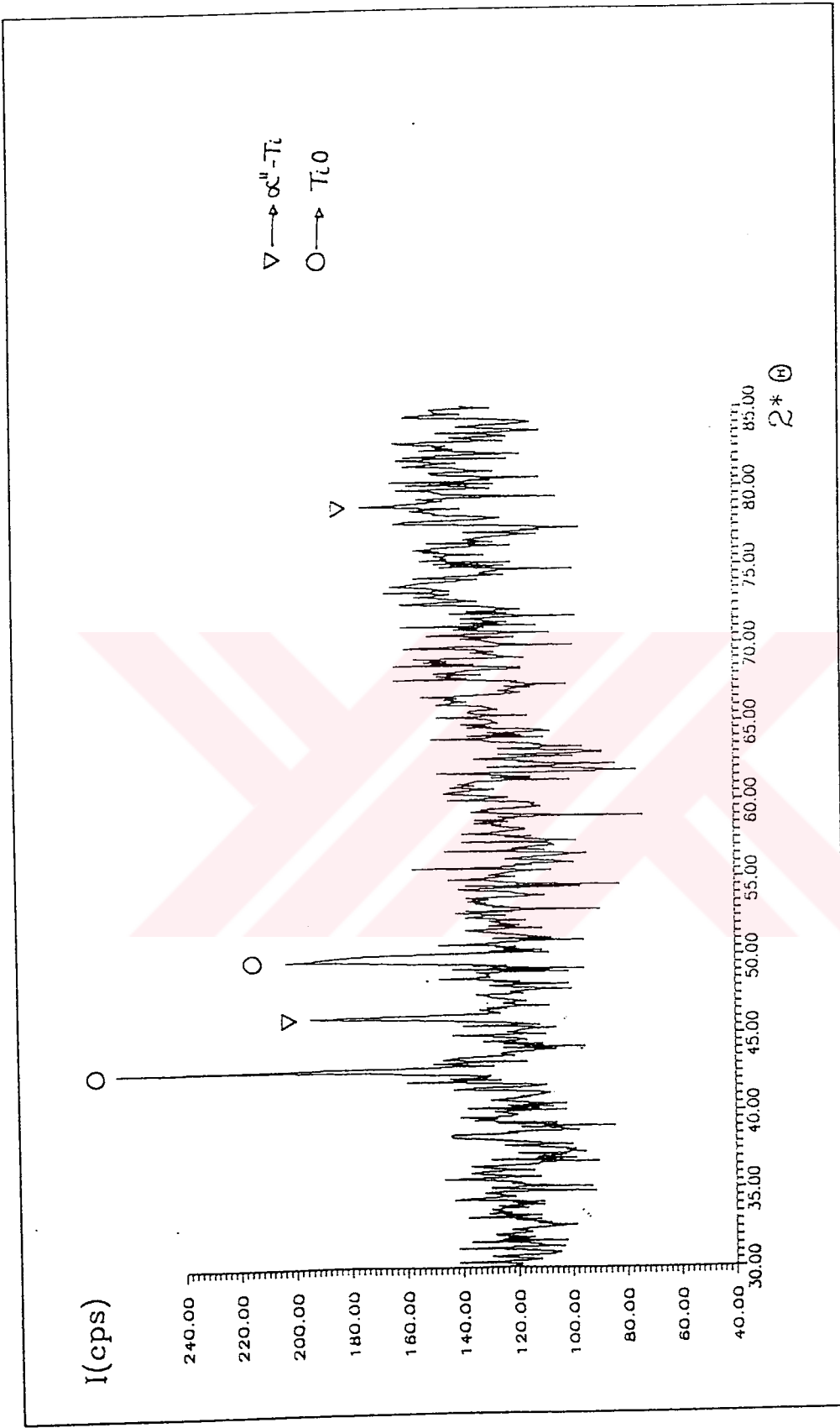
Şekil 4.31. Co-Cr Alaşımı, Mo X - Işını Difraktogramı

Tablo 4.1. Co-Cr Alaşımı , Endeksleme Dosyası - (λ_{Mo})

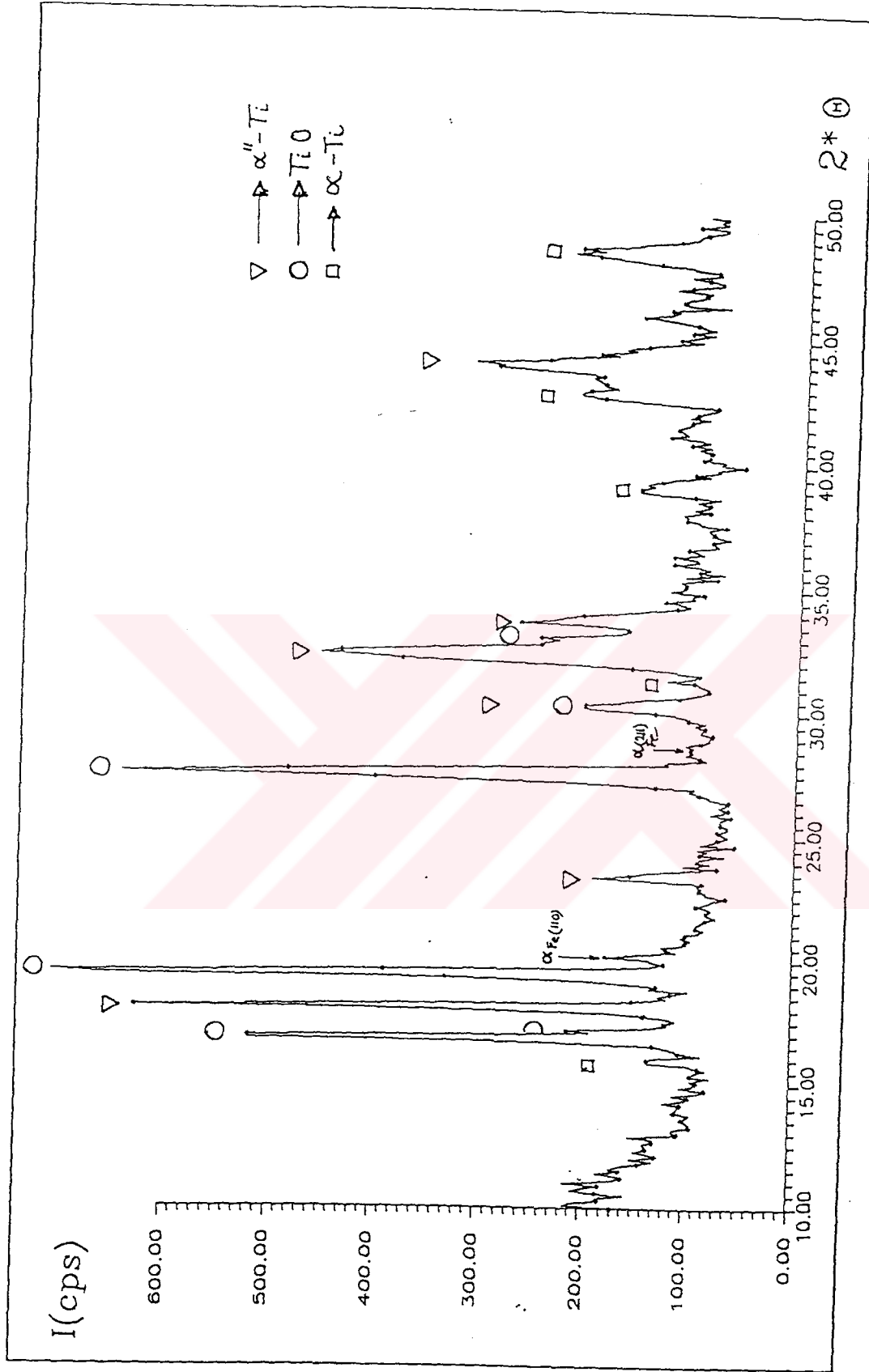
No. crt.	2 θ exp.	d exp.	α'' -Ti (Martensite) d[Å] (hkl) I/I_0	TiO d[Å] (hkl) I/I_0	α_2 -Ti d[Å] (hkl) I/I_0
1.	16.60	2.45	-	2.44 (131) 30	-
2.	17.90	2.285	2.255 (111) I	-	-
3.	19.30	2.121	-	2.10 100	-
4.	23.50	1.748	1.739 (112) mI	1.758 (311) 10	-
5.	27.40	1.501	1.511 (200) m	1.47 (420) 90	-
6.	30.20	1.365	-	1.365 (411;013) 20	1.35 s
7.	32.30	1.278	1.268 (202) I	-	-
8.	33.80	1.223	1.230 (132) I	-	1.220 (201) mI
9.	44.00	0.949	0.949 (421) m	-	0.950 m

Note:

I -intence; m - medium; s - weak.



Şekil 4.32. Co-Cr Alaşımı, Co X - Işını Difraktogramı



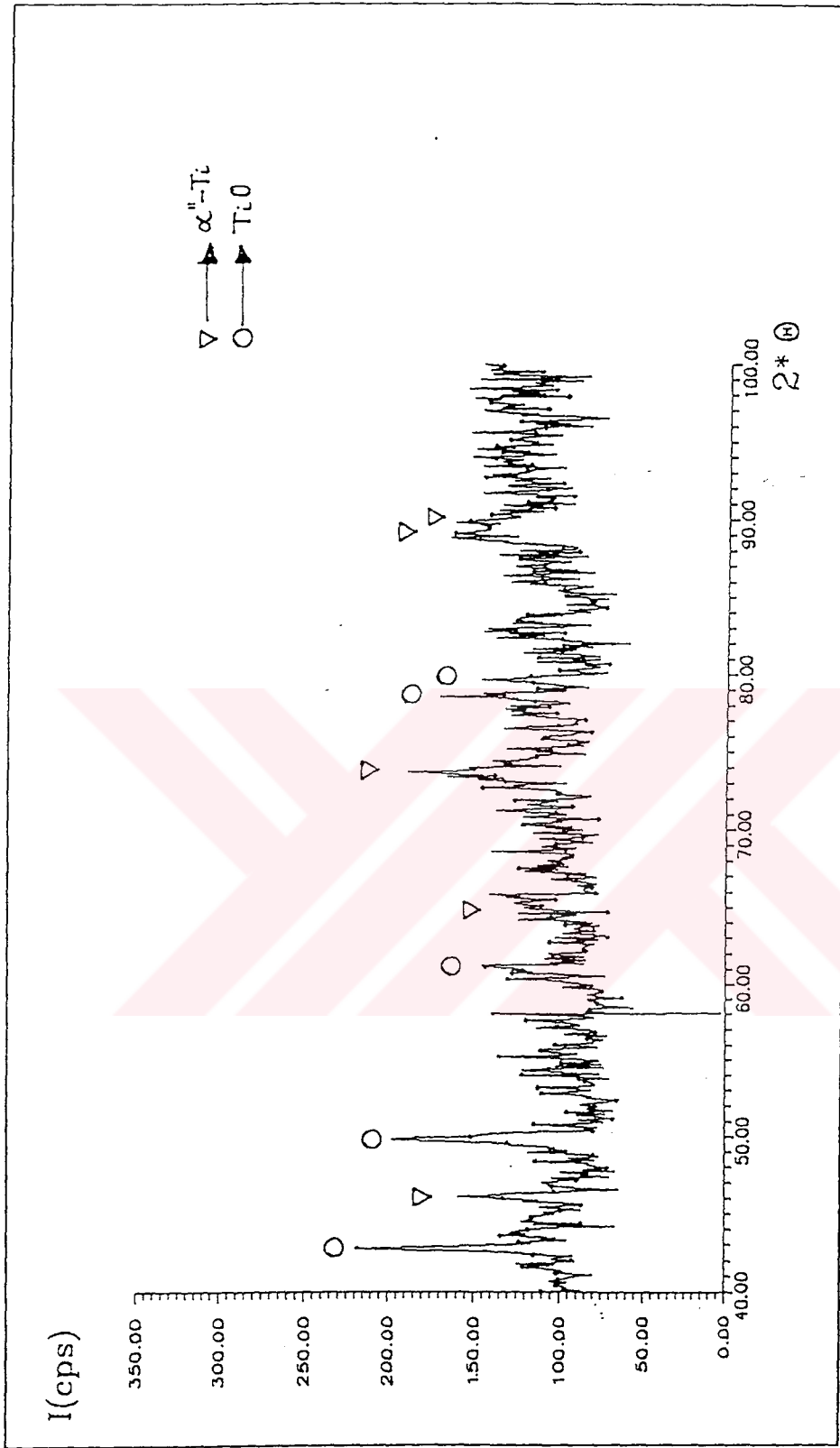
Şekil 4.33. Armco, Mo X - Işını Diffraktogramı

Tablo 4.2. Armco , Endeksleme Dosyası - (λ_{Mo})

No. crt.	2 θ exp.	d exp.	α'' -Ti (Martensite) d[Å] (hkl) I/I ₀	TiO ASTM: 23-1078 d[Å] (hkl) I/I ₀	α -Ti d[Å] (hkl) I/I ₀
1.	16.0	2.55	-	-	2.55 (100) I
2.	16.9	2.41	-	2.44 (131) 30 2.41 (030) 80	-
3.	17.1	2.39	-	2.39 (211) 30	-
4.	18.15	2.255	2.255 (111) I	-	-
5.	19.50	2.099	-	2.099 (220) 90 2.081 (240;002) 100	-
6.	23.50	1.745	1.739 (112) mI	1.758 (311) 10	1.739 (102) mI
7.	27.7	1.485	1.511 (200) m	1.474 (111) 80 1.485 (120) 60	1.475 (110) m
8.	30.30	1.360	-	1.365 (411;013) 20	-
9.	31.30	1.318	-	1.268 (151) 10	1.326 (103) m
10.	32.5	1.270	1.268 (202) I	-	1.275 (200) s
11.	33.65	1.229	1.230 (132) I	1.230 (242;420) 10	1.228 (201) mI
12.	44.10	0.947	0.949 (421) m	-	-
13.	48.5	0.865	0.868 (205) mI	-	0.865 (204) m

Note:

I -intence; m - medium; s - weak.



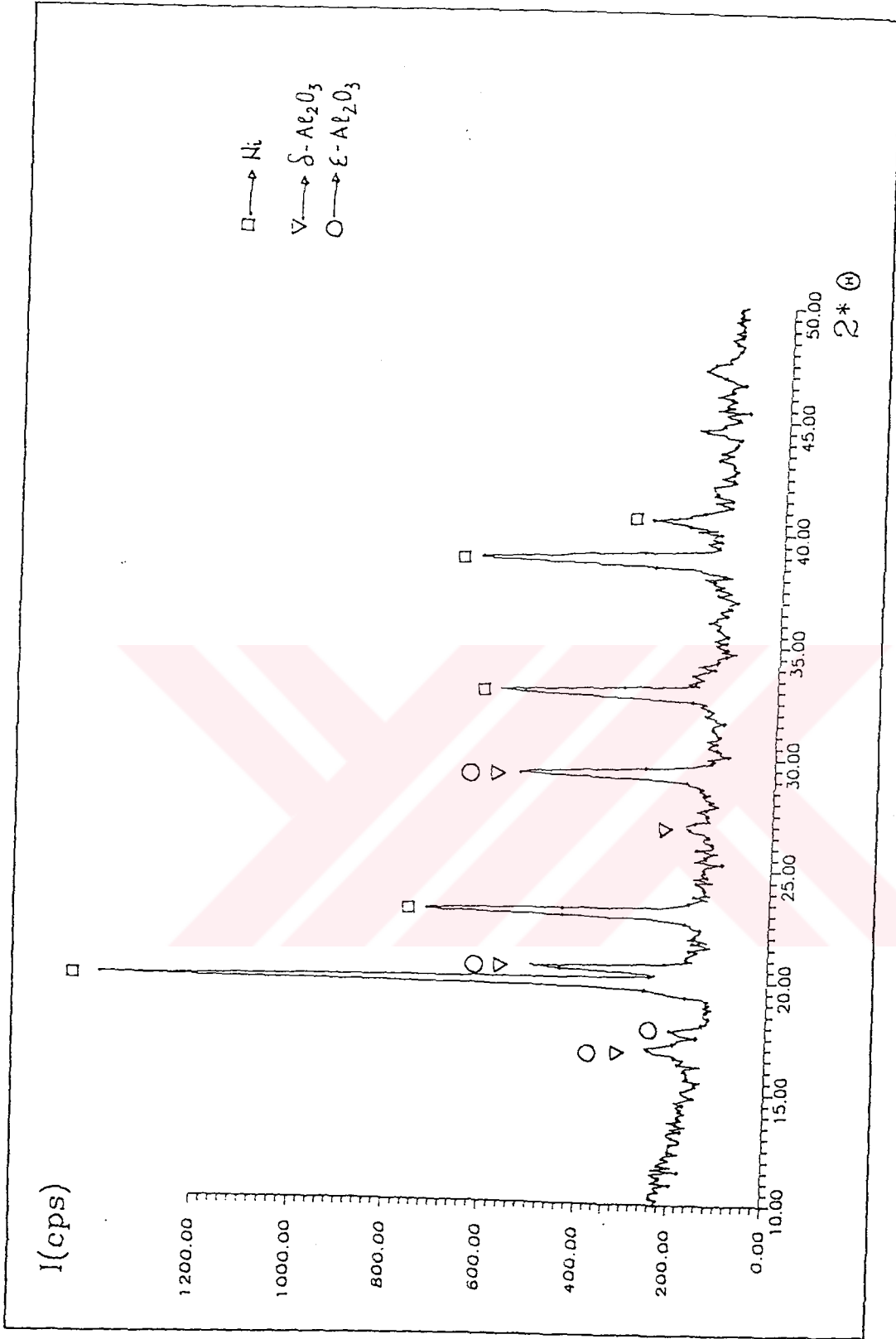
Şekil 4.34. Armco, Co X - Işını Difraktogramı

Tablo 4.3. Armco , Endeksleme Dosyası - (λ_{Co})

No. crt.	2 θ exp.	d exp.	α' -Ti (Martensite) d[Å] (hkl) I/I ₀	TiO d[Å] (hkl) I/I ₀
1.	42.8	2.453	- -	2.44 (131) 30
2.	46.15	2.283	2.25 (111) I	-
3.	49.9	2.129	- -	2.10 (220;240) 100
4.	61.05	1.762	- -	1.758 (311) 10
5.	65.65	1.652	- -	1.66 (202) 30
6.	67.5	1.64	- -	1.62 (251) 30
7.	72.7	1.51	1.511 (200) m	-
8.	73.6	1.497	- -	1.51 (042;260) 30
9.	73.8	1.49	- -	1.485 (120) 60
10.	89.2	1.274	1.268 (202) I	1.268 (151) 10
11.	89.8	1.225	1.230 (132) I	-
12.	97.6	1.189	- -	1.19 (422) 10
13.	100	1.168	1.167	-

Note:

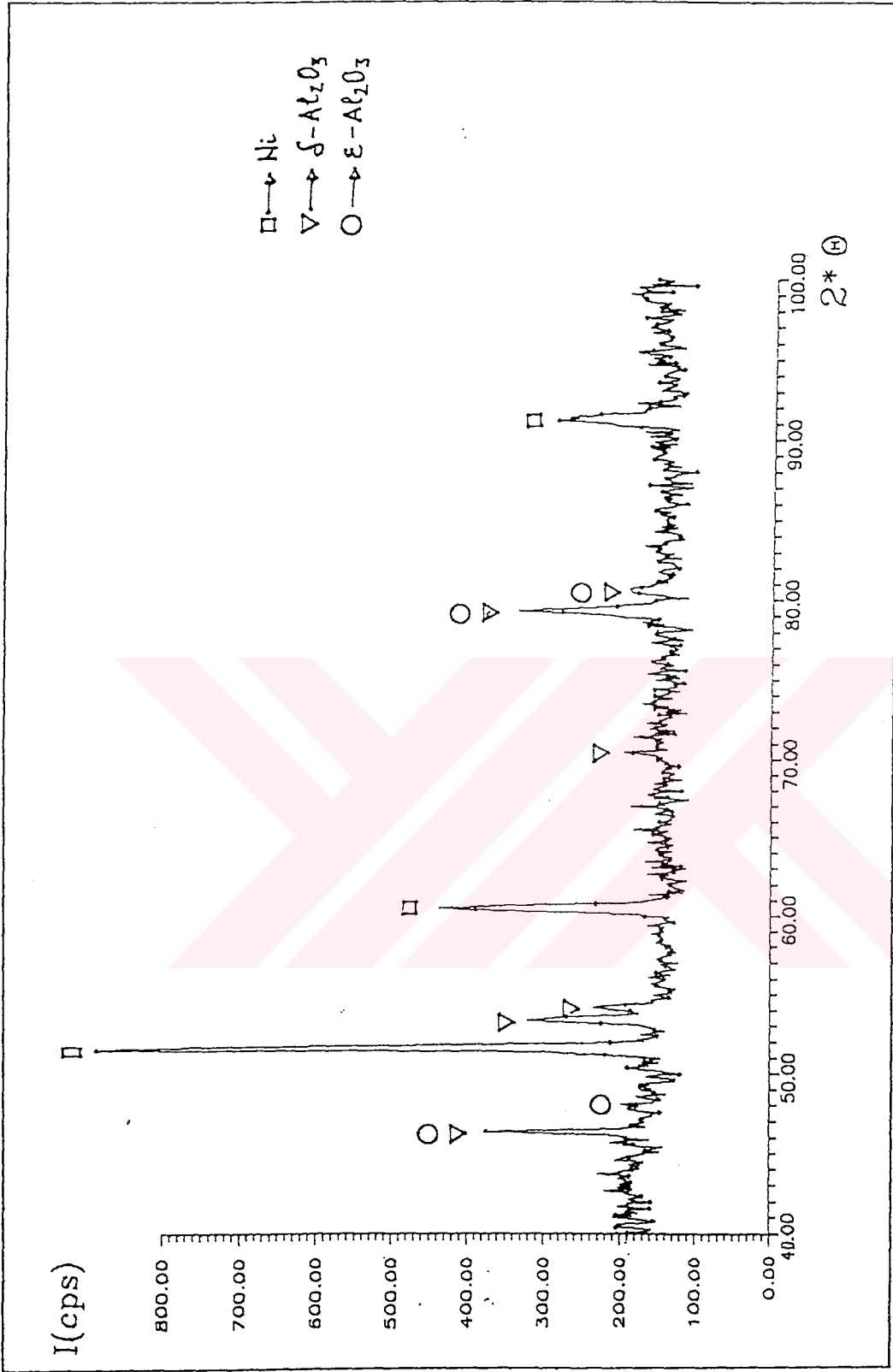
I -intence; m - medium.



Şekil 4.35. Duraluminyum, Mo X - Işını Diffraktogramı

Tablo 4.4. Duraluminyum , Endeksleme Dosyası - (λ_{Mo})

No. crt.	2θ exp.(°)	d calc. [Å]	Ni		δ -Al ₂ O ₃		ϵ -Al ₂ O ₃	
			d[Å]	(hkl) I/I ₀	d[Å]	(hkl) I/I ₀	d[Å]	(hkl) I/I ₀
1.	16.7	2.44		-	2.43	60	2.45	(122) 60
2.	17.0	2.32		-		-	2.34	(025) 25
							2.318	(123) 30
3.	19.9	2.06	2.04	(111) 100	2.08	(113) 100		-
4.	20.6	1.99		-	1.99	80	1.98	(034) 100
5.	20.7	1.96		-	1.95	30		-
6.	23.05	1.78	1.77	(200) 50		-		-
7.	27.0	1.52		-	1.54	40		-
8.	29.25	1.400		-	1.40	60	1.39	(144) 65
					1.39	100		-
9.	32.90	1.255	1.250	(220) 40		-		-
10.	38.75	1.072	1.067	(311) 60		-		-
11.	40.6	1.025	1.022	(222) 10		-		-



Şekil 4.36. Duraluminyum, Co X - Işını Difraktogramı

Tablo 4.5. Duraluminyum , Endeksleme Dosyası - (λ_{Co})

No. crt.	2θ exp.(°)	d mas. [Å]	d[Å]	Ni (hkl)	I/I_0	$\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ d[Å] (hkl)	I/I_0	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ d[Å] (hkl)	I/I_0
1.	46.35	2.278		-		2.28 (030)	60	2.28	40
2.	51.7	2.046	2.038	(111)	100	-		-	
3.	53.4	1.988		-		1.98 (0.34)	100	1.99	80
4.	554.2	1.956		-		1.99	80	1.95	30
5.	60.5	1.776	1.766	(200)	50	-		-	
6.	67.0	1.622		-		1.621 (226)	10	-	
7.	70.45	1.55		-		-		1.54	40
8.	79.30	1.403		-		-		1.40	60
9.	80.6	1.384		-		1.39 (144)	65	1.39	100
10.	91.2	1.253	1.250	(220)	40	-		-	

Yukarıda verilen difraktogramları ve endeksleme dosyalarını irdelenecek olursak: Titanyum kaplı femoral örneklerin her iki durumunda da katmanlar dikkate değer difraksiyon çizgileri vermemektedir. Sadece Armco numunesi iz seviyesinde α -Fe'in (110) ve (211) tepe noktalarını vermektedir. Titanyum tabakaları için, aşağıdaki allotropik fazlar hesaba katılmıştır:

$$\begin{aligned} \alpha\text{-Ti(hcp)} & (a=2.95 \text{ \AA}, c=4.686 \text{ \AA}), \\ \alpha_2\text{-Ti(hcp)} & (a=5.77 \text{ \AA}, c=4.60 \text{ \AA}), \\ \alpha''\text{-Ti(orthorhombic)} & (a=2.3.022 \text{ \AA}, b=4.964 \text{ \AA}, c=4.665 \text{ \AA}), \\ \beta\text{-Ti(cvc)} & (a=3.283 \text{ \AA}), \omega\text{-Ti(hcp)} & (a=4.604 \text{ \AA}, c=2.823 \text{ \AA}). \end{aligned}$$

Sonuç olarak, Şekil. 4.33'de verilen (Mo ışıması) ve Şekil. 4.34.'deki (Co ışıması) Armco üzerinden alınmış difraktogramlardan ve bunların fihrist dosyalarından α'' -Ti (orthorhombic)'in baskın ve faz α -Ti (hcp)'nin ikincil faz olduğu anlaşılmıştır.

Aynı zamanda, TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} oksitlerin miktarları da incelenmiştir:

Bunun için şu ASTM dosyaları (ve Pekin Üniversitesi'nin (Çin) henüz yayınlanmamış bir raporu) kullanıldı: 18-1401, 11-193, 35-88, 9-240, 27-905, 29-1360, 12-754, 33-1381, 23-1078. TiO , Ti tabakası içinde çoğunluğu oluşturan oksit fazıdır. İz seviyesindeki tabaka içinde, TiO_2 'in miktarını ve diğer oksitlerin olduğu tahmin edilebilmektedir.

Armco Ti için yapılan yukarıdaki gözlemler, difraktogramları benzer olduğundan dolayı Co-Cr alaşımı femur örneği içinde geçerlidir.

Al_2O_3 ile kaplı numunenin X - ışını incelemesi sonuçları irdelendiğinde, Al_2O_3 fazları ele alındığı durumda aşağıdaki ASTM verileri hesaba katılmıştır:

$$\begin{aligned} \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 & (08-78) ; \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 (23-1009) ; \eta\text{-Al}_2\text{O}_3 (4-0875) ; \\ \epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3 & (21-10) ; i\text{-Al}_2\text{O}_3 (12-539) ; \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 (10-414) ; \\ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 & (10-173) ; \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 (4-0877) ; \chi\text{-Al}_2\text{O}_3 (4-0880) ; \\ \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 & (17-306) ; \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 (16-394). \end{aligned}$$

Al_2O_3 tabakasında $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, baskın faz olarak ve $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'de düşük faz olarak belirlendi. İz (Trace) fazlarında aynı durum $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ olarak gözlendi. Eğer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ haberci (precursor) faz olduğunda bu faz püskürtme işlemi sırasında faz dönüşümlerini bozmaktadır.

Co X - ışını ile alınan difraktogram (Şekil. 4. 36. 'da gösterilmiştir) kaplama tabakalarındaki Ni, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ varlığını teyid etmektedir.

X ışını demetine tutulan numunenin yüzeyi kusursuz bir düzlem olmadığından ve aynı zamanda belli bir pürüzlük derecesi bulunduğundan dolayı Co X - ışını radyasyonu önemli derecede dağılıma uğradı. Bu durum difraktogramdaki bazı osilasyonlarda (salınımlarda) yüksek bir arkaplan radyasyonu olarak ortaya çıkmaktadır. Cerrahi nakil için, bu fazların insan vücudu ile uyum gösterip gösteremeyeceği üzerinde çalışılması gerekmektedir. Çünkü bunların farklı hastalar üzerinde değişik etkilere neden olabilmektedir.

Yüzey düzgünlüğü dikkate alındığında Ti kaplı numuneler ile Al-oksit kaplı duraluminyum da aynı sorunlarla karşılaşmaktadır. İnsan vücudundaki biyolojik uyum gözönüne alındığında Ti_xO_y ($x \sim 1, y \sim 1$) oksitlerinin de aynı problemlere yolaçtığını söyleyebiliriz.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada hassas döküm yolu ile üretilen üç adet femoral nakil malzemesinin ısıp püskürtme yöntemleri ile kaplanması sonucunda özellikle mikroyapıda meydana gelen değişimler, kaplama tabakaları ve arayüzeyler, çeşitli elementel ve miktarsal analiz teknikleri ile incelenmiştir. Biyomedikal malzemeler insan vücudunda yerleştirildikleri bölge itibarı ile çok çeşitli semptomlar ve değişik komplikasyonlara meydan verebildikleri için, çalışmanın başlangıç noktasında cerrahi nakil malzeme geliştirme amacıyla birçok parametre göz önünde bulundurulmuştur.

Yapılan ön incelemeler sonucunda hem biyo uyumlu hem de üretim ekonomikliğı ve fizibilitesini içeren malzemeler tespit edilmiş, bu malzemelerin biyolojik olarak tepkilerinin insan vücudunda problem çıkarmayacak nitelikte olduğı spesifik ön yaklaşımı ile, bu malzemeler ile ilgili kaplama malzemeleri, nakil malzemelere ısıp püskürtme yöntemlerinden; tel alev püskürtme (wire flame injection) ve plazma sprej kaplama (plasma spray coating) ile tatbik edilmiştir. İlk çıkış noktasında bir adet gerçek anlamda biyo nakil malzeme olarak tüm dünyada uygulama bulan Vitalyum esaslı kobalt - krom alaşımı; saflık ve kullanılan diğere eşdeğere nakil malzemelere benzer niteliklik bakımından Armco (saf demir); ve üretim yaygınlığı tüm dünyaca kabul edilen Duraluminyum (ASTM 2024) tercih edilmiştir. Kaplama malzemesi olarak ilk iki ana malzeme için, şu anda biyoyuymulluk açısından oldukça yaygın olarak nakil uygulamalarında tercih edilen universal titanyumdan (Ti-6Al-4V) biyoyuymulluk özellikleri daha üstün olan ticari saf titanyum (CP Ti) ve duraluminyum için de biyomedikal uygulamaları yaygın olan alumina (Al₂O₃) kullanılmıştır.

Çalışmanın başlangıç noktası olan nakil numunelerin üretiminde harci alem hassas döküm teknolojisi kullanılmış, özellikle biyomalzeme üretiminde gözetilen gerekli hassas döküm parametrelerine uyulmuştur. Nakil malzemeleri spesifik olarak

tasarlanması gerektiğinden yani kişiye özel tasarım gerektirdiğinden piyasada mevcut, üretilmiş nakil modelleri ile çalışılmış, büzülme ve yolluk hesaplamaları ve atmosfer kontrolü için çeşitli denemeler neticesinde üçüncü bölümde detaylı olarak verilen hesaplama yöntemleri ile numunelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra biyo malzemeler için yaygınlıkla tercih edilen ve özellikle universal titanyum nakillerin kemik yapısı ile özdeş olan Hidroksiapatit (HA) ile kaplanmasında uygulanan ısıl püskürtme yöntemleri ile ana malzemeler kaplanmıştır. Kaplama yöntemlerinin belirlenmesinde kolaylıkla bulunabilirlik ve uygulama pratikliği gibi kriterler de gözetilmiştir. Yurdumuzda mevcut ısıl püskürtme teknolojisinin kısıtları nedeniyle çalışmanın başında hedeflenen parametrelerden sapmalar olmuştur. Bunun sonucunda dördüncü bölümde ayrıntılı olarak verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Protez nakil numunelerin optik mikroskop, X - Işını mikro analizi ve X - Işınları difraksiyonu yöntemleri ile yapılan incelemelerden, aşağıdaki hususlar açığa çıkarmıştır:

Kobalt - Krom alaşımı ve Armco ticari ismi ile anılan saf demir nakil numunelerin ticari saf olarak adlandırılan CP Titanyum ile alevle tel püskürtme yöntemi ile kaplanması atmosfer kontrollü olmadığı için kaplamanın okside olmasına meydan vermiştir. Ayrıca manuel olarak kaplama teknolojisinin tatbik edilmesi, kaplama kalınlıklarının homojen olarak ana malzeme üzerinde yer almasını engellemiştir. Bu teknolojinin otomatik kontrollü ve vakum altında tatbik edilmesi gerekmektedir. Her ne kadar kaplama sonrasında oluşan oksitler biyoyumluluk açısından literatürde zararlı bulunmasa da çalışmanın sonucu itibarı ile bu oksitlerin istenmediği söylenebilir. Ayrıca biyo malzemelerin oldukça kritik olarak kabul edilen insan metabolizmasına yerleştirildiği düşünülürse, oluşan oksitlerin (özellikle TiO) klinik deneyler ile biyoyumluluk açısından incelenmesi gerektiği söylenebilir.

Duraluminyum nakil numunenin primer nikel toz ve alumina ile plazma sprey kaplama teknolojisi uygulanarak kaplanması sırasında nikel kaplama katmanının alumina katmanına oranla daha iyi özellikler sergilediği, nikel primer katmanı

üzerine gelen alumina katmanın ise oldukça düzensiz ve ince olduğu görülmüştür. Toplam kaplama kalınlığının 100 mikrondan az olması istendiğinde aluminanın nakil malzemeye tutunmasını sağlayan nikel ön katmanının 50 mikrondan düşük tutulması gereklidir. Ayrıca bu uygulama sonucunda toz yapışma miktarları ve birim zamanda yapışan toz oranlarının oldukça farklı olduğu gözlenmiştir.

Çalışmanın sonucunda üç numune de biyo medikal malzeme olarak adlandırılabilir. Ancak esas uygulama öncesinde hepsinin biyouyumluluk (biyokompatibilite) ve diğer biyolojik deneylere tabi tutulması ve en az altı ay süre ile deney hayvanlarına nakledilerek ve bu süre sonunda incelenerek, gerçek klinik uygulamalar için kabul edilebilirliğinin belirlenmesi şarttır. Bunun ek bir nedeni de kullanılan malzemeler içinde biyomedikal testleri ve biyouyumlulukları genel biyo malzemeler kadar iyi olmayan elementlerin varlığıdır. Özellikle kaplama altında kalan elementel bileşimlerin süreye bağlı olarak özellikle bünne sıvılarının neden olduğu korozif ortamlarda vücut sıvısına karışıp karışmadığının tespit edilmesi gereklidir. Aslında tam anlamı ile çalışmanın sonuçlarının irdelenebilmesi için klinik deneylerin bir yıla yakın süre ile, birçok değişik vücut sıvısında (deney faresi, köpek, tavşan vb.) geliştirilme amacı ile çalışılmış numunelere uygulanması tam anlamı ile ideal bir yaklaşımdır.

Özetle bu çalışmada ısı spray yöntemleri ile kaplanan protez nakiller metalurjik deney sonuçları ve teorik biyolojik veriler ışığında biyomalzeme hüvviyetindedir. Ancak bu aşamada tam anlamı ile insan vücudunda kullanılmaya elverişli olmayıp klinik testler yapıldıktan sonra insan vücudunda kullanılabilirliğine hükmetmek doğru ve bilimsel bir yaklaşımdır.

KAYNAKLAR

- [1] CRIMMINS, S. D., " Selection and Utilization of Surgical Implant Materials", Journal of Metals, Jan. 1969.
- [2] DUMITRESCU, C., BUNEA, D., POPESCU A., "Correlation Between Metallographical Structure and Biocompatibility of the Implant Materials used in Orthopedic Surgery", EUROMET, Germania, "Progress in Metallography", nr. 27, 259, 1977.
- [3] DENISCHI, A., DINULESCU, I., "Orthopedie Traumatologie" , 1979.
- [4] KATZ, N., " Biocompatibility of Clinical Implant Materials", Addison Wesley, 10-41, 1977.
- [5] YOUNG, F. A., " Biomaterials", Prosthetic and Restrative Materials for Bone, 80-103, 1979.
- [6] RAVAGLIOLI, A., KRAJEWSKI, A., "Bioceramics / Materials; Properties; Applications", Chapman Hall, 111-115, 1982.
- [7] An ME Staff Report, "How Mes Aid MDs", Mechanical Engineering, June 1982, 36-41.
- [8] WEBSTER, P. D., "Fundamentals of Foundry Technology", Portcullis Press, 1980.
- [9] TEODORESCU S. "Turnera cu modele ușor fuzibile", PUB., Ro.
- [10] AVCI, E., ÜÇİŞİK, H., ZEYTİN, S., DEMİRCİ, M., "Plazma Sprey Yöntemi ile Metallerin Seramik Kaplaması", Proceedings of IV th International Ceramic Technical & Exhibition Congress, 1990.
- [11] DEMİRCİ, M. "Termal Püskürtme Kaplamalarının Mekanik Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, 1994.
- [12] MATEJKA, D., BENKO, B., "Plasma Spraying of Metallic and Ceramic Materials", John Willey & Sons, Czechoslovakia ISBN 047- 1918768, 246, 1989.
- [13] WILLIAM, J., MILLER, A.R., " TBC's for better engine efficiency", Advanced Materials & Processes, 41, 29-33, 1989.

- [14] LUGSCHEIDER, E., JOKIEL, P., " Plasmaspritzen- Verfahren, Anwedungen, Entwicklungen ", Metall, Heft 3, 230-35, 1993.
- [15] ESSCHNAUER, H., LUGSCHEIDER, E., " Fortschritte beim thermischen Spritzen ", Metall, Heft 3, 218-224, 1985.
- [16] JANES, S., " Flame and Plasma Spraying ", Handbook of Ceramics, Schmid Verlag, 1987.
- [17] THORPE, L.M., " Thermal Spray Industry ", Advenced Materials & Processes, 50-60, October 1993.
- [18] Metco Teccnical Bulletin, 1990.
- [19] DIN 32530, " Thermisches Spritzen ", 1975.
- [20] DIN 32529, " Pulver zum Thermischen Spritzen ", 1983.
- [21] KNOTEK, O., ELSING, R., STROMPEN, N., " Eigenschaften von Oxid- und Oxid-Metall-Plasmaspritzschichten ", Metall, Heft 3, 201-4, 1987.
- [22] ALBREKTSSON, T., " The Response of Bone to Titanium Implants " CRC Crit. Rev. Biocompat. , 1,53-84, 1985.
- [23] WILLIAMS, D.F., " Titanium and Titanium Alloys ", Biocompatibility of Clinical Implant Materials, CRC Series in Biocompatibility, Boca Raton, CRC, Oxford, 360-365, 1990.
- [24] BRANEMARK, P.I., ALBREKTSSON, T., " Endoistéal Dental Implants in Treatment of the Edentulous Jaw ", W.B. Saunders Co., 210-24, 1986.
- [25] BARDOS, D. I., " Titanium and Titanium Alloys ", in concise Encyclopedia of Medical and Dental Materials, D. F. Williams, ed., Pergamon, Oxford, 360-365, 1990.
- [26] KATZ, J. L., HARPER, R. A., " Calcium Phosphates and Apetites " in concise Encyclopedia of Medical and Dental Materials, D. F. Williams, ed., Pergamon,Oxford, 87-95, 1990.
- [27] WEAST, R.C., " Handbook of Physics and Chemistry, 66th ed., CRC Press, Boca Raton, D185, 1985.

- [28] HUNT, M., " Ti, Right Staff for Land, Air and Sea ", ME, Oct.,45,1988.
- [29] GITZEN, W.H., " Alumina as a Ceramic Material ", Spec. Publ., No:4, Amer. Cer. Soc., 1970.
- [30] BATES, J.F., KNAPTON, A.G., Inter. Metals. Rev.,Vol. 22, p. 39, 1977.
- [31] BOUTIN, P., BLANQUAERT, D., " New Materials Used In Total Hip Replacement ", Cah. Enseignement, SOFCOT, 10, 27, 1979.
- [32] VATAMANIUC, S., PUB., Ro.
- [33] ZITTER, H., OBERNDORFER, M., " Ursachen von Schadensfällen metalischer Implantate, in Implantate brüche, Deutscher Verband für Material Prüfung, Berlin, 119, 1980.
- [34] YORUCU, H., ÖZKAN, O.T., ÖZEN, S., MISIRLI, Z., ONURLU, S., " Malzeme Biliminde Tarama Elektron Mikroskobu Uygulamasına Giriş ", TÜBİTAK, Gebze Ar. Mrk., Eylül 1986.
- [35] NIELSEN HOJLUND, P. E., Surface Sci., Vol. 35, 194, 1973.
- [36] HOFMANN, S., " Practical Surface Analysis ", Surface and Interface Analysis,Vol. 9, 3-20, 1986.
- [37] JEOL, JSM - 35, " Instructions Manual "
- [38] MAIC, Major Analytical Instrumentation Center, Univ. of Florida.
- [39] CULLITY, B. D., " Elements of X - Ray Diffraction ", Addison Wesley, 1978.

ÖZGEÇMİŞ

15 Ekim 1971 Akşehir doğumludur. Orta öğrenimini Ankara Bahçelievler Deneme Lisesi'nde, Lise öğrenimini Ankara Yenimahalle Endüstri Meslek Lisesi, Elektronik Bölümü'nde tamamlamıştır. 1989 yılında Ortadoğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'ne girmiştir. 1994 yılında Metalurji Mühendisi olarak mezun olmuştur. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Anabilim Dalı Malzeme Programı'nda yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. Avrupa Kaynak Federasyonu, Avrupa Kaynak Mühendisi sertifikası olan Tezer BATTAL halen çalışmalarını İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Malzeme Anabilim Dalında sürdürmektedir.

TEZER BATTAL