

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Nİ-Tİ ALAŞIMI BİR İMPLANT ÜRETİMİ VE İN VİVO
KOŞULLARINDA BİYOUYUMLULUĞUNUN İNCELENMESİ**

Gül TOSUN

Tez Yöneticisi

Yrd. Doç. Dr.Latif ÖZLER

Prof. Dr. Emine ÜNSALDI

DOKTORA TEZİ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Nİ-Tİ ALAŞIMI BİR İMPLANT ÜRETİMİ VE İN VİVO
KOŞULLARINDA BİYUYUMLULUĞUNUN İNCELENMESİ**

Gül TOSUN

DOKTORA TEZİ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Nİ-Tİ ALAŞIMI BİR İMPLANT ÜRETİMİ VE İN VİVO
KOŞULLARINDA BİYOYUMLULUĞUNUN İNCELENMESİ**

Gül TOSUN

Doktora Tezi
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu Tez, 27/12/2007 tarihinde, aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği ile başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Danışman	: Yrd. Doç.Dr. Latif Özler	
Üye	: Prof. Dr. Nuri ORHAN	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Haşim PIHTILI	
Üye	: Doç. Dr. Mehmet GAVGALI	
Üye	: Doç. Dr. Ali Said DURMUŞ	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2007 tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Hazırlamış olduğum bu doktora tezinde;

Bu konuda araştırma yapmam için bana imkan tanıyan ve yönlendiren danışmanım Yrd. Doç. Dr. Latif ÖZLER Bey'e,

Çalışmalarımı bilgi ve tecrübeleriyle yönlendiren Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Nuri ORHAN Bey'e,

Patolojik incelemeler için numunelerin hayvanlara yerleştirilmesi ve çıkarılması işlemini gerçekleştiren Fırat Üniversitesi Veteriner Fakültesi Öğretim üyelerinden ve ikinci danışmanım Prof. Dr. Emine ÜNSALDI Hanımefendi'ye ve Doç. Dr. Ali Said DURMUŞ Bey'e,

Deney numunelerinin patolojik incelemelerini yapan Elazığ Harput Araştırma ve Uygulama Hastanesi Patoloji Uzmanı Dr. Özgen SOLMAZ Hanımefendi'ye ve Fırat Üniversitesi Veteriner Fakültesi Öğretim üyesi Doç. Dr. Yesari ERÖKSÜZ Bey'e

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli eşim Yrd. Doç. Dr. Nihat TOSUN'a ve değerli zamanını çaldığım kızım Tuğçe Asena'ya

Doktora tezime maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Birimine,

Deney düzeneğinin hazırlanmasında yardımcı olan F.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümünde doktora yapan Mehmet KAYA Bey'e

Teşekkür ederim.

Gül TOSUN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No:
ŞEKİLLER LİSTESİ	III
TABLOLAR LİSTESİ	VIII
SEMBOLLER LİSTESİ	IX
ÖZET	X
ABSTRACT	XI
1.GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	7
3. Nİ-Tİ ALAŞIMLARININ GENEL ÖZELLİKLERİ	28
3.1. Şekil Hafızalı Ni-Ti Alaşımları	28
3.2. Ni-Ti Sisteminin Faz Diyagramı	30
3.3. Ni-Ti Alaşımların Kristal Yapısı	32
3.4. Ni-Ti Şekil Hafızalı Alaşımın Mekanik Özellikleri	34
3.5. Ni-Ti Alaşımının Üretimi	35
3.5.1. NiTi'nin SHS yöntemi ile üretimi	36
4. BİYOMALZEMELER	40
4.1. Titanyum ve Titanyum alaşımları	45
4.2. Ni-Ti Alaşımları	52
4.3. Biyouyumluluk	56
4.4. Biyomalzemedede Oluşabilecek Muhtemel Etkiler	58
4.4.1. Biyotolere etki	59
4.4.2. Biyoinert etki	59
4.4.3. Biyoaktif etki	59
4.4.4. Toksik etki	59
5. DENEY ÇALIŞMALARI	61
5.1. Deney Numunelerinin Üretimi	61
5.2. Gözenek Miktarını Belirleme	65
5.3. Metalografik Çalışmalar	66

5.4. Basma Deneyleri	67
5.5. Cerrahi Süreç	67
5.6. Patolojik İncelemeler	69
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	70
6.1. Gözeneklerin İncelenmesi	70
6.1.1 Gözenekler Üzerinde Presleme Basıncının Etkisi	72
6.1.2. Gözenekler Üzerinde Isıtma Hızının Etkisi	77
6.1.3. Gözenekler Üzerinde Ön Isıtma Sıcaklığının Etkisi	81
6.2. Mikroyapı İncelemeleri	85
6.2.1. Mikroyapı Üzerinde Isıtma Hızının Etkisi	86
6.2.2. Mikroyapı Üzerinde Presleme Basıncının Etkisi	91
6.2.3. Mikroyapı Üzerinde Ön Isıtma Sıcaklığının Etkisi	98
6.3. Basma Deneyleri	105
6.3.1. Basma Dayanımı Üzerinde Isıtma Hızının Etkisi	106
6.3.2. Basma Dayanımı Üzerinde Ön Isıtma Sıcaklığının Etkisi	108
6.3.3. Basma Dayanımı Üzerinde Presleme Basıncının Etkisi	109
6.4. Patolojik İncelemeler	111
7. SONUÇLAR	120
KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİŞ	130

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1 Akıllı malzemeler ve yapılarında mekanik, termal, elektrik ve manyetik alanlar arası etkileşimler [52]

Şekil 3.2 Ni-Ti alaşımının faz diyagramı [55]

Şekil 3.3 Kübik Ana Faz B2 ile B19 ve B19' Martenzitleri arasındaki yapısal ilişki [55]

Şekil 3.4 R- fazı dönüşümüyle uyumlu kafes değişimi (a) B2 tipi ana faz ve (b) R-Fazı [59]

Şekil 3.5 Ni-Ti'nin sahip olduğu fazların sabit sıcaklıklarda gerilme- deformasyon davranışı

Şekil 4.1. Farklı şekillerde yapılmış metal kemik plakaları [63]

Şekil 4.2. Farklı tiplerde metal kalça protezleri [63]

Şekil 4.3. Ortopedide kullanılan çeşitli kompozitler ve kullanım yerleri [62]

Şekil 4.4. Ti-6Al-4V alaşımlı implant [66]

Şekil 4.5. Ti-Al-V faz diyagramı kesiti [57]

Şekil 4.6. a) Titanyum implantla canlı doku arasındaki ara yüzey b) Hücreyle yüzey arasındaki etkileşim [57]

Şekil 4.7. Alkali ısıl işleminden sonra Ti implant yüzeyindeki kimyasal değişme [69]

Şekil 4.8. Nitinol alaşımının tendon, kemik, insan saçı ve paslanmaz çelik ile kıyaslanması [71]

Şekil 4.9. Beyine kanın akışını ve damar açıklığını koruyan bir stentin atardamardaki görünüşü

Şekil 4.10. Simon Vena Cava filtresinin görünüşü

Şekil 5.1. Tozların preslenmesi işlemi

Şekil 5.2. Presleme sonrası elde edilen Ni-Ti

Şekil 5.3. Ateşleme yönteminin şematiği [2]

Şekil 5.4. Sentezleme işleminin yapıldığı deney setinin a) fotoğrafı b) şematik resmi

Şekil 5.5. Deney setinde a) ateşleme öncesi b) ateşleme esnasındaki görüntüler

Şekil 5.6. Ateşleme sonrası numunenin makro fotoğrafı

Şekil 5.7. a) Tibia'nın proksimal metafizer bölgesinde oluşturulan defektin görünümü,

b) İmplantın oluşturulan kemik defektine yerleştirilmesi, c) İmplantın kemik defektine yerleştirildikten sonraki görünümü

Şekil 6.1. Numunelerin farklı bölgelerde tutuşması sonucu farklı yanma kanallarının oluşması
(A.N.: Ateşleme noktası)

Şekil 6.2. Gözenek oranının basınç ile değişimi

Şekil 6.3. Yoğunluğun basınç ile değişimi

Şekil 6.4. 200°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numunenin gözenek boyutunun basınca göre değişimi

Şekil 6.5. 300°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızı a) 50MPa b) 75MPa c) 100MPa basınç altında üretilen numunelerin optik görüntüleri

Şekil 6.6. 250°C ön ısıtma sıcaklığı, 30°C/dak ısıtma ve a) 50 MPa b) 75 MPa c) 100 MPa basınçta üretilen numunelerin optik görüntüleri

Şekil 6.7. 250°C ön ısıtma sıcaklığı, 60°C/dak ısıtma hızı ve a) 50MPa b) 75MPa c) 100MPa basınçta üretilen numunelerin optik görüntüleri

Şekil 6.8. Gözenek oranının ısıtma hızı ile değişimi

Şekil 6.9. Yoğunluğun ısıtma hızı ile değişimi

Şekil 6.10. 50 MPa basınç ve 250°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunelerdeki yanma kanalı genişliğinin ısıtma hızı ile değişimi

Şekil 6.11. 100MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve a) 30 °C/dak b) 60 °C/dak c) 90 °C/dak ısıtma hızında üretilen numunelerin optik görüntüleri

Şekil 6.12. 75MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve a) 30°C/dak b) 60°C/dak c) 90°C/dak ısıtma hızında üretilen numunelerinin optik görüntüleri

Şekil 6.13. Gözenek oranının ön ısıtma sıcaklığı ile değişimi

Şekil 6.14. Yoğunluğun ön ısıtma sıcaklığı ile değişimi

Şekil 6.15. 50 MPa basınç, 60°C/dak ısıtma hızı ve a) 200°C b) 250°C c) 300°C değişik ön ısıtma sıcaklıklarında üretilen numunelerin makro görüntüleri

Şekil 6.16. 50MPa basınç, 60°C/dak ısıtma hızı ve a) 200°C b) 250°C c) 300°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunelerin optik görüntüleri

Şekil 6.17. 100 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 30°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri

- Şekil 6.18.** 100 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve E bölgesinden alınan EDX analizi
- Şekil 6.19.** 100 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 90°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri
- Şekil 6.20.** 100 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve a) 30 b) 60 c) 90°C/dak ısıtma hızında üretilen numunelere ait mikroyapı görüntüleri
- Şekil 6.21.** 50MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri
- Şekil 6.22.** 50 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizi
- Şekil 6.23.** 75 MPa basınç 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri
- Şekil 6.24.** 100 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü E bölgesinden alınan EDX analizi
- Şekil 6.25.** 250°C ön ısıtma sıcaklığı, 30°C/dak ısıtma hızı ve a) 50MPa b) 75MPa c) 100MPa basınçta üretilen numunelere ait mikroyapı görüntüleri
- Şekil 6.26.** 250°C ön ısıtma sıcaklığı, 60°C/dak ısıtma hızı ve a) 50MPa b) 75MPa c) 100MPa basınçta üretilen numunelere ait mikroyapı görüntüleri
- Şekil 6.27.** 75MPa basınç, 200°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü e0 bölgesinden alınan EDX analizi
- Şekil 6.28.** 75MPa basınç, 200°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri
- Şekil 6.29.** 75MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizi
- Şekil 6.30.** 75MPa basınç, 300°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri
- Şekil 6.31.** 75 MPa basınç, 60°C/dak ısıtma hızı ve a) 200 b) 250 c) 300°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunelere ait mikroyapı görüntüleri

Şekil 6.32. 100 MPa basınç, 60°C/dak ısıtma hızı ve a) 200 b) 250 c) 300°C ön ısıtma sıcaklıklarında üretilen numunelere ait mikroyapı görüntüleri

Şekil 6.33. 50 MPa basınç ve 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve farklı ısıtma hızlarında üretilen numuneler için basma gerilmesi % şekil değişimi diyagramı

Şekil 6.34. 100 MPa basınç ve 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve farklı ısıtma hızlarında üretilen numuneler için basma gerilmesi % şekil değişimi diyagramı

Şekil 6.35. 50 MPa basınç, 60°C/dak ısıtma hızı ve farklı ön ısıtma sıcaklıklarında üretilen numuneler için basma gerilmesi % şekil değişimi diyagramı

Şekil 6.36. 100 MPa basınç, 60°C/dak ısıtma hızı ve farklı ön ısıtma sıcaklıklarında üretilen numuneler için basma gerilmesi % şekil değişimi diyagramı

Şekil 6.37. 200°C ön ısıtma sıcaklığı, 60°C/dak ısıtma hızı ve farklı basınçlarda üretilen numuneler için basma gerilmesi % şekil değişimi diyagramı

Şekil 6.38. 250 ve 300°C ön ısıtma sıcaklığı, 60°C/dak ısıtma hızı ve farklı basınçlarda üretilen numuneler için basma gerilmesi % şekil değişimi diyagramı

Şekil 6.39. 2 aylık olgudan alınan ve 75MPa basınçta üretilmiş örneği çevreleyen fibröz bağ doku, HE x10

Şekil 6.40. 2 aylık olgudan alınan ve 50MPa basınçta üretilmiş örneğin mikroskop görüntüsü, HEx4

Şekil 6.41. 2 aylık olgudan alınan ve 50MPa basınçta üretilmiş örnekteki metal artıkları, HEx20

Şekil 6.42. 4 aylık olgudan alınan ve 50MPa basınçta üretilmiş örnekte görülen metal artıkları (M.A.), HEx40

Şekil 6.43. 4 aylık olgudan alınan ve 75MPa basınçta üretilmiş örnekteki fibröz bağ doku, HEx4

Şekil 6.44. 6 aylık olgudan alınan ve 75MPa basınçta üretilmiş örnek, HEx4

Şekil 6.45. 4 aylık olgudan alınan ve 100MPa basınçta üretilmiş örnekteki fibröz kapsül, HEx10

Şekil 6.46. 4 aylık olgudan alınan ve 100MPa basınçta üretilmiş örnekteki fibröz kapsül, HEx40

Şekil 5.47. 2 aylık olgudan alınan ve 100MPa basınçta üretilmiş örnekteki kemik dokusu, HEx10

Şekil 6.48. 6 aylık olgudan alınan ve 50MPa basınçta üretilmiş örnek, HEx4

Şekil 6.49. 6 aylık olgudan alınan ve 100MPa basınçta üretilmiş örnekte oluşan bağ doku, HEx4

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1.1 Biyomedikal ile çalışan uzmanlık ve çalışma alanları [3]

Tablo 1.2 Biyomalzemelerin kullanım alanları [3]

Tablo 1.3 Biyomedikalde kullanılan implantların gelişim süreci [4]

Tablo 3.1. İkili Ni-Ti Şekil Hafızalı Alaşımların Özellikleri [56]

Tablo 3.2 Ni-Ti, implant paslanmaz çelik, titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımlarının mekanik özellikleri

Tablo 4.1. İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler [1]

Tablo 4.2. Biyomalzemelerin kullanım alanlarıyla avantaj ve dezavantajları [64]

Tablo 4.3. Biyomalzeme, kemik ve dişin mekanik özellikleri [39]

Tablo 4.4. Bazı metalik implantların özgül ağırlıkları [57]

Tablo 4.5. İmplant malzemesi olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının kimyasal bileşimleri [57]

Tablo 4.6 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan titanyumun mekanik özellikleri [8]

Tablo 4.7. Dişçilik uygulamalarında kullanılan titanyumun mekanik özellikleri [62]

Tablo 4.8. Nitinol'un (% 49/51 Ni) sahip olduğu özellikler [7]

Tablo 4.9. İmplant-doku ara yüzey ilişkisini etkileyen faktörler [1]

Tablo 5.1. Çalışmada değişken olarak kullanılan parametreler ve değerleri

Tablo 5.2. Ti ve Ni tozlarının karakteristikleri

Tablo 6.1. 100 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 30°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait EDX analizleri (Şekil 6.17)

SEMBOLLER LİSTESİ

a	: Kafes parametresi
A_f	: Östenit bitiş sıcaklığı
A_s	: Östenit başlangıç sıcaklığı
b	: Kafes parametresi
c	: Kafes parametresi
d	: Numune çapı
h	: Numune yüksekliği
HDC	: Yüksek sönümleme yeteneği
HE	: Hemotoksilen-eozin
m	: Kütle
M.A.	: Metal artıkları
M_f	: Martenzit bitiş sıcaklığı
M_s	: Martenzit başlangıç sıcaklığı
p	: Basınç
PE	: Suni elastiklik
SME	: Şekil hafıza etkisi
SMA	: Şekil hafızalı alaşım
T	: Ön ısıtma sıcaklığı
u	: Isıtma hızı
V	: Hacim
V_c	: Isıtma hızı
ρ	: Ölçülen yoğunluk
ρ_0	: Karışımın teorik yoğunluğu

ÖZET

Doktora Tezi

Nİ-Tİ ALAŞIMI BİR İMPLANT ÜRETİMİ VE İN VİVO KOŞULLARINDA BİYOUYUMLULUĞUNUN İNCELENMESİ

Gül TOSUN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

2007, Sayfa:129

Bu çalışmada, atomik olarak %50.5 Ni olan Ni ve Ti tozları 12 saat süreyle karıştırılarak farklı basınçlarında (50, 75 ve 100 MPa) soğuk olarak preslendi. Daha sonra Ni-Ti kompaktları farklı ön ısıtma sıcaklığı (200, 250 ve 300°C) ve ısıtma hızlarında (30, 60 ve 90°C/dak) SHS (kendi kendine ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi) yöntemi ile sentezlenerek gözenekli ürün elde edildi. Gözenek oranı, mikroyapı, mekanik özellikler ve in-vivo ortamdaki biyouyumluluk üzerinde soğuk presleme basıncı, ön ısıtma sıcaklığı ve ısıtma hızının etkisi araştırıldı. Sentezlenmiş ürünün gözenek oranı % 50.7-59.7 aralığındadır. Basma mukavemeti ise 29.17–120.89 MPa arasında ölçüldü. Presleme basıncı, ısıtma hızı ve ön ısıtma sıcaklığının gözenek mikroyapısı ve morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görüldü. Gözenekli üründe ikincil fazlarla birlikte NiTi fazının baskın olduğu görüldü. Sentezlenmiş numunenin gözenek morfolojisi, mikroyapısı, mekanik özellikleri ve in-vivo ortamdaki biyouyumluluğu üzerinde presleme basıncı, ön ısıtma sıcaklığı ve ısıtma hızının önemli bir etkiye sahip olduğu görüldü.

Anahtar kelimeler: NiTi, SHS, gözenek oranı, mikroyapı, basma mukavemeti, biyouyumluluk.

ABSTRACT

PhD Thesis

PRODUCTION OF A NI-TI ALLOY IMPLANT AND INVESTIGATION OF ITS BIOCOMPABILITY IN VIVO

Gül TOSUN

Fırat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering
2007, Page: 129

In this study, the powders of Ni and Ti with 50.5 at.% Ni for 12 h firstly were blended and coldly compressed in the different pressure (50, 75 and 100 MPa). Then, the porous product was obtained after Ni-Ti compacts were synthesized by SHS (self-propagating high-temperature synthesis) in the different preheating temperature (200, 250 and 300°C) and heating rate (30, 60 and 90°C/min). The effects of the pressure, preheating temperature and heating rate were investigated on the porosity, microstructure, mechanical properties and biocompatibility in vivo. The porosity in the synthesized products was in the range of 50.7–59.7 vol. %. The compressive stress is in the range of 29.17–120.89 MPa. The pressure, preheating temperature and heating rate were made an important effect on the pore morphology and microstructure. NiTi was present as the dominant phase in the porous product with other secondary intermetallic compounds. The pressure, preheating temperature and heating rate were found to have an important effect on the pore morphology, microstructure, mechanical properties and biocompatibility in-vivo of the synthesized products.

Keywords: NiTi, SHS, porosity, microstructure, compressive stress, biocompatibility.

1. GİRİŞ

Tıp alanında kullanılan malzemeler üzerinde yapılan çalışmalardaki ilerlemelerle birlikte; çeşitli hastalıklar, kazalar ve yaşlılık gibi nedenlerle işlevini yerine getiremeyen insan vücudunun bazı organlarının yerine bir yedeğinin yapılması gündeme gelmiştir. II. Dünya savaşının sonunda ülkelerin sakat nüfusunun artmasıyla birlikte ise “yapay vücut organı” üzerindeki çalışmalar hızla artmıştır. Yapay vücut organı olarak kullanılan malzemelere biyomalzeme denilmektedir. Gün geçtikçe önemi ve uygulama alanı artan biyomalzemeler; biyouyumlu, güvenilir, etkin, doğal ya da yapay kökenli; organ, doku ya da vücut işlevlerini iyileştiren, artıran veya onların yerini tutan maddelere verilen addır. Biyomalzemeler hem vücut içine yerleştirilen implantların üretiminde hem de vücut dışında kullanılan yapay organ üretiminde protez malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Biyomalzeme alanında gelecek için hedefleri vermeden önce geçmişe ve bugüne bir göz atmak gerekmektedir. Eskiden, bir doku hasara uğradığında veya işlevini yitirdiğinde çözüm olarak bu doku kesilmekteydi. Fakat daha sonraları, penisilin ve diğer antibiyotiklerin keşfi, hijyenin sağlanması ve geliştirilen aşılarla bağlı olarak insanın yaşadığı süre içinde daha sağlıklı hayat sürmeleri sağlanmıştır. Özellikle geçtiğimiz son 40 yıl içinde yaşam kalitesinin azalmaması için hasarlı doku yerine yenisinin nakledilmesi önem kazanmıştır. Bu işlem, gerek organ veya doku nakliyle gerekse de, vücut uzvuna göre imal edilmiş yapay implantların kullanımıyla artmıştır. İnsanoğlu ilk olarak biyomalzemeyi 1900’lü yılların başlarında kırık kemiklerin hızlı bir şekilde iyileşmesi için kullanmıştır. Daha sonra biyomalzemeler cerrahi teknikler ve malzeme mühendisliğindeki ilerlemelerle beraber, 1950’li yıllarda yapay damar çalışmalarında, 1960’lı yıllarda yapay kalp kapakçıkları ve yapay kalça eklemlerinin üretilmesi çalışmalarında kullanılmıştır. Gelecekte, biyomedikal sanayiindeki çalışmalar dokuların kendisini yenilemesi ve iyileştirme kapasitesinin artırılması yönünde olmalıdır. Doku yenilemesi, son derece kapsamlı bir olaydır. Doku yapısının yeniden inşası, doku işlevinin, metabolik ve biyokimyasal davranışların ve biyomekanik performansının yeniden kazanılmasını içermektedir. Bu nedenle, doku yenilenmesi, biyoloji ve genetik mühendisliği, görüntüleme

teknikleri ve teşhis, mikro-optik ve mikro-mekanik cerrahideki ilerlemelerin ışığında gerçekleşecektir [1,2].

Modern tıbbın ve biyomedikal mühendisliğinin bugün üzerinde en çok çalıştığı konulardan biri; hastalıkların tedavisinde kullanılan uygun materyalleri seçmek, oluşturmak veya onları uygun hale getirmektir. Kullanılan materyaller, onları taşıyan dokular ve bütün olarak organizma arasındaki ilişkinin olabildiğince uyumlu ve sağlıklı olması gerekmektedir. Bu uygulamaların başarılı olabilmesi için en önemli etken uygun malzeme seçimidir. İnsan vücudunda belli bir süre veya ömür boyu kullanılması gereken protez malzemelerin özellikleri ortopedistler tarafından sürekli araştırma konusu olmaktadır. Bu malzemelerin, yerini aldıkları organın fonksiyonunu yerine getirebilir özellikte olması gerekmektedir. Ayrıca, kullanılacak malzemenin vücut koşullarında korozyona dayanıklı, biyouyumlu olması, dokularda alerjik reaksiyon oluşturmaması, vücut ağırlığı göz önüne alındığında fiziksel olarak basma ve çekme dayanımlarının vücut tarafından iletilen yükleri taşıyacak düzeyde bulunması gerekmektedir. Çünkü implant olabilecek bir malzemeyi vücut içinde çok zor koşullar beklemektedir. Yani kullanılacak malzeme, insan vücudu göz önünde tutularak, 37°C’de ve 7,25 pH’lık bir değerde koordinasyonunu yitirmeden, temasta bulunduğu dokuya zıt bir reaksiyon göstermeden, mekanik zorlanmalar karşısında kırılmadan, eğilip bükülmeden direnebilmelidir. Kullanılan bu protezin insan vücudunda kullanıldığı bölgenin mekanik özelliklerine uyması gerekmektedir. Aksi halde sert protezler etraflarındaki dokulara zarar verebilir veya yumuşak protezler taşıdıkları yapıyı taşıyamayabilirler. Protez malzemenin kullanıldığı bölgede maruz kalabileceği basma, burulma, çekme v.b. mekanik testlere tabi tutmak gerekmektedir. Modern biyomedikal mühendisliğinin temel amaçlarından birisi; organizma ve materyal arasında optimal uyumlu bir ilişki sağlamaktır. Kullanılacak malzemenin biyouyum ve mekanik testinden geçmesi gerekir. Ayrıca kullanılan numunenin özgül ağırlığının da düşük olması istenen bir özelliktir.

Uyum kelimesi biyolojik bir ortamla ilişkilendirildiğinde sadece fiziksel ya da mekaniksel değil daha geniş kapsamlı biyouyum kavramını düşünmek gerekmektedir. Biyouyum, materyallerin bütün yönleriyle organizmayla biyolojik ilişkisini kapsamaktadır. Biyouyumun pek çok araştırmacı tarafından kabul edilen tanımı, ‘materyalin uygulandığı doku üzerinde beklenen biyolojik cevabı oluşturma yeteneği’ şeklindedir. Görüş birliğine varılmış bir

diğer tanım ise; bir materyalin, özel bir uygulamada uygun doku yanıtı ile işlevini yapabilmesi şeklindedir. Seramik, metalik, polimerik ve kompozit malzemeler genellikle biyomalzeme olarak kullanılmakta ve insan sağlığına önemli katkılarda bulunmaktadır. Biyomalzemelerin istenilen mekanik özellikleri yanı sıra, bu malzemelerin biyoyumluluğu tedavide oldukça önemlidir. Yeni biyomalzemeler piyasada kullanılmadan önce, vücut içerisinde istenilmeyen bir etkiye neden olmamaları amacıyla detaylı biyolojik testlere tabi tutulmaktadırlar. İlk olarak vücut dışında daha sonra vücut içerisindeki testler yapılmalı, bunu takiben klinik denemelerle malzemenin biyolojik güvenilirliği ve performansı tespit edilmelidir. Kullanılan biyomalzemenin vücut içinde başarılı olabilmesi için malzemenin dizaynı, özellikleri ve biyoyumu implantın vücuttaki performansını etkiler. Operasyon geçiren hastaların operasyon öncesi ve operasyon sonrası aktiviteleri, kontrol mühendisleri ve operasyonu yapan cerrahlar tarafından sürekli kontrol altında tutularak malzemenin performansını kontrol etmek mümkündür.

Son 20 yılda biyomalzemelerin kullanımı yaygın bir şekilde artmıştır. Sadece Amerika Birleşik Devletlerinde örneğin 1988’de 674.000 yetişkin 811.000 total kalça protezi kullanırken, dünya çapında 1994 yılında kalp kapakçığı kullananların sayısı 170.000 olarak hesaplanmıştır. Biyomalzemeler sadece implant olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen ama vücutla etkileşim halindeki cihazlar), çeşitli eczacılık ürünlerinde ve teşhis kitlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde yüzlerce firma tarafından çok sayıda biyomalzeme üretilmektedir. 2700’ü aşkın çeşitte tıbbi cihaz, 2500 kadar farklı teşhis ürünü ve yaklaşık 39.000 civarında değişik eczacılık ürünü, bu teknolojinin en büyük pazarını oluşturmaktadır. Ancak, halen biyomalzemedan kaynaklanan aşılmamış sorunlar mevcuttur. Bunların çözümünde doku mühendisliği ve gen tedavisi alternatif yaklaşımlar sunmaktadır. Özellikle nano-teknoloji, bilişim teknolojileri ve fabrikasyon yöntemlerindeki gelişmelere paralel olarak daha mükemmel biyomalzemelerin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla şekil hafızalı malzemeler biyomalzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır. Birbirinden farklı alanlarda biyomalzeme üretimine katkıda bulunan bilim dalları Tablo 1.1’de ve biyomalzemelerin kullanım alanları ise Tablo 1.2’te görülmektedir. Tablo 1.3 biyomedikalde kullanılan implantların gelişim sürecini ve mucidini göstermektedir.

Tablo 1.1 Biyomedikal ile çalışan uzmanlık ve çalışma alanları [3]

Bilim Dalı	Örnek
Mühendislik ve Uygulama Alanları	Malzeme Bilimi: Metalik, Seramik, Polimerik ve Kompozit materyalleri üretme ve bu materyallerin içerdikleri sentetik ve biyolojik katkı maddelerinin mekanik ve kimyasal özelliklerini öğrenmek, v.s.
Biyoloji ve Psikoloji	Hücre ve moleküler biyoloji, anatomi, hayvan ve insan psikolojisi, histopatoloji, cerrahi çalışmalar ve immunology, v.s.
Klinik Bilimler	Bütün klinik diş hekimleri, doğum ve jinekoloji uzmanları, kalp-damar uzmanları, plastik cerrahlar, ortopedistler ve veteriner hekimler, v.s.

Tablo 1.2 Biyomalzemelerin kullanım alanları [3]

Problemlili Bölge	Örnek
Yenilenebilen hastalıklı yada harap olmuş bölge	Böbrek diyaliz makinası, Yapay kalça eklemleri
İyileşmeye yardım edenler	Kemik plakaları ve vidalar
Fonksiyon Düzelticiler	Kalp pili, Göz lensleri
Fonksiyon Düzeltici Anormallikler	Kalp pilleri
Kozmetik Problemlerin Düzeltilmesi	Çene ve diğer organları değiştirme, büyütme
Yardımcı Tanı	Araştırma
Tedavi Tanısı	Sürekli tedavi altında yutma

Tablo 1.3 Biyomedikalde kullanılan implantların gelişim süreci [4]

Yıl	Mucit	Gelişmeler
18.-19.yy arası		Fe, Au, Ag ve Pt kullanılarak yapılmış tel veya pimlerle kemik kırıkları birleştirilmiş
1860-70	J. Lister	Aseptik cerrahi tekniği
1886	H. Hansmann	Ni kaplanmış çelik plakalar
1893-02	W.A.Lane	Çelik civata ve plakalar
1912	V.H.Sherman	Medikal operasyonlarda kullanılmış korozyon ve yorulma dayanımı yüksek Vanadyum çeliği plakalar
1924	A.A.Zierold	CoCrMo alaşımının geliştirilmesi
1926	M.Z.Lange	18-8 paslanmaz çeliğinden daha güçlü 18-8 _s Mo çeliği
1926	E.W.Hey- Groves	Boyun kırıklarında kullanılan civatalar
1931	M.N.Smith-Petersen	Kırıklarda kullanılan ilk femoral paslanmaz çelikten yapılmış
1936	C.S.Venable, W.G.stuck	Vitalyumun üretimi (19-9 paslanmaz çelik), CoCr malzemeleri kullanılarak geliştirilmiş
1938	P.Wiles	İlk yapay kalça protezi
1939	J.C.Burch, H.M.Carney	Tantalyumun icadı
1946	J. ve R. Judet	İlk biyomekanik olarak imal edilmiş femoral yenileme protezi, eklem yenilemelerinde kullanılan ilk plastik protez (PMMA)
1940'lar	M.J.Dorje,	Kornea için üretilmiş saydam ilk akrilik (PMMA)
1947	J.Cotton	Ti ve alaşımlarının icadı
1952	A.B.Voorhess,A.Jaretzts a	Başarılı olmuş ilk bitki kumaşı kullanılarak imal edilen kan damarı
1958	S.Furman,G.Robinson	Başarılı olmuş ilk işitme cihazı
1958	J.Charnley	Eklemlerde kullanılan ilk akrilik kemik çimentosu
1960	A.Starr,M.L.Edwards	İlk ticari kalp valfi
1970	W.J.Kholff	İlk kalp nakli

Üretilecek bütün biyomedikal araç ve implantların insanın daha çok refah içinde yaşaması için yapıldığı göz önüne alınırsa, üretilen malzemelerin test yöntemleri daha da çok dikkat edilmesi gereken husus olarak öne çıkmaktadır. Güvenlik test yöntemlerinde yanlış türleri kullanmak ve uzun dönem test yöntemlerini denememek ölümcül sonuçlar verebilir. O yüzden genellikle memeli, üst sınıf hayvanlar denek olarak kullanılır ve uzun dönem test çalışmaları yapılır. Buna en iyi örnek Avrupa da yaşanan Talidomit trajedisidir. 1953'te sentez edilen Talidomit isimli anksiyolitik, 1957'de Avrupa'da patent alıp, 1958'de piyasaya sunulmuştur. Uygun, üst sınıf memeli denekler laboratuvar çalışmalarında kullanılmadığı için, neredeyse hiç toksik belirti saptanamamıştır. Bir dönem sonra bu anksiyolitik birçok hastanın ölümüne sebep olmuştur.

Ni ve Ti toz karışımları kullanılarak gözenekli biyomalzeme üretimi ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde, biyomalzemelerin güncel hayatta kullanımına yönelik çalışmaların arttığı görüldü. Daha fazla gözenekli ama aynı zamanda kemiğe yakın mukavemete sahip ve insan vücuduna uyumlu bir biyomalzeme üretme çabası ile bu çalışmaya karar verildi. Ayrıca aynı türden malzeme kullanılarak üretilen biyomalzemelerin vücut içindeki uygulamalarının ise yetersiz olduğu görüldü. Bu amaçla yaptığım bu doktora çalışmasında, SHS yöntemi ile yapılan üretimlerde sentezlemenin oluşması için kullanılan ateşleme sistemi diğer çalışmalardan farklı olarak tasarlandı. Tozların karışım oranı diğer çalışmalardan farklı olup, üretim parametrelerinden ısıtma hızı yayınlanmış çalışmalardan daha yüksek seçildi.

Bu çalışmada, atomik olarak %49.5 Ti ve % 50.5 Ni oranlarındaki Ni ve Ti tozları karıştırıldı ve farklı basınçlarda soğuk preslendi. Daha sonra preslenen bu numuneler, argon gazı ve vakum kontrollü bir fırın içerisinde farklı ön ısıtma sıcaklıklarında ve farklı ısıtma hızlarında elektrik arkı uygulanarak SHS (Self-propagating high-temperature synthesis) yöntemiyle üç boyutlu gözenekli yapıya sahip bir biyomalzeme üretildi. Farklı üretim parametrelerinde üretilen bu alaşımın implant malzemesi olarak kullanılabilirliğini tespit etmek için gözenek oranı, mikro yapısı, mekanik özellikleri ve in vivo ortamdaki (vücut içinde) biyouyumu incelendi.

2.LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Bu çalışmanın konusunu teşkil eden gözenekli yapıya sahip ve biyomalzeme olarak kullanılan Ni-Ti alaşımları ile ilgili yapılan çalışmalar geniş bir şekilde aşağıda özetlendi.

Wei ve diğ. [5], $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ partiküllü alüminyum matrisli şekil hafızalı kompozit toz metalurji yöntemiyle üretmişlerdir. TiNiCu alaşımı, TiNiCu partiküller ve alüminyum matrisli kompozitteki martenzit dönüşümler ve yapılar SEM, X-Ray ve diferansiyel tarama kalorimetresi ile karakterize edilmiştir. %99.9 Ni, % 99.9 Ti ve % 99.9 Cu yüksek indüksiyonlu vakum fırınında eritilerek $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ hazırlanmıştır. İngot 1173 K 'de 10 saat kadar homojenleştirilmiştir. Hidrojen atmosferi altında bir fırında 673 K sıcaklıkta 5.8 saat hidrojenleştirme yapılmıştır. TiNiCu/Al kompoziti %99 saflıkta ve 2-3 μm boyutundaki Al tozları ve 30 μm boyutundaki TiNiCu tozlarından hazırlanmıştır. TiNiCu tozunun Al tozuna oranı 3:7 dir. Tozlar 10 saat ve 50 dev/dak hızla karıştırılarak 10 dakika, 793 K 'de sıcak izostatik presleme işlemi yapılmıştır ve %98.5 saflıktaki yapı elde edilmiştir. Sonuçlar şekil hafızalı alaşım kompozitinin mükemmel yüksek sönümleme kabiliyeti akma gerilmesi ve elastik modül gibi mükemmel mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Früh ve diğ. [6], kalça kemiği modüllerinde kullanılan alüminyum oksit ve zirkonyum oksit seramiklerinin tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Toz metalurjisi yöntemi ile disk ve yüzük şeklinde üretilen alüminyum oksit ve zirkonyum oksit seramiklerinin üretim sonrası yüzey pürüzlülükleri belirlenmiştir. Değişik Alümina-Zirkonya ve Zirkonya-Zirkonya gibi seramik-seramik kombinasyonlarında aşınma davranışları belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca yoğunluk, mikroyapı ve sertlik gibi özellikler belirlenmiştir. Bu modüllerle UHWMPE acetabular kap arasındaki sürtünme incelemelerinde, alüminyum ve bileşimlerinden oluşan seramik modüllerin aşınmasının daha düşük olduğu bulunmuştur.

Ryhanen ve diğ. [7] insan hücrelerindeki Nitinolun korozyon oranını ve birincil hücre zehirlenmesini açıklamaya çalışmışlardır. Nitinolun insan osteoblast (kemik hücresi) ve fibroblast hücrelerine uygulanarak elde edilen sonuçlar paslanmaz çelik, Titanyum ve kompozit malzemeden elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Deneylerde kullanılan malzemeler Nitinol (54

wt % Ni, 46 wt % Ti, Af=-10), paslanmaz çelik AISI 316 LVM (%12 Ni, %18 Cr, %68 Fe), saf Titanyum ve petroleumden elde edilen hidrokarbonların beyaz yumuşak parafınle karıştırılmasında elde edilen Silux Plus (Bisfenol-A-diglisidimetakrilat %15-20, triglikoldimetakrilat %15-20, alüminyumoksit %1, amorf SiO² %50-60, 3-metakriloksider opiltrimetoksisilan, %7; 3M) olarak bilinen bir kompozit malzemedir. Fibroblast hücreleri damağa ait hastalıklı diş etinden ve osteoblast hücreleri ise diş yuvası kemiğinden alınmıştır. Osteoblastların histokimyasal analizi Sigma Diagnostics Procedure No. 85, kullanılarak yapılmıştır. İnsan osteoblast (kemik hücresi) ve fibroblast hücrelerine 6x7mm. eşit boyutlu diskler kullanılarak 10 günlük bir süre için kuluçkaya yatırılmıştır. Kültür ortamından alınan numuneler 2, 4, 6, 8 gün toplanmış ve ortamdaki metallerin analizi yanma olmaksızın atomik absorpsiyon spektrometre ile ölçülmüştür. Kültürlerde hem korozyon oranı hem de metalle temas eden bölgedeki hücre üremesi ve malzemelerin ortama çözünme miktarları ölçülmüştür. Fibroblast hücrelerindeki Nitinol'deki üreme %108, Titanyum'daki üreme %134, Paslanmaz çelikteki üreme %107 ve kompozitteki üreme % 48 bulunmuştur. Osteoblast hücrelerindeki Nitinoldeki üreme %101, Titanyumdaki üreme %100, Paslanmaz çelikteki üreme %105, ve kompozitteki üremesi de %54 olarak bulunmuştur. 2 günden sonra Nitinolun ortama bıraktığı nikel oranı paslanmaz çeliğinkinden daha fazla olmuştur. Titanyum konsantrasyonu ise Titanyum ve nitinolde eşittir. Nitinolde başlangıçta fazla bir Ni çözünmesi olmasına rağmen toksik etkisinin olmadığı hücrelerde üremenin az olduğu ve metalle temas eden kısımlarda hücre büyümesinin engellendiği görülmüştür. Elde edilen veriler iki numuneli t testi kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar göz önüne alınarak Nitinolun in vitro şartlarda osteoblast ve fibroblast hücrelerinde iyi bir biyouyumluluk gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Niomi [8], döküm yöntemi ile üretilmiş saf titanyum, Ti-6Al-4V, Ti alaşımlarının dental ve cerrahi implant malzemesi olarak kullanımı ile ilgili 1998 yılına kadar yapılan literatür çalışmalarını derlemiştir. Ti ve titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri hakkında detaylı bilgi verilmiştir. Döküm yöntemi ile üretilen biyomedikal titanyum alaşımlarının akma mukavemetleri 500-1000 MPa, elastik modülleri 80-100 GPa aralığında tespit edilmiş ve bu değerlerin kemiğe oranla çok yüksek olduğu görülmüştür. Vücut ortamı simule edilerek yorulma davranışları irdelenmiş, yorulma esnasındaki çatlak ilerlemesinin karakteristiği

belirlenmiştir. 11 hafta süresince yaşayan bir tavşana uygulanan implantların kırılma toklukları belirlenmiştir. Çatlak ilerleme hızının yaşayan organizma içerisinde simule ortamdakinden daha büyük olduğu görülmüştür.

Ryhanen ve diğ. [9], in vivo şartlarda Nitinolun biyouyumluluğu ve yumuşak dokulara cevabını belirlemek amacıyla deneyler yapmışlardır. Deneylerde 75 sıçan kullanılmış olup sıçanlar üç gruba ayrılmıştır. Test numuneleri sıçanların siyatik sinirlerine yakın ve paravebral kaslarına uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar paslanmaz çelik, Ti-6Al- 4V ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Deneylerde kullanılan malzemeler vakumda eritilmiş ve soğuk çekilmiş tam olarak tavllanmış Nitinol (%54 Ni ve %46 Ti b, $A_f = -10^{\circ}\text{C}$), AO/ASIF paslanmaz çelik (% 68Fe, %18 Cr, %12 Ni, ve %2 Mo), Titanyum alaşımı (%90 Ti, %6 Al, ve %4 V)'dır. Metal implantlar 1.8X6mm boyutlarındadır. Hayvanların implantasyondan 2, 4, 8, 12, 26 hafta sonunda histolojik ve morfolojik gözlemleri yapılmıştır. İmplant etrafındaki membran kalınlığı ölçülmüştür. Genel ve makroskobik gözlemler yapılarak histoloji ve hücre cevabı belirlenmiştir. Kas dokusunun Nitinole toksik etkisi olmamıştır. Nitinole verilen cevap paslanmaz çelik ve Ti-6Al-4V alaşıma verilen cevapla benzer olmuştur. Bağışık hücrelerin Nitinole cevabı düşük olmuştur. Belirlenen nöral ve perinöral cevaplar açıkça toksik değildir. Farklı test malzemelerinin histoloji açısından kaliteli farklılıkları yoktur. 8 haftanın sonucunda Nitinolun encapsule membranın paslanmaz çeliğinkinden daha düşük olduğu görülmüştür. Sonuç olarak tüm numunelerde encapsule membran kalınlığı eşit olmuştur. 26 hafta sonucunda in vivo şartlarda Nitinolun iyi bir biyouyumluluk gösterdiği görülmüştür.

Li ve diğ. [10] yaptıkları çalışmada Ni ve Ti tozlarına TiH_2 tozları ilave edilerek toz metalurjisi sinterleme tekniği ile Ni-Ti alaşımı üretilmiştir. Deneylerde üretilen alaşımın faz kompozisyonu kadar gözenek dağılımı ve boyutu, porozite oluşumu üzerinde etkili olan sinterleme zamanı, sinterleme sıcaklığı ve TiH_2 içeriğinin etkisi araştırılmıştır. Deneylerde kullanılan tozlar %99 saflığa sahip olup Ti (-74 μm), Ni (-74 μm) ve TiH_2 (-44 μm) boyutlarındadır. Sinterleme esnasında TiH_2 ilavesinin etkisini gözlemlemek amacıyla 4 farklı kompozisyonda Ni-Ti alaşımı üretilmiştir. Üretim için seçilen sinterleme sıcaklıkları ise 1023, 1073, 1123, 1173, 1223°K olmak üzere 5 çeşittir. Sinterleme zamanı ise 1, 3, 5, 7 ve 9 saat olarak seçilmiştir. Elde edilen numunelerin açık gözenek oranı kapalı gözenek oranı ve genel

gözenek oranları belirlenmiş, XRD incelemeleri, mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Toz sinterleme işlemi kullanılarak %95 ‘den daha fazla açık gözeneğe ve %30-40 oranında gözeneğe sahip Ni-Ti alaşımını üretmeyi başarmışlardır. Deneysel parametreler (sinterleme zamanı, sinterleme sıcaklığı, TiH_2 içeriği) alaşımdaki faz kompozisyonu, gözenek dağılımı, gözenek boyutu ve porozite üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. $1223^{\circ}K$ –9 saat şartlarıyla sinterlenen $TiNi$ alaşımında homojen gözenek dağılımı ve boyutunun olduğu görülmüştür. Düşük sinterleme sıcaklığında mesela $1023^{\circ}K$, 1 saatte saf Nikel ve saf Titanyum görüldüğü gibi dominant Ni_3Ti fazıda gözlenmiştir. Bununla beraber $1223^{\circ}K$, 9 saatlik yüksek sinterleme zamanı ve sinterleme sıcaklığı seçildiği zaman yapıda saf Nikel ve saf Titanyum gözlenmemiştir. Deneyler sonucunda kanserojen olan saf Nikel fazının oluşumundan kaçınmak için, Ni-Ti alaşımını $1223^{\circ}K$ sıcaklığının üzerinde sentezlemesi gerektiğini bulmuşlardır. TiH_2 ’nin yerine Ti’nin koyulması, hem daha ekonomiktir hemde homojen gözenekli Ni-Ti alaşımı elde etmek için daha uygun olduğu sonucuna varmışlardır. Uygun tozlar, sinterleme ve presleme işlemi seçildiği takdirde istenen özelliklere sahip Ni-Ti alaşımının elde edileceği sonucuna varmışlardır.

Duerig ve diğ. [11] ise vücuda yerleştirilmiş stentler hakkında genel bir bilgi vererek stent malzemesi olarak Nitinolun kullanımının önemini ve Nitinolun geçmişteki ve gelecek teki başarısını irdelemiştir. Nitinolün diğer metalik biyomalzemelere göre üstünlüklerini ele alarak bu konuyla ilgili literatür çalışması yapmıştır.

Faraj ve Branfoot [12], ortalama 83.5 yaşındaki toplam 101 yaşlı hastaya (90 bayan 11 erkek) çimentolu ve çimentosuz Thompson tipi kalça protezleri yerleştirerek bu iki tipin hastanın hareket aktivitesi, ağrı semptomları ve farklı duruş pozisyonlarında göstermiş olduğu tepkileri birbirleriyle kıyaslamışlardır. Elde edilen sonuçlar, bu iki tip arasında önemli bir farkın olmadığını kanıtlamıştır.

Akdoğan [13] yaptığı çalışmada $Ti-6Al-4V$ alaşımının biyokorozyon ve biyoyumluluk özelliklerini inceleyerek hızla oksitlenerek pasif hale geçebilen titanyum alaşımlarının, yüzey sertliğinin artması halinde biyoyumluluğun daha da artabileceğini bildirmiştir.

Hanawa [14] in-vivo ortamdaki yapay mafsalları, kemik plakaları ve diş implantları olarak kullanılan metalik biyomalzemelerin kimyasal özellikleri ve vücut sıvısı içinde titanyum

üzerindeki oksit filmin olgunlaşması, yok olması ve yeniden oluşması incelenmiştir. İn vivo ortamdaki korozyon, aşınma ve kemik iletkenliğini artırmak için metalik malzemelerin davranışları incelemiş ve kemiğin iletkenliğini artırmak için titanyum içindeki kalsiyum iyon implantasyonunun etkisi araştırılmıştır.

Taya [15] ise şekil hafızalı fiber takviyeli kompozitler, piezoelektrik kompozitlere piezodirençli kompozitlere analitik modellerin uygulayarak sonuçları tartışmıştır. Bu modeller üzerine temellendirilen tahminler sınırlı deneylerin sonuçları ile iyi bir uyum göstermiştir.

Johansen ve diğ. [16] ise, TiC partiküllü ve TiC partikülsüz Ni-Ti SMA alaşımının toz metalurji ile üretilerek çekme özelliklerini araştırmıştır. Ortalama 70 μm boyutundaki ön alaşımlanmış Ni-Ti alaşımı hazır olarak tedarik edilmiş ve 10-15 μm boyutlu % 99 saflıkta TiC ile alaşımlanmıştır. NiTi, NiTi-10TiC ve NiTi-20TiC oranlarında numuneler üretilerek çekme deneyi sonucunda çekme özellikleri ve çekme davranışlar üzerine ilave edilen partiküllerin etkisi araştırmıştır. NiTi, NiTi-10TiC ve NiTi-20TiC çelik kazanlara doldurulup 14 MPa 'lık tek eksenli bir basınçla mekanik olarak preslenmiştir ve daha sonra 1065°C'lik sıcaklıkta 3 saat ve 102MPa 'lık bir basınçta sıcak izostatik presleme yapılmıştır. Elde edilen malzeme 91 mm çapında ve 160 mm kalınlıktadır. Malzemenin parlatma esnasında oluşabilecek çalışma sertleşmesini engellemek amacıyla 1000°C 'de 1saat ısıtılma tabi tutulduktan sonra hava soğutulmuştur. Standart DSC aygıtı kullanılarak üç malzemenin de PTTs'i alınmış, malzemelere çekme deneyi ve gerçek ϵ_{2W} 'i elde etmek için termomekanik deneyler yapılmıştır. TiC partiküllü NiTi'nin partikül ilavesinden dolayı faz geçiş sıcaklıklarının değiştiği görülmüştür. % 10'dan fazla TiC ilavesinin çekme sırasında erken ve gevrek kırılmaya sebep olduğu görülmüştür.

Trepanier ve diğ. [17], koroner stentlerin biyouyumluluğunu in-vivo ve in-vitro şartlarda deneylere tabi tutularak elde edilen sonuçların karşılaştırılması yapılmıştır. Deneylerde kullanılan NiTi stentler, %50.8 Ni ve geriye kalan Ti içeriğine sahip 4 mm çapında ve 14 mm uzunluğundadır. İn Vitro deneylerinde kullanılan numuneler 4 farklı grupta incelenmiştir. İlk grup olan elektroparlatılmış stentler önce oksit tabakasını kaldırmak için mikro aşındırılmış daha sonra oda sıcaklığında kimyasal olarak parlatılmış ve sonuçta elektroparlatılmıştır. İkinci grup havada yaşlandırılmış numuneler elektroparlatılmış ve 450°C'de havada yaşlandırılmıştır.

Üçüncü grubu ise ısıtılmış stentler oluşturmaktadır. Bu grubun numuneleri ise elektroparlatılmış ve 500°C'de tuz içinde ısıtılma tabi tutulmuştur. Dördüncü grubu pasiv edilmiş stentler oluşturmaktadır, bu grubun numuneleri elektroparlatılmış ve oda sıcaklığında nitrik asit çözeltisi içerisinde pasive edilmiştir. Laboratuvar ortamındaki deneylerde insan fibroblast hücrelerine ekme işlemi uygulanmıştır. İnsan fibroblast hücrelerinde yüzeyi işlem görmüş NiTi'nin hücre zehirlenmesini belirlemek için hücre polifirasyon (üreme) testi yapılmıştır. İn Vivo şartlardaki deneyler için oyuk yüzeyler oluşturmaktan kaçınmak ve kas ile implant arasındaki temas yüzeyini maksimize etmek için stentler iki yarı silindir oluşturmak için boyuna kesilmiştir. Benzer şartlardaki NiTi plakalara hücre üreme testi uygulanmıştır. Benzer implantlar tarafından oluşturulan alevlendirici cevabı test etmek amacıyla tavşanın paramuscular kaslarına stent implantasyonu yapılmıştır. İmplantasyondan 2, 6 ve 12 hafta sonunda incelemeler yapılmıştır. İn vitro şartlardaki biyouyumluluğu incelemek amacıyla numunelere hücre üreme testleri uygulanmıştır. İn vivo şartlardaki implantasyon ise implantları çevreleyen fibrocellular kapsul kalınlığının zaman ile kademeli olarak azaldığı görülmüştür. İmplantasyondan 12 hafta sonra farklı implantları çevreleyen fibröz kapsüller bütün yüzey işlemleri ile elde edilen biyolojik cevaba benzer olan 0.07 mm. kalınlıktadır. Bu düşük değerler yüzeyi işlenmiş NiTi'nin bağıl olarak inert olduğunu göstermiştir. İn vitro hücre üreme testlerinde dört grubunda iyi hücre uyumluluğu görülmüştür. İn vivo şartlardaki deneylerin sonucunda ise zamanın fonksiyonu olarak fibröz kapsüllerdeki azalma ile karakterize edilen NiTi numunelerin iyi fiziksel cevaba sahip olduğu görülmüştür. İmplantasyondan 12 hafta sonra fibröz kapsülün 0.07 mm. olduğu ve yüzeyi işlenmiş numunelerde de aynı sonuç alınmıştır. Elde edilen veriler ışığı altında yüzey işlemlerinin in vivo şartlarda biyouyumluluğu önemli ölçüde iyileştirmediği sonucuna varılmıştır.

Filip ve diğ. [18] ise şekil hafızalı aktif NiTi ve NiTi alaşımı içeren TiNi/Al₂O₃/Ti-alaşım kompozit üretilerek yapısı ve özellikleri incelemiştir. Kompozit yapının ve seramik/metal arayüzey incelemeleri SEM, TEM, X-Ray, EDX ve WDX yardımıyla incelenmiştir. Kompozit malzemenin mekanik testleri ve kemik implant arayüzey etkileşimi incelenmiştir. TiNi alaşımının yapısı döküm ile modife edilmiştir. Deneylerde kullanılan 2.5 ve 5mm ebatlarındaki NiTi teller vakum altında Ti-6wt.%Al-4wt.%V(Ti6Al4V) ve Ti-6wt.%Al-

4wt.%(V, Nb) (Ti6Al4(V,Nb) içerisine dökölerek özelliklerine sahip ve $M_f=-15^{\circ}\text{C}$, $M_s=10^{\circ}\text{C}$, $A_s=25^{\circ}\text{C}$, $A_f= 47^{\circ}\text{C}$ özelliklerinde düşük ve yüksek soğutma oranlarında malzeme üretilmiştir. Malzeme üretildikten sonra kompozitin yapısı, mekanik özellikleri ve biyouyumluluğu incelenmiştir. Kemik kısaç uygulamaları olarak fibröz dokuya uygulandıktan 3 yıl sonra detaylı analizleri yapılmış ve implant edilmiş numunenin ne korozyon nede ters bir doku reaksiyonu meydana getirdiği görölmüştür. Sonuçta üretilen NiTi'nin iyi bir biyouyumluluğa sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Bingyun ve diğ. [19] ise toz sinterleme yöntemiyle Ni-Ti alaşımı üretmiş ve üretilen Ni-Ti'nin SEM, XRD ile incelemeler yapılarak medikal implantlar için uygun olup olmadığını incelemişlerdir. Üretimin yapılmasında kullanılan, Nikel ve Titanyum tozları %99 saflıkta olup 50–50 oranında karıştırılmıştır. Harmanlanan tozlar vakumlu tüp fırınında sinterlenerek kompakt hale getirilmiştir. Zaman 1 saat sabit tutularak 1023, 1073, 1123, 1173, 1223°K sinterleme sıcaklıkları farklı seçilerek üretim yapılmış. Daha sonra sıcaklık 1223 K sabit tutularak. 1, 3, 5, 7 ve 9 saat'lik sinterleme sürelerinde üretim yapılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda 1223°K ve 9 saatin en uygun sinterleme şartları olduğuna karar verilmiştir. Elde edilen poroz Ni-Ti alaşımlarının mikroyapısı, porozitesi, faz kompozisyonu ve süperelastisitesi SEM, image analiz ve XRD kullanılarak incelenmiş, sıkıştırma testi ve porozite ve açık gözenek oranı belirlenmiş porozite boyutu morfolojisi, dağılımı incelenerek, elde edilen alaşımların X-Ray incelemeleri yapılarak Ni-Ti alaşımların süperelastisiteleri belirlenmiş, elde edilen sonuçlar literatürden alınan kemik yapısı, bağlayıcı doku ve bağlantılı lifli yapının sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Üretilen poroz Ni-Ti alaşımının toz sinterleme yöntemi ile üretmenin uygun olduğu ve sinterlenmiş Ni-Ti alaşımının poroz boyutunun 100µm'den daha küçük olduğu ve porozite oranının %36-41.5 aralığında olduğu görölmüştür. Porozların birbiriyle bağlı ve açık gözenek oranının 596'dan daha fazla olduğu görölmüştür. Gözenek boyutu ve dağılımının 1223 K. ve 9 saatlik sinterlemeyle elde edilen alaşımda homojen olduğu görölmüştür. Mikroyapının sünger gibi olduğu ve gözeneklerin bağlantılı olduğu gözlenmiştir. Poroz Ni-Ti alaşımının farklı faz kompozisyonlarının sinterleme sıcaklığı ve sinterleme zamanı ile kontrol edilebildiği görölmüştür. Elde edilen veriler ışığında gözenekli Ni-Ti alaşımının toz metalurji yöntemi ile

elde edilmesinin kabul edilebilir olduğuna, 1223°K ve 9 saatlik sinterleme ile elde edilen Ni-Ti'nin biyomedikalde kullanılan implantlar için kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Thierry ve diğ. [20] yaptıkları çalışmada atomik absorpsiyon ve çevrimsel polarizasyon teknikleri ile sterilizasyon, elektroparlatma ve parlatma işlemlerinden sonra Nitinolun korozyon davranışı incelenmiştir. Deneylerde kullanılan malzemeler Nitinol (%55.8 Ni, geriye kalan Ti), 316L (%12-14 Ni, %17-20 Cr, %2-4 Mb, <0.03 C) paslanmaz çelik, Ti6Al4V (%6 Al, %4 V, geriye kalan Ti) kullanılmıştır. Kullanılan metal diskler 12 mm çapında olup, bu diskler altı farklı gruba ayrılmıştır. Bu gruplar mekanik olarak parlatılmış grup, elektroparlatılmış grup, elektroparlatılarak etilenle sterilize edilmiş grup, elektroparlatılmış ve buharla otoklav edilmiş grup, elektroparlatılmış ve parasetic asit ile sterilize edilmiş grup, elektroparlatılmış ve hidrojenperoksit plazma ile sterilize edilmiş gruptur. Numunelere AFM, AES, potentiodynamik testler ve iyon bırakma analizi yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda insan vücudunda NiTi'deki Nikelin çözünme miktarının beklenilenin altında olduğu görülmüştür. Elektroparlatma işlemi ile yüzey karakteristiklerinin modifikasyonlarından dolayı korozyon direncinde iyileşme görülmüştür. AES ve AFM çalışmaları elektroparlatmanın hemen hemen Nikelsiz dümdüz ve homojen oksit tabakası oluşturduğunu göstermiştir. Elektroparlatma diğer işlemlerden yüzeyi koruyabilir. Sterilizasyon elektroparlatılmış NiTi 'nin korozyon direncini etkilemez. Pasif filmin değiştirebildiği sterilizasyonun neden olduğu yüzey karakteristiklerindeki bazı değişikliklere rağmen sterilize edilmiş ve elektroparlatılmış numunenin korozyon direnci paslanmaz çeliğinkinden daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Li ve diğ. [21] yılında yaptıkları çalışmada, yarıatomik Ni ve Ti tozları 24 saat karıştırıldıktan sonra preslenerek 450°C ile 640°C arasında değişen ön sıcaklıklarda SHS işlemi sentezleme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra elde edilen yapının mikroyapısı, porozite morfolojisi ve dağılımı, açık gözenek oranı ve kanal boyutu incelenmiştir. Mikroyapı incelemelerin de ana yapının NiTi olduğu bunun yanı sıra ise Ti₂Ni, Ni₃Ti ve Ni₄Ti₃ fazlarının olduğu gözlemlenmiştir. Kanal boyutunun ise 400µm. olduğu tesbit edilmiştir.

Li ve diğ. [22] çalışmalarında, toz metalurjisi yöntemiyle ürettikleri Nikel-Titanyum şekil hafızalı alaşımını tutuşturma yöntemiyle hacimce %40 gözenek meydana getirmişler. TiH₂ ilaveli ve ilevesiz Ni ve Ti tozlarının toz metalurjisi yöntemiyle üreterek mikroyapıları ve

gerilme-uzama davranışları incelenmiştir. Mevcut Ni-Ti alaşımlarının da gözeneklerin küçük ve iyi dağıtılmış olduğu görülmüş ve Ni-Ti alaşımlarının gerilme-uzama davranışının sinterleme şartları tarafından etkilendiği sonucuna varılmıştır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça psüdoelastisitesi artmış fakat histeretic kalınlığı azalmıştır. Deneylerde kullanılan Ni ve Ti tozları 74µm ve TiH₂ ise 44µm çapa sahiptir. 4 farklı kimyasal kompozisyonda NiTi alaşımı üretilmiştir. Zaman sabit tutularak ve zaman 1 saat seçilerek 750, 800, 850, 900 ve 950°C değişik sinterleme sıcaklıklarında ve sinterleme sıcaklığı 950°C sabit tutularak 1, 3, 5, 7 ve 9 saat'lik sinterleme süreleri seçilerek üretim işlemi yapılmıştır. Daha sonra elde edilen alaşımların mikroyapısı, gözenek yapısı, X-Ray difraksiyonu ve gerilme-uzama davranışı incelenilerek karşılaştırılmalar yapılmıştır. Bu gözenekler sayesinde in-vivo ve in-vitro uygulamalarda implant olarak kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir.

Li ve diğ. [23] Gözenekli Ni-Ti şekil hafızalı alaşımlarının yüksek sıcaklıklarda sentezleyerek medikal uygulamalar için insan kemiğine benzer yapıda gözenekli alaşım üretmeye çalışmışlardır. Farklı karakteristiklerdeki Ni ve Ti tozlarını karıştırarak oluşturulan numuneleri farklı sıcaklıklarda ateşleyerek farklı gözenek miktarları tespit etmişlerdir.

Li ve diğ. [24] NiTi intermetalik bileşiğini SHS yöntemi ile üretmişlerdir. Üretilen NiTi bileşiği % 60 toplam gözenek oranı ve % 95'ten daha fazla açık gözenek oranına sahiptir. SHS reaksiyonu sonucunda TiNi, Ti₂Ni, Ni₃Ti ve Ni₄Ti₃ fazlarının oluştuğu görülmüştür. Atomik olarak eşit oranlarda Ni ve Ti toz karışımları kullanılarak numuneler hazırlanmıştır. Deneylerde ön ısıtma sıcaklığı 400- 550°C aralığında seçilmiştir. Sentezlenmiş numunelerden SEM görüntüleri alınarak aynı numunelerden XRD ölçümleri yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde ön ısıtma sıcaklığının olşun fazların miktarları ve gözeneklerin makro dağılımı üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

Mantovani [25] şekil hafızalı malzemelerin özellikleri ve biyomedikal uygulamaları isimli çalışmasında NiTinol alaşımlarının biyoyumunu değerlendirmiş ayrıca Ni ile Ti'un vücut içinde karşılaşacağı problemlere yer vermiştir.

Kohl ve diğ. [26] SMA bir mikrokavrama üretimi ve dizaynı yapmışlardır. Üretilen mikrokavramanın boyutları 2x3.9x0.1 mm³ olup ince tabaka halindeki şekil hafızalı Ni-Ti alaşımdan üretilmiştir. Ni-Ti alaşımlarının mekanik özelliklerini belirlemek için öncelikle mekanik

eğme deneyleri yapılmış, elektrik direnç ve DSC deneyleri ile dönüşüm davranışı araştırılmıştır. Ostenit, martenzit ve rombohedral faz dönüşümleri $A_s = 568^{\circ}\text{C}$, $A_f = 66^{\circ}\text{C}$, $M_s = 20^{\circ}\text{C}$ ve $M_f = 12^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Isıtma ve soğutma şartlarında iki farklı yükleme ile deneyler yapılmıştır. Sonlu elemanlar metodu ile simulasyon yapılmış gerilme optimizasyonu ise bilgisayar destekli optimizasyon metodu kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen veriler ışığında bir mikrokavrama üretilmiş ve mikrokavramanın 42, 34, 26 mN'luk yükler altında sabit yük altındaki performansı, dinamik performansı ve pozisyon kontrolü yapılmıştır. Sonuçta hem ucuz hem de mikro robotik olup taleplere fazlasıyla cevap verebilen bir mikrokavrama elde edilmiştir.

Eliades ve diğ. [27] ise yaptıkları çalışmada düzeltici NiTi ortodontik teller morfolojik şartları ve yapısı in vivo (yaşayan bir organizma) şartlarda 1-6 ay sonucunda alaşımın yüzey kompozisyonundaki muhtemel değişimleri incelemişlerdir. Deneylerde kullanılan düzeltici NiTi teller ortodontik hastaların düzenli bir iyileşme sağlaması için kullanılan düzeltici tellerdir. Seçilen hastalar benzer yaş aralığında, ilaçla tedavi edilmeyen ve kusurlu ağız kapanışlarında benzerliği olan hastalar seçilmiştir. 0.016 X 0.022 inch enine kesitli ve 0.016 boyutundaki düzeltici teller ağız içine yerleştirildikten 1-6 ay sonra incelemeler yapılmıştır. Bütün numunelerin yüzeylerinin morfolojik görünümü, ağız içindeki numunenin yüzeyleri üzerinde oluşan kabuğun moleküler kompozisyonu, mikro MIR FTIR (Multiple Internal Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy) incelemeleri, SEM ve WDS incelemeleri ve elemental analizi yapılmıştır. İncelemeler tel epoksi reçine içine gömülüp, parlatma ve dağlama işleminden sonra yapılmıştır. İncelenen bölgedeki amorf çökeltilerin ve biriken mikrokristalli partiküller optik mikroskop ile gözlenmiştir. Düzeltici tel numunelerin yapılan MIR-FTIR incelemeleri sonucunda, genel olarak karbonat, amid ve alkolden ibaret organik bir içeriğin ve proteinaceous bir biyofilmin varlığı göze çarpmıştır. SEM ve X-Ray analizleri de malzeme yüzeyinde çökelmiş NaCl ve KCl ve Ca-P'yi oluşturan Ka, Cl, Ca ve P'nin bulunduğu gözlenmiştir. Ağız içinde meydana gelen olaylar alaşımın tane boyutundaki azalma kadar alaşımdaki çatlak korozyonu, oyuklaşma ve alaşımın tabakalar halinde diziliminden dolayı oluşmuş bir filmin mevcudiyeti şeklinde gözlenmiştir. Yapılan bu yaşayan organizma çalışması sonucunda, NiTi'nin maruz aldığı ağız içi olaylar alaşım yüzeyi ve yapısını, kabuk oluşturarak veya çatlak korozyonu veya oyuklaşmanın oluşumu sayesinde bozduğu görülmüştür. Bu

değişiklikler, ağız içi şartların ve telin tutturulduğu yerde meydana gelen yüklemenin bir kombinasyonundan dolayı meydana gelebilir kanısına varılmıştır. Düzeltici tellerde tanımlanan değişimler, tellerdeki sürtünme direnci, nikel çözülümü ve korozyon direncindeki belirlenmeyen etkinin tel yüzeyinde reaksiyona girme kabiliyetine bağlanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Umazaki [28], yaptığı çalışmada aktuatör olarak kullanılan epoksi reçineye gömülmüş SMA teldeki çatlak kapanmasını fotoelastik deneyler kullanılarak araştırmıştır. Bu çalışmada eğme altında helezonik tele elektrik akımı sağlama süresi araştırılmıştır. Epoksi reçineye düz ve helezonik teller gömülmüştür. Ayrıca matrisdeki SMA spiral telden dolayı meydana gelen ısı oluşumunun etkisi de araştırılmıştır. Deneylerde kullanılan SMA Ni-Ti teller 0.5 mm. çapında olup ostenit bitiş sıcaklığı (A_f) 58°C, şekil toparlanması %6, maksimum toparlanma gerilmesi 290 MPa olup şekil hafıza işleminden sonra 20°C 'deki young modülü 16.1 GPa dır. Ni-Ti teller 6 ve 8 mm. hatvelendirilerek bükülmüştür ve bükülmüş olan tellere şekil hafıza etkisini vermek için elektrik fırınında 450°C 'de 1 saat ısıtılıp daha sonra havada soğutulmuştur. Elde edilen numunelere çatlak kapanma testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar helezonik SMA telli tabakalardaki çatlak kapanma fonksiyonu düz telliden daha kötü olduğu görülmüştür. Spiral telde matrix ve tel arasındaki ayrılma düz teldekinden daha düşüktür.

Rondelli ve Vicentini [29], Ni-Ti şekil hafızalı alaşımının, bakır desteğiyle korozyon direncine olan etkilerini incelemiş ve korozyon parametrelerinde değişiklik yaparak elektro kimyasal korozyon çalışması yürütmüşlerdir. Potansiyel statik testlerin potansiyel dinamik testlerden daha iyi netice verdiğini göstererek Ni-Ti ve Ni-Ti-Cu tellerinin düşük korozyon potansiyeli ortaya koydukları sonucuna varmışlardır.

Bilgili [30], iki köpek ve 21 kedi olmak üzere toplam 23 olgu üzerinde kırık tespit ederek bu kırıkların bulunduğu bölgelere uygun mini titanyum plakalara şekil vererek bunları kırık kemiklere uygulamış ve sonuçları 1, 3, 5, 7 ve 9'uncu haftalık klinik muayeneleri ve radyografik kontrolleri yapılarak takip etmiştir. Sonuçta olguların postoreratif dönemde herhangi bir komplikasyonla karşılaşmadan kaynadığını tespit etmiştir.

Assad ve diğ. [31] yaptıkları çalışmada yarı tuzlu bir çözelti içerisindeki Nitinolun potansiyel cytotoxicity ve genotoxicity reaksiyonları değerlendirilmiştir. Deneylerde kullanılan PTN (Poroz Titanyum Nikel) alaşımı hazır olarak elde edilmiştir. PTN pirojenik olmayan cam

kaba 4 gram kadar koyularak 1 saat ve 121°C’de otoklav edilmiştir. Sterilizasyon işleminden sonra, 20 ml NaCl her bir kaba ilave edilmiştir. Kabların her biri 0.2.ml Nitrojen gazı ile steril edildikten sonra 72 saat 37°C’de işaretlendikten sonra PTN içeren kablar hızlı bir şekilde sallanıp ve steril cam bir kontainere aktarılmıştır. özeltiiler 2-8°C’de saklandıktan sonra 24 saatte kullanılmıştır. Alaşımın ortalama gözenek çapı $230 \pm 130\mu\text{m}$ olup porozite oranı %68’dir. Laboratuar (in vitro) şartlarda hücre seviyesinde toksik potansiyeli belirlemek için hücre uyumluluğu belirleme testi (cytocompatibility elution test) genetik uyumluluğu belirleme testi (Genotoxicity testing), S9 damıtma, hücre kùltürü ve bağıl hücre büyümesi, bağıl mitototik index, kromozom hatalarını kazanma testleri yapılmıştır. Ve in vivo şartlarda farelerin yanal kuyruk toplardamarlarına uygulanmıştır. Negatif kontrol veya PTN ‘ye maruz kalan hücre tabakalarında hiçbir reaktivite belirlenmemiştir. Buna paralel olarak, Poroz Titanyum Nikelin hücre uyumluluğu DNA seviyesindeki potansiyel hasarı belirlemek için üç farklı test kullanılmıştır. Bunlar; kromozom hatasının belirlenmesi, Salmonella typhimurium ve Escherichia coli tersine dönüşüm deneyleri ve fare mikronükleus testleridir. Negatif kontrol açıklaması ile karşılaştırıldığında kromozom hatalarının, bakterilerin kolonilere dönüşü ve PTN mevcudiyetinde gözlenen mikrobakterilerin sayısında artış görölmemiştir. Bu sonuçlar esas alınarak NiTi’nin iyi bir hücre uyumluluğu ile genetik uyumluluğa sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Assad ve diğ. [32] tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, bir önceki çalışmanın devamı olarak domuzlar, tavşanlar ve farelere NiTi uygulanıp ISO standartlarına göre kabul görmüş hayvanlar için bağışıklık testleri yapılmıştır. Domuzlarda Beuhler yama testleri, tavşanlarda intrakutanöz testleri ile cilt hassasiyetleri ölçölmüş, farelerde ise sistemik injeksiyon testleri yapılmıştır. Biyo uyumluluk açısından incelemeler yapılmıştır. ISO 10993-10 standartına göre deneyler domuzların sol yan tarafına 4-6 cm²’lik bir alanda yapılmıştır. Uygulamadan hem 30 saat hemde 54 saat sonra hayvan gövdeleri incelenerek tahriş edici bulgular aranmıştır. Beuhler yama testleri uygulandıktan sonra domuzlarda herhangi bir cilt reaksiyonu görölmemiştir. Tavşanın omurgasının her iki tarafına da uygulanan testler sonucunda ise herhangi bir hassasiyet görölmemiştir. Farelerin yanal kuyruk damarlarına uygulanan testler sonucunda ise toksik olmayan semptomlar görölmüştür. Bu sonuçlar esasa

alınarak TiNi'nin medikal uygulamalar için toksik madde olmadığı, tahriş edici olmadığı görülmüştür.

Niinomi [33], biyomedikal uygulamalar için metalik malzemeler; paslanmaz çelik, Co esaslı alaşımlar ve Ti esaslı alaşımlar üzerine bir çalışma yapmış, değişik yöntemler kullanarak üreterek bu malzemelerin sert ve yumuşak dokular üzerindeki biyoyumunu tartışmıştır. Ti30Nb10Ta5Zr alaşımını toz metalurjisi yöntemiyle, Ti29Nb13Ta4,6Zr alaşımını ise döküm yöntemiyle üreterek elde edilen numunelerin mekanik özelliklerini karşılaştırmışlar ve bunun yanı sıra Co esaslı alaşımlar ve paslanmaz çeliklerin de mekanik özellikleride göz önünde bulundurularak dokular üzerindeki biyoyumu tartışılmıştır.

Bogdanski ve diğ. [34], in-vitro hücre kültürü içerisinde Ni-Ti alaşımının biyoyumluluğunu araştırmıştır. Biyoyum testleri için farklı oranlarda Ni-Ti karışımları oluşturularak her alaşımın biyoyumluluğu için tek kültür içinde in-vitro olarak incelenmiştir. Çalışma sonucunda %50 Ni/Ti oranlarındaki alaşımın en iyi biyoyumlu olduğunu tespit etmiştir.

Wu ve diğ. [35] ise Ni-Ti alaşımını soğuk haddeleme ve eritip bükerek üretmişlerdir. Yarı atomik Ni-Ti ingotları Nikel ve Titanyum elementleri ark ile eritilerek hazırlanıp soğuk haddeleme işlemi yapılmıştır. Ni-Ti şeritler ısıtışlemsiz, ısıtışlemli ve soğuk haddelenmiş olarak üç gruba ayrılmıştır. Ayrılan her bir gruba çekme deneyi uygulanmıştır. Çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak üretilen Ni-Ti şeritlerin mekanik davranışı, tane boyutu ve kompozisyonunu belirlenmiştir. Eritilerek bükülmüş şeritlerin nominal kompozisyonu %51.2 Ni olarak bulunmuştur. SEM kullanılarak üretilen Ni-Ti alaşımının mikro yapısı incelenmiştir. Isıtışlemsiz bükülmüş şeritlerin ortalama tane boyutu 5nm. iken soğuk haddelemiş bükülmüş şeritlerin ortalama tane boyutunun 280 nm olduğu bulunmuştur. Isıtışlemsiz malzemelere çekme testi uygulanmıştır. Bütün çekme deneyleri 303, 313, 328, 338 ve 358°K sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Bir grup ısıtışlemsiz numuneye ise 1 saat farklı sıcaklıklarda ısıtışlem uygulanarak suda soğutma yapılmıştır. Elde edilen numunelere oda sıcaklığında çekme testleri uygulanmıştır. Deneyler sonucunda soğuk haddelenmiş malzemelerde iyileştirilmiş psüdoelektrik davranış ve çok küçük histeresis etki gözlenmiştir. Davranışlardaki bu değişiklikler soğuk haddeleme işlemine bağlanmıştır.

Tan ve diğ. [36] yaptıkları çalışmada Nikel Titanyum alaşımlarının yüzeyinde fonksiyonel olarak kademeli yüzey oluşturmak için iki iyon yerleştirme işleminin NiTi'nin biyouyumluluğu, korozyon ve aşınma direncini incelemişlerdir. Bunlar Oksijenli iyon yerleştirme ve plazma ile iyon yerleştirme tekniğidir. Deneylerde kullanılan alaşım %50.9 Ti içeren NiTi alaşımlarıdır. Numuneler 5x1mm ebatlarında dikdörtgen ve 38 mm çapındaki disk şeklindeki numunelerdir. Numunelere iki çeşit ısıtıl işlem uygulanmıştır. Östenit bitiş sıcaklığı (A_f) -3°C olanlara 20 dakikalık 550°C 'de tavlama ve $A_f = 21^{\circ}\text{C}$ olan numunelere 70 dakikalık 400°C 'de tavlama uygulanmıştır. Böylece numunelerin her iki tipi östenit faz yapısındadır fakat oda sıcaklığında farklı psüdoelektrik özelliğe sahiptirler. Numuneler parlatıldıktan sonra $1\text{HF}+4\text{HNO}_3+5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile dağlanmışlardır. İyon yerleştirmeden önce numuneler asetonla temizlenmiştir. Malzemelerin protein absorpsiyonu ve kimyasal korozyonu incelenmiştir. Bu özellikler malzemenin biyouyumluluğu için çok önemlidir. Dikdörtgen şeklindeki numunelerde korozyon davranışı, disk şeklindeki numuneler üzerinde ise aşınma-korozyon davranışı incelenmiştir. Elde edilen veriler ışığında oksijenli iyon yerleştirmenin yüzey yapısı, kompozisyonunu ve NiTi'nin morfolojisini değiştirdiği görülmüştür. Bu korozyon direnci, aşınma-korozyon direnci ve protein absorpsiyonu için öneme sahiptir. Medikal cihazlar için önemli bir faktör olan aşınma korozyon direnci, azalmış korozyon direncine rağmen PSII modifikasyonu ile büyük ölçüde iyileştirilmiştir. Protein absorpsiyonu oksijenli iyon yerleştirme yönteminden etkilenmiştir. Sonuçlar, PSII tekniği ile biyouyumluluktaki iyileşmeye işaret eden azalan protein absorpsiyonu ve aşınma-korozyon davranışında iyileşme olduğu olduğunu göstermiştir.

Kapanen ve diğ. [37], Nitinolun hücre kültürü üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar paslanmaz çelik, saf titanyum ve saf nikel'in sonuçları ile karşılaştırılmıştır. 48 saatlik ROS-17 sıçan osteosarcoma hücre kültürlerinde, ölü hücreler üzerinde Nitinolun etkisi, apoptosis (programlanmış hücre ölümü) oranı, odaklanan temas bölgesinin oluşumu incelenmiştir. Deneylerde kullanılan NiTi vakumda eritilerek dökülmüş ve tam olarak tavlansmıştır. Nitinolun kompozisyonu ise wt% 56 Ni, wt% 44Ti, $A_f = -10^{\circ}\text{C}$ dir, ayrıca deneylerde AISI 316 LVM paslanmaz çeliği (Stst) (%12 Ni, %18 Cr, %68 Fe, %2 Mo), saf Nikel ve saf Titanyum kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan metal diskler 5mm.çapında olup 3

mm kalınlığındadır. Diskler tornalama tezgahında eşit olarak kesilip bir yüzü iyice parlatılmıştır. Diğer yüzeylere tornalama esnasında hiçbir işlem yapılmamıştır. Test diskleri kullanımdan 20 dakika 120°C'de otoklav yapılmıştır ve 10 dakika %70 etanolla ultrasonik bir banyoda yıkanmıştır. Sıçan osteosarcoma ROS-17/2.8 hücre kültürleri 10% fetal sıgır serumu (Biotemiz) antibiyotikler (100U of penisillin/ml, 100 mg of streptomycin/ml), l-glutamine (2mm) at +371C (5% CO₂, 95% hava) gerekli minimal ortamda korunmuştur. Her diske 5000 hücre ekilmiş ve bu işlemi 3 saatte gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sitotoksite testlerinde ölü hücre oranı combined calcein–ethidium–homodimer etiketleme yöntemi ile tahmin edilerek, DNA incelemeleri, TUNEL denemeleri, odaklanılan temas noktalarındaki Immunofuoresence mikroskopisi yapıp elde edilen sonuçlar istatistiksel analize tabi tutulmuştur. Çalışma sonucunda kemik ile temas eden kısımlarda Nitinol'un düşük hücre sitotoksite gösterdiği, ölü hücre sayısının düşük olduğu, NiTi diskleri üzerindeki ölü hücrelerin yarısının apoptotik olduğu görülmüştür. NiTi disk ve hücreler arasındaki çok sayıdaki temas noktalarından NiTi'nin hücreler tarafından iyi tolere edildiği görülmüştür. Paslanmaz çelik yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen NiTi kadar iyi tolere edilememiştir. Paslanmaz çelikte ölü hücrelerin çok sayıda olduğu belirtilmiştir. Saf Titanyum da hücreler tarafından iyi tolere edilmiştir, fakat NiTi'den daha az temas yüzeyine sahiptir.

Kapanen ve diğ. [38], yaptıkları çalışmada farklı metal alaşım diskler üzerine ekilen ROS 17/2.8 osteosarcoma hücresi ile yapıdaki kan hücrelerinin içerdiği proteini belirlemek amacıyla yapılan test (ELİSA) yardımıyla (enzyme-linked immunosorbent) TGF-b1 seviyesini ölçmüşlerdir. Deneyler in-vitro ortamda yapılmıştır. Deneylerde kullanılan metal diskler vakumla eritilerek dökülmüş ve tam olarak tavlanmıştır. Kullanılan malzemeler Nitinol (NiTi; %56wt Ni, %44wt Ti, A_f = -10°C) Paslanmaz çelik AISI 316 LVM (Stst; %12 Ni, %18 Cr, %68 Fe, %2 Mo), saf Nikel ve saf Titanyumdur. Metal diskler 5 mm çapında ve 3 mm kalınlığında olup bir yüzü iyice parlatılmıştır. NiTi alaşımı 950°C'de sıcak haddelenmiştir. Titanyum alaşım numuneleri iki gruba bölünmüştür. Bir grup 850°C'de sıcak haddelenirken bir grupta 1050°C'de sıcak haddelenmiştir. Kontrol olarak ise plastik hücre kültürü kullanılmıştır. Diskleri 80, 600, 1200 (Ra) yüzey pürüzlülükleri ölçüldükten sonra sıçandan alınan ve uygun ortamda bekletilen ROS-17/2.8 osteosarcoma hücresi metal alaşım diskler üzerine nakledilip ve 48 saat

beklenilmiştir. Daha önce 12 ve 48 saatlik deneyler yapılmıştır. Numunelere ELİSA testi, genomik DNA izolasyonu yapılarak elde edilen veriler ışığında ANOVA programı kullanılarak istatistiksel bir çalışma yapılmıştır. Deneyler sonucunda NiTi'nin yüzey pürüzlülüğünün artması ile TGF-b1 hücrelerinde hafif bir artma olduğu görülmüştür. Farklı metal alaşımlarının yüzey işlemlerindeki farklılıklar TGF-b1 üzerinde etkiye sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen bulgular ışığı altında NiTi'nin osteosarcoma hücreleri tarafından iyi tolere edildiği görülmüştür ve NiTi 'nin iyi bir biouyumluluğa sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Kapanen ve diğ. [39], Nitinolun etkisini bir hücre kültür modelinde incelemişlerdir. Paslanmaz çelik, saf Titanyum ve saf Nikel ile karşılaştırmaları yapılmıştır. 48 saatlik sıçan ROS-17 in 48-h osteosarcoma hücre kültürlerinde hücre ölüm oranı, apoptosiz oranı ve temas alanlarının oluşumu üzerinde Nitinolun etkisi in vitro şartlarda(laboratuar ortamında) araştırılmıştır. Deneylerde kullanılan malzemeler ise 56 wt% Ni, 44wt% Ti, $A_f = -10^{\circ}\text{C}$ özelliklere sahip vakumda eritilip dökülmüş, çekilmiş ve tam olarak tavllanmış NiTi alaşımı, AISI 316 LVM (Stst) %12 Ni, %18 Cr, %68 Fe, %2 Mo özelliklere sahip paslanmaz çelik ve saf Nikel ve saf Titanyumdur. Kullanılan metal diskler 5mm. çapında ve 3mm. kalınlığında olup bir yüzü iyice parlatılmıştır. Test diskleri ultrasonik banyoda yıkandıktan sonra %70 'lik etanolde degrede edildikten sonra kullanımdan önce 20 dakika 120°C 'de otoklav edilmiştir. Daha sonra hücre kültürleri disklere uygulanarak DNA ağ yapısı incelenip, TUNEL denemeleri ve odaklanan bölgenin Immunofluoresence mikroskopy incelemeleri yapılmıştır. Hücre ölüm oranı calcein–ethidium–homodimer ile birleştirilmiş etiketleme yöntemi ile tahmin edilmeye çalışılmıştır. 1000 hücredeki hücre ölüm oranı NiTi'de 4, Paslanmaz çelikte 21, Saf Titanyumda 4.8 ve Saf Nikelde ise 51'dir. NiTi'deki hücre ölümlerinin % 48'i, Paslanmaz çeliğin %5.6'sı, Titanyumun %62'si ve Nikelin %1.8'i apoptopiktir. Sonuçlar NiTi'nin ROS-17 osteosarcoma hücreleri tarafından iyi tolere edildiğini göstermiştir.

Armitage ve diğ. [40] ise yaptıkları çalışmada NiTi'yi hem fibroblast hem de endoethelial hücrelerine uygulayıp hücre uyumluluğu ve hücre zehirlenmesine yüzey işlemlerinin etkisi laboratuar şartlarında incelenmiştir. Deneylerde kullanılan NiTi alaşımı yarı atomiktir ve 6mm. çapında ve 0.5 mm. kalınlığında olup mekanik parlatma, kimyasal olarak parlatma, elektroparlatma, ısıl işlem yapılmıştır. NiTi yüzeyler AFM, XPS, ganiometre

kullanılarak karakterize edilerek, NiTi yüzeylerin topografik analizi SPM kullanılarak yapılmıştır ve Ra değerleri ölçülmüştür. 3T3 fare fibroblast hücrelerine MTT ve fibroblast biyoyumluluğu yüzeylerin biyoyumluluğunu incelemek amacıyla deneyler yapılmıştır. NiTi yüzeylerin kandaki çözülümü, trombojenitesi ve yüzey karakterizasyonu incelenmiştir. NiTi yüzeylerin kandaki çözülümü parlatılmış 316L paslanmaz çelik ve parlatılmış Titanyum yüzeylerinkinden farklı olmamıştır. Deneyler sonucunda elde edilen veriler ışığı altında fibroblast hücre uyumluluğunun, hücre zehirlenmesinin ve endothelial hücrelerinin hücre uyumunun ve kandaki çözülümünün yüzey işlemleri ile ilişkisinin olmadığını saptamışlardır. Bununla beraber ısıtılmış numunelerin trombojenitesinde, elektrokimyasal ve mekanik olarak parlatılmış numunelere oranla önemli bir azalma gözlenmiştir.

Gür [2], toz metalurjisi ve ateşleme yöntemiyle gözenekli Nitinol (ağırlıkça %49/51 Ni) alaşımı üretmiştir. Toz karışımı 20 dak süreyle karıştırıldıktan sonra 200MPa'lık basınçta preslenmiştir. 250°C ön ısıtma sıcaklığında SHS yöntemi ile sentezleme yapılarak gözenekli yapıya sahip NiTi alaşımı elde edilmiştir. Elde edilen numuneler işlendikten sonra gözenekli yapının in-vivo ortamda farklı sürelerde inceleyip numunenin vücut içerisinde gösterdiği reaksiyonları değerlendirilmesi yapılmıştır. 2 ay süre implant köpeklerde kaldıktan sonra gerekli incelemeler yapılmıştır. Elde edilen verilerden, 250 °C ön ısıtma sıcaklığına sahip numune ateşlenince %51 oranında gözenek ve 600µm genişliğinde kanallar oluştuğu, homojen dağılımı açık gözenekli yapı in-vivo şartlarda kullanılınca, canlı dokunun numune üzerindeki açık kanallardan boyunca hareket etmeleri sağlandığı görülmüştür. Nikelin toksik etki oluşturacak kadar çok kana karışmadığı tespit edilmiştir.

Chu ve diğ. [41] yaptıkları çalışmada, % 51 at. Ni oranında Ni ve Ti karışımını 12 saat karıştırdıktan sonra 50 mm çapında ve 25 mm yüksekliğinde preslenmişlerdir. Preslenen numuneler 350°C ön ısıtma sıcaklığında SHS tekniği ile sentezleme işlemi yapılmıştır. Elde edilen ürünün açık ve kapalı gözenek oranları incelenmiş, genel porozite oranının %57,3 ve açık porozite oranının ise % 86 civarında olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca elde edilen numunenin mikroyapısı incelenerek yapı içerisinde hangi fazların bulunduğu belirlenmeye çalışılmıştır. Yapı içerisinde çok az miktarda NiTi₂ ve Ni₄Ti₃ fazları bulunmakla birlikte yapının ana fazının

NiTi den ibaret olduğu belirlenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda NiTi SMA'nın sert doku implantı için kullanılmasının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Yeh ve Sung [42] yaptıkları çalışmada, eş atomlu Ni ve Ti tozlarını 10 saat süreyle karıştırmışlardır. Karıştırılmış olan tozlar 7 mm Çapında ve 12 mm Yüksekliğinde preslenmişlerdir. Farklı porozite oranlarına sahip olan numuneler elde etmek için farklı boyutlarda Ni tozları kullanılmıştır. Kullanılan Ni tozlarının boyutları 325 mesh ve 3-7 μm 'dir Böylece farklı porozitelere sahip numuneler elde edilmiştir. Daha sonra kompaktlanmış numuneler SHS yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezleme işlemi yapılırken ateşleme karakteristikleri incelenip ateşleme sıcaklıkları ölçülmüş, ateş önü yörüngesi belirlenmiş ve ilerleme hızı ölçülmüştür. Daha sonra ateşleme yapılmış ürünlerin kompozisyonları ve morfolojileri incelenmiştir. Yapılan incelemeler ışığında NiTi deki gözenek miktarının hem başlangıç yoğunluğu hem de ön ısıtma sıcaklığının etkisinin büyük olduğu görülmüştür. Sentezleme işlemi esnasında ise alevin ilerlemesinin numunenin erimesi ile meydana geldiği görülmüştür.

Chu ve diğ. [43] yaptıkları çalışmada, % 51 at. Ti ve Ni oranlarındaki tozları 12 saat karıştırdıktan sonra 623°K ve 673°K ön ısıtma sıcaklıklarında ısıtıldıktan sonra SHS tekniği ile NiTi üretmişlerdir. Yapılan incelemelerde üretilen NiTi SMA'nın basma mukavemetinin insan kemiğinkinden dahayüksek olduğu ve elastisite modülünün ise benzer olduğu gözlemlenmiştir. Üretilen numunelerin gözenek karakterizasyonu, gözenek oranı, mikroyapısı, NiTi SMA'nın özellikleri incelenilerek yapının iyi bir biyoyumluluğa sahip olup olmadığı belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen veriler ışığında üretilen NiTi SMA'nın iyi bir biyoyumluluğa sahip olduğu belirlenmiştir.

Chu ve diğ. [44] yaptıkları çalışmada, % 51 at. Ni oranında Ni ve Ti karışımını 12 saat karıştırdıktan sonra 50 mm Çapında ve 25 mm yüksekliğinde preslenmişlerdir. Preslenen numuneler 350°C-450°C ön ısıtma sıcaklığında SHS yöntemi ile üretilen NiTi SMA'lar 1050°C'de 2 saat süreyle homojenleştirme işlemi yapıldıktan sonra 1 saat süre sabit tutularak farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra elde edilen numunenin gözenek oranı ve gözenek boyutları incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda ortalama porozite oranının %55 olduğu ve gözenek yapısının üç boyutlu olarak birbirine bağlı olduğu ve elde edilen

gözeneklerin boyutlarının 200 – 600 µm civarında olduğu gözlemlenmiştir. Yaşlanma sıcaklığı arttıkça dönüşüm sıcaklıklarının azaldığı elde edilmiştir.

Biswas [45] yaptığı çalışmada, eşit atomik oranda Ni ve Ti tozları kullanmışlardır. Tozlar, 75 MPa'dan 150 MPa kadar değişik basınçlarda 14 mm çapında ve 6-8-mm yüksekliğinde preslenmiştir. Elde edilen ham numunelerin yoğunluğu %52 ile %68 arasında değişmektedir. Elde edilen ham yapılar, ısıtma hızları 10°C/dak ile 50°C/dak arasında değişen değerlerde ön ısıtma işlemine tabi tutulmuşlardır. Daha sonra SHS işlemi ile sentezleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sentezleme yapılmış bir grup numuneye ısıtma işlemi uygulanmıştır. Sentezleme işlemi gerçekleştirilen numuneler ısıtma işlemi ve ısıtma işlemi tabi tutulmuş olarak iki grupta incelenmiştir. Isıtma hızının etkisi, termal patlama, ham yoğunluğun etkisi, mikroyapılar incelenmiştir.

Zhu ve diğ. [46], NiTi alaşımının biyomedikal malzemesi olarak kullanımı için esneklik ve basma deneyleri yapılarak uygunluğu incelenmiştir. Ni ve Ti tozları 1:1 oranında 24 saat karıştırılmışlardır. 10x10x50 oranlarında değişik basınçlarda preslenmişlerdir. Değişik sıcaklıklarda 8 saat sinterlenmişlerdir. Daha sonra 500°C'de 30 dak yeniden ısıtılan numuneler suya çekilmişlerdir. Elde edilen sonuçlar poroz NiTi'nin maksimum basma mukavemeti ve burulma mukavemetini poroz numunenin yoğunluğu ve sinterleme şartlarının büyük ölçüde etkilediği görülmüştür. Basma deneylerinde uzamanın %2 den az olduğu zaman elastik deformasyonun meydana geldiği görülmüştür. Gözeneklerin deney şartlarında NiTi alaşımının şeklinin yeniden toparlanmasında ters bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Presleme basıncının artması ile porozite oranında azalma olduğu görülmüştür.

Bojda ve diğ. [47], yaşlanmaya yardım eden gerilme esnasında tane sınırlarından uzakta ve tane sınırlarına yakın Ni_4Ti_3 çökeltilerinin değişimini gösteren TEM analizi yapmışlardır. %50,7 Ni içeren NiTi alaşımı, 850°C'de 900 sn tavlandıktan sonra suya çekilmiştir. 500°C'de 1 saat süre ile 8 ile 20 MPa arasında değişik gerilmelerde çekme deneyi ve çekme eksenine dik olacak şekilde DSC ve TEM incelemeleri yapmışlardır.

Arciniegas ve diğ. [48], NiTi şekil hafızalı alaşımın sertlik ve aşınma davranışının Ms sıcaklığı ve mikroyapı ile ilişkisi incelemişlerdir. Ni oranı %49-51 aralığında değişen beş alaşım hazırlanmış 800°C'de 10 dak. östenitleştirdikten sonra suya çekilmiş ve 500°C'de 1 saat tavlama

işlemi yapılmıştır. Her bir alaşımda oluşan mikroyapı, çökelti boyutu, miktarı, tipi ve dağılımı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Ms sıcaklığı ve mevcut fazlara göre, iki farklı aşınma davranışının meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Aşınma davranışının, yapının yenilenmesi için absorbe edilen enerjinin arttığı yüksek dönüşüm kapasitesi kadar yarı ayırık çökeltilerin mevcudiyetinden etkilendiği görülmüştür ve daha sonra martenzit fazda mevcut tabakaların yeniden yönlenebilirliği meydana gelirken hasar mekanizması azaldığı görülmüştür. Çökelti fazlarının mevcudiyetinin ise sertliği artırdığı görülmüştür.

Guoxin ve Lixiang [49] yaptıkları çalışmada ise SHS yöntemi ile üretilmiş olan NiTi alaşımını nümerik olarak incelemişlerdir. SHS reaksiyonunu üç adıma ayırmışlardır. Bu adımlar ise ön ısıtma, sinterleme ve ateşleme adımlarıdır. Ateşleme ve sinterleme adımlarında ön ısıtma sıcaklığının etkisini belirlemek amaçlı ateşleme ve sinterleme için matematiksel modelleme yapmışlardır. Ateşleme işleminin tamamlanabilmesi için en az 573°K ön ısıtma sıcaklığına ihtiyaç olduğu belirlenmiştir. Ön ısıtma hızının artması ile dalga ilerleme hızının da arttığı görülmüştür.

Shuilin ve diğ. [50], Ni ve Ti tozları ve farklı miktarlarda NH_4HCO_3 içeren karışımı 12 saat süreyle karıştırdıktan sonra 200MPa basınçta preslemişlerdir. %10, %15, %20 ve %30 oranlarında NH_4HCO_3 içeren NiTi numuneler üretilmiştir. Numuneler daha sonra 200°C’de iki saat ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Değişen oranlardaki NH_4HCO_3 ’ün NiTi ‘deki gözenek miktarı ve şekli üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sinterleme işlemi esnasındaki gözenek yayılma mekanizmasını iki farklı sürünme yayılma modeli ile açıklamaya çalışmışlardır % 30 NH_4HCO_3 içeren ve 1050°C’de sinterlenmiş NiTi alaşımında %48’lik ideal porozite oranına sahip olduğu bulunmuştur. Basma testleri %21-48 porozite oranlarına sahip NiTi alaşımlarının Young modülünün 6-11 GPa değerleri arasında olduğunu, yüksek basma mukavemetine ve mükemmel süperelastisiteye sahip olduğunu görmüşlerdir.

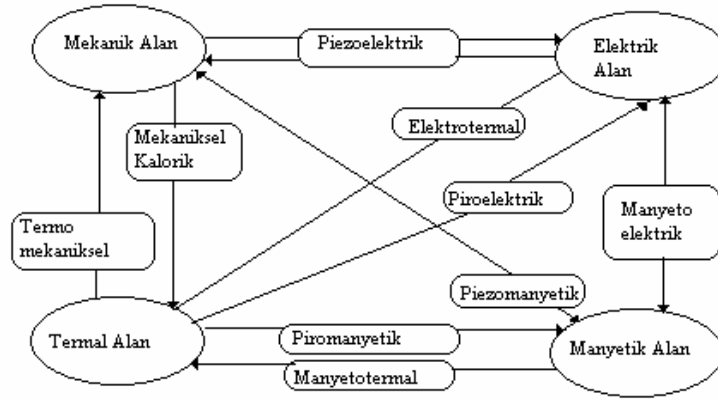
Holec ve diğ. [51], üniform olarak dağılmayan Ni_4Ti_3 partiküllerinin yaşlanma işlemi sonrası, dıştan yüklemeler yapılarak gerilme ve Ni_4Ti_3 partiküllerinin tane sınırlarındaki dağılımı ve mikroyapıda meydana gelen kristalografik değişimi sonlu elemanlar yöntemi ile araştırmışlardır. Nikel açısından zengin NiTi alaşımında gerilme yardımıyla meydana gelen yaşlanma esnasında, Ni_4Ti_3 partiküllerinin çökmesi sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak

araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan numerik similasyon, mikroyapıdaki yeniden dağılımı sonucunda tane sınırlarındaki Ni_4Ti_3 partiküllerinin tercihli çökelmesi esnasındaki elastik enerjinin minimizasyonu üzerine temellendirilmiştir. Numerik similasyon ile yaşlanma işlemi esnasında meydana gelen tercihli Ni_4Ti_3 çökeltilerinin hacim oranlarını tahmin edilmeye çalışılmıştır. Yapılan numerik çalışma sonuçları ile SEM ve TEM görüntüleri karşılaştırılmıştır.

3. Nİ-Tİ ALAŞIMLARININ GENEL ÖZELLİKLERİ

Belli başlı malzemeler elektrik, manyetik veya termal yüklere maruz kaldığında fiziksel özelliklerin değişmesiyle birlikte şekil değişikliğine uğrarlar [52]. Uygulanan harici "kuvvet" alanlarının etkisinde şekil değiştirip bu etki kalktığında tekrar eski hallerine dönebilmeleridir. Malzemelerdeki bu özellik zekilik olarak adlandırılır. Bu özelliği gösteren malzemelere de akıllı malzemeler denir [53].

Akıllı malzemeler şekil hafızalı malzemeler, süperelastik şekil hafızalı malzemeler, akıllı kompozitler, piezoelektrik malzemeler, termopiezoelektrik malzemeler, elektrostriktive seramikler, nitinol, elektrolojikal akıcılar ve ters çevrilebilir jelleri içerir [54]. Fakat akıllı malzemelerin yalnızca dört tipi ticari olarak kullanılmaktadır. Bunlar; piezoelektrik, elektrostriktive, magnostiktiv ve şekil hafızalı malzemelerdir. Diğer tiplerin birçoğu yalnızca araştırma laboratuvarlarında bulunabilirler. Akıllı malzemelerin mekanik, termal, elektrik ve manyetik alanlar arası farklı çiftleri Şekil 3.1’de görülmektedir [52].



Şekil 3.1 Akıllı malzemeler ve yapılarında mekanik, termal, elektrik ve manyetik alanlar arası etkileşimler [52].

3.1. Şekil Hafızalı Ni-Ti Alaşımları

NiTi alaşımları ikili alaşım sistemidir. Bu bileşik, kabul edilir sınırlar içerisinde fazlardan nikel veya titanyum çözebilir ve alışılagelmiş alaşımlarla mukayese edilebilir derecede

sünekliliğe sahiptir. Bu aşırı çözebilme yeteneği sayesinde alaşım sisteminin hem dönüşüm özelliklerini hem de mekanik özelliklerini istenilen tarzda değiştirmek için diğer elementler katılabilir. Yaklaşık %1 oranında nikel ilavesi bile alaşım sisteminin özelliklerini etkiler. Bünyedeki fazla nikel, dönüşüm sıcaklığını önemli ölçüde düşürür ve östenitik durumda akma dayanımını artırır. Sıkça kullanılan diğer alaşımlandırma elementlerinden demir ve krom daha düşük dönüşüm sıcaklığı için, bakır ise histerizisi azaltmak ve martenzitik durumda daha düşük deformasyon gerilmesi sağlamak için daha sık kullanılır. Oksijen ve karbon gibi safsızlıkların, dönüşüm sıcaklığını değiştirdiği ve mekanik özellikleri zayıflattığı için bünyede bulunması istenmez.

NiTi alaşımının anafazı, CsCl yapısına benzer, kübik hacim merkezli B2-tipi kristal yapıya sahiptir. Martenzit fazın birim hücresi, kafes sabitlerinin birbirinden farklı olmasına rağmen monokliniktir. Otsuka ve Ren [55] tarafından Ti- 49.75Ni alaşımının kafes parametreleri $a=0.2889$ nm, $b=0.412$ nm, $c=0.4622$ ve $\beta=96.80^\circ$ olan monoklinik kristal yapısına sahip olduğu tespit edilmiş ve standart olarak kabul görmüştür.

Ni-Ti ikili alaşım sisteminin temel fiziksel özellikleri ve tavllanmış alaşımın mekanik özelliklerinin bazıları Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Seçilen malzemenin sertliğini düşürerek martenzitin deforme edilebilmesini kolaylaştırmak amacıyla uygun ısı işlemler yapılır ve böylece daha dayanıklı ve kararlı östenitik bir yapı ile hem ısıtma hem de soğutma durumunda yinelenen özelliklere sahip malzeme tipi oluşturulabilir. Bu tip alaşımlarda başlıca sorun malzemeden istenilen özellikleri yerine getirecek uygun işleme metodlarının geliştirilmesidir.

Ni-Ti esaslı alaşımlar sahip oldukları şekil hafıza etkisi (SME), sunielastiklik (PE) ve yüksek sönümleme yeteneğinden (HDC) dolayı çok önemli şekil hafızalı alaşımlar olarak düşünülmektedir. Ni-Ti alaşımları üzerine yapılan son araştırmalar dönüşüm davranışları, termomekanik işlemler, üretim yöntemleri ve endüstriyel uygulamaları üzerine odaklanmıştır. Bu alaşımlar, aynı zamanda mükemmel mekanik özellik, korozyon direnci ve biouyumluluğa sahiptir.

Ni-Ti alaşımlarının dönüşüm davranışları ve mekanik özellikleri soğuk deformasyon, ısı çevrim, Ni bakımından zengin fazın yaşlandırılması ve üçüncü bir elementin eklenmesi gibi termomekanik işlemler sayesinde değiştirilebilir.

Tablo 3.1. İkili Ni-Ti Şekil Hafızalı Alaşımların Özellikleri [56]

Özellik	Değer
Erime sıcaklığı (°C)	1300
Yoğunluk (g/cm ³)	6.45
Elektrik direnci (micro-ohm*cm)	Yaklaşık
Ostenit	100
Martenzit	70
Isıl iletkenlik (W/cm*°C)	-
Ostenit	18
Martenzit	8.5
Korozyon direnci	300 serisi paslanmaz çeliklere veya titanyum alaşımlarına yakın
Young modülü (GPa)	Yaklaşık
Ostenit	83
Martenzit	28~41
Akma dayanımı (MPa)	-
Ostenit	195~690
Martenzit	70~140
Maksimum çekme dayanımı (MPa)	895
Dönüşüm sıcaklığı (°C)	-200~110
Dönüşüm sırasındaki gizli ısı (kJ/kg*atom)	167
Şekil hafıza gerinimi (%)	Maksimum 8.5%

3.2. Ni-Ti Sisteminin Faz Diyagramı

Şekil 3.2’de Otsuka ve Ren [55] tarafından verilen Ni-Ti alaşım sisteminin faz diyagramı görülmektedir. Diyagramda bizi ilgilendiren bölge NiTi₂ ve Ni₃Ti fazlarıyla sınırlı β faz bölgesidir (kongrunent bölge). Çünkü tek faz olan Ni-Ti (B2 tipi düzenli faz) martenzitik olarak monoklinik bir faza dönüşür yani bu ara bölgede oluşturulacak alaşım bizim istediğimiz gözenekli yapı oluşumuna sebep olmaktadır. Faz diyagramının üst bölgeleri birçok yıl ihtilaflı olarak kalmıştır. Buradaki başlıca problem, 630°C’de $TiNi \rightarrow NiTi_2 + Ni_3Ti$ ’nin ötektoidik ayrışımının olup olmadığı ve Nikel bakımından zengin Ni-Ti alaşımı uygun şartlar altında ısıtılma tabi tutulduğunda görülen Ni₄Ti₃ ve Ni₃Ti₂ fazların önemidir. Bununla beraber, hiçbir deneysel delil bulunamadığından, son yıllarda ötektoidik reaksiyonun varlığı yalanlanmıştır. Ni

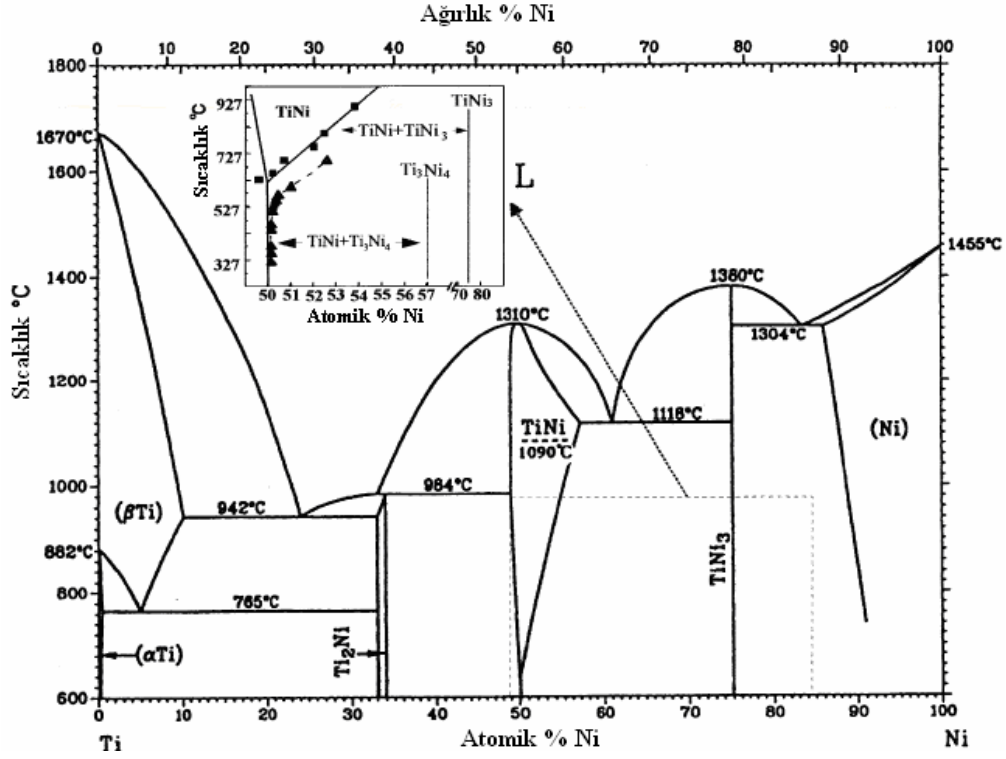
bakımından zengin faz yaşlandırıldığında Ti_3Ni_4 ve Ti_2Ni_3 metastabil fazları Ni_3Ti kararlı fazı oluşuncaya kadar aşağıdaki düzeni takip eder.



Bu yüzden Ti_3Ni_4 'ün çökmesiyle ana fazın sertleşmesi SM karekteristiklerini düzeltmede kullanılır. Ti_3Ni_4 fazı düşük sıcaklıkta (örneğin $400^\circ C$) yaşlandırıldığında yoğun bir şekilde dağılmış ince plakalar olarak görülür. Şekil 3.2'deki faz diyagramına uygun olarak $NiTi_2$ fazıyla çökme sertleşmesi oluşturmak mümkün değildir. Çünkü Ti'ce zengin kenarda Ni-Ti faz sınırı dikeydir ve azalan sıcaklıkla ergiyebilirlik limitinde değişiklik yoktur [55]. Yapılan araştırmalar Ti ve Nitinol alaşımlarının kemikle implantasyonu arasında önemli bir farkın olmadığı görülmüştür. Fakat Nitinol alaşımlarının saf Ti ve Ti6Al4V alaşımlarından daha fazla bir alanda kemikle tutunduğu tespit edilmiştir [57].

Şekil 3.2'deki Ni-Ti ikili faz diyagramında ilave kararlı fazlar da ($NiTi_2$, Ni_3Ti) gösterilmektedir. Bu ilave fazlar Şekil Hafıza davranışı göstermez. Fakat bu fazların oluşması sonucu NiTi matrisinin bileşimi değişir. Dolayısıyla, dönüşüm sıcaklığı da değişmiş olur. Düşük sıcaklıkta Ni'in çözünürlüğü azaldığı için, matriste ince ince dağılmış yarı kararlı Ni_4Ti_3 fazı çökme imkânı bulur. $300-600^\circ C$ 'de tavlandığında bu faz irileşir ve son olarak kararlı Ni_3Ti fazına dönüşümü gerçekleşir. Özellikle ince dağılmış Ni_4Ti_3 çökelteleri austenit $\leftrightarrow$ martensit dönüşümü üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir [58].

Ni-Ti alaşımında, martensit $\leftrightarrow$ austenit dönüşümü matris içerisindeki Ni'in (genellikle % 48-51 atomik) bir fonksiyonu olarak, $50^\circ C$ 'ile $100^\circ C$ 'arasındaki sıcaklık aralığında gerçekleşir. Ni miktarı atomik olarak % 1 kadar değiştiğinde, dönüşüm sıcaklığı yaklaşık olarak $10^\circ C$ değişir. Ni-Ti alaşımlarında dönüşüm sıcaklığı oksijen, karbon ve azot gibi kirliliklere karşı çok hassastır. Bu nedenle yapı içerisindeki bu tür kirlilikler sınırlandırılmalıdır. Örneğin, % 1 atomik oksijen varlığı martensit dönüşüm sıcaklığını $92,6^\circ K$ kadar düşürür ve ana fazı gevrekleştirir.



Şekil 3.2. Ni-Ti alaşımlarının faz diyagramı [55]

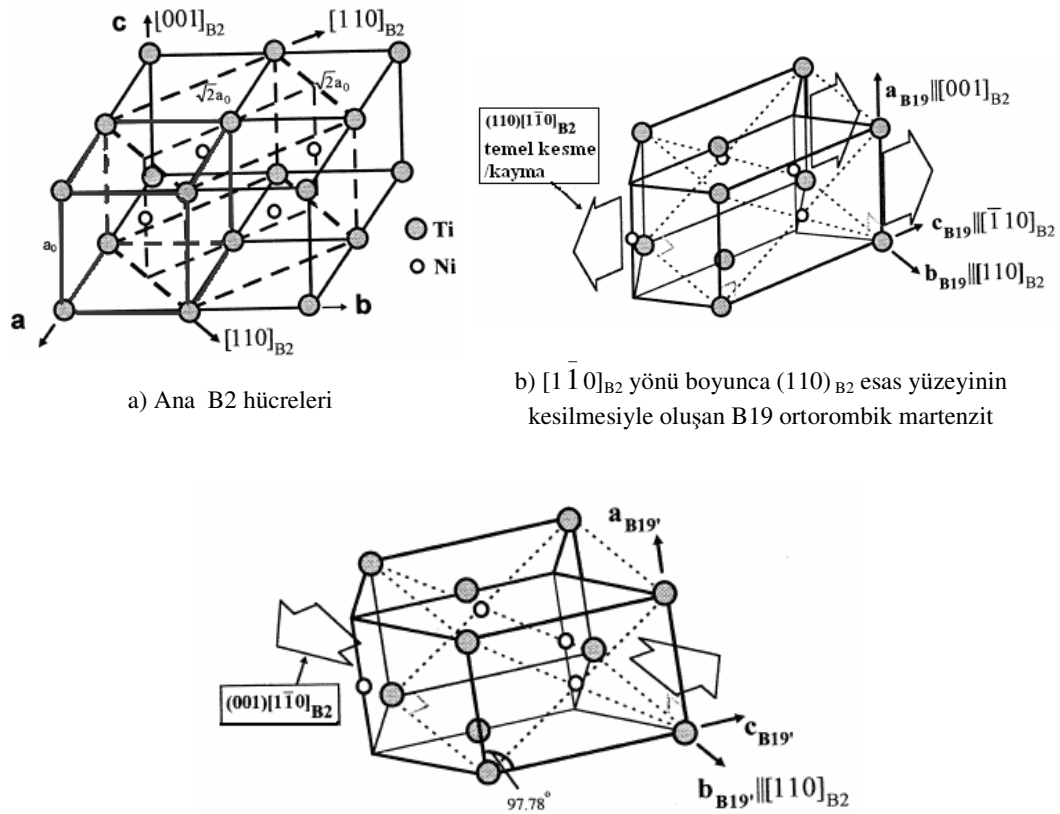
3.3. Ni-Ti Alaşımların Kristal Yapısı

Ni-Ti alaşımlarının ana faz yapısı B2 tipi düzenli yapıdır. Ni-Ti martenzitinin kristal yapısı 1961’de keşfedilmesine kadar birçok yıl ihtilafli olarak kalmıştır. Bununla beraber yapı, son olarak X-ışını difraksiyonu ile tanımlanmıştır. Monoklinik martenzit, düzenli yapıli sıkı paket yüzeylerinin uzun periyotlu olarak istiflendiği β-fazlı alaşımlardaki martenzit yapılardan farklıdır [55].

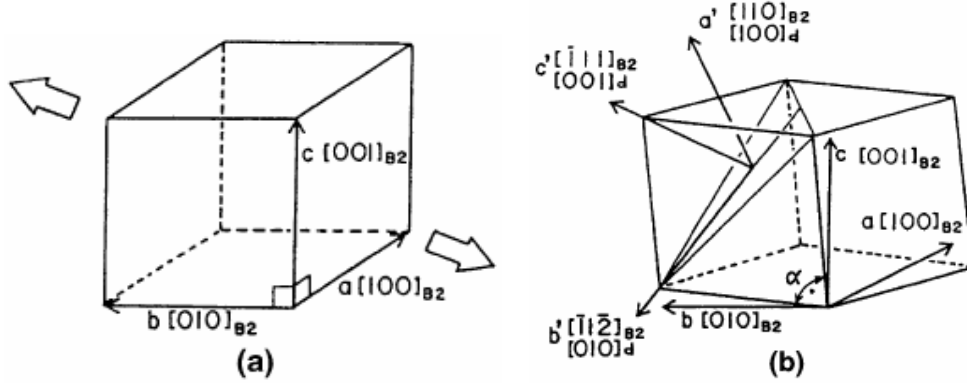
Nikel ve Titanyumun oluşturduğu Ni-Ti alaşımında şu ana kadar NiTi, NiTi₂, Ni₃Ti, Ni₃Ti₂, Ni₄Ti₃ ve Ni₂Ti fazları tespit edilmiştir. Yalnız bu fazlar, matrisin bileşimini değiştirdikleri için martensit-östenit faz dönüşüm sıcaklıklarını değiştirmektedirler. Bu fazların hemen hepsi sert fazlardır ve malzemeyi gevrekletirmektedirler. Ni₄Ti₃ dışında Ni-Ti alaşımındaki diğer fazların şekil hatırlama özelliği üzerinde bir etkisi bulunmamaktadır. TiNi fazı, 630°C ile oda sıcaklığı arasında atomik olarak %50 Ni, %50 Ti bileşiminde yani sitokiyometrik olarak görülen bir fazdır. NiTi fazı 630°C’nin üzerinde nonsitokiyometriktir.

NiTi fazının ergime sıcaklığı 1310°C'dir. Ni-Ti alaşımında görülen oksitler çoğunlukla Ti_4Ni_2O fazıdır ve $NiTi_2$ ile yaklaşık aynı yapıya sahiptir. $NiTi_2$ fazı ise kübik kafes yapısına sahiptir. Ni_3Ti_2 çökeltisi fazının iki allotropu bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık fazı tetragonal bir kafese sahip olup düşük sıcaklık fazı ise ortorombik bir kafese sahiptir. Ni-Ti denge diyagramında Ni_3Ti fazı atomik olarak % 75 Ni, % 25 Ti oranlarında görülmekte olup, ergime sıcaklığı 1380°C'dir. Ni_3Ti fazı hegzagonal kafes yapısına sahiptir. Ni_4Ti_3 fazı şekil hatırlama karakteristiklerine etkisi nedeniyle çok önemli bir fazdır [59].

Şekil 3.3'te Ni-Ti esaslı alaşımlarda B2 ana fazı ile B19 ve B19' martensit fazları arasındaki yapısal ilişki gösterilmiştir. İkili Ni-Ti alaşım sisteminin yüksek sıcaklıkta (B2 fazından) tavlannmasından sonra hızlı soğutulması ile B19' (monoklinik) martensitik fazı oluşur. Şekil 3.4'te ise R-fazı dönüşümünün kafes yapısı verilmiştir.



Şekil 3.3 Kübik Ana Faz B2 ile B19 ve B19' Martenzitleri arasındaki yapısal ilişki [55].

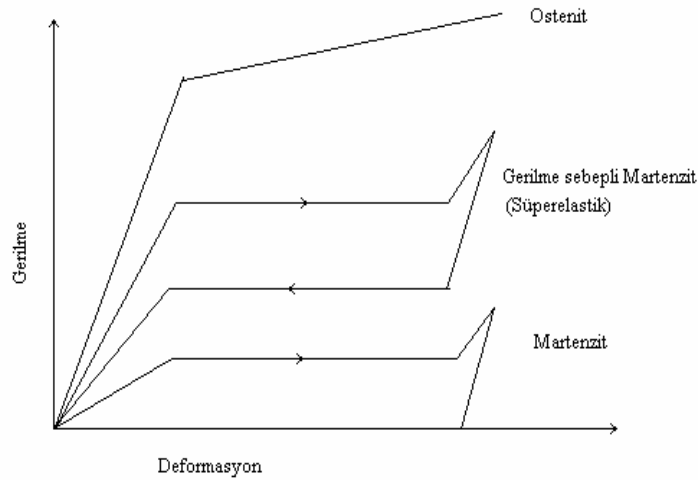


Şekil 3.4 R- fazı dönüşümüyle uyumlu kafes değişimi (a) B2 tipi ana faz ve (b) R-Fazı [59].

3.4. Ni-Ti Şekil Hafızalı Alaşımın Mekanik Özellikleri

Ortopedik biyomalzeme uygulamaları için mekanik dayanım ve kimyasal reaktivite başlıca öneme sahiptir. Genellikle malzeme implantlarının tasarımında iki temel talep vardır. Bunlar; işlem gerilmelerinin malzemelerinin akma gerilmelerinin altında ve çevrimli yüklerde uygulanan gerilmenin malzemenin yorulma limitinin altında bulunmasıdır.

Ni-Ti'nin mekanik özellikleri Şekil 3.5'te görüldüğü gibi belirli bir sıcaklıkta sahip olduğu faza bağlıdır [60].



Şekil 3.5 Ni-Ti'nin sahip olduğu fazların sabit sıcaklıklarda gerilme- deformasyon davranışı

Martenzitik ve östenitik Ni-Ti'un mekanik özellikleri Tablo 3.2'de görülmektedir. Tamamen östenitik bir Ni-Ti malzeme implantlar için uygun özelliklere sahiptir.

Ni-Ti implantlar As sıcaklığı altında yüksek sönümlenme (titreşim azaltma) yeteneği gibi istisnai özelliklere sahiptir. Örneğin bir martenzitik Ni-Ti top sabit bir yükseklikten bırakıldığında, Af sıcaklığı üzerinde bırakılan benzer bir topun kazandığı yüksekliğin ancak yarısına ulaşır. Bu özellik kemik ve implant arası ani gerilmeleri sönümlemede yararlı bir şekilde kullanılabilir. Ni-Ti aynı zamanda martenzitik dönüşümüyle bağlantılı olarak yüksek yorulma ve süneklilik özelliklerine sahiptir. Ni-Ti'un bu özelliği özellikle implant malzemelerinde son derece önemlidir.

Tablo 3.2 Ni-Ti, implant paslanmaz çelik, titanyum ve Ti-6Al-4V alaşımlarının mekanik özellikleri

	Ni-Ti		Paslanmaz Çelik	Titanyum	Ti-6Al-V
Çekme Dayanımı (MPa)	800-1500	103-1100	483-1850	540-740	920-1140
Akma Dayanımı (MPa)	100-800	50-300	190-1213	390	830-1070
Elastiklik Modülü (GPa)	70-110	21-69	190-200	105-110	100-110
Kopma Uzaması (%)	1-20	< 60	12-40	16	8

3.5. Ni-Ti Alaşımının Üretimi

Ni-Ti alaşımlarını üretme yöntemlerinden birisi; malzemenin kalitesi, saflığı ve özelliklerinin yüksek olması için çift vakum ergitme yöntemiyle üretme yöntemidir. Hammadde alaşımı hazırlandıktan sonra vakumlu indüksiyon ocağında 1400° C 'de ergitilir. Alaşımın yapısı ve homojenliğini düzeltmek için vakumlu ark ergitme yöntemiyle tekrar ergitilir. Çift ergitmeye tabi tutulan ingotlar ürün boyutuna ve şekline sıcak (800°C) ve soğuk deformasyona getirilir.

Ni-Ti alaşımlarının bir başka üretim yöntemi ise SHS yöntemi ile yapılan toz metalurjisi üretim yöntemidir.

3.5.1. Ni-Ti'nin SHS yöntemi ile üretimi

SHS işlemi, Ni-Ti intermetalik bileşikler gibi birçok intermetalığı ve seramikleri sentezlemek amacıyla kullanılan bir üretim yöntemidir. Klasik işlemler ile karşılaştırıldığında zaman SHS işlemi; zaman ve enerji bakımından, daha kolay işlem olma açısından daha avantajlıdır [10].

Günümüzde bilinen diğer metalik malzemelerle kıyaslandığında gözenekli ve şekil hafızalı Nitinol alaşımı doğal kemiğin yerine kullanılabilecek önemli bir alternatif malzemedir. Nitinol alaşımının üretilmesinde farklı teknikler kullanılmasına rağmen, toz metalürjisi ile üretim yöntemi, karmaşık şekilli parçaların üretimindeki kolaylığı, kontrol edilebilir başlangıç boşluk oranı, üretim sonrası talaş kaldırma işleminin gerekmemesi ve döküm yöntemiyle elde edilen ürünlerdeki gibi segragasyonların meydana gelmemesi gibi nedenlerden dolayı tercih edilmektedir [10]. Ancak, yine de sinterleme esnasında, sinterleme sıcaklığının yüksek seçildiği sıcaklıklarda, döküm yöntemindekine benzer anisotropik değişiklikler olabilir. Bu yüzden boşluk miktarını arttırmak için yapılan sinterleme işlemi kontrollü ve düşük sıcaklıklarda yapılmalıdır. Aksi takdirde boyutsal değişiklikler ortaya çıkabilir. Nitinol esaslı şekil hafızalı akıllı malzemelerin biyomedikal alanlardaki kullanımları boşluklu bir yapı eldesini gerekli kılmasına rağmen, boşluklu Nitinol alaşımını üretmedeki zorluklar araştırmaları sınırlamaktadır. Bu yüzden boşluklu Nitinol alaşımı üretme çalışmaları ilgi çekmektedir. Ayrıca alaşımda ateşleme sonrası oluşturulacak kanal yönünün de özellikle ortopedik cerrahi uygulamalardaki önemi de araştırma konusu olmaktadır. Yapılan çalışmalarda Ni-Ti alaşımlarının, yüksek mukavemet, korozyon, biyouyum ve doku ilerlemesi gibi özelliklere sahip olduğu saptanmıştır. Oluşan gözenekli yapı içinden dokunun vücut akışkanıyla birlikte taşınımı sağlanmaktadır. Böylece yumuşak veya sert dokuların implant malzeme içerisinden doku akışı gerçekleştirilmektedir [10].

Üretim esnasında boşluk miktarının kontrol edilebilmesi, yanma kanal genişliklerinin kontrollü olarak eldesi ve daha fazla boşluklu malzeme üretimi biyomedikal uygulamalar için büyük önem arz etmektedir. Ayrıca boşluk ve yanma kanal yönlerinin tespit edilmesi biyomedikal uygulamalar açısından büyük bir öneme sahiptir.

Yi ve Moore [61] tarafından tartışıldığı gibi Ni ve Ti tozlarının o kadar ince olduğu farz edilir ki her partikülün sadece bir atom içerdiği kabul edilir. Bunlar ideal olarak karıştırıldığı zaman her bir Ni atomu bir Ti atomu ile temas haline geçer ve yapısı çok yönlü bozulur. Böylece her bir atom komşusundan yeterli bir enerji elde ettiği zaman farklı atomlar ile tepkimeye girer. Gerçekte bu kadar ince tozun bulunması imkansızdır. Bir partikül binlerce atomdan ibarettir. Eğer tozların ideal bir şekilde karıştırıldığı farzedilirse Örneğin: Ni(Ti) partikülü bir Ti(Ni) partikülü ile temasa geçer. Farklı atomlar ile temasa geçen partiküllerin bir kabuğundaki atomlar reaksiyon meydana getirmek için değişime uğrar.

SHS reaksiyonu başladığında karşılıklı temas eden Ni ve Ti atomları ince bir NiTi bileşim tabakası oluşturarak reaksiyon oluşmaya başlar. Partikülün merkezindeki atomlar reaksiyonu devam ettirmek için bu tabaka aracılığıyla difüze olurlar. Bundan dolayı reaksiyon, NiTi bileşiğindeki Ni(Ti) atomların difüzyonu ile kontrol edilir. Diğer bir taraftanda iyi bilinmektedir ki difüzyon, aktivasyon enerjisi belli olan sıcaklığın önemli bir rol oynadığı arrheniuss ilişkisi ile belirlenir. Bundan dolayı SHS işleminde reaksiyonu daha kolaylaştırmak amacıyla yeni ateşleme teknikleri kullanılarak SHS reaksiyonu için daha yüksek ısı akışı yoğunluğu oluşturulur [43]. Daha geniş hacim-yüzey alan oranına sahip silindirik toz kompaktlar oluşturularak ısı kaybı azaltılır.

Ni ve Ti toz karışımına elektrik arkı uygulandığında bölgenin sıcaklığı birkaç saniye içerisinde yükselerek numune tutuşmaktadır. Ni-Ti toz karışımından SHS yöntemi ile gözenekli Ni-Ti alaşımı üretimi yapılırken, numune tutuşturulduktan sonra aşağıdaki gibi ekzotermik reaksiyonlar meydana gelir [22,24].



Tek noktadan elektrot vasıtasıyla akım verilen numune bir uçtan tutuştuğunda alev diğer uca doğru çok kısa bir sürede yayılır. Aynı zamanda reaksiyon sırasında açığa çıkan ısı da

numune boyunca ilerler. Reaksiyon, ateşleme elektrotu-ateşleme noktası doğrultusuna dik olarak numune üzerinde kendi kendine su dalgası gibi ilerlemektedir. Sentezleme reaksiyonu dalga şeklinde ilerlediği için yanma olukları kanallar şeklinde oluşur.

SHS işleminde, iki ardışık ateşleme safhasının mevcut olduğu görülmüştür. Birinci safha, reaksiyonun meydana geldiği ve alevin kendi kendine ilerlediği safhadır. Ön ateşleme adımı da denilen bu durum katı hal difüzyonu ile kontrol edilir. Alevin hemen önünde sıvı faz meydana gelir. İlk ateşleme safhasında numunenin önemli bir kısmı erimektedir [42].

SHS işlemi meydana gelirken Ti(Ni) ve Ni(Ti) katı çözeltilerindeki NiTi_2 ilk ekzotermden önce görülmeye başlar. Bu olay, katı hal difüzyonun sonucu olarak meydana gelir. Sıcaklık ön ateşleme katı hal reaksiyonunun hızını artırdığından dolayı NiTi_2 , Ni_3Ti ve NiTi gibi intermetaliklerin oluşumuna da sebep olur. Bu safhaya hem ham yoğunluk hem de ısıtma hızı etki etmektedir. İkinci safhada ise, hem ısı hemde kütle transferi söz konusudur [42]. Düşük yoğunluk katı hal difüzyonunu olumsuz bir şekilde etkiler. Yüksek yoğunluklarda ise difüzyon daha çok aktive edilir. Sıvının oluşum hızı, poroz iskelet sisteminin düzgün yapısını koruyabilmek için sıvı faz tüketim hızı ile sıvı faz oluşum hızı birbirine eşit olmalıdır [45]. Ön ısıtma sıcaklığı kritik değere ulaştığında sıvı miktarı da kritik değere ulaşır. Hem yüksek sıcaklık gradientinden dolayı hem de gaz akımından dolayı dalganın ilerleme yönü boyunca sıvı faz akacağından, gözenekler dalga ilerleme yönü boyunca meydana gelir [21].

SHS reaksiyonu esnasında yüksek sıcaklıklar mevcut olduğu için başlangıçtaki tozlarda bulunma ihtimali olan nem veya empuritelerin varlığı göz ardı edilmemelidir. Bundan dolayı reaksiyon esnasında empurite ve gazların atılımı, mevcut olan konvektif argon ve sıvı akımında yüksek porozite oluşumunda etkili olduğu düşünülmektedir [21].

Reaksiyon sırasında tutuşturulan bölgede bir miktar Ni-Ti tozları da yanmakta ve ergime sonucu Ni-Ti tozlarının birleşmesi ile alaşım oluşurken tozların yerinde alaşımla birlikte açık ve kapalı gözeneklerde oluşturmaktadır. Alaşım oluşurken kendinden sonraki bölgenin sıcaklığını arttırarak benzer reaksiyonun gerçekleşmesine neden olur. Böylece bir kanal bölgesi ve ardından bir alaşım bölgesi ve tekrar bir kanal bölgesi olarak halkalar şeklinde reaksiyon devam eder. Ayrıca alaşım oluşurken büzülme de olur. Büzülme esnasında da içeri gaz sızıp hapsolürken, kapalı gözenekler oluşur. Büzülme tam olarak kapanmadığı zaman

odacıklar dar geçitlerle birbirlerine veya kanallara açılır. Böylece küçük açık gözenekler oluşur. Numunede çeşitli şekilde oluşan gözenekler, orijinal gözenekler ve kirkendall gözenekleridir. Kirkendall gözenekleri Ti ve Ni'nin farklı difüze olma hızlarından meydana gelir [45].

SHS işlemi sonrası elde edilen numunede gözenekler meydana gelmektedir. Bu gözeneklerin miktarı porozite olarak adlandırılır. SHS işleminde porozite oluşumuna beş önemli faktör etki eder [21].

1. Başlangıç ham porozite
2. Gaz oluşumu ve gelişimi
3. Reaksiyona giren reaktantların belirli bir hacme indirgenmesi
4. Termal göç
5. Ni ve Ti'nin difüzyon hızındaki farklılıklar

İmplant olarak üretilen numunelerin gözeneklerinin üç boyutlu olarak birbirine bağlı yani açık gözenekli olması arzu edilir. Böylece yüksek açık gözenek, implant içerisinde dokunun kolay bir şekilde ilerlemesine ve vücut akışkanının sızmasına müsaade eder. Böylece stabil (kararlı) bir arayüzey meydana gelir [41].

Bu gözlemler temelinde, numunenin büzülmesine sebep olan alev ilerlemesi esnasında ateşlemenin önünde bir miktar erimiş sıvı meydana geldiğine inanılır. Sıcaklık 942°C'ye ulaştığında Ti_2Ni - β Ti(Ni) ötekiği erimeye başlar. Bu durum kapiler kuvvetten dolayı Ti açısından zengin bir sıvı faz yayılır. Ve daha sonraki reaksiyonların meydana gelmesi için katı reaktantlar ıslanır. Sıvı faz hızlı bir şekilde artar. Difüzyon kolay bir şekilde meydana gelir [45]. Daha sonra hem ısı hem de kütle transferi ile geliştirilen poroz numunenin içindeki sıvının yayılması ile ikinci ateşleme durumu meydana gelir [42].

4. BİYOMALZEMELER

Günümüzde büyük ilerlemelerin kaydedildiği bilim dallarından biri olan “biyomalzeme” biliminde, biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır. Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin: kan) temas ederler. Bu sebepten dolayı vücuda yerleştirilecek malzemenin vücutla uyum içerisinde olması, yerine konulduğu organın fonksiyonunu kısmen ya da tamamen yerine getirebilmesi, biyomalzemelerin önemini artırarak inceleme alanlarının genişlemesine yol açmıştır [1,2].

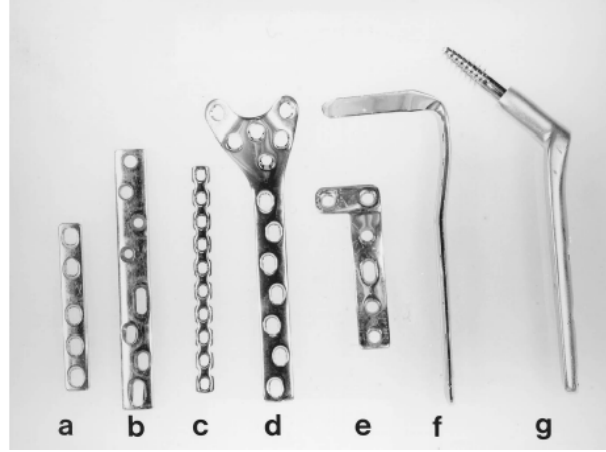
Bilimsel anlamda yeni bir alan olmasına karşın, uygulama açısından biyomalzeme kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Altının diş hekimliğinde kullanımı, 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bronz ve bakır kemik implantlarının kullanımı, milattan önceye kadar gitmektedir. Bakır iyonunun vücudu zehirleyici etkisine karşın 19. yüzyıl ortalarına kadar daha uygun malzeme bulunamadığından bu implantların kullanımı devam etmiştir. 19. yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir. Örneğin ilk olarak 1880’de fildişi protezler vücuda yerleştirilmiştir [1].

1960’lara kadar kullanılan bu protezler, metal korozyona uğradığında ciddi tehlikeler yaratmıştır. 1972’de alumina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO) seramikleri yapı herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmaksızın kullanılmaya başlanmış, ancak inert yapıdaki bu seramikler dokuya bağlanamadıklarından çok çabuk zayıflamışlardır. Aynı yıllarda Hench tarafından geliştirilen biyoaktif seramikler (örneğin biyocam ve hidroksiapatit) ile bu problem çözülmüştür.

İlk başarılı sentetik implantlar, iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plakalarıydı. Bunu 1950’lerde kan damarlarının değişimi ve yapay kalp kapakçıklarının geliştirilmesini 1960’larda kalça protezleri izlemiştir. Kalp ile ilgili cihazlarda esnek yapılı sentetik bir polimer olan poliüretan kullanılırken, kalça protezlerinde paslanmaz çelik öne geçmiştir [62]. Bunun yanı sıra, ilk olarak 1937’de diş hekimliğinde kullanılmaya başlanan poli

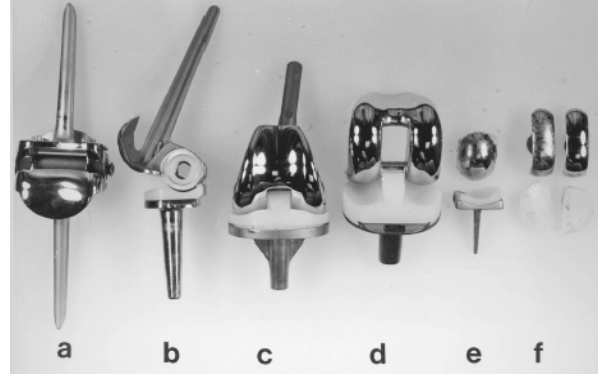
metilmetakrilat (diş akriliği olarak da bilinir) ve yüksek molekül ağırlıklı polietilen de kalça protezi olarak kullanılmıştır. II. Dünya Savaşından sonra, paraşüt bezi (Vinyon N adıyla bilinen poliamid) damar protezlerinde kullanıldı. 1970'lerde ilk sentetik, bozunur yapıdaki ameliyat ipliği, poli (glükolikasit)'den üretilmiştir. Kısacası, son 30 yılda 40'ı aşkın metal, seramik ve polimer, vücudun 40'dan fazla değişik parçasının onarımı ve yenilenmesi için kullanılmıştır. Biyomalzemeler, yalnızca implant olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen ama vücutla etkileşim halindeki cihazlar), çeşitli eczacılık ürünlerinde ve teşhis kitlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Tablo 4.1'de implant cihazlarda kullanılan çeşitli doğal ve sentetik malzemelere örnekler verilmiştir. Günümüzde, yüzlerce firma tarafından çok sayıda biyomalzeme üretilmektedir. 2700'ü aşkın çeşitte tıbbi cihaz, 2500 kadar farklı teşhis ürünü ve yaklaşık 39.000 civarında değişik eczacılık ürünü, bu teknolojinin en büyük pazarını oluşturmaktadır. Ancak, halen biyomalzemedan kaynaklanan aşılamamış sorunlar da vardır. Bunların çözümünde doku mühendisliği ve gen tedavisi alternatif yaklaşımlar sunmaktadırlar. Özellikle nanoteknoloji, bilişim teknolojileri ve fabrikasyon yöntemlerindeki gelişmelere paralel olarak daha mükemmel biyomalzemelerin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Biyomalzemeler temel olarak tıbbi uygulamalarda kullanılmalarına karşın, biyoteknolojik alandaki kullanımları da göz ardı edilmemelidir. Bunlar arasında hücre teknolojisinde hücre ve hücresel ürün üretiminde destek malzeme olarak, atık su arıtımında adsorban (yakalayıcı tutucu) malzeme olarak, biyosensörlerde, biyoayırma işlemlerinde, enzim, doku, hücre gibi biyoaktif maddelerin immobilizasyonunda (tutuklanmasında) ve biyoçiplerde kullanılmıştır [1].

Biyouyumluluğu yüksek olan malzemeler, kısacası biyomalzemeler metaller, seramikler, polimerler ve kompozit malzemeler olarak gruplandırılmaktadır. Homojen özellik gösteren ve kullanım açısından dezavantajlara sahip olan tüm bu malzeme gruplarına alternatif olarak da kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'te farklı geometrik şekillerde yapılmış plaka ve kalça protezleri, Şekil 4.3'te ise ortopedide kullanılan çeşitli kompozitler ve kullanım yerleri görülmektedir.



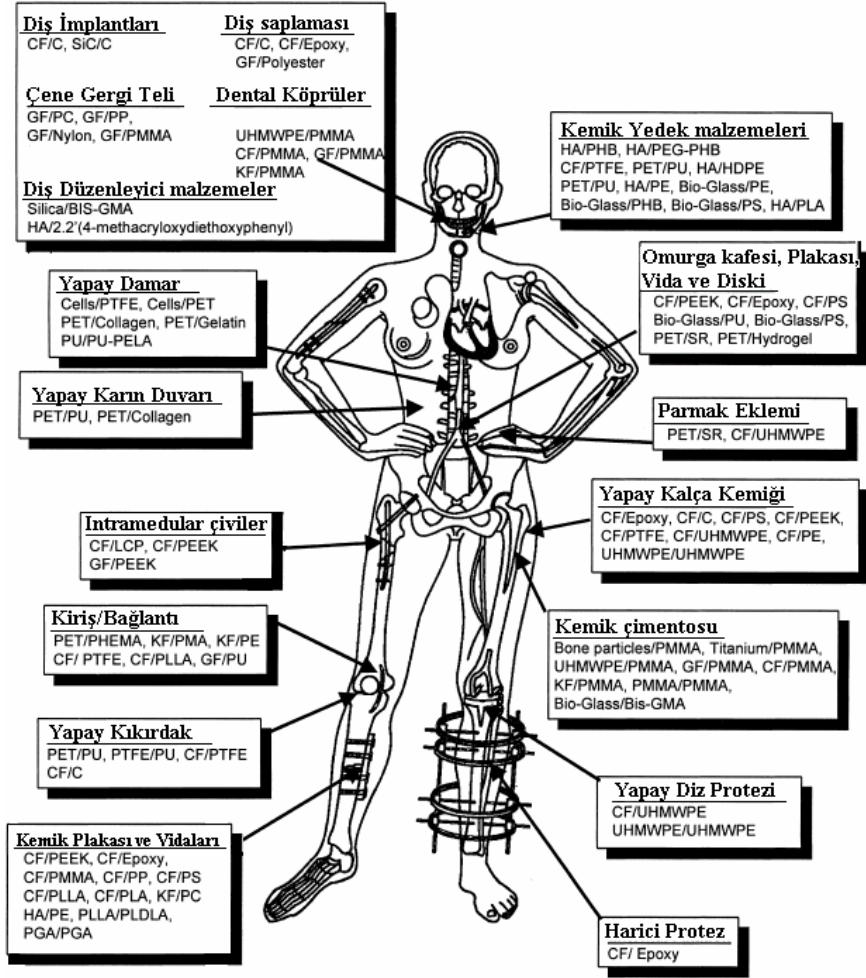
- | | |
|----------------------------------|---|
| a-Dinamik kompresyon plakası, | e-L Şekilli destek plakası, |
| b- Hibrit kompresyon plakası, | f- Çivi plakalar, |
| c-Yeniden yapılan kemik plakası, | g-Dinamik kompresyonlu vidalı kalça plakası |
| d- Ayak destek plakası, | |

Şekil 4.1. Farklı şekillerde yapılmış metal kemik plakaları [63],



- | | |
|--|---|
| a-Metal menteşeli protezler, | d-Yüzeyi kaplanmış menteşeli protezler, |
| b-Plastik yolluklu metal menteşeli protezler, | e-Uni-compartmental protezler, |
| c-Biri metal diğeri plastik menteşeli protezler, | f- Bi-compartmental protezler |

Şekil 4.2. Farklı tiplerde metal kalça protezleri [63],



Şekil 4.3. Ortopedide kullanılan çeşitli kompozitler ve kullanım yerleri [62].

Tablo 4.2’de seramik biyomalzemeler, polimerik biyomalzemeler, kompozit biyomalzemeler ve metalik biyomalzemelerin sınıflandırılması yapılmış ve bunların avantaj ve dezavantajları gösterilmiştir [64]. Tablo 4.3’te ise biyomalzeme, kemik ve diş a ait mekanik özellikler verilmiştir.

Tablo 4.1. İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler [1].

Uygulama Alanı	Malzeme Türü
İskelet Sistemi	
Eklemler	Titanyum, Titanyum-Alüminyum-Vanadyum alaşımları Paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları
Kırık kemik uçlarını tespitite kullanılan ince metal levhalar	Poli (metil metakrilat) (PMMA)
Kemik dolgu maddesi	Hidroksiapatit
Kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisinde	Teflon, poli (etilen teraftalat)
Yapay tendon ve bağlar	Titanyum, alümina, kalsiyum fosfat
Diş implantları	
Kalp-damar Sistemi	
Kan damarı protezleri	Poli (etilen teraftalat), teflon, poliüretan
Kalp kapakçıkları	Paslanmaz çelik, karbon
Kataterler	Silikon kauçuk, teflon, poliüretan
Organlar	
Yapay kalp	Poliüretan
Duyu Organları	
İç kulak kanalı	Platin elektrotlar
Göz içi lensler	PMMA, silikon kauçuk, hidrojel
Kontakt lensler	Silikon-akrilat, hidrojel
Kornea bandajı	Kolajen, hidrojel

Tablo 4.2. Biyomalzemelerin kullanım alanlarıyla avantaj ve dezavantajları [64]

Malzeme	Avantaj	Dezavantaj	Örnek
Polimerler (naylon, silikon, kauçuk, polyester v.s.)	Esnek olduğu için kolay şekillendirilebiliyor	Mekanik değerleri iyi değildir. Zamanla deformasyona uğrayabilir	Kan damarları, Kalça soketleri, Burun ve burun gibi yumuşak dokularda
Metaller (Ti ve alaşımları, Co-Cr alaşımı, Altın-Gümüş, Paslanmaz Çelik)	Mekanik değerleri çok iyi, sert ve dayanıklı	Birlikte çalışan metallerde zamanla aşınma görülebilir. Üretilmesi ve şekillendirilmesi çok zor	Eklem yenilenmeleri, Kemik plaka ve civataları, Diş kökleri
Seramikler (Alüminyum oksit, Potasyum Kalsiyum içerikli hidroksiapatite, Karbon)	Biyoyumluğu çok iyi, oldukça sert ve dayanıklı	Kırılgan, gevrek ve esnek değil. Üretilmesi ve şekillendirilmesi çok zor	Dişçilikte diş başlarında, eklem mafsallarında ve ortopedik implantlar
Kompozitler (Karbon-karbon ve kemik çimentosu kullanılmış teller)	Mekanik değerleri çok iyi, amaca uygun imal edilebilen karışım	Üretilmesi ve şekillendirilmesi çok zor	Eklem mafsalları ve kalp kapakçıkları

Tablo 4.3. Biyomalzeme, kemik ve dişin mekanik özellikleri [39]

Malzeme	Young Modülü E (GPa)	Yoğunluk, ρ (gr/cm ³)	Kuvvet (MPa)
<u>Sert Dokular</u>			
Diş, Kemik, İnsan Kemiği	17	1,8	130 (çekme)
Diş Minesi	50	2,9	-
Diş İçi	18	2,1	138 (basma)
<u>Polimerler</u>			
Polietilen	1	0,94	30 (çekme)
Polimetametilakrilat	3	1,1	65 (çekme)
PMMA-kemik çimentosu	2	1,18	30 (çekme)
<u>Metaller</u>			
316 L paslanmaz çelik	200	7,9	1000 (çekme)
Co-Cr-Mo	230	8,3	660 (çekme)
Co-Cr-Ni-Mo	200	9,2	1800 (çekme)
Ti 6Al 4V	110	4,5	900 (çekme)
<u>Kompozitler</u>			
Grafit (yüksek yoğunlukta)	215	1,63	1240 (çekme)
Grafit	46	1,55	579 (çekme)
Diş Kompozitler	10-16		170-260 (basma)
<u>Köpükler</u>			
Polimer Köpükler	10 ⁻⁴ -1	0,002-0,008	0,01-1 (çekme)

4.1. Titanyum ve Titanyum Alaşımları

Titanyumun biyomalzeme üretiminde kullanımı 1930'lu yılların sonlarına doğru görülmeye başlanmıştır. Titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Tablo 4.4'te görüldüğü gibi titanyum, paslanmaz çelik ve vitalyum'a (CoCrMo alaşımı) göre daha hafiftir. Titanyumun, implant uygulamaları için mekanik ve kimyasal özellikleri yanı sıra, özgül ağırlığının düşük olması göze çarpan en önemli özelliklerden biridir [57].

Biyouyumlulukları nedeniyle, titanyum ve alaşımları son zamanlarda gündemdedirler [13]. Korozyona karşı dirençleri paslanmaz çelik ve kobalt esaslı alaşımlar ile karşılaştırıldığında daha fazladır. Nötral pH ve isotonik tuzlu suda korozyon hemen hemen yok denecek kadar azdır. Çukurcuk ve taneler arası korozyona karşı direnci yüksektir. Hayvan

deneyleri ve insan uygulamaları biyolojik uyumlulukları konusunda şu ana dek olumlu izlenimler vermiştir [62,65].

Tablo 4.4. Bazı metalik implantların özgül ağırlıkları [57].

Alaşımlar	Özgül Ağırlık (g/cm ³)
Ti ve Alaşımları	4,5
316 Paslanmaz Çelik	7,9
CoCrMo	8,3
CoNiCrMo	9,2
NiTi	6,7

Titanyum, yüksek sıcaklıklarda çok reaktif ve oksijen varlığında patlamaya hazır bir elementtir. Bundan dolayı, yüksek sıcaklık uygulamalarında inert bir atmosfere gerek duyulur yada vakumda eritilir. Oksijenin bulunduğu ortamda, oksijen metal içerisine geçer ve metali kırılganlaştırır. Titanyumun, inert özellikte olması, nontoksit yapısı, antimagnetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi olması rahatlıkla küçük boyutlu numunelerin üretilebilmesi, biyoyum yeteneğinin yüksek olması, korozyona karşı dirençli olması ve elastiklik modülünün kemiğinkine çok yakın olması gibi özellikleri ortopedik bir materyal olması özelliğini sağlamıştır [2]. Tablo 4.5'te implant malzemesi ve cerrahi operasyonlarda kullanılan titanyum ve alaşımlarından yapılan bazı aletlerin kimyasal bileşimleri verilmiştir [57].

Tablo 4.5. İmplant malzemesi olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının kimyasal bileşimleri [57].

Element	N	C	H ₂	Fe	O ₂	Ti
1. Kalite	0,03	0,1	0,015	0,2	0,18	SABİT
2. Kalite	0,3	0,1	0,015	0,3	0,25	
3. Kalite	0,05	0,1	0,015	0,3	0,35	
4. Kalite	0,05	0,1	0,015	0,5	0,4	
Ti6Al4V ^a	0,05	0,08	0,125	0,25	0,13	

^a %6 Alüminyum (5,50-6,50); %4,00 Vanadyum (3,50-4,50);

ve diğer elementlerin herbirinden max. %0,1 toplam % 0,4

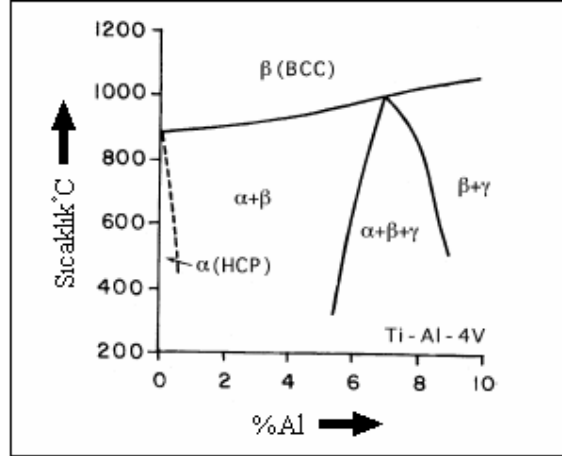
Titanyum ilk olarak hayvan vücudunda denenmiştir ve vücut tarafından çok iyi tolere edildiği görülmüştür. Ardından Titanyum, kalp ve yumuşak dokularda protez malzemesi olarak kullanılmıştır. Farklı tipte pek çok titanyum alaşımlarından en yaygın kullanım alanı bulan ise Ti- %6 Al-%4 V olmuştur. Mekanik yapısının oldukça iyi olması, hafifliği ve müstesna korozyon direnci gibi sebepler protez malzemesi olarak kullanımı desteklemiştir. Günümüzde titanyum ve alaşımları tüm dünyada çok yoğun ve yaygın olarak farklı tipte ve yerde cerrahi amaçlı olarak kullanılmaktadır. Bu konudaki daha başarılı sonuçların elde edilebilmesi için; malzemeler üretilirken yapılan, biyometalurji ve klinik türdeki araştırma çalışmaları halen devam etmektedir [62].

Titanyum işleme teknolojisi yüksek ve pahalı olsa da, bu üstün özelliklerinden dolayı; havacılık, uzay, uçak, tıp (kalça ve diz implantları, kalp valfi, diş dolgu maddesi v.s.), el aletleri ve hatta golf sopasına kadar pek çok kullanım alanına sahiptir [2].

Günümüzde implant ve biyomedikal ürün yelpazesinde en fazla Ti 6Al 4V alaşımı kullanılmaktadır (Şekil 4.4). Bu alaşım % 5,5 $\cong$ 6,5 oranında Al ve % 3,5 $\cong$ 4,5 oranında V içerir. Şekil 4.5'te Ti-Al-V faz diyagramı kesiti görülmektedir.



Şekil 4.4.Ti-6Al-4V alaşımlı implant [66]



Şekil 4.5. Ti-Al-V faz diyagramı kesiti [57]

Saf Titanyum esasen saf elementel titanyum olmayıp, özellikle implantın yüzeysel tabakalarında oksijen ve titanyumun oluşturduğu bir kompozittir. Belirli sınırlar içerisinde oksijen ve titanyumun mekanik özelliklerini olumlu yönde etkiler. Fakat yüksek konsantrasyonlarda titanyumun mekanik gücünü azaltır. ASTM F-67 tip III'de 345 Mpa minimum akma dayanımı elde edilecek şekilde oksijen kullanımını öngörmektedir. Saf Titanyum içinde az miktarda diğer elementlerde bulunmaktadır. Bunlar %0.07 N, %0.15 C, %0.015 H ve %0.35 Fe elementleridir. Bu elementlerden herhangi birinin konsantrasyonunun fazla olması halinde malzemenin performansı düşer. Saf titanyum, ortopedi ve travmatolojide yaygın kullanılmaz. Günümüzde en önemli kullanım yeri titanyum alaşımlı çimentosuz protezlerin poroz tabakasıdır.

25°C'deki yoğunluğu 4,5 gr/cm³ olan titanyum çok hafiftir. Titanyumun elastisite modülü (107 GN/m²), paslanmaz çelik (200 GN/m²) ve kobalt krom (200-230 GN/m²) alaşımlarının elastisite modülünün yaklaşık yarısıdır. Titanyumda bu değerin düşük olması oldukça önemlidir. Zira böylece titanyum diğer metallere göre oldukça önemli sünekliğe sahiptir ve ortopedide bu esnekliğe büyük ihtiyaç vardır. Kemikğin elastisite modülü metallere göre oldukça düşüktür (10 GN/m²). Bu arada esnekliğin elastisite modülüyle ilgili olduğu kadar protezin geometrisiyle ilgili olduğu unutulmamalıdır. Tablo 4.6'da biyomedikal uygulamalarda kullanılan titanyumun mekanik özellikleri ve Tablo 4.7'de ise dişçilik uygulamalarında kullanılan titanyumun mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.6. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan titanyumun mekanik özellikleri [8].

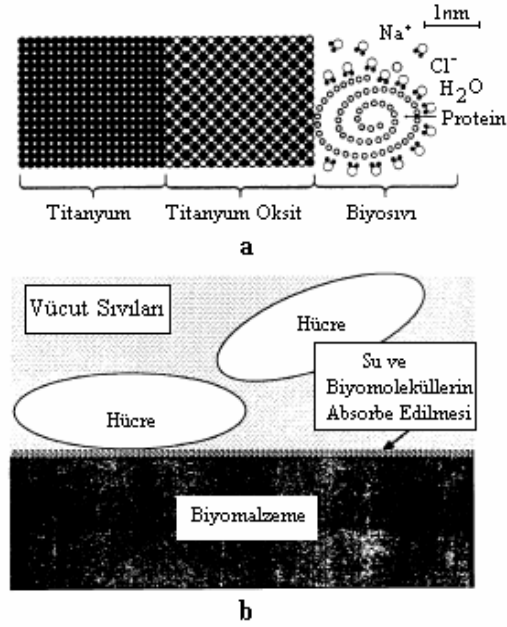
Alaşıım	Gerilme Dayanımı (UTS) (MPa)	Eğilme Dayanımı σ_y	Uzama (%)	RA(%)	Modülü (GPa)	Alaşıım tipi
1. 1. derecede saf Titanyum	240	170	24	30	102.7	α
2. 2. derecede saf Titanyum	345	275	20	30	102.7	α
3. 3. dereceden saf Titanyum	450	380	18	30	103.4	α
4. 4. derecede saf Titanyum	550	485	15	25	104.1	α
5. Ti-6Al- 4V ELI	860-965	795-875	10-15	25-47	101-110	$\alpha+\beta$
6. Ti-6Al- 4V	895-930	825-869	6-10	20-25	110-114	$\alpha+\beta$
7. Ti-6Al- 7Nb	900-1050	880-950	8.1-15	25-45	114	$\alpha+\beta$
8. Ti-5Al-2.5 Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha+\beta$
9. Ti-5Al-1.5 B	925-1080	820-930	15-17	36-45	110	$\alpha+\beta$
10. Ti-15Sn- 4Nb- 2Ta-0.2Pd (tavlanmış)	860	790	21	64	89	$\alpha+\beta$
11. Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2 Pd (tavlanmış)	715	693	28	67	94	$\alpha+\beta$
12. Ti-13Nb-13Zr	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	$\alpha+\beta$
13. TMZF (Ti-12Mo-6Zr- 2Fe) (tavlanmış)	1060-1100	100-1060	18-22	64-73	74-85	β
14. Ti-15Mo (tavlanmış)	874	544	21	82	78	β
15. Tiadyne 1610 (tavlanmış)	851	736	10		81	β
16. Ti-15Mo- 5Zr-3Al (ST)	852	838	25	48	80	β
17. 21RX (tavlanmış) (Ti- 15Mo-2.8Nb- 0.2Si)	979-999	945-987	16-18	60	83	β
18. Ti-35.3Nb- 5.1Ta- 7.1 Zr	596.7	547.1	19	68	55	β
19. Ti-29Nb- 13Ta- 4.6 Zr	911	864	13.2		80	β

Tablo 4.7. Dişçilik uygulamalarında kullanılan titanyumun mekanik özellikleri [62].

Alaşım	Yöntemi	Gerilme Dayanımı (MPa)	Eğilme Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Vickers Sertliği (Hv)
1. Ti-20Cr-0.2Si	Döküm	874	669	6	318
2. Ti-25Pd-5Cr	Döküm	880	659	5	261
3. Ti-13Cu-4.5Ni	Döküm	703	-	2.1	-
4. Ti-6Al-4V	Döküm	976	847	5.1	-
5. Ti-6Al-4V	Süperplastik	954	729	10	346
6. Ti-6Al-7Nb	Döküm	933	817	7.1	-
7. Ni-Ti	Döküm	470	-	8	190

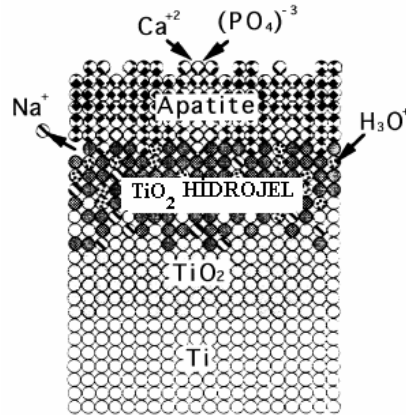
Titanyumun α alaşımı tek fazlı mikro yapıya sahiptir. Bu özelliğinden dolayı bu tür alaşımlar iyi kaynak edilebilirler. Yüksek alüminyum içerikli bu grup alaşımlar, mükemmel çekme dayanım ve yüksek sıcaklıklarda (300≈600 °C) oksidasyon dayanımlarına sahiptirler. Bu tip alaşımlar tek fazlı olduklarından dolayı çökelme sertleşmesi uygulanamaz [67].

Kemik dokular Ti implantlar kullanarak birleştirildiğinde yumuşak dokuyla sert dokunun fiziksel şeklini değiştirmeden yerleştirilmelidir [30]. Titanyum alaşımlarının yüzey pürüzlülüğü kemikle karşı implant arasında önemli bir etkiye sahiptir ve kemik ile ara yüzeyin çekme gerilmesiyle etkilenmektedir [68]. Yüksek seviyelerde osteoblast hücre miktarı yumuşak yüzeylerden ziyade kaba yüzeyler üzerinde birikmektedir. Titanyum implantların yüzeyinde meydana gelen oksit tabakası kullanıldığı ortamdaki vücut sıvısı, hücre ve su molekülleri tarafından parçalanmaya çalışılır (Şekil 4.6) [57].



Şekil 4.6. a) Titanyum implantla canlı doku arasındaki ara yüzey
b) Hücreyle yüzey arasındaki etkileşim [57]

Ti yüzeylerinin kimyasal değişimleri ısı değişimleriyle beraber TiO_2 oluşumunu takip eder [69]. TiO_2 'in üzerindeki hidrojel tabakası Şekil 4.7'de görülmektedir. Hidrojel tabakası apatiti kristal şekle dönüştürebilir.



Şekil 4.7. Alkali ısıtılardan sonra Ti implant yüzeyindeki kimyasal değişim [69].

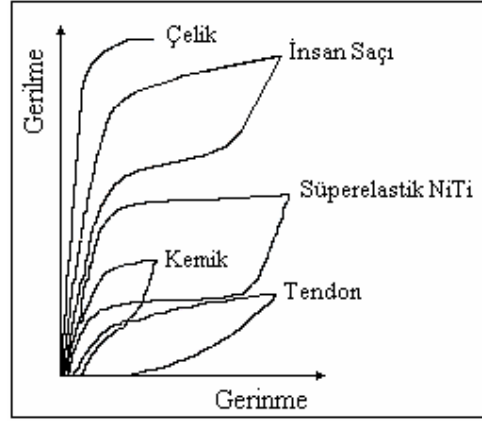
4.2. Ni-Ti Alaşımları

Eşit sayıda Nikel ve Titanyumdan (%49/51 Ni) oluşan ve ilk kez ABD’de deniz savaş araçları laboratuvarlarında (Naval Ordnance Laboratory) geliştirilen ve deformasyon sonrası sıcaklığa bağlı olarak şekil hafıza özellikleri gösteren alaşıma NiTinol denir [25]. Bu alaşımlar uğradıkları martenzitik dönüşüm sonrasında, ısıtıldıklarında ilk şekillerine dönebilme yeteneğine sahiptirler. Bu özelliğe şekil hafıza özelliği denmektedir. Şekil hafıza etkisinin görüldüğü biyomalzeme uygulamaları arasında; diş köprüleri, kafatası içerisindeki damar bağlantıları, yapay kalp için kaslar ve ortopedik protezler olarak sınıflandırabiliriz [21]. Şekil hafızalı alaşımların özellikle Nitinolün ticarileşmesi 1962’li yıllara dayanır. 1962’de yarıatomik Ni-Ti’de şekil hafıza yeniden keşfedildiği zaman bu malzemeye olan ticari ilgiyi de artırmıştır. 1990 öncelerinde Nitinolün gelişmesi ile ilgili çok fazla bir gelişme yapılmamıştır. Fakat yüzyılın sonuna yaklaştığımız zaman Nitinolun medikal mühendislik dünyasında esas yeri işgal ettiğini görülmektedir. NiTinol olarak adlandırılan bu alaşımın sahip olduğu özellikler Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8. Nitinol’un (%49/51 Ni) sahip olduğu özellikler [70]

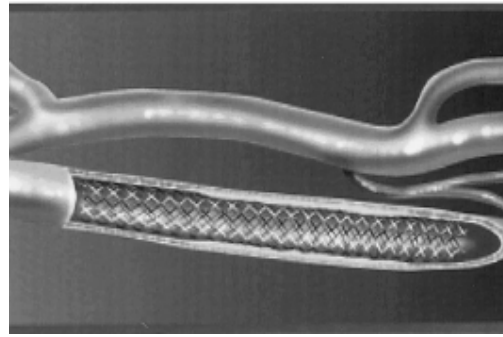
Karışım Oranı	49/51 Ni
Ergime Derecesi	1310 °C (2370 °F)
Yoğunluğu	6,45 g/cm ³
Özdirenci	100 micro- ohm.cm (östenit) 70 micro-ohm.cm (martenzit)
Dönüşüm Sıcaklığı	-200 °C ile 110 °C arası
Korozyon Dayanımı	Çok Yüksek

Bu alaşımın diğer önemli bir özelliği de süperelastiklik özelliğidir. Şekil 4.8’de bu alaşımın birbirinden farklı yapay ve doğal malzemelerle karşılaştırılması görülmektedir. Paslanmaz çelik veya bunun gibi şekil hafıza özelliğine sahip olmayan diğer metaller belirli oranlardaki çekme kuvvetinden sonra koparken bu alaşım eski haline dönebilmektedir. Bu özelliği nedeniyle NiTinoldan üretilmiş biyomedikal alanlarda kullanılan (damar açma) teller paslanmaz çelik tellere oranla daha fazla kullanım alanı bulmaktadırlar [57].



Şekil 4.8. Nitinol alaşıminin tendon, kemik, insan saçı ve paslanmaz çelikle kıyaslanması [71].

Medikal icatlar içerisinde en fazla kullanım alanına sahip olan kendi kendine genleşebilen süperelastik stentlerdir (Şekil 4.9). Stentler dişlere baskı oluşturmak için destek temin eden dental bir alet olup adını bu cihazı 1800’lu yılların sonunda geliştiren Dr. C.T. Stent adlı dişçiden almıştır, fakat günümüzde stent tıkanık kalp damarları, şahdamar, kalça kemiği, aort, uyluk v.b. gibi çeşitli organlara destek amaçlı kullanılmaktadır.



Şekil 4.9. Beyine kanın akışını ve damar açıklığını koruyan bir stentin atardamardaki görünüşü

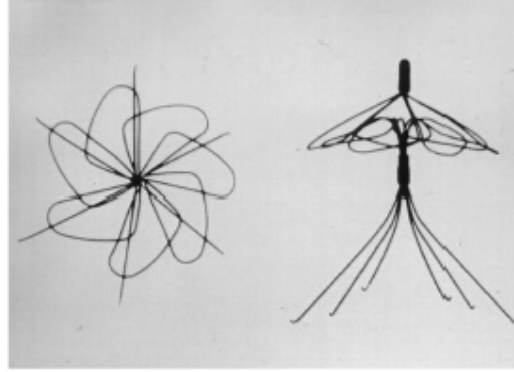
Kardiovasküler sistemde yapılan bir stentleme işlemi boşluğun açılmasını engellemek için, genişleyen hastalıklı damara bir balon yerleştirme işlemidir. Balonlama kan akışında düzgün ilerleme temin eder. Günümüzde çoğu stentler 316L paslanmaz çeliklerden ve Nitinolden yapılır. Paslanmaz çelikten yapılan stentler, stent içine yerleştirilen balonun patlamasının sebep olduğu plastik deformasyon ile damar cidarlarını genişletir. Fakat Nitinol

stentler kendi kendine genişler. Stentlerin ve diğer cihazların yapımında Nitinolun kullanılmasının sebebi süperelastik Nitinolün paslanmaz çelikten 10-20 kez daha büyük olan esnekliği ve %11’lik şekil değiştirme göstermesidir. Bu esneklik olayı atardamar ve uyluktaki damarlarda önemli rol oynar, çünkü stentlerin oluşturdukları basınçtan dolayı damarlarda ezilmeler meydana gelebilir. Nitinolun medikal alandaki kullanımı aşağıda gösterilen özelliklerinden dolayı tavsiye edilmektedir.

- 1- Elastik açılma
- 2- Termal açılma
- 3- Dolaşma direnci
- 4- Biyouyumluluk
- 5- Biyomekanik uyumluluk
- 6- Dinamik gerilmeler
- 7- Dinamik karışım
- 8- Histerezis
- 9- MR uyumluluğu
- 10- Yorulma direnci
- 11- Üniform plastik deformasyon

Nitinolun kullanılmasının en önemli sebeplerinden birisi medikal bir cihazın açılmasına müsaade etmesidir. Kompleks müdahalelerde kalbe ve beyne iğnesiz ulaşma daha fazla tercih edilir. Belirlenen şekillerden elastik olarak dönebilen ve çok küçük bir açıklıkta geçebilen cihazlara ihtiyaç vardır. Bu cihazların çoğu esneyebilen nitinol malzemelerden yapılır. Radyolojistler böyle bir ürünü göğüs tümörünün yerini işaretlemek için kullanırlar. Bu ürün nitinol tel kanca ve vücuda bağlanmış paslanmaz çelik iğneden ibarettir. Tel kanca iğne boruya bağlıdır. Boru göğüs boşluğuna sokulur ve tümör bulunan bölge olduğu onaylanana kadar beklenir. Eğer gerekliyse cihaz geri çekilir ve yeniden pozisyon seçilerek açılma işlemi tekrar yapılır. Bu olay doğru yer bulunana kadar devam eder [11].

Şekil hafızalı Nitinolün şekil hafıza etkisinden dolayı kullanıldığı bir başka cihazda Simon Vena Cava filitresidir (Şekil 4.10). Bu cihaz kan vücuttan kana geri dönerken oluşan kan pıhtılarını filtre eder, pıhtılar filitrenin kolları tarafından tutulur. Bu gibi pıhtılar uzun süreli yatalak hastalarda kan, kalp veya ciğerlere ulaşmaması gibi ciddi durumlarda meydana gelir. Cihaz martenzitik durumda iken sondaya bağlanır. Açılma bölgesine yerleştirilirken martenzitik fazdaki filtre sonda boyunca serim fizyolojik akar, sonda bırakılırken solüsyon akışı durdurulur ve cihaz kan ile kuşatılarak kullanıma hazır hale gelir [11].



Şekil 4.10. Simon Vena Cava filitresinin görünüşü

İlk uygulaması kıvrılmadan eğri bükü yollar boyunca geçilmesi gereken angioplastitenin kılavuz tellerinde, balonlarında, stentlerinde, filitrelerinde kullanılmıştır. Eğer ulaşılması gereken yer merkez veya mafsaldan uzak ise teller çok uzun olmalıdır. Tellerin yönetilebilir ve döndürülebilir olmalarından dolayı çok önemli yerlerde, eğri bükü yollarda yada bir dalın kenarında kullanılmaktadırlar. Bu tellerdeki en küçük kalıcı deformasyonlar bile telin yönetme kabiliyetine zarar verebilir veya cidarlara çarpmasına sebep olabilir. Kullanılan bir başka uygulama ise kıvrılma direncine sahip Nitinollü erişim sepetleridir. Süperelastik malzemelerin bir başka özelliğide aşırı büyük şekil değiştirmelerde dinamik gerilmeler göstermesidir. Böylece süperelastik cihaz tarafından uygulanan kuvvet, klasik malzemelerdeki gibi şekil değiştirme ile değil, sıcaklıkla sınırlıdır. Ortodontik diş telleri bu özelliği kullanmak için üretilen ilk üründür. Nitinol diş telleri ile 1970'in sonlarına doğru tanışıldı ve bugün diş tellerinin %30'u Nitinoldür. Paslanmaz çelik ve diğer malzemeler kullanıldığı zaman ağrıya

sebebi olan noktada ayara ihtiyaç duyulduğu göze çarpmıştır. Tedaviye devam edildiği zaman düzeltme işlemine geciktiren hızlı bir şekilde gevşeyen ve dişleri hareket ettiren kuvvetlerin bulunduğu grlmştr. Aksine Nitinol tellerde çok geniş bir tedavi süresi ve dişin pozisyonuna göre sabit bir kuvvet uygulayarak dişler hareket edebilir. Böylece tedavi daha az ağrı ve daha az kontrol ile sürebilmektedir.

4.3. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk terimi basit olarak malzemeyi vücudun kabul edebilme yeteneği yani konağın implantı kabul (tolere) edilebilirliğidir. Araştırmacılar, “biyomalzeme”ve “biyouyumluluk” terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Biyouyumlu olan malzemeler, biyomalzeme olarak adlandırılmış ve biyouyumluluk; uygulama sırasında malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmıştır. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyouyumlu, yani ‘vücutla uyulaabilir’ bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb) meydana getirmeyen malzemedir. Örneğin; sentetik bir malzeme biyomalzeme olarak kullanıldığında, bu malzemenin canlı dokuyla teması sırasında yaşam sistemini herhangi bir şekilde etkilememesi gerekmektedir [72]. Bu kavram implant ile konağın tüm etkileşimlerini kapsamaktadır. Canlı dokuya yerleştirilmiş tüm malzemeler, bu dokudan tepki alırlar. Bu tepki doku-implant ara yüzeyinde oluşur. Tablo 4.9’daki çeşitli faktörlere bağlı olarak implant malzemeye olan doku cevabının dört türünden bahsedilebilir [1]. Bunlar;

1. Malzeme toksikse, çevresindeki doku ölür
2. Malzeme toksik değil biyoinertse, değişik kalınlıkta fibröz doku oluşur
3. Malzeme toksik değil de biyoaktifse, doku implant ara yüzeyinde bağlama gerçekleşir
4. Malzeme toksik değil, fakat çözünür yapıdaysa, çevresindeki doku, implantın yerini alır.

Tablo 4.9. İmplant-doku ara yüzey ilişkisini etkileyen faktörler [1]

Doku Tarafı	İmplant Tarafı
Doku Tipi	İmplant Bileşimi
Doku Yaşı	İmplanttaki Faz Sayısı
Doku Sağlığı	Faz Sınırları
Doku içi Kan Sirkülasyonu	Yüzey Morfolojisi
Ara Yüzey Hareketliliği	Yüzey Gözenekliliği
Ara Yüzey Kan Sirkülasyonu	Kimyasal Reaksiyon
Boyutlar Arası Uygunluk	Boyutlar Arası uygunluk
Mekanik Yükleme	Mekanik Yükleme

Biyomalzemelerin, biyouyumluluğu yapısal ve yüzeysel olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur. Biyouyumluluğu yüksek olan malzemeler, bedene yerleştirilebilir cihazların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Ancak halen mükemmel biyouyumluluğa sahip bir malzeme sentezi gerçekleştirilememiştir [1].

Vücuda bir implant uygulandığı zaman vücutta bütün malzemeler için yabancı vücut reaksiyonu meydana gelir. Biyouyumluluğun derecesi bu reaksiyonun süresine bağlıdır. Bundan dolayı biyouyumluluk özel solüsyondaki bir malzemenin korozyon davranışına direkt olarak bağlıdır. Canlı dokuların tedavisinde kullandığımız çok az malzeme gerçekten inert olduğundan konakçı dokularla olumsuz etkileşime girmeyen materyallerin seçimi de sınırlı olmaktadır. Hatta bazı araştırmacılar gerçekten biyoinert bir materyal olmadığını savunmaktadırlar [73]. Biyolojik uyumluluğun değerlendirilmesi için ASTM F-4 Committee on Medical and Surgery Materilas and Devices adı altında bir sistem geliştirilmiştir. Yeni biyomalzemeler piyasaya çıkmadan önce, vücut içinde istenilmeyen bir etkiye neden olmamaları amacıyla detaylı biyolojik testlere tabi tutulmaktadırlar. İlk olarak vücut dışında daha sonra vücut içerisinde testler yapılmakta, bunu takiben klinik denemelerle malzemenin biyolojik güvenilirliği ve performansı tespit edilmektedir [74]. Bir malzemenin biyouyumunu kontrol etmek için bu

malzemeyi biyolojik korozyon testlerinden geçirmemiz gerekir. Buradaki şartlar ve solüsyon ortamı insan sağlığı için risk oluşturan element esas alınarak hazırlanmalıdır. Ni-Ti alaşımları test edilirken solüsyon Ni esas alınarak hazırlanmaktadır. Biyosağlamlılık, elektrokimyasal potansiyel ve korozyon direnci oranı çalışılan alaşımlarda kabul gören ayrıntılardır. Biyomalzemeler hem in vitro (vücut dışı) hemde in vivo (vücut içi) olmak üzere iki tür değerlendirme testine tabi tutulurlar [25].

Biyolojik ortam için materyal tasarımı, birbiri ile etkileşen üç ayrı dinamik unsurun varlığından dolayı son derece zordur. Bunlar [75];

1. Biyomateryal yüzeyinin kimyasal yapısı
2. Ara yüzey tabakasının kimyasal yapısı
3. Konakçı hücre yanıtıdır.

Biyomateryale tutunan ara yüzey tabakası çevre ile fizyolojik etkileşime aracılık eder. Bu yüzden ara yüzey bileşenlerinin ve adsorbsiyon mekanizmasının yüzey kimyasının tanımlanması, oluşacak tepkisi kontrol etmede birincil öneme sahiptir. Biyolojik determinantı olan bütün sistemler, büyük olasılıkla işleyiş süreçleri tamamen anlaşılamadıklarından, matematiksel olarak kesinlikle çalışmazlar. Bu yüzden konakçıya yerleştirilen biyomateryallerin etkileşimleri ile ilgili tahminde bulunmak en azından şimdilik imkânsız görünmektedir. Bu yüzden hem implant, hem implantın uygulandığı vücut v.b ortam incelenmelidir. Organ ve hücre kültürlerinin çeşitli biyomalzemelerle verdiği reaksiyonlar değerlendirilerek bu malzemelerin hücrelere zarar verip vermediği anlaşılabilir [11]. Genellikle korozyon direnci yüksek olan malzemeler hücre ve organ kültürlerinde de nötr görülmektedir.

4.4. Biyomalzemedede Oluşabilecek Muhtemel Etkiler

Biyomalzemeler, konakçıda oluşturabilecekleri biyolojik etkilere göre sınıflandırılmışlardır [75]. Bunlar;

4.4.1. Biyotolere etki

Biyomalzeme uygulandığı bölgede, sınırlı fibröz doku ile çevreniyorsa biyotolere etkiden söz edilir. Günümüzde kullanılan çoğu biyomalzemede bu durum görülmektedir.

4.4.2. Biyoinert etki

Biyomalzeme, uygulandığı kemik dokuyla, arada sınırlı fibröz bir doku olmadan birleşir. Çoğu zaman biyomalzemeler uygulandıkları dokuyu, dokularda kendilerine uygulanan materyali etkilemek çabasındadırlar. Biyoinert etki, bu tür etkileşimlerin görülmediği materyal-implant ilişkisine verilen addır. Çok sayıda araştırmacı gerçekte biyoinert bir materyal olmadığına inanmaktadır.

4.4.3. Biyoaktif etki

Biyomalzeme, uygulandığı dokuda, benzer hücrelerin oluşumunu aktive ediyorsa biyoaktif etkiden söz edilebilir.

4.4.4. Toksik etki

Ortopedi ve travmatolojide kullanılan materyaller birçok testten geçtikten ve biyouyumluluğu onandıktan sonra kullanım alanına girmektedirler. Tüm bu testlere rağmen biyomateryallerin allerjik, immün, nonimmün, mutajenik, kanserojenik ve inflamatuvar etkileri olabilir. Bu yüzden, kullanılacak biyomalzeme son derece önemlidir. Biyomalzeme seçiminde başlıca şu kriterler aranmalıdır;

- Biyolojik açıdan uyumlu olmalı,
- Histolojik açıdan uyumlu olmalı,
- Toksik, mutajenik yada kanserojenik etkisi olmamalıdır,
- Antijen yada hapten benzeri davranış özelliği göstermemeli,
- Mümkünse allerjik determinantı çok az olmalı,

- Metal ise korozyon dayanımı yüksek olmalı,
- Yapısı homojen olmalı,
- Hasta tarafından kabul edilebilir olmalıdır.

Bütün bu özellikleri bir arada bulunduran materyali bulmak son derece zordur. Günümüzde ideal materyal denebilecek bir madde henüz bulunmamıştır. Bu durum tıp ve biyomedikal çalışmaların yönlendirilmesinde etkili olmaktadır [73].

5. DENEY ÇALIŞMALARI

Bu çalışmada, toz metalurjisi ve SHS (Self-propagating high-temperature synthesis) yöntemiyle değişik üretim şartları altında Ni-Ti alaşımı üç boyutlu gözenekli yapıya sahip bir biyomalzeme üretildi. Üretilen bu intermetalik alaşımın implant malzemesi olarak kullanılabilirliğini tespit etmek için gözenek oranı, mikro yapısı, mekanik özellikleri ve vücut içinde (in vivo ortamda) biyouyumu üzerinde farklı deney parametrelerinin etkisi incelendi. Çalışmada değişken olarak kullanılan parametreler ve değerleri Tablo 5.1’de görülmektedir.

Tablo 5.1. Çalışmada değişken olarak kullanılan parametreler ve değerleri

Değişken Parametreler	Değerleri
Presleme basıncı (MPa)	50, 75, 100
Ön ısıtma sıcaklığı (°C)	200, 250, 300
Isıtma hızı (°C/dak)	30, 60, 90
İmplantın in-vivo ortamda kalma süresi (ay)	2, 4, 6

5.1. Deney Numunelerinin Üretimi

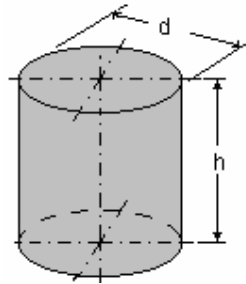
Bu çalışmada, numuneler hazırlanırken atomik olarak %49.5 Ti ve % 50.5 Ni tozu karışımı kullanılmıştır. Kullanılan Ni ve Ti tozlarının karakteristik özellikleri Tablo 5.2’de görülmektedir. Alfa-Aesar (Menşei:Almanya) firmasından temin edilen Ni ve Ti tozları hassasiyeti 0.0001 (gr) olan Scaltec marka terazi ile tartıldı. Tozlar terazi ile tartıldıktan sonra homojen bir karışım elde edebilmek için tasarlanıp imal edilen bir karıştırıcı torna tezgahı aynasına bağlanarak 16 dev/dak devirde 12 saat süreyle karıştırıldı. Toz karışımı özel olarak imal edilen kalıp vasıtasıyla 50, 75 ve 100 MPa’lık üç farklı basınç uygulanarak Mohr+Federhaff+Losenhausen (Menşei:Almanya) marka basma deney cihazında soğuk olarak preslendi (Şekil 5.1). Presleme sonrası elde edilen kompakt numunenin şematik resmi Şekil 5.2’de görülmektedir. Kompaktlanan numunelerin çapı 10mm dir.

Tablo 5.2. Ti ve Ni tozlarının karakteristikleri

Malzeme özellikleri	Nikel	Titanyum
Safılık derecesi (%)	99.8	99.5
Özgöl ağırlık (gr/mol)	58,71	47,9
Toz boyutu (mesh)	-325	-325
Erime sıcaklığı (°C)	1453	1680
Özgöl Ağırlığı (gr/cm ³)	8,9	4,507
Kaynama sıcaklığı (°C)	2832	3260
Ateşleme sıcaklığı (°C)	Belirlenmemiştir	250



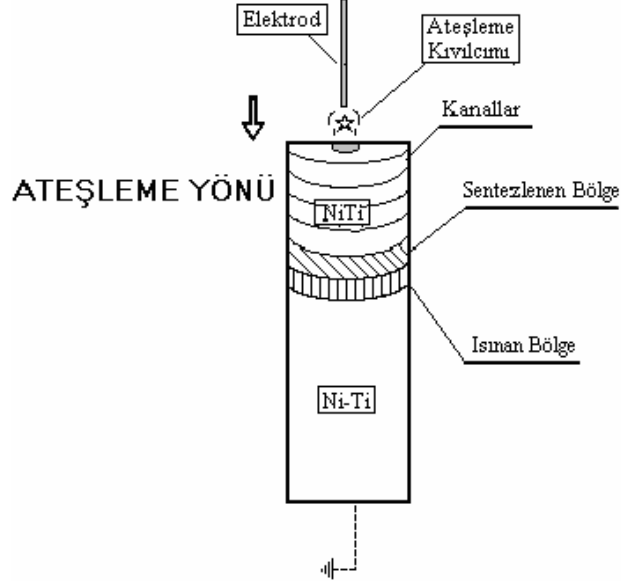
Şekil 5.1. Tozların preslenmesi işlemi



Şekil 5.2. Presleme sonrası elde edilen Ni-Ti

Preslenen numuneler, tasarlanıp imal edilen argon gazı (0,1MPa basınçla) ve vakum ($\sim 10^{-4}$ mbar) kontrollü bir fırın içerisinde farklı ön ısıtma sıcaklıklarında (200, 250 ve 300°C) ve

farklı ısıtma hızlarında (30, 60 ve 90 °C/dak) elektrik arkı (14 kV ve 30 mA) uygulanarak ateşlendi. Ateşleme işleminin şematik resmi Şekil 5.3'te ve işleminin yapıldığı deney seti ise Şekil 5.4'te görülmektedir.



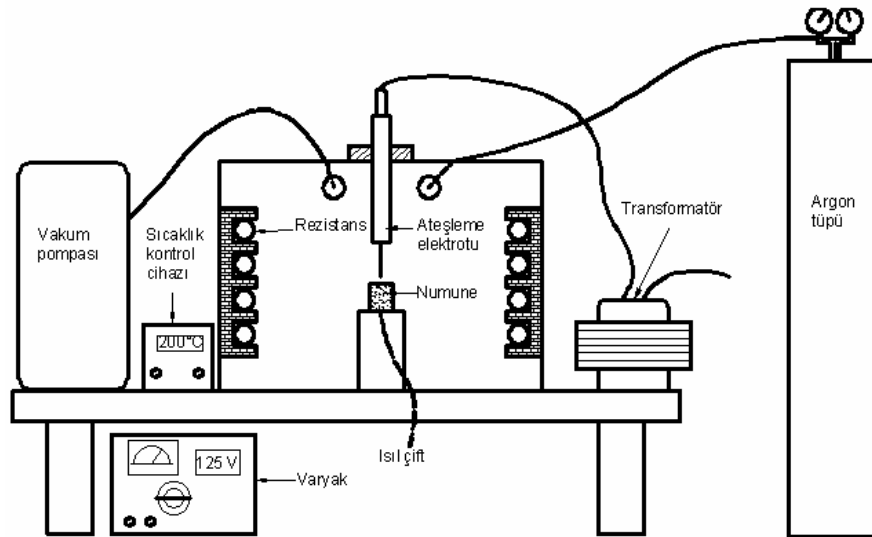
Şekil 5.3. Ateşleme yönteminin şematiği [2].

Şekil 5.4'te görülen deney setinde numune ısıtma odasının her iki yan yüzeylerine yerleştirilmiş 1500 W büyüklüğünde iki adet rezistans vasıtasıyla ısıtılmaktadır. Isıtma odasına bir adet argon gazı için giriş ve bir adet vakum için çıkış valfi yerleştirilmiştir. Fırın içerisindeki vakum bir vakum pompası ile sağlanmaktadır. Isıtma odasının sıcaklığı, içerisine yerleştirilen ısı çifti (termokupl) yardımıyla dijital bir termometre ile ölçülmektedir. Ayrıca sıcaklık ölçme cihazı, istenilen değerde ayarlamak suretiyle sıcaklığı kontrol edebilmektedir. Böylece ön ısıtma sıcaklığı istenilen değere ayarlanmaktadır. Isıtma cihazının içerisine bir adet de ateşleme elektrotu yerleştirilmiştir. Ayrıca numuneyi fırın içerisine koymak ve çıkarmak için açılıp kapanabilen bir kapak bulunmaktadır. Aynı zamanda fırın içerisinde numuneyi görmek amacıyla bu kapağa sıcaklığa dayanıklı cam yerleştirilerek pencere şeklinde imal edilmiştir. Ateşleme elektrotu 14 kV ve 30 mA bir transformatöre bağlanmıştır. Transformatör ise bir anahtar vasıtasıyla 220 V şehir şebekesine bağlanmıştır. Numune transformatör tarafından

oluşturulan ark ile tutuşturulmaktadır. Numune ısıtma hızı ise varyak vasıtasıyla rezistanslara giden voltajın ayarlanması ile gerçekleştirilmiştir.



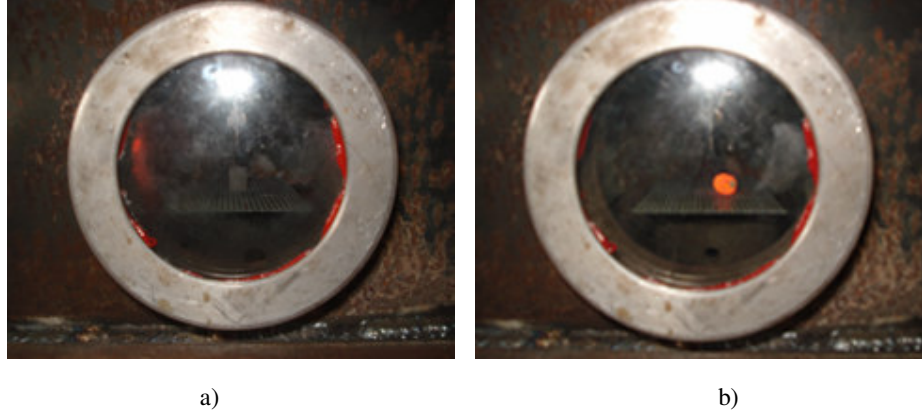
a)



b)

Şekil 5.4. Sentezleme işleminin yapıldığı deney setinin a) fotoğrafı b) şematik resmi

Deney setinde numunenin ateşleme öncesi ve ateşleme esnasındaki görüntüleri Şekil 5.5’da, ateşleme işlemi yapıldıktan sonra elde edilen Ni-Ti alaşımının üstten ve önden görünüşü ise Şekil 5.6’de görülmektedir.



Şekil 5.5. Deney setinde a) ateşleme öncesi b) ateşleme esnasındaki görüntüler



Şekil 5.6. Ateşleme sonrası numunenin makro fotoğrafı

5.2. Gözenek Miktarını Belirleme

SHS işlemi ile elde edilen numunede birçok gözenek oluşur. Bu gözeneklerin oranı porozite olarak adlandırılır ve ürünün genel porozitesi eşitlik (5.1)’deki formülle hesaplanır.

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100 \quad (5.1)$$

burada; ρ ölçülen yoğunluk (ağırlık ve boyutsal ölçümle hesaplanır) eşitlik (5.2), ρ_0 yoğun NiTi tozlarının karışımının yoğunluğu yani teorik yoğunluktur. Numunenin yoğunluğu ağırlığı ve boyutu ölçülerek hesaplandı. Ni-Ti numunelerinin gözenek oranı eşitlik (5.1) yardımıyla hesaplandı. Ti-at.%50,5 yoğun Ni karışımının teorik yoğunluğu eşitlik (5.3) ve eşitlik (5.4) yardımıyla 6,21 gr/cm³ olarak hesaplandı.

$$\rho = \frac{m_{\bar{o}}}{V_{\bar{o}}} \quad (5.2)$$

$$\rho_0 = \frac{m_{Ti} + m_{Ni}}{V_{Ti} + V_{Ni}} \quad (5.3)$$

$$V_{Ti, Ni} = \frac{m_{Ti} \cdot \rho_{Ni}}{\rho_{Ti} \cdot \rho_{Ni}} \quad (5.4)$$

5.3. Metalografik Çalışmalar

Metalografik çalışmalar hem optik mikroskop hem de SEM (taramalı elektron mikroskobu) kullanılarak yapıldı. Sentezlenmiş numuneler sırasıyla, 200, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 meş'lik SiC zımparalardan geçirildi. Daha sonra çuha ve 3 mikronluk elmas pasta kullanılarak parlatma işlemi gerçekleştirildi. Numunenin yüzeyleri %5 HNO₃ %10 HF ve H₂O karışımı dağlayıcı ile dağlandı. Dağlama öncesi ve sonrası numuneler saf etil alkolle temizlenerek metalografik inceleme için hazırlandı. Metalografi için hazırlanan numunelerin mikroyapı incelemeleri Olympus marka optik (Menşei:Japonya) ve Leo Evo 40 model SEM (Menşei:Almanya) kullanılarak yapıldı. Ayrıca üretilen numunelerin yapısında oluşan fazların kantatif olarak elementer içeriklerini tespit edebilmek için noktasal ve bölgesel olarak EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ölçümleri yapıldı.

5.4. Basma Deneyleri

Basma deneyleri; presleme basıncı, ön ısıtma sıcaklığı ve ısıtma hızının üretilen numunelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla U-test (Menşei:Türkiye) bilgisayar destekli çekme-basma cihazı kullanılarak basma deneyleri yapıldı.

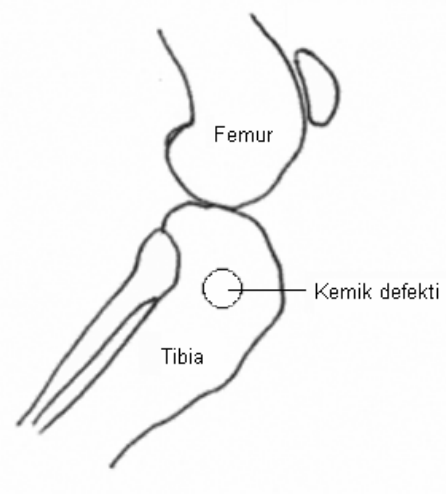
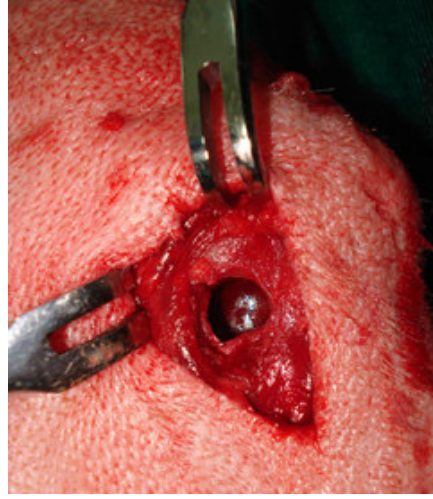
5.5. Cerrahi Süreç

Hayvanlara yapılan uygulamalar için Fırat Üniversitesi Veteriner Fakültesi Etik Kurulundan gerekli izinler alındı. Üretilen implantların deneklere yerleştirilmesi, Fırat Üniversitesi Veteriner Fakültesi Cerrahi anabilim dalı kliniğinde gerçekleştirildi. Çalışmada, sağlıklı, değişik ırkta, iki-üç yaşları arasında, ağırlıkları 24 ile 32 kg arasında değişen 9 adet dişi köpek kullanıldı. Anestezi 1,5 ml/10kg dozunda Rompun'un (Bayer, Xylazine hydrochloride 23,32 mg/ml) intramusküler enjeksiyonundan 10 dak sonra, 15 mg/kg dozunda intramusküler Ketalar (Parke-Davis, Ketamin hydrochlorur 50 mg/ml) enjeksiyonu ile gerçekleştirildi.

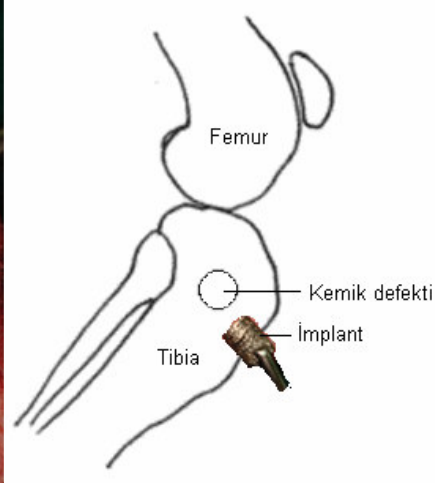
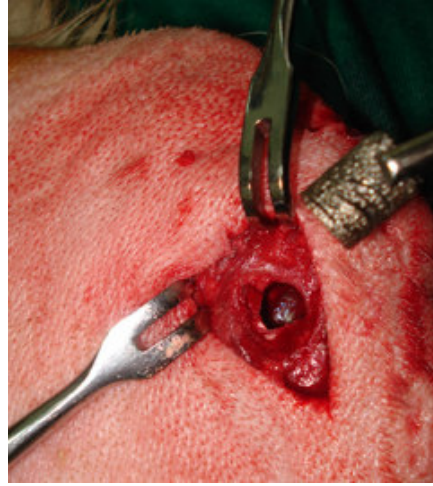
Uygulama için köpeğin herhangi bir tibiası seçildi. Deri ensizyonu tibianın proksimal medial yüzünde yapıldı. Deri ensizyonu tuberositas tibia düzeyinden crista tibialis'in distal sınırına kadar sürdürüldü. Deri ve derialtı bağ dokusu ayrıldıktan sonra periost 2-3 cm uzunluğunda bir ensizyon yapılarak kaldırıldı. Kemik korteksinde 10 mm çapında 15 mm derinliğinde bir delik açıldı (Şekil 5.7.1). Köpekler rasgele 3 gruba ayrıldıktan sonra üretilen implantlar açılan bu deliğe yerleştirildi (Şekil 5.7.1 ve Şekil 5.7.2) ve üzerleri kemik korteksinde defekt oluşturulurken elde edilen bir miktar otojen spongiyöz kemik grefti ile kapatıldı. Operasyon yarası kaslar ve derialtı bağ dokusu 2/0 numara krome katgüt, deri ise 0 numara ipek iplik kullanılarak kapatıldı.

Lokal olarak 1.000.000 IU kristal penisilin, parenteral olarak ta 5 gün süreyle 800.000 IU procain penisilin uygulandı. Deri dikişleri 10 gün sonra alındı.

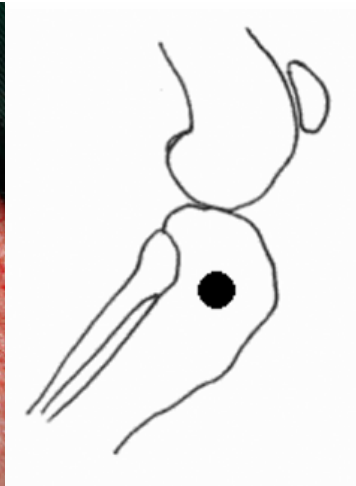
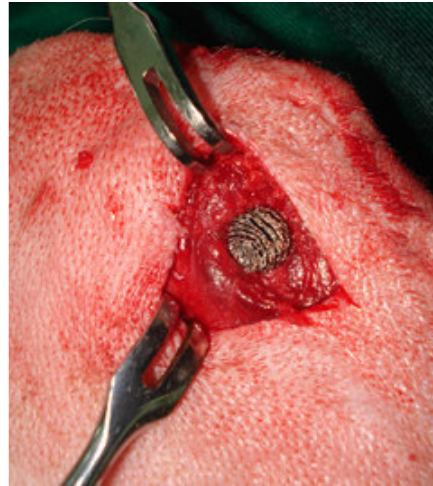
Köpekler 2, 4 ve 6 ay süreyle klinik olarak incelendi. Bu süreler sonunda her gruptan birer köpek yüksek dozda intravenöz sodyum pentobarbital uygulanarak ötenazi edildi. Histopatolojik incelemeler için implantları içerecek şekilde kemik örnekleri alındı.



a)



b)



c)

Şekil 5.7. a) Tibia'nın proksimal metafizer bölgesinde oluşturulan defektin görünümü, b) İmplantın oluşturulan kemik defektine yerleştirilmesi, c) İmplantın kemik defektine yerleştirildikten sonraki görünümü

5.6. Patolojik İncelemeler

İmplant ile temas eden dokudan alınan numunelere ait patolojik incelemeler Elazığ Harput Araştırma ve Uygulama Hastanesi Patoloji laboratuvarında yapıldı. Alınan örnekler %1'lik formik asit içinde dekalsifiye edildi. Ortalama 10 gün sonra dekalsifiye olan kemikler Shandon Citadel2000 marka takip cihazında 2 saat %10'luk formaldehit, 5 saat %96'luk alkol, 2 saat ksilen ve 3 saat 56 C⁰ de parafin içinde takibe alındı. Takip sonrası 56 C⁰ deki parafin ile kaset blok haline getirildi. Bloklar donduktan sonra 0.5 mikron kalınlığında Rotary mikrotom kullanılarak lam üzerine kesitler alındı. Alınan kesitler 75C⁰ deki etüvde 30 dakika bekletildi. 30 dakika ksilen içerisinde deparafinize edildi. Kurutulan kesitler 10 dakika %96'luk alkol içerisinde bekletildi. Şebeke suyunda yıkanan preparatlar 2 dakika hemotoksilen, çeşme suyu, 1 dakika eozin, 10 dakika alkolden geçirildikten sonra kurutularak ksilen içerisine alındı. 15 dakika sonra tekrar kurutularak entellan ile lamel yapıştırıldı. Hazırlanan kesitler Elazığ Veteriner Kontrol Araştırma Enstitüsünde bulunan Olympus BX51 marka ışık mikroskobu vasıtasıyla incelendi.

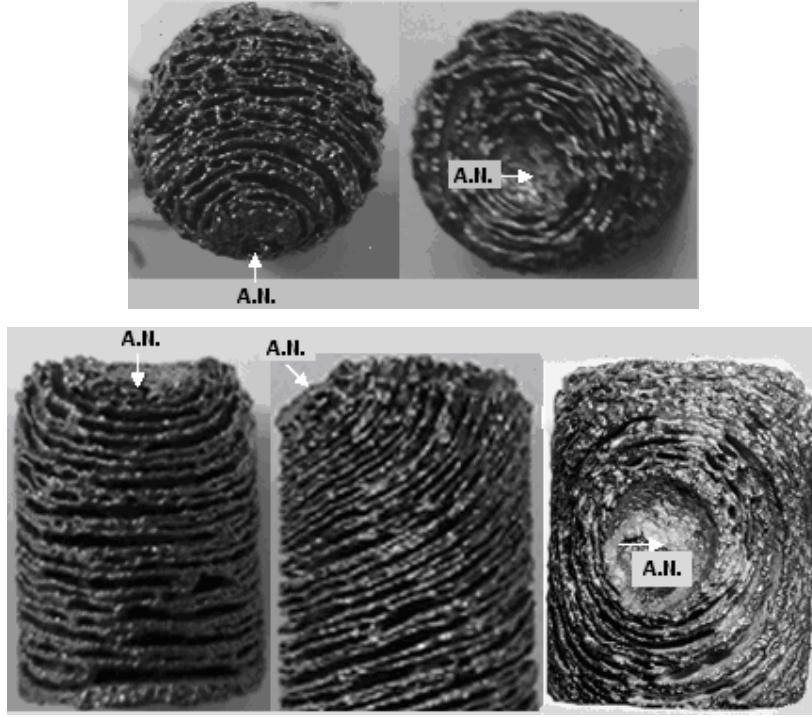
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Değişik üretim parametrelerine bağlı olarak yapılan deneyler sonucunda, deney parametrelerinin çeşitliliği deney yorumlarının daha genel başlıklar altında toplanmasını zorunlu kılmıştır. Bu çalışmada, gözenek oranı, basma dayanımı ve biyouyumluluk gibi performans karakteristikleri üzerinde presleme basıncı, ısıtma hızı ve ön ısıtma sıcaklığı gibi farklı üretim parametrelerinin etkisi incelendi.

6.1. Gözeneklerin İncelenmesi

Ni ve Ti toz karışımına elektrik arkı uygulandığında bölgenin sıcaklığı birkaç saniye içerisinde yükselerek numune tutuşmaktadır. Ni-Ti toz karışımından SHS yöntemi ile gözenekli Ni-Ti alaşımı üretimi yapılırken, numune tutuşturulduktan sonra eşitlik 3.2-eşitlik 3.5'teki gibi ekzotermik reaksiyonlar meydana gelir [24].

Tek noktadan elektrot vasıtasıyla akım verilen numune bir uçtan tutuştuğunda alev diğer uca doğru çok kısa bir sürede yayılır. Aynı zamanda reaksiyon sırasında açığa çıkan ısı da numune boyunca ilerler. Reaksiyon, ateşleme elektrotu-ateşleme noktası doğrultusuna dik olarak numune üzerinde kendi kendine su dalgası gibi ilerlemektedir (Şekil 6.1). Sentezleme reaksiyonu dalga şeklinde ilerlediği için yanma olukları kanallar şeklinde oluşur.



Şekil 6.1. Numunelerin farklı bölgelerde tutuşması sonucu farklı yanma kanallarının oluşması
(A.N.: Ateşleme noktası)

SHS işleminde, iki ardışık ateşleme safhasının mevcut olduğu görülmüştür. Birinci safha, reaksiyonun meydana geldiği ve alevin kendi kendine ilerlediği safhadır. Alevin hemen önünde sıvı faz meydana gelir. İlk ateşleme safhasında numunenin önemli bir kısmı erimektedir [42]. Bu safhaya hem ham yoğunluk hem de ısıtma hızı etki etmektedir. İkinci safhada ise, hem ısı hem de kütle transferi söz konusudur. Düşük yoğunluk katı hal difüzyonunu olumsuz bir şekilde etkiler. Yüksek yoğunluklarda ise difüzyon daha çok etkilidir. Sıvının oluşum hızı, poroz iskelet sisteminin düzgün yapısını koruyabilmek için sıvı faz tüketim hızı ile sıvı faz oluşum hızı birbirine eşit olmalıdır [45].

Ön ısıtma sıcaklığı kritik değere ulaştığında sıvı miktarı da kritik değere ulaşır. Hem yüksek sıcaklık gradyentinden dolayı hem de gaz akımından dolayı dalganın ilerleme yönü boyunca sıvı faz akacağından, gözenekler dalga ilerleme yönü boyunca meydana gelir [21,24]. SHS reaksiyon u esnasında yüksek sıcaklıklar mevcut olduğu için başlangıçtaki tozlarda

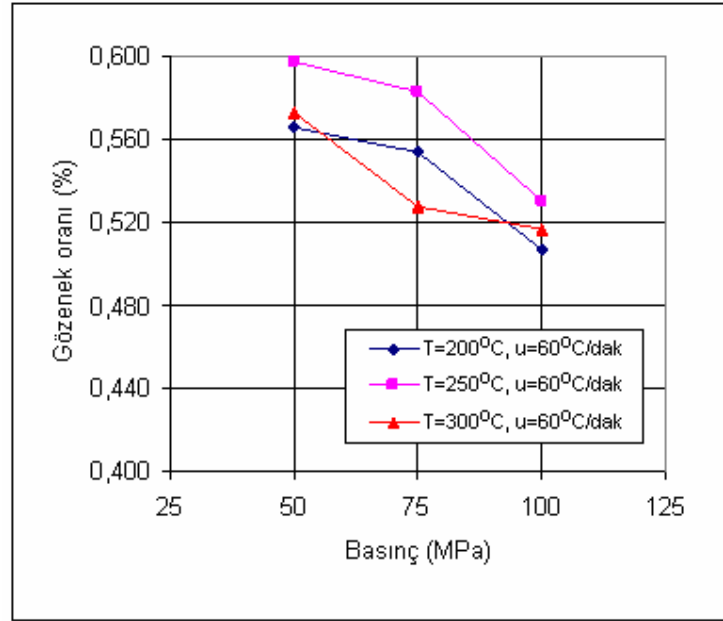
bulunma ihtimali olan nem veya empuritelerin varlığı gözardı edilmemelidir. Bundan dolayı reaksiyon esnasında empurite ve gazların atılımı, mevcut olan konvektif argon ve sıvı akımının da yüksek porozite oluşumunda etkili olduğu düşünülmektedir [21,24].

Reaksiyon sırasında tutuşturulan bölgede bir miktar Ni-Ti tozları da yanmakta ve ergime sonucu Ni-Ti tozlarının birleşmesi ile alaşım oluşurken tozların yerinde alaşım ile birlikte açık ve kapalı gözeneklerde oluşturmaktadır. Alaşım oluşurken kendinden sonraki bölgenin sıcaklığını arttırarak benzer reaksiyonun gerçekleşmesine neden olur. Böylece bir kanal bölgesi ve ardından bir alaşım bölgesi ve tekrar bir kanal bölgesi olarak halkalar şeklinde reaksiyon devam eder. Ayrıca alaşım oluşurken büzülme de olur. Büzülme esnasında da içeri gaz sızıp hapsolürken, kapalı gözenekler veya küçük odacıklar oluşur. Büzülme tam olarak kapanmadığı zaman odacıklar dar geçitlerle birbirlerine veya kanallara açılır. Böylece küçük açık gözenekler oluşur. Numunede çeşitli şekilde oluşan gözenekler, orijinal gözenekler ve kirkendall gözenekleridir. Kirkendall gözenekleri Ti ve Ni'nin farklı difüze olma hızlarından dolayı meydana gelir [45].

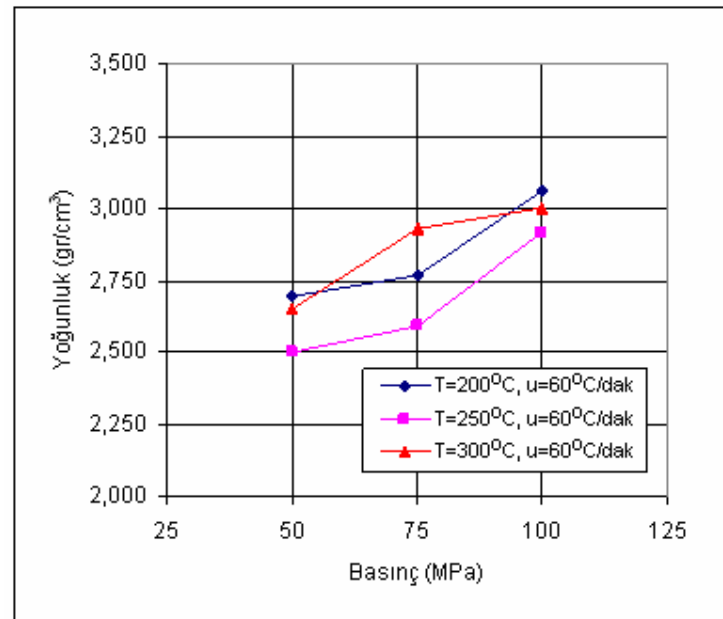
İmplant olarak üretilen numunelerin gözeneklerinin üç boyutlu olarak birbirine bağlı yani açık gözenekli olması arzu edilir. Böylece yüksek açık gözenek, implant içerisinde dokunun kolay bir şekilde ilerlemesine ve vücut akışkanının sızmasına müsaade eder. Böylece stabil (kararlı) bir arayüzey meydana gelir [41].

6.1.1. Gözenekler Üzerinde Presleme Basıncının Etkisi

Yapılan deneyler sonucunda, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'ten de görüldüğü gibi, soğuk presleme basıncının artmasıyla birlikte üretilen numunenin gözenek oranının azaldığı ve yoğunluğunun arttığı görüldü. Bilindiği gibi yoğunluk ile gözenek oranı birbirinin tersidir. Presleme basıncı arttıkça sıkıştırılmış Ni ve Ti tozları arası mesafeler azalmakta ve böylece yoğunluğu yüksek malzemeler elde edilmektedir. Bu ise gözenek oranına etki etmekte ve böylece presleme basıncının artmasıyla üretilen numunelerin gözenek oranı azalmaktadır (Şekil 6.2 ve Şekil 6.3).

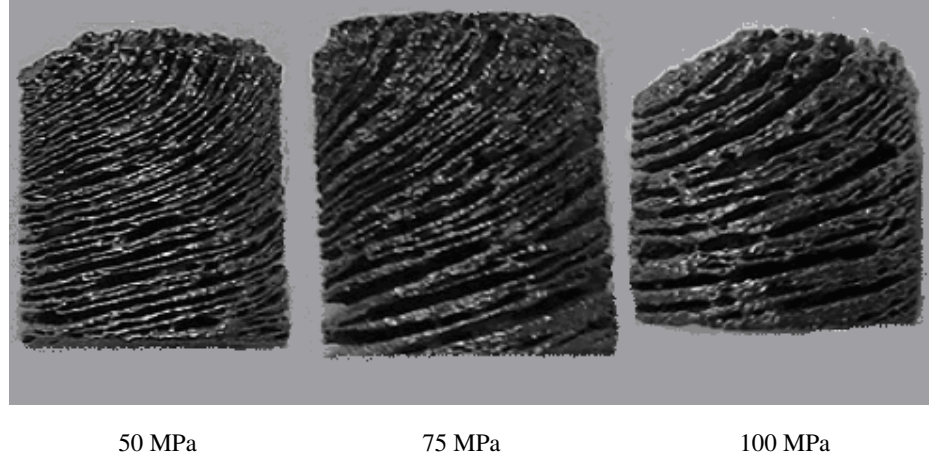


Şekil 6.2. Gözenek oranının basınç ile değişimi

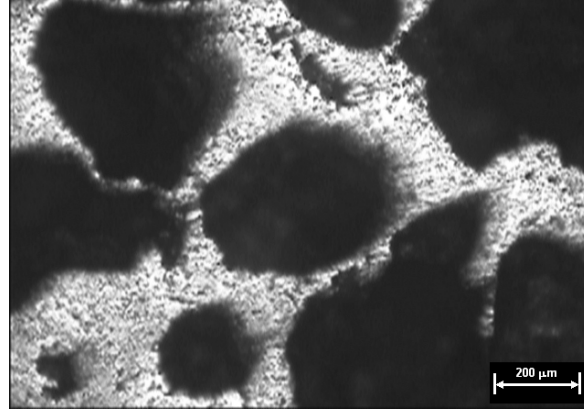


Şekil 6.3. Yoğunluğun basınç ile değişimi

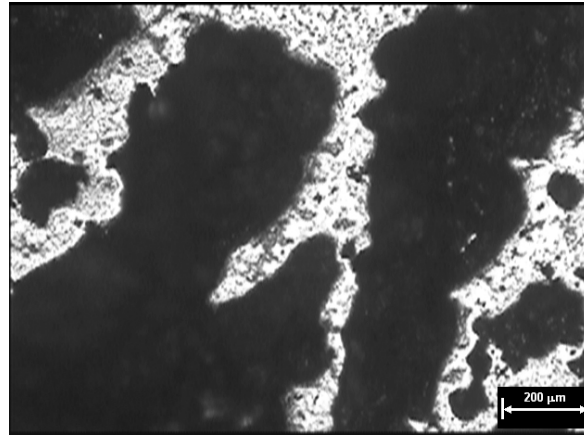
Basınç arttıkça ateşleme sonrası elde edilen numunelerde daha büyük boyutlu yanma kanalları oluşmaktadır (Şekil 6.4). Şekil 6.5'ten Şekil 6.7'ye kadar olan optik görüntülerde, yüksek basınçlarda numune yoğunluğu yüksek olduğu için ateşleme esnasında sentezleme olayı daha rahat meydana gelmiş ve sürekli olan yanma kanalları elde edilmiştir. Düşük basınçlarda (50MPa) yoğunluk düşük olduğu için sentezleme olayı meydana gelirken, numune içerisinde bulunan gözenekler sentezleme işleminin devam etmesini engelleyen bariyer görevi görmektedir. Dolayısıyla kesintili bir sentezleme reaksiyonu meydana gelmesine sebep olmaktadır. Bu yüzden sentezleme sonucu oluşan yanma kanalları süreksiz ve küresel şekillidir. Basınç arttıkça oluşan yanma kanalları sürekli hale gelmekte ve artan basınçla orantılı olarak yanma kanallarının genişliğinde artış görülmektedir (Şekil 6.5-Şekil 6.7).



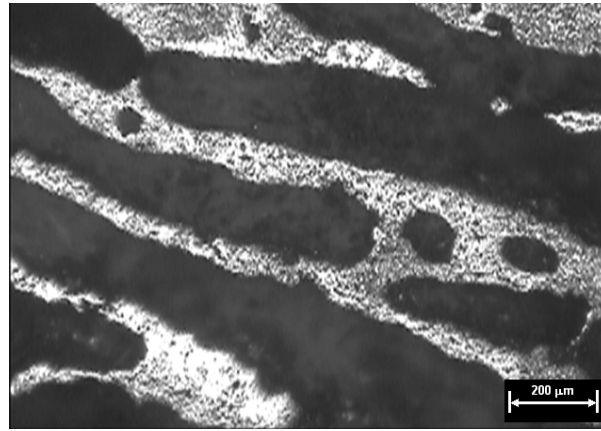
Şekil 6.4. 200°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numunenin gözenek boyutunun basınca göre değişimi



a)

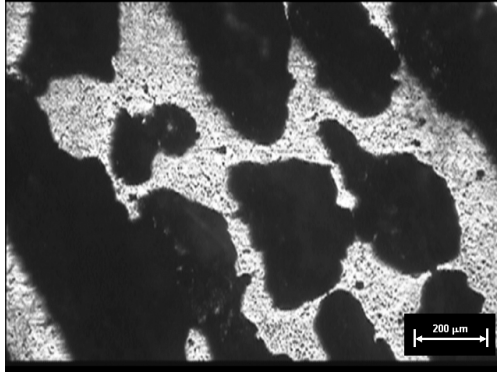


b)

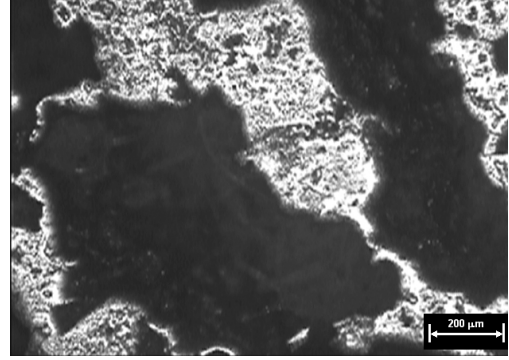


c)

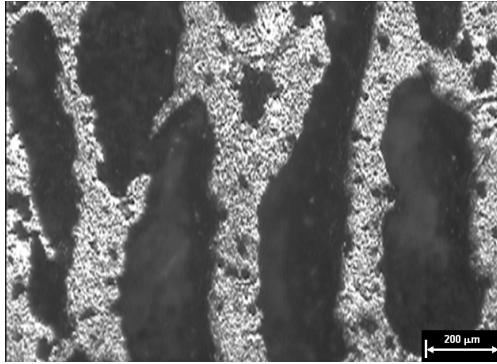
Şekil 6.5. 300°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızı a) 50MPa b) 75MPa c) 100MPa basınç altında üretilen numunelerin optik görüntüleri



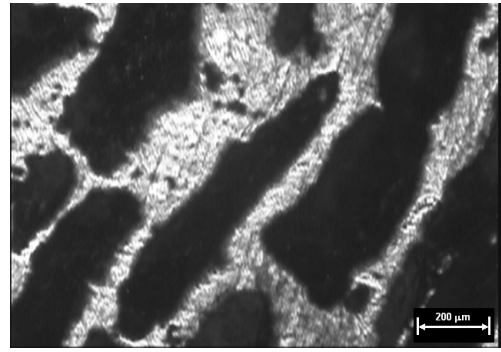
a)



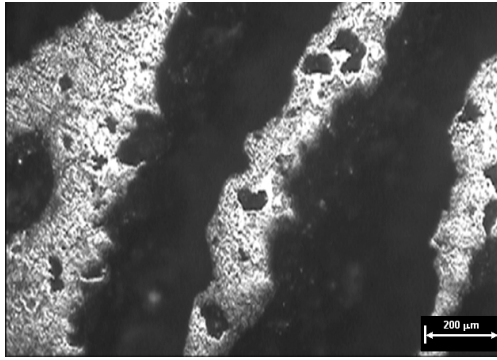
a)



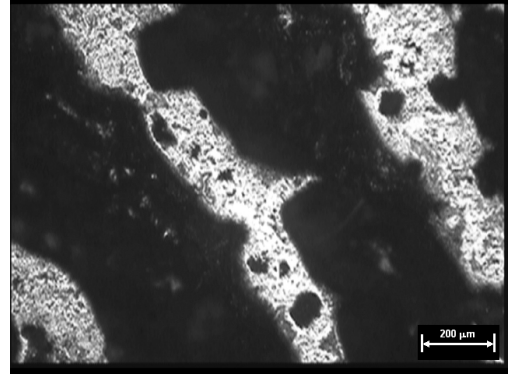
b)



b)



c)



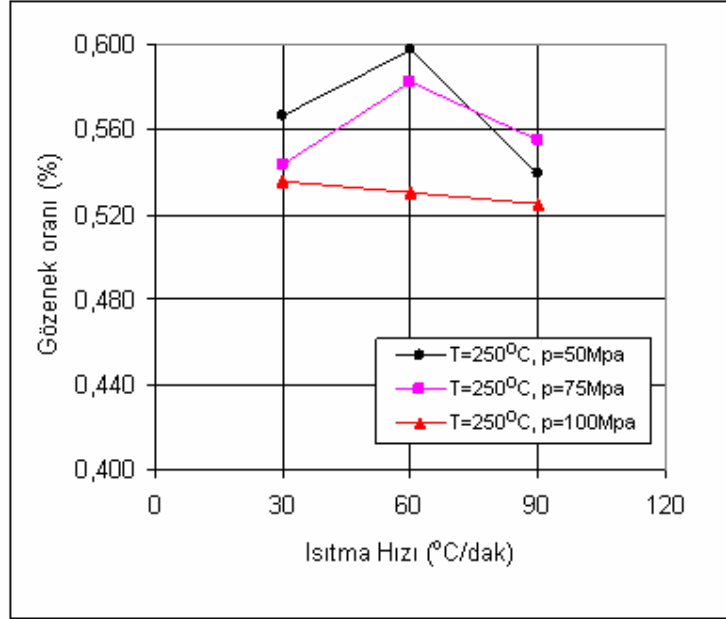
c)

Şekil 6.6. 250°C ön ısıtma sıcaklığı, 30°C/dak ısıtma ve a) 50 MPa b) 75 MPa c) 100 MPa basınçta üretilen numunelerin optik görüntüleri

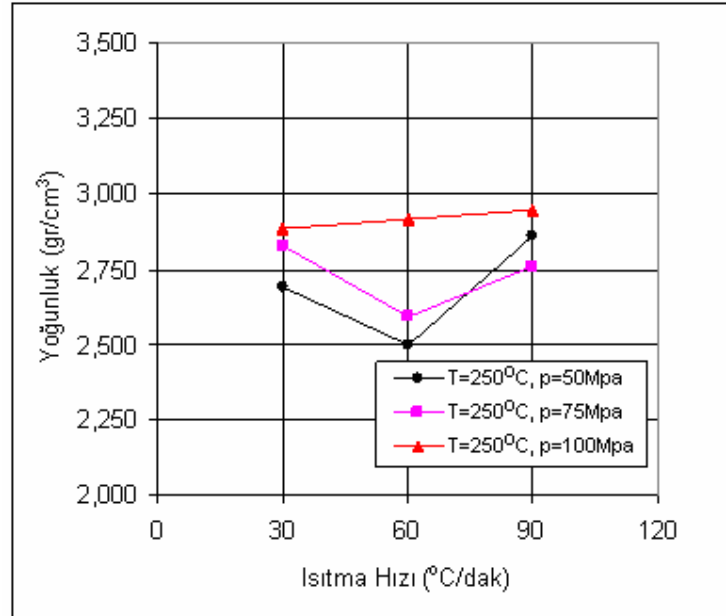
Şekil 6.7. 250°C ön ısıtma sıcaklığı, 60°C/dak ısıtma hızı ve a) 50MPa b) 75MPa c) 100MPa basınçta üretilen numunelerin optik görüntüleri

6.1.2. Gözenekler Üzerinde Isıtma Hızının Etkisi

Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'daki grafikler ve Şekil 6.10'daki makro görüntüler incelendiğinde, ısıtma hızı arttıkça gözenek oranının önce arttığı daha sonra tekrar azaldığı görüldü.

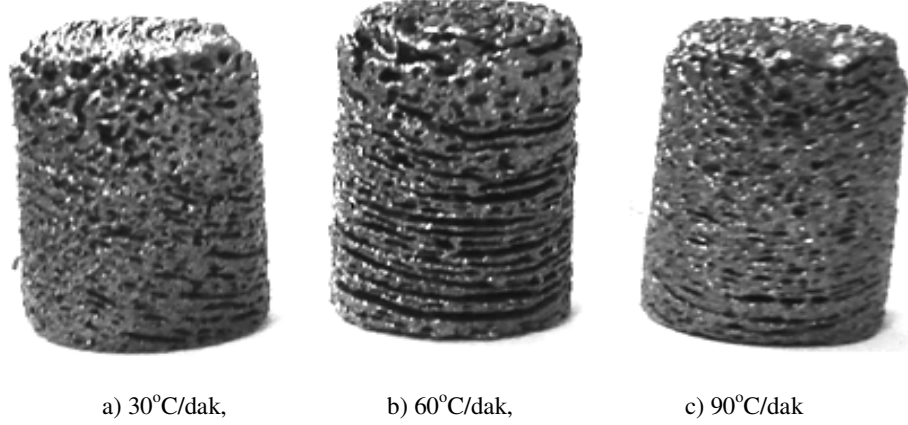


Şekil 6.8. Gözenek oranının ısıtma hızı ile değişimi



Şekil 6.9. Yoğunluğun ısıtma hızı ile değişimi

SHS yöntemi ile üretilen malzemelerin her birinin kendine ait bir eşik (threshold) ısıtma hızı (erime olmayan reaksiyonun meydana gelmesi için kullanılabilecek en yüksek ateşleme öncesi ısıtma hızı) mevcuttur. Biswas [45] tarafından yapılan araştırmada, ham yoğunluğun artması ile ürünü eriten eşik ısıtma hızının azaldığı belirtilmiştir. Ürünün ham yoğunluğunun artması ile başlangıç gözenek miktarı azalmaktadır ve numune yoğunlaştıkça ısı transfer katsayısı artacaktır. Dolayısıyla ateşlemede eşik sıcaklığa ulaşmak için birim zamanda verilmesi gereken ısı ihtiyacı da artar, yani ısıtma hızı azalacaktır. Isıtma hızı eşik ısıtma hızının altında tutulduğu zaman, sentezleme işleminin tam olarak meydana gelmesi için gerekli zaman verilmiş olur. Biswas [45] aynı çalışmada, ısıtma hızının artması ile birinci ekzoterm azaldığı ve ana ateşleme reaksiyonu anlamına gelen ikinci ekzoterm dikkate değer bir şekilde arttığını vurgulamış, yüksek ısıtma hızlarında ateşleme sıcaklığının ürünün erime sıcaklığından yüksek olması durumunda ürünün erimesine sebep olduğu gözlemlemiştir. Threshold ısıtma oranının altında ısıtma hızı seçildiği zaman ise üniform yapı, birbiri ile bağlı porozlar elde edilmiş ve bu gözeneklerin %100 açık olduğu belirlenmiştir [45].

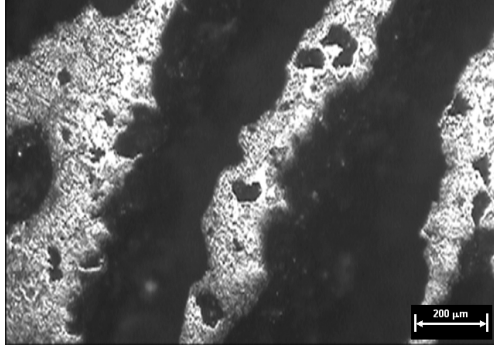


Şekil 6.10. 50 MPa basınç ve 250°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunelerdeki yanma kanalı genişliğinin ısıtma hızı ile değişimi

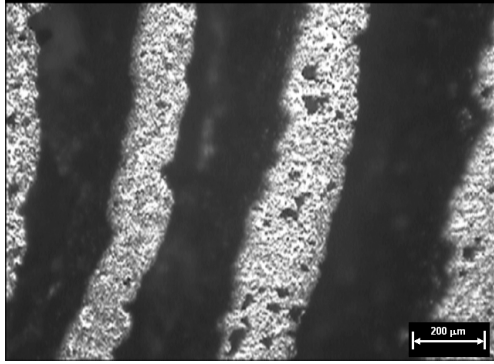
Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'daki gözenek oranı veya ürün yoğunluğu ile ısıtma hızı değişimine ait grafikler incelendiği zaman, bu çalışmada üretilen malzemenin threshold (eşik) ısıtma hızının 60°C/dak olduğu belirlendi. Numunelerdeki gözenek oranının eşik ısıtma hızına kadar, ısıtma hızının artması ile arttığı yani yoğunluğun azaldığı, eşik ısıtma hızından daha

yüksek ısıtma hızı seçildiği zaman ise ısıtma hızının artması ile gözenek oranının azaldığı yani ürün yoğunluğunun arttığı görüldü. Şöyle ki; sentezleme reaksiyonu esnasında, alev kendi kendine ilerlerken, alevin hemen önünde sıvı faz meydana gelir. Poroz iskelet sisteminin düzgün yapısını koruyabilmek için sıvı faz tüketim hızı ile sıvı faz oluşum hızı birbirine eşit (kritik sıvı miktarı) olmalıdır [45]. Isıtma hızı eşik ısıtma hızı olan 60°C/dak'dan daha düşük seçildiği zaman sentezleme işlemi esnasında meydana gelen sıvı fazın miktarı düşük olmakta yani sıvı fazın oluşum miktarı sıvı faz tüketim miktarından düşük olmaktadır. Böylece sentezleme işlemi esnasında meydana gelen düşük sıvı miktarı arayüzey tarafından yakalanarak daha az bir gözenekli yapı elde edildi. Fakat ısıtma hızı eşik ısıtma hızından yüksek seçildiği zaman (90°C/dak) daha önce gözlemlenen mekanizma tam tersine işlemiştir. Yani, yüksek ısıtma hızında sentezleme sırasında alev önünde meydana gelen sıvı miktarı arttığından, sıvı yapıdaki gözenekleri kapatarak gözeneklerde çöküş meydana getirerek gözenek oranı azaldı [45].

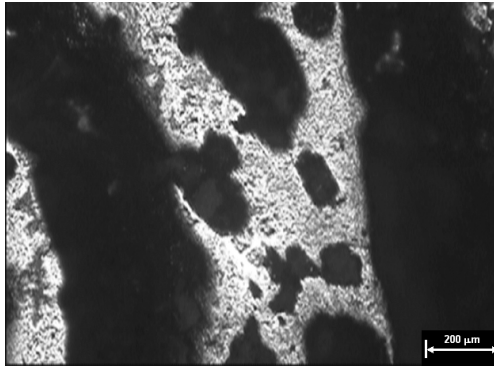
Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'deki optik fotoğraflardan görüleceği gibi ısıtma oranının 30°C/dak'dan 60°C/dak'ya artması ile gözenek oranı arttı ve süreksiz olan yanma kanalları sürekli hale geldi. Isıtma oranı daha fazla artırıldığı zaman yani 90°C/dak'ya artırıldığı zaman önceden de belirtildiği gibi numune erime geçirmiş ve gözeneklerde çökme olayı meydana gelerek, gözenek oranının azaldığı yani yoğunluğun arttığı görüldü.



a)

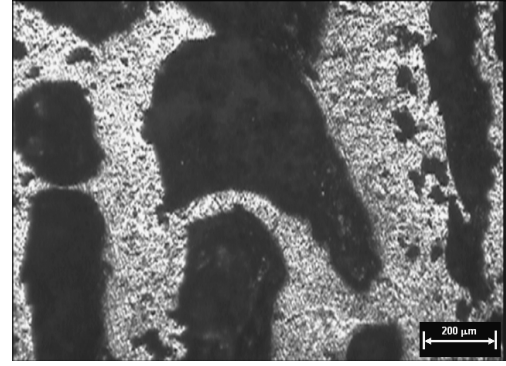


b)

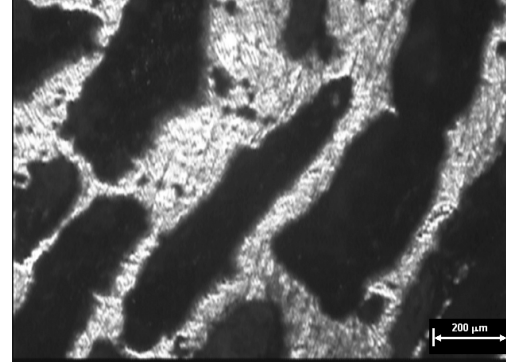


c)

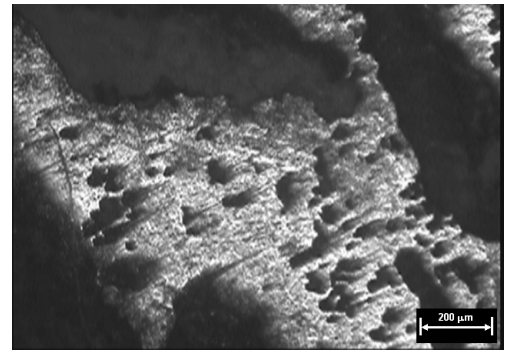
Şekil 6.11. 100MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve a) 30°C/dak b) 60°C/dak c) 90°C/dak ısıtma hızında üretilen numunelerin optik görüntüleri



a)



b)

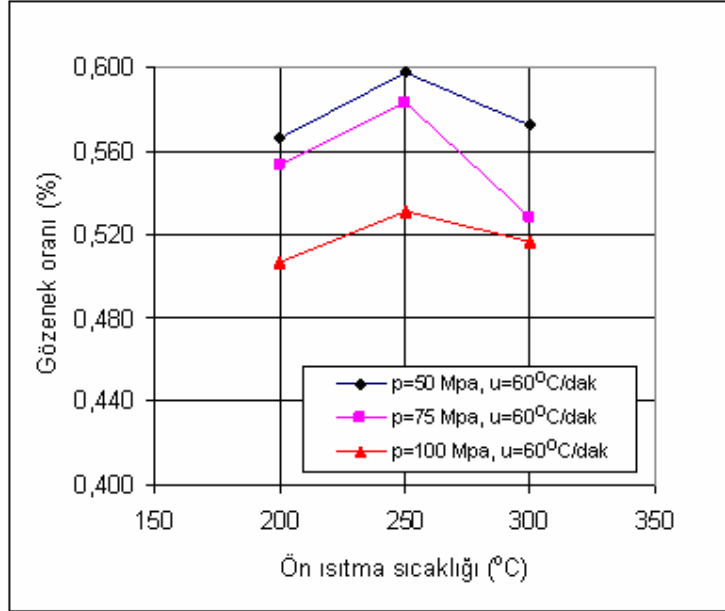


c)

Şekil 6.12. 75MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve a) 30°C/dak b) 60°C/dak c) 90°C/dak ısıtma hızında üretilen numunelerinin optik görüntüleri

6.1.3. Gözenekler Üzerinde Ön Isıtma Sıcaklığının Etkisi

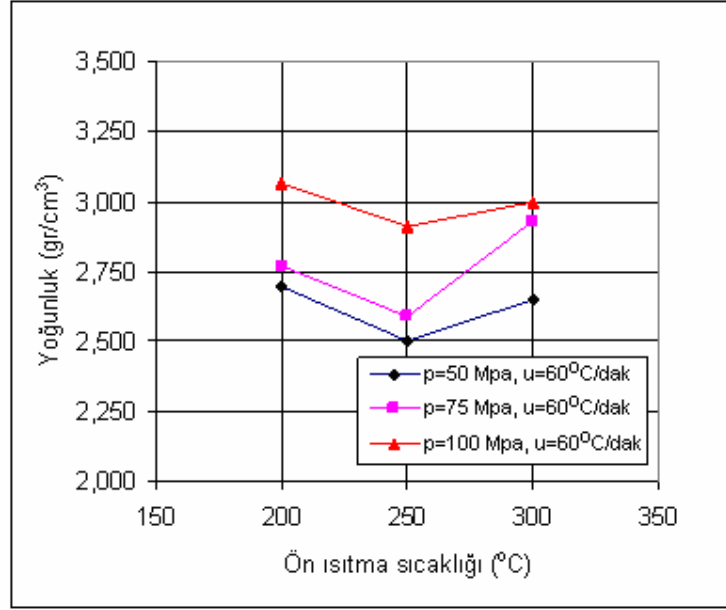
Ni-Ti intermetalik bileşenlerinin SHS reaksiyonu düşük ekzotermik karaktere sahip olduğundan dolayı sentezleme işlemi esnasında ön ısıtma işlemine gerek vardır. Ön ısıtma işlemi yapılarak ekzotermik reaksiyonun oluşmasına ve alevin ilerlemesine yardım edilir [21,23,24]. Li ve diğ. [21,23,24], Yeh ve Sung [42] tarafından yapılan çalışmalarda, ön ısıtma sıcaklığı 100°C'nin altında seçildiği zaman ilk ateşleme safhasının meydana geldiği ve sıvı fazın meydana gelmediği görülmüştür. Yani alev kendi kendine ilerleyerek geçtikten sonra ikinci ateşleme safhası eksik kalmaktadır. Bu amaçla deneyler 200, 250, 300°C gibi farklı ön ısıtma sıcaklıklarında yapıldı. Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'teki grafiklerden de görüldüğü gibi, ön ısıtma sıcaklığı 200°C'den 250°C'ye çıkarıldığı zaman gözenek oranı arttı ve yoğunluk azaldı. Ön ısıtma sıcaklığı 300°C'ye artırıldığı zaman ise gözenek oranı azalıp yoğunluk arttı [42].



Şekil 6.13. Gözenek oranının ön ısıtma sıcaklığı ile değişimi

Deneylerde ön ısıtma sıcaklığını düşük seçtiğimizde arayüzeyde meydana gelen sıvı miktarının düşük olduğu görüldü. Sıvı miktarının düşük olması durumunda sıvı arayüzey tarafından yakalanmakta ve difüze olmamaktadır. Böylece mükemmel bir reaksiyon ve gözenek

dağılımında anizotropi meydana gelmeyecektir [21-24]. Bu nedenle 200°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunelerin gözenek oranının düşük ve yoğunluğunun yüksek olduğu belirlendi.



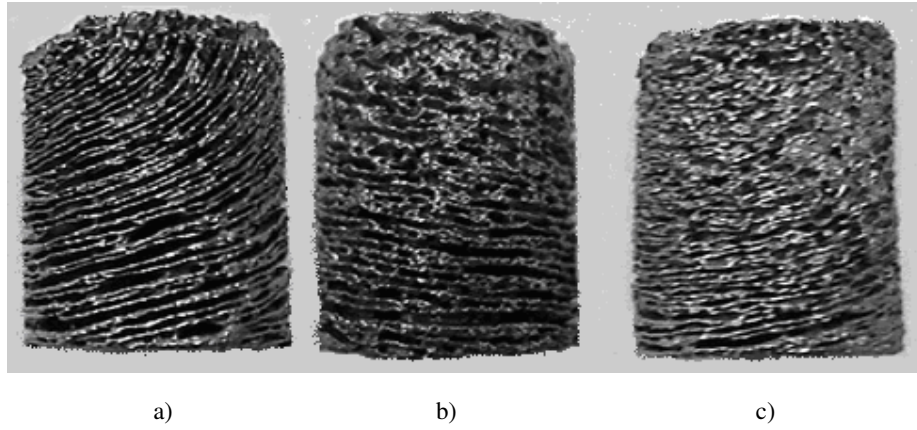
Şekil 6.14. Yoğunluğun ön ısıtma sıcaklığı ile değişimi

Ön ısıtma sıcaklığını 250°C'ye çıkarıldığında gözenek oranının arttığı ve yoğunluğun azaldığı görüldü. Ön ısıtma sıcaklığı artırıldığı zaman sıvı miktarı kritik değere ulaşarak, hem yüksek sıcaklık gradyentinden dolayı hem de gaz akımından dolayı alev dalgasının ilerleme yönü boyunca sıvı akmakta ve gözenekler meydana gelmektedir [21,23,24]. Yapılan bu çalışmada, 250°C ön ısıtma sıcaklığı, üretilen Ni-Ti için kritik ön ısıtma sıcaklığıdır. 250°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunelerin gözenek oranı yüksek ve yoğunluğu ise düşüktür.

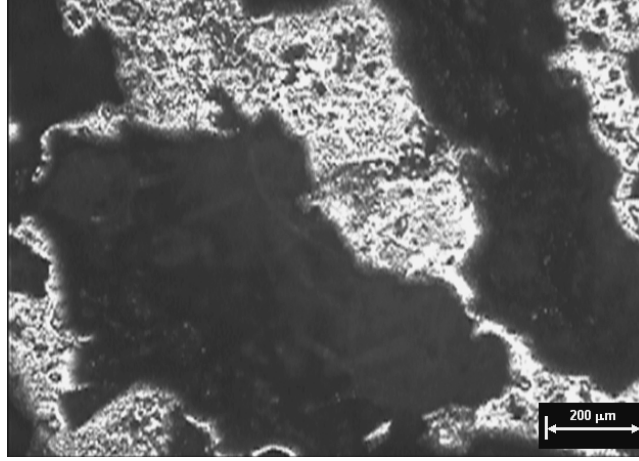
SHS reaksiyonu esnasında yüksek sıcaklıklar mevcut olduğu için başlangıçtaki tozlarda bulunma ihtimali olan nem veya empuritelerin varlığı gözardı edilmemelidir. Reaksiyon esnasında empurite ve gazların atılımı, mevcut olan konvektif argon ve sıvı akımının yüksek porozite oluşumunda etkili olduğu düşünülmektedir [21,23,24].

Ön ısıtma sıcaklığını 300°C'ye artırıldığında zaman gözenek oranında düşme ve yoğunlukta artma görüldü. Sentezleme esnasında gözeneklerle birlikte yanma kanalları da

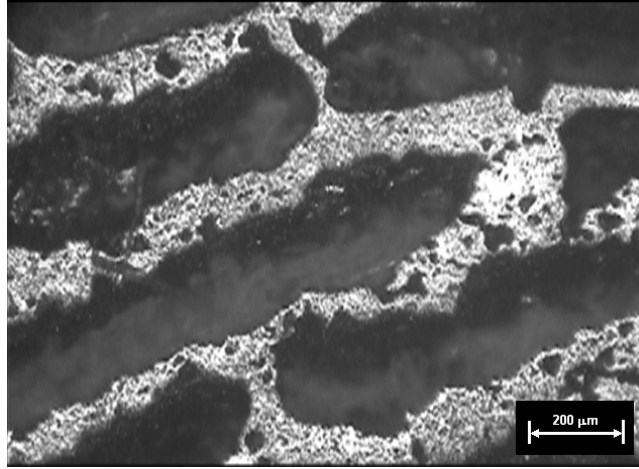
meydana gelmektedir (Şekil 6.15 ve Şekil 6.16). Ni-Ti reaksiyon sisteminde ön ısıtma sıcaklığının artırılması ısı girdilerini artırır ve bu da ateşleme sıcaklığını artırır [10]. Ön ısıtma sıcaklığı belli bir değere (300°C) artırıldığı zaman ateşleme sıcaklığı Ni-Ti'nin erime noktasına ulaşır ve hatta erime noktasını aşabilir. Reaksiyon önünde meydana gelen sıvı miktarı sürekli artar ve daha uzun bir süre sıvı oluşur [21-24]. Bu sırada sıvının kılcal (kapiler etki) olarak yayılması ana mekanizmayı yani ikinci safhayı oluşturacaktır. Böylece ürün ve reaktantlar arasında daha yüksek bir sıcaklık gradyenti meydana gelir. Isı dalgaları hızlı bir şekilde ilerler. Islatmayı yapan sıvı faz sentezleme esnasında gözenekleri yakalayarak hapseder ve gözenekleri kapatır ve daha az gözenekli ve daha yoğun bir yapı elde edilir. Hem argonun hem de sıvının nakledici hareketleri ile ilerleme yönünde süresiz büyük yanma kanalları meydana gelir. Ön ısıtma sıcaklığının artması ile hem yanma kanal boyutu hem de anizotropi artar [21]. Yanma kanallarının dağılımındaki önemli farklılıklar ateşleme esnasında oluşan geçici sıvı tarafından belirlenmektedir.



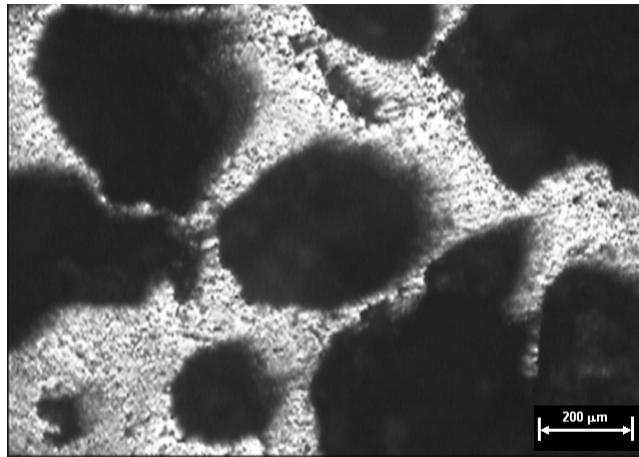
Şekil 6.15. 50 MPa basınç, 60°C/dak ısıtma hızı ve a) 200°C b) 250°C c) 300°C değişik ön ısıtma sıcaklıklarında üretilen numunelerin makro görüntüleri



a)



b)



c)

Şekil 6.16. 50MPa basınç, 60°C/dak ısıtma hızı ve a) 200°C b) 250°C c) 300°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunelerin optik görüntüleri

Gözenek oranının incelenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda, en küçük gözenek oranı 100 MPa presleme basıncı, 200°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında % 50.7 olarak, en büyük gözenek oranı ise 50 MPa presleme basıncı, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında % 59.7 olarak tespit edildi.

6.2. Mikroyapı İncelemeleri

SHS işlemi ile üretilen malzemeler üzerinde mikroyapı incelemeleri yapılarak üretim parametrelerinin yapıyı nasıl etkilediği belirlenmeye çalışıldı.

Biswas [45] tarafından yapılan çalışmada, sentezleme işlemi sonucunda elde edilen numune üzerinde yapılan mikroyapı incelemeleri esnasında yapıda Ti_2Ni , Ni_3Ti , Ni_4Ti_3 fazları ve değişen oranlarda bir miktar Ni içeren Ni-Ti alaşımının varlığı gözlemlenmiştir. Ni-Ti'ye ait faz diyagramı incelenecek olursa, $NiTi$ ve Ti_2Ni , Ni_3Ti fazları kararlı fazlar olmasına karşın Ni_4Ti_3 fazının yarı kararlı bir faz olduğu görülmektedir [10]. Yüksek dayanım ve süperelastisite için yapıda istenen faz $NiTi$ fazıdır. Süperelastisiteyi ve biyouyumluluğu iyileştirmek için, istenmeyen Ti_2Ni , Ni_3Ti , Ni_4Ti_3 ve reaksiyona girmemiş Ni'in elemine edilmesi gereklidir [45]. Üretilen malzemedeki Ti_2Ni ve Ni_3Ti fazlarının oluşumu istenmez. Bu nedenle üretim parametreleri değiştirilerek bu fazların oluşumu azaltılmaktadır. Çünkü bu fazların varlığı ile mukavemet azalır ve daha ağır yüklere karşı düşük bir dayanım elde edilir [43]. Ni_4Ti_3 partikülleri matristeki Ni içeriğini etkileyerek ve R (Östenitten martenzite dönüşüm) fazının oluşumunu destekleyerek martenzitik dönüşüm özelliklerini etkiler. Numunenin tüm yüzde oranı Ni (% 51 Ni) açısından zengin olduğu için, ikinci faz olarak Ti_2Ni 'nin mevcudiyeti $NiTi$ ana fazını Ni açısından daha fazla zenginleştirir. Bu ise $NiTi$ 'nin çözünübilirlik sınırını aşacak ve daha sonra artı kalan nikel, nikel açısından zengin Ni_4Ti_3 fazını oluşturacaktır. Ti_2Ni 'nin varlığı, özellikle kalın dendritik yapıda olduğu zaman elde edilen alaşımı daha gevrek yapar. Ti_2Ni fazının mevcudiyeti fiziksel ortamlarda Ni-Ti alaşımlarında kavitasyon korozyonuna sebep olmaktadır. Ti_2Ni fazının yapıda ayrı çökeltiler olarak bulunması Ni-Ti SMA'nın özellikleri açısından faydalıdır [41]. Özellikle yapının iyi bir biyouyumluluk göstermesi için reaksiyona girmemiş nikelin mevcut olmaması gerekir [45]. Bu durum implant içerisindeki kemik yapının

gelişimini etkilememesi için gözeneği azaltmadan yapılmalıdır. Sentezleme işlemi esnasında ateşleme sıcaklığı ve sinterleme sıcaklığı yeterince yüksek tutulduğu zaman tek fazlı bir mikroyapı elde edilir. Fakat bu durum ürünün erimesine ve gözenek kaybına sebep olmaktadır. Hem tek fazlı NiTi'ye sahip bir yapı elde etmek hem de gözeneği korumak oldukça zor ve uğraştırıcı bir durumdur. Aşağıdaki iki durum arasında seçim yapılarak istenen porozite kaybı olmadan tek fazlı NiTi'ye sahip bir yapı elde edilebilir.

- 1- İşlem Parametrelerinin değişimi ile,
- 2- Sentezleme işlemi sonrası ısıtma işlemi yapılarak [45].

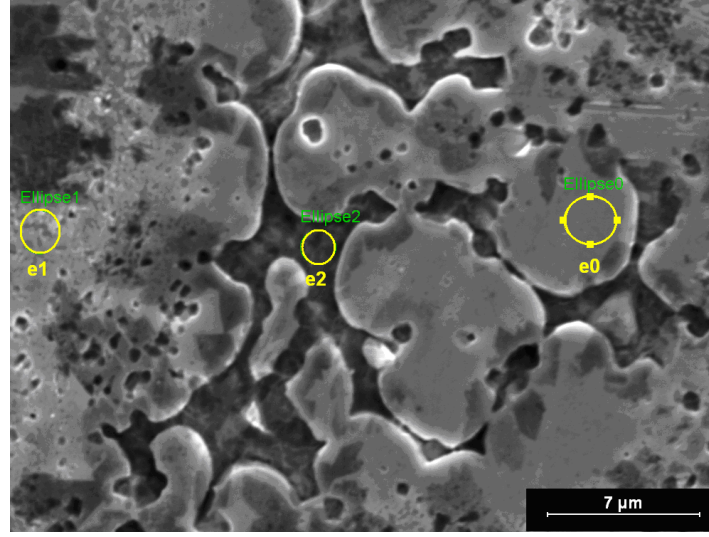
SHS işlemi esnasında önce Ni partikülleri erimeye başlar daha sonra ateşleme reaksiyonu tetiklenerek Ti partikülleri tüketilmeye başlar. Faz evrimi, Ni_4Ti_3 gibi Nikel açısından zengin fazlar ile başlar ve Titanyum açısından zengin fazlara doğru dönüşür. Sonunda Ti_2Ni_3 ve Ti ile Ni reaksiyonu NiTi'yi oluşturur [45].

6.2.1. Mikroyapı Üzerinde Isıtma Hızının Etkisi

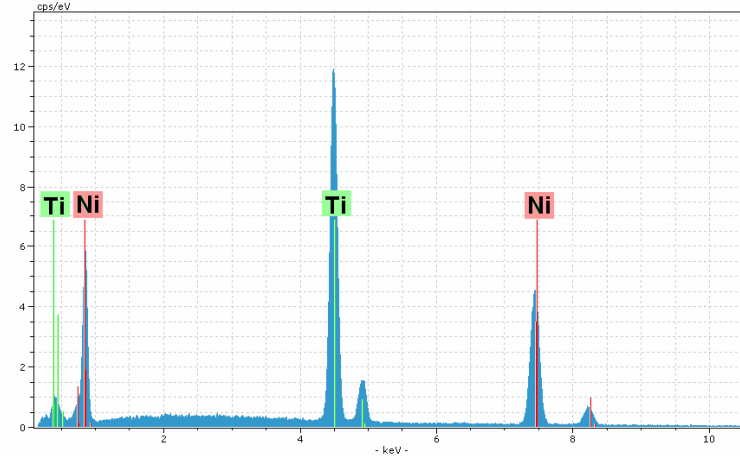
Isıtma hızının mikroyapı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 30, 60 ve 90°C/dak gibi üç farklı ısıtma hızı ile üretimi yapılan numunelerin optik, SEM ve EDX analizi yapıldı. Şekil 6.17 incelenecek olursa; açık renkli olarak görülen ana fazın Şekil 6.17:(e0, e1) NiTi olduğu koyu renkli bölgeler olarak görülen ikincil fazlardan alınan EDX analizinden ise bu bölgenin Şekil 6.17:(e2) $NiTi_2$ fazı olduğu belirlendi. Bu görüntülerden NiTi ana fazının içerisinde bir miktar $NiTi_2$ fazının olduğu tespit edildi. Bu çalışmadaki fazlar, üretilen numuneler üzerinden bölgesel olarak alınan EDX analizleri sonucunda elde edilen elementlerin % atomik oranlarından tespit edildi (Tablo 6.1).

Tablo 6.1. 100 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 30°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait EDX analizleri (Şekil 6.17)

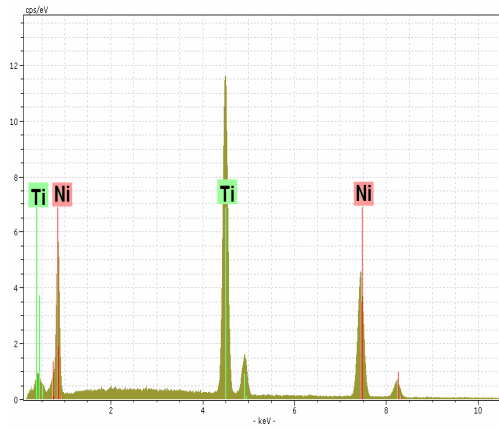
Bölge	Element (at. %)		Faz
	Ni	Ti	
e0	50.82	49.18	NiTi
e1	50.58	49.42	NiTi
e2	33.43	66.57	$NiTi_2$



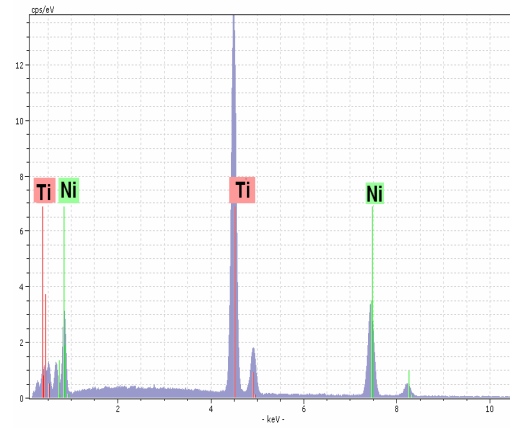
a) SEM görüntüsü



b) elips0 (e0)

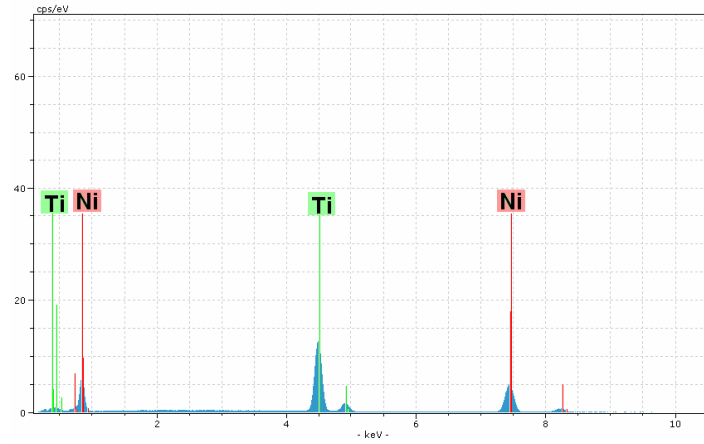
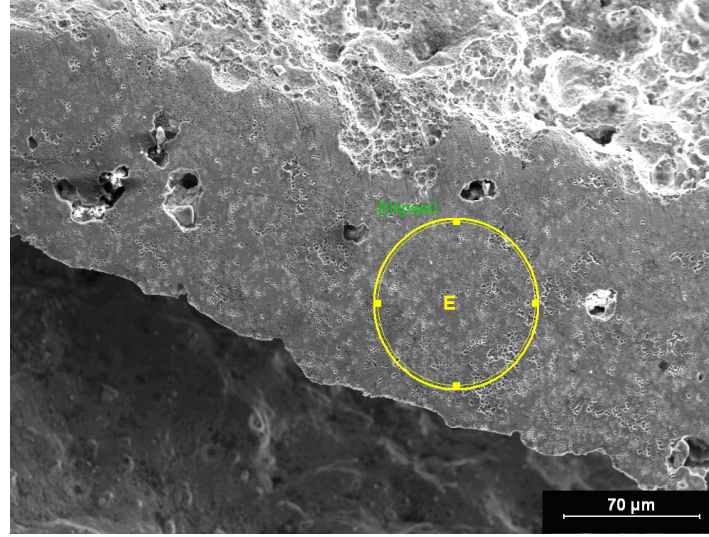


c) elips1 (e1)



d) elips2 (e2)

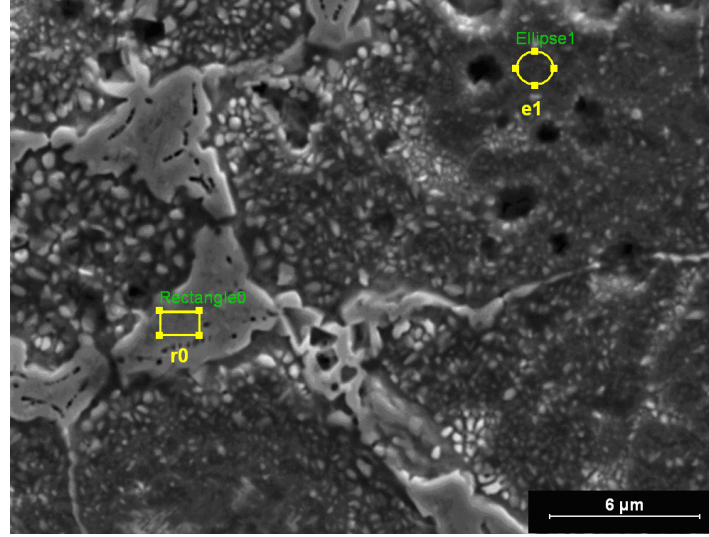
Şekil 6.17. 100 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 30°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneyle ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri



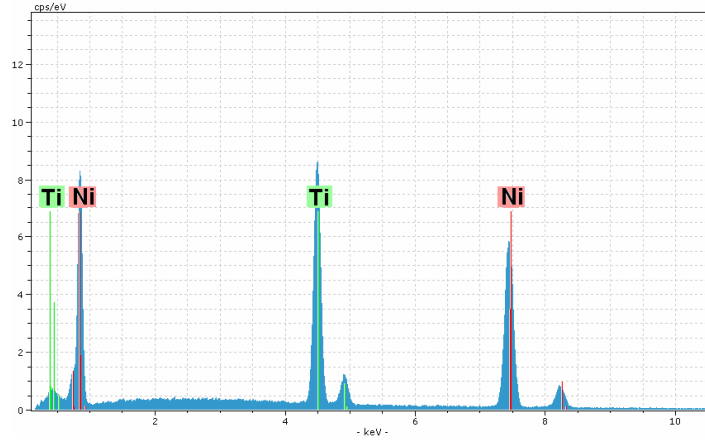
Şekil 6.18. 100 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve E bölgesinden alınan EDX analizi

Şekil 6.18’de ise genel olarak tek bir fazın yapıya hakim olduğu ve EDX analizinde bu fazın NiTi olduğu görüldü. Yapıda sadece NiTi fazının görülmesi sentezleme olayının tam olarak gerçekleştiğini ve iyi bir biyouyumluluğa sahip malzeme elde edildiğini göstermektedir.

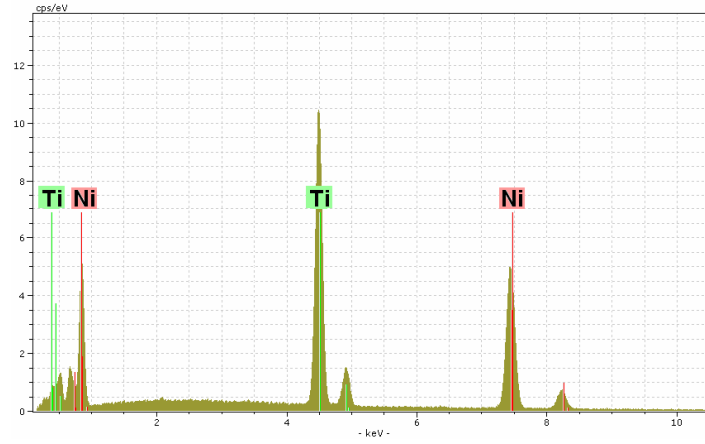
Şekil 6.19’da ana faz üzerinde ikincil fazların, ana faz ile ikincil fazlar arasında ise bir geçiş fazının oluştuğu görüldü. EDX analizlerinde, ana fazın Şekil 6.19:e1 NiTi, ikincil fazın ise (r0) Ni_3Ti_2 fazı ve iki bölge arasında oluşan geçiş bölgesinde ise ana faz olan NiTi fazı üzerinde parçacıklar şeklinde Ni_3Ti_2 fazının oluştuğu görüldü.



a) SEM görüntüsü

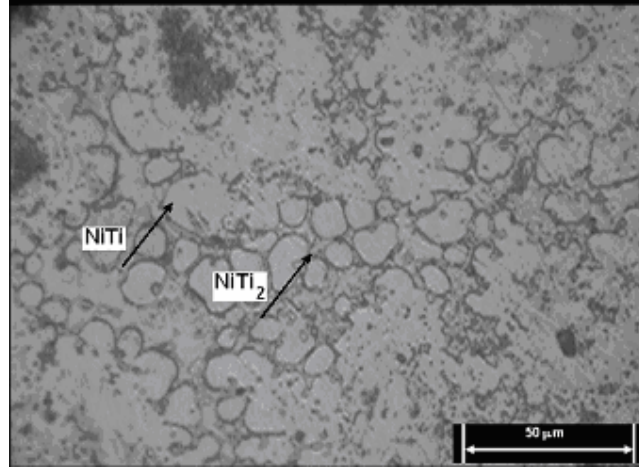


b) dikdörtgen (r0)

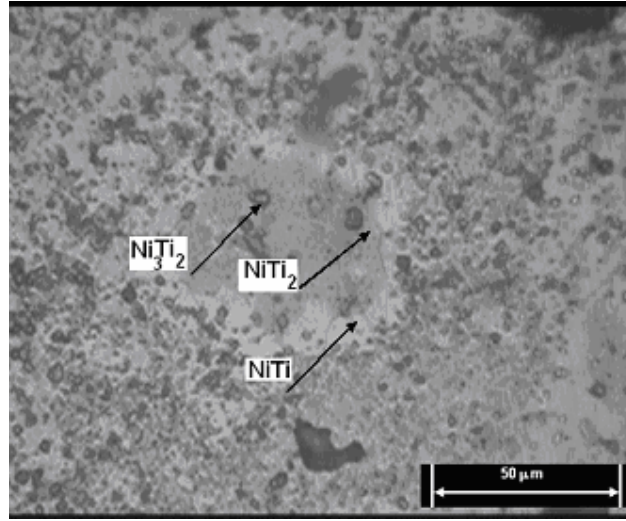


c) elips1 (e1)

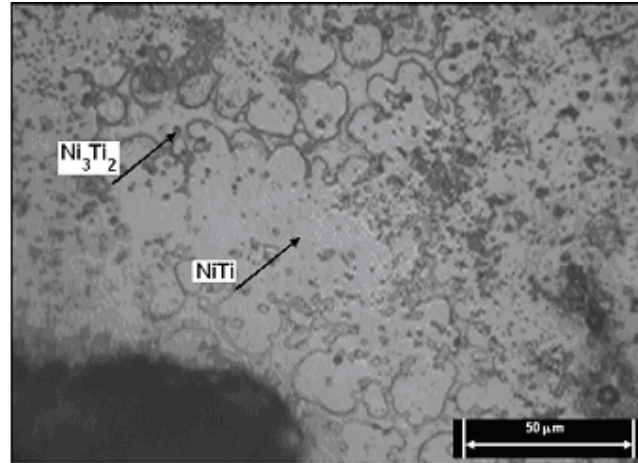
Şekil 6.19. 100 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 90°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri



a)



b)



c)

Şekil 6.20. 100 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve a) 30 b) 60 c) 90°C/dak ısıtma hızında üretilen numunelere ait mikroyapı görüntüleri

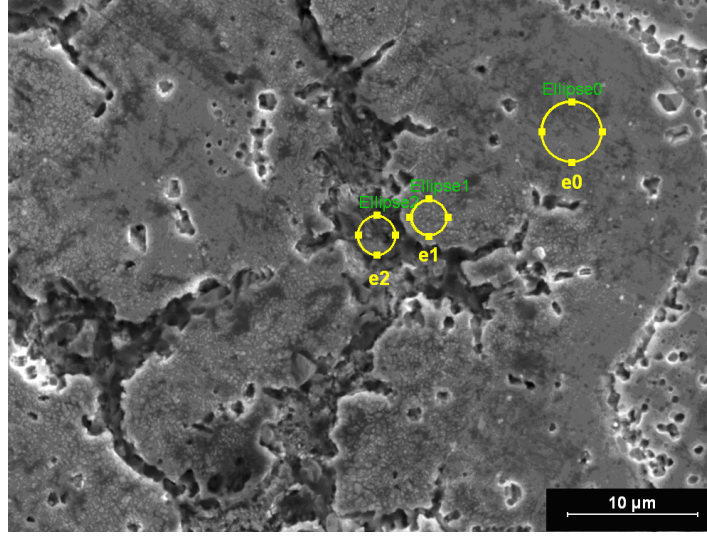
Şekil 6.17'den Şekil 6.20'ye kadar olan optik ve SEM görüntüleri ile EDX analizleri incelendiğinde, üretilen numunedeki NiTi fazının miktarı ısıtma hızının artması ile arttı [42]. Genel olarak düşük (30°C/dak) ısıtma hızında üretilen numunelerin mikroyapılarında, ana faz olarak NiTi fazı meydana geldi. Fakat NiTi faz miktarının düşük olduğu ve yapıda NiTi₂ gibi ikincil fazların bulunduğu görüldü. Isıtma hızı düşük seçildiği zaman sentezleme işlemi için gerekli zaman verilerek sentezleme işleminin meydana gelmesine müsaade edilir. Fakat ısıtma hızının düşük seçilmesi durumunda sıvının absorpsiyon hızı, sıvının oluşum hızından fazla olacaktır [45]. Isıtma hızı yeterince yüksek seçilmediği için daha önce bahsedilen eşitlik (3.2) ve eşitlik (3.3)'deki ekzotermik reaksiyonlar meydana gelerek NiTi ve NiTi₂ fazları açığa çıkar [24,42].

Isıtma hızı 60°C/dak'ya çıkarıldığında zaman yapı içerisindeki NiTi miktarı arttığı, yapıdaki NiTi₂ ikincil fazın azaldığı ve Ni₃Ti₂ ikincil fazının oluştuğu görüldü.

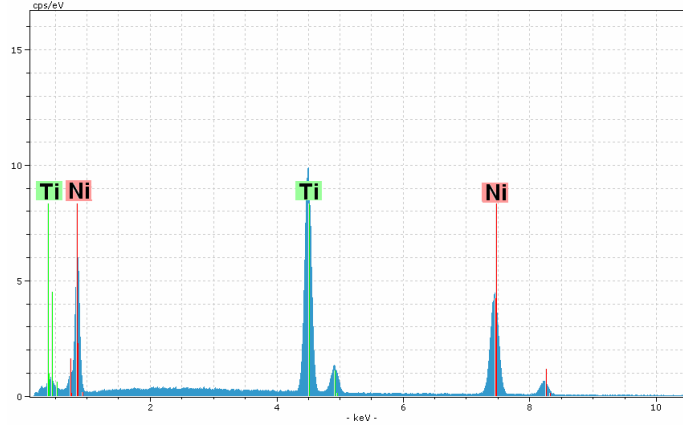
Isıtma hızı 90°C/dak'a çıkarıldığında ise yapıdaki NiTi oranının arttığı ve yapıda NiTi₂ ikincil fazının olmadığı, bunun yerine Ni₃Ti₂ ikincil fazının meydana geldiği görüldü (Şekil 6.19). Bu durumda ise ekzotermik reaksiyonlardan eşitlik (3.4)'teki reaksiyonun yüksek ısıtma hızlarında meydana geldiği düşünülmektedir [42]. Yüksek ısıtma hızı ile kinetik olarak ön ateşleme reaksiyonuna müsaade edilmez ve ateşleme sıcaklığı erime noktasından yüksek olur. Yüksek ısıtma oranlarında sıvı oluşum hızı sıvı tüketim hızından daha fazla olur. Kural olarak sıvı faz ile etkileşim kütle taşınım hızını artırır ve absorpsiyon kabiliyeti yeterli gelmez. Oluşan sıvı faz gözenekleri yakalayarak hapseder, sonuç olarak porozitelerde çökme olayı meydana gelir [45]. İkincil fazlar, yüksek ısıtma hızı ve yüksek ateşleme sıcaklığının elde edildiği durumlar dışında kaçınılmazdır. Fakat bu durum porozite kaybına ve şekil bozukluğuna sebep olur [45].

6.2.2. Mikroyapı Üzerinde Presleme Basıncının Etkisi

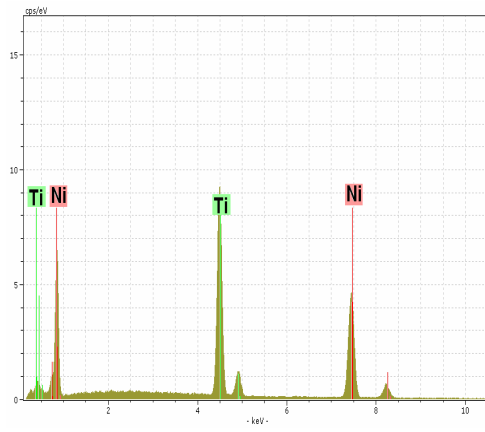
Üretim parametrelerden biri olan presleme basıncının mikroyapıyı nasıl etkilediğini belirlemek için üretilen numunelerden SEM ve EDX analizleri yapıldı (Şekil 6.21-Şekil 6.26).



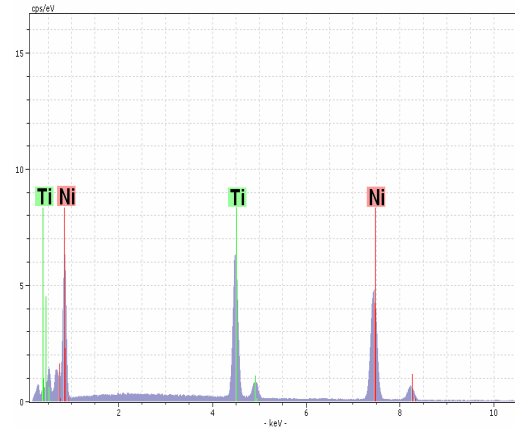
a) SEM görüntüsü



b) elips0 (e0)



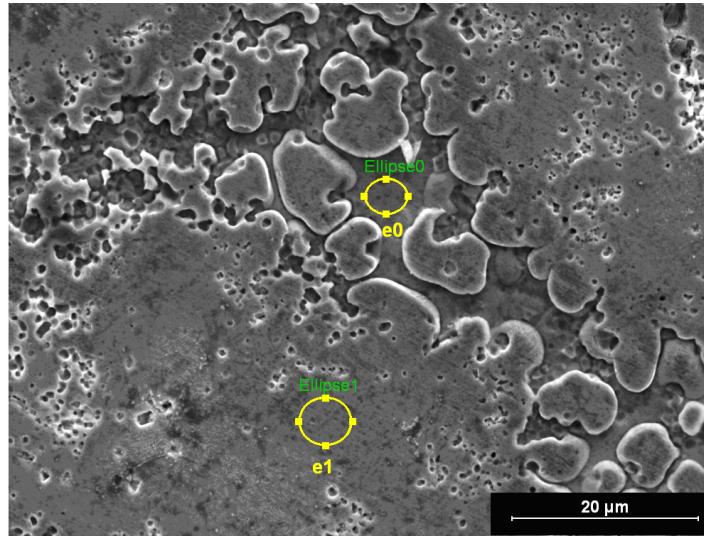
c) elips1 (e1)



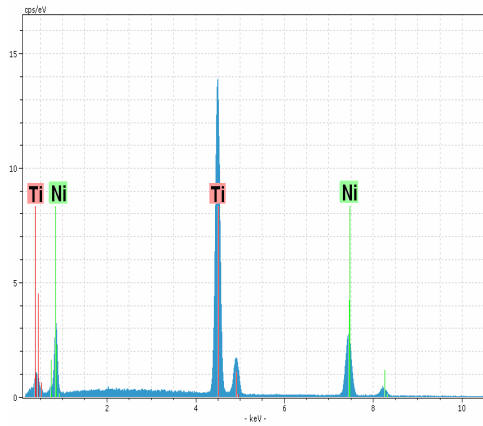
d) elips2 (e2)

Şekil 6.21. 50MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri

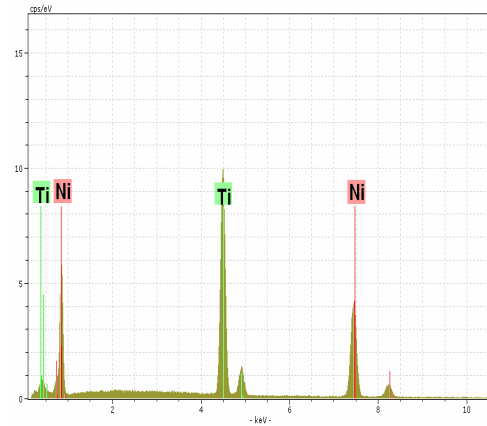
Şekil 6.21 ve Şekil 6.22'deki SEM görüntüleri ve EDX analizleri incelendiğinde, ana fazın NiTi, gözeneklerden alınan bölgesel EDX analizinde (Şekil 6.21:e2) ise fazın Ni_3Ti_2 olduğu ve bu iki bölge arasındaki geçiş bölgelerinde ise Ni_3Ti_2 fazının oluştuğu görüldü. Aynı numuneden alınmış olan Şekil 6.21 ve Şekil 6.22'deki her iki görüntüden, düşük presleme basıncı ile üretilen numunelerde yapı içerisinde başlıca NiTi fazının meydana geldiği ve bunun yanında Ni_3Ti_2 ile NiTi_2 gibi ikincil fazların da oluştuğu görüldü.



a) SEM görüntüsü



b) elips0 (e0)

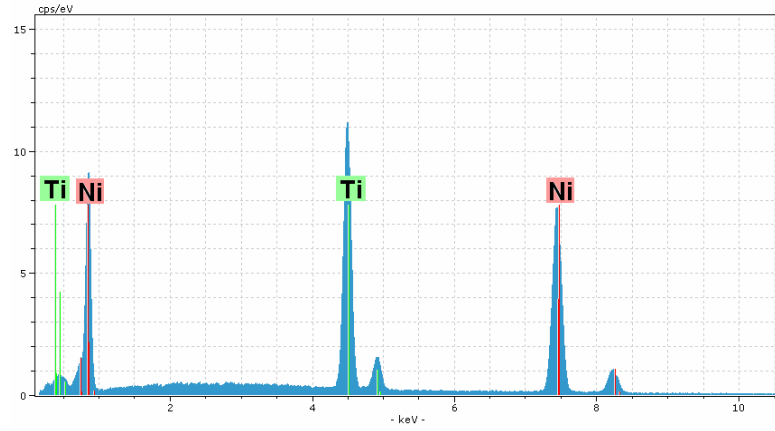


c) elips1 (e1)

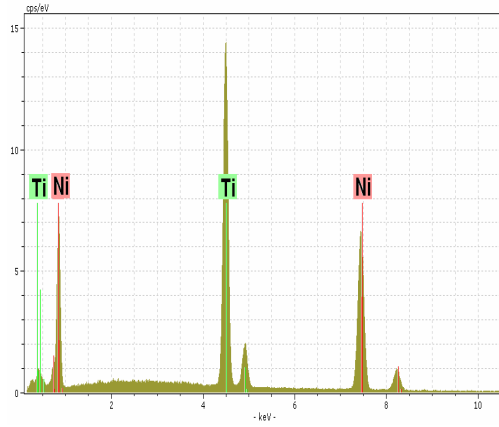
Şekil 6.22. 50 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizi



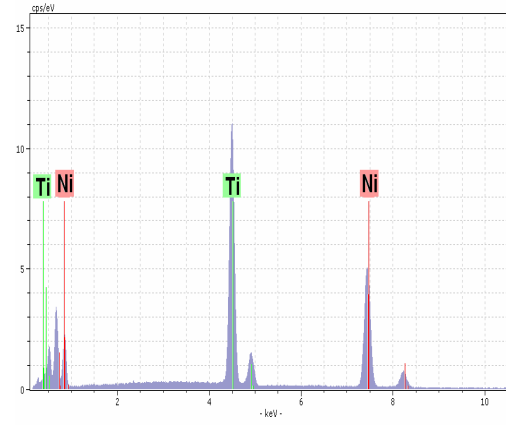
a) SEM görüntüsü



b) elips0 (e0)



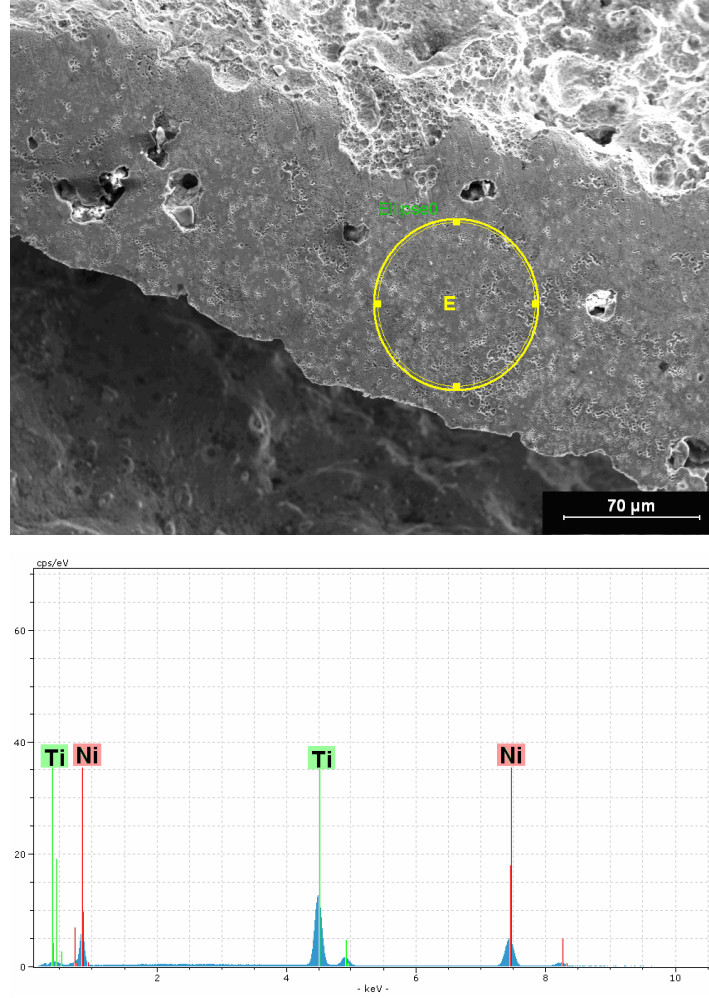
c) elips1 (e1)



d) elips2 (e2)

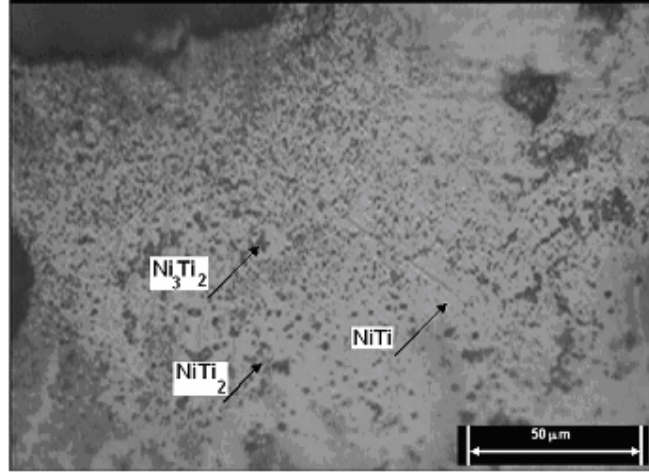
Şekil 6.23. 75 MPa basınç 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri

Şekil 6.23'teki EDX analizlerinden, NiTi ana fazı (Şekil 6.23:e1) üzerinde yoğun olarak Ni_3Ti_2 gibi ikincil bir fazın (Şekil 6.23:e0) hakim olduğu görüldü. İki fazı birleştiren ara bölgede ise her iki fazın da bulunduğu geçiş bölgesi mevcuttur.

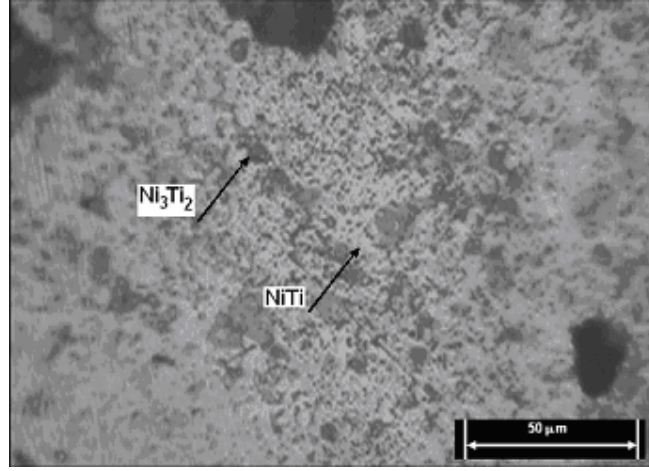


Şekil 6.24. 100 MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü E bölgesinden alınan EDX analizi

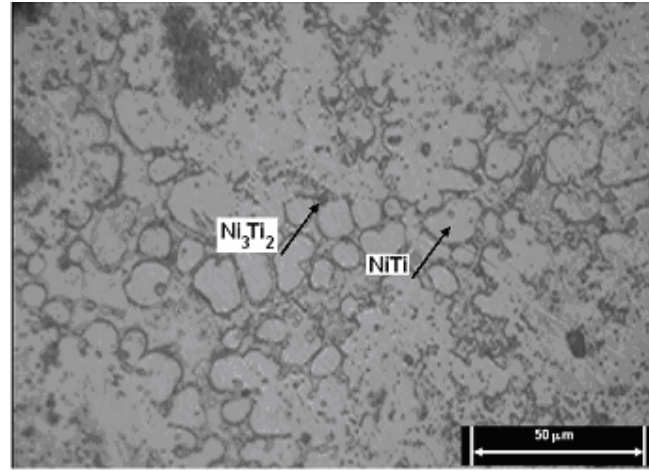
Şekil 6.24 incelenecek olursa, genel olarak tek bir fazın (NiTi) yapıya hakim olduğu görülmektedir. Yapıda sadece NiTi fazının görülmesi sentezleme olayının tam olarak gerçekleştiği ve iyi bir biyouyumluluğa sahip malzeme elde edildiğini gösterir.



a)

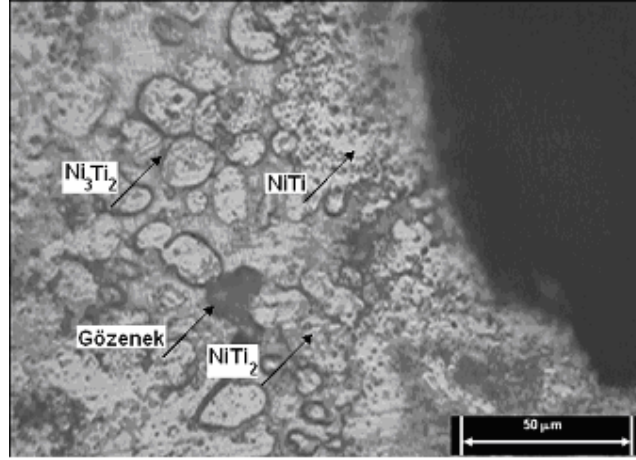


b)

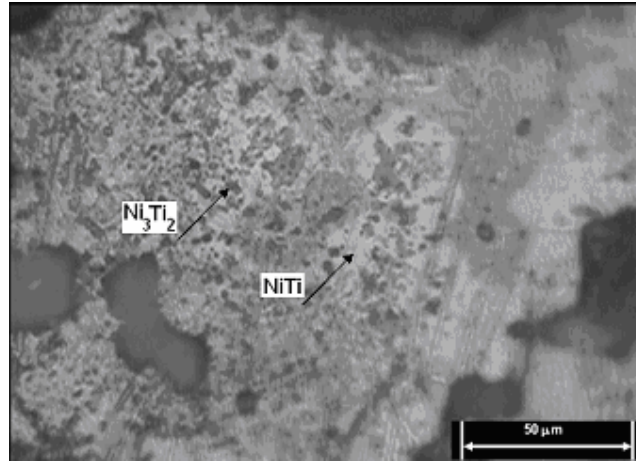


c)

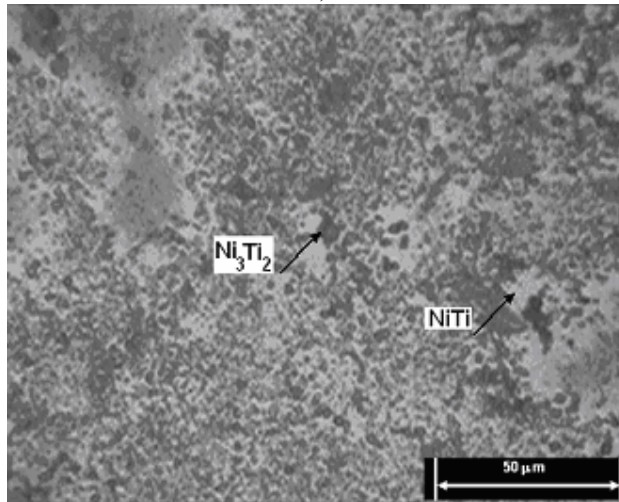
Şekil 6.25. 250°C ön ısıtma sıcaklığı, 30°C/dak ısıtma hızı ve a) 50MPa b) 75MPa c) 100MPa basınçta üretilen numunelere ait mikroyapı görüntüleri



a)



b)



c)

Şekil 6.26. 250°C ön ısıtma sıcaklığı, 60°C/dak ısıtma hızı ve a) 50MPa b) 75MPa c) 100MPa basınçta üretilen numunelere ait mikroyapı görüntüleri

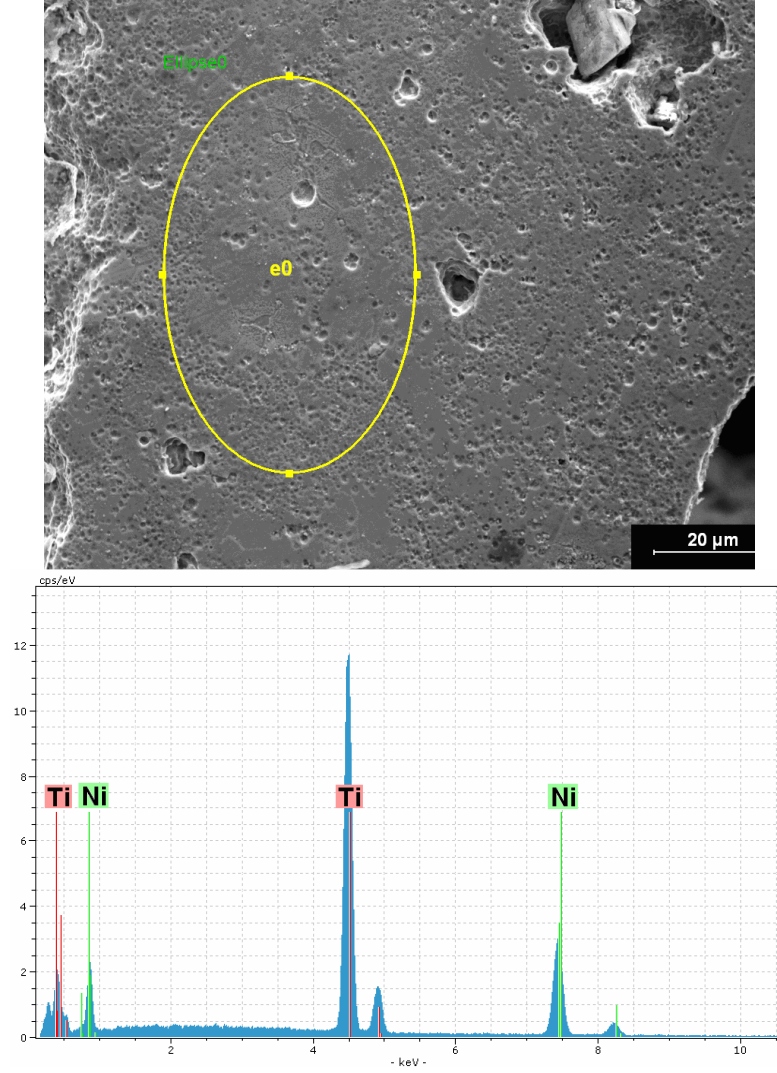
Şekil 6.21'den Şekil 6.26'ya kadar olan tüm görüntüler ve bu görüntülerden alınan EDX analizlerinden, düşük basınçta üretilen numunelerde ana yapı NiTi fazı oluşmasına rağmen NiTi₂ ve Ni₃Ti₂ gibi ikincil fazlar da görüldü. Basınç artırıldığında ise ikincil fazların miktarı azalırken ana faz NiTi'nin miktarı arttı ve bir miktar Ni₃Ti₂ fazı gözlemlendi. Yeh ve Sung [42] tarafından yapılan çalışmada, yapıdaki Ni₃Ti, NiTi₂, Ni₄Ti₃ ikincil fazlar, artan numune yoğunluğunun ve sentezleme zamanı veya azalan partikül boyutu ile azalmıştır. Çok yoğun bir üründe ana faz NiTi'dir ve içerisinde küçük bir miktarda NiTi₂ vardır [42].

Düşük basınç altındaki sentezlenmemiş ham numunenin gözenek oranı fazladır. Yapı içerisinde bulunan her bir gözenek, yapıda sürekli bir sentezleme olayının meydana gelmesine engel olur. Yani sentezleme olayı başlar ve gözeneğe kadar devam eder ve gözeneğe rastladığı zaman kesintiye uğrar. Şekil 6.21'den Şekil 6.26'ya kadar olan tüm görüntülerden, sentezleme sonrası numunenin ana yapısında NiTi meydana geldiği, bunun yanı sıra NiTi₂ ve Ni₃Ti₂ ikincil fazları meydana geldi. NiTi ve NiTi₂ fazları denklem (3.2) ve denklem (3.3)'deki reaksiyonlar ile meydana gelmektedir.

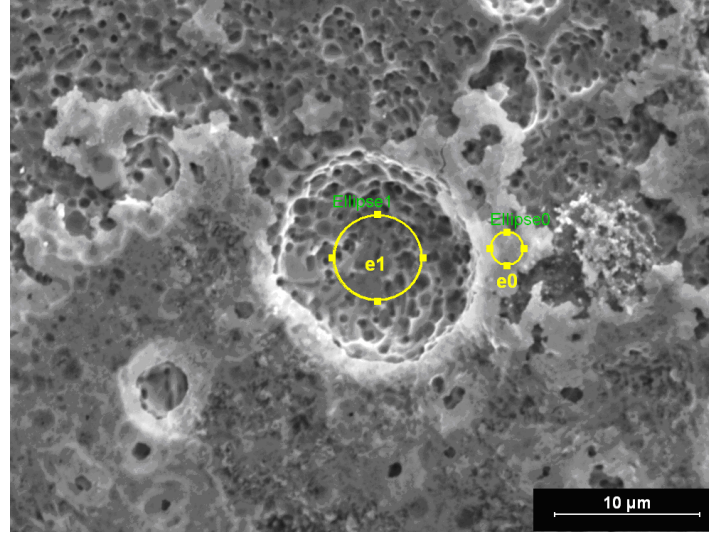
6.2.3. Mikroyapı Üzerinde Ön Isıtma Sıcaklığının Etkisi

Değişken olarak kullanılan üretim parametrelerden biri olan ön ısıtma sıcaklığının mikroyapıyı nasıl etkilediğini belirlemek için üretilen numunelerden SEM görüntüleri alındı ve EDX analizleri yapıldı.

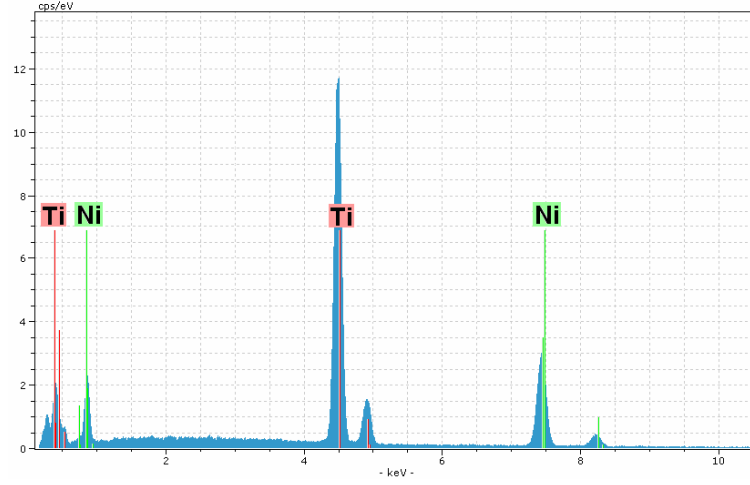
Şekil 6.27 ve Şekil 6.28'de SEM görüntülerinden bölgesel olarak alınan EDX analizlerinde, yapı içerisinde NiTi ana fazının varlığı ve bunun yanı sıra çok miktarda NiTi₂ ikincil fazın varlığı tespit edildi.



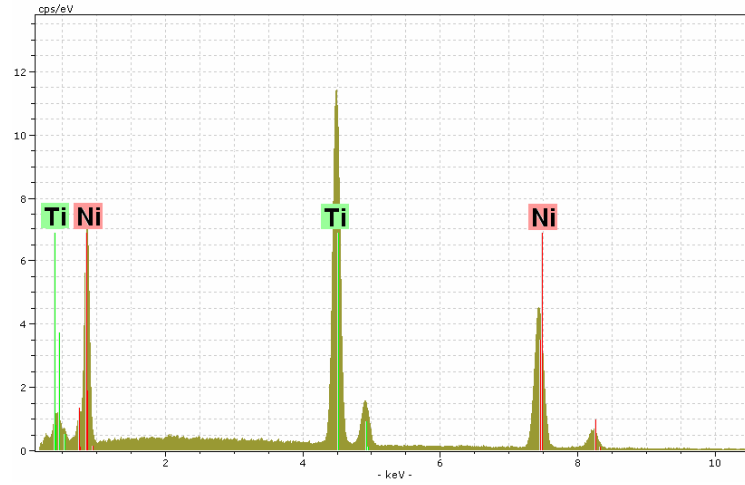
Şekil 6.27. 75MPa basınç, 200°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü e0 bölgesinden alınan EDX analizi



a) SEM görüntüsü



b) elips0 (e0)

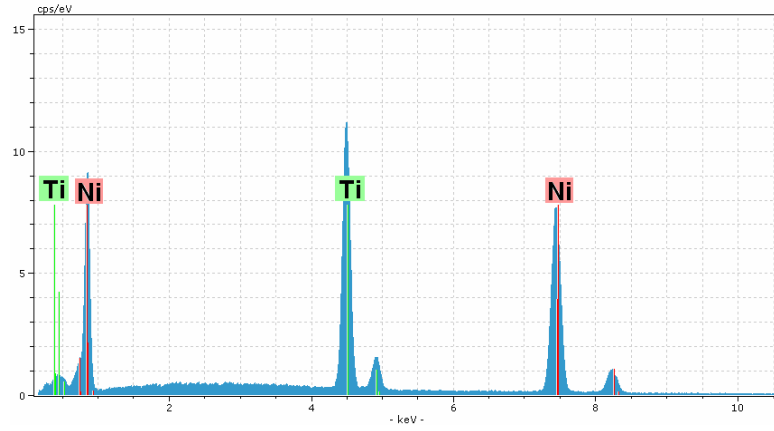


c) elips1 (e1)

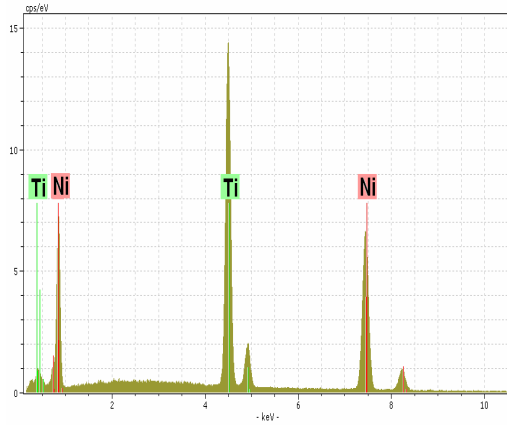
Şekil 6.28. 75MPa basınç, 200°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri



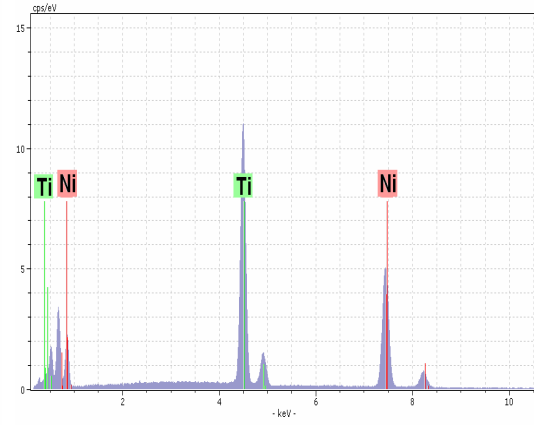
a) SEM görüntüsü



b) elips0 (e0)



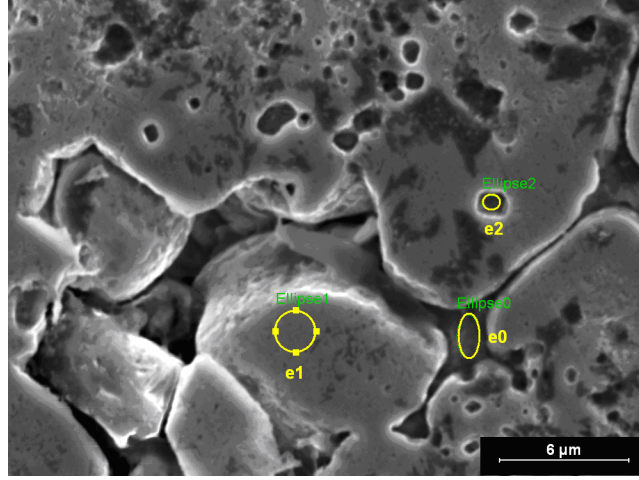
c) elips1 (e1)



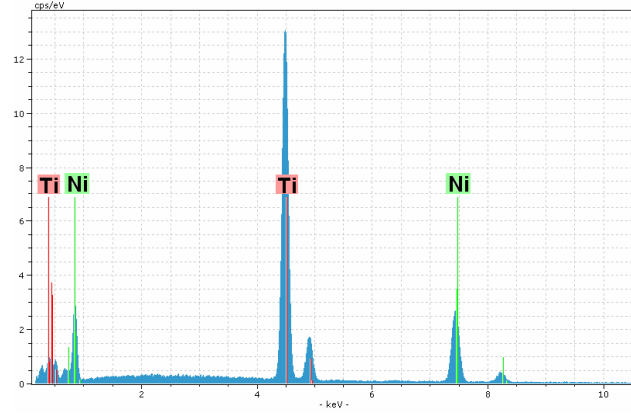
d) elips2 (e2)

Şekil 6.29. 75MPa basınç, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizi

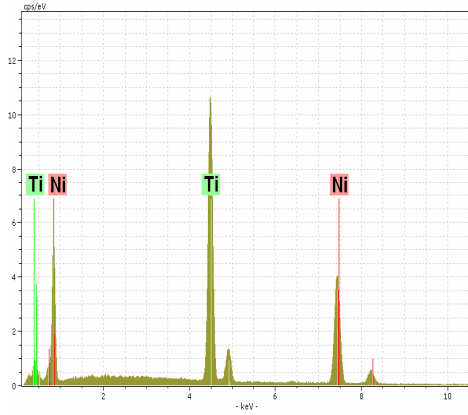
Şekil 6.29'daki SEM görüntüleri incelenecek olursa, NiTi (Şekil 6.29:e1) ana faz üzerinde yoğun Ni_3Ti_2 (Şekil 6.29:e0) ikincil bir fazın hakim olduğu görüldü. İki fazı birleştiren ara bölgede ise her iki fazında bulunduğu geçiş bölgesi mevcuttur.



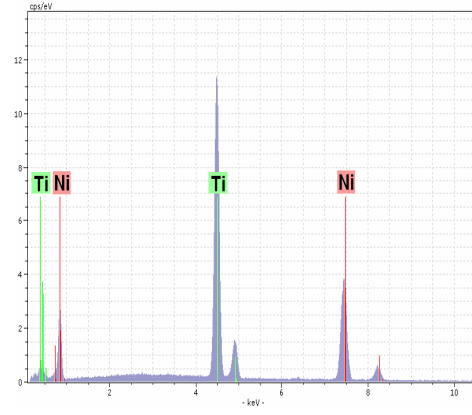
a) SEM görüntüsü



, b) elips0 (e0)



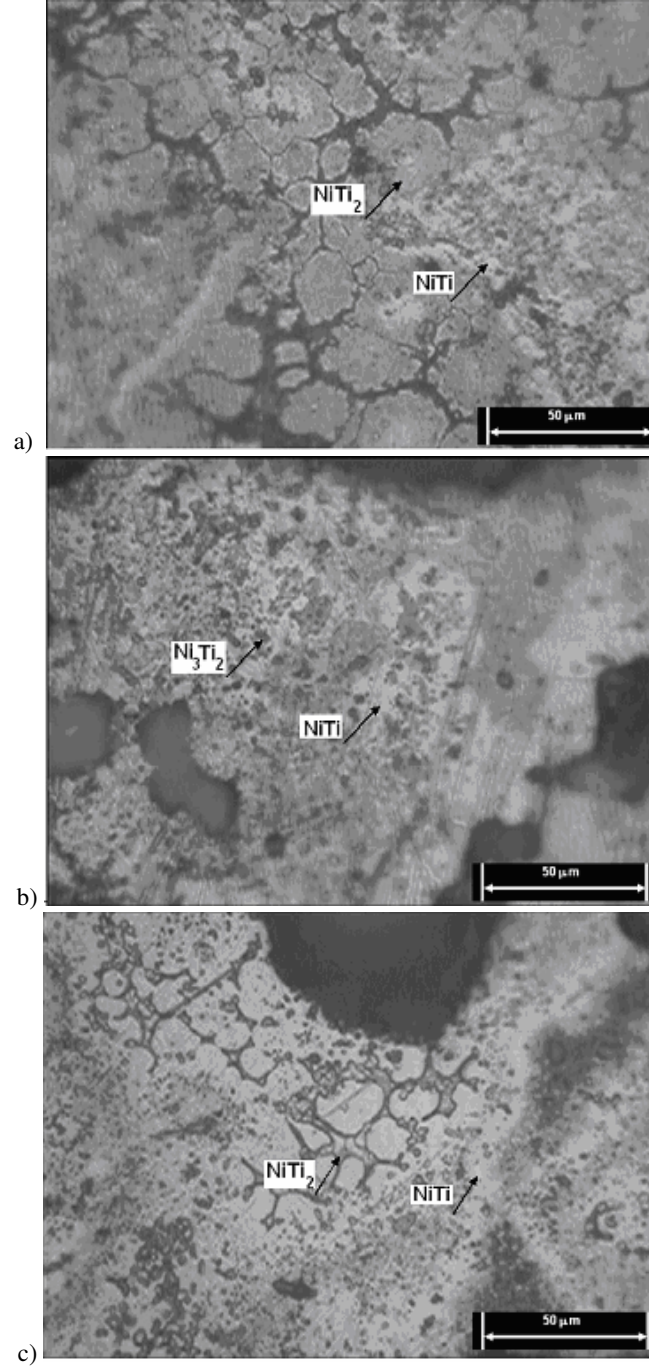
c) elips1(e1)



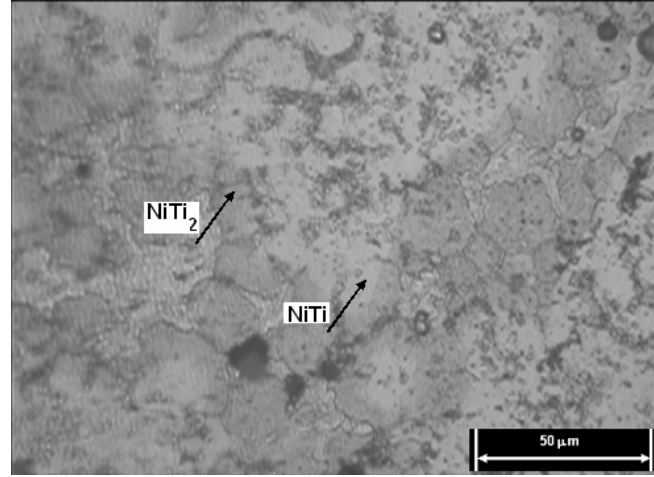
d) elips2 (e2)

Şekil 6.30. 75MPa basınç, 300°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında üretilen numuneye ait SEM görüntüsü ve EDX analizleri

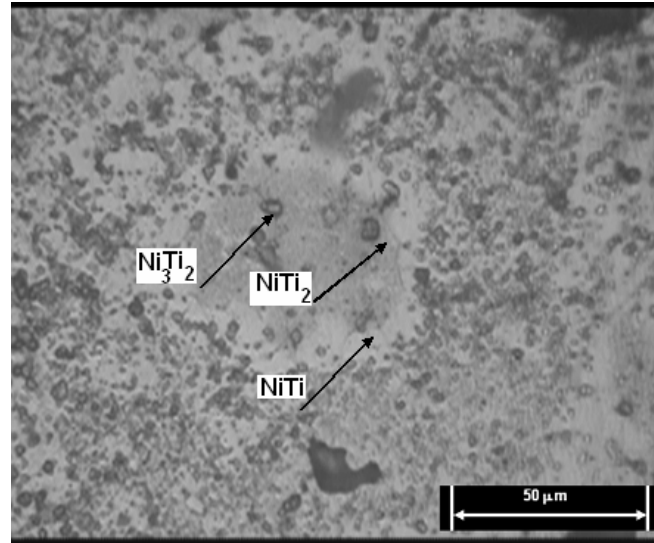
Şekil 6.30 incelendiğinde, genel olarak açık renkli olarak görünen tek bir fazın yapıya hakim olduğu görüldü. Bu fazdan alınan EDX analizi yapının (Şekil 6.30:e1) NiTi fazından oluştuğunu gösterdi. Gözeneklerden (Şekil 6.30:e0) alınan EDX analizinden bu kısımdaki fazın NiTi_2 olduğu tespit edildi.



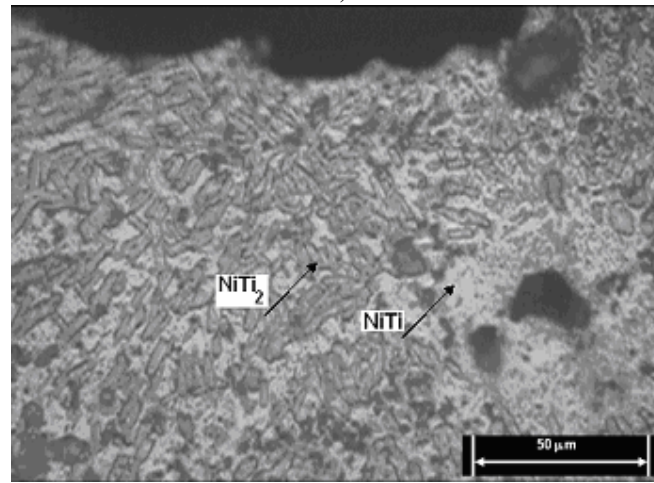
Şekil 6.31. 75 MPa basınç, 60°C/dak ısıtma hızı ve a) 200 b) 250 c) 300°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunelere ait mikroyapı görüntüleri



a)



b)



c)

Şekil 6.32. 100 MPa basınç, 60°C/dak ısıtma hızı ve a) 200 b) 250 c) 300°C ön ısıtma sıcaklıklarında üretilen numunelere ait mikroyapı görüntüleri

Üretilen numunelerden alınan SEM görüntüleri ve EDX analizleri ışığında (Şekil 6.27-Şekil 6.32), artan ön ısıtma sıcaklığı yapıdaki NiTi miktarını da artırdı. 200°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen NiTi alaşımı içerisinde NiTi fazı ile birlikte genellikle NiTi₂ fazı ikincil faz olarak yapı içerisinde görüldü. Fakat aynı şartlar altında ve 250°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen alaşım içerisindeki NiTi ana fazın miktarında artma, NiTi₂ ikincil fazın miktarında azalma ve Ni₃Ti₂ ikincil fazı da görüldü. 300°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen alaşım içerisinde ise NiTi ana faz yapısını ve NiTi₂ ise ikincil faz yapısını oluşturdu.

Reaksiyon esnasında katı hal difüzyonunun bir sonucu olarak, birinci ekzoterm oluşmadan önce Ti(Ni) ve Ni(Ti) katı çözeltileri içerisinde Ti₂Ni görülür. Bununla beraber sıcaklık arttıkça ön ateşleme katı hal difüzyonunun hızı önem kazanır ve bu durum Ti₂Ni, Ni₃Ti ve NiTi intermetaliklerin oluşumu ile sonuçlanır. Katı hal difüzyonunu hem ham madde yoğunluğu hem de ısıtma hızı ile etkiler. Sıcaklık 942°C'ye ulaştığı zaman Ti₂Ni-βTi(Ni) ötektiği eriyerek ana ateşleme başlar. Bu durumda Ti açısından zengin sıvı, katı rekatantları ıslatır. Bu sıvı ileride NiTi oluşumuna sebep olur [45].

Li ve diğ. [24] tarafından yapılan çalışmada, gözenekli NiTi alaşımının mekanizmasının SHS işlem parametreleri ile değiştiği belirtilmektedir. Ön ısıtma sıcaklığının artması ile Ni₄Ti₃ fazı azalmıştır. Oysa bizim yaptığımız çalışmada ise, 200°C yani düşük ön ısıtma sıcaklığında NiTi ve bunun yanı sıra NiTi₂ fazı görüldü. Ön ısıtma sıcaklığını 250°C'ye çıkardığımız zaman NiTi fazı ana yapıyı oluştururken ikincil faz olarak Ni₃Ti₂ fazı görüldü. Ön ısıtma sıcaklığı 300°C'ye artırıldığı zaman ise NiTi fazı ile birlikte NiTi₂ fazı görüldü ve Ni₃Ti₂ fazı görülmedi.

6.3. Basma Deneyleri

Üretilen Ni-Ti alaşımı implant olarak kullanılacağı için yüksek gözenek oranı ile birlikte insan kemiğine yakın basma mukavemetine sahip olması arzu edilir [41]. İnsan kemiğinin basma mukavemeti, test yönünün kemik eksenine paralel olması durumunda 170-193 MPa ve test yönünün kemik eksenine dik olması durumunda ise 133 MPa'dır. Sert dokuların yerini alacak bir implant düşük elastisite modülüne sahip olan biyomalzemedan yapılmalıdır.

Yüksek elastisite modülüne sahip implant gerilme yığılmalarına sebep olabilir, doğal kemikte yükü taşıyan kısmı zayıflatabileceği gibi implant ile kemik arayüzeyini bozabilir [41].

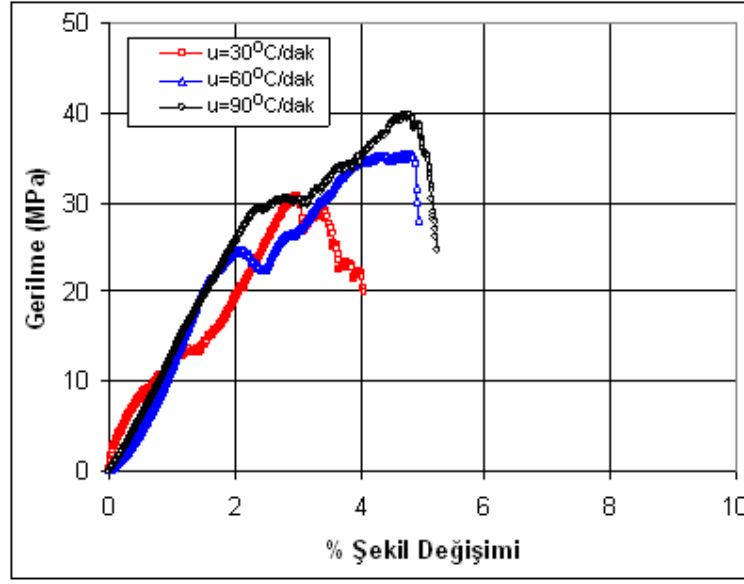
Soğuk deformasyon esnasında normal yoğunluğa sahip malzemelerde olduğu gibi gözenekli malzemelerdeki gerilmelerin artması şekil değiştirmeyi artırır. Bununla birlikte basma deneyinde, gözenekli Ni-Ti alaşımının elastik deformasyondan sonra deformasyon direnci şekil değiştirmenin artması ile artar. Bu durum normal yoğunluklu malzemelerden farklı olup, basma deneyi esnasında gözenekliliğin azalması ile ilişkilendirilir. Böylece Ni-Ti alaşımının elastisite modülü lineer deformasyon durumunda şekil değiştirmenin artması ile artar.

Bu çalışmada, farklı presleme basınçlarında, ön ısıtma sıcaklıklarında ve ısıtma hızlarında üretilen Ni-Ti alaşımlarına ait basma gerilmesi-% şekil değişimi eğrileri Şekil 6.33'ten Şekil 6.55'e kadar olan grafiklerden görülmektedir.

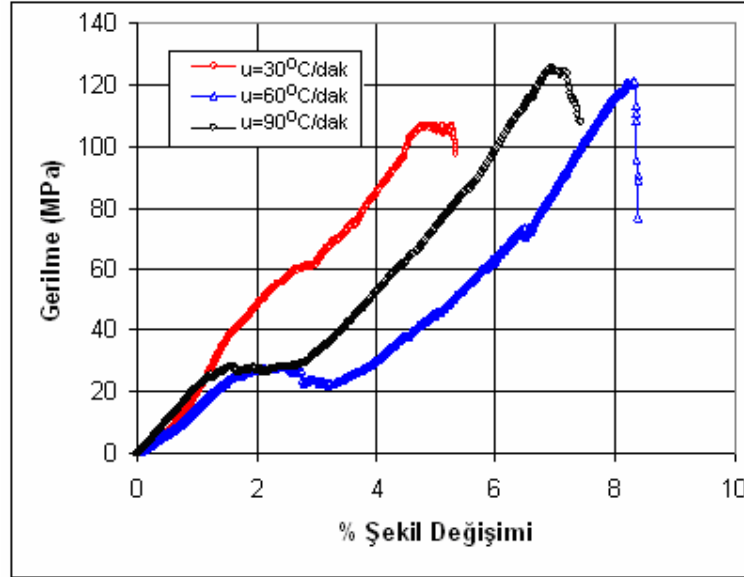
6.3.1. Basma Dayanımı Üzerinde Isıtma Hızının Etkisi

Basma dayanımı üzerinde ısıtma hızının etkisini gösteren Şekil 6.33 ve Şekil 6.34 incelendiğinde, ısıtma hızı arttıkça malzemenin basmadaki akma gerilmesi ve maksimum basma mukavemeti arttı. Aynı zamanda artan gerilmeye bağlı olarak malzemenin % şekil değiştirme miktarında da artma görüldü. Elastisite modülü, düşük basınçlarda ısıtma hızının artması ile arttı. Yüksek basınçlarda ise gözenek oranı düşük olarak tespit edilen 30 ve 90°C/dak'lık ısıtma hızlarında üretilen malzemenin young modülü yüksek iken gözenek oranının yüksek olduğu 60°C/dak ısıtma hızlarında üretilen malzemenin young modülünün daha düşük olduğu görüldü. Sert dokularda implant olarak kullanılacak malzemelerin düşük young modülüne sahip olması istenir. Yüksek modüle sahip bir implant, kemik ile implant arasındaki temas yüzeyinde gerilme yoğunlaşmalarına sebep olur, bu da kemik implant arayüzeyini bozup kemiği zayıflatır [41].

Klasik malzemelerde olduğu gibi, Ni-Ti de soğuk deformasyon esnasında gerilmenin artması ile şekil değiştirme artmaktadır. Bununla birlikte gözenekli Ni-Ti malzemelerde elastik deformasyon bölgesinden sonra deformasyon direnci artar. Bu durum klasik malzemelerden farklıdır ve bu durum muhtemelen basma deneyi esnasında gözeneklerin azalması ile ilişkilendirilmektedir [41].



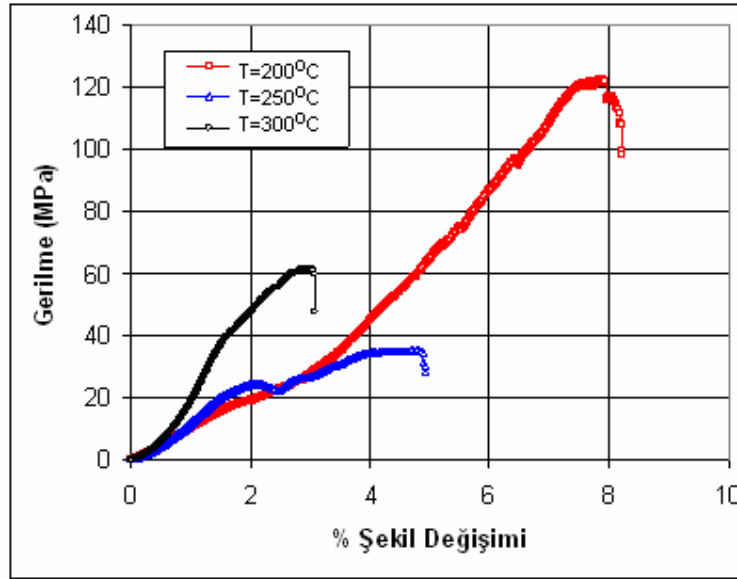
Şekil 6.33. 50 MPa basınç ve 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve farklı ısıtma hızlarında üretilen numuneler için basma gerilmesi % şekil değişimi diyagramı



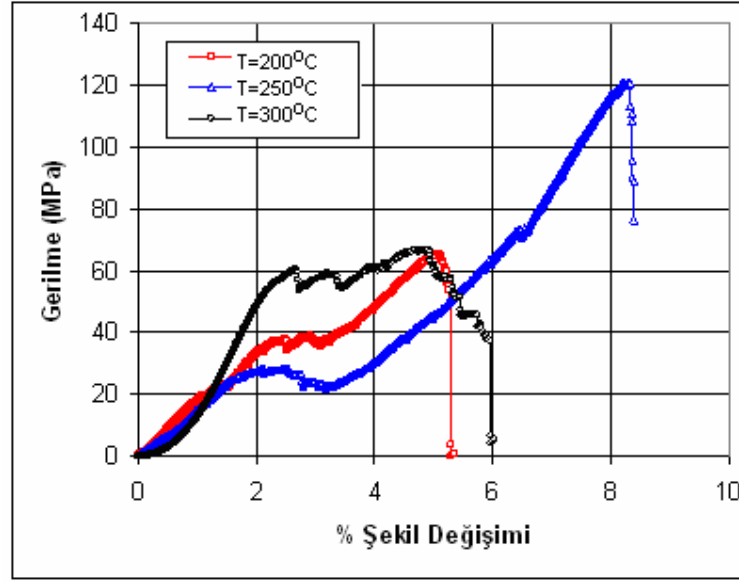
Şekil 6.34. 100 MPa basınç ve 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve farklı ısıtma hızlarında üretilen numuneler için basma gerilmesi % şekil değişimi diyagramı

6.3.2. Basma Dayanımı Üzerinde Ön Isıtma Sıcaklığının Etkisi

Şekil 6.35 ve Şekil 6.36'daki grafikler ön ısıtma sıcaklığına göre basma dayanımı % şekil değişiminin değişimini göstermektedir. Basma deneylerinde, düşük ön ısıtma sıcaklığı ve düşük presleme basıncı ile üretilen numunenin % şekil değişimi miktarı en yüksek iken, yüksek ön ısıtma sıcaklığı ve düşük presleme basıncı ile üretilen numunenin % şekil değişimi miktarı en düşük oldu. Yani ön ısıtma sıcaklığının artmasıyla % şekil değişimi miktarında azalma görüldü (Şekil 6.35-Şekil 6.36). Daha önceden de belirtildiği gibi, düşük presleme basıncından sonra sentezlenme ile elde edilen ürünün gözenek miktarı yüksektir. Basma deneyi esnasında yapıda mevcut olan gözenekler tampon görevi üstlenerek % şekil değişimi miktarının yüksek olmasına sebep olur. Ön ısıtma miktarı arttıkça yapıdaki gözenek miktarında meydana gelen azalma % şekil değişimi miktarında da azalmaya sebep oldu.



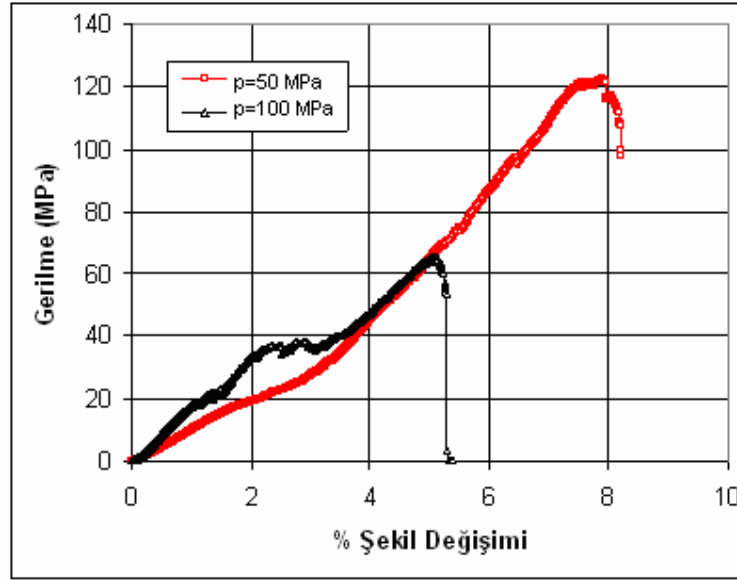
Şekil 6.35. 50 MPa basınç, 60°C/dak ısıtma hızı ve farklı ön ısıtma sıcaklıklarında üretilen numuneler için basma gerilmesi % şekil değişimi diyagramı



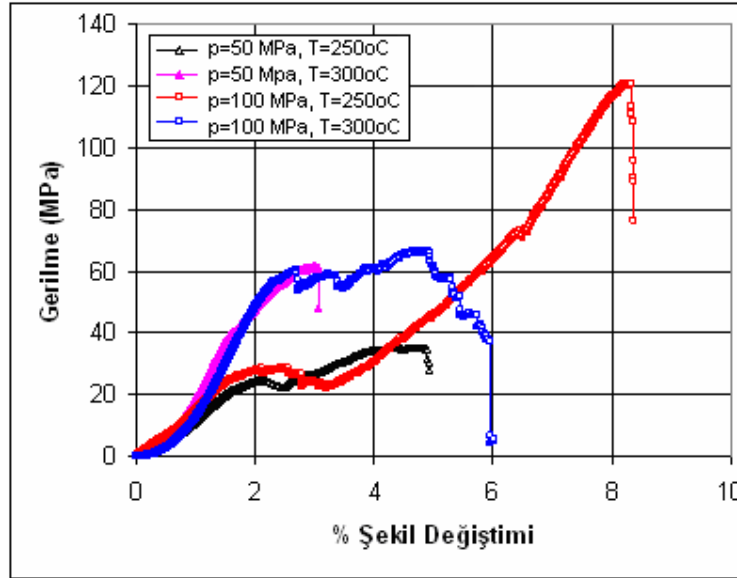
Şekil 6.36. 100 MPa basınç, 60°C/dak ısıtma hızı ve farklı ön ısıtma sıcaklıklarında üretilen numuneler için basma gerilmesi % şekil değişimi diyagramı

6.3.3. Basma Dayanımı Üzerinde Presleme Basıncının Etkisi

Şekil 6.37 ve Şekil 6.38'deki grafikler numune presleme basıncına göre basma dayanımı ile % şekil değişiminin değişimini göstermektedir. Şekil 6.37'de düşük ön ısıtma sıcaklığında, presleme basıncının artmasıyla % şekil değişimi miktarı azaldığı görüldü. Çünkü yüksek presleme basınçlarında üretilen numunenin gözenek miktarı azdır. Gözenek miktarının az olması % şekil değişimi miktarının küçük olmasına sebep olacaktır. Fakat ön ısıtma sıcaklığının artmasıyla gözenek miktarı arttığından % şekil değişimi miktarında artış olduğu görüldü.



Şekil 6.37. 200°C ön ısıtma sıcaklığı, 60°C/dak ısıtma hızı ve farklı basınçlarda üretilen numuneler için basma gerilmesi % şekil değişimi diyagramı



Şekil 6.38. 250 ve 300°C ön ısıtma sıcaklığı, 60°C/dak ısıtma hızı ve farklı basınçlarda üretilen numuneler için basma gerilmesi % şekil değişimi diyagramı

Düşük ön ısıtma sıcaklığı (200°C) haricinde, max. basma mukavemeti basınç arttıkça arttı [76]. Basıncın artması ile porozite azalır, yoğunluk artar. Basınç düşük olduğunda temas

noktası boyunca elastik deformasyon mevcuttur. Basıncın artması ile birlikte Nikel ve Titanyum partikülleri daha sıkı bir düzende istiflenirler, partiküllerde yeni bir düzenleme mevcut olur. Plastik deformasyon meydana gelir ve partiküller arası temas yüzeyi artar. Basınç daha fazla artırıldığı zaman partiküller arası düzenlenme limitin üst sınırına varır, plastik deformasyon devam eder ve çalışma sertleşmesi görülür. Düşük basınçlarda yüksek porozite mevcuttur. Bu yüzden alaşım düşük mukavemete sahiptir. Basıncın artması ile daha fazla plastik deformasyon, daha fazla iç gerilmeler ve Ni ile Ti arasında partiküller arasında daha fazla arayüzey meydana gelir ki bu da difüzyonu daha fazla kolaylaştırır ve sonuç olarak daha yüksek basma mukavemetine sebep olur [76].

Yüksek ön ısıtma sıcaklığı haricinde, presleme basıncı arttıkça elastisite modülü arttı [76]. Basınç miktarı arttıkça gözenek miktarı azalmakta dolayısıyla da elastisite modülü artmaktadır.

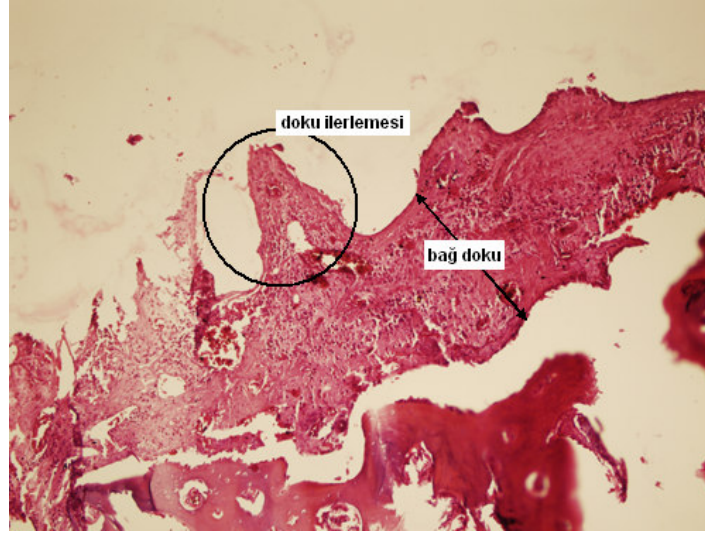
Yapılan basma deneyleri neticesinde; 50 MPa presleme basıncı, 30°C/dak ısıtma hızı ve 250°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunede en küçük basma mukavemeti 29.17 MPa olarak, 100 MPa presleme basıncı, 60°C/dak ısıtma hızı ve 250°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunede ise en büyük basma mukavemetinin 120.89 MPa olarak ölçüldü.

6.4. Patolojik İncelemeler

Nitinol alaşımı implantların vücut içerisinde kalma süresinin ne kadar olacağı hakkındaki araştırmalar sürmekte ve oluşacak risk faktörlerinin ne olacağı belirsizliğini korumaktadır.

SHS yöntemiyle yapılan çalışmalar neticesinde en iyi üretim şartlarının 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızı olduğu görülmüştür. Bu nedenle 250°C ön ısıtma sıcaklığı, 60°C/dak ısıtma hızı ile 50, 75 ve 100 MPa soğuk presleme basınçlarında üretilen numuneler köpeklere implante edildi. İki, dört ve altı aylık süreler sonunda köpekler, ötanazi edildikten sonra histopatolojik incelemeler için implantları içerecek şekilde kemik örnekleri alındı. Alınan numuneler %10'luk formalin solüsyonu içerisine konuldu.

İmplant çevresinden alınan doku örneklerinin morfolojik incelemesi biyomalzemenin biyolojik uyumluluğu hakkında fikir vermektedir. Titanyum hariç olmak üzere ortopedi ve travmatolojide kullanılan tüm metaller için implant çevresindeki kapsül kalınlığı ile bu kapsüldeki metal iyon konsantrasyonu arasındaki ilişki bulunmuştur. Titanyum konsantrasyonu yüksek olsa bile fibröz kapsülün şekillenmediği dikkat çekilmektedir [11].

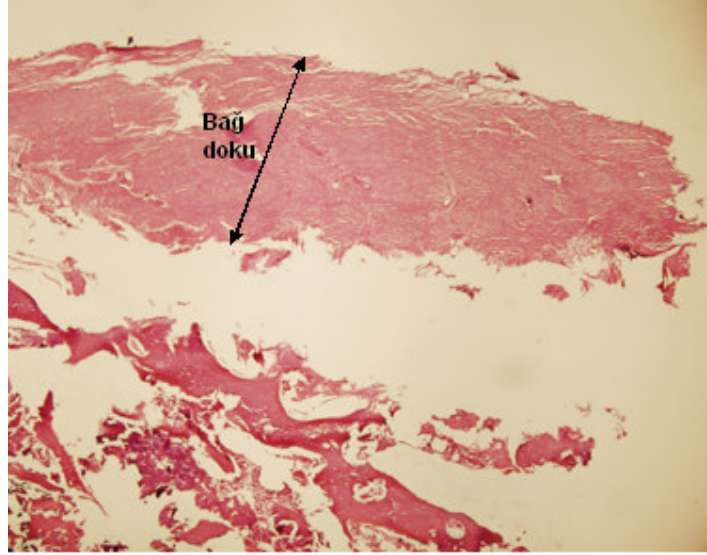


Şekil 6.39. 2 aylık olgudan alınan ve 75MPa basınçta üretilmiş örneği çevreleyen fibröz bağ doku, HE x10

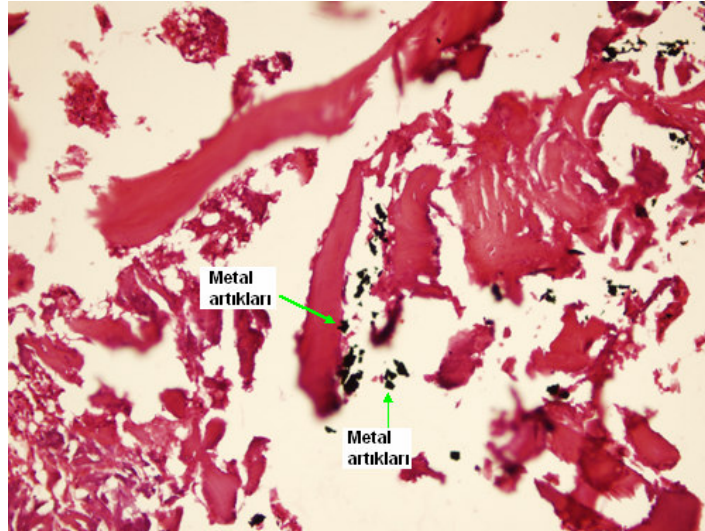
Şekil 6.39’da görüldüğü gibi 2 aylık olgulardan alınan ve 75MPa basınçta üretilmiş örnek incelendiği zaman dokunun gözeneklere ilerlediği görüldü. Kullanılan implantın yüksek porozite oranına sahip olması, implant ile doku arasında bağ dokusu oluşumuna ve bunun sonucunda dokunun implant içerisine ilerlemesine yardımcı olur. Aynı zamanda, vücut akışkanının da kapiler etki ile gözenekler içerisinde yayılmasına yardımcı olur [24]. Doku ile implant arasında fibröz bağ dokudan ibaret 0,1 cm kalınlığında enkapsülasyonun varlığı saptandı. İmplant ile doku arasındaki bölgede yangısal bir reaksiyon görülmedi. Kemik doku hücreleri normal görünümündedir.

Bir alaşımın çözelti içerisinde potansiyel toksik iyonlarını bırakmaya meyli vardır. Duering ve diğ. [11], Ti alaşımının üzerinde bulunan benzer Titanyum-oksit tabakasının oluşumundan dolayı Nitinolün iyi bir biyoyumluluk gösterdiğine dikkat çekmiştir. Titanyum-

Nikellerde oluşan TiO_2 'nin oluşumunun iki amaca hizmet ettiğini göstermiştir. Bunlar, korozyondan malzemeyi koruyarak yüzey tabakalarının kararlılığının artırılması ve nikelin oksidasyonu karşısında kimyasal ve fiziksel bariyer oluşturarak nikel oksidasyonunun yolunu değiştirmesidir [11].



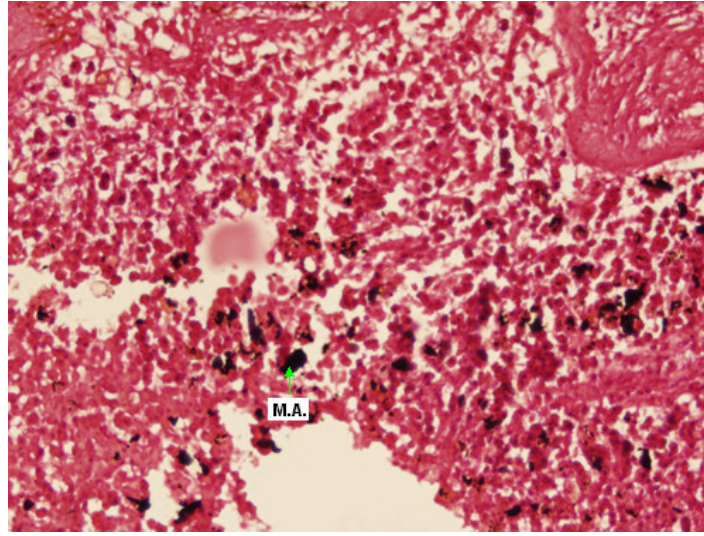
Şekil 6.40. 2 aylık olgudan alınan ve 50MPa basınçta üretilmiş örneğin mikroskop görüntüsü, HEx4



Şekil 6.41. 2 aylık olgudan alınan ve 50MPa basınçta üretilmiş örnekteki metal artıkları, HE x20

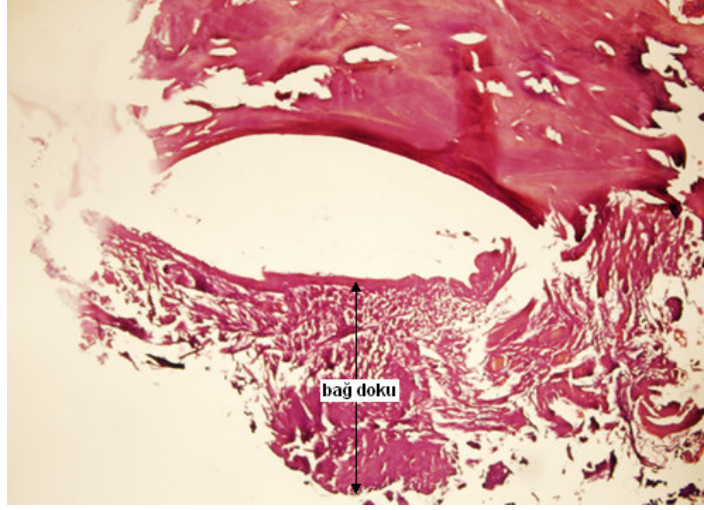
2 aylık olgudan alınan ve 50MPa basınçta üretilmiş örnek incelendiğinde, dokunun gözeneklere ilerlemediği görüldü (Şekil 6.40-Şekil 6.41). Doku ile implant arasında fibröz bağ dokusundan bir kordonun oluştuğu görüldü. Bunun kalınlığının 0,1 cm olduğu tespit edildi. İmplant ile doku arasındaki bölgede yangısal bir reaksiyon görülmedi. İmplant çevresindeki kemik doku hücreleri normal görünümündedir. İmplant ile doku arasındaki bölgede metal artıklarının varlığı gözlemlendi.

Metal iyonları birlikte hareket ederek, serum proteinleri ile birleşip doku duyarlılığına neden olurlar. Mekanik gevşeme gösteren hastalarda, aşırı metal duyarlılığı görülmektedir. Bu konuda herhangi bir sebep sonuç ilişkisi gösterilememiştir. Belirli bir süre geçtiği takdirde implanlantlara bağlı yakın ve uzak dokularda tümör oluşumu gözlenebileceği öne sürülmüştür [11].



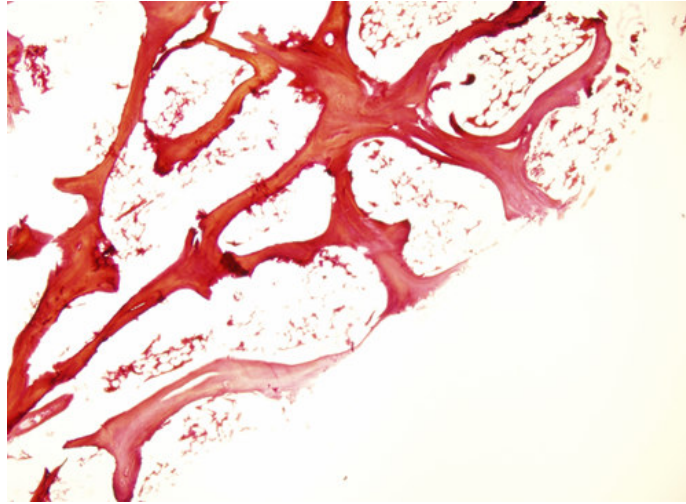
Şekil 6.42. 4 aylık olgudan alınan ve 50MPa basınçta üretilmiş örnekte görülen metal artıkları (M.A.),HEx40

Şekil 6.42’te görüldüğü gibi 4 aylık olgudan alınan ve 50MPa basınçta üretilmiş örnek incelendiği zaman dokunun implant ile bağlanma meydana getirerek implanta doğru dokunun ilerlediği görüldü. Doku ile implant arasında bağ dokunun oluşmadığı görüldü. İmplant ile doku arasındaki bölgede metal artıklarına rastlandı. İmplant çevresinde lenfosit ve histiyositlerden oluşan yangısal reaksiyon mevcut olduğu görüldü.



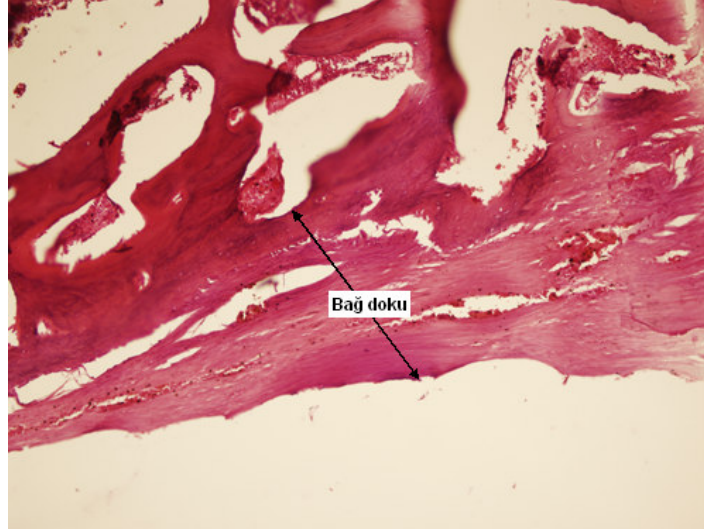
Şekil 6.43. 4 aylık olgudan alınan ve 75MPa basınçta üretilmiş örnekteki fibröz bağ doku, HEx4

Şekil 6.43'te 4 aylık olgudan alınan ve 75MPa basınçta üretilmiş örnek incelendiği zaman dokunun gözeneklere ilerlediği ve doku ile implant arasında bağ dokusu kapsülünün oluştuğu görüldü. Bu kalınlığın 0,12 cm olduğu tespit edildi. İmplant ile doku arasındaki bölgede yangısal bir reaksiyon görülmedi. Kemik doku hücreleri normal görünümde olduğu görüldü.

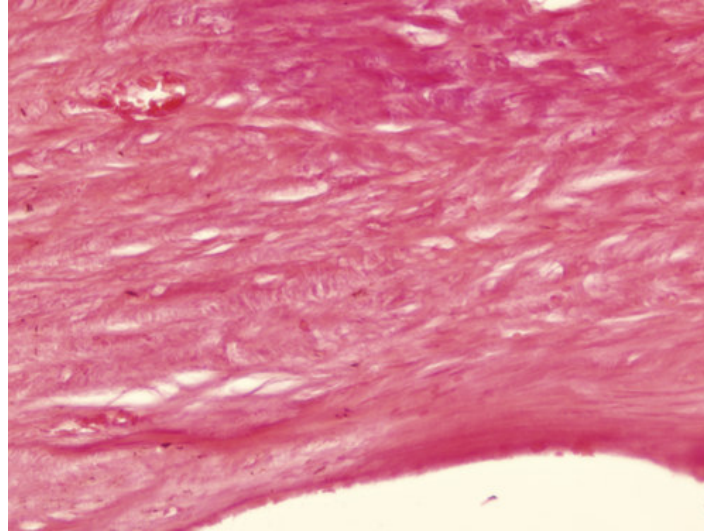


Şekil 6.44. 6 aylık olgudan alınan ve 75MPa basınçta üretilmiş örnek, HEx4

Şekil 6.44'te görüldüğü gibi 6 aylık olgudan alınan ve 75MPa basınçta üretilmiş örneğin mikroskopik incelemesinde dokunun gözeneklere ilerlemediği ve doku ile implant arasında fibröz bağ dokusu kapsülünün oluşmadığı görüldü. İmplant ile doku arasındaki bölgede yangısal bir reaksiyon görülmedi. Kemik doku hücreleri normal görünümündedir.

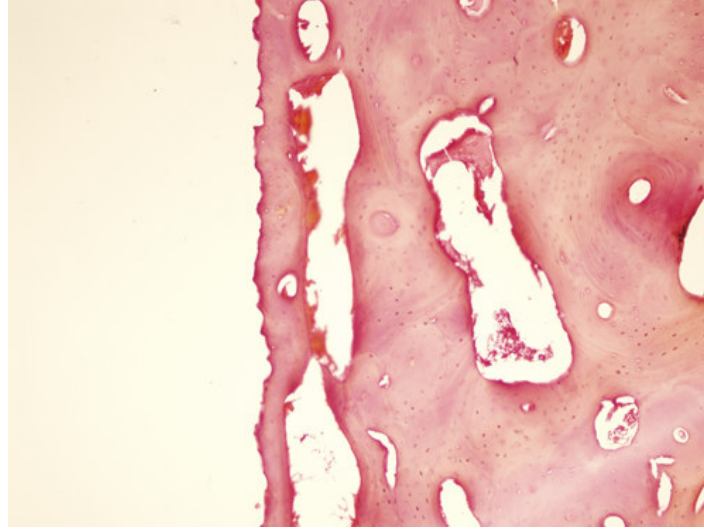


Şekil 6.45. 4 aylık olgudan alınan ve 100MPa basınçta üretilmiş örnekteki fibröz kapsül,HEx10



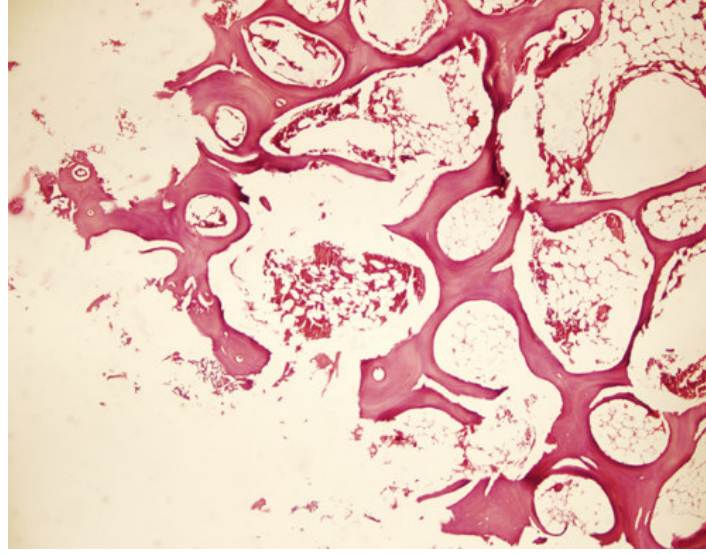
Şekil 6.46. 4 aylık olgudan alınan ve 100MPa basınçta üretilmiş örnekteki fibröz kapsül,HEx40

Şekil 6.45 ve Şekil 6.46'da 4 aylık olgudan alınan ve 100MPa basınçta üretilmiş örnek incelendiği zaman dokunun gözeneklere ilerlediği ve doku ile implant arasında oluşan fibröz bağ dokusu kalınlığının 0,1 cm olduğu tespit edildi. İmplant ile doku arasındaki bölgede yangısal bir reaksiyona rastlanmadı. Kemik doku hücrelerinin normal görünümde olduğu tespit edildi.



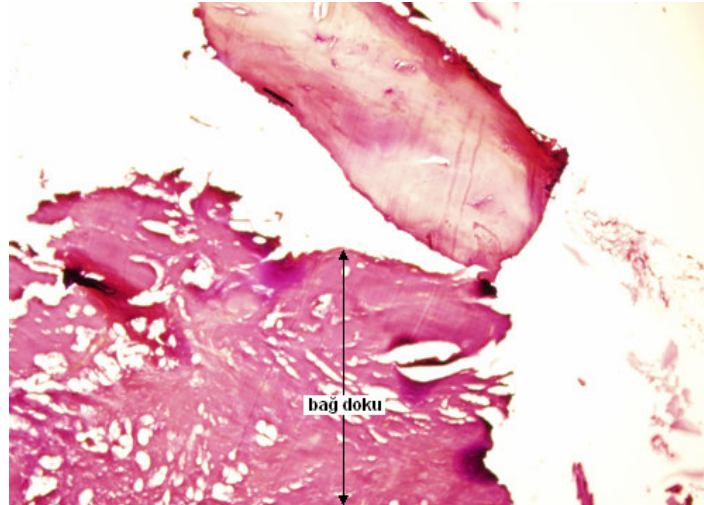
Şekil 6.47. 2 aylık olgudan alınan ve 100MPa basınçta üretilmiş örnekteki kemik dokusu, HEx10

2 aylık olgudan alınan ve 100MPa basınçta üretilmiş örnekteki doku örneği incelendiği zaman, dokunun gözeneklere ilerlemediği, doku ile implant arasında fibröz kapsül oluşmadığı görüldü (Şekil 6.47). İmplant ile doku arasındaki bölgede yangısal bir reaksiyon görülmedi. Kemik doku hücreleri normal görünümündedir ve yapıda enfeksiyon oluşumu görülmedi.



Şekil 6.48. 6 aylık olgudan alınan ve 50MPa basınçta üretilmiş örnek, HEEx4

6 aylık olgudan alınan ve 50MPa basınçta üretilmiş örnek incelendiği zaman dokunun gözeneklere ilerlemediği ve doku ile implant arasında fibröz bağ dokusu kalınlığının oluşmadığı görüldü. İmplant ile doku arasındaki bölgede yangısal bir reaksiyon görülmedi. Kemik doku hücreleri normal görünümde olup, yapıda enfeksiyon oluşumu görülmedi (Şekil 6.48).



Şekil 6.49. 6 aylık olgudan alınan ve 100MPa basınçta üretilmiş örnekte oluşan bağ dokusu, HEEx4

6 aylık olgudan alınan ve 100MPa basınçta üretilmiş örnek incelendiği (Şekil 6.52.) zaman dokunun gözeneklere ilerlediği görüldü. Doku ile implant arasında 0,15 cm'lik fibröz bağ kalınlığının oluştuğu görüldü. Oluşan fibröz bağ kalınlığı diğer tüm örneklerde görülenlerden büyüktür. İmplant ile doku arasındaki bölgede yangısal bir reaksiyon görülmedi. Kemik doku hücreleri normal görünümündedir. Yapıda enfeksiyon oluşumu görülmedi.

Bütün bu gözlemler ışığı altında incelenen bütün numunelerde enfeksiyon oluşumuna ve hücre zedelenmesine rastlanılmadı. Oysa Castelman ve Martzki'nin yaptığı çalışmalarda, Nikel ve Titanyumdan ortopedik alet ve femur başları imal edilip, bu numuneler maymunlarda 6 aylık periyotlarla gözlemlenmiştir. Gözlemler sonucu bu implantların uygulandığı yerde zamanla iltihaplanma saptanmıştır. Bu iltihaplanma dışında herhangi bir olay görülmemiştir [25].

Yapılan bu çalışmada, in vivo şartlarda kalma süresi kısa (2 ay) ve düşük basınçta üretilen (50 MPa ve 75MPa) numunelerde fibröz bağ dokusunun oluştuğu, yüksek basınçta (100 MPa) üretilen numunelerde fibröz bağ dokusunun oluşmadığı görüldü. Bu durum gözenek oranıyla ilişkilendirildi. Yani düşük basınçta üretilen implantlardaki gözenek oranı yüksek olduğundan örneklerde doku ilerlemesi ve implant ile konakçı arasındaki bağ dokusu daha kolay meydana gelmektedir. İn vivo ortamda kalma süresi arttığında düşük basınçlarda üretilen implantlarda bağ dokusu oluşmamakta, yüksek basınçta üretilen implantlarda ise bağ dokusu oluşmaktadır. İmplanttaki gözenek oranının düşük olması durumunda implant ile konakçı arasında fibröz bağ dokusunun oluşması için daha fazla süreye ihtiyaç olduğu görüldü.

8. SONUÇLAR

Bu çalışmada, in vivo ortamda kullanılacak bir Ni-Ti alaşımının değişik üretim parametrelerine bağlı olarak gözenek oranı, mikroyapı ve basma mukavemeti değişimleri incelendi. Farklı deney şartlarında üretilen numunelerin gözenek oranları ve mikroyapı incelemeleri neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- ⇒ Soğuk presleme basıncının artmasıyla birlikte üretilen numunenin gözenek oranının azaldığı ve yoğunluğunun arttığı görüldü.
- ⇒ Isıtma hızı arttıkça gözenek oranının önce arttığı daha sonra azaldığı görüldü. Isıtma hızında eşik değeri 60°C/dak olduğu belirlendi.
- ⇒ 200°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunelerin gözenek oranı düşüktür. Ön ısıtma sıcaklığını 250°C'ye çıkardığımızda gözenek oranının arttığı, ön ısıtma sıcaklığını 300°C'ye çıkardığımızda ise gözenek oranının azaldığı görüldü. Ön ısıtma sıcaklığında ise eşik değeri ise 250°C olarak belirlendi.
- ⇒ En küçük gözenek oranı 100 MPa presleme basıncı, 200°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında % 50.7 olarak, en büyük gözenek oranı ise 50 MPa presleme basıncı, 250°C ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında % 59.7 olarak tespit edildi.

Mikroyapı incelemeleri neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

- Düşük (30°C/dak) ısıtma hızında üretilen numunelerin mikroyapılarında, ana faz olarak NiTi fazı meydana geldi. Fakat NiTi faz miktarının düşük olduğu ve yapıda NiTi₂ gibi ikincil fazların bulunduğu görüldü. Isıtma hızı 60°C/dak'ya çıkarıldığı zaman yapı içerisindeki NiTi miktarının arttığı, yapıdaki NiTi₂ ikincil fazın azaldığı ve Ni₃Ti₂ ikincil fazının oluştuğu görüldü. Isıtma hızı 90°C/dak'a çıkarıldığında ise yapıdaki NiTi oranının arttığı ve yapıda NiTi₂ ikincil fazının olmadığı bunun yerine Ni₃Ti₂ ikincil fazının meydana geldiği görüldü.

- Düşük basınçta (50 MPa) üretilen numunelerde NiTi ana fazı ile birlikte ikincil fazlar görüldü. Basınç artırıldığında, ikincil fazların miktarı azalırken ana faz NiTi'nin miktarı arttı.
- Düşük ön ısıtma sıcaklığında (200°C) NiTi ana fazı ve NiTi₂ ikincil fazı görüldü. Ön ısıtma sıcaklığını 250°C'ye çıkarıldığı zaman NiTi fazı ana yapıyı oluştururken ikincil faz olarak Ni₃Ti₂ fazı görüldü. Ön ısıtma sıcaklığı 300°C'ye artırıldığı zaman NiTi fazı ile birlikte NiTi₂ fazı görüldü ve Ni₃Ti₂ fazı görülmedi.
- Sonuç olarak gözenekli ürün içerisinde bir miktar istenmeyen faz elde edilmesi kaçınılmazdır.

Basma deneylerinden aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

- ⇒ Isıtma hızı arttıkça malzemenin maksimum basma mukavemeti ve % şekil değiştirme miktarı arttı. Elastisite modülü, düşük basınçlarda ısıtma hızının artması ile arttı.
- ⇒ Ön ısıtma sıcaklığının artmasıyla % şekil değişimi miktarında azaldı. Ön ısıtma sıcaklığı ile basma dayanımı arasında bir ilişki kurulamadı.
- ⇒ Düşük ön ısıtma sıcaklığı (200°C) hariç, basma mukavemeti presleme basıncı ile orantılı olarak arttı. Yüksek ön ısıtma sıcaklığı (300°C) hariç, presleme basıncı arttıkça elastisite modülü arttı.

Yapılan Patolojik incelemelerde, in vivo şartlarda kalma süresi kısa (2 ay) ve düşük basınçta üretilen (50 MPa ve 75MPa) numunelerde fibröz bağ dokusunun oluştuğu, yüksek basınçta (100 MPa) üretilen numunelerde fibröz bağ dokusunun oluşmadığı görüldü. Bu durum gözenek oranıyla ilişkilendirildi. Yani düşük basınçta üretilen implantlardaki gözenek oranı yüksek olduğundan örneklerde doku ilerlemesi ve implant ile konakçı arasındaki bağ dokusu daha kolay meydana gelmektedir. İn vivo ortamda kalma süresi arttığında (4-6 ay) düşük basınçlarda üretilen implantlarda bağ dokusu oluşmamakta, yüksek basınçta üretilen implantlarda ise bağ dokusu oluşmaktadır. İmplanttaki gözenek oranının düşük olması

durumunda implant ile konakçı arasında fibröz bağ dokusunun oluşması için daha fazla süreye ihtiyaç olduğu görüldü.

Gözenek oranı ölçümleri ve mikroyapı incelemeleri neticesinde, en yüksek gözenek oranı 50 MPa presleme basıncı, 250°C/dak ön ısıtma sıcaklığı ve 60°C/dak ısıtma hızında elde edildi. Gözenek oranının yüksek olması biyouyum açısından iyi olup in vivo ortamda dokunun ilerlemesini kolaylaştırmaktadır. Fakat 50MPa soğuk presleme basıncında üretilen numunelerin basma mukavemeti çok düşük olmasından dolayı, in vivo ortamda implant olarak kullanılan numunenin mukavemet açısından kemik ile uyum sağlayamaması, gelebilecek yükleri taşıyamaması anlamına gelir. Yapılan basma deneyleri neticesinde; 50 MPa presleme basıncı, 30°C/dak ısıtma hızı ve 250°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunede en küçük basma mukavemeti 23.69 MPa olarak, 100 MPa presleme basıncı, 60°C/dak ısıtma hızı ve 250°C ön ısıtma sıcaklığında üretilen numunede ise en büyük basma mukavemetinin 100 MPa olarak ölçüldü. Bu yüzden 100 MPa presleme basıncının bu çalışma için daha uygun olduğu tespit edildi.

KAYNAKLAR

1. Gümüşderelioğlu M., “**Biyomalzemeler**”, Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi, Temmuz Sayısı, 1-23, 2002.
2. Gür A.K., **Ni-Ti Alaşımı Bir Biyomalzemenin Üretimi ve İn-Vivo Şartlarda Biyouyumunun Araştırılması**, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
3. Park, J.B., **Biomaterials**. The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition.Ed. Joseph D. Bronzino Boca Raton: CRC Press LLC. Philadelphia/USA, 2000.
4. Park, J.B. **Biomaterials Science and Engineering**, Plenum, New York, 1984.
5. Wei Z.G., Tang C.Y., Lee W.B., Cui L.S., Yang D.Z., “**Preparation of a smart composite material with TiNiCu shapememory particulates in an aluminium matrix**”, *Materials Letters*, 32, 313-317, 1997.
6. Früh H.J., Willmann G, Pfaff H.G., “**Wear characteristics of ceramic-on-ceramic for hip endoprostheses**”, *Biomaterials*, 18, 873-878, 1997.
7. Ryhanen J., Niemi E., Serlo W., Niemela E., Sandvik P., Pernu H., Salo T., “**Biocompatibility of nickel-titanium shape memory metal and its corrosion behavior in human cell cultures**”, *J Biomed Mater Res*, 35, 451–457, 1997.
8. Niinomi M., “**Mechanical properties of biomedical titanium alloys**”, *Materials Science and Engineering A*, 243, 231-236, 1998.
9. Ryhanen J., Kallioinen M., Tuukkanen J., Junila J., Niemela E., Sandvik P., Serlo W., “**In Vivo Biocompatibility evaluation Of Nickel-Titanium Shape Memory Metal Alloy: Muscle and perineural tissue responses and capsule membrane thickness**”, *JBiomed Mater Res*, 41, 481–488, 1998.
10. Li B.Y., Rong L.J.and Li Y.Y., “**Porous NiTi alloy prepared from elemental powder sintering**”, *Journal of Materials Reserach*, 13 (10), 2847-2851, 1998.
11. Duerig T., Pelton A., Stockel D., “**An overview of nitinol medical applications**”, *Materials Science and Engineering*, A273–275,149–160, 1999.

12. Faraj A.A. ve Branfoot T, **“Cemented versus uncemented Thompson's prostheses: a functional outcome study”**, *Injury*, 30(10), 671-67, 1999.
13. Akdoğan G., **Ti-6Al-4V Alaşımının Biyokorozyon ve Biyouyumluluk Özelliklerinin Araştırılması**, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara/Türkiye, 1998.
14. Hanawa T., **“In vivo metallic biomaterials and surface modification”**, *Materials Science and Engineering A*, 267(2), 260-266, 1999.
15. Taya M., **“Micromechanics modelling of smart composites”**, *Composites Part: A*, 30, 531-536, 1999.
16. Johansen K., Voggenreiter H., Egeler G., **“On the effect of TiC particles on the tensile properties and on the intrinsic two way effect of NiTi shape memory alloys produced by powder metallurg”**, *Materials Science and Engineering A*, 273–275, 410–414, 1999.
17. Trepanier C., Leung T.K., Tabrizian M., Yahia L.H., Bienvenu J.G., Tanguay J.F., Piron D.L., Bilodeau L., **“Preliminary Investigation of the Effects of Surface Treatments on Biological Response to Shape Memory NiTi Stents”**, *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)*, 48, 165–171, 1999.
18. Filip P., Musialek J., Michalek K., Yen M., Mazane K., **“TiAlV/Al₂O₃/TiNi shape memory alloy smart compositebiomaterials for orthopedic surgery”**, *Materials Science and Engineering A*, 273–275, 769–774, 1999.
19. Bingyun L., Lijian R.and Yiyi L., **“Microstructure and superelasticity of porous NiTi alloy”**, *Science in China (Series E)*, 42, 94-99, 1999.
20. Thierry B., Tabrizian M., Trepanier C., Savadogo O., Yahia L.H., **“Effect of surface treatment and sterilization processes on the corrosion behavior of NiTi shape memory alloy”**, *J Biomed Mater Res*, 51, 685–693, 2000.
21. Li B.Y., Rong L. J., Li Y.Y. and Gjunter V.E., **“Synthesis of porous ni-ti shape-memory alloys by self-propagating high temperature synthesis: reaction mechanism and anisotropy in pore structure”**, *Acta mater.* 48, 3895–3904, 2000.
22. Li B.Y., Rong L.J., Li Y.Y., **“Stres-strain behavior of porous Ni-Ti shape memory intermetallics synthesized from powder sintering”**, *Intermetallics*, 8, 643-646, 2000.

23. Li B.Y., Rong L.J., Li Y.Y., Gjunter V.E., “**A recent development in producing porous Ni-Ti shape memory alloys**”, *Intermetallics*, 8, 881-884, 2000.
24. Li B.Y, Rong L.J., Li Y.Y., “**Fabrication of cellular NiTi intermetallic compounds**”, *Journal of Materials Research*, 15(1), 10-13, 2000.
25. Mantovani, D., “**Sahpe memory alloys: Properties and biomedical applications**”, *Metals&Materials Society*, 36-44, 2000.
26. Kohl M., Just E., W. Pfleging , S. Miyazaki, “**SMA microgripper with integrated antagonism**”, *Sensors and Actuators*, 83, 208–213, 2000.
27. Eliades T., Eliades G., Athanasio A.E., Bradley T.G, “**Surface characterization of retrieved NiTi orthodontic archwires**”, *Europen and Orthdontics*, 22, 317-326, 2000.
28. Umazaki E., “**Improvement in separation of SMA from matrix in SMA embedded Smart Stuctures**”, *Material Science and Engineering A*, 285, 363-369, 2000.
29. Rondelli G. ve Vicentini B., “**Effect of copper on the localized corrosion resistance of Ni–Ti shape memory alloy**”, *Biomaterials*, 23 (3), 639-64, 2002.
30. Bilgili, H., “**Kedi ve köpeklerin Ekleme Yakın Ekstremitte Kemikleri Kırıklarında Osteosentez Amacıyla Mini-Titanyum Plakların Kullanımı**”, *Tübitak Türk J. Vet Anim. Science*, 2002.
31. Assad M., Chernyshov A., Leroux M.A., Rivard C.H., “**A new porous titanium-nickel alloy: Part 1. Cytotoxicity and genotoxicity evaluation**”, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 12(3), 225-237 2002.
32. Assad M., Chernyshov A., Leroux M.A., Rivard C.H., “**A new porous titanium-nickel alloy: Part 2. Sensitization, irritation and acute systemic toxicity evaluation**”, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 12(4), 339-346 2002.
33. Niinomi M., **Recent metallic materials for biomedical applications**, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(3), 477-486, 2002.
34. Bogdanski D., Koller M., Muller D., Muhr G., Bram M., Buchkremer H.P., Stover D., Choi J., Epple M., “**Easy assessment of the biocompatibility of Ni-Ti alloys by in vitro cell culture experiments on a functionally graded Ni-NiTi-Ti material**”, *Biomaterials*, 23(23), 4549-455, 2002.

35. Wu D., Crone W.C. and Perepezko J., **Mechanical Behavior of Nanostructured Melt Spun NiTi Shape Memory Alloy**, *Society for Experimental Mechanics, 2002 SEM Annual Conference Proceedings*, Milwaukee, WI, 2002.
36. Tan L., Bauer J., Crone W. C., Albrecht R.M., **“Biocompatibility Improvement of NiTi with a Functionally Graded Surface”**, *Society for Experimental Mechanics, 2002 SEM Annual Conference Proceedings*, Milwaukee, WI, 2002.
37. Kapanen A., Ilvesaro J., Danilov A., Ryhanen J., Lehenkari P., Tuukkanen J., **“Behaviour of Nitinol in osteoblast-like ROS-17 cell cultures”**, *Biomaterials*, 23, 645–650, 2002.
38. Kapanen A., Kinnunen A., Ryhanen J., Tuukkanen J., **“TGF- β 1 secretion of ROS-17/2.8 cultures on NiTi implant material”**, *Biomaterials*, 23, 3341–3346, 2002.
39. Kapanen A., Danilov A., Lehenkari P., Ryhanen J., Jamsa T., Tuukkanen J., **“Effect of metal alloy surface stresses on the viability of ROS-17/2.8 osteoblastic cells”**, *Biomaterials*, 23(17), 3733–3740, 2002.
40. Armitage D.A., Parker T.L., Grant D.M., **“Biocompatibility and hemocompatibility of surface-modified NiTi alloys”**, *J Biomed Mater Res A*: 66, 129–137, 2003.
41. Chu C.L., Chung C.Y., Lin P.H., Wang S.D., **Fabrication of porous NiTi shape memory alloy for hard tissue implants by combustion synthesis**, *Materials Science and Engineering A*, 366 (1), 114–119, 2004.
42. Yeh C.L., Sung W.Y., **“Synthesis of NiTi intermetallics by self-propagating combustion”**, *Journal of Alloys and Compounds*, 376, 79–88, 2004.
43. Chu C.L., Chung C.Y., Lin P.H., Wang S.D., **“Fabrication and properties of porous NiTi shape memory alloys for heavy load-bearing medical applications”**, *Journal of Materials Processing Technology*, 169(1), 103–107, 2005.
44. Chu C.L., Chung C.Y., Lin P.H., **“Phase transformation behaviors in porous Ni-rich NiTi shape memory alloy fabricated by combustion synthesis”**, *Materials Science and Engineering A* 392 106–111, 2005.
45. Biswas A., **“Porous NiTi by thermal explosion mode of SHS: processing, mechanism and generation of single phase microstructure”**, *Acta Materialia*, 53, 1415–1425, 2005.

46. Zhu S.L., Yang X.J., Fu D.H., Zhang L.Y., Li C.Y, Cui Z.D., **“Stress–strain behavior of porous NiTi alloys prepared by powders sintering”**, *Materials Science and Engineering A*, 408, 264–268, 2005.
47. Bojda O., Eggeler G., Dlouhy A., **“Precipitation of Ni₄Ti₃-variants in a polycrystalline Ni-rich NiTi shape memory alloy”**, *Scripta Materialia* 53, 99–104, 2005.
48. Arciniegas M., Casals J., Manero J.M., Peñna J., Gil F.J., **“Study of hardness and wear behaviour of NiTi shape memory alloys”**, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007.
49. Guoxin H., Lixiang Z., **“Numerical investigation of sintering porous NiTi shape memory alloy by self-propagating high-temperature synthesis”**, *Computational Materials Science*, 2007
50. Shuilin W., Chung C.Y., Xiangmei L., Chu Paul K., Ho J.P.Y., Chu C.L., Chan Y.L., Yeung K.W.K., Lu W.W., Cheung K.M.C., Luk K.D.K., **“Pore formation mechanism and characterization of porous NiTi shape memory alloys synthesized by capsule-free hot isostatic pressing”**, *Acta Materialia* 55, 3437–3451, 2007
51. Holec D., Bojda O., Dlouh A., **“Ni₄Ti₃ precipitate structures in Ni-rich NiTi shape memory alloys”**, *Materials Science and Engineering A*, 2007.
52. Noor A.K., Venneri S.L., Paul D.B.and Hopkins M.A, **“Structures technology for future aerospace systems”**, *Computers and Structures*, 74(5), 507-519, 2000.
53. Aydınçak İ, **Akıllı Malzemeler ve Havacılık**, *Mühendis ve Makine*, 518, 2003.
54. Mackerle J., **“Smart materials and structures: FEM and BEM simulations a bibliography (1997–1999)”**, *Finite Elements in Analysis and Design*, 37(1), 71-83, 2001.
55. Otsuka K. and Ren X., **Recent developments in the research of shape memory alloys, Review**, *Intermetallics*, 7, 526, 526, 1999.
56. Akdoğan A., Nurveren K, **Şekil Hafızalı Alaşımlar**, *Mühendis ve Makine*, 521, 2003.
57. John B.P.,Young K.K., **Metalic Biomaterials**, Biomedical Engineering Handbook, Unit:37, Volume:1&2, 2000.
58. Bram, M., Ahmad-Khanlou, A., Heckmann, A., Fuchs, B., Buchkremer, H.P., Stover, D., **“Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts”**, *Materials Science and Engineering*, A373, 254-263, 2002.

59. Otsuka K. and Ren X., “**Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys**”, *Progress in Materials Science*, 50(5), 511-678, 2005.
60. Humbeeck J.V., “Non-medical Applications of Shape Memory Alloys”, *Materials Science and Engineering A*, 273-275, 134-148, 1999.
61. Yi H.C., Moore J.J., “**Review. Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder compacted materials**”, *Journal of Materials Science*, 25, 1159-1168, 1990.
62. Akdoğan G., Saritaş S., Koç T., “**Ortopedide Kullanılan Biyomalzemeler ve Özellikleri**”, *Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı (Biyomut 99)*, İstanbul, 1999.
63. Park, S. H., Llinás A., Goel, V.K., Keller, J. C., “**Hard Tissue Replacement**”, *The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition*. Ed. Joseph D. Bronzino Boca Raton: CRC Press, 2000.
64. Black, J. **Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility**, Third Edition, Marcel Dekker, New York/USA, 1999.
65. Leblebicioğlu, G., “**Ortopedi ve travmatolojide kullanılan Metaller**”, *Hacettepe J. Orthopedic Surgery*, İstanbul, 4, 215-223, 1994.
66. www.corin.co.uk, 2007.
67. Imam MA, Fraker AC, Harris JS, Gilmore CM , “**Influence of Heat Treatment on the Fatigue Lives of Ti-6Al-4V and Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr**”, *The symposium Book on Titanium Alloys in Surgical Implants*, Editor: H.A. Luckey and F.E. Kubli, sayfa105-119, 1983.
68. Feighan, J. E., Goldberg, V. M., Davy, D., Parr, J. A., and Stevenson, S., “**The influence of surfaceblasting on the incorporation of titanium-alloy implants in a rabbit intramedullary model**”, 77A, 1380–1395, 1995.
69. Kim, H., Miyaji, F., Kokubo, T., and Nakamura, T., “**Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment**”, *Journal of Biomed. Mater. Res.*, 32, 409–417, 1996.
70. Dilibal S., Sönmez N, Dilibal H., **Ni-Ti Şekil Bellekli Alaşımlar (Şba) Ve Teknolojik Kullanım Alanları**, 3rd International Advanced Technologies Symposium, Ankara, Türkiye, August 18-20, 2003.

71. www.memory-metalle.de, 2007.
72. Hench, L. L. and Ethridge, E. C..**Biomaterials: An Interfacial Approach,,** Academic Press, New York/USA, 1982
73. Silver, F.H., Christiansen, D.L., **Biomaterial Science and Biocompatibility.** Springer, Lippendont Co. New Jersey, USA, 1999.
74. Sarılmaz, F., **Polimer-Hidroksiapatit Kompozitlerinin Biyomalzeme Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması**, F.Ü. Fen Bil. Ens. Yüksek Lisans Tezi Elazığ, 2003
75. Edgerton, M., Levine, M.J. “**Biocompatibility: Its future in prosthodontic research**”, Journal of Prosthet. Dent., 69:406-415,1993
76. Li C.Y., Cui Z.D. “**Stress-strain behaviour of porous NiTi alloys prepared by powder sintering**”, *Material Science and Engineering A*, 408, 264-268, 2005.
77. Liu Y., Humbeeck J.V., Stalmans R. and Delaey L., **Some aspects of the properties of NiTi shape memory alloy**, *Journal of Alloys and Compounds*, 247(1-2), 115-121, 1997.
78. Marchant R., Hiltner A., Hamlin C., Rabinovitch, A., Slobodkin, R., Anderson, J. M., **In-vivo Biocompatibility studies**, *J. Biomed. Mater. Res.*, 17, 301-325, 1983.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılı Elazığ doğumluyum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 1997 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümünden mezun oldum. 2002 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalında Yüksek Lisansımı tamamladım. 2002 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği anabilim dalında doktora eğitimine başladım. 1999–2004 yılları arasında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi, 2004–2007 yılları arasında Elazığ Bayındırlık ve İskân İl Müdürlüğünde Mühendis olarak görev yaptım. 2007 yılında Fırat Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulunda Uzman olarak göreve başladım ve halen bu göreve devam etmekteyim. Evli ve bir çocuk annesiyim.

Gül TOSUN