

Biyomalzeme Sektöründe Kullanılan Titanyum ve Alaşımları

Yeşim YILMAZ ^{1*}, Burçak AVCI ², Hülya DEMİRÖREN ¹

¹Teknoloji Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

²Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar ve +Konuşmacı: yilmazes@itu.edu.tr

Sunum/Metin Türü: Sözlü Sunum/Tam Metin

Özet – Biyomalzemeler, canlı doku işlevlerinin yerine getirilmesi amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzeme türleridir. Biyomalzemeler, biyolojik sistemlerle etkileşim halinde olan ve tıbbi cihaz amacıyla kullanılan cansız malzeme olarak adlandırılırlar. Malzeme biliminde geliştirilen yapay biyomalzemeler, seramikler, polimerler, metaller ve kompozitler olarak gruplandırılmaktadırlar. Biyomalzeme olarak tercih edilen metal ve alaşımları, metalik bağlarla kuvvetli bağlanmaları ve üstün mekanik özelliklerinden dolayı büyük öneme sahiptirler. Metalik biyomalzemelerden kemik ve çevresindeki dokulara, iyon salınması ile elektron akışı olmakta ve doku ile metalik biyomalzeme arasında korozyon olayı gerçekleşmektedir. Biyomalzeme alanında kullanılan metalik biyomalzemelerin vücutta herhangi bir olumsuz etki oluşturmadan işlevini yerine getirmesi, etrafındaki dokuların fonksiyonlarına engel olmaması ve iltihaplanma oluşturmaması, malzemenin biyoyumlu olması anlamına gelmektedir. Biyomalzeme olarak kullanılan titanyum ve alaşımlarının, düşük yoğunluğu, yüksek mukavemeti, düşük elastik modülü, yüksek korozyon direnci ve iyi biyoyumlu özellikleri tercih edilmelerinin en önemli sebepleridir. Titanyum ve alaşımlarının korozyon dayanımının yüksek olması ve vücut içerisinde stabil davranmasının sebebi, yüzeyindeki oksit tabakasındandır. Bu çalışmada, biyomalzeme sektöründe kullanılan titanyum ve alaşımları araştırılmıştır. Titanyum ve alaşımlarının biyoyumluluk ve mekanik özellikleri hakkında biyomalzeme imalatçılarına, uygulayıcılarına ve kullanıcılara bilgi verilmesi amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler – Biyomalzeme, Titanyum ve Alaşımları

I. GİRİŞ

Yüzyılı aşkın süredir uygulama alanı artan ve gelişmesi amacıyla tıp ve mühendislik alanında çalışmalar yapılan biyomalzemeler, doğal veya sentetik malzeme türlerinden imal edilirler. Doku ve organların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan bu malzemeler, sürekli veya belirli aralıklarla vücut sıvıları ile temas halindedirler. Biyomalzemeler, tıp alanında kullanılmalarının yanı sıra biyoteknoloji alanında da kullanılmaktadırlar [1].

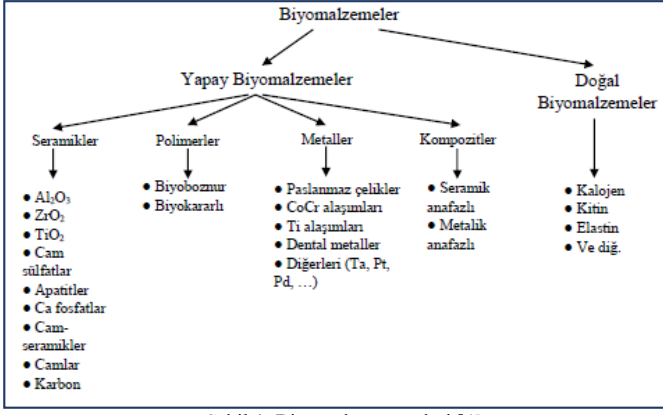
Yeni bir bilimsel alan olmasına karşı, mısır mumyalarında yapay göz, burun ve dişlere rastlanması, uygulama açısından kullanımının binlerce yıl öncesine dayandığını kanıtlamıştır. Diş kaplamalarında altının kullanılması yüzyıl öncesine dayanmaktadır. Fildişi ve sonraki yıllarda metal protez kullanımı, vücut içi implantların imal edilmesi ve kullanılması, damarların değiştirilmesi, kalça protezi üretimi, sentetik ameliyat ipliği uygulaması, kalp pillerinin uygulanması, yapay organ üretimi ile biyomalzeme sektörü son yıllarda büyük gelişme göstermiştir [2]. Günümüzde malzeme biliminin gelişmesi ve 3 boyutlu yazıcıların keşfi ile uygulama alanı genişlemektedir.

Biyomalzemeler, doku içerisinde değişken koşullarda ve ortamlarda kullanılmaktadır. Biyomalzemelerden beklenen özellikler, kullanılan alana göre farklılık göstermektedir. Kemik dokuda kullanılması tercih edilen ortopedik biyomalzemeler, mekanik ve yorulma dayanımı açısından değerlendirilirler. Biyomalzemeler, sadece protez ve implant malzemeler olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen fakat vücutla etkileşim halindeki cihazlar), teşhis kitlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

Biyomalzemeler, doku ile etkileşim halinde iken biyolojik etkiler meydana getirmekte ve bu etkilere göre biyotolerant, biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur olarak çeşitlendirilen malzemelerdir. Biyotolerant etki gösteren biyomalzemeler, doku tarafından kabul edilen ve olumsuz etkisi ihmal edilebilecek düzeyde olan malzeme türleridir. Metaller ve polimerlerin çoğunluğu ara yüzey reaksiyonu ile çevrelendiğinden biyotolerant biyomalzemelere örnek gösterilebilirler. Biyoinert biyomalzemeler, malzemenin çevrelendiği doku ile etkileşimde bulunmadığı ve kimyasal kararlılığı olan malzeme türleridir. Al₂O₃ ve ZrO₂ biyoinert biyomalzemelere örnek verilebilir. Biyoaktif etki eden biyomalzemeler, doku ile etkileşimde bulunup yeni doku ve hücre oluşturulmasına yardımcı olan malzemelerdir. Biyoaktif cam ve biyoaktif cam-seramik bu tür biyomalzemelere örnek gösterilebilir. Biyobozunur malzemeler, görevini tamamlayan biyomalzemelerin çevrelenen doku tarafından emilerek kimyasal olarak parçalanıp yok edildiği türlerdir. Bazı polimerler, magnezyum alaşımları ve seramikler biyobozunur malzemelerdir [3].

II. BİYOMALZEMELERİN SINIFLANDIRILMASI

Malzeme biliminde yapay olarak geliştirilen biyomalzemeler seramikler, kompozitler, polimerler ve metaller olarak çeşitlendirilirler. Şekil 1’de biyomalzemelerin sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 1. Biyomalzeme türleri [4]

Biyomalzeme alanında tercih edilen ve biyoseramik olarak adlandırılan seramik türleri, inert (tepkime vermeyen), biyoaktif, yarı inert (reaktif), biyobozunur ve tepkimeye giren (aşınır) malzeme özelliklerine sahiptir. Seramikler, polikristal yapıda olup metal oksit, silikat ve inorganik gibi farklı madde türlerinde, yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerdir. Cam seramikler, ceravital, Al_2O_3 (alumina), ZrO_2 (zirkonya) ve $Ca_3(PO_4)_2$ (kalsiyum fosfat) bazı biyoseramik malzemelere örnek gösterilebilir. Vida, protez kaplamaları, dolgu malzemeleri, ilaç salınım sistemleri ve sterilizasyon cihazları gibi uygulamalarda biyoseramikler kullanılır [5].

Polimerler, monomerlerin bir araya gelmesiyle oluşan büyük moleküllü kimyasal yapılardır. Sağlık sektöründe farklı kullanım alanlarında kullanılabilirliklerinden dolayı önemli bir malzeme türüdür. Polimerler, molekül ve monomer yapılarına, imal edildikleri tepkime türüne ve fiziksel özelliklerine göre farklı şekilde sınıflandırılırlar. Biyomalzeme sektöründe kullanılan biyopolimerler, elde edildikleri yapıya göre sentetik ve doğal polimerler olarak ikiye ayrılırlar. Her canlının organizmasında oluşturduğu yapılar, doğal polimerlerdir. Sentetik polimerler, elastomerler ve plastikler olup iki çeşittir. Elastomerler, kimyasal bozunmalara karşı yüksek dayanıma sahiptirler. Stiren-bütadien kauçuğu yaygın olarak tercih edilen elastomer türüdür. Elastomer grubunda kullanılan biyopolimerler, üzerindeki baskı kuvveti kaldırıldığında başlangıç haline dönebilirler. Bir diğer polimer türü olan plastikler, termosetler ve termoplastikler olarak ikiye ayrılırlar. Termosetler, tersinmez bozunuma sahip plastik türüdür. Epoksi reçine, polimer sektöründe en fazla bilinen ve tercih edilen termosettir. Termoplastikler, tersinir bozunur özelliğe sahiptirler. Tekrar şekil verilebilen ve kullanılabilen plastiklerdir. Biyomalzeme olarak kullanılan poliolefinler, termoplastikler, teflon (florlu hidrokarbon), polimetil metakrilat, polivinil klorür ve polikarbonat termoplastik ürünlerdir [19]. Kalça ve bilek protezleri, damar ve işitme protezleri, sert doku protezleri, göz lensleri, yapay kalp, diyaliz cihazı ve parçaları, ameliyat ipi, şırınga ve kan torbalarında biyopolimerler kullanılır [6, 7].

Kompozitler, birbirinden farklı kimyasal yapıdaki fazların homojen dağılım göstererek bir araya gelmesi sonucunda oluşan malzeme türleridir. Kompozitler, tek bir malzeme türünden beklenemeyen mekanik özelliklerin iki ya da daha fazla malzeme ile değiştirildiği ürünlerdir. Kompozit malzeme üretimi ile malzeme özellikleri kontrol altına alınabilir. Yapıtışı olan malzeme türlerine göre avantaj gösterirler. Dış dokusu, kemik ve deri gibi biyolojik maddeler doğal

kompozitlerdir. Bu kompozitler gözenekli, partiküllü ve fiber yapıda olup mikro ölçekte dirler. Biyomalzeme sektöründeki kompozitleri oluşturan her bir malzeme türünün biyoyumlu olması beklenir ve her bir yapının ara yüzeylerinin de doku ile temas durumunda bozunmaması gerekmektedir. Biyomalzeme sektöründe kullanılan biyokompozitler genellikle diş sabitleştirici, vida, kemik sabitleştirici, kalça protez sapları, kemik, tefon ve lifler ile damar parçalarında kullanılırlar [5, 6, 8].

Biyomalzeme sektöründe büyük öneme sahip olan bir diğer malzeme türü de metal ve alaşımlarıdır. Metalik bağlarla kuvvetli bağlanmaları ve üstün mekanik özelliklerinden dolayı ortopedik uygulamaların yanı sıra, kalp ve damar cerrahisi, yapay kalp parçalarının uygulanması, kalp kapakçığı ve vana, kemik yenileme malzemesi, eklem protezi, yüz ve çene cerrahisi, diş implant ve katater uygulamalarında vücudun farklı bölgelerinde kullanılırlar. Biyomalzeme uygulamalarında kullanılan metaller, malzemeye istenilen ilave özellikleri kazandırmak, özellikle de fiziksel özelliklerinden dolayı işlevsellik sağlamak amacıyla kullanılır. Metalik biyomalzemeler, doku ile biyolojik ortamda bozunmamalı yani korozyona karşı dayanıklı olmalıdır. Metalik biyomalzemelerin toksik ve alerjik etki oluşturmaması, biyoyumlu olması beklenir. Metalik biyomalzemeler, uygulamadaki metal ve alaşım türlerine göre dört başlıkta sıralanabilir [6].

- Paslanmaz çelik (DIN/ISO 5832-1 ya da AISI 316L),
- CoCr alaşımları (DIN/ISO 5832-4 ya da DIN/ISO 5832-6),
- CP-titanyum (DIN/ISO 5832-2) ve titanyum alaşımları (DIN/ISO 5832-3),
- CP-niobyum ve CP-tantalum [9, 10].

Kemik dokuda kullanılan metalik biyomalzemelerin özellikleri kemiğin mekanik davranışlarını karşılayacak düzeyde olmalıdır. Metalik biyomalzemelerin uygulama ve geliştirilmesinde dikkate alınan mekanik özellikler, maksimum çekme dayanımı, elastite modülü ve tokluktur. Tablo 1' de bazı metalik biyomalzemelerin ve kemiğin mekanik özellikleri verilmiştir [9, 10].

Tablo 1. Bazı metalik biyomalzemeler ile kortikal kemiğin mekanik özellikleri [9, 10]

| Metalik Biyomalzeme | Mak. Çekme Dayanımı (MPa) | Elastisite Modülü (GPa) | Kırılma Tokluğu (MPa √m) |
|------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|
| CoCrMo alaşımları | 900-1540 | 240 | ~ 100 |
| 316 L paslanmaz çeliği | 540-1000 | 200 | ~ 100 |
| Titanyum alaşımları | 900 | 105-125 | ~ 80 |
| Magnezyum alaşımları | 100-250 | 40-45 | 15-40 |
| NiTi alaşımı | 1355 | 30-50 | 30-60 |
| Kortikal kemik | 130-150 | 10-30 | 2-12 |

III. BİYOMALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ

Biyomalzemelerin sorun teşkil etmeden doku içerisinde kullanılabilirliği için taşıması gereken özellikler vardır. Biyoyumluluk, biyoaktivite, osseointegrasyon, mekanik özellikler, korozyon direnci ve aşınma direnci biyomalzemelerden beklenen malzeme davranışlarıdır. Bu

özellikler, biyomalzemenin doku ile entegrasyonunu ve kullanım ömrünü belirlemektedir [11].

3.1. Biyouyumluluk

Biyomalzemelerin başarılı şekilde işlevini yerine getirebilmesine biyouyumluluk denir. Biyouyumlu malzemeler doku içerisinde iltihap ve zehir oluşturmazlar [11, 12].

Biyouyumluluğu malzemenin ve dokunun verdiği kimyasal ve biyolojik tepkiler belirler. Biyomalzemenin doku ve vücut sıvısı ile biyolojik etkiden kaynaklı kimyasal yapısının bozulmaması, malzeme yüzeyinden elektrokimyasal ve/veya mekanik olaylar ile iyon salınımı olmaması, sonuç olarak zehirleyici etki göstermemesi şarttır. Vücut ise tepkisini biyomalzeme yüzeyinde iltihaplanma oluşturarak gösterir. Vücut tarafından kabul edilen biyomalzemeler dokuyla bütünleşirler [11, 13].

3.2. Biyoaktivite

Biyoaktivite, biyomalzemenin doku ile ara yüzeyinde kuvvetli fiziksel bağ oluşturması ve bütünleşmesiyle ilişkilendirilir [11, 14]. Biyoaktif malzeme, doku ile biyomalzeme arasında biyolojik reaksiyon sonucu olumlu etkileşim ve birleşim sağlayan malzemelerdir [11, 15].

Biyoaktif malzemeler, kullanıldığı alan ve malzeme türüne göre hücre üretimi ve yayılımı sağlamalı, etki edilen dokuyu yenileyip iyileştirmeli, organ işlevlerini yerine getirmek amacıyla biyoaktif molekül salınımı yapmalıdır [11].

3.3. Osseointegrasyon

Osseointegrasyon, terim olarak 1983 yılında Branemark tarafından canlı kemik dokusunun implant yüzeyi ile teması, klinik olarak ise cerrahi operasyon sonrası işlevsel yüklenmeler sırasında beklenmeyen belirtiler oluşturmadan birleşmenin sağlanması ve korunması olarak tanımlanmıştır [6, 11]. Özetle, kemik-implant ara yüzeyinin doku ile birleşme kapasitesi olarak tanımlanır [11].

3.4. Mekanik Özellikler

Çekme ve basma mukavemetleri, elastik modülü, sertlik, işlenebilirlik ve uzama miktarı biyomalzemenin kullanılan dokuya göre değişen mekanik özellikleridir. Biyomalzemelerin mekanik etkilerden dolayı hasara uğraması, malzemenin biyomekanik uygunsuzluğunu ifade eder. Bu tarz istenmeyen etkilerin oluşmaması için biyomalzeme ile temas halindeki kemik dokusunun mekanik özelliklerinin birbirine yakın olması önemlidir. Mesela, kullanılan biyomalzemenin elastik modülü ile kemiğin elastik modülünün büyük farklılığından dolayı gerilme kalkını adı verilen durum oluşur ve kemik dokusu zayıflayacağı için kemik ile biyomalzeme birleşmez. Ayrıca biyomalzemelerin işlenebilirlikleri, malzeme ömrünü önemli ölçüde etkileyen bir durumdur [11, 16].

3.5. Korozyon Direnci

Metalik biyomalzemeler, insan vücudunda kullanılan en önemli malzeme grubudur. Metalik biyomalzemelerin yüksek mekanik ve aşınma özellikleri ile korozyon dirençleri bu malzemelerin kullanım ömrünü belirler. Metalik biyomalzemelerin korozyon davranışları, metallerin cerrahi operasyonlarda kullanılmaya başlanması ile ele alınmıştır [11].

Korozyon direnci yüksekliği biyouyumluluğu olumlu olarak etkilemektedir. Biyomalzeme sektöründe kullanılan metallerin korozyon direnci, iki malzeme grubunun kullanımına imkan vermektedir. Au, Pt ve Ag gibi soy metallerin kullanımı ile kimyasal yapısı gereği itici bir kuvvete ihtiyaç olmadan yüzeyinde oksit tabakası oluşturan Ti, Co-Cr, Zr, Nb ve Ta bu malzeme grupları arasındadır [11].

3.6. Aşınma Direnci

Aşınma, iki farklı malzeme türünün teması sonucunda sürtünmesiyle birlikte malzeme yüzeylerinden küçük parçacıkların kopmasıdır. Herhangi bir eylem durumunda bütün biyomalzemelerde gözlenen bir durumdur. Aşınma direnci yüksek biyomalzemeler uzun ömürlüdür. Günümüzde aşınma direncini engellemek amacıyla metalik biyomalzeme yüzeyine biyoinert seramik kaplama ve karşı malzeme olarak da polietilen kap kullanılmaya başlanmıştır [11].

IV. TİTANYUM

Titanyum, yeryüzünde bulunan element sıralamasında dokuzuncu, metal sıralamasında ise demir, alüminyum, magnezyumdan sonra dördüncü sıradadır [17].

Titanyum, doğada mineral halinde bulunur. Yirmiden fazla farklı mineral türü vardır. Kimyasal tepkimelere karşı direnç gösteren en önemli titanium mineralleri rutil, anataz ve brakittir [18].

Üretim maliyeti diğer metallerden daha yüksektir. Cevherinden direkt elde edilmeleri zordur ve üretimde çok gelişmiş ergitme teknikleri kullanılma gerekliliği nedeniyle üretim maliyeti yükselir. Yüksek reaktivitesi hidrojen, oksijen, azot ve karbon ile reaksiyona girme eğilimindedir. Bundan dolayı saf titanyum eldesi çok zordur [19, 20].

Ağartıcı özelliği boya ve kağıt sektöründe, vernik ve plastik yapımında, seramiklerde, fiberglas ile kozmetik endüstrilerinde yaygın kullanımını sağlar. Korozyona karşı yüksek direnç gösterdikleri için uçak, gemi ve denizaltı sanayinde, biyomalzemelerde ve medikal sektöründe kullanılırlar. Yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olmasından dolayı askeri amaçlı uçak motorları ile bağlantı elemanlarında, ateş duvarları ile dış kaplamalarında, yakıt ve yağ tanklarında kullanılırlar [18, 21].

4.1. Titanyumun Mikroyapısı ve Özellikleri

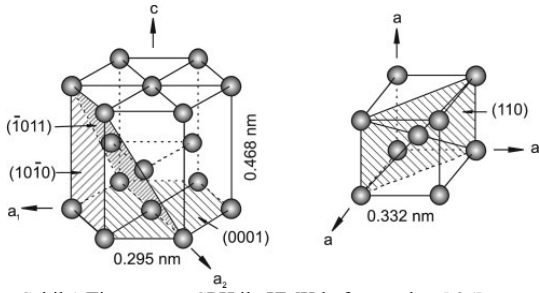
Titanyum, 22 atom numarasına ve 47,90 atom ağırlığına sahip allotropik bir geçiş elementidir. 885°C altındaki sıcaklıklarda sıkı paket hegzagonal (SPH) kafes yapısında ve α fazındadır. 885 °C ile erime noktası olan 1668 °C aralığında hacim merkezli kübik (HMK) yapısında ve β fazında kararlıdır [24, 36, 46]. Titanyumun başlıca özellikleri ve bazı metallerle karşılaştırılması Tablo 2' de belirtilmektedir [21, 22, 23].

Tablo 2. Fe, Co, Ni ve Ti elementlerinin bazı fiziksel özellikleri (Hacim Merkezli Kübik-HMK, Yüzey Merkezli Kübik-YMK, Sıkı Paket Hegzagonal-SPH) [23]

| Element | Yoğunluk (gr/m ³) | Kafes Yapısı | Erime Noktası (°C) |
|---------|-------------------------------|---|--------------------|
| Fe | 7.9 | 912 °C' ye kadar HMK 912–1394 °C arasında YMK 1394 üzerinde HMK | 1538 |
| Co | 8.8 | 417 °C ye kadar SPH 417 °C üzerinde YMK | 1493 |
| Ni | 8.9 | YMK | 1455 |
| Ti | 4.5 | 885 °C ye kadar SPH 885 °C üzerinde HMK | 1668 |

Birim kristal kafes yapıları metallere bazı mekanik özellikler kazandırır. Plastik deformasyona yatkınlık SPH kristal yapıda ez az seviyede iken yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapısında en fazladır. Titanyum ve alaşımlarında SPH kristal yapısındaki α titanyum fazı, HMK kristal yapıdaki β titanyum fazındaki malzemelere göre plastik deformasyona daha az yatkındır [24]. Titanyumun sahip olduğu kristal kafes yapısı ile deformasyon ve difüzyon miktarları da değişmektedir. SPH kafes yapısındaki titanyumun mekanik özellikleri anizotropiktir [24, 25].

Allotropik bir element olan titanyumun Şekil 2' de SPH ile HMK birim kristal kafes yapısındaki atomik birimlerinin paketlenmiş düzlemlerdeki yönleri işaretlendirilerek gösterilmektedir [24, 25, 26].

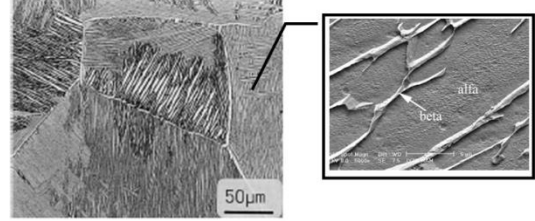


Şekil 1 Titanyumun SPH ile HMK kafes yapıları [25]

Difüzyon, SPH kafes yapısında α titanyum atomlarının yoğun paketlenmesinden dolayı β titanyum atomlarının oluşturduğu HMK kafes yapısındaki malzemelere göre daha zor meydana gelmektedir. Sürünme dayanımı, SPH kafes yapısındaki faz dağılımı limitli hacimsel difüzyona sahip olduğundan HMK kafes yapısındaki malzemelere göre daha üstündür [24].

Titanyumun ve alaşımları α , yakın- α , $\alpha+\beta$, yakın- β ve β fazlarından oluşurlar [23]. Titanyum ve alaşımlarının iki temel mikroyapısı vardır. Bunlar, lamelli ve eşeksenli tane yapılarıdır. Lamelli tane yapısı β fazının soğuması sırasında oluşur. Eşeksenli tane yapısı ise rekristalizasyon sonucu meydana gelir. Her iki tane yapısında da taneler ince veya kaba yapıda olabilmektedirler. İnce veya kaba lamelli yapı oluşumunu soğutma hızı belirler. Hızlı soğutma çok ince lamelli yapı meydana getirirken yavaş soğutma kaba lamelli

yapı oluşturur. Hızlı soğuma, β fazının martenzitik dönüşümüne sebep olduğu için çok ince, iğnemi bir mikroyapı oluşturur [24]. Çok hızlı ve ani soğutmalar fazların ayrışmasına izin vermez. β fazının α fazı içerisinde ani soğutmadan dolayı dağıldığı mikroyapıya Widmanstätten denir [27, 28]. Şekil 3' de Widmanstätten yapısı gösterilmektedir.

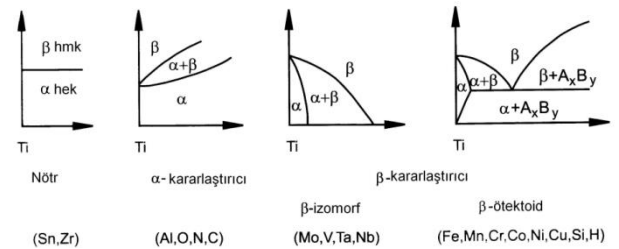


Şekil 3. Widmanstätten yapısı, alfa tabakaları ve beta plakaları [27, 28, 29]

Mikroyapıların ince ve kaba taneli ya da lamelli ve eşeksenli olması, titanyum ve alaşımlarının mekanik özelliklerini etkilemektedir. İnce taneli mikroyapılar, mukavemet ve sünekliği artırır. İnce taneli yapılar, çatlak ilerlemesini yavaşlattığı için plastik deformasyonu artırır. Kaba taneli mikroyapılar, yorulma çatlak oluşumu ile sürünmeye karşı dayanıklıdır. Eşeksenli mikroyapılar, süneklik, yorulma dayanımı ve plastik deformasyonu artırır. Lamelli mikroyapılar, kırılma tokluğunu, yorulma çatlak oluşumunu ile sürünme dayanımını artırır. Bimodal taneli mikroyapılar, eşeksenli ve lamelli yapıları birlikte bulundurmaları için her iki tane yapısının da özelliklerini taşırlar [24, 25].

4.2. Titanyum ve Alaşımlarının Sınıflandırılması

Titanyum $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşüm sıcaklığı olan 885 °C'nin artırılması ya da azaltılmasına etki eden element ilavesiyle alaşımlanmaktadır ve alaşım elementleri α veya β kararlaştırıcı elementler olarak ayrılmaktadır [21, 23]. Bu alaşım elementleri, nötr, α veya β kararlaştırıcı olarak sınıflandırılırlar [24]. Şekil 4'de bazı alaşımlandırma elementlerinin titanyumun faz diyagramına etkileri görülmektedir.



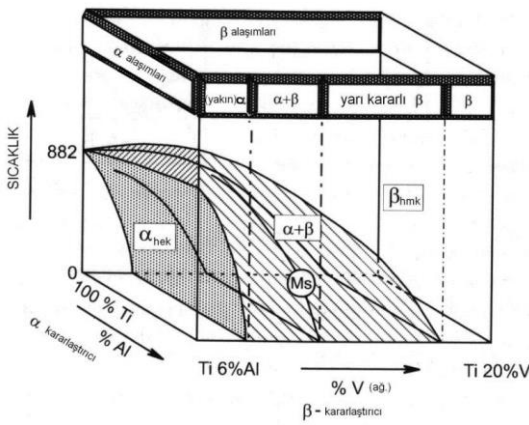
Şekil 4. Bazı alaşım elementlerinin titanyum faz diyagramına etkileri [21, 25]

α fazını kararlaştırıcı elementler titanyum- α fazı bölgesini artırırken, β fazı kararlaştırıcı elementler ise titanyum- β fazı bölgesini daha düşük sıcaklıklarda kararlı hale getirir [48]. Al, O, N ve C titanyum- α fazını kararlaştırır. Titanyum- α fazını kararlaştıran Al elementi en fazla tercih edilen elementtir. Yapılan araştırmalar sonunda, alaşım içerisinde Ti3Al çökeltisi oluşturmamak için Al miktarı alaşımlandırma oranının %6 sınırında olması gerekliliği yönündedir [21, 22].

Oksijen, alaşımların mukavemetini ve imalat yeteneğini artırır [21, 30].

Titanyum- β fazını kararlaştırıcı elementler, β izomorf ve β ötektik elementleri olarak ikiye ayrılırlar. V, Mo ve Nb en fazla tercih edilen titanyum- β izomorf kararlaştırıcı elementlerdir. Ta ve Re elementleri de titanyum- β izomorf kararlaştırıcı elementlerdir. Cr, Fe ve Si en fazla tercih edilen titanyum- β ötektik kararlaştırıcı elementlerdir. Ni, Cu, Mn, W, Pd ve Bi elementleri ise daha az kullanılan titanyum- β ötektik kararlaştırıcı elementlerdir. Sn ve Zr elementleri hiçbir etki göstermeyen nötr davranışa sahip elementlerdir [21, 22].

Titanyumun ve alaşımları α , yakın- α , $\alpha+\beta$, yakın- β ve β fazlarından oluşurlar [23]. Al ve V elementleriyle alaşımlandırılan α ve β titanyum kararlaştırıcı yapıların yer aldığı faz diyagramı Şekil 5’ de görülmektedir [24].



Şekil 5. Al ve V elementlerinin kullanılarak alaşımlandırılan üç boyutlu titanyum faz diyagramı [24, 25]

Çok az miktarda β -titanyum kararlaştırıcı elementlerin alaşıma girmesi, yakın- α alaşımlarını oluşturur. $\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarının en fazla tercih edilen alaşımlarıdır. $\alpha+\beta$ titanyum alaşımları oda sıcaklığında %5 - %40 hacim oranında β -titanyum fazından oluşmaktadır. Faz diyagramında son olarak tek fazlı β -titanyum fazı yer almaktadır [24].

Tek fazlı α -titanyum alaşımlarının mukavemet değerleri kabul edilebilecek seviyededir. $\alpha+\beta$ ile yakın- β titanyum alaşımlarını sertleştirmek için uygulanan artar. β -titanyum alaşımları yarı kararlı yapıya sahiptirler ve sertlikleri yüksek olduğu için süneklikleri düşüktür. Yorulma tokluğuna faz yapısı etki etmez. Mikroyapının türü yorulma tokluğunu belirler. Kaba ve lamelli mikroyapıya sahip titanyum alaşımlarının yorulma tokluğu yüksektir. Korozyon direncini ise alaşımların oksijen tabakası kalınlığı ve yoğunluğu belirler [25, 31].

4.3. Titanyum ve Alaşımlarının Biyoyumluluğu ve Korozyon Davranışları

İnsan vücudunda normal şartlarda 7.4 pH, % 0,9 NaCl oranına sahip akışkanlar bulunur. Bu şartlarda korozyon direncini en iyi gösteren metaller, Ti, 316L, Nb, Ta’ dır. Korozyon direnci yüksekliğine rağmen bu implantlarda, iyonların serbest kalması sonucunda doku ile çevrelenen bölgede alerjik etkileşimler ve zehirlenme görülür [20, 25].

Malzemenin yüzey tabakasından başlayarak iç bölgelere doğru kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlar sonunda malzeme yapısının bozulması durumu korozyon olayıdır. [20].

Titanyum yüzeyinde oksit tabakası bulundurulur. Bu tabaka, titanyumun korozyon direncini yükseltir ve doku ile biyoyumlu olmasını sağlar. Titanyum vücut içerisinde protein yapılarını etrafına toplar. Bu durumu destekleyen çok fazla araştırma yapılmıştır. Titanyum ve alaşımlarının oksit tabakalı yüzeyi, hücre büyümesine elverişlidir [20]. Aynı zamanda osseointegrasyona da imkan sağlar. Bu oksit tabakası H^+ iyonunu tutar ve yüzeyde OH^- grubu ile tepkimeye girerek $TiOH$ oluşturur. $TiOH$, apatit ile çekirdeklenip Ca ve P birikimi oluşturarak kemik dokuya birleşme sağlar. İmplantasyon uygulamalarında genellikle titanyum yüzeyi oksitle kaplanır [20, 32, 33].

4.4. Biyomalzeme Sektöründe Kullanılan Titanyum ve Alaşımları

Titanyum yoğunluğu düşük olmasına rağmen mukavemetinin yüksek olduğu bir elementtir. Elastik modülü değeri kemiğe yakın, korozyon direnci ve biyoyumluluğu yüksek bir malzemedir [20, 25, 34].

Gelişen teknoloji ile imal edilen titanyum alaşımları günümüzde biyomalzeme sektörünün gelişmesine katkı sağlamıştır. Özellikle kompozit türünde üretilen titanyum alaşımları, kemik yapısına benzer (gözenekli veya kompakt) özellik gösterirler. Çentik yorulma dayanımı ile aşınma direnci yüksek ve elastik modülü düşük titanyum kompozitleri implantasyon uygulamalarında öncelikli olarak tercih edilmektedir [10, 20]. Tablo 3’ de biyomalzeme sektöründe kullanılan önemli titanyum alaşımlarının mekanik özellikleri verilmiştir [23].

Tablo 3. Biyomalzeme sektöründe kullanılan titanyum ve alaşımları ile bazı metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri [23]

| Alaşım Türü | Mikroyapı | Elastik Modülü (GPa) | Mak. Çekme Kuvveti (MPa) | % Uzama |
|-----------------|----------------|----------------------|--------------------------|---------|
| ASTM Grade 1 | α | 115 | 240 | 24 |
| ASTM Grade 2 | | 115 | 340 | 20 |
| ASTM Grade 3 | | 115 | 450 | 18 |
| ASTM Grade 4 | | 115 | 550 | 15 |
| Ti-6Al-4V | $\alpha+\beta$ | 110 | 930 | 10-15 |
| Ti-6Al-7Nb | | 105 | 860 | 10 |
| Ti-5Al-2.5Fe | | 110 | 900 | 6 |
| Ti-3Al-2.5V | | 100 | 690 | 15 |
| Ti-13Nb-13Zr | β | 79-84 | 970-1040 | 10-16 |
| TMZF | | 74-85 | 1060-1100 | 18-22 |
| Ti-15Mo | | 78 | 800 | 22 |
| Ti-15Mo-5Zr-3Al | | 75-88 | 880-980 | 17-20 |
| 21SRx | | 83 | 980-1000 | 16-18 |
| Ti-16Nb-10Hf | | 81 | 850 | 10 |
| TNzT | | 55-60 | 830 | 20 |

Tablo 4’ de biyomalzeme sektöründe kullanılan önemli titanyum alaşımlarının ASTM/UNs standart numaraları yer almaktadır [23].

Tablo 4. Biyomalzeme sektöründe kullanılan titanyum ve alaşımlarının ASTM/UNs standart numaraları [23]

| Alaşım Türü | Mikroyapı | ASTM Nu. | UNs Nu. |
|-----------------------------------|-----------|----------|---------|
| CP-Ti Gr1 | α | F67 | R50250 |
| CP-Ti Gr2 | | | R50400 |
| CP-Ti Gr3 | | | R50550 |
| CP-Ti Gr4 | | | R50700 |
| Ti-6Al-4V ELI | α+β | F136 | R56401 |
| Ti-6Al-4V | | F1472 | R56400 |
| Ti-6Al-7Nb (standartlanmamış) | | F1295 | R56700 |
| Ti-3Al-2.5V (standartlanmamış) | | F2146 | R56320 |
| Ti-13Nb-13Zr | | F1713 | |
| Ti-12Mo-6Zr-2Fe | β | F1813 | R58120 |
| Ti-15Mo | | F2066 | R58150 |

V. SONUÇ

Bu çalışmada, biyomalzeme sektöründe kullanılan titanyum ve alaşımları araştırılmıştır. Bu malzemelerin biyouyumluluk ve mekanik özellikleri hakkında biyomalzeme imalatçılara, uygulayıcılara ve kullanıcılara bilgi verilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] H. Zitter and H. Plenk, "The Electrochemical Behaviour of Metallic Implant Materials as an Indicator of their Biocompatibility", *Biomedical Materials Research*, 21-88, 1987.
- [2] Ş.Y. Güven, "Biyoyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi", *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi 2(3), ÖS:BiyoMekanik*, Isparta, sf 303-311, 2014.
- [3] B. Dikici, "Toz Metalurjisi Yöntemiyle Nikel Titanyum Alaşımlarının Üretimi", *Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2010.
- [4] M. Vallet-Regí, "Ceramics for Medical Applications", *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, (2) 97-108, 2001.
- [5] J.B. Park and J.D. Bronzino, "Biomaterials", *Principles and Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.
- [6] M. Meral, "Çok İşlevli Uyluk Çivisi Tasarımı, Üretimi ve Mekanik Özellikleri", *Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2013.
- [7] V.S. Bhat, "Biomaterials", *Alpha Science International Ltd.*, U.K., 2005.
- [8] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen and J.E. Lemons, "Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine (2)", *Elsevier Academic Press*, Waltham USA, 2004.
- [9] F. Songur, "Ti6Al4V ELI Alaşımı Üzerine Nanokompozit TiO₂:n-HA Kaplamaların PEO Yöntemi ile Büyütülmesi; Yapısal-Korozyon-Biyoaktivite Özelliklerinin Karakterizasyonu", *Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 2015.
- [10] M. Long, H.J. Rack, "Titanium alloys in Total Joint replacement – A Materials Science Perspective", *Biomaterials*, (19) 1621-1639, 1998.
- [11] S. Köktaş, "Ti6Al4V Alaşımının İyapı ve Yüzey Özelliklerinin CaP Bileşikleri ile Doyurulmuş Mg İçerikli MAO Filmlerinin Oluşumuna Etkisi", *Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 2015.
- [12] D.F. Williams, "On the Mechanisms of Biocompatibility", *Biomaterials*, 29(20), 1941-2953, 2008.
- [13] L.M. Plum, L. Rink and H. Haase, "The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(4), 1342-1365, 2010.
- [14] L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen and T.K. Greenlee, "Bonding Mechanisms at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials", *Journal of Biomedical Materials Research*, 5(6), 117-141, 1971.
- [15] L.L. Hench and J.K. West, "Biological Applications of Bioactive Glasses", *Life Chemistry Reports*, 13, 187-241, 1996.
- [16] J. Black and G.W. Hastings, *Handbook of Biomaterials Properties (1)*, London UK, Chapman and Hall Press, 1998.
- [17] Büyük Larousse, *Milliyet Yayınları*, 22.cilt, 11557, 1986.
- [18] A.H. Gültekin, "Titanyum Mineral Yatakları, Kayaçlarda Titanyum: İçeriği ve Bölünmesi", *Jeoloji Mühendisliği*, 42, 21-37, 1993.

- [19] ASM Metals Handbook, *Properties and Selections: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, Vol. 2, ASM International, USA, 1328, 1991.
- [20] B. Yalçın, "Toz Metalurjisi Yöntemiyle İmal edilen Titanyum Alaşım İmplantların Temel Özelliklerinin Araştırılması", *Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 2007.
- [21] N. Balaban, "Titanyum ve Alaşımlarının Biyouyumluluklarının İncelenmesi", *Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2007.
- [22] G. Lütjering and C. Williams, "Titanium", *Springer-Verlag*, Heidelberg, 2003.
- [23] C. Qizhi, A.G. Thouas, "Metallic Implant Biomaterials", *Materials Science and Engineering R*, 87, 1-57, 2015.
- [24] Y.F. Akdaş, "Termal Oksidasyon Yöntemi ile Cp-Ti ve Ti6Al4V Alaşımın Yüzey Modifikasyonu", *Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2006.
- [25] C. Leyens and M. Peters, "Titanium and Titanium Alloys", *John Wiley*, Weinheim, 2003.
- [26] F.M. Güçlü, "Recrystallization and Oxidation Behavior of Commercial Purity Titanium", *Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2004.
- [27] G. Lütjering, "Property Optimization Through Microstructural Control in Titanium and Aluminum Alloys", *Materials Science and Engineering*, A263:117-126, 1999.
- [28] M. Güden, "Spinal Enstrümanların Metalürjik Özellikleri", *DOI: 10.13140/RG.2.1.4220.2962*, 2015.
- [29] E. Çelik, "Preparation and Characterization of Sintered Ti-6Al-4V Powder Compacts", *Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, İzmir, 2004.
- [30] C. Ensarioğlu, M.C. Çakır, "Titanyum ve Alaşımlarının İşlenebilirlik Etüdü", *Mühendis ve Makine*, 46, 36-46, 2005.
- [31] C. İçdem, "Saf Titanyum ve Ti6Al, Ti6Al7Nb Alaşımlarının Akışkan Yatak Ortamında Termal Oksidasyonu", *Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2007.
- [32] T. Kasuga, H. Kondo and M. Nogami, "Apatite Formation on TiO₂ in Simulated Body Fluid", *Journal of Crystal Growth*, 235-240, 2002.
- [33] X.X. Wang, Y. Wei, S. Hayakawa, K. Tsurub and A. Osaka, "Apatite Deposition on Thermally and Anodically Oxidized Titanium Surfaces in A Simulated Body Fluid", *Biomaterials*, 24, 4631-4637, 2003.
- [34] D. Williams, *Concise Encyclopedia of Medical and Dental Materials*, 355- 365, 1996.