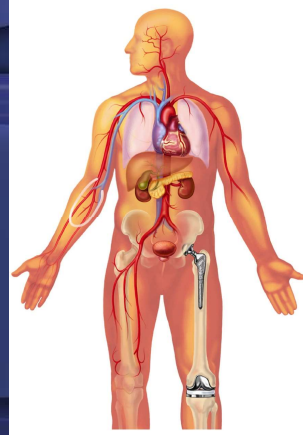


# SERAMİK MALZEMELER

Prof. Dr. Atilla EVCİN



**Seramik + Biyomalzeme = Biyoseramik**

## SERAMİK NEDİR?

- Genel anlamda **seramik**, inorganik hammaddelerin oranlarda şekillendirildikten sonra pişirilerek sertleştirilmesi ile elde edilen malzemelere denilmektedir.



2

## SERAMİKLERİN ÖZELLİKLERİ

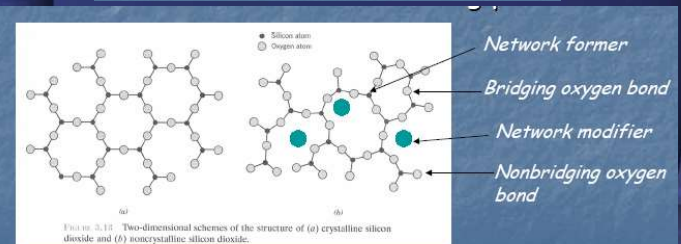
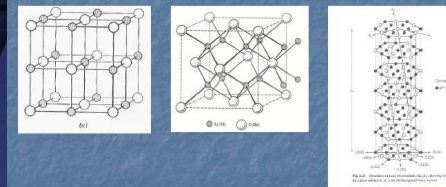
- Sertlik
- Asidik ortamlardaki inert davranışlar
- Termal dayanım, termal yalıtıklık
- Erozyon ve Aşınma dayanımı
- Elektrik yalıtıklığı
- Yüksek ergime sıcaklıkları
- Hafiflik (metallere göre % 40 daha hafif)
- Kırılganlık
- Yüksek kimyasal kararlılık göstermesi,
- Hammadde bulunmasındaki kolaylık ve metale göre ucuz olması,
- Pahalı ve stratejik metallere ihtiyaç bırakmaması,
- Oksitlenmeye karşı yüksek direnç göstermesi,
- Düşük sürtünme katsayısına sahip olması,
- Yüksek basma kuvvetine sahip olması

tercih edilme oranını artıran özellikleridir.

3

## Ceramics Basics - Crystallography

Rock Salt Structure Fluorite Structure Corundum Structure



4

## BİYOMALZEME

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek yada destekleme amacıyla kullanılan doğal yada sentetik malzemelerdir.

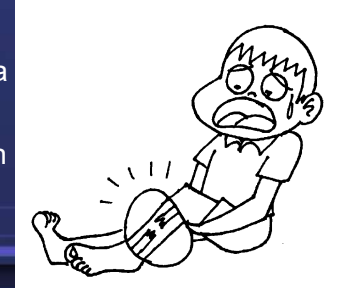
## BİYOSERAMİK

Vücudun zarar gören veya işlevini yitiren organlarının onarımı, yeniden yapılandırılması veya yerini alması amacıyla özel olarak tasarlanan seramiklere denir.



## • Neden biyoseramik ?

- Biyoseramikler, genelde sert iskelet dokularını onarmak veya bu dokuların yerine geçmede kullanılırlar.
- Biyomedikal uygulamalarda yük taşıyan bölgelerde ve dişçilik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



## □ Why various forms ?

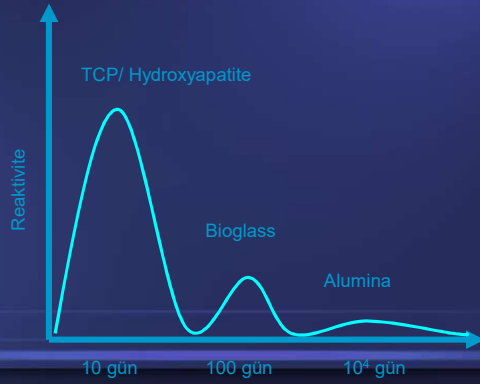
- why Porous ?  
: tissue ingrowth, enlarge tissue contact area  
; *bone filler / substitute*
- why Fiber ?  
: reinforcement in composite, adjust mechanical property  
; *bone plate / stem*
- why Coating ?  
: biocompatibility, **bone-bonding** (osseointegration)  
; *coated with HA / Bioglass / CMP*
- why Dense ?  
: lower wear / friction , higher strength  
; *teeth / ball*
- why Powder ?  
: tissue growth / regeneration  
; *filler*

TABLE 1.3. Ceramics Used in Biomedical Applications

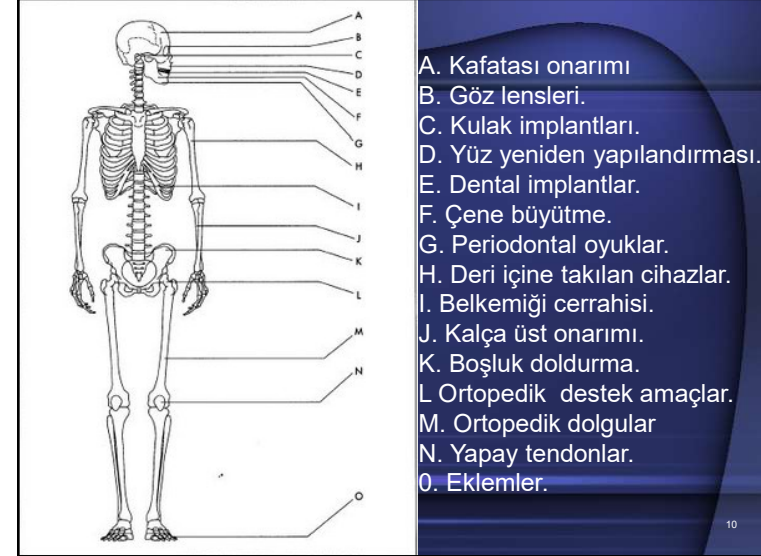
Ceramic	Chemical Formula	Comment
Alumina	$Al_2O_3$	Bioinert
Zirconia	$ZrO_2$	
Pyrolytic carbon		
Bioglass	$Na_2OCaOP_2O_3-SiO$	Bioactive
Hydroxyapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	
Tricalcium phosphate	$Ca_3(PO_4)_2$	Biodegradable

**Bioinert** malzemelerin doku ile etkileşimleri mekanik bağ şeklindedir. Mekanik bağ biyo inert malzemenin dokuyu değiştirmeden doku ile bir arada bulunması anlamına gelmektedir.  
**Biyoaktif** malzemeler kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile kimyasal bağ yaparak etkileşirler.  
**Biyobozunur** malzemeler ise biyolojik olarak bozunarak zamanla doku ile yer değiştirir.  
 Pyrolytic carbon: grafit levhalarının kovalent bağla bağlandığı grafit benzer bir malzeme  
 Biodegradable : bakteri yada diğer yaşayan organizmalar tarafından parçalanabilme yeteneği

## Reaktivite



9



10

## Biyoseramiklerin Tarihçesi

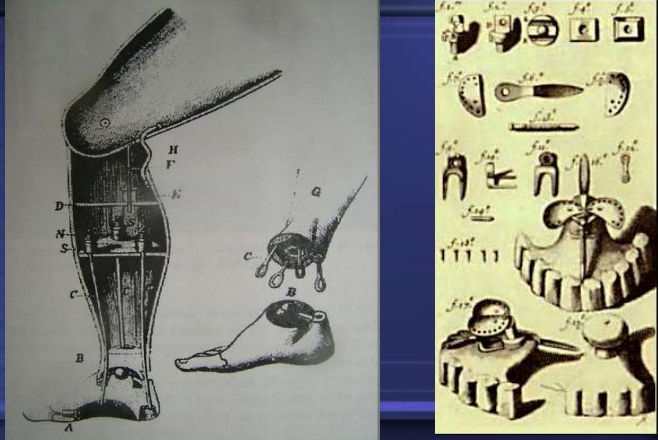


- Biyomalzeme kullanımı bilimde yeni bir alan olmasına karşın, uygulama açısından eski zamanlara kadar uzanır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun ilk uygulamalarıdır.

11



- 1880'de fildişi protezler vücuda yerleştirilmiştir.



13

- İlk metal protez, vityum alaşımından 1938'de üretilmiştir. 1960'lara kadar kullanılan bu protezler, metal korozyona uğradığında ciddi tehlikeler oluşturmuştur.
- 1972'de alümina ve zirkonya isimli iki seramik yapı, herhangi bir biyolojik olumsuzluk oluşturmadan kullanılmaya başlanmış, ancak inert yapıdaki bu seramikler dokuya bağlanamadığından çok çabuk zayıflamıştır.
- Aynı yıllarda Hench tarafından geliştirilen biyoaktif seramiklerden, biyocam ve hidroksiapatit ile bu problem çözülmüştür. İlk başarılı sentetik implantlar, iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plaklarıdır.



- Bunu 1950'de kan damarlarının değişimi ve yapay kalp kapakçıklarının geliştirilmesi, 1960' larda kalça protezleri izlemiştir.
- 1967 yılında Amerikan ordusundaki bir albay, Vietnamdaki genç askerlerin aldığı korkunç yaralar nedeni ile silah yerine, genç insanlara yardım etmesini Hench'e teklif eder. Bu tekliften sonra Hench, yeni bir araştırma konusu oluşturur.

Teknolojik Araştırmalar 2004 (4) 25-34 Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler

15

- Vücut yabancı maddeleri neden reddediyor? Kemikte Kalsiyum (Ca) ve Fosfat (P) olduğundan vücut, camları, seramikleri ve cam seramikleri reddetmeyeceğini ve vücut ile uyumlu olabileceğini düşünüp, projesini orduya teklif eder.
- Hench ve arkadaşları, çalışmaları sonucunda (45S5-Bioglass®) adı ile anılan ve 1972 yılında bir Babun'a uygulanan biyoglas dişlerin yapışmasını inceleyerek, biyoseramikler konusunda bir dönüm noktasına imza atmışlardır



Teknolojik Araştırmalar 2004 (4) 25-34 Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler

16

## Biyoseramikte Kullanılan Malzemeler

- Alümina
- Zirkonya
- Pyrolytic Carbon
- Kalsiyum fosfatlar
  - Tetracalcium Phosphate ( $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ )
  - Amorphous calcium Phosphate
  - alpha-Tricalcium Phosphate ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )
  - beta-Tricalcium Phosphate ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )
  - Hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )
- Cam Seramikler

17

## Alümina

- Alümina (alüminyum oksit;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) çok sert bir malzemedir.
- Termal ve kimyasal olarak kararlıdır.
- Kristalin alümina birçok seramiğe nazaran dayanımı çok daha iyidir.
- Ancak kırılmandır.



18

## Alüminyum Oksit

- Ana Kaynağı : boksit, diaspor ve doğal korundum
- $\alpha$ -alumina (kalsine alumina)
  - : alümina trihidratın kalsinasyonu ile elde edilir
  - implant kullanımı: saflık özelliği (ASTM)
    - ; 99.5% saf alumina
    - ; 0.1% 'den daha az  $\text{SiO}_2$  ve alkali oksitler (çoğunlukla  $\text{Na}_2\text{O}$ )
  - rombohedral kristal yapısı (a : 4.758 Å, c : 12.991 Å)

Chemical Composition of Calcined Aluminas <sup>a</sup>	
Chemical	Composition (wt%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	99.6
$\text{SiO}_2$	0.12
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.03
$\text{Na}_2\text{O}$	0.04

19

- Sertlik Moh's hardness 9
  - 2000 kg/mm<sup>2</sup>(19.6 GPa) to 3000 kg/mm<sup>2</sup> (29.4 GPa)
    - ; aşındırıcı olarak kullanılır
  - Yüksek sertlik, düşük sürtünme ve aşınmayla birleşir
    - ; birleştirici parçalarda alümina kullanımının en büyük avantajı
- Sinter alumina
  - alumina toz ve bağlayıcı
    - ; bağlayıcı: PVA : 1~5 wt%
    - ; çözücü : aseton, alkol, benzen
  - 1500~1900°C
    - ; daha yoğun sinter alümina için : ilave MgO (<0.25 wt%), sıcak presleme
  - Polikristalin alüminanın mukavemeti
    - : gözeneklilik ve tane boyutuna bağlıdır
    - : ne kadar küçük taneli ve gözenekliyse o kadar yüksek mukavemet

20

➤ Tek kristal alumina

- Flame fusion metod (Verneuil Process)

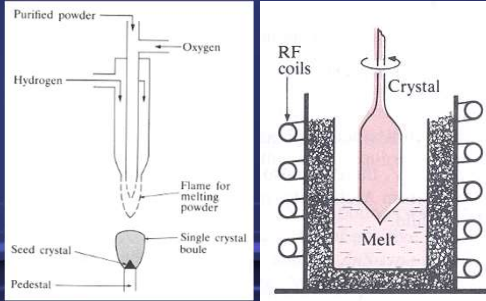
: bir kristal tanesi üzerine, elektrik ark veya oksihidrojen alevinden yavaşça süzülen son derece ince alümina tozları beslenir

; bu metotla 10-cm çapına kadar büyüme yapılabilir

- Drawing method (Czochralski Process)

: kristal tane

: kalıp



21

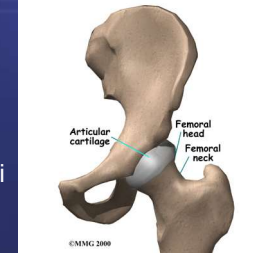
## İnert Seramik: Alüminyum Oksit (Alumina)

### • Uygulamalar

– ortopedik:

- Femur başı
- Kemik vida ve plakaları
- Femur sapları için gözenekli kaplamalar
- Gözenekli ara parçalar
- Diz protezi

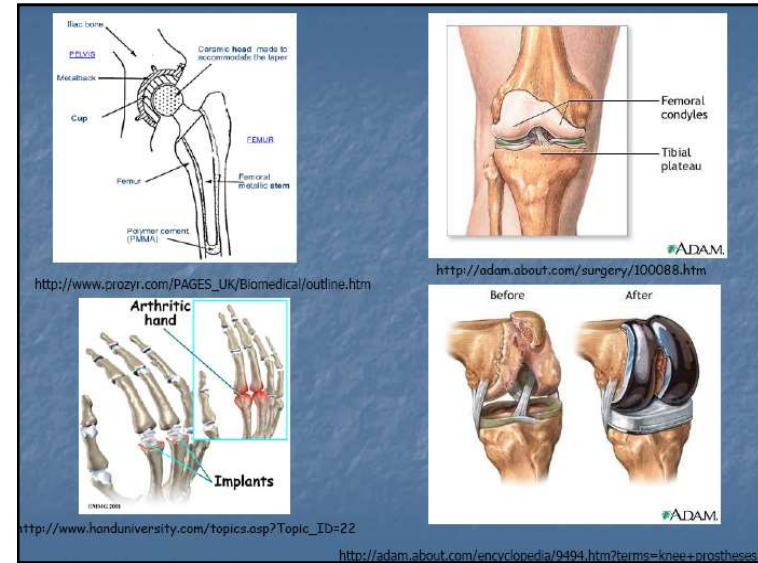
– Diş: kron ve köprüler



- Dayanımı, aşınma direnci, kimyasal kararlılığı dişçilik ve kemik implant/protez uygulamaları için uygundur.
- Alümina parçalar organik bağlayıcılar ile karıştırıldıktan sonra preslenip sinterlenerek üretilmektedir.



23



- Saf alümina 1900°C' a kadar yüksek derecelerde sinterlenebilirken **alkali** (sodyum veya potasyum) **oksit gibi katkılar** ilave edildikten sonra daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesi mümkün olabilmektedir.
- Bunun yanında kimyasal ve fiziksel özellikleri bu katkı maddelerinin (miktarına da bağlı olarak) ilavesiyle değişmektedir.

25

- İri tane yapısına sahip polikristalin alfa- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün 1600-1700 °C sıcaklıkta sinterlenmesi sonucu elde edilen alümina **kalça protezlerinde ve diş implantlarında** yaygın şekilde kullanılmaktadır.



26

## Zirkonya

- Zirkonya (Zirkonyum Oksit;  $\text{ZrO}_2$ )
  - kimyasal ve boyutsal kararlılığı,
  - yüksek dayanımı,
  - elastikliği
  - mekanik özellikleri açısından paslanmaz çeliğe yakın bir konumda iken
  - sertlik ve aşınma dayanımı açısından daha iyi bir performansa sahiptir.

27

## Fiziksel Özellikleri

TABLE 2.5 Physical Property Requirements of Alumina and Partially Stabilized Zirconia

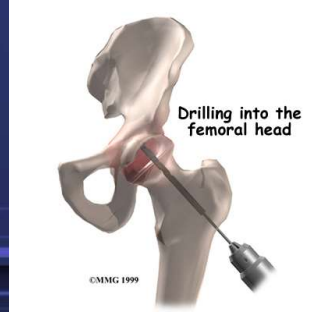
Property	Alumina	Zirconia
Elastic modulus (GPa)	380	190
Flexural strength (GPa)	>0.4	1.0
Hardness, Mohs	9	6.5
Density ( $\text{g/cm}^3$ )	3.8–3.9	5.95
Grain size ( $\mu\text{m}$ )	4.0	0.6

Note: Both ceramics contain 3 mole%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Source: J.B. Park, personal communication, 1993.

28

- Zirkonya da, alümina gibi bulunduğu fiziksel ortamda **inert** etki gösterir.
- Yüksek çatlama ve bükülme direncine sahip olduğu için uyluk kemiği protezlerinde kullanılmaktadır.



29

- Karşılaşılan problemler;
  - Fizyolojik sıvılarla teması nedeniyle korozyona uğrar ve zamanla gerilme direncinde azalmalar görülür,
  - Kaplama özelliği zayıftır,
  - Potansiyel radyoaktif malzemeler içerir.

30

## Karbon

- Karbon esaslı malzemeler dayanımları açısından sert doku implant malzemeleri olarak kullanılabilirler.
- Karbonun birçok değişik kimyasal yapıları mevcuttur.
- Canlı doku ile kimyasal bağ oluşturmaları için tamamen inert kabul edilmemektedirler.

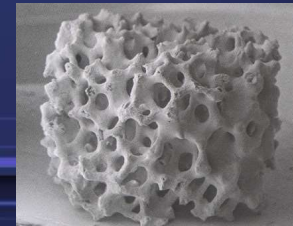


Pyrolytic Carbon disk

31

## Kalsiyum Fosfat Seramikler

- Sentetik kalsiyum fosfatlar, kemik içerisinde bulunan minerallerle yapı ve kompozisyon açısından çok benzerdir.
- Bu gruba alfa, beta tri-kalsiyum fosfat, tetra kalsiyum fosfat, okta-kalsiyum fosfat hidroksiapatit dahildir.



32



## Fiziksel Özellikleri

Table 2.10 Physical Properties of Calcium Phosphate

Property	Value
Elastic modulus (GPa)	4.0-117
Compressive strength (MPa)	294
Bending strength (MPa)	147
Hardness (Vickers, GPa)	3.43
Poisson's ratio	0.27
Density (theoretical, g/cm <sup>3</sup> )	3.16

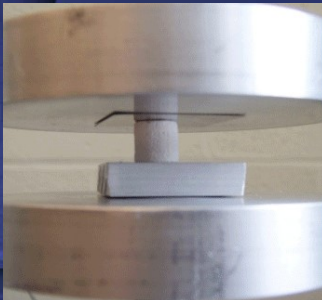
33

- Kalsiyum fosfat bazlı biyoseramikler tıpta, dişçilikte 20 yıldan beri kullanılmaktadır.
- Bu malzemeler, ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüz kemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde 'kemik tozu' olarak kullanılmaktadır.



34

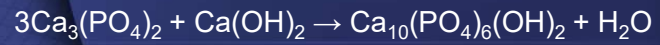
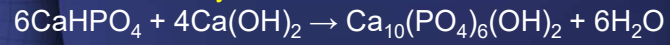
- Kalsiyum seramiklerin sinterlenmesi, genellikle 1000-1500°C' de gerçekleşir ve bunu istenilen geometride sıkıştırılması izler.



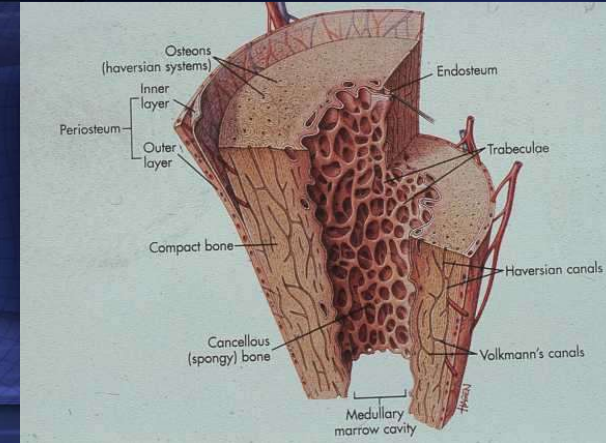
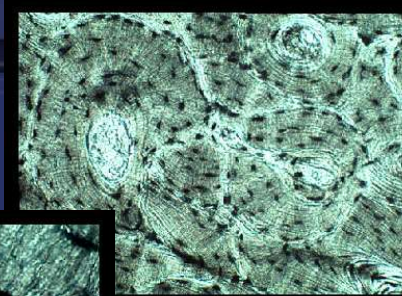
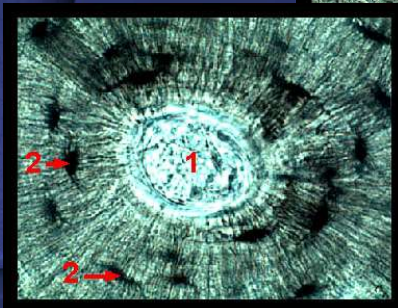
### □ Farklı Kalsiyum Fosfatlar Ca/P

Ca/P	Formül	İsim	Kısaltma
0.50	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	mono-Ca-P monohydrate	MCPM
1.00	$\text{CaHPO}_4$	dicalcium phosphate (monetite)	DCP
1.00	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	di-Ca-P dihydrate (brushite)	DCPD
1.33	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	tetracalcium dihydrogen phosphate	TDHP
1.50	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	tricalcium phosphate ( $\alpha, \beta, \gamma$ )	TCP
1.67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	hydroxyapatite	HA
2.00	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	tetracalcium phosphate	TTCP
0.50	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	calcium metaphosphate ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ )	CMP
1.00	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	calcium pyrophosphate ( $\alpha, \beta, \gamma$ )	CPP

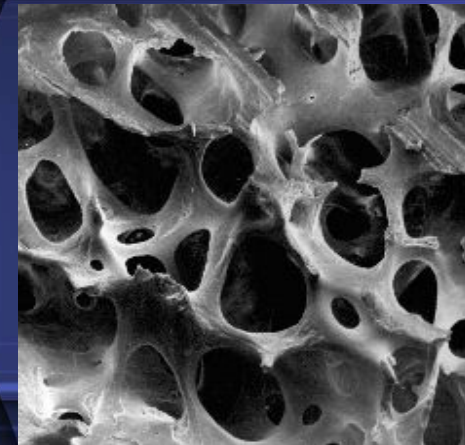
36

**Kimyasal Çökeltme****Katı Hal Reaksiyonları**

37

**Kemik Yapısı****Yoğun Kemik**

39

**Trabeculae (Süngerimsi) Kemik**

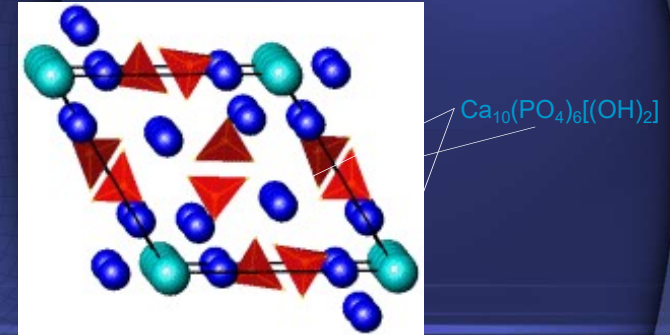
40

## Daha fazla Kemik



41

## Hydroxyapatite



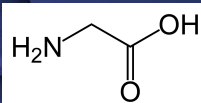
42

## Kollajen

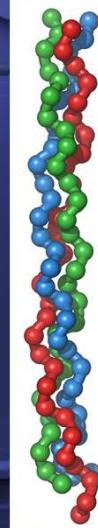
Lifsi yapılı

-Gly-X-Pro-Gly-X-Pro-Gly-X-Pro-Gly-X-Pro-Gly-X-Pro-

- Sağlam
- Esnek
- Elastik



ipeğe benzer !  
-Gly-Ala-Gly-Ala-



## Hidroksiapatit

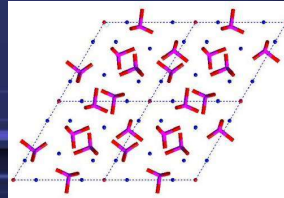
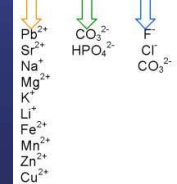
- Bir kalsiyum fosfat bileşiği olan HA kemik ve dişlerdeki mineral yapılarla aynı kompozisyondadır.
- Kimyasal Formülü  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ' dir.
- %100 saf, kristalin hidroksiapatitin diğer kalsiyum fosfatlı bileşiklere göre en az çözünürlüğe sahip, en fazla kararlı olan ve en yüksek dayanıma sahip olduğu belirlenmiştir.

44

## Hydroxyapatite

- Vücut içinde kalsiyum fosfatlar içerisinde en karalı olanıdır, (37 °C, pH >4.2)
- İnsan kemiğinin
- ~ 43% (W)
- 60-70% (V)
- Biological HA
  - $(Ca, M)_{10}(PO_4)_6CO_3Y_6(OH, F, Cl)_2$

Ions commonly substituted into the hydroxyapatite lattice



- Diğer kalsiyum fosfatların (özellikle trikalsiyum fosfat) gerek yalnız gerek kaplama malzeme olarak kullanıldığı durumlarda hücre içi ve hücre dışı sıvısının asidik etkisiyle zamanla çözünebildiği görülmüştür.

- HAp implant uygulamalarda, kemik oluşturan hücreler (osteoblast) hidroksiapatit yüzey üzerine yapışmakta ve bunu takip eden kollojen ve kemik mineralleri direk olarak yüzeyde büyümektedir.

- Bu malzemenin dayanımı düşük olduğundan dolayı yük taşıyan implant/protez uygulamalarında metal implantların üzerine kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadırlar.
- Ayrıca fazla dayanım gerektirmeyen kemik dolgu malzemesi uygulamalarında da oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadırlar.

## Biyoseramiklerin Dokularla Etkileşimi

- Canlı dokuya yerleştirilen tüm malzemeler, bu dokudan tepki alırlar. Bu tepki doku-implant ara yüzeyinde oluşur. İmplant malzemeye olan doku cevabının dört türünden bahsedilebilir:
- Malzeme **toksikse**, çevresindeki doku ölür.
- Malzeme **toksik değil ve biyoinertse**, değişiklik kalınlıklarda fibroz doku oluşumu gerçekleşir.
- Malzeme **toksik değil ve biyoaktifse**, doku implant ara yüzeyinde bağlanma gerçekleşir.
- Malzeme **toksik değil, fakat çözünür yapıdaysa**, çevresindeki doku, implantın yerini alır.

49

- 1 Dokuların çok karşılaşılan bir tepkisi, dokunun implant çevresinde ipliksi bir kapsül üretmesi.
  - Bu ipliksi doku, organizma tarafından implanta karşı bir duvar örmek için veya implantı izole etmek için üretilir.
  - Kısacası bir çeşit korunma mekanizmasıdır ve implant, zamanla ipliksi doku ile tamamen kaplanarak doku yüzeyinden uzaklaştırılır.
  - Metaller ve çok sayıda polimer, bu çeşit bir tepkiye neden olurlar.
  - Alümina ve zirkonya gibi hemen inert sayılabilecek seramikler de, ara yüzeyde ipliksi doku oluşumuna neden olurlar.
- 2 Kimyasal reaktifliği çok yüksek olan metal implantlardaysa daha kalın ara yüzey tabakaları oluşur.
  - Ara yüzeydeki uyumluluk ve hareketlilik de tabakanın kalınlığının büyük ölçüde etkiler.

50

3 Üçüncü bir doku tepkisiyse, implantla doku arasındaki ara yüzeyde bağlanmanın gerçekleşmesidir. Bu yüzey, "biyoaktif yüzey" olarak adlandırılır. Bağlanma, implantla doku arasındaki hareketliliği engeller, ayrıca implantın vücut tarafından dışlanmasına engellenmiş olur.

4 Dördüncü tür etkileşimdeyse, implant malzeme, onarım işlemi tamamlandığında çözünür ve kendisini çevreleyen doku tarafından emilerek yok edilir.

- Bu nedenle emilebilir (rezorbe edilebilir) cinsteki biyomalzeme kullanıldığında, bu malzemenin vücut sıvılarınca kimyasal açıdan parçalanabilir yapıda olmasına dikkat edilmeli

51