

**ÇEŞİTLİ PASLANMAZ ÇELİKLERİN BİYOKOROZYONUN İNCELENMESİ VE
DİRENCİNİN ARTIRILMASI**

Nebi YILMAZ

**Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metal Eğitimi Anabilim Dalı
Bilim Uzmanlığı Tezi**

**KARABÜK
Haziran 2006**

KABUL:

Nebi YILMAZ tarafından hazırlanan "ÇEŞİTLİ PASLANMAZ ÇELİKLERİN BİYOKOROZYONUN İNCELENMESİ VE DİRENCİNİN ARTIRILMASI" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi (ZKÜ) Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalında Bilim Uzmanlığı Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 20 / 06 / 2006

Başkan : Doç. Dr. Şennur CANDAN (ZKÜ)

Üye : Doç. Dr. Ferhat GÜL (GÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yavuz SUN (ZKÜ)

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. / / 2006

Prof. Dr. İhsan TOROĞLU Y
Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

ÖZET

Bilim Uzmanlığı Tezi

ÇEŞİTLİ PASLANMAZ ÇELİKLERİN BİYOKOROZYONUN İNCELENMESİ VE DİRENCİNİN ARTIRILMASI

Nebi YILMAZ

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metal Eğitimi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Şennur CANDAN

Haziran 2006, 116 sayfa.

Bu çalışmada; çeşitli ticari kalitelere sahip paslanmaz çelik numunelerin (316L, 316Ti, 316, 304, 303, 420) vitro ortamlarda korozyon özellikleri incelenmiştir. Orijinal numunelerin ve korozyon direnci artırma teknikleri (elektropolisaj ve nitrik asitte bekletme) uygulanmış numunelerin korozyon testleri için taramalı potansiyostat cihazı ve mikroyapı çalışmaları için SEM kullanılmıştır. AISI 316L, 316Ti, 316, 304, 303, 420 kalite çeliklerin saline (% 0,9 NaCl) solüsyon içerisinde gerçekleştirilen korozyon deneyinde 316L, 316Ti ve 316 kalite paslanmaz çeliklerin en iyi korozyon direncini sergilediği görülmüştür. Korozyon direnci artırma teknikleri sonucunda elektropolisaj tekniğinin oldukça olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Nitrik asitte bekletme yöntemi ise numunelerin korozyon direncine elektropolisaj kadar olmasa da bir miktar katkı sağladığı görülmüştür.

Anahtar sözcükler : Biyokorozyon, Biyomalzeme, Paslanmaz çelik

Bilim Kodu : 626 20 01

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

AN INVESTIGATION OF BIOCORROSION BEHAVIOR OF COMMERCIAL GRADE STAINLEES STEELS AND IMPROVEMENT OF THEIR RESISTANCE

Nebi YILMAZ

**Zonguldak Karaelmas University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Metallurgy**

Thesis Advisor : Assoc. Prof. Şennur CANDAN

June & 2006, 116 pages.

In this study, corrosion behaviours of commercial grade stainless steels (AISI 316L, 316Ti, 316, 304, 303 and 420) in vitro environment have been investigated. Microstructure charecterization and corrosion tests of as-recived and treated (elektropolished and nitric acid treated) samples were carried out by using SEM and scanning potantiostat respectively. It was observed that 316L, 316Ti, and 316 exhibited better corrosion resistance than that of the other steels used in saline solution (% 0,9 NaCl). It was also observed that electropolishing of the samples increased the corrosion resistance considerably. Exposure of the samples in nitric acid also increased the corrosion resistance, however, this was less pronounced as compared to electropolishing treatment.

Keywords : Biocorrosion, Biometarial, Stainless Steel

Science Code: 626 20 01

TEŞEKKÜR

Öncelikle; tez konumun seçiminde ve araştırmalarım süresince; hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak, yakın ilgi, teşvik ve yardımlarını her zaman yanımda hissettiğim, yapıcı tenkitleri ile çalışmalarımı yönlendiren tez danışmanım sayın Doç. Dr. Şennur CANDAN' ve Prof. Dr. Ercan CANDAN'a en içten minnet ve şükranlarımı sunarım. Deneysel çalışmalarım da yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Mustafa TÜRKMEN'e ve SEM fotoğraflarının çekiminde Arş. Gör. Mücahit GÖKMEN'e çalışmakta olduğum Akbaş Dış Tic. Paz. İnş. Ltd. Şti. sahipleri olan AKBAŞ ailesine sonsuz teşekkürü bir borç bilirim. Son olarak; büyük sabır göstererek tezin dizgi aşamasında bana yardımcı olan arkadaşlarıma, büyük destek ve yardımlarımdan dolayı sevgili ağabeyim İsmail YILMAZ'a, beni yetiştiren ve bu günlere gelmemi sağlayan anne ve babama sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 BİYOUYUMLULUK.....	4
BÖLÜM 3 BİYOMALZEME TÜRLERİ VE BİYOLOJİK UYUMLULUĞU.....	6
3.1 BİYOSERAMİKLER.....	7
3.1.1 Seramiklerin Mikroyapısı ve Mekanik Özellikleri.....	8
3.1.2 Biyoseramiklerin Korozyon Davranışı ve Biyolojik Uyumluluğu.....	10
3.2 BİYOPOLİMERLER.....	11
3.2.1 Biyopolimerlerin Mikro Yapısı ve Mekanik Özellikleri.....	12
3.2.2 Biyopolimerlerin Korozyon Davranışı ve Biyoyumlulukları.....	15
3.3 BİYOMETALLER.....	16
3.3.1 Titanyum ve Alaşımları.....	17
3.3.1.1 Titanyum ve Alaşımlarının Mikroyapısı ve Mekanik Özellikleri.....	19
3.3.1.2 Titanyum ve Alaşımlarının Korozyon Davranışı ve Biyoyumlulukları.....	23
3.3.2 Kobalt-Krom Alaşımları.....	26
3.3.2.1 Kobalt-Krom Alaşımlarının Mikroyapısı ve Mekanik Özellikleri.....	28
3.3.2.2 Kobalt-Krom Alaşımların Korozyon Davranışı ve Biyoyumluluğu...29	29

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.3.3 Paslanmaz Çelikler.....	31
3.3.3.1 Paslanmaz Çeliğin Mikroyapısı ve Mekanik Özellikleri.....	34
3.3.3.2 Paslanmaz Çeliklerin Korozyon Davranışı.....	41
3.3.3.3 Paslanmaz Çeliklerin Biyolojik Uyumluluğu.....	45
BÖLÜM 4 METALLERİN KOROZYONU.....	47
4.1 ELEKTROKİMYASAL KOROZYON.....	48
4.2 POLARİZASYON.....	51
4.3 KOROZYON HIZININ BELİRLENMESİ.....	53
4.4 PASİFLİK.....	56
4.5 KOROZYON ÇEŞİTLERİ.....	58
4.5.1 Galvanik Korozyon.....	59
4.5.2 Oyuklanma Korozyonu.....	60
4.5.3 Gerilmeli Korozyon Türleri.....	61
4.5.4 Aralık Korozyonu.....	63
4.5.5 Tanelerarası Korozyon.....	64
4.5.6 Kazınmalı Korozyon (Fretting corrosion).....	65
BÖLÜM 5 PASLANMAZ ÇELİĞİN BİYOKOROZYONU.....	66
BÖLÜM 6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	77
6.1 DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN MALZEMELER.....	77
6.2 DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR.....	78
6.3 ARAŞTIRMADA KULLANILAN DİĞER CİHAZ VE SİSTEMLER.....	78
6.4 STATİK KOROZYON DÜZENEGİ ve DENEYİN YAPILIŞI.....	79
6.4.1 Açık Devre Potansiyeli-Zaman Ölçümü.....	82
6.4.2 Potansiyodinamik Polarizasyon Deneyi.....	82
6.5 KOROZYON DİRENCİNİ ARTIRMA DENEYLERİ.....	82

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
6.5.1 Elektropolisaj Düzenegi ve Deneyin Yapılışı.....	82
6.5.2 Nitrik Asitte Bekletilerek Yüzeyin Pasifleştirilmesi.....	83
6.6 SEM KAREKTERİZASYONU.....	84
BÖLÜM 7 DENEYSEL SONUÇLAR.....	85
7.1 AÇIK DEVRE POTANSİYELİ-ZAMAN ÖLÇÜMÜ.....	85
7.1.1 Orijinal Numunelerin Açık Devre Potansiyel-Zaman Ölçümü.....	85
7.1.2 Elektropolisajlı Numunelerin Açık Devre Potansiyel-Zaman Ölçümü.....	86
7.1.3 Nitrik Asitte Bekletilen Numunelerin Potansiyel-Zaman Ölçümü.....	86
7.2 NUMUNELERİN POTANSİYODİNAMİK POLARİZASYON TEST SONUÇLAR.....	87
7.2.1 Orijinal Numunelerin Anodik Polarizasyon Eğrileri.....	87
7.2.2 Elektropolisajlı Numunelerin Anodik Polarizasyon Eğrileri.....	91
7.2.3 Nitrik Asitte Bekletilen Numunelerin Anodik Polarizasyon Eğrileri.....	94
7.3 SEM SONUÇLARI.....	96
7.4 TARTIŞMA.....	98
BÖLÜM 8 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	106
8.1 SONUÇLAR.....	106
8.2 ÖNERİLER.....	106
KAYNAKLAR.....	108
ÖZGEÇMİŞ.....	116

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Çeşitli polimerlerin gerilme-gerinim grafikleri.....	13
3.2 Titanyum alaşımlarından yapılmış protez takımları.....	18
3.3 Bazı biyomalzemelerin Wöhler diyagramları.....	19
3.4 Şekil 3.4 O ₂ 'nin, soğuk işlemenin ve tane boyutlarının Ti'nin mekanik özelliklerine etkisi.....	22
3.5 Titanyum ve alaşımları için S-N yorulma eğrisi a) Anodize Ti-6Al-4V, b) İşlemsiz Ti-6Al-4V alaşımı, c) İşlemsiz ticari saf titanyum.....	22
3.6 Dökme ve dövme Co-Cr alaşımının mikroyapısı.....	29
3.7 Polarizasyon eğrisinin genel şekli ve çeşitli alaşımların polarizasyon eğrileri	30
3.8 Değişik paslanmaz çelik türleri için nikel ve krom miktarları	35
3.9 Schaeffler diyagramı.....	37
3.10 Bazı paslanmaz çelik türlerinin mikro yapıları.....	37
3.11 Östenitik paslanmaz çeliğin kararlılığında Cr ve Ni'in etkisi.....	39
3.12 Bir aktif-pasif metalin ideal anodik polarizasyon eğrisi.....	41
3.13 Tane sınırlarına Cr ₂₃ C ₆ oluşumu.....	43
4.1 Fe'nin korozyon değişiminin, potansiyel-pH diyagramı üzerindeki değerleri.....	51
4.2 Korozyon hücrelerindeki değişik polarizasyon kontrolleri....	52
4.3 Galvanostatik polarizasyon yöntemi ile çalışan deney düzeneği.....	53
4.4 Potansiyostatik polarizasyon incelemelerinde kullanılan deney düzeneği.....	54
4.5 Potansiyel akım yoğunluğu eğrileri	54
4.6 Çift elektrotlu sistemde karma potansiyel oluşumu	55
4.7 Metal yüzeyinin pasifize oluşu	57
4.8 Korozyon türleri.....	58
4.9 Çeşitli korozyon türleri	59
4.10 Galvanik korozyon.....	60
4.11 %18 Nikel çeliğinde, korozyonun yorulma gerilmesine etkisi.....	62

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.12 Aralık korozyonu.....	63
4.13 Paslanmaz çelik de taneler arası Cr ₂₃ C ₆ çökeltisi	64
4.14 316L paslanmaz çeliğin normal mikroyapısı ile taneler arası korozyona uğramış mikroyapısı.....	65
4.15 Kazınma korozyonu.....	65
5.1 316L paslanmaz çeliğin potansiyodinamik anodik polarizasyon eğrileri.	71
5.2 Pitting korozyonuna karşı 316L, modifiye edilmiş paslanmaz çelikler ve başarısız imlantların karşılaştırılması.....	72
5.3 İn vivo ve in vitro şartlarda 316L SS polarizasyon eğrisi.....	76
6.1 Sistemde kullanılan taramalı potansiyostat.....	78
6.2 Statik korozyon hücresi.....	80
6.3 Çalışma elektrotunun fotoğrafı.....	80
6.4 Potansiyostatik yöntemle çalışan statik korozyon düzeneği.....	81
6.5 Anodik elektropolisaj düzeneği.....	83
7.1 Orijinal numunelerin zamana karşı potansiyel değişimleri.....	85
7.2 Elektropolisajlı numunelerin zamana karşı potansiyel değişimleri.....	86
7.3 Nitrik asitte bekletilen numunelerin zamana karşı potansiyel değişimleri.....	87
7.4 316L kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi	88
7.5 316Ti kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.....	88
7.6 316 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi	89
7.7 304 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi	89
7.8 303 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.....	90
7.9 420 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.....	90
7.10 316L EP kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.....	91
7.11 316 EP kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi	92
7.12 316Ti EP kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.....	92
7.13 304 EP kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi	92
7.14 303 EP kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi	93
7.15 420 EP kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.....	93
7.16 304 NA kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.....	94
7.17 303 NA kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi	95

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
7.18 420 NA kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.....	95
7.19 316L orijinal numunenin korozyona uğratılmamış ve korozyona uğratılmış görüntüleri.....	96
7.20 304 orijinal numunenin korozyona uğratılmamış, korozyona uğratılmış ve elektropolisajlı numunenin korozyona uğratılmış görüntüleri.....	97
7.21 420 kalite orijinal numunenin korozyona uğratılmamış korozyona uğratılmış görüntüleri.....	98
7.22 Oyuk ve çatlak potansiyelini gösteren ideal polarizasyon eğrisi.....	99
7.23 Orijinal numunelerin anodik polarizasyon eğrisi.....	100
7.24 Elektropolisajlı numunelerin anodik polarizasyon eğrisi.....	102
7.25 Nitrik asitte bekletilen numunelerin polarizasyon eğrileri.....	103
7.26 304 kalite numunenin orijinal, elektropolisajlı (EP), nitrik asitte bekletilen (NA) formunun zamana karşı potansiyel eğrileri.....	104
7.27 304 kalite numunenin orijinal, elektropolisajlı (EP), nitrik asitte bekletilen (NA) formunun polarizasyon eğrileri.....	104
7.28 316L kalite paslanmaz çeliğin orijinal formu ile elektropolisajlı formunun zamana karşı potansiyel eğrisi.....	105
7.29 316L kalite paslanmaz çeliğin orijinal numune ile elektropolisajlı formunun polarizasyon eğrisi.....	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Biyomedikal ürünlerde kullanılan doğal ve sentetik malzemeler.....	6
3.2 Tıbbi uygulamalarda kullanılan Al ₂ O ₃ seramiklerinin özellikleri.....	9
3.3 Protez malzemesi olarak kullanılan polimerler.....	11
3.4 Tıbbi uygulamalardaki polimerlerin bazı fiziksel özellikleri.....	14
3.5 Tabii insan dokusuna ait bazı fiziksel özellikler	14
3.6 Biyometallere ait yoğunluk değerleri ve tıbbi uygulamaları.....	16
3.7 Metal protezlerde kullanılan elementler.....	17
3.8 Ticari saf titanyum kompozisyonları (% Ağırlık)	20
3.9 İki ayrı yük altında parlatılmış Co-Cr ve Ti-6Al-4V alaşımlarının kemik yüzeyi ile yaptığı 25 saatlik aşınma testlerinin sonuçları	23
3.10 F75 ve F90 kobalt bazlı alaşımların bileşimleri.....	27
3.11 Tıbbi uygulamalarda en sık kullanılan kobalt-krom alaşımları.....	28
3.12 F75 ve F90 kobalt krom alaşımlarının mekanik özellikleri.....	28
3.13 Protez takılmasından sonraki doku karşılaştırılması.....	31
3.14 Paslanmaz çeliklerinin implant kalitesi için bileşimleri	36
3.15 AISI 316 paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi.....	38
3.16 %18 Cr-%8 Ni paslanmaz çelikte, soğuk şekillendirme ile mekanik özelliklerin değişimi	40
3.17 Bazı paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri	40
3.18 Bazı paslanmaz çelik tipleri ve tıbbi kullanım alanları.....	39
4.1 Bazı metallerin standart elektrot potansiyelleri	48
4.2 Sık kullanılan korozyon büyüklükleri ve birimleri.....	56
4.3 Bazı metaller için yaklaşık pasifleşme potansiyelleri	58
5.1 Hank's solüsyonu içerisinde modife edilmiş paslanmaz çelikler için elektrokimyasal değerleri.....	73
5.2 Modife edilmiş paslanmaz çeliklerin Ringer solüsyonundaki verileri.....	75
6.1 Deney numunelerinin kimyasal kompozisyonları.....	75

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No:</u>	<u>Sayfa</u>
7.1 Orijinal numunelerin korozyon potansiyeli, kırılma potansiyeli ve pit koruma potansiyeli.....	91
7.2 Elektropolisaj tekniği uygulanmış numunelerin korozyon potansiyelleri, kırılma potansiyelleri ve pit koruma potansiyeli.....	94
7.3 Nitrik asitte bekletilen numunelerin korozyon potansiyelleri, kırılma potansiyelleri ve pit koruma potansiyeli.....	96

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

.

.

E_{kor}	:	Korozyon potansiyeli
E_p	:	Oyuk koruma potansiyeli
E_b	:	Oyuk potansiyeli
I_{kor}	:	Korozyon akımı

KISALTMALAR

ASTM	:	American Society for Testing Materials
ISO	:	Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu
TSE	:	Türk Standartları Enstitüsü
AISI	:	Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü
SS	:	Paslanmaz Çelik
MPa	:	Mega Paskal
HSP	:	Hegzagonal sıkı paket
HMK	:	Hacim merkezli kübik
XPS	:	X-Ray fotoelektron spektroskopisi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde büyük ilerlemelerin kaydedildiği bilim dallarından biri olan biyomalzeme biliminde biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır (Gümüşderelioğlu, 2002). Yaşayan sisteme implante edilebilen, organ ve dokularının işlevlerini kısmen veya tamamen üstlenmek üzere tasarlanmış malzemelere biyomalzeme adı verilmektedir (Özalp ve Özdemir, 1997).

Farklı nedenlerle kaybedilen doku ve organların yenilenmesi, bozulan değişik kemik, kas ve elektriki düzenin yeniden işlevsel hale getirilmesi, devam eden araştırma çalışmalarındandır (Williams, 1994; Arthur, et al., 1987; Kamachi Mudali et al., 2003). Suni kalp kapakçıkları, diş, çene, omuz, kalça, diz kapağı protezleri, takma el ve ayaklar, göz içinde ve yüzeyinde kullanılan değişik mercek ve lensler gerçekleştirilen uygulamalara ait tipik örneklerdir. Bu uygulamalara genel olarak protez uygulamaları ve kullanılan malzemelere de protez adı verilmektedir. Tıp, biyoloji ve değişik mühendislik dallarının ortak çalışmaları ile sürdürülen araştırmalar sonucunda her organ için değişik malzemelerden yapılmış protezler geliştirilmektedir. Günümüzde ileri teknolojilerin gelişmesine paralel olarak yüksek hassasiyet ve kaliteye sahip farklı yapı ve özellikte malzemeler üretmek mümkün olmuştur. Bu malzemeler kimya, nükleer, uzay ve havacılık endüstrilerinde daha önce kullanım alanı bulmasına rağmen tıbbi amaçlı kullanımları daha sonraki çalışmalarla başlamıştır. Üç ana teknoloji; ileri teknolojik malzemeler, mikroelektronik ve biyoteknoloji alanındaki gelişmeler ve uygulamalar sayesinde 1990 yılının ortalarından itibaren dünya biyomalzeme piyasasında hızlı bir artış görülmüştür. Malzeme teknolojisi bu üçlüde anahtar rolü oynamaktadır. Malzemelerin hammadde halinden bitmiş ürün elde edilinceye kadar ki üretim işlemlerinde sürekli önemi söz konusudur. Bazılarının vücuda uygunluğunun tartışılmasına rağmen günümüzde, kullanımı devam eden protez malzemeler; metalik malzemeler, polimerik malzemeler, seramik malzemeler ve kompozit malzemeler olmak üzere dört ana grupta toplanabilirler.

Metaller mukavemet ve tokluklarından dolayı biyomalzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Yaygın olarak kullanılan saf veya alaşım halindeki biyometaller Co, Cr, Mo, W, Ni, Ti, V, 'nin alaşımları ile paslanmaz çelikler, Ti ve Co alaşımlarıdır.

Polimerler genellikle çok sayıda tekrarlanan 'mer' veya 'monomer' denilen basit birimlerden oluşur. Selüloz, nişasta, jelâtin, kollojen, doğal kauçuk vb. doğal polimerler, sentetik polimerlerde olduğu gibi basit, tekrarlanan birimler içerirler. Doğal polimerlerin bazıları ise farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur ve 'biyopolimerler' olarak adlandırılırlar. Yaşamla ilgili bir çok önemli faaliyetin yürütülmesinde rol alan, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler bu tür polimerlere örnektir. Günümüzde çok sayıda sentetik polimer de bulunmaktadır. Tıpta kullanım alanlarına göre bazı polimerler ise; poliamid dikiş ipliklerinde, poliester damarlarda, polivinilklorür borularda ve kan torbalarında, silikonlar ise borularda ve yumuşak doku naklinde kullanılmaktadır.

Seramiğin, ilk olarak insan vücudunda kullanımı 1932'lere kadar uzanır. Fakat gerçek anlamda kullanıma başlanması 1965'lerde olmuştur. Son zamanlarda yapılan deneysel çalışmaların ardından insan vücudundaki performansının anlaşılması ile değeri ve kullanımı artmıştır. Biyoseramik malzeme olarak alümina, zirkonya ve hidroksiapatit yaygın kullanım alanına sahiptir (Hulbert et al., 1971).

"Kompozit", farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla sayıda malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok fazlı malzeme olarak tanımlanabilir. Kompozitler, diş hekimliğinde dolgu ve köprü malzemesi olarak, plastik cerrahi uygulamalarında, kulak ve burun kıkırdağı yapımında, modern tanı ve görüntüleme cihazlarında ayrıca yüksek dayanıma ve düşük elastik modülüne sahip olduklarından, ortopedik uygulamalarında da kullanılmaktadır (Gümüşderelioğlu, 2002).

Hiçbir protez malzemesinin, insan organın yerini tutmayacağı bir gerçektir. Henüz yeterli olmasa da günümüzde kullanılmakta olan bir çok protez malzemesi mevcuttur. Bunların bir kısmının ISO, DIN, ASTM ve TSE gibi kuruluşlar tarafından standartları hazırlanmıştır.

Bu malzemelerin vücut içerisinde görevini tam olarak yerine getirmeleri için bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar; mekanik özellikler, biyolojik uyum,

yüksek korozyon direnci, şekillendirilebilirlik ve ekonomiktir. Buradaki en önemli faktör biyouyumluluktur. Hastanın vücudunda kullanılan protezin kullanım süresince üstlendiği görevi başarı ile yerine getirebilmesi için biyolojik uyumluluğu kadar, bulunduğu ortamdaki korozif etki altında hasara uğramaksızın gerekli mekanik (çekme dayanımı, eğme dayanımı, yorulma dayanımı ve elastik modülü) beklentileri de sağlamalıdır. Ayrıca protezin geometrik tasarımı, hastaya uygulanabilecek ikinci bir operasyon göz önüne alınarak hastaya zarar vermeyecek şekilde yapılmalıdır.

Metalik malzemelerin biyouyumlulukları, korozyona uğrayabilmelerinden dolayı zaman zaman sorun teşkil etmektedir. Korozyon sonucunda malzeme kayıpları görülür. Bu durum protezin zayıflamasına ve korozyon ürünlerinin doku içerisine girmesi sonucu istenmeyen sonuçların doğmasına neden olmaktadır. Paslanmaz çeliklerin biyokorozyonu hakkında yapılan araştırmaların çoğunluğu malzeme özelliklerinde ve malzeme yüzeyinde yapılan değişikliklerle korozyon direncinin artırılmasına yöneliktir (Kamachi Mudali, 2001; Sivakumar et al., 1993, 1994). *In vitro* (vücut dışındaki çalışmalar) ve *in vivo* (vücut içerisindeki çalışmalar) çalışmalar 316L paslanmaz çeliğin biyokorozyon dayanımının iyi olduğunu göstermektedir (Revie and Greene, 1969; Brown and Merritt, 1980; Brown and Simpson, 1981; Bundy et al., 1983; Ogundele and White, 1985; Zitter and Plenk, 1987; Williams et al., 1988; Lucas and Lemons, 1992; Taira and Lautenschlager, 1992; Hunt et al., 1999; Milosev and Strehblow, 2000; Omanovic and Roscoe, 2000; Shih et al., 2000). Ancak 316L paslanmaz çeliğin haricinde diğer paslanmaz çelikler ile yapılan biyokorozyon çalışmaları oldukça sınırlıdır. Özellikle birkaç paslanmaz çelik serisinin aynı biyokorozyon ortamları hakkında bilgi nerdeyse yok denecek kadar azdır. Dolayısıyla, bu çalışmada çeşitli ticari kalitedeki paslanmaz çeliklerin *in vitro* ortamlarda taramalı potansiyostat yardımı ile korozyon potansiyellerinin tespit edilmesi ve ardından bu numunelerin korozyon direncini artırma teknikleri ile (nitrik asitte bekletme, elektropolisaj işlemi uygulanarak) korozyon dayanımının geliştirilmesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2

BIYOUYUMLULUK

Araştırmacılar, “biyomalzeme” ve “biyouyumluluk” terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliği olup, vücut ile uyuşabilirlik olarak tanımlanabilir. Biyomalzemeler, kendilerini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb.) oluşturmeyen malzemelerdir. Bazı araştırmacılar, biyouyumluluk terimini biraz genişleterek, biyomalzemenin yapısal ve yüzey uyumluluğunu ayrı ayrı tanımlamışlardır (Wintermantel ve Mayer, 1996). 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 gerçekleştirilebilmiş değildir.

Biyoyumluluğu yüksek olan malzemeler, kısacası biyomalzemeler metaller, seramikler, polimerler ve kompozit malzemeler olarak gruplandırılmaktadır. Alüminyum oksit (Al_2O_3), biyoaktif cam, karbon (C) ve hidroksiapatit (HA) biyouyumlu seramik malzemelere örnek olarak verilebilir. Biyomalzeme olarak kullanılan metaller ve alaşımlar ise, altın (Au), tantal, (Ta) paslanmaz çelik ve Ti-alaşımlarıdır. Polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polilaktik asit (PLA) ve poliglikolik asit (PGA) gibi çok sayıda polimer, tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Her malzemenin kendine özgü uygulama alanı bulunmaktadır. Polimerler, çok değişik bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, nanopartikül) hazırlanabilmeleri nedeniyle biyomalzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahipler. Ne var ki, bazı uygulamalar için dezavantajları da vardır; örneğin, ortopedik alanda mekanik dayanımları zayıflığı ayrıca; sıvıları yapısına alarak şişebilmesi ya da istenmeyen zehirli ürünler (monomerler, antioksidanlar gibi) salgılayabilmeleri gibi. Daha da önemlisi, sterilizasyon işlemleri

(otoklavlama, etilen oksit, 60 Co radyasyonu) polimer özelliklerini etkileyebilir. Metaller, sağlamlıkları, şekillendirilebilirlikleri nedeniyle biyomalzeme olarak bazı uygulamalarda tercih edilirler. Metallerin olumsuz yanlarıysa, biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı göstermeleridir. Seramikler, biyouyumlulukları son derece yüksek olan ve korozyona dayanıklı malzemeler. Fakat bu avantajlarının yanı sıra, kırılğan, işlenmesi zor, düşük mekanik dayanıma sahip, esnek olmayan ve yüksek yoğunluğa sahip malzemelerdir. Homojen özellik gösteren ve kullanım açısından dezavantajlara sahip olan tüm bu malzeme gruplarına alternatif olarak da kompozit malzemeler geliştirilmiştir. Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri; sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak iki grupta da toplamak mümkündür. Ortopedik ve diş implantları, genelde birinci grup kapsamına giren metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri polimerlerden üretilmektedirler. Ancak, böyle bir gruplandırma her zaman geçerli değildir (Gümüşderelioğlu, 2002).

BÖLÜM 3

BİYOMALZEME TÜRLERİ VE BİYOLOJİK UYUMLULUĞU

Tıbbi protez malzemeleri, insan vücudundaki hastalıklı veya hasarlı herhangi bir organ, doku veya fonksiyonel kısmın tamamen değiştirilmesi veya onarılması suretiyle gerekli fonksiyonları yerine getirmek için geliştirilmiştir. Sürekli değişen dinamik ve fizyolojik bir ortama maruz kalan protez malzemeler çok çeşitli olup, vücut içerisinde üstlendikleri göreve göre beklenen özellikleri başarı ile sağlayabilecek şekilde farklı malzemelerden imal edilmektedirler. Çizelge 3.1’de çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler görülmektedir (Gümüşderelioğlu, 2002).

Çizelge 3.1 Biyomedikal ürünlerde kullanılan doğal ve sentetik malzemeler (Gümüşderelioğlu, 2002).

Uygulama alanı	Malzeme türü
İskelet sistemi, eklemler, kırık kemik uçlarını tespitite kullanılan ince metal levhalar	Ti, Ti-Al-V alaşımları, Paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları
Kemik dolgu maddesi, kemikte oluşan şekil bozukluklarının tedavisinde	Polimetilmetakrilat (PMMA), Hidroksiapatit
Göz içi lensler, kontakt lensler, kornea Bandağı	PMMA, Silikon kauçuk, Hidrojeller, Silikon-akrilat, Kolajen,

Bu malzemelerin ihtiyaca göre insan vücudunda, bazen birkaç ay, bazen ise uzun yıllar kalması gerekmektedir. Bu malzemelerin öncelikle, yerini aldıkları organın mekanik yapısı ve fonksiyonunu karşılayabilir özellikte olması, ikinci olarak da vücuda ve yakın dokuya uyum sağlayabilecek özellikte olması gerekmektedir. Çok eski tarihlerden günümüzde en son kullanılanlarına kadar, protez malzemelerini vücuda karşı gösterdikleri etkiye göre dört guruba ayırabiliriz. Bunlar; 1. Tamamen toksit, öldürücü zehire sahip olanlar, 2. Zehirsiz olmasına rağmen etrafındaki yakın dokuya zamanla nüfuz ederek, uzun vadede vücuda yayılan malzemeler, 3. Zehirsiz ve biyolojik olarak etkisiz olmasına rağmen, vücut dokusu

tarafından çevresine kapsül oluşturularak, vücuda kabul edilebilen türdeki malzemeler (çoğu biyometal ve plastikler bu guruba girerler), 4. Zehirsiz ve biyolojik olarak da çevre dokusu ile etkileşime girebilen türdeki bu biyomalzemeler ise; hidroxyapatite seramikler, biyoaktif camlar, biyoaktif cam seramikler ve biyoaktif kompozitler olarak adlandırılır (Vaudaux et al., 1989).

3.1 BİYOSERAMİKLER

Seramikler katı, sert ve kimyasal kararlılıklarından dolayı aşınma direncinin hayati önem taşıdığı durumlarda sık sık kullanılırlar. Son zamanlarda yapılan deneysel çalışmaların ardından insan vücudundaki kullanımı artmıştır (Burg et al., 2002; Silver, 1994). Bu malzemelerin ilk kullanımı, oksitlenmeye karşı göstermiş oldukları yüksek direnç, sahip oldukları yüksek rijitlik ile düşük sürtünme katsayısına bağlı olarak göstermiş oldukları yüksek aşınma direnci ile sürtünen yüzeylerde kullanılmalarıdır. Seramikler, yüksek yüzey gerilimleri sayesinde iyi ıslatma kabiliyetine sahiptirler. Bu sayede dokularla uyum sağlamaları çok kolaydır. Ayrıca korozyon dirençleri çok yüksektir. Bu iki özellik seramiklere öne çıkan biyoyoumluluk özelliğini kazandırır.

Biyoseramiklerin protez malzemesi olarak kullanılabilmelerini sahip oldukları aşağıdaki özellikleri sağlar:

- a) Vücuttaki kimyasal kararlılık.
- b) Çeşitli şekil ve porozite oranlarında üretilebilme.
- c) Yüksek basma mukavemeti.
- d) Mükemmel aşınma özellikleri.
- e) Apatit fazında üretilen seramiklerin doğal kemiğin (kalsiyum hidroksiapatit) bileşimine ve yapısına benzerliği.

Ancak çekme durumunda sahip oldukları zayıf mekanik özellikler nedeniyle biyoseramikler bazı protez uygulamaları için tercih edilmezler. Biyomalzeme olarak seramik protezler genellikle Al_2O_3 , Si_3N_4 , Hidroksiapatit ve SiO_2 esaslı biyocamdır. Biyoseramikler de aranan diğer bir önemli özellik ise protezin vücut tarafından kabul edilmesidir. Bu nedenle biyoseramiklerde vücutta bulunan Ca, K, Mg, Na, P'nin yer alması tercih edilir.

Biyoseramikler, “biyoinert” ve “biyoaktif” olmak üzere iki grupta incelenebilir. Biyoaktif seramik, doku ve implant arasında kimyasal bağ oluşumuna izin veren seramiktir. Biyoinert seramiklerin en yaygın kullanılanı Al_2O_3 yani alüminadır. Bunun dışında ZrO_2 ve kalsiyum aliminat da biyoinert seramik malzemelerdir. Biyoaktif seramik malzeme olarak da cam ve cam seramikleri ile hidroksiapatit seramikleridir.

3.1.1 Seramiklerin Mikroyapısı ve Mekanik Özellikleri

Seramikler, metalik ve metalik olmayan atomların kendi aralarında iyonik, kovalent veya hem kovalent hem iyonik bağlarla bağlanmasıyla oluşur. Elementlerin bir araya gelebilmesi için pek çok şart vardır. Malzemelerin ortak özellikleri olarak:

- (a) Yüksek ergime noktası.
- (b) İyi aşınma direnci.
- (c) Deformasyon direnci, gevrek kırılma.
- (d) Düşük tokluk.
- (e) Elektriksel yalıtkanlık veya yarı iletkenlik, değişken manyetik ve dielektrik özellikler.

Seramikler, metallere ve polimerlere göre daha yüksek sertliğe, dayanıma ve elastikiyet modülüne sahiptir. Aynı zamanda polimerlere ve metallere göre daha düşük yoğunluğa, ısıl genleşme katsayısına, ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptirler. Bu özellikleriyle birçok uygulamada seramikler biyomalzeme olarak seçilmektedirler. Diğer malzemelerle karşılaştırıldığında en önemli dezavantajı düşük tokluklarıdır ki bu aynı zamanda çatlaklardan dolayı kırılma toleransını düşürür.

Alümina biyoinert malzeme olarak 1970’lerden beri en fazla kullanılan biyoseramiktir. Protez olarak kullanılan alümina yüksek saflık ($Al_2O_3 > \% 99,5$) ile yoğunluğa ($3,65 - 3,90 \text{ gr/cm}^3$) sahiptir. Çok kristalli alüminanın mekanik özellikleri tane boyutu ve dağılımı ile porozite miktarına bağlıdır. Örneğin yüksek saflıktaki alüminanın basma mukavemeti $\sigma = K \cdot d^{-n}$ ifadesi ile verilebilir. Burada K ve n sıcaklığa bağlı sabitler ve d ise tane boyutudur. Formülden de görüldüğü gibi tane boyutu arttıkça basma mukavemeti düşmektedir.

Alümina yüksek derecede oksit ve kimyasal inertliğe sahiptir. Metallerle karşılaştırıldığında çok yüksek aşınma mukavemetine sahiptir, düşük kırılma tokluğu ve çekme mukavemetinden dolayı sadece basma mukavemetinin gerekli olduğu durumlarda kullanılır. Alüminanın uygulamaları: kalça kemiğinde uyluk kemiği başı değişimlerinde (çok kristalliler), diş protezlerinde (tek kristalliler) kullanılmaktadır (Burg Et al., 2002). Polietilen yada metal yüzeyi ile yaptığı sürtünmede karşı malzemeyi aşındırıcı özelliğindedir. Plastik şekil alabilme kabiliyetleri yoktur. Çizelge 3.2.'de tıbbi uygulamalarda kullanılan Al_2O_3 seramiklerinin özellikleri görülmektedir (Heimke, 1986).

Çizelge 3.2 Tıbbi uygulamalarda kullanılan Al_2O_3 seramiklerinin özellikleri (Heimke, 1986).

Özellik	Birim	DIN 58 835-ISO 6474	Femur başı protezi
Al_2O_3	%	$\geq 99,5$	$\geq 99,5$
SiO_2 ve Alkali Metal oksitleri	%	$\leq 0,1$	$\leq 0,05$
Mikroyapı (ort. tane büyüklüğü)	μm	≤ 7	$\leq 2,5$
Yoğunluk	g/cm^3	$\geq 3,90$	$\geq 3,98$
Mikrosertlik	MPa	$\sim 23\ 000$	$\sim 23\ 000$
Basma gerilmesi	MPa	$\sim 4\ 000$	$\sim 4\ 000$
Eğilme gerilmesi	MPa	≥ 400	≥ 450
Darbe dayanımı	MPa	$\sim 380\ 000$	$\sim 380\ 000$
Young modülü	cm MPa	≥ 40	≥ 40
Aşınma direnci	$mm^3/saat$	0,01	0,001
Korozyon direnci	$mg/m^2-gün$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$

Zirkonya vücut ortamında inerttir ve zirkonya seramikler alümina seramiklerden daha yüksek kırılma tokluğuna, eğme mukavemetine ve daha düşük elastik modüle sahiptir. Zirkonya tam kalça protez yüzeylerine uygundur. Bununla birlikte zirkonya ile ilgili 3 temel sorun vardır. Bunlar; fizyolojik sıvılarda zamanla mukavemet azalması, aşınma özellikleri ve potansiyel radyoaktivitesidir.

Hidroksiapatit (HA) kemiğin mineral fazındaki seramik halidir. Kalsiyum fosfat partiküllerinin reaksiyonu sonucu ($CaHPO_4$ veya $Ca_4(PO_4)_2O$) elde edilen bir yapı türüdür.

Günümüzde bu malzeme üzerine çok yoğun araştırmalar devam etmektedir. Hidroksiapatit ve biyocam gibi bioaktif seramiklerin tıp ve diş hekimliğinde kemik hatalarının tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler kemiğin gözenekli yapısına benzetilebilir ve biyouyumluluklarının yanı sıra yüke de dayanıklı olabilirlerse, uygun bir malzeme olarak kabul edilebilirler. Yapılan bir çalışmada Hidroksiapatit ile kaplanmış implantlarda kısım kısım hücrelerin implant yüzeyinde mineral hidroksiapatit tortuları bıraktığı saptanmıştır (Yürüker E., 2003).

3.1.2 Biyoseramiklerin Korozyon Davranışı ve Biyolojik Uyumluluğu

Günümüzde çok sayıda seramik türleri bilinmektedir, fakat bunların sadece birkaç tanesi biyouyumludur. Bunlar (Al_2O_3) gibi oksit veya cam seramikler gibi kalsiyum fosfat tuzları içeren teknolojik seramiklerdir. Bunlardan (Al_2O_3) seramikler ilk cerrahi amaçlı kullanılan seramik malzemeler olmuştur. Yine aynı malzeme günümüzde femur başı protezindeki sap başını oluştırmada kullanılmaktadır ve biyolojik uyumluluk testleri de olumlu sonuç vermiştir (Santavirta et al., 1991). Bioseramikler, metallere daha düşük mukavemete sahip olmalarına rağmen metaller ve plastikler gibi biyolojik ortamlarda korozyon ya da bozunmaya metallere oranla daha dayanıklıdırlar. Seramiklerin moleküler yapıları canlı dokulardan çok farklı olmasına rağmen canlı doku içinde kararlı özellik gösterirler. Ayrıca ZrO_2 ve Al_2O_3 implantlarla in vivo ve in vitro ortamlarda yapılan çalışmalar göstermiştir ki bu implantlar dokuya ters cevap vermemekle birlikte dokuyla temas içinde buldukları ortamlarda yüksek derecede kabul görmektedirler. Biyoseramikoksitler kemik dokuya kimyasal bağ ile bağlanmazlar ve bundan dolayı inert biyomalzemeler olarak tanımlanırlar (Black, 1998).

Protezlerin HA ile kaplanması, implant malzemenin mekanik bağlanma ve biyouyumluluğunu arttırdığını kanıtlamış diğer bir yöntemdir (Simske SJ, Sachdeva R. 1995). Kaplama ile kemik arasındaki boşluğun 1 mm'den küçük olması durumunda mekanik bağlanma ve kemiğin implant içine büyüme oranının belirgin olarak arttığı gösterilmiştir (Dalton et al., 1995).

3.2 BİYOPOLİMERLER

Polimerlerin protez malzemesi olarak tercih edilmesinde pek çok avantajlı yanı etken olmuştur. Mekanik ve fiziksel yapısı geniş bir aralıkta değişen polimer malzemelere, istenilen şekil kolaylıkla verilebilir ve maliyeti çok düşüktür. Bu özelliklerinin yanı sıra, inert olan çeşitlerinin de (PMMA) bulunması sebebi ile malzeme, ilk olarak vücutta drenaj amacı ile kullanılmıştır. Polimerler fiziksel yapısı bakımından, vücuttaki yumuşak dokulara benzer özellik gösterdiğinden, cilt, kas, kıkırdak, damar ve lens gibi özel dokuya sahip bölgelerde, protez malzemesi olarak kullanılabilirdiği gibi, diş hekimliği ve ilaç endüstrisinde de yoğun olarak kullanılmaktadır. Çizelge 3.3’de protez malzemesi olarak kullanılan polimerlere örnek verilmiştir (Leininger and Bigg, 1986).

Çizelge 3.3 Protez malzemesi olarak kullanılan polimerler (Leininger and Bigg, 1986).

Polimerler	Yenilenen ünitenin kompozisyonu	Polimer tipi	Uygulamalar
Polietilen (PE)	$\begin{array}{c} \text{H H} \\ \\ (-\text{C}-\text{C}-) \\ \\ \text{H H} \end{array}$	Lineer değişken kristal	Plastik cerrahide Kateterde Femur mafsasında
Polimetil-Metakrilat (PMMA)	$\begin{array}{c} \text{H CH}_3 \\ \\ (-\text{C}-\text{C}-) \\ \\ \text{H CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Lineer Amorf	Ortopedide Göz lenslerinde
Poliüratan (PU)	$\begin{array}{c} \text{H-O} \\ \\ (-\text{R}_1-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{R}_2-\text{O}-) \end{array}$	Lineer veya X-bağlantılı mikroyapıda	Kalbe yardımcı cihazlarda
Polivinil-Klorid	$\begin{array}{c} \text{H H} \\ \\ (-\text{C}-\text{C}-) \\ \\ \text{H Cl} \end{array}$	Lineer Plastik Amorf	Katheterde Damar bağlantılarında
Silikon	$\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ \\ (-\text{Si}-\text{O}-) \end{array}$	Lineer veya X-bağlantılı amorf	Rekonstrüksiyon ve plastik cerrahide

Polimerden yapılmış olan protezlerin metal ve seramiklere göre avantaj ve dezavantajları şunlardır (Park, 1979; Hasırcı, 1994).

Avantajları;

- Kullanıma uygun olarak değişik formlarda hazırlanabilirler,
- Metallerle karşılaştırıldığında, vücut içerisinde paslanmazlar (ancak bu parçalanmaz anlamında değildir).
- Doğal dokulara çok benzerlik gösterdiklerinden dolayı, heparin gibi maddelerle bağlanabilmeleri mümkündür.
- Adhesiv özellikte polimerlerin kullanımı organlara dikiş atılmadan uygulanabilmelerini sağlar.
- Yoğunlukları doğal dokuların yoğunluklarına çok yakındır.

Dezavantajları;

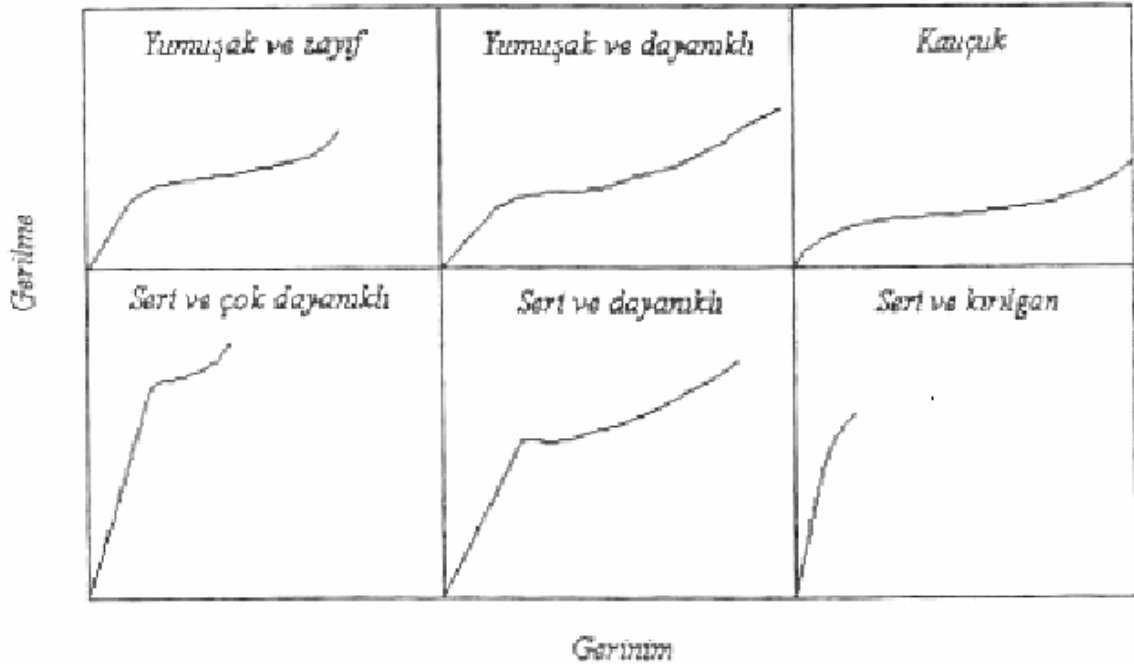
- Elastiklik ve viskoelastik özellikleri polimerlerin yaygın kullanımını zorlaştırır.
- Polimerizasyonun doğası nedeni ile polimerlerin vücutta parçalanabilmeleri söz konusudur.
- Antioksidan, renk giderici, plastizer gibi katkı maddelerini içermeyen saf, medikal amaçlı polimer bulabilmek zordur.

3.2.1 Biyopolimerlerin Mikro Yapısı ve Mekanik Özellikleri

Polimer, küçük, tekrarlanabilir birimlerin oluşturduğu uzun zincirli moleküllere denir. Tekrarlanan birimler, “mer” olarak adlandırılır. Senteze başlarken kullanılan küçük molekül ağırlıklı birimlereyse “monomer” adı verilir. Polimerizasyon sırasında, monomerler doygun hale gelerek (zincir polimerizasyonu) veya küçük moleküllerin yapıdan ayrılmasıyla (H_2O veya HCl) değişir ve “mer” halinde zincire katılırlar. Polimerlerin özellikleri, yapı taşları olan monomerlerden büyük farklılık gösterir. Nişasta, selüloz, doğal kauçuk ve DNA (genetik materyal), doğal polimerler grubuna girerler. Günümüzde çok sayıda sentetik polimer de bulunur. Genellikle monomerler, karbon ve hidrojen atomlarından oluşurlar ve bu durumda polimer yapısı uzun hidrokarbon zincirine sahiptir. Bu tür monomerlerin en basiti “etilen” dir ($H_2C=CH_2$) ve oluşturduğu polimer de “polietilen” olarak adlandırılır. Çok sayıda etilen molekülü yapılarındaki çift bağın açılması sonucu, kovalent bağlarla bağlanarak polietilen zincirini oluştururlar. Genellikle “polimer” denildiğinde akla gelen, bu hidrokarbon zincirine sahip “organik polimerler” dir. Ancak, hidrojen ve karbon atomlarından başka atomlardan meydana gelen polimerler de vardır. Örneğin, Si, N, ya da P atomlarından oluşan polimer zincirleri de olur ve bu tür

polimerler “inorganik polimerler” olarak adlandırılır. Polimer zincirleri, doğrusal yapıda, yani düz bir çizgi halinde olabileceği gibi, “dallanmış” yapıda da olabilirler. Bu yapılar, polimer ana zincirine diğer zincirlerin yan dal olarak bağlanmasıyla oluşurlar. Bu yan dallar başka bir ana zincirle bağlandığıdaysa, “çapraz-bağlı” polimerler oluşur. Dallanma, polimerlerin uygun çözücülerdeki çözünürlüğünü zorlaştırır, çapraz-bağlı yapılar çözülmeyip, sadece yapılarına çözücü olarak şişerler (Gümüşderelioğlu, 2002).

Polimer malzemelerdeki değişik bağ ve yapı türü, bunların fiziksel davranışlarının metalik malzemelere göre tamamen farklı ve çeşitlilik göstermesine sebep olmaktadır. Demir dışı metallerin mekanik özelliklerine yakın özellikte olan, yüksek dayanıma sahip türleri de mevcuttur. Şekil 3.1’de çeşitli polimerlerin gerilme gerinim grafikleri görülmektedir. Protez malzemesi olarak kullanılacak polimerlerin seçiminde, dokuya uyumluluk, uzun süre kararlılık, şekil verilebilirlik, fiyat, mekanik ve fiziksel yapı, göz önüne alınarak karar verilmektedir (Leininger et al., 1986).



Şekil 3.1 Çeşitli polimerlerin gerilme-gerinim grafikleri (Leininger et al., 1986).

Tıbbi uygulamalarda, protez malzemesi olarak kullanılan polimer çeşitlerinin sahip oldukları fiziksel özellikler, Çizelge 3.4’de ve bu protez malzemelerinin insan vücudunda kullanılacağı yerlerdeki, tabii dokuların sahip olduğu bazı özellik ise Çizelge 3.5’de görülmektedir.

Çizelge 3.4 Tıbbi uygulamalardaki polimerlerin bazı fiziksel özellikleri (Leininger et al., 1986).

Polimerler	Çekme gerilmesi (MPa)	Elastise Modülü (GPa)	Izod darbe dayanımı (J/m)	Kopma Uzaması (%)	Sertlik (Rockwell)	Yoğunluk (g/cc)	Su emme (%)
LDPE	4-6	0,1-0,26	kırılmadı	90-800	D41-D46	0,91-0,925	0,01
MDPE	8-24	0,17-0,38	26,7-850	50-600	D50-D60	0,926-0,94	0,01
HDPE	21-38	0,4-1,24	26,7-1070	20-1000	D60-D70	0,941-0,97	0,01
UHMWPE	21	1,0	--	450	D65	0,94	0,01
PMMA	55-85	2,4-3,3	16-75	2-7	M60-M100	1,2	0,1-0,4
PU	1-69	0,007-6,9	1300	10-1000	A10-D90	1,05-1,5	---
Plastik PVC	10-24	---	---	200-400	A50-A100	1,16-1,35	0,04-0,4
Silikon	2,4-7	----	---	100-700	A15-A65	1-1,15	---
PTFE	14-34	0,4	160	200-400	D50-D65	2,2	---

Bu çizelgelerden görüleceği gibi çok çeşitleri bulunan polimerlerin metalik malzemelerle mukayese edildiğinde, çekme dayanımı ve elastisite modülünün düşük olmasına karşılık, kopma uzamasının çok büyük değerlere ulaştığı anlaşılmaktadır. (Leininger et al., 1986).

Çizelge 3.5 Tabii insan dokusuna ait bazı fiziksel özellikler (Leininger et al., 1986).

Doku Tipi	Çekme Gerilmesi (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastise Modülü (MPa)
Arter	1-1,6	0,8-1,1	0,03-3,0
Kalp kapağı	2-4,5	10-18	41-64
Elastik kıkırdak	3	30	15
Deri	6,2-14	110-140	23-44
Kas zarı	12-14	14-17	300
Kas şeridi	59-69	8-9	966
Femur kemiği	120	1,4	1725

Polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polilaktik asit (PLA) ve poliglikolik asit (PGA) gibi tıbbi uygulamalarda kullanılan

polimerler, çok değişik bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, nanopartikül) hazırlanabilmeleri nedeniyle biyomalzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler (Lee et al., 2000).

3.2.2 Biyopolimerlerin Korozyon Davranışı ve Biyoyumlulukları

Polimerlerin organizmaya uygulanışı doku-polimer etkileşmesini de beraberinde getirmektedir. Bu konuda bir çok araştırma yapılmıştır (Wood and Ashar, 1980). Çalışmaların odak noktası ise istenmeyen doku etkileşimlerinin nasıl elimine indirilebileceği olmuştur. Bu nedenle, kimyasal ve fiziksel yöntem inert, ayrıca da biyoyumlu polimerlerin tasarlanması önemlidir. Aslında istenen ve ideal olan, polimerin bu özelliğinin önceden yapılan in vitro testlerle saptanabilmesidir. Kullanılan tüm polimerlerin sürekli parçalanma özellikleri bilgi eksiki kararlı bir polimerin az olması, gerçek bir dokunun yerini alacak polimerik bir sistemin tasarlanmasındaki ana kısıtlamadır. Kıkırdak, kemik, periodontal doku gibi birçok doku tipinin temel madde ekstraktlarının kollejen gibi doğal maddeler kullanılarak yeniden yapılabileceği in vivo olarak gösterilmiştir. Ancak doğal maddelerin mekanik özelliklerinin yetersiz olması üretimlerini zorlaştırmaktadır. Vücut dokuları ile temas eden biyomalzemeler ve sistemlerin (kateterler, kontak lensler, ekstrakorporeale sistemler ve diyaliz membranları) klinik uygulamaları modern tıpta önemlidir. Bu nedenle gerçek bir dokunun yerini alacak polimerik bir sistemin tasarlanmasında özellikle polimer kararlılığının sağlanması ve parçalanma sorunlarının ortadan kaldırılması gerekmektedir,

Fiziksel ve kimyasal etkenler polimerin bozulma işlemini hızlandırarak ana yapı ve yan guruplar üzerinde etki gösterirler. Eğer protez, kollajen gibi doğal polimerik materyelden yapılmışsa, polimerlerin bozulmasında iyonik etkileşim, oksijende çözünme ve enzimatik parçalanma önemli rol oynayabilir. Çok hidrofobik yapıdaki polimerler (poliamid, polivinilalkol) vücut sıvısı ile etkileşerek hızlı bozulmaya uğrarlar. Hidrofobik polimerler (poitetrafloroetilen-Teflon, polipropilen) in vivo bozulmaya daha az eğilimlidirler. Yapılan gözlemlerde bozunma ürünlerinin doku reaksiyonlarına sebep olduğu belirtilmiştir. İmplant sistemin özelliklerinde (esneklik kaybı, kırılma) uygulama öncesinde değişme olup olmadiki in vitro şartlarda incelenmelidir (Balack, 1984).

Genel olarak polyster ve poliamidlerin dokularla uyumları iyidir. Birçok zehirlilik çalışmalarında, polimerlerin zehirli hücrelere yol açmadığı görülmüştür.

Nylon, kan ile orta dereceli uyumluluk göstermektedir. Nylon, kısa zaman süreçlerinde biyolojik uyum sağlar ve zaman uzadıkça nylonun biyolojik uyumluluğu azalmaktadır.

Polyesterden dakronun doku uyumluluğu çok iyidir. Yani dakron, canlı vücuduna hemen adapte olabilmektedir. Genellikle polyesterlerin yara iyileştirmesini ve doku yenilenebilmesini artırdığı ifade edilmektedir.

3.3 BİYOMETALLER

Biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan; Ti ve Ti alaşımları, paslanmaz çelikler, Au ve Co gibi metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür. Bir yandan ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak kullanılırken, diğer yandan yüz-çene cerrahisinde, diş implantında ya da kalp-damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, kateter, vana ve kalp kapakçığı olarak da kullanılmaktadırlar (Park et al., 2000). Teşhis ve tedavi amaçlı kullanılan biyomedikal cihazların üretiminde de metalik biyomalzemeler tercih edilmektedir. Biyomedikal ürünlerde kullanılan bazı metalik biyomalzemelere ait yoğunluk değerleri, Çizelge 3.6'de verilmiştir.

Çizelge 3.6 Biyometallere ait yoğunluk değerleri ve tıbbi uygulamaları (Park, et al., 2000).

Malzeme	Yoğunluk (gr/cm ³)	Uygulamaları
Ti ve alaşımları	4.5	Mafsal parçaları, vidalar
Paslanmaz çelik	7.9	Kırık plakaları
CoCrMo	8.3	Dişçilik uygulamalar, Kalp kapakçığı
CoNiCrMo	9.2	Kalp apakçığı
NiTi	6.7	Vidalar

Günümüzde, başlıca üç metal gurubu ve bunların değişik türevleri ortopedi ameliyatlarında fabrikasyon protez malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunlar paslanmaz çelikler, Co-Cr esaslı alaşımlar ve Ti esaslı alaşımlardır. En yaygın olarak kullanılan saf yada alaşım halindeki protezler ise CoCrMo, CoCrWNi, TiAlV, CoNiCrMoTi alaşımları, ile saf Ti ve paslanmaz çelik çeşitleridir. Metal protezlerde kullanılan elementler Çizelge 3.7’de verilmiştir (Langer, 1990).

Çizelge 3.7 Metal protezlerde kullanılan elementler (Langer, 1990).

Sembol	Atom Numarası	Atom Ağırlığı	Kullanımı
Al	13	26,98	alaşım elementi
Co	27	58,93	temel element
Cr	24	52,00	alaşım elementi
Ir	77	192,2	alaşım elementi
Fe	26	55,85	temel element
Mn	25	55,94	alaşım elementi
Mo	42	95,94	alaşım elementi
Ni	28	58,71	alaşım elementi
Nb	41	92,91	alaşım elementi
Pb	46	106,4	alaşım elementi
Pt	78	195,1	temel element
Ta	73	181,0	alaşım elementi
Ti	22	47,9	temel element
W	74	183,9	alaşım elementi
V	23	50,9	alaşım elementi
Zr	40	91,22	alaşım elementi

3.3.1 Titanyum ve Alaşımları

Günümüzde çok büyük değeri olan Ti ve alaşımları; ilk kullanım alanını, yüksek ısıya dayanımı nedeniyle bulmuştur. Mekanik yapısının oldukça iyi olması, hafifliği müstesna bir korozyon direnci gibi sebepler daha sonraki kullanımlarının yaygınlaşmasını sağlamıştır. Ti’nin tek dezavantajı fiyat yüksekliğidir. Bu nedenle diğer metallerin kullanılamayacağı yerler için tercih edilmektedir. Ti ve alaşımları; yüksek dayanımına

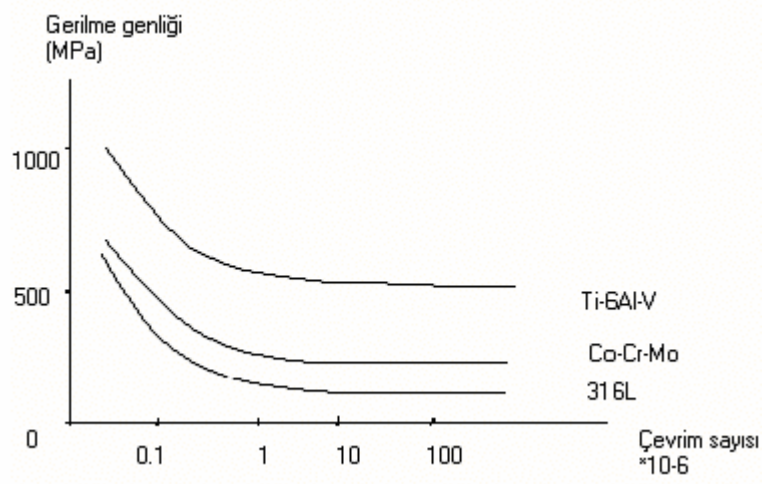
rağmen düşük ağırlık ve yüksek sıcaklığa karşı direnç özellikleri nedeni ile uçak ve uzay endüstrisinde tercih edilirken, ikinci kullanım alanı olarak da kimya endüstrisinde; yüksek korozyon direnci nedeniyle tercih edilmektedir. Sürdürülen araştırmalar sonucunda Ti, cerrahi protez malzemesi olarak müstesna özellikleri nedeni ile bir kullanım alanı daha bulmuştur. Şekil 3.2’de Ti alaşımlarından yapılmış kalça protezi takımı görülmektedir.



Şekil 3.2’de Ti-alaşımlarından yapılmış kalça protezi takımları.

Ticari saf Ti, diğer alternatifleri ile aynı düzeyde mekanik yapı göstermediğinden, alaşım olarak kullanılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Fakat soğuk işlenmiş paslanmaz çelik; 320 HV sertliğe, 975 MN/m^2 çekme dayanımına ve 750 MN/m^2 akma dayanımına sahipken, ticari saf Ti ise sırasıyla 280 HV, 645 MPa, 510MPa özellikleri ile daha zayıf olduğu görülmektedir (Gilbert, 1985).

Ti mukavemet- yoğunluk oranının düşük olması, malzemenin hem uygun mekanik özelliklere sahip olmasını sağlar hem de hafifliğini ön plana çıkarır. Bu mekanik özelliklerinden en önemlisi aşınma direncinin yüksek olmasıdır. Ayrıca Şekil 3.3’de görüldüğü gibi Ti alaşımlarının yorulma oranları diğer metallerin yorulma oranından çok daha güçlüdür.



Şekil 3.3 Bazı biyomalzemelerin Wöhler diyagramları.

Ti başka bir avantajı ise manyetik olmaması ve hastanın bu konuda sıkıntı çekmemesini sağlamasıdır. Ti'nin tek dezavantajı pahalı olmasıdır.

Ti ve alaşımları allotropik dönüşüm gösterebilirler. Bu nedenle mikroyapılarına göre alfa, alfa-beta ve beta alaşımları olarak gruplandırılır. İmplant malzemesi olarak geleneksel saf Ti ve Ti-6Al-4V alaşımı kullanılmıştır. Ancak beta alaşımları daha yüksek korozyon dirençleri, yüksek şekillendirilebilirlik özellikleri, yüksek mukavemetleri ile yeni nesil implant malzemeleri olmaya adaydırlar (Anon).

3.3.1.1 Titanyum ve Alaşımlarının Mikroyapısı ve Mekanik Özellikleri

25 °C'daki yoğunluğu 4,5 gr/cm³ olan Ti çok hafiftir ve hemen hemen onunla aynı yoğunluğa sahip V katkısı da alaşımın ağırlığına artırıcı bir etki yapmaz. Al, Ti ve V'nin her ikisinden de hafif oluşu, alaşım yoğunluğunu saf Ti'un yoğunluğundan daha da düşürür. Ti'un ergime noktası 1665 °C civarında olmasına rağmen bu değer, Ti içindeki katkı maddelerinin oranına göre değişiklik göstermektedir.

Ti'un kristal yapısı bakımından iki ayrı halde bulunur. Oda sıcaklığı civarındaki düşük sıcaklıklardaki α -Ti HSP kristal yapıya sahiptir Yüksek soğutma oranına sahip ve tam doymuş V'li Ti-6Al-4V alaşımı da Martenzitik HSP yapıya sahiptir. 882,5 °C'ın üstündeki sıcaklıklarda ise Ti, HMK yapıdadır.

Saf ticari Ti'lar, aslında çok hafif Ti-O₂ alaşımlarıdır. Oda sıcaklığındaki α -Ti içinde bulunan O₂; alaşımın tüm ağırlığının % 14'ü kadar olabilmektedir. En az üç ayrı fazdaki Ti oksit; TiO, Ti₂O₃, TiO₂ formlarından biri halinde bulunabilir. Çizelge 3.8'de görüldüğü gibi *British Standard*'ın cerrahi protezlerle ilgili şartnamesinde kullanılan Ti ise en fazla % 0.5 O₂ içermektedir.

Çizelge 3.8 Ticari saf Ti'nin kompozisyonları (% Ağırlık) (British S.).

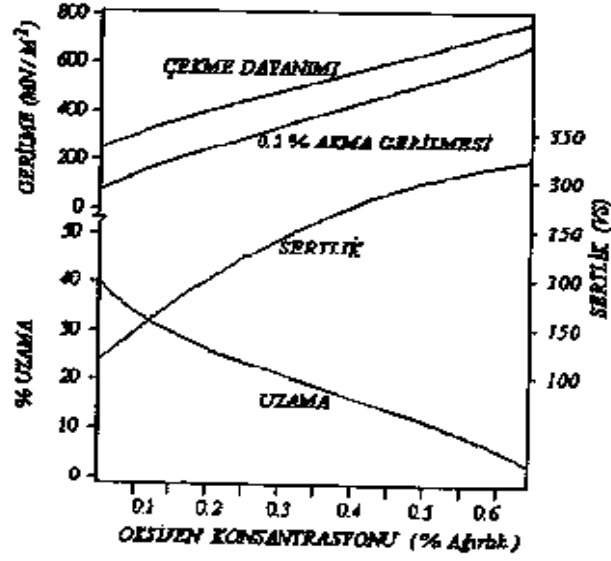
Element	IMI 115	IMI 125	IMI 130	IMI 160	IMI 260
O	0,07	0,13	0,20	0,30	0,07
N	0,0075	0,008	0,009		0,0075
C	0,02	0,02	0,02		0,02
Fe	0,025	0,03	0,03		0,025
H	0,002 (levha veya mil olarak), 0,04 (tel olarak)				
Al	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Co	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Cr	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Cu	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Mg	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Ni	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Ta	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
V	0,050	0,05	0,050	0,05	0,05

Ti ve alaşımlarının kullanışlı yapısal malzemeler olduğu yaygınlıkla kabul edilmiştir (Rosenberg H.W., 1984). Metalin mekanik özelliklerini geliştirmek için; örneğin, Al, V ve Fe gibi metallerle alaşımı yapılır. Uluslararası ASTM, dört çeşit ticari saf Ti ve Ti-6Al-4V, "Ti-6Al-4V ekstra az boşluklu" ve Ti-Al-Nb olmak üzere, üç Ti alaşımını standart olarak tanımlamaktadır. Özellikle Ti-6Al-4V cerrahi protez olarak kullanılır.

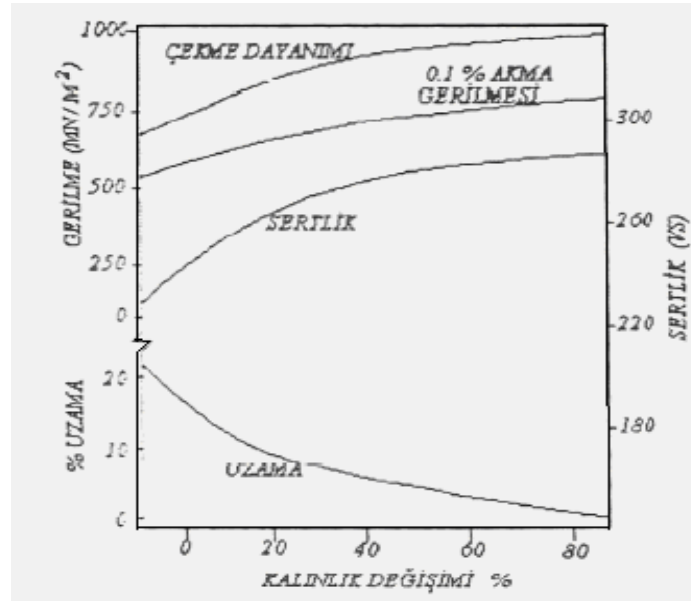
Ti'un elastik modülü (107 GN/m²), paslanmaz çelik (200 GN/m²), ve Co-Cr (200-230 GN/m²), alaşımlarının elastise modülünün yaklaşık yarısıdır. Ti'de bu değer düşük olması oldukça önemlidir. Zira Ti diğer metallere göre oldukça sünekliliğe sahiptir ve ortopedide de bu esnekliğe büyük ihtiyaç vardır. Kemik'in elastise modülü metallere göre

oldukça düşüktür (10 GN/m^2). Bu arada esnekliğin elastise modülü ile ilgili olduğu kadar protezin geometrisi ile ilgili olduğu da unutulmamalıdır.

Ticari saf Ti'un mekanik yapısı, diğer alaşım elementleri ve özellikle oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişkendir. Oksijen seviyesinin artışı, akma gerilmesini ve maksimum çekme dayanımı artırırken, sünekliliği azaltır. Şekil 3.4 a) O_2 'nin saf Ti etkisi, b) Soğuk işleminin saf Ti'nin mekanik yapısına etkisi ve c) Tane boyutlarının saf Ti'un mekanik yapısına etkisi görülmektedir (Williams, 1982).

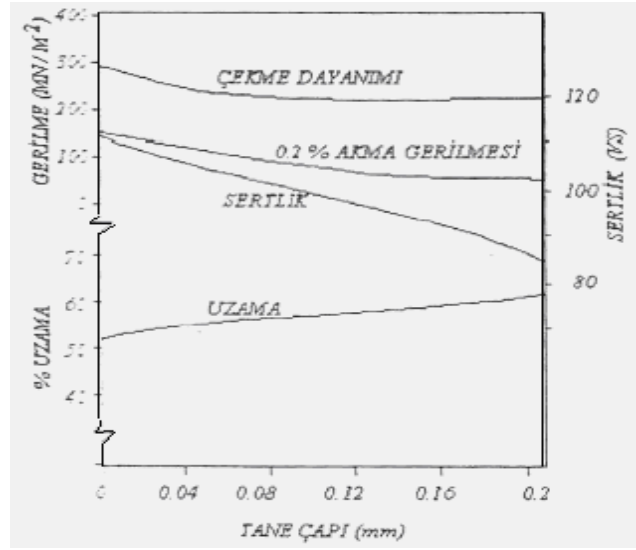


a) O_2 'nin



b) Soğuk işleminin

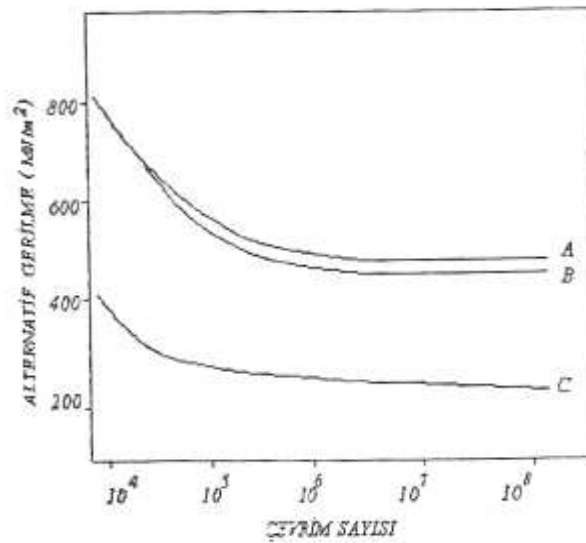
Şekil 3.4 Devam ediyor.



c) Tane boyutunun

Şekil 3.4 O₂'nin, soğuk işlemenin ve tane boyutlarının Ti'nin mekanik özelliklerine etkisi (Williams 1982).

Bu diyagramlardan da görüleceği gibi çoğu hegzagonal yapıya sahip metallerin tersine, Ti yüksek seviyede süneklilik değerine sahiptir. Saf Ti'nin yorulma sınırları da oldukça iyi tanımlanmıştır. Gerilimdeki düşüklüğün tersine, Şekil 3.5'de görüldüğü gibi S-N yorulma diyagramında 10⁷~10⁸ civarında oldukça iyi bir değerdedir. Yorulma limitinin 10⁷ alınması durumunda dönme eğilmeli (normal test durumu) testte numunedeki gerilim normal çekme gerilmesinin % 50~65 dir (Williams, 1982).



Şekil 3.5 Ti ve alaşımları için S-N yorulma eğrisi a) Anodize Ti-6Al-4V, b) İşlemsiz Ti-6Al-4V alaşımı, c) İşlemsiz ticari saf Ti (Williams, 1982)

Ti'un tribolojik (sürtünme, aşınma, yağlama gibi) yapısı, benzer alanlarda kullanılan diğer metallere göre oldukça farklılık gösterir ve bu nedenle yoğun araştırmalara neden olmuştur. Ti'dan imal edilmiş iki kayma yüzeyinin sürtünmesi ve herhangi bir yağlayıcının sonuca etkisi incelenmiştir. Saf Ti çok reaktif bir metaldir ve bu malzeme bir oksit tabakası ile pasifleştirilip incelendiğinde daha iyi bir davranışla karşılaşılır (Robinowicz, 1954).

Ti-6Al-4V ve Co-Cr alaşımlarının, kemik yüzey ile yapılan aşınma testlerinde Çizelge 3.9'da görüldüğü gibi Ti-alaşımlarının daha fazla aşınmaya uğradığı ve daha fazla kemik kaybına yol açtığı da görülmüştür (Bischoff et al., 1994).

Çizelge 3.9 İki ayrı yük altında parlatılmış Co-Cr ve Ti-6Al-4V alaşımlarının kemik yüzeyi ile yaptığı 25 saatlik aşınma testlerinin sonuçları (Bischoff et al., 1994).

Malzeme Malzemenin durumu	Parlatılmış Co-Cr		Parlatılmış Ti-6Al-4V		Yaklaşık oran
	446 N	223 N	446 N	223 N	
Yük	446 N	223 N	446 N	223 N	
Yüzey pürüzlülüğü (R _a)	0,28-0,38	-	0,7-1,24	-	3-1
Kemik kaybı (mm)	0,9	0,5	2,4	1,8	3-1
Metal Kaybı (mm ³)	0,11	1,04	23,06	24,53	200-1

Aşınmalı yorulma, özellikle Ti ve alaşımlarında oldukça önemlidir. Zira büyük miktardaki yüzey çatlaklarının, aşınma bölgelerinde meydana geldiği görülür ve aşınma artıklarının mikro çatlaklara yaptığı baskı kuvveti, yorulmayı artırıcı bir etki yapar. İki fazlı alaşımların mikro yapısındaki değişiklikler nedeni ile mikroskobik toklukta olağanüstü değişim görülür. Tahminen; çoğu mikro çatlaklar gerilim boyunca, kırık üretimini artırıcı yönde etki yapmaktadır.

3.3.1.2 Titanyum ve Alaşımlarının Korozyon Davranışı ve Biyouyumlulukları

Ti korozyona karşı en dirençli malzemelerdendir. Genellikle sulu çözeltilerde ve yüksek sıcaklık gerektiren ortamlarda kullanılabilir. Ti, başlıca güçlü asitler (sülfirik, hidroklorik, fosforik ve formik v.b.) dışında özellikle nötr sıvalarda hemen hemen hiç bozulmayabilir ve çoğu metali bozan klor iyonlarına karşı da korozyon direnci çok iyidir.

Ayrıca Ti'nin serum sıvısındaki deneylerde, korozyon direnci sayesinde, cerrahi protez malzemesi olarak kullanımı tercih konusu olmuştur. Alaşım elementlerinin katkısına rağmen, korozyon direncinin düşmemesi de Ti'un bir diğer olumlu yanıdır.

Ti'nin oksijene olan aşırı ilgisi nedeniyle yüzeyde oluşan yoğun oksit tabakası korozyona çok dirençli bir tabakanın oluşmasına neden olur. Oksijenin de bolca bulunduğu sulu asit ortamında, Ti indirgendikçe potansiyel sürekli iner ve çıkar. Böylece değişen potansiyel ile oksit filmi kararsız bir hal almış olur. Bu film ancak olağan üstü halle kırılabilir ve böylece nadiren de olsa korozyon ihtimali vardır (Akdoğan, 1998). Benzer durum Co-Cr alaşımları ve 316 paslanmaz çelik için ise çoğu vücut ortamlarında geçerlidir. Ti'nin yüzeyinde oluşan ve pasiflik olarak bilinen, kararlı oksit tabakasının varlığı devam ettiği sürece korozyon aktif hale geçemez. Vücut sıvısına eşdeğer sıvılarda yapılan deneylerde, oldukça karalılık gösteren Ti'un, bu karakteri sayesinde cerrahi kullanım için mükemmel bir pasif malzeme olduğu görülür. Alaşım halindeki Ti'de kararlı oksit tabakasının saf Ti'den daha da iyi olduğu görülmektedir. Bu metal ve alaşımlar, korozyona karşı dirençli pasif metaller olarak adlandırılırlar.

Bazı hastalar dokularına temas eden metale karşı alerjik olabilirler. Benzer şekilde implant malzemelerinin çeşitli derecelerde alerjik reaksiyonlara sebep olduğu bilinmektedir. Yapılan araştırmalar paslanmaz çelikler ve Co-Cr alaşımları ile ilgili bazı alerjik vakaların olduğunu göstermiştir. Bu durum; Co, Ni ve Cr iyonlarının teni duyarlı hale getiren bileşikler oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Ti bu şekilde bir duyarlılığa sebep olmadığı gibi Ti-6Al-4V alaşımındaki alaşım elementleri de duyarlılığa sebep olmaz. Ti ve alaşımları bilinen duyarlaştırıcı elementlerden hiçbirini içermeyen yegâne metalik malzemelerdir. Dolayısı ile metale karşı duyarlı olduğundan şüphelenilen hastalarda Ti protezler tercih edilir.

Ti hareketli protezler için oldukça yeni bir malzemedir ve metal iskeletlerde kullanımı her geçen gün artmaktadır.

Çeşitli protetik onarımların yapımında kullanılan Ti üst tam protezlerin damak bölgelerinde akrili güçlendirmek amacıyla ince metal plak şeklinde de kullanılmaktadır. Çok ince olarak uygulanabilmesi, ayrıca sıcak ve soğuk hissini akrilik plaktan daha iyi sağlaması hastalara avantaj sağlamaktadır. Yoğun yüklemeler altında olan bu damak

bölgesinde akrilik plağın yetersiz mekanik dayanıklılığı nedeniyle kırılmayı engellemek için kalınlığının artırılması, hastayı rahatsız etmektedir oysa çok daha ince olarak uygulandığında bile yeterli dayanıklılığı sağlayabilen Ti plaklar hastalar tarafından benimsenmektedir. Daha önceki yıllarda kullanılan Co-Cr esaslı alaşımlarda iyi mekanik özelliklere sahiptir, ancak Ti plakların Co-Cr plaklardan çok daha hafif ve çok daha ince uygulandığında bile yeterli dayanıklılık göstermesi Ti'a üstünlük sağlar. Özellikle bazı metallere alerji gösteren kişilerde Ti uygun bir alternatiftir. Ti mükemmel korozyon direncine sahiptir, araştırmacılar bunun metal yüzeyinde çok hızlı olarak gelişen kararlı pasif filmin oluşmasına bağlı olduğunu öne sürmektedir. Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada in vivo ortamda Ti'nin korozyon direncini araştırmak amacı ile üst tam protezlere Ti plaklar uygulanmıştır. Bu amaçla alt ve üst çenesi dişsiz on hastanın, üst çenesinden alınan ölçülerin damak kısımlarına döküm yoluyla Ti plaklar hazırlanmış ve hastaların protezleri bilinen yöntemlerle bitirilerek takılmıştır (Canay et al., 1996). Karşılaştırma yapmak amacıyla beş hastaya da Co-Cr alaşımlarından aynı plaklar uygulanmıştır. Belirli aralıklarla kontrole çağrılan hastalar altı ay protezleri kullanmışlar, bu sürenin sonunda klinik olarak ağız dokuları ve protez yüzeyleri incelenmiştir (Canay et al., 1996). Daha sonra protezlerden çıkarılan plaklar elektrokimyasal yöntemlerle yapay tükürük içerisinde korozyon açısından değerlendirilmiştir. Ağızda kullanılan Ti'den elde edilen sonuçlar, Co-Cr ve hasta tarafından kullanılmayan dökümden çıkmış Ti ile karşılaştırılmıştır (Canay et al., 1996).

Sonuçta Ti plakların üzerinde protez plağının çok az düzeyde biriktiği, mukozada herhangi bir kızarıklık, alerji yada tahriş olmadığı gözlemlenmiştir. Korozyon davranışı açısından ise hasta ağızında kullanılan Ti'nin dökümden çıkmış ve kullanılmamış Ti'a ve Co-Cr alaşımına göre daha fazla korozyona uğradığı görülmüştür (Canay et al., 1996).

Ticari saf Ti'den imal edilmiş, tavşan tibiasına (kaval kemiği) takılan vida şeklindeki protez numunenin 3~180 gün sonra geri çıkarılarak kemiğin corticalından (kemik yüzey tabakası) alınan numunelerin incelenmesi sonucu, cerrahi işlemden üç gün sonra dahi yara bölgesinde hızlı ve organize osteoblast (kemik hücresi) üretimin normal olarak başladığı gözlemlenmiştir. Protez yüzeyinde direk olarak kemik oluşumuna rastlanmakla birlikte kemik-Ti temas yüzeyinin zamanla arttığı, hatta 6. haftanın sonunda protez etrafında olgunlaşmış biçimdeki kemik hücrelerinin protez yüzeyini kapladığı görülmüştür (Sennerby et al., 1993).

Yapılan bir çalışmada (Akdoğan G., 1998), halen ortopedi ameliyatlarında kullanılan ve sonradan ortaya çıkan değişik rahatsızlıklar nedeni ile hasta vücudundan tekrar çıkarılmak durumunda kalınan, orijinal protez malzemeleri ile farklı ısıl ve kimyasal işlemden geçirilmiş Ti-6Al-4V alaşımından yapılmış farklı deney numuneleri kullanılmıştır. Bu çalışmada vücuttaki biyolojik uyumluluk, malzemelerin korozyon davranışlarından büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu nedenle çalışmada numunelerin yüklü ve yüksüz olarak korozyon davranışları incelenmiştir. Femur protezi gibi yük altında korozyona uğrama ihtimali olan protezlerde de mevcut durum aşınmalı (dinamik) korozyon olarak tanımlanmış ve incelenmiştir.

Tüm numunelerin önce korozyon potansiyelleri tespit edilmiş, ardından potansiyostatik yöntem ile akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan deney düzeneğinde statik ve dinamik korozyon testlerine tabii tutulmuştur. Normal ve aşınmalı korozyon deneyleri sonunda numunelerin elektrolite bıraktıkları aşınma artıkları Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) yöntemi ile analiz edilmiştir. Daha sonra numuneler biyolojik uyum bakımından da incelenmiştir. Ti-6Al-4V alaşımında yapılan ardışık işlemlerden sonra, diğer metallere göre iyi olan korozyon davranışının yanı sıra aşınmalı korozyon özelliğinin de iyileştiği görülmüştür (Akdoğan, 1999).

3.3.2 Kobalt-Krom Alaşımları

Bu alaşımlar pahalı altın alaşımlarına alternatif olarak dişçilikte ve son 60 yıldır da, uygun metal malzemesi olarak insan vücudunda yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Bu alaşımların mekanik yapısı ile bulunduğu ortama biyolojik uyumluluğu arasında, genellikle uygun bir denge vardır. İçerisinde esas olarak Co ve Cr bir arada bulunduran bu alaşımlar, “Stellit” olarak adlandırılırlar. Stellitler %25~35 Cr, %4~25 W, % 1~3 C ile değişik oranlarda da Mo, Ni, Fe içerirler. Bunların aşınma ve korozyon direnci önemli ölçüde yüksektir (Delore Stellite Ltd., 1971).

Ortopedik uygulamalarda çoğunlukla tercih edilen Co-Cr alaşım tipleri F-75 Co-Cr-Mo alaşımı ile F-90 Co-Cr-W-Ni alaşımlarıdır. Bu alaşımların çeşitli ticari isimleri de

bulunmaktadır. Bunlardan F-75 döküm yolu ile üretilirken F-90 ise dövme yolu ile üretilmektedir. Her iki Co-Cr alaşımının bileşimleri Çizelge 3.10’da verilmiştir.

Çizelge 3.10 F-75 ve F-90 Co bazlı alaşımların bileşimleri (Anna, 1996).

Element	Döküm F-75	Dövme F-90
Cr	27-30	19-21
C	<0,05	0,05-0,15
Mo	5-7	
W	----	14-16
Ni	<2,5	9-11
Fe	<0,75	<3
Mn	<1	<2
Si	< 1	----
Co	kalan	kalan

F-75 Co-Cr döküm alaşımının yapısı mekanik özelliklerinden ziyade iyi korozyon direnci ve dökülebilirlik özelliklerine göre tanımlanır. Co’a Cr ilavesiyle malzeme pasifleşir ve oluşan CrO₂ filmi malzemeyi korozif ortama karşı korur. Yapıda bulunan C ise ergime sıcaklığını düşürerek daha kolay ve ucuz döküm yöntemiyle dökülmesini sağlar. F-75 benzer şekillerde F-90 alaşımlarında da yapıda bulunan Cr ve W elementleri korozyon direncini artırır yönde etki yapar. F-90 alaşımının soğuk şekillendirme ile üretilmesi sonucunda yapıdaki allotropik dönüşümün artmasıyla mekanik özelliklerde artma sağlanır (Anna, 1996). Bu alaşımlar aynı zamanda vitallium ve vinertia adıyla da anılmaktadırlar.

Co-Cr alaşımlarının korozyon dayanımlarının yüksek olması, üretim yöntemlerinin kolay ve ucuz olması nedeni ile oldukça yaygın kullanım alanı bulmuştur. Bu malzemelerin esas olarak ve en çok karşılaşılan biyomedikal uygulamaları kalça protezleridir. Kalça protezlerinin Co-Cr alaşımlarından yapılma sebebi vücut da diğer protez malzemelerinden daha uzun kalabilme süresidir. Bu nedenle kalıcı implantlar Co-Cr esaslı alaşımlardan yapılmaktadır. Biyouyumlulukları iyidir ve toksik bulgulara rastlanılmamıştır. Çizelge 3.11’de en sık kullanılan Co-Cr alaşımları gösterilmiştir (Anna, 1996).

Çizelge 3.11 Tıbbi uygulamalarda en sık kullanılan Co-Cr alaşımları ve kullanım alanları (Anna, 1996).

Alaşım	Kullanım Alanları
F-75 (Döküm CoCrMo)	Kalça, diz, bilek, dirsek, omuz, parmak eklem protezleri, kemik plaka ve çivileri
F-75 (Dövme, CoNiCrMo)	Tam kalça protezi
F-90 (Dövme, CoNiCrMo)	Tam kalça protezi, kalp kapakçığı, cerrahi tel
F-562 (Dövme, CoNiCrMo)	Tam kalça protezi

3.3.2.1 Kobalt-Krom Alaşımlarının Mikroyapısı ve Mekanik Özellikleri

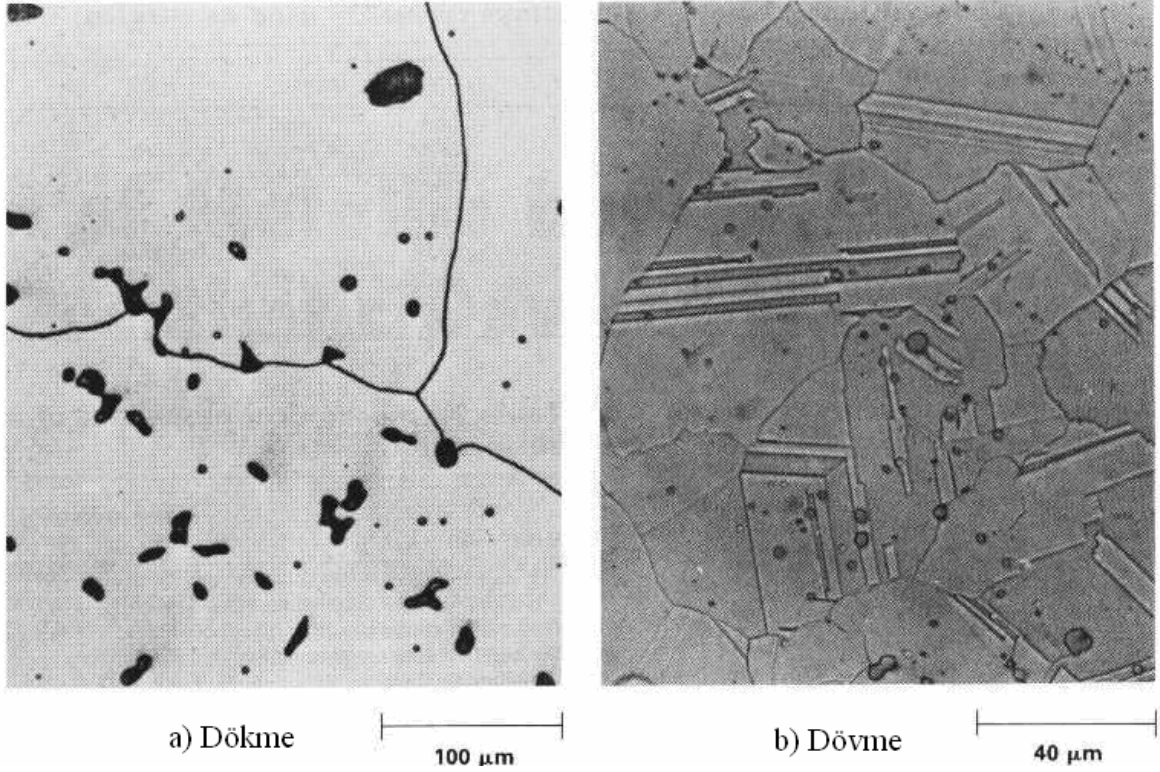
Bu alaşımlar, bir çok metal arasında yüksek aşınma direnci özelliğinden dolayı ilk seçimi kazanan malzemelerdir. Co-Cr-Mo üçlüsündeki özellikler ise Co'nun yapısına ait özelliklere benzer. Bu alaşımların $1,85 \times 10^{11} \sim 2,5 \times 10^{11}$ (N/m²) arasında değişmekte olan elastise modülü, paslanmaz çelik (200 GN/m²) ve Ti (107 GN/m²) elastise modülüne yaklaşık değerdedir. Döküm alaşımların akma gerilmesi 400 N/mm² ~ 800 N/mm², çekme gerilmesi 600 N/mm² ~ 800 N/mm² arasında değişmektedir. Dövülmüş veya soğuk işlenmiş alaşımlar genelde en iyi çekme dayanımına sahiptir. Bu işlemleri geçirmiş alaşımlarda Co'nun bir kısmı Ni yerini alır. İş sertleşmesi nedeni ile kazanılan mekanik yapı paslanmaz çelik ve Ti-6Al-4V gibi Ti-alaşımlarından daha iyidir. Protez olarak kullanılırken de, metal metale sürtünme halinde, yüksek aşınma direnci sayesinde en az probleme sahip nadir malzemelerdendir (Williams, 1982). F-75 ve F-90 Co-Cr alaşımlarının mekanik özellikleri Çizelge 3.12'de verilmiştir (Anna, 1996).

Çizelge 3.12 F75 ve F90 Co-Cr alaşımlarının mekanik özellikleri (Anna, 1996).

Alaşım	Durum	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Uzama (%)	Yorulma Mukavemeti (MPa)
F-75	Döküm	515	725	9	250
F-90	Dövme	1310	1510	12	586

Şekil 3.6. a'da döküm yöntemi ile üretilen Co-Cr alaşımının mikroyapısı görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi mikroyapıda iri taneler ile interdentritik fazlar meydana gelmiş olup mikroyapıdaki siyah noktalar karbürleri temsil etmektedir. Tanelerin şekli, yeri, boyutu

ve miktarı döküm yöntemine ve soğuma hızına bağlıdır. Döküm malzemelerin 1065 °C'de 30 dakika tavlınması mekanik özelliklerin iyileşmesine yardımcı olur. Şekil 3.5. b'de ise dövme Co-Cr alaşımının mikroyapısı verilmiştir. Mikroyapıda görüldüğü gibi malzeme deformasyon, ikizlenme ve küçük tane boyutu ile dayanımı artırılmıştır (Anna, 1996).



Şekil 3.6 Dökme ve dövme Co-Cr alaşımının mikroyapısı (Anna, 1996).

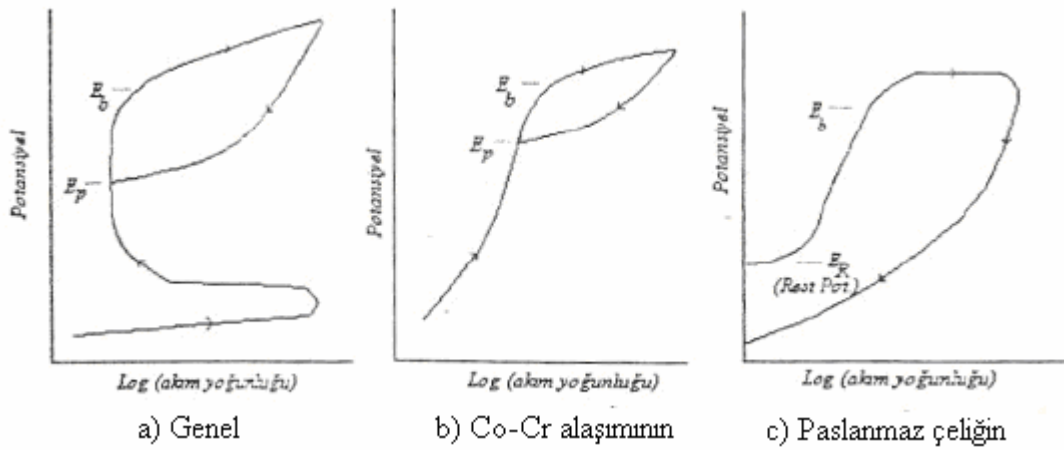
3.3.2.2 Kobalt-Krom Alaşımların Korozyon Davranışı ve Biyouyumluluğu

Günümüzde kullanılan Co-alaşımlarının gösterdikleri yüksek direnç ve paslanmazlık özellikleri 20. yüzyıl başlarında keşfedilmiştir. Co-Cr alaşımlarına W ve Mo'nun eklenmesinin alaşımı daha da kuvvetlendirdiği daha sonra bulunmuştur. Alaşımdaki Cr korozyon ve oksidasyonuna karşı direnç kazandırır. W ve Mo, matrise ek bir mukavemet kazandırır ve genel korozyon direncini artırır. Ancak alaşımın en önemli katkı elementi Co'dur. Co sayesinde alaşımın stres absorpsiyonu yeteneği artar, yoğun stresler altında yorgunluk hasarı sınırlı kalır. Cr, Mo'den ve W gibi alaşım elementlerinin oyuklanma direncine katkıları, Ni alaşımlarının katkılarına benzer (Crook, 1992).

Her metalde olduğu gibi Co alaşımlarında da korozyon direnci pasif film oluşumuna bağlıdır. Co alaşımlarında Cr₂O₃ filmi oluşmaktadır. De Melo et al. (1983) hem Cr, hem

de Co'nun klinik ölçümlerde görülen salınım değerlerinin (eski ve yeni protezlerden), beslenme ile alınan değerlerden çok düşük olduğunu bildirmişlerdir (De Melo JF.,1983).

Co esaslı alaşımlar, oksit filminin kırılması bakımından, en iyi durumda olan Ti alaşımlarından daha sonra, paslanmaz çeliklerden önce gelmektedir. Bununla ilgili deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Şekil 3.7 b'de görüldüğü gibi Co-Cr alaşımlarına ait numunelerle yapılan korozyon testlerinde c'de görülen paslanmaz çeliğe ait polarizasyon eğrisine göre çok küçük histeriz polarizasyon eğrileri ile karşılaşılmaktadır. Burada gerektiğinde kritik oyuk potansiyeli (E_b) ve oyuk koruma potansiyeli (E_p) değerleri ölçülebilir (Cahoon et al., 1975).



Şekil 3.7 Polarizasyon eğrisinin genel şekli ve çeşitli alaşımların polarizasyon eğrileri (Cahoon et al., 1975).

Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda elde edilen Co-Cr-Mo döküm alaşımının korozyon potansiyeli, Co-Ni-Cr-Mo dövme alaşımının korozyon potansiyelinden daha negatif bulunmuştur. Zamanla koruyucu filmin kırılması ile bu negatiflik daha da artmaktadır. Döküm alaşımının pasif akım yoğunluğu $10 \pm 5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ve dövme alaşımının pasif akım yoğunluğu $3 \pm 3 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ olduğu görülmüştür. Bu değerlerde de anlaşılacağı gibi dövme Co esaslı alaşımın korozyon direnci önemli ölçüde yüksektir.

Co esaslı alaşımların kan ya da dokulardaki yüksek konsantrasyonu toksit etkiye sebep olmaktadır. Protez takıldıktan sonra dokularda metal seviyesinin arttığı bilinmektedir. Fakat korozyonun düşük olmasından dolayı olumsuz etkinin alt seviyede olduğu tahmin edilmektedir. Bu gün bilinen verilere göre dokularda biriken metaller toksit etki yapacak kadar üst seviyelere ulaşmasa da bunların potansiyel etkileri göz önünden uzak

tutulmamalıdır. Co esaslı protez malzemelere karşı dokuların savunma mekanizmasının oluşturduğu kapsül, paslanmaz çelik için oluşturulan kapsüle göre daha ince olmaktadır.

Co esaslı alaşımlarla direk temas eden dokulardaki incelemelere yönelik bir araştırmanın sonuçları Çizelge 3.13’de görülmektedir. Bu çalışmada, deney hayvanlarında 16 hafta süreyle takılı kalan protezlere temas eden, yakın dokulardan alınan numunelerin incelenmesi sonucu, Co, Cr ve Mo oranları daha önce alınan normal dokularla karşılaştırıldığında metal iyonlarının dokuya geçtiği, rakamlardan da açıkça anlaşılmaktadır (Williams, 1981).

Çizelge 3.13 Protez takılmasından sonraki doku karşılaştırılması (Williams, 1981).

Metaller	Co	Cr	Mo
Dokunun durumu			
Normal doku	3.7 ppm	2.9 ppm	1.8 ppm
Protezleki temas halindeki doku	67 ppm	7.7 ppm	11.5 ppm

3.3.3 Paslanmaz Çelikler

Paslanmaz çelik, demir esaslı alaşımlar içerisinde implant olarak en fazla kullanılanıdır. İmplant olarak kullanılan ilk paslanmaz çelik 18-8 (302)’dir ve V çeliğinden hem daha mukavemetli, hem de daha yüksek korozyon direncine sahiptir (Anon). İlk kullanılan metalik implant olan V çeliği, korozyon direncinin düşük olması nedeni ile çok kısa bir süre kullanılmıştır. Esas itibari ile demir Cr alaşımı olan paslanmaz çeliklerin 316, 317 ve 316L tipleri plaka ve çivilerde kullanılmaktadır. Tane sınırlarına karbürlerin çökmesi nedeni ile korozyon tehlikesi 316 paslanmaz çeliğin yerine daha az karbonlu 316L paslanmaz çeliğin kullanımını teşvik etmiştir. Paslanmaz çelikler, yorulma dayanım ve yüksek yük taşıma kapasitesinden dolayı, yüksek riskli implantasyonlarda diğer alaşımlardan daha çok tercih edilir. Bununla beraber uzun vadeli implantasyonlarda maksimum korozyon dayanıklılığı ve dolayısı ile metalürjik üretim etkileri önem kazanır.

Paslanmaz çelikleri beş ana grupta toplayabiliriz:

- a) Ferritik.
- b) Martenzitik.
- c) Östenitik.
- d) Ferritik-Östenitik (dubleks).
- e) Çökeltme sertleşmesi uygulanabilen alaşımlar.

Bu gruplandırma malzemelerin içyapısına göre yapılmıştır (Sarıtış A.Ş., 2004). Bu gruplar içerisinde biyomalzeme olarak en yaygın ostenitik paslanmaz çelikler kullanılmaktadır.

a) Ferritik paslanmaz çelikler.

Bunlar düşük karbonlu ve % 12 - 18 Cr içeren paslanmaz çeliklerdir.

Başlıca Özellikleri:

- Orta ila iyi derecede olan korozyon dayanımı, Cr miktarının artması ile iyileşir.
- Isıl işlemle dayanım artırılmaz ve sadece tavlanmış durumda kullanılır.
- Manyetikler.
- Kaynak edilebilme kabiliyetleri düşüktür.
- Östenitik çelikler kadar kolay şekillendirilemezler.

b) Martenzitik paslanmaz çelikler.

Karbon miktarı % 0,1 den fazla olan çelikler yüksek sıcaklıklarda ostenitik içyapıya sahiptirler. Östenitleme sıcaklığı çeliğin türüne göre 950-1050°C arasındadır. Bu sıcaklıklarda tutulan çeliğe su verilirse martenzitik bir içyapı elde edilir. Bu şekilde elde edilen yüksek sertlik ve mekanik dayanım, karbon yüzdesi ile birlikte artar.

Başlıca özellikleri:

- Orta derecede korozyon dayanımına sahiptirler.
- Isıl işlem uygulanabilir, böylece yüksek dayanım ve sertlikler elde edilebilir.
- Kaynak edilebilme kabiliyetleri düşüktür.
- Manyetikler.

c) Östenitik paslanmaz çelikler

Paslanmaz çeliğin bileşiminde yeterince Ni bulunursa, içyapısı oda sıcaklığında dahi ostenitik olur. Östenitik çeliklerin temel bileşimi %18 Cr ve %8 Ni'dir. Östenitik paslanmaz çelikler; biçimlendirme, mekanik özellikler ve korozyon dayanımı bakımından çok uygun bir kombinasyon sunarlar. Süneklikleri, toklukları ve biçimlendirilme kabiliyetleri düşük sıcaklıklarda bile mükemmeldir. Manyetik olmayan bu çeliklere, östenitik içyapıları dönüşüm göstermediği için normalleştirme veya sertleştirme ısıl işlemleri uygulanmaz, mekanik dayanımları ancak soğuk şekillendirme ile artırılabilir. Toplam paslanmaz çelik üretimi içinde ostenitik çeliklerin payı % 70'tir ve aralarında en çok kullanılan 304 kalitedir.

Başlıca özellikleri:

Mükemmel korozyon dayanımına sahiptirler.

Kaynak edilebilme kabiliyetleri mükemmeldir.

Sünek olduklarından kolay şekillendirilebilirler.

Hijyeniktirler, temizliği ve bakımı kolaydır.

Yüksek sıcaklıklarda iyi mekanik özelliklere sahiptirler.

Düşük sıcaklıklarda mekanik özellikleri mükemmeldir.

Manyetik değildirler (tavlanmış halde).

Dayanımları sadece pekleşme (soğuk deformasyon) ile artırılabilir.

d) Östenitik-Ferritik (Dubleks) paslanmaz çelikler

Bunlar, yüksek oranda Cr (%18-28) ve orta miktarda Ni (%4,5-8) içeren çeliklerdir. Ni miktarı en çok %8 olup, bütün içyapının ostenitik olması için yetersizdir. Ferrit ve östenit fazlarından oluşan içyapı nedeniyle çelikler dubleks olarak adlandırılır. Dubleks çeliklerin çoğunluğu % 2,5-4 Mo içerir. Bunlar hem iyi mukavemet hem de iyi süneklik özelliklerini birlikte sağlarlar. Ayrıca korozif ortamlarda dahi çok uygun yorulma dayanımları vardır.

Başlıca özellikleri:

Gerilmeli korozyona karşı yüksek dayanıklılığa sahiptirler.

Klor iyonunun bulunmadığı ortamlarda daha yüksek korozif dayanım gösterirler.

Östenitik ve ferritik çeliklerden daha yüksek mekanik dayanım sağlarlar.

İyi kaynak edilebilirlik ve şekil alma kabiliyeti vardır.

e) Çökeltme sertleşmesi (yaşlandırma) uygulanabilir paslanmaz çelikler

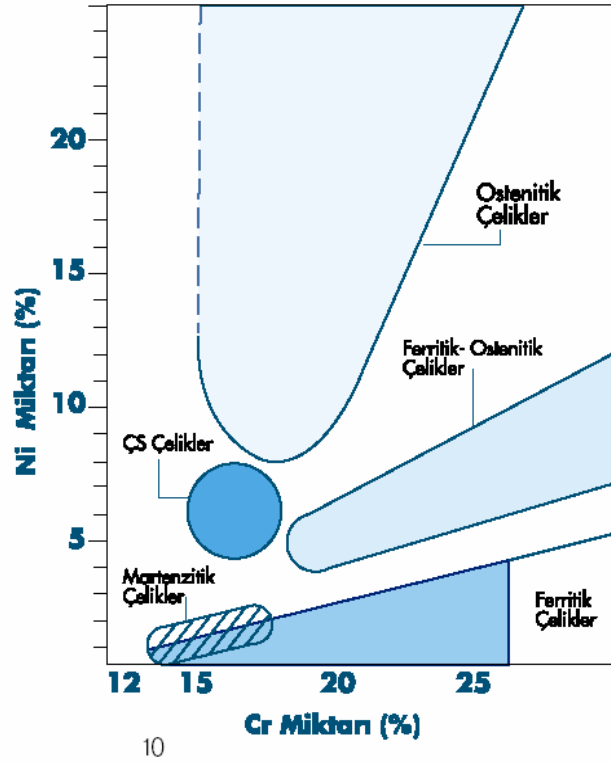
Bunların ana içyapıları ostenitik, yarı ostenitik veya martenzitik olabilir. Çökeltme olayını gerçekleştirebilmek için bazen önce soğuk şekil vermek gerekebilir. Çökelti oluşumu için Al, Ti, Nb ve Cu elementleri ile alaşımlama yapılır. Bu sayede mukavemetleri 1700 MP'ye kadar çıkan paslanmaz çelikler elde edilebilir. Piyasada çözme tavı görmüş halde satılır. Malzeme bu durumda yumuşak olup, imalat işlemleri uygulanabilir ve daha sonra tek kademeli bir düşük sıcaklık yaşlandırması ile sertleştirilebilir.

Başlıca özellikleri:

- Orta ila iyi derecede korozyon dayanımı vardır.
- Çok yüksek mekanik dayanım gösterirler.
- Kaynak edilebilme kabiliyetleri iyidir
- Manyetikler.

3.3.3.1 Paslanmaz Çeliğin Mikroyapısı ve Mekanik Özellikleri

Paslanmaz çeliklerde kimyasal bileşimi değiştirilerek farklı özelliklerde alaşımlar elde edilir. Cr miktarı yükselttilerek veya Ni ve Mo gibi alaşım elementleri katılarak korozyon dayanımı artırılabilir. Bunun dışında Cu, Ti, Al, Si, Nb, N, S ve Se gibi bazı elementlerle alaşımlama ile ilave olumlu etkiler sağlanabilir. Bu şekilde imalatçılar değişik kullanımlar için en uygun paslanmaz çeliği seçme şansına sahip olurlar. Paslanmaz çeliklerde içyapıyı belirleyen en önemli alaşım elementleri, önem sırasına göre Cr, Ni, Mo ve Mn'dir. Bunlardan öncelikle Cr ve Ni içyapının ferritik veya ostenitik olmasını belirler. Şekil 3.8'de değişik paslanmaz çelik türleri için Ni ve Cr miktarları verilmiştir.



Şekil 3.8 Değişik paslanmaz çelik türleri için Ni ve Cr miktarları (Ç.S: Çökeltme sertleşmesi uygulanabilen alaşımlar).

Paslanmaz çeliklerin implant kalitesi için kimyasal gereksinimler ISO 5832-1 bileşim D (Çizelge 3.14) ve ASTM F138 ve F139'a göre minimum % 2,25 Mo içerir ve yüksek Cr içeriği ile kompozisyon gereksinimleri $\% Cr + 3,3 \times \% Mo > 26$ sağlar. Bu formül lokal korozyon saldırılarına direnç sağlar ve oyuk korozyonu direncine eşdeğerdir. Paslanmaz çeliğin nominal Ni içeriği implant kalitesini diğer ticari kalitelere yükseltmektedir ve Ni östenitik mikroyapıdan ve manyetikleşmeden sorumludur. Diğer elementlerin tamamı maksimum değerler sınırındadır (ISO 5832-1) Düşük kükürt içeriği sülfür kalıntılarının kırılmasını uygun etkilerler. Örneğin mangan sülfür (MnS) istenilmez, çünkü yüzey kalitesini zayıflatır. İndirgenmiş silis içeriği silikat tipi kalıntıların ve östeniti kararlaştırmadan sorumludur. Düşük fosfor içeriği yumuşaklık sağlar, özellikle cerrahi implantların çoğunluğunda soğuk şekillendirme ile mukavemetleri artırılır (J. A. Diegi ve L. Eschbach, 2000).

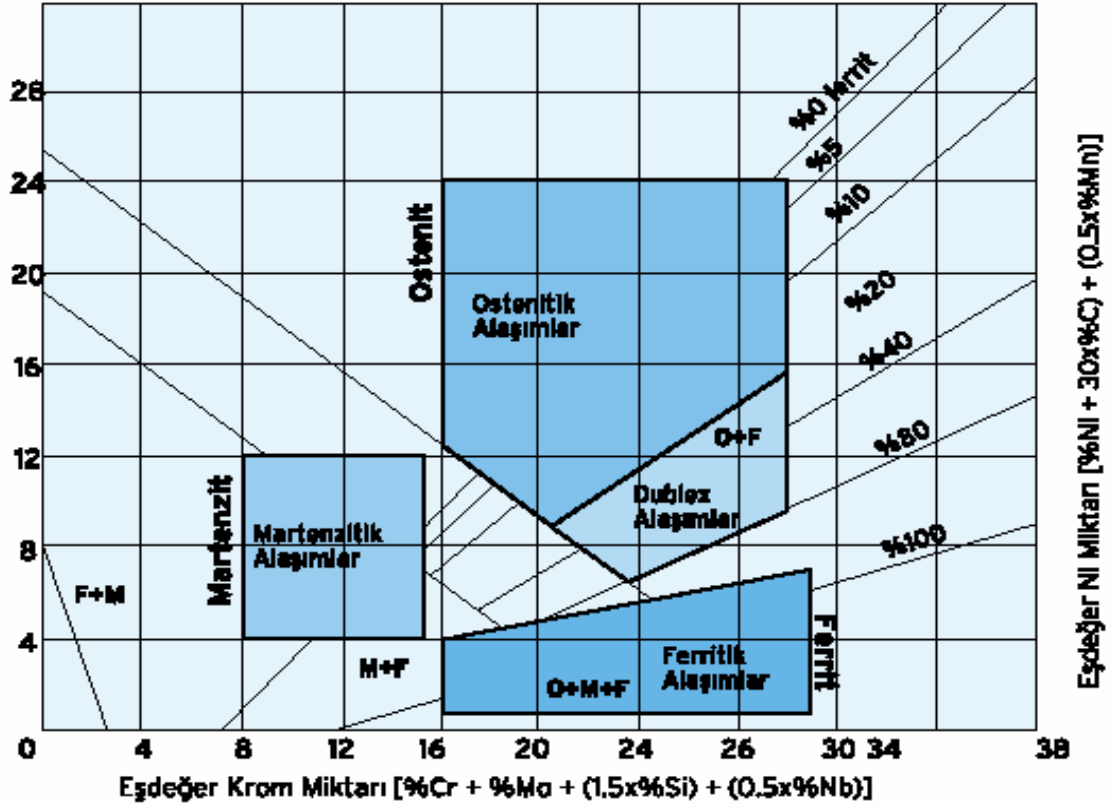
Çizelge 3.14 Paslanmaz çeliklerinin implant kalitesi için bileşimleri (Injury, 1992).

Element	ISO 5832-1 bileşim D (ağırlık %)
C	<0,030
Mn	<2,0
P	<0,010
S	<0,010
Si	<1,0
Cr	17,00-19,00
Ni	13,00-15,00
Mo	2,25-3,5
N	<0,1
Cu	< 0,50
Fe	Tamamlayıcı

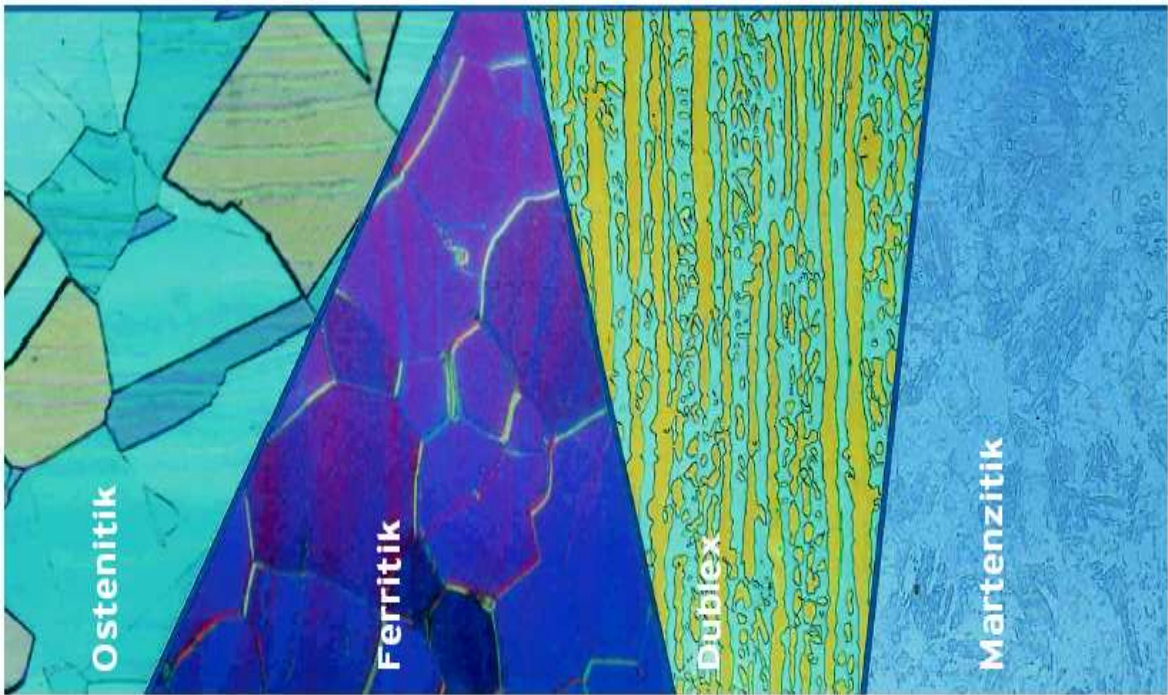
Bileşimlerinde en az yaklaşık % 11 Cr bulunan çeliklerde, yüzeyle kuvvetle tutunmuş, yoğun, gevrek olmayan, çok ince ve görünmeyen bir oksit tabakası bulunur. Dolayısıyla bu malzemeler kimyasal reaksiyonlara karşı pasif olduklarından; indirgeyici olmayan ortamlarda korozyona karşı direnç kazanırlar. Söz konusu oksit tabakası, oksijen bulunan ortamlarda oluşur ve dış etkilerle bozulduğunda, kendi kendini onarır. Cr miktarı yükseltilerek veya Ni ve Mo gibi alaşım elementleri katılarak korozyon dayanımı artırılabilir.

Paslanmaz çeliklerde karbon % 0,02 ile 1 arasında olabilir, düşük karbon miktarları daha tipiktir, yüksek oranlar martenzitik çeliklerde söz konusudur. Çünkü bu paslanmaz çeliklerde karbonun varlığında Cr karbür oluşur ve genellikle tane sınırlarında Cr karbür olarak çökelir, bu nedenle kafes içinde çözülmüş Cr miktarı % 12'lik sınırın altına düşebilir ve malzemenin korozyona dayanıklılık özelliği kaybolur. Dolayısıyla çelik bileşimindeki karbon yüzdesi yükseldikçe; Cr miktarı artırılmalı veya karbür yapma eğilimi Cr dan fazla olan elementler katılarak Cr karbürün meydana gelmesi ve kafeste çözülmüş Cr'un azalması engellenmelidir (stabilize etme). Schaeffler diyagramı çeşitli paslanmaz kalitelerinin bileşim açısından yerini gösterir (Şekil 3.9.). Ferrit stabilizatörleri; ferrit faz alanını genişleten silikon, Cr, Mo, V, Nb ve Ti gibi karbür oluşturan metallerdir.

Ostenit stabilizatörleri ise; ostenit faz alanını genişleten Ni, Mn, C ve N gibi elementlerdir. Bazı paslanmaz çelik türlerinin mikroyapı resimleri Şekil 3.10'da verilmiştir (Sarıtaş A.Ş. 2004).



Şekil 3.9. Schaeffler diyagramı (Sarıtaş A.Ş. 2004).



Şekil 3.10 Bazı paslanmaz çelik türlerinin mikro yapıları (Sarıtaş A.Ş. 2004).

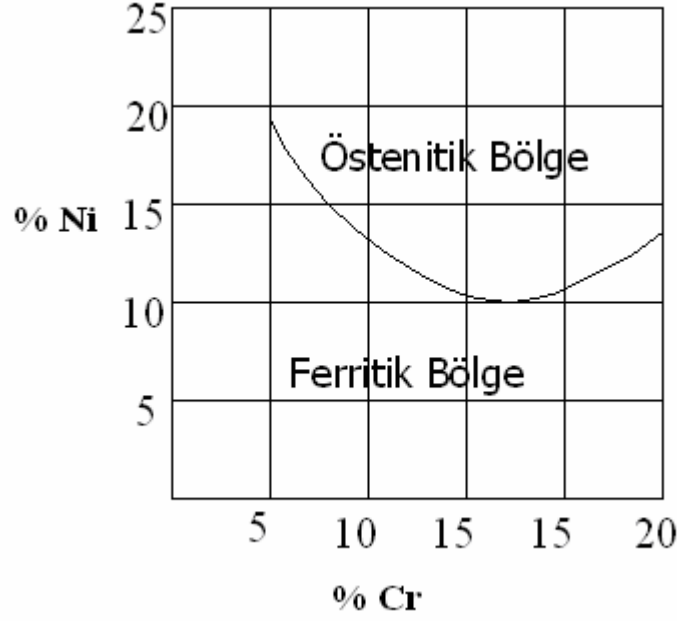
Östenitik paslanmaz çelikler Cr-Ni-Mn (tip 200) ve Cr-Ni (tip 300) çelikleridir. Bu çeliklerdeki Cr ve Ni oranı toplamı en az % 23 dür. Soğuk işleme şartlarına çok az oranda manyetiklik kazanırlar. Zor işlenebilen bu çelikler aşırı darbelere karşı da dayanıklıdır. Östenitik paslanmaz çeliklerin korozyon direnci; genellikle ferritik ve martenzitik paslanmaz çeliklere göre daha iyidir (Sarıtaş A.Ş. 2004).

Vücutta kullanımı tavsiye edilen çelik AISI 316 nolu paslanmaz çeliktir. Önceleri İngiliz standardına (En58J) göre hazırlanan bu malzeme; karbon oranı bakımından zamanla uygun bulunmadığından daha sonra Amerikan standardına göre üretilmiştir. Günümüzde bu çeliğin bileşiminin Çizelge 3.15’de verildiği gibi BSI ve ASTM sistemlerindeki standart oranları çok az oranda farklılık gösterir. Bu çelikler normalde östenitik yapıdadır.

Çizelge 3.15 AISI 316 paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi (%’de ağırlık).

Element	(BSI)	(ASTM)
Cr	16,5-19,5	17,0-20,0
Ni	10,0-15,0	10,0-14,0
Mo	2,25-4,00	2,00-4,00
C	≥0,07	≥0,08
Si	≥1,00	≥0,75
Mn	≥2,00	≥2,00
S	≥0,030	≥0,03
P	≥0,040	≥0,03
Fe	Fark dengelenir	Fark dengelenir

Şekil 3.11’de görüldüğü gibi östenitik kararlılık, temelde Ni ve Cr oranlarındaki değişimden etkilenir. Örneğin % 18 Cr, % 8 Ni ve % 0,1 C’a sahip bir çelik östenitiktir. Fakat % 15 Cr, % 8 Ni, %0.1 C içerten bir çelik östenitik olmayabilir. Östenitik çelikler, normal sertleştirme ve temperleme işleminden çok fazla etkilenmezler, bunların sertleştirilmesi ancak soğuk deformasyon ile sağlanabilir. Bu arada çekme dayanımları artarken süneklilikleri azalır. Soğuk şekillendirmenin mekanik yapıya etkisi Çizelge 3.16.’da açıkça görülmektedir (Williams, 1973).



Şekil 3.11 Östenitik paslanmaz çeliğin kararlılığında Cr ve Ni'in etkisi (Williams, 1973).

Çizelge 3.16 %18 Cr-%8 Ni paslanmaz çelikte, soğuk şekillendirme ile mekanik özelliklerin değişimi (Williams, 1973).

Soğuk Şekillendirme (%)	σ Akma (N/m ²)	σ Çekme (N/m ²)	Oran (σ Akma/ σ Çekme)
0	$2,4 \times 10^8$	$6,1 \times 10^8$	0,39
20	$6,2 \times 10^8$	$8,2 \times 10^8$	0,75
40	$10,4 \times 10^8$	$11,0 \times 10^8$	0,94
60	$13,7 \times 10^8$	$14,5 \times 10^8$	0,95
80	$17,6 \times 10^8$	$17,6 \times 10^8$	1,00
90	18×10^8	18×10^8	1,00

Paslanmaz çeliklerin mekanik yapısına ait bazı özellikler, Çizelge 3.17'de verilmiştir. Çizelge 3.18'de ise bazı paslanmaz çeliklerin (AISI) tiplerinin ortopedi, dişçilik ve kalp cerrahisi gibi tıbbi kullanım alanlarına ait örnekler görülmektedir (Williams, 1973).

Çizelge 3.17 Bazı paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri (Williams, 1973).

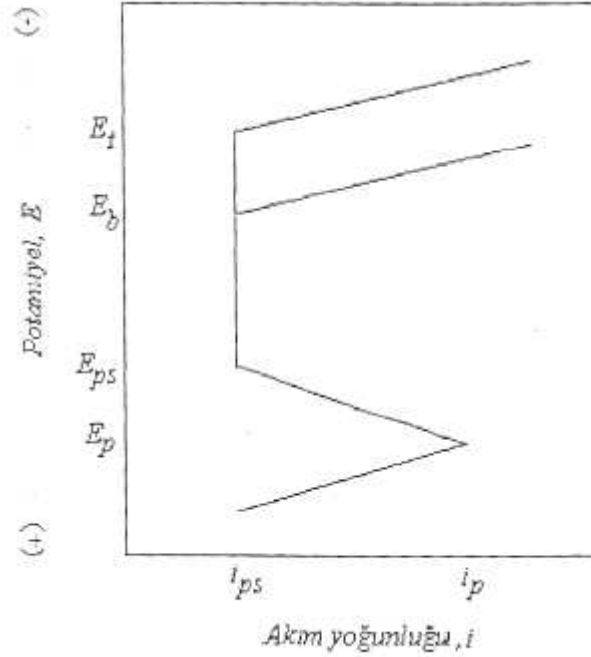
Çelikler	18 Cr- 8 Ni Paslanmaz çelik (tavlanmış)	18 Cr- 8 Ni Çok az C Paslanmaz çelik (tavlanmış)	316 Paslanmaz çelik (tavlanmış)	316 Paslanmaz çelik (soğuk şekillendirilmiş)
Mekanik özellikleri				
Akma gerilmesi (N/mm ²)	200-300	200-250	240-300	700-800
Çekme gerilmesi (N/mm ²)	540-700	540-620	600-700	1000
Uzama (%)	50-65	55-60	35-55	7-10
Young modülü (N/mm ²)	200000	200000	200000	200000
Sertlik (V.S.)	175-200	170-200	170-200	300-350
Yorulma sınırı (N/mm ²)	230-250	-----	260-280	300

Çizelge 3.18 Bazı paslanmaz çelik tipleri (AISI) ve tıbbi kullanım alanları (Williams, 973).

Alaşım tipi	Kullanım alanı
316L	Kalça protezi (kaynaklı konstrüksiyon)
316L	Omurilik tutucusu
316	Diz ve bacak protezi
17-7 PH [®]	Kemik tutucu
316L	Ortopedik sement tutucu
316L	Alt çeneyi tutturucu plaka
316 CD	Alt çene, dökümü
316	Kalp kapağı
316	İç kulak kemikleri protezi
302, 420, 416	Beyin cerrahi malzemeleri
304	Kalp uyarı elektrotları

3.3.3.2 Paslanmaz Çeliklerin Korozyon Davranışı

Bir metalin korozyona uğraması, metalin pasiflik durumu ile doğrudan ilgilidir ve içinde bulunduğu elektrolitikte termodinamik tahrik kuvveti bulunduğu anda, metaller için problem başlar. Korozyonun azaltılması pasif yüzey filminin oluşması ile ilgilidir. Bu konudaki olayların gelişimini açıklayan iki temel teori mevcuttur. Bunlar, a) Oksit filmi, b) Pasivitenin emilimi teorisidir. Reaksiyonun olmaması için elektrolit içerisindeki parçaların reaksiyona katılarak yüzeylerinin koruma filmi ile kaplanmış olması gerekir. Buradaki oksit filmi fiziksel bir bariyer oluşturur ve metal ile korozyon ortamı birbirinden ayırır. Böylece metal katyonlarının elektrolite taşınması önlenir. Şekil 3.12'deki grafikten de anlaşılacağı gibi pasifliğin başlangıcı I_p 'den itibaren, akım yoğunluğundaki azalma elektriki olarak gözlemlenebilir.



Şekil 3.12 Bir aktif-pasif metalin ideal anodik polarizasyon eğrisi.

Ardından oksitlenme nedeni ile sırasıyla şu olaylar gelişir. a) Metal katyonları oksit tabakası içerisinde hareket eder. b) Metal katyonlarının oksit tabakası içine hareketi veya oksijen iyonlarının zıt yöndeki hareketi gerçekleşir. c) Metal potansiyelindeki pozitif artış nedeni ile metal katyonları oksitten sıvıya geçişi gerçekleşir. Oksit içinden iyonik taşınma ile oluşan akımdaki geçici artış film kalınlığı olarak sonuçlanır. Metalin yalıtım sabitinin değişmesi ile yeni anodik akımın azaldığı görülür. Bir diğer pasiflik teorisinin, orijini ise özellikle Fe-Cr alaşımları için söz konusudur (Akdoğan G., 1998). Oksit film teorisi en

genel teoridir, fakat ikincisi halen tartışma konusudur. Bu teoriye göre pasif film oluşturma yeteneği temelde a) Filmin bileşimi b) Yapısı c) Kalınlığı gibi ardışık film parametreleri ile belirlenebilir.

Paslanmaz çeliklerin korozyona karşı dayanımının yüksek olması, yüzeyinde bulunan ince oksit filminin sonucu olarak düşünülür. Bu filmin bileşimi, alaşımdan alaşıma ve gördüğü işleme (haddeleme, dağlama, ısıtma işlemi) göre değişir. Bu tabakanın sürekli, gözeneksiz, çözünmeyen ve kendini onaran bir yapıda olduğu bilinir. Bu tabaka bozulduğu zaman havada veya oksijen bulunan ortamlarda kendiliğinden yeniden oluşur. Paslanmaz çeliklerin korozyon direncini etkileyen başlıca parametreler; a) Kimyasal bileşim b) Isıtma işlemi c) Kaynak işlemi d) Yüzey durumu e) Tasarım ve imalatdır.

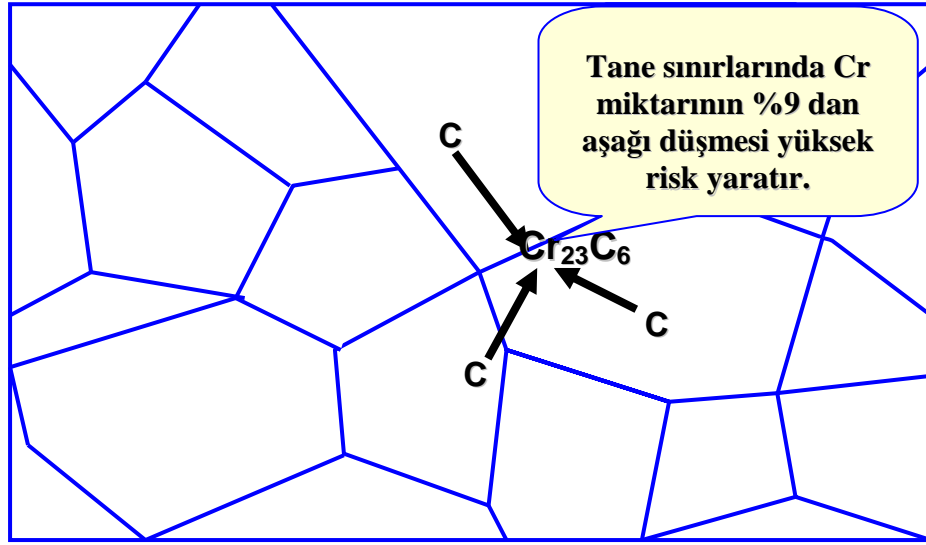
a) Bileşimin etkisi

Paslanmaz çeliklerin korozyon dayanımı Cr'nin varlığına bağlıdır ve Cr miktarı artırıldıkça bu dayanım artar. Ayrıca yüzeyde pasif bir filmin oluşum hızı da Cr miktarına bağlıdır. Ni'nin bulunması oksijen bulunmayan belirli ortamlardaki korozyon dayanımını artırır. Ayrıca diğer mekanik özellikleri de geliştirir. Mn östenit yapıyı kararlı hale getirmede etkindir, fakat korozyon dayanımına önemli bir katkısı olmaz. 200 serisi çeliklerde östenitik yapı için gerekli olacak Ni'nin bir kısmının yerini Mn alır. Mo halojen tuzlar ve deniz suyundaki noktasal korozyon dayanımını çok olumlu etkiler. Mo katılması pasif filmin belirli ortamlardaki dayanımını artırır (Sarıtaş A.Ş. 2004).

b) Isıtma işleminin etkisi

Değişik ısıtma işlemleri sonucu iç yapının değişmesi paslanmaz çeliklerin korozyon dayanımına önemli etki yapar. Bu çeliklerin korozyon dayanımı, karbonun tümünün çözülmüş olması ve homojen tek fazlı bir iç yapı bulunması durumunda en iyidir. Kararlı (stabilize) hale getirilmemiş östenitik paslanmaz çelikler 550°C-850°C arasında tutulursa, belirli ortamlarda oda sıcaklığında dahi tane sınırları boyunca korozyona uğrarlar. Bu tanelerarası korozyon oluşumu, Cr₂₃C₆'lerin tane sınırlarında çökmesi ve komşu bölgelerde bileşimdeki Cr miktarının azalması nedeniyle olur. Bileşimdeki karbon miktarının düşürülmesi ve bu şekilde çelikte karbür oluşumu eğiliminin zayıflaması ile taneler arası korozyon eğilimi azaltılabilir. Taneler arası korozyona duyarlı hale gelen paslanmaz

çeliklerin mekanik özellikleri pek değişmez. Ancak tanelerarası korozyonun gerçekleşmesi halinde, özellikler çok olumsuz etkilenir. Şekil 3.13 tane sınırlarında $Cr_{23}C_6$ oluşumu.



Şekil 3.13 Tane sınırlarına $Cr_{23}C_6$ oluşumu.

c) Kaynak işleminin etkisi

Kaynak sırasında korozyon hassasiyetinin ne oranda ortaya çıkacağı dikişin birim uzunluğu başına ısı girdisine bağlıdır. Ark kaynağı yöntemlerinde yüksek ilerleme hızlarında ısı girdisi düşük olur. Gaz eritme kaynağı paslanmaz çelikler için genellikle kullanılmaz, çünkü yüksek ısı girdisi yanında, karbürleme etkisi de vardır.

d) Yüzey durumunun etkisi

Paslanmaz çeliklerde yeterli bir kullanım ömrü elde edebilmek için yüzey durumuna çok dikkat etmek gerekir. Yüzey düzgünlüğü ve temizliği korozyon problemlerini azaltır. Genellikle düz ve parlatılmış bir yüzey en iyisidir. Pürüzlü yüzeylere yerel korozyona neden olabilecek toz, tuz, nem gibi maddelerin tutunması daha kolay olur. Yağlar, hidrokarbon esaslı solventler veya alkalın temizleyiciler ile giderilebilir, ancak işlem sonrası bu temizleyiciler de tamamen uzaklaştırılmalıdır (Saritaş A.Ş., 2004).

Elektropolisaj tekniği ile paslanmaz çelikten imal edilen ev araç ve gereçlerinin, çatal, kaşık, mikser, çaydanlık ve kevgir gibi parçalar ile tıbbi maksatla ortopedik parçaların kırık, çıkık vs.de vücut içerisine takılan paslanmazdan mamul parçaların elektrolitik

parlatmasında tatbik edilir. Parçaların imalatları esnasındaki lehim, kaynak gibi muhtelif şekillendirilmelerinden ileri gelen matlık ve renk değişimleri bu özel elektrolitik parlatma çözültisiyle giderilir. Sonuçta malzemede hiçbir şekilde kaybolmayacak bir parlaklık sağlanır.

Bu yöntem ile paslanmaz çeliklerin korozyon direnci artırılabilir. Elektropolisaj yöntemi; yüzeydeki hataları giderip, koruyucu yüzey filmi oluşturur. Korozyon direncinin artırılmasındaki diğer bir yöntem ise % 20-40 lık nitrik asit (HNO₃) çözültisinde 60°C de 30 dakika bekletilip çeliği pasifleştirerek mevcut korucu tabakayı güçlendirme sağlanabilir (Anna., 1996).

Anodik olarak gerçekleştirilen bu tür parlatmada bu özel elektrolitin diğerlerinden üstün farkı, 300 kalite paslanmazlarda yüzeyde pasivasyon sağladığı için korozyona karşı direncini daha da çok artırır. Yalnız ön işlemlerde meydana gelebilecek ezikleri ve derin çizgileri düzeltmez, sadece yüzeyi parlatır. Mekanik parlatma işleminde polisajdan önce metalin yüzeyinde gözle görülemeyen pürüzler (tümsek ve çukurlar) vardır. Polisajda yüzeydeki pürüzler kazınıp, çukur yerler dolmaktadır. Elektrolitik parlatmanın esası, anodik olarak başlanmış metal yüzeyindeki tümseklerin metale uygun bir gerilim tatbikiyle çukur yerlere oranla daha hızlı olarak çözünmeleridir (Berk V., 2004).

Elektropolisaj tekniği hem düz hem de girintili çıkıntılı yüzeyler için uygundur. Bu yöntem düz bir yüzey ve gelişmiş bir parlaklık sağlamak için kullanılır. Bu işlem sonucunda, elde edilen düzlük derecesi ve yansıtıcılık ilk malzemenin pürüzlülüğüne bağlıdır. Elde edilen yüzeyde gelişmiş aşınma direnci ve mükemmel hassas düz yüzeyler elde edilir (Euro Inox).

Bilindiği üzere metalik bir malzemenin yüzey topografyası ve pürüzlülüğü ne kadar düzgün olursa korozyon direnci de o oran da yükselmektedir.

e) Tasarım ve imalatın etkisi

Korozyon nedeniyle oluşan hasarlar, çoğu kez malzeme türünü değiştirmeye gerek kalmadan tasarımda yapılacak değişikliklerle önlenabilir. Dikkate alınması gereken hususlar bağlantı tasarımları, yüzey sürekliliği ve çentik etkileridir (Saritaş A.Ş. 2004).

3.3.3.3 Paslanmaz Çeliklerin Biyolojik Uyumluluğu

Günümüzde paslanmaz çelikler biyomalzeme olarak içsel tespit cihazlarında çok sık kullanılmaktadır. Çünkü olumlu bileşimlerinden, mekaniksel özelliklerinden, korozyon dirençlerinden ve maliyetleri bakımından diğer metalik implant malzemeleri ile karşılaştırılabilir. Paslanmaz çeliklerin implantasyon kalitesi ve biyouyumlulukları ve son on yılda insanlara implantasyonu başarılı olarak kanıtlanmıştır.

Paslanmaz çeliklerin bileşimleri, mikroyapıları ve mukavemetlerinden dolayı içsel tespitlerde kullanılır ve bunlar ISO ve ASTM malzeme özelliklerinde standardize edilmişlerdir. Metalürjik gereksinim olarak gerekli korozyon direncinden emin olmak, manyetikleşmeye tepki vermemesi ve tatmin edici mekanik özelliklere sahip olması gerekir (J. A. Disegi and L. Eschbach., 2000).

Östenitik paslanmaz çelik alaşımında Fe, Cr, Ni, Mo ve Mn gibi metaller vardır ve bunlar insan vücudu için gereklidir. Ancak fazlası toksittir ve çok elektropozitiftir. Bu 5 metalden toksit olmadığı bilinen sadece Fe'dir. Mekanizma Fe bileşimini mikrop kırıcı (Iysosomen) içinde toplayarak işler.

Cr elementinin kanda düşük düzeyde yayıldığı durumda bir zararı olmadığı halde miktar arttıkça toksit etkisinin arttığı görülmüştür. Ağız yoluyla alınan Cr bileşikleri vücutta düşük düzeyde emilirler. Cr'nin bağışıklık sistemini yaygın olarak kuşatmasına rağmen dokulardaki yaygınlık oranı aşırı değişkendir ve normal seviyeyi tespit etmek oldukça güçtür.

Cr ağız yoluyla yüksek dozda alındığında böbrek ve kalp ile ilgili şoklara neden olabilmektedir. Cilt ile direkt temasından da ülser meydana gelebilmektedir (Langard, 1973). Solunum yoluyla alınması halinde akciğer kanseri yapmaktadır. Vücut hassasiyetini artırdığı konusunda da tartışmalar vardır (Polak et al., 1973).

Mo elementinin ise hayvanlar üzerinde yapılan in vivo çalışmalarda kesin toksit etkisi görülmüştür. Yüksek dozda kullanımı bağırsakların bozulması, koma haline ve kalbin şoka girmesine dahi neden olabilmektedir. Ayrıca kalsiyum ve fosforun vücut tarafından emilimini önleyerek kemik erimesini hızlandırdığı bilinmektedir.

Kandaki Ni elementinin normal seviyesi 5 µg/lt iken bu oranın artması durumunda, özellikle böbrekteki yoğunluğunun artmasının ardından hipofiz bezi, dalak ve ciltde de seviye artmaktadır. Ni etkisi ile bu organlarda kanser oluşumunun yanı sıra, vücut genelinde de yüksek hassasiyet gelişmektedir (Williams, 1981).

Deneyle östenitik paslanmaz çeliğin çok şiddetli ve uzun süre korozyona maruz kalmayan uygulamalarda yeterliliğini göstermiştir. Bu deneylerde paslanmaz çeliklerin dissolüsyon ürünlerinin korozyon olmadığı durumlarda vücut tarafından iyi tolere edildiği de görülmüştür. İmplantlar sık sık fibrotik zarın (1 mm kalınlıktaki) kısa sürede vücuttaki yabancı maddeye karşı kalınlaşmasına neden olur. Korozyon bu kalınlaşma ile doğru orantılıdır. Ayrıca birbirinden farklı plaka ve vidaların kullanılması ile implantların korozyon hızının arttığı ve biyouyumluluğunun azaldığı bilinmektedir.

Östenitik paslanmaz çeliklerin, protez malzemesi olarak kullanımı ASTM ve BSI tarafından tavsiye edilmiştir. Aşınım tamamen pasif haldeyken yakın dokuda iyi tolere edildiği bilinmektedir. Fakat zamanla iyonların taşınması ile doku reaksiyonları ile karşılaşmaktadır. Bu reaksiyonlar proteze direk temasla veya aşınma artıklarının ortama, ardından da vücut sıvılarına karışması ile gerçekleşir (Williams, 1974; Gruen vd, 1975; Meachim, 1976) .

Fakat bu tür korozyonun gelişimi çoğu halde; protezin erken zamanda çıkarılmasına sebep olacak boyutlara varmaktadır (Scales, 1973). Paslanmaz çeliğin biyokorozyonu ile ilgili literatür taraması Bölüm 5’de açıklanmıştır.

BÖLÜM 4

METALLERİN KOROZYONU

Korozyon, metalin içinde bulunduğu ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyona girerek metalik özelliklerini kaybetmesidir. Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp, normal şartlar altında bile korozyona uğrayabilir. Bütün metaller doğada mineral olarak buldukları hale dönüşmek eğilimindedir. Doğada mineraller, söz konusu metalin en düşük enerji taşıyan bileşiği yani en kararlı halinde bulunurlar. Bu mineraller özel metalürjik yöntemlerle ve enerji harcanarak metal haline getirilir. Ancak metallerin çoğu, element halinde, termodinamik olarak kararlı değildir. Uygun bir ortamın bulunması halinde üzerinde taşımış oldukları kimyasal enerjiyi geri vererek yeniden minimum enerji taşıyan kararlı bileşikler haline dönüşmek isterler. Bu sebeple korozyon olayı enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir. Korozyona dayanıklı malzemeler, yüzey kaplamaları, korozyonun etkinliğini azaltmak için korozif ortamlara ilave edilen inhibitörler ve görevini yapamayacak derecede bozunmuş parçaların yenileri ile değiştirilmeleri, bir anlamda korozyonun fiyatını oluşturmaktadır.

Ancak büyük zorluk ve mali yüklerle vücuda takılabilen protez malzemelerinin tekrar sökülmesi gereği ise hastaya ve çevresine çok büyük sıkıntılara sebep olmaktadır. Yalnızca korozyona uğrayan malzemelerin bozulması ile kalmayıp, korozyon ürünlerinin vücut dokularında bölgesel birikimi, karışması ve yayılması, gibi zararlı sonuçlara da neden olmaktadır. Korozyon özellikle, iyonların hareketine izin veren elektrolit içerisinde oluşur. Vücut içerisinde protez malzemesi olarak kullanılacak olan metaller için de aynı durum söz konusudur. İnsan vücudunda su, çözülmüş oksijen, proteinler ve klorid veya hidroksit gibi değişik iyonlar da doku sıvısı içerisinde bulunurlar. Sözü edilen bu maddelerin doku sıvısında bulunması, insan vücudunun protez malzemesi için çok korozif bir ortam oluşturmasına sebep olmaktadır. İşte bu nedenle kullanılacak malzemenin korozyon direncinin oldukça iyi olması arzulanır, zira biyolojik uyumluluk korozyondan direkt etkilenmektedir (Akdoğan, 1998).

Metallerin elektrokimyasal korozyona uğrama konusundaki aktifliklerinin anlaşılması için hidrojen referans olmak üzere, standart elektrot potansiyelleri belirlenmiştir. (Bu konuya elektrokimyasal korozyon bölümünde değinilecektir.) Çizelge 4.1’de bazı metallerin standart elektrot potansiyelleri verilmiştir. Buna göre, hidrojenin standart elektrot potansiyelinden daha düşük potansiyel değerine sahip olan metaller aktif, daha büyük potansiyel değerine sahip olanlar ise soy metal olarak adlandırılmıştır. Korozyon prosesinin başlaması için, birbirinden farklı standart elektrot potansiyeline sahip iki materyalin elektron geçişine imkan sağlayacak şekilde birleştirilmesi yeterli olur. Öyle ki, çok sayıda bileşen içeren implantlarda görülen galvanik korozyon bu durumun bir neticesidir. Bir metal alaşımındaki mikroyapıdaki farklılıklar da aynı etkinin görülmesine neden olur (Arthur et al., 1996).

Çizelge 4.1 Bazı metallerin standart elektrot potansiyelleri (Arthur et al., 1996).

Metal	Potansiyel (V)
Au	1.43
Pl	1.20
Hg	0.80
Ag	0.79
Cu	0.34
H	0.00
Pb	-0.13
Mo	-0.20
Ni	-0.25
Co	-0.28
Ca	-0.40
Al	-1.33
Ti	-1.63

4.1 ELEKTROKİMYASAL KOROZYON

Bir korozyon hücrenin oluşması için, şu üç faktörün bir arada bulunması gerekir. Bunlar, iyon içeren sulu bir çözelti, yeteri kadar negatif potansiyelli bir anot, anottan daha pozitif

potansiyelli bir katottur. Korozyon hücresi içerisinde geçen elektrik akımının taşıyıcıları, katı yol (protez malzemesi) içinde elektronlar, elektrolit (kan ve diğer doku sıvıları) içinde ise iyonlardır. Böylece korozyon hücresinin toplam direnci, iki direncin toplamına eşittir. Yerleşmiş tanımlamaya göre elektrik akımının katı yol içindeki yönü, katotdan anota doğru ve elektronlarının akış yönünün tersidir. Korozyon hızı ise hücreden geçen akım yoğunluğu ile doğru orantılıdır.

Vücuttaki kan ve yakın doku sıvıları, korozyona elektrolit olarak katılırlar. Elektrolit direnci ne kadar düşükse, korozyon hücresinden geçen akım şiddeti de o kadar fazla olur. Çözeltinin elektriksel iletkenliği, çözülmüş halde bulunan tuzların konsantrasyonundan ve cinsinden etkilenir. Anot metali elektronlarını vererek pozitif yüklü iyon haline geçerken, katot, çözelti içinde bulunan iyonlara elektron vererek, indirgenme reaksiyonunu oluşturur. Anot ve katottaki elektron alış verişi elektrot yüzeyindeki kimyasal reaksiyonlarla birlikte yürür. Böylece, anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme reaksiyonu meydana gelir. Bu ilk reaksiyonun aynı anda yürümesi ile birlikte anot ile katotdan eşdeğer miktarda akım geçişi gerçekleşir (Yalçın ve Koç, 1991).

Korozyona uğrayan metal yüzeyinde elektron kaybına bağlı olarak pozitif iyonlar oluşur. Açığa çıkan elektronlar katodik bölgelerde indirgenme reaksiyonlarında harcanırlar. Katotta elektronların harcanmasını sağlayan bir reaksiyon oluşabilir. Bunun için birçok ihtimal vardır ve genellikle asitli, nötr veya alkali olması durumuna göre reaksiyonlar değişiklik gösterir.

- Katot bölgelerinde çözelti içindeki metal iyonları elektron alarak metal veya daha düşük değerlikli iyonlara indirgenebilirler:
 $M^+ + e^- \rightarrow M^0$ veya $M^{3+} + e^- \rightarrow M^{2+}$ gibi metal iyon redüksiyonu olabilir.
- Çözeltide bulunan hidrojen iyonları hidrojen gazına dönüşebilir.
 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$ (Hidrojen iyonları redüksiyonu)
- Çözeltide çözülmüş havanın oksijeni hidroksil iyonlarına redüklenebilir ki bu olay korozyonda en önemli katodik olaydır ve her tür sulu ortamdaki en önemli katodik reaksiyondur.
 $2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$ (çözünen oksijenin reaksiyonu)

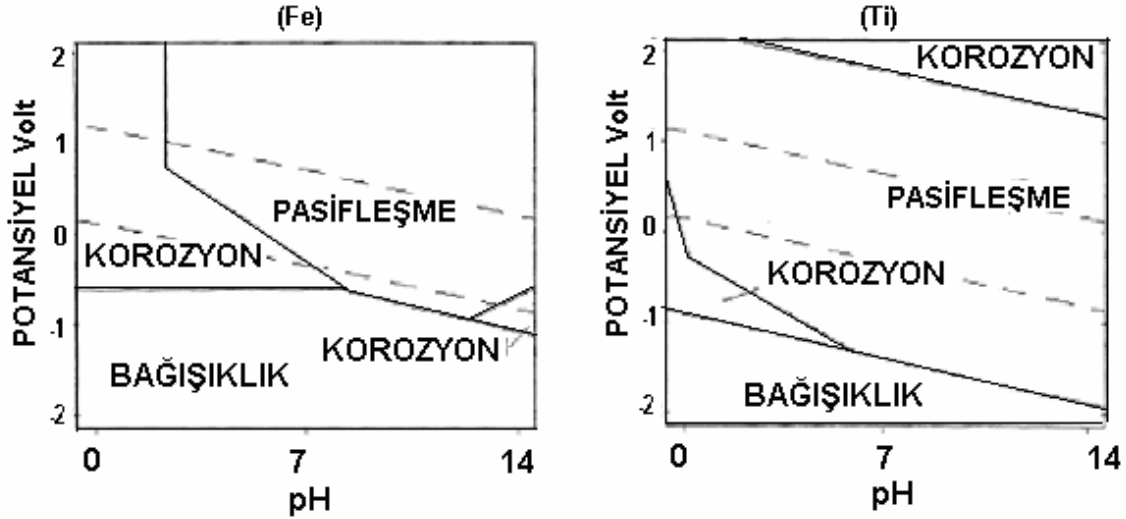
Bu olaylara redüksiyon reaksiyonları denir. Elektrolit bu durumda katotda ihtiyaç duyulan iyonları getirmeye ve anottaki korozyon ürünlerini uzaklaştırmaya yarar. Bu basit elektrokimyasal hücre prensibi aslında bir pildir. Elektrokimyasal korozyonun sürekli olabilmesi için, anottaki oksidasyon reaksiyonları ile elektron üretimi, katotdaki redüksiyon reaksiyonları ile elektron tüketimi tam olarak dengelenmelidir.

Vücuttaki korozyon türü, havalandırılmış nötr ve bazik (pH=7.39~7.41) ortamlardaki korozyon yapısına çok benzemektedir. Metallerin hidrojen iyonları bakımından fakir ve nötr ortamlardaki korozyonu, ortamda çözülmüş oksijen moleküllerinin hidroksil iyonlarına indirgenmesi ile gerçekleşir. Oksijen reaksiyonu olarak tanımlanan bu reaksiyonun oluşabilmesi için ortam içerisinde çözülmüş oksijen moleküllerinin yayılımı ile metal yüzeyine ulaşması gerekir. Çelik parça ve yapıların deniz suyu içinde uğradıkları bozulma da, bu türden bir reaksiyondur.

Korozyon eğilimi yani elektromotor kuvveti, gerçekte açık devre koşulu altında gözlemlenen anot ve katot potansiyellerinin toplamıdır. Hücreden bir miktar akımın geçmesini gerektiren korozyon hızı, Faraday'ın ikinci kanunu gereği bu akımla doğru orantılıdır (Doruk,1982).

Korozyon eğiliminin belirlenmesinde en önemli verilerden biri de standart elektrot potansiyeli değerleridir. Fakat elektrot potansiyelleri, mutlak değerler olmayıp ancak potansiyelini keyfi olarak sıfır (veya sıfırdan farklı belli bir değer) kabul edebileceğimiz bir referans değerinin kullanılması ile anlam kazanırlar. Korozyon hücresinin elektromotor kuvvetini bir mukayeseye ihtiyaç duymaksızın ölçmek mümkündür. Ancak elektrot potansiyelleri, keyfi bir değer verebileceğimiz, bir mukayese elektrotuna karşı ölçülebilirler. Uluslararası kabul edilen mukayese değeri $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ reaksiyonunun standart potansiyel değeridir ve sıfır kabul edilir. Böylece herhangi bir elektrotun potansiyelini, o elektrot ve standart hidrojen elektrotundan oluşan hücrenin elektromotor kuvveti olarak tanımlamak gerekir. Mukayese halinin belirlenmesi ile birlikte, bütün elektrotları standart potansiyellerine göre, en aktiften başlayarak en soy olana doğru sıralamak ve böylece elektrotlar elektrokimyasal bakımdan birbiri ile karşılaştırmaya imkân verici bir düzene ulaşmak mümkün olmuştur.

Korozyon olayına termodinamik yaklaşım yolu, Pourbaix'in geliştirdiği potansiyel-pH diyagramları ile çok yararlı biçimde, genelleştirilmiş bir hale getirilmiştir. Örneğin demirin saf su içerisindeki korozyon davranışı değerleri, potansiyel-pH diyagramı (Pourbaix) üzerinde Şekil 4.1'de görülmektedir (Pourbaix, 1973).



Şekil 4.1 Fe'nin korozyon değişiminin, potansiyel-pH diyagramı üzerindeki değerleri (Pourbaix, 1973).

Korozyon eğilimi de olarak tarif edilen elektromotor kuvvet, gerçekte açık devre koşulu altında gözlemlenen anot ve katot potansiyellerinin toplamıdır. Açık devre koşulu altındaki korozyon hücresinden hiçbir akım geçmez. Diğer bir ifade ile hücrenin elektrik direnci sonsuzdur. O halde elektromotor kuvvetini, hücrenin anodu ve katodu arasında iç direnci çok yüksek olan bir voltmetre bağlayarak ölçmek mümkündür. Bu koşullar altında korozyon hücresinden geçen akımın büyüklüğü ihmal edilebilir düzeydedir.

4.2 POLARİZASYON

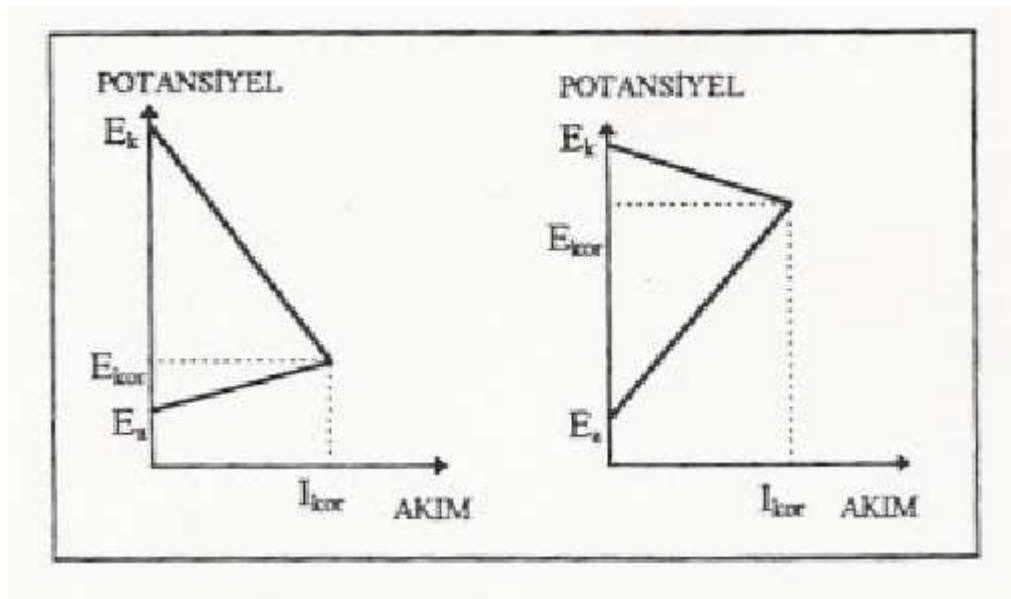
Polarizasyon, kısaca metalin potansiyelinde meydana gelen herhangi bir değişiklik olarak tanımlanır. Aşırı voltaj aşırı gerilim terimleri de aynı anlamda kullanılmaktadır (Potansiyel=Gerilim=Volt). Anot ve katotda oluşan polarizasyon korozyon hızını belirleyen en önemli etkenlerdir. Ortam ile temas halindeki metal yüzeyinde mikro anot ve katotlar, çözünen yüzey altındaki metalin tüm kesiti üzerinden kısa devre halindedirler. Bu nedenle, korozyon hücresinin dış direnci, iç direnç yanında ihmal edilebilecek kadar küçük kalır. Sonuç olarak, hücreden geçen akımı I, voltmetrede okunan potansiyel değeri ϵ ile

gösterirsek, açık devre durumundan kapalı devre durumuna geçilmesi ile anot ve katot yeterince polarizasyona uğrayarak

$$\varepsilon = I^{\text{mak}} * r + \eta_A^{\text{mak}} + \eta_K^{\text{mak}}$$

denklemleri ile ifade edilebilecek sürekli durum koşulu yerleşecektir. Burada η_A ve η_K 'lar sırası ile anot ve katot polarizasyonlarını temsil etmektedir. Korozyon hücresinden bir miktar akım geçirildikten sonra, anot ve katot da meydana gelen kimyasal reaksiyonların etkisi ile elektrot potansiyellerinde değişim olur. Yukarıda da açıklandığı gibi, katot polarizasyonuna metal yüzeyindeki hidrojen birikimi neden olmaktadır. Devreden akım geçtikçe, korozyon hücresinin anot ve katot potansiyel farkı gittikçe azalır. Buna paralel olarak, katot ve anot polarizasyonlarının büyüklüğüne doğrudan bağlı olan korozyon akımında da azalma olur.

Anot ve katot polarizasyonları metal cinsi ve ortama göre değişiklik gösterir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, korozyon hızını bazı hallerde ise anot polarizasyonu kontrol eder. Anot ve katotun polarizasyon özellikleri pratikte korozyonun önlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Korozyonu önlemek için alınan önlemler de polarizasyona dayanır. Bu önlemlerden biri olan metal yüzeyinin kaplanması ile anodik polarizasyon artırılmış olur. İkincisi ise katodik koruma yapılarak, katodun polarize edilmesidir.



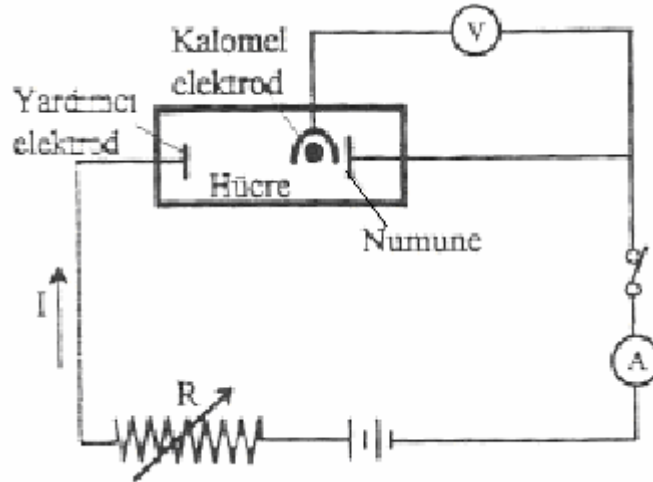
Şekil 4.2 Korozyon hücrelerindeki değişik polarizasyon kontrolleri (Yalçın ve Koç, 1991).

4.3 KOROZYON HIZININ BELİRLENMESİ

Korozyon, yapı olarak genellikle elektrokimyasal bir olay olduğu için, elektrokimyasal yöntemlerle ölçülmesi de mümkündür. Korozyon hızının elektrokimyasal olarak ölçülmesi sırasında karşılaşılan en büyük sorunlardan biri, korozyon potansiyelindeki akımın ölçülmesidir, çünkü bu potansiyelde dışarıdan bir ölçüm cihazı tarafından kaydedilebilecek herhangi bir akım olmaz. Sonuç olarak, korozyon akımını (i_{kor}) ölçmek için yapılan herhangi bir elektrokimyasal yöntem, korozyon potansiyeli dışındaki potansiyellerdeki akımları ölçerek gerçekleştirilir.

Korozyon akımının belirlenmesinde, korozyon potansiyeli ve akım-potansiyel eğrileri kullanılır. Akım-potansiyel eğrileri, akım veya potansiyelden herhangi birinin kontrollü olarak değiştirilmesine karşılık, diğerinin aldığı değerlere göre elde edilir.

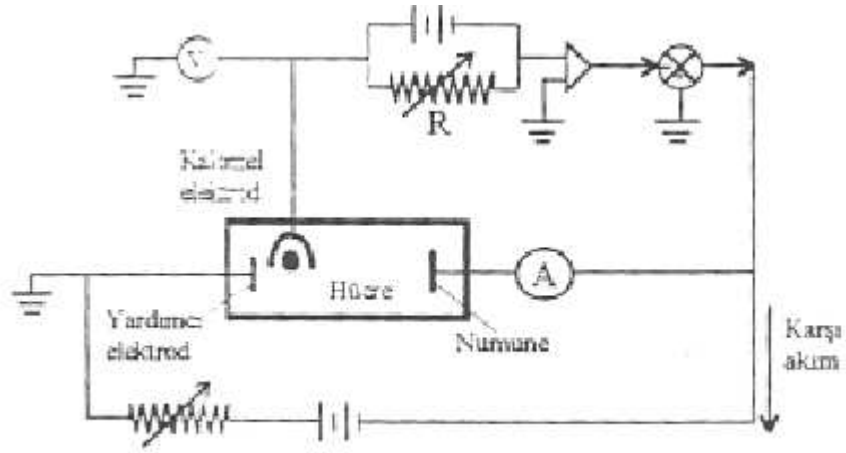
Bu eğrilerin elde edilmesi amacı ile kullanılan galvanostatik yöntemde, kontrol edilen değişken akım yoğunluğudur. Fakat bu yöntem eğrinin lineer olduğu bölgelerde daha doğru sonuç verirken, pasifleşme incelemeleri için yetersiz kalmaktadır. Şekil 4.3'de galvanostatik polarizasyon yöntemi ile çalışan deney düzeneği şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.3'de Galvanostatik polarizasyon yöntemi ile çalışan deney düzeneği (Doruk,1982).

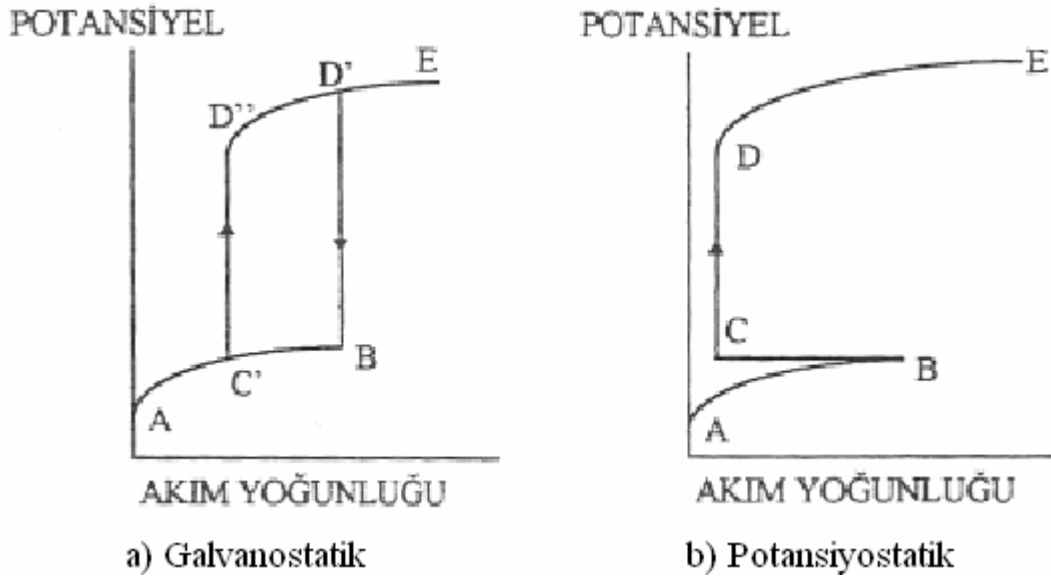
Potansiyostatik yöntemde ise kontrol edilen değişken, elektrot potansiyelidir. Bu yöntemde, aktif pasif dönüşümünün yer aldığı, kritik potansiyelde gözlemlenen süreksizlik dışındaki, elektrot potansiyelinin her bir değerine karşılık sürekli bir akım bulmak

mümkündür. Şekil 4.4’de potansiyostatik polarizasyon yöntemi ile çalışan deney düzeneği şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.4 Potansiyostatik polarizasyon incelemelerinde kullanılan deney düzeneği (Doruk, 1982).

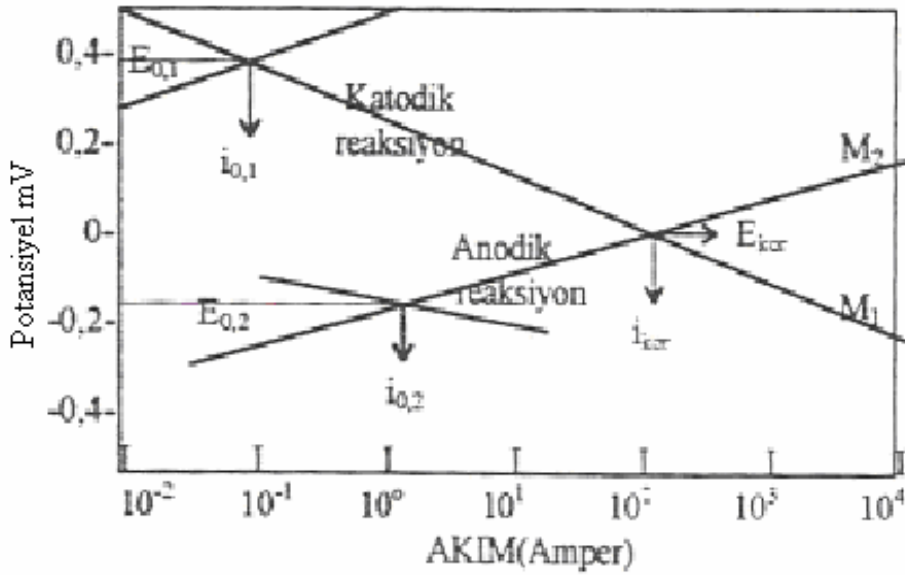
Galvanostatik ve potansiyostatik yöntemlerde elde edilen anodik potansiyel akım yoğunluğu eğrileri Şekil 4.5’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Potansiyel akım yoğunluğu eğrileri (Pourbaix, 1973).

Bir elektrotun, bir çözelti içerisine daldırılmasından belli bir süre sonra elektrot potansiyeli bir denge değerine ulaşır. Denge potansiyeli, sabit bir değer olmakla beraber dinamik durumdadır. Denge potansiyeli, elektrot yüzeyinde anodik ve katodik yönde

gelişen polarizasyon olayının denge halidir. Elektroda anodik veya katodik yönde akım uygulanarak, denge potansiyelinden itibaren anodik veya katodik polarizasyon eğrileri elde edilebilir. Farklı iki elektrotun birbirine bağlanması durumunda ise, elektrotların denge potansiyellerinin biri anodik yönde polarize olurken, diğeri katodik yönde polarize olur. Böylece elektrot çifti yeni bir karma potansiyel değerinde dengeye gelir ve denge halinde oluşan potansiyel değerine korozyon potansiyeli denir. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi aynı çözelti içerisinde daldırılmış M_1 ve M_2 metallerinin polarizasyon eğrileri görülmektedir. Başlangıçta her iki metalin açık devre potansiyelleri $E_{0,1}$ ve $E_{0,2}$ dir. Bu yarım hücreler birbirine bir iletken ile bağlandığı zaman, metallere anot olanının potansiyelinde pozitif katot olanınkinden ise negatif yönde bir artış gözlenir. Anodik ve katodik yöndeki polarizasyon değerleri, devreden geçen akımın şiddetine bağlıdır. Belirli bir bölgede polarizasyon potansiyeli ile akımın logaritması lineer bir değişim gösterir. Bu bölgeye Tafel bölgesi ve bağıntıya da Tafel bağıntısı denir (Yalçın ve Koç, 1991).



Şekil 4.6 Çift elektrotlu sistemde karma potansiyel oluşumu (Yalçın ve Koç, 1991).

Korozyon kaybı birim alana düşen metal miktarı ile hesaplanırken korozyon hızı ise birim süre ve birim alana düşen metal miktarı ile hesaplanabilir. Doğrusal korozyon hızı, birim süreye bağlı olarak yüzeyden taşınan tabaka kalınlığı ile orantılıdır. Korozyon dayanımı (ömür) ise birim tabaka kalınlığına uyarlı süre olarak tanımlanır. Korozyon hızlarını temel olarak metalleri korozyon dirençlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür. Korozyon miktarı genellikle yılda milimetre (mm/ yıl) birimiyle gösterilir.

- a) <0,13 mm/yıl (<0,005 ipy) yüksek korozyon direncine sahip metallere.
- b) 0,15-1,3 mm/yıl (0,005-0,05 ipy) yüksek korozyon hızına sahip metallere.
- c) >1,33/yıl (>0,05 ipy) korozyon direnci genellikle yetersiz metallere.

Korozyon hızının homojen dağılım göstermediği çukurcuk korozyonu gibi korozyonlarda ise bu tür bir sınıflandırma anlamını yitirdiğinden kullanılmamalıdır. Korozyon kaybı, korozyon hızı ve benzeri büyüklüklerin dünyada standart olarak kabul gördüğü birimler Çizelge 4.2’de verilmiştir (Doruk, 1982).

Çizelge 4.2 Sık kullanılan korozyon büyüklükleri ve birimleri (Doruk, 1982).

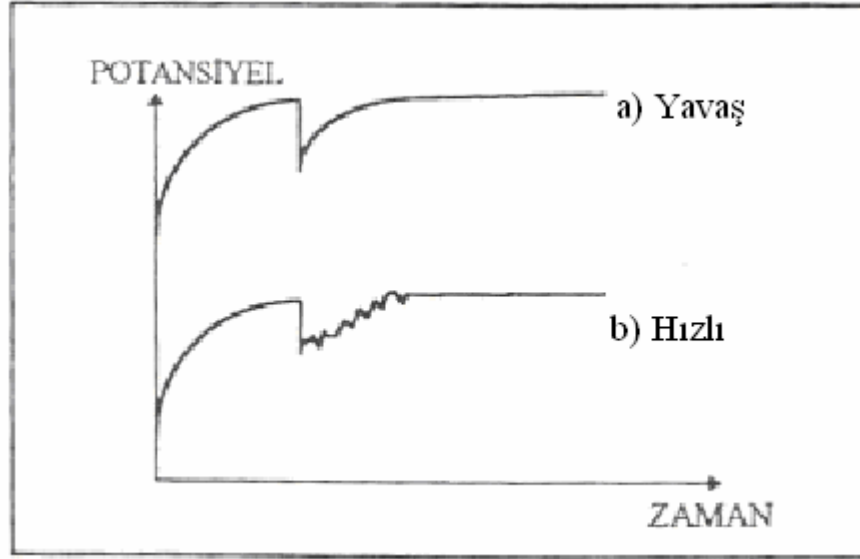
Tanım	Metrik (A)	Anglo Sakson (B)	Birimler arası çeviri faktörü F=A/B
Korozyon hızı	$g.m^{-2}.d^{-1}$	$md.d^{-1}=mdd$	0,1
		$mg.cm^{-2}.h^{-1}$	240
		$g.m^{-2}.h^{-1}$	24
Korozyon kaybı	$g.m^{-2}$	$Mg.dm^{-2}=md$	0,1
Doğrusal korozyon hızı,	$mm.yıl^{-1}$	$İn.y^{-1}=ipy$	25,4
Korozyon dayanımı	$Yıl.mm^{-1}$	$y.in^{-1}$	0,039

4.4 PASİFLİK

Bazı metallere üst yüzeyinde, kısa süreli bir korozyondan sonra koruyucu bir tabaka oluşmaktadır. Bu tabakalar için, iki değişik teori öne sürülmüştür. Bunlardan birincisi bu tabakanın üç boyutlu oksit tabakasından oluşmasıdır. Diğer ise metal yüzeyinde tutunan oksijen atom ve moleküllerinin oluşturduğu tek katlı bir tabakadan oluşmasıdır. Oluşumu üzerinde farklı fikirler bulunan örtü halindeki oksit tabakası, metali korozif ortamdan soyutlar niteliktedir. Malzemenin sahip olduğu bu yeni hale de pasifleşme adı verilir. Pasifleşme eğilimi özellikle Ti, Cr ve Ni gibi bazı geçiş metallere çok kuvvetlidir. Cr çelikleri, Cr-Ni çelikleri, Ni-Cr, Cu-Ni ve Ti alaşımları bu türden malzemelerdir.

Burada, h=saat(hour), y=yıl (year), d=gün (day), md=desimetre kare başına miligram, ipy=yıl başına inç (25.4 mm) cinsinden aşınma(inches penetration er year).

Bu metallerde kendiliğinden gelişen ve korozyona olan direnci artıran oksit film tabakası, elektrolit içerisine daldırılan malzemede zamanla kırılabilir. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi elektrolit ortamda açıkta kalan yüzey, bir müddet sonra tekrar oksit tabakası ile kaplanarak yine korozyona karşı dirençli hale gelmiş olur. Bu olay bazı malzemelerde ardışık olarak sürekli devam eder (Williams, 1981).



Şekil 4.7 Metal yüzeyinin pasifize oluşu (Williams, 1981).

Pasifleşmeye meyilli metaller içinde buldukları ortamın etkinliğine göre, farklı davranış gösterirler. Örneğin belirli bir ortamda çözünmekte olan bir metal, ortamın bileşiminde yapılacak ufak değişikliklerle pasif hale geçirilebilir (aktif→pasif dönüşüm) veya tersi de (pasif→aktif dönüşüm) mümkündür.

Metallerin pasifleşme eğilimi, pasifleşme akım yoğunluğu ve pasifleşme potansiyeli ile belirlenir. Pasifleşmeye kuvvetle yönelen metallerde pasifleşme akım yoğunluğu küçük, pasifleşme potansiyeli ise aktiftir, bu duruma örnek teşkil eden bazı metaller için yaklaşık pasifleşme potansiyelleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

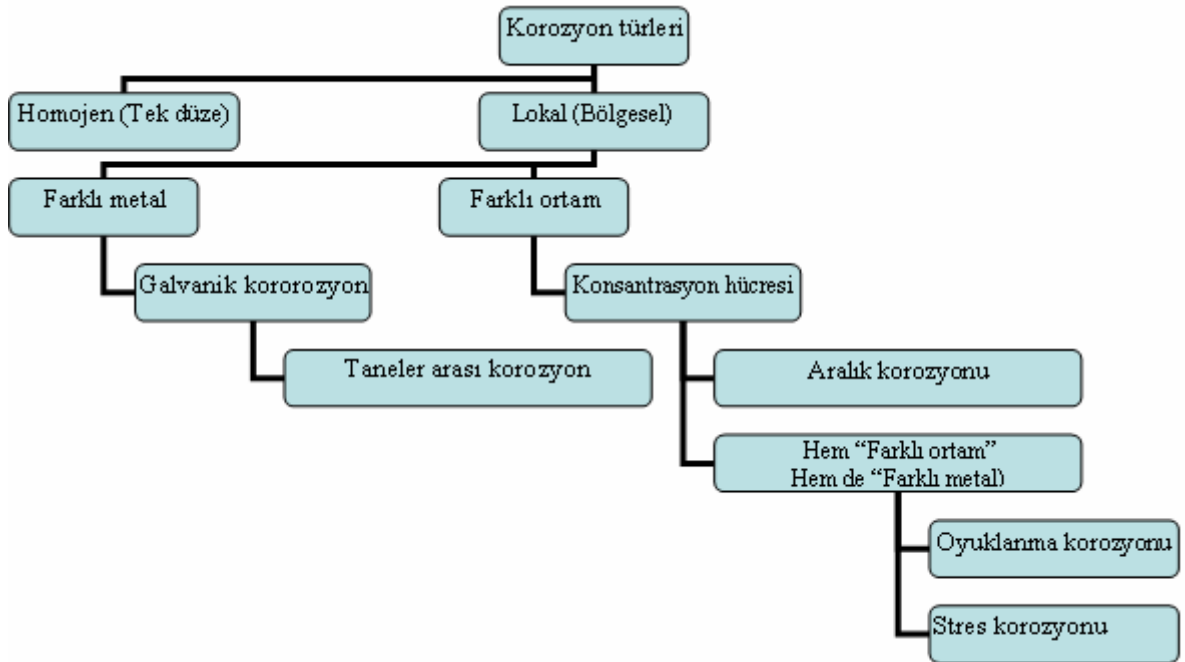
Çizelge 4.3 Bazı metaller için yaklaşık pasifleşme potansiyelleri pH=0 için (Doruk, 1982).

Metal	Pasifleşme potansiyeli (Volt)	Soy-Aktif
Au	1.36	Soy
Pt	0.87	↓
Fe	0.58	↓
Ni	0.36	↓
Cr	-0.22	↓
Ti	-0.24	Aktif

4.5 KOROZYON ÇEŞİTLERİ

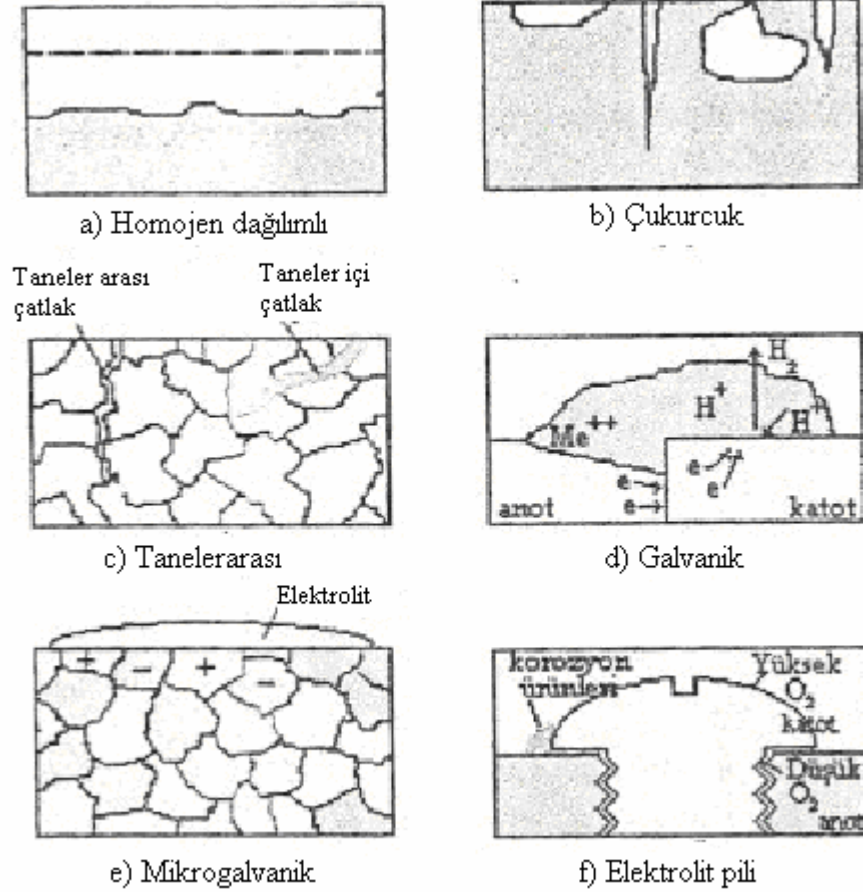
Korozyonun çeşitli türleri vardır: Öncelikle korozyon bölgesel (lokal) ve tek düze (homojen) olarak ele alınır. Mühendislik açısından daha önemli olan bölgesel korozyon 3 ana başlık altında incelenir; Şekil 4.8’de korozyon türleri şematik olarak sınıflandırılmıştır (Çakır AF, 2002).

- 1) Gözle görülebilen korozyon (Makro korozyon)
- 2) Mikroskopla görülebilen korozyon (Mikro korozyon)
- 3) Karışık korozyon (Mikro + Makro korozyon)



Şekil 4.8 Korozyon türleri (Çakır AF, 2002).

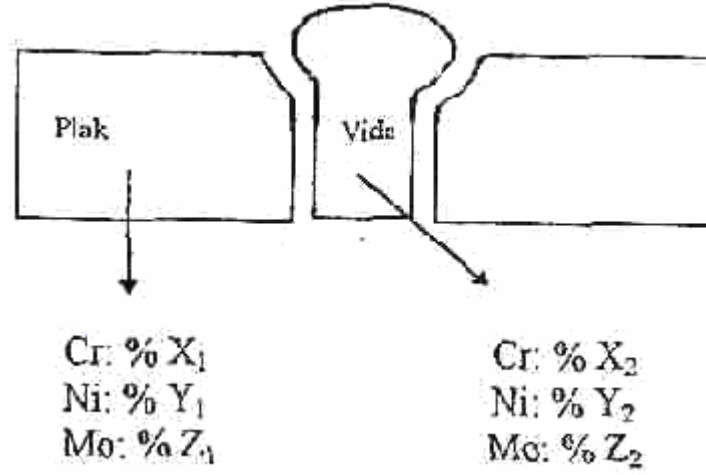
Protez malzemesi olarak kullanılacak metallerde de farklı türden korozyonlar gelişmektedir. Bunlar Şekil 4.9’de görüldüğü gibi görünüşlerine göre, genel korozyon, noktasal korozyon ve korozyon çatlakları gibi başlıca gruplara ayrılabilir.



Şekil 4.9 Çeşitli korozyon türleri (Güleç ve Aran, 1988).

4.5.1 Galvanik Korozyon

Aralarında potansiyel farkı olan iki metal aynı elektrolitin içerisinde bulunuyorsa ve de ikisi birbirine bir elektrik temas olacak şekilde yerleştirilmişse, bu iki metal arasında bir potansiyel oluşur. Anot olan metalden katot olana doğru elektron akımı gerçekleşirken anot metalinde çözünme gözlenir. Bu tip korozyona galvanik korozyon denir. Bu nedenle farklı metaller bir arada kullanılmamalıdır. Aynı metalden yapılmış protezler arasında dahi üretim işlemlerine bağlı potansiyeller olabilir ve galvanik korozyon ortaya çıkabilmektedir. Şekil 4.10’da galvanik korozyonun mekanizması verilmiştir.



Şekil 4.10 Galvanik korozyon (Aydınöz, 1994).

Paslanmaz çeliklerde makro ve mikro temas korozyonu (pili) şeklinde genel ve noktasal korozyon türlerine rastlanır. Özellikle paslanmaz çelik kabın içindeki çözeltiliye ek olarak bulunan bakır vb. madenî parçacıklar mikro temas korozyonuna yol açar. Paslanmaz çeliklerde en sık rastlanan derişiklik pili elektrolite oksijen girişinin çeşitli bölgelerde farklı olmasından ileri gelen ve paslanmaz çeliğin yüzey pasifliğinin yer yer bozulmasına yol açan havalandırma pilidir.

4.5.2 Oyuklanma Korozyonu

Oyuklanma korozyonu, Fe, Ni veya Cr gibi ince bir oksit film tabakası ile korunan metallerde, özellikle ortamda klorür varlığında film tabakasının yerel olarak bozulduğu ve altındaki metalde çukurcuklar şeklinde hızlı bir çözünmenin olduğu korozyon türüdür. Oyuk içindeki en derin yerdeki metal atomlarının iyonize olarak çözeltiliye geçmesi ile oyukun daha da derinleşmesi söz konusudur. Bu tür korozyon oldukça hızlı gerçekleşebilir ve harabiyet düzgün bir yüzeyde beklenenden çok daha erken meydana gelebilir. Oyuklanma, açığıtaki metal yüzeyleri üzerinde oluşan lokalize korozyon saldırısı olarak tanımlanabilir. Oyuklanma belirli bir ortamda, metalin potansiyeli, metal oksit filminin anodik çözünme (oyuklanma) potansiyelini geçtiğinde gerçekleşir. Belirli bir ortamda, metalin anodik oyuklanma potansiyeli, korozyon potansiyeline eşit veya daha düşük ise, kendi kendine bir oyuklanma oluşması beklenmelidir. Metaller ve alaşımları, yüzeylerinde oluşan oksit ürünleri etkisi ile korunabilirler. Bu nedenle, metalin korozyon direnci, metalin içinde bulunduğu belirli ortamda yüzeyinde oluşabilen oksit tabakasının

devamlılığına ve koruyuculuğuna bağlıdır. Çoğunlukla korozyon saldırısı yine de devam eder, ancak korozyon hızı ihmal edilebilir bir seviyeye iner. Bu duruma pasif durum denir. Metal, yüzeyinde pasif film oluşması ile korunmalı bir hale gelir. “Pitting potential”, yani oyuklanma (çukurcuk) gerilimi (potansiyeli), oyuklanmanın başladığı, “volt” cinsinden verilen potansiyeldir. Oyuklanma geriliminden daha düşük gerilimlerde dahi pasif film yer yer bozulur ve oyuklanmanın başladığı yerlerde akım yoğunluğu çok yükselir, ancak yeni bir oksit filmi oluşması ile “yara iyileşir”. Metalin pasifleşmesi gerçeği, hiç çözünmeyeceği anlamına gelmez. Korozyonu oluşturan itici güç her zaman vardır, ancak pasif filmin oluşmasıyla çözünme yavaşlar. Pasif tabakadaki Cl⁻ iyonları film tabakasını zayıflatır, böylece “pitting”, yani oyuklanma korozyonu başlatırlar ve ortamda Cl⁻ iyonları bulunmaması, film tabakasının bu tür korozyona karşı daha dirençli hale gelmesini sağlar.

Tüm yüzeyde pasif olan paslanmaz çeliklerde herhangi bir yerel korozyon olursa başlangıç noktasında hızlı bir ilerleme olur. Çünkü pasif (katot) ve aktif (anot) alanlar arasında bir elektrolitik pil (hücre) ortaya çıkar ve oyuklanma ilerler. Ortamda klorür içeren çözeltiler varsa aktif pasif elektrolitik hücreleri hızlanır. Yapıda Mo bulunması ise noktasal korozyon dayanımını artırır.

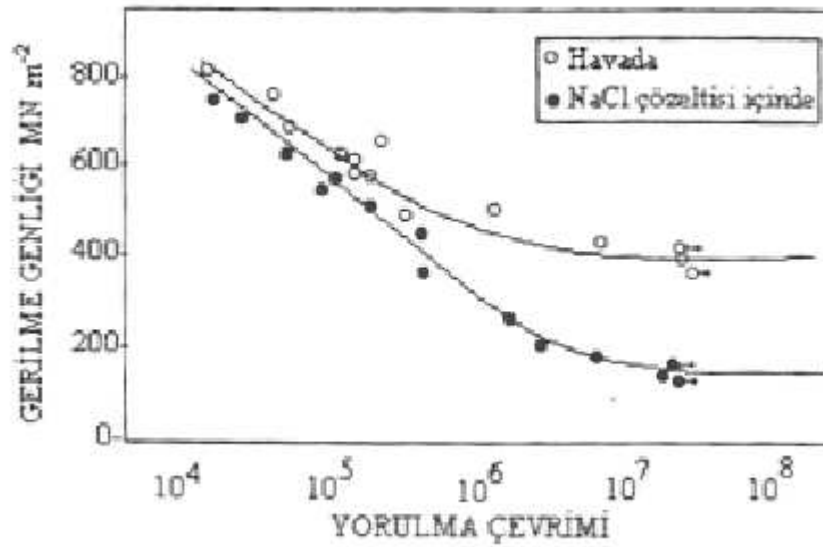
4.5.3 Gerilmeli Korozyon Türleri

Korozyonun etkisine, mekanik zorlamaların da eklenmesi, gerilme korozyonu çatlaması ve korozyon yorulması gibi çok önemli problemlere neden olmaktadır.

Gerilmeli korozyonun ortaya çıkabilmesi için, malzemeye çekme veya basma yönünde gerilme uygulanıyor olmalı, mevcut bir çatlak başlangıcı ve olayı destekleyici bir elektrolit bulunmalıdır. Çatlak başlangıçları, malzemenin yüzeyinde ve büyüklükleri mikroskopik ölçeğin altında olabilen, mekanik gerilme ile korozyonun birlikte etkimesi sonucu ortaya çıkan süreksizliklerdir. Çatlak başlangıcının ucunda çentik etkisi ile gerilme yığılması ve dolayısıyla plastik şekil değiştirmiş bir bölge meydana gelir. Bu bölge yüksek dislokasyon yoğunluğu nedeniyle kısmen azalmış olan gerilme yığılması ve çatlak büyümesi ile taşıyıcı kesit küçülüp ortalama gerilme yükseldiğinden çatlak tekrar etkinlik kazanır. Böylece çatlak ilerlemesi hızlanarak parçanın kısa zamanda kırılmasına yol açar. Gerilme korozyonu çatlağı, malzeme ve elektrolite göre değişerek hem taneler arasında hem de tane içinde, her türdeki malzemede gelişebilmektedir.

Hidrojen gevrekliği adı verilen korozyon türü, gerilme korozyonu olarak nitelendirilmektedir. Zira gerilme korozyonunda çatlak başladıktan sonra karşılıklı etkileşim ile olay giderek hızlanırken, hidrojen gevrekliğinde ise önce atomsal hidrojen, örneğin bir katodik reaksiyon sonucu ortaya çıkıp malzeme içine yayılır; daha sonra hidrojen molekülü meydana getirirken iç gerilmelere ve dolayısıyla çatlamalara neden olur.

Gerilme korozyonu ile aynı mekanizmaya dayanan korozyon yorulmasında ise elektrolit olmadan da, sadece değişken zorlamalar altında yüzeyde çıkıntı ve girintiler, yani uçlarında dislokasyon yoğunluğu yüksek olan derin çatlak başlangıçları oluşabildiğinden, çok aktif olmayan bir elektrolitte de korozyon yorulmasının görülmesi mümkündür. Şehir suyu dahi yorulma dayanımının önemli oranda azalmasına yol açabilir. Fakat ortamın korozif olması Şekil 4.11’de görüldüğü gibi çatlak gelişiminin başlama ve büyümesini daha da hızlandırmaktadır.



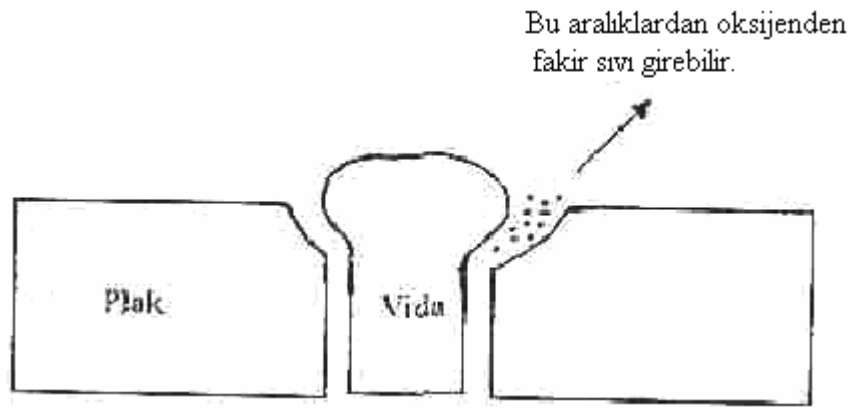
Şekil 4.11 %18 Ni çeliğinde, korozyonun yorulma gerilmesine etkisi (Sarıtaş, 1995).

Birbiri üzerine kayan yüzeylerin bulunduğu metallerde oksit filminin oluşması devamlı önlemediğinden, bunlardaki çatlak gelişimi daha hızlı olabilmektedir. Korozyon yorulması, hemen hemen sadece taneler içi çatlaklar şeklinde ilerleyen bir korozyon türüdür. Kullanılan malzemelerdeki yorulma zamanı, yorulma çatlağını başlatmak ve bu çatlağı kritik olmayan boyutlardan kritik boyutlara geliştirmek için gerekli salınımların toplamı olarak tanımlanabilir (Sarıtaş, 1995; Güleç ve Aran,1988).

4.5.4 Aralık Korozyonu

Genellikle sızıntı nedeniyle dar aralıklarda oluşan, hızlanmış bir korozyon türüdür. O_2 'nin az olduğu yer anot, çok olduğu yer katot olarak davranarak, korozyon gerçekleşir.

Vida ve plak temas yüzeyleri gibi bulunan bölgelerde bu aralıkta çevre ile ilişkinin azalması oksijen difüzyonunun zorlaşması sonucu ortaya çıkar. Bu bölgede metal daha yüksek elektriksel potansiyele ulaşır, metal ve hidrojen iyonlarının konsantrasyonu artar. Bunun sonucunda korozif etkileri olan klor iyonları bölgeye çekilir. Şekil 4.12'de aralık korozyonu görülmektedir.



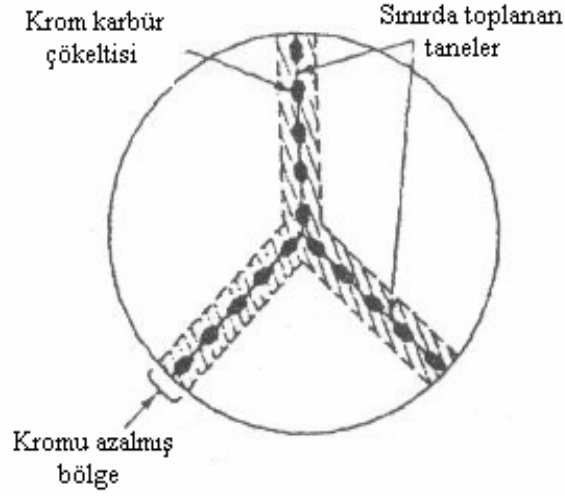
Şekil 4.12 Aralık korozyonu (crevice corrosion).

Paslanmaz çeliklerde ise; havalanması zayıf olan dar aralıklardaki sınırlı miktardaki oksijen pasif oksit filmini onarmaz ve bir derişiklik pili oluşur. Ayrıca buralarda korozyonu hızlandıran bir kısım yabancı maddeler birikir. En uygunu bu yerlerin tamamen sızdırmaz yapılmasıdır.

4.5.5 Tanelerarası Korozyon

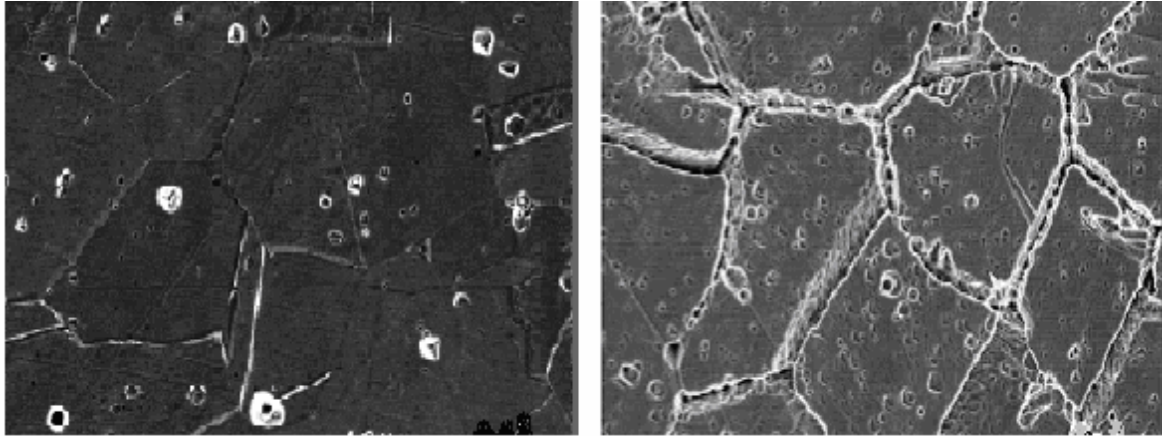
Tanelere göre tane sınırları daha aktif yapıya sahiptir. Bu durum iki farklı ortam oluşturur. Bir paslanmaz çelik belirli bir sıcaklığa ısıtılıp soğutulduğunda, Cr, C ile reaksiyon meydana getirir. $Cr_{23}C_6$ 'lar tane sınırlarına çöker, dolayısıyla tane sınırlı Cr'ce fakirleşir ve bu bölgeler Cr'ce zengin tane içleri ile bir galvanik çift oluşturarak çözünürler. Taneler arası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür (Şekil 4.13). Bu çelikler yüksek sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulursa veya kaynak yapılırsa, çelik içinde bulunan C ile

Cr, $Cr_{23}C_6$ bileşimini oluşturur. $Cr_{23}C_6$ kendisi korozyona uğramaz. Ancak, taneler arasındaki sınır bölgelerinde birikerek bu bölgeleri korozyon açısından zayıf bir hale getirir (Yalçın ve Koç, 1999; Doruk, 1982).



Şekil 4.13 Paslanmaz çelikte taneler arası $Cr_{23}C_6$ çökeltisi (Yalçın ve Koç, 1999).

Karbür oluşumunu engellemek için Cr'nin karbon yerine başka bir elementle bileşik yapması sağlanır. Başka bir seçenek C miktarını azaltmak veya sistemi karbürlerin çözüneceği sıcaklığa ısıttıktan sonra yeniden karbür oluşmasına meydan vermeden ani soğutma yapmaktır. Şekil 4.14 'de a) 316L paslanmaz çeliğin normal şartlardaki mikroyapısı, b) Taneler arası korozyona uğramış 316L paslanmaz çeliğin mikroyapısı verilmiştir (Aydınoğu ve Aydınol)



a) Normal mikroyapı

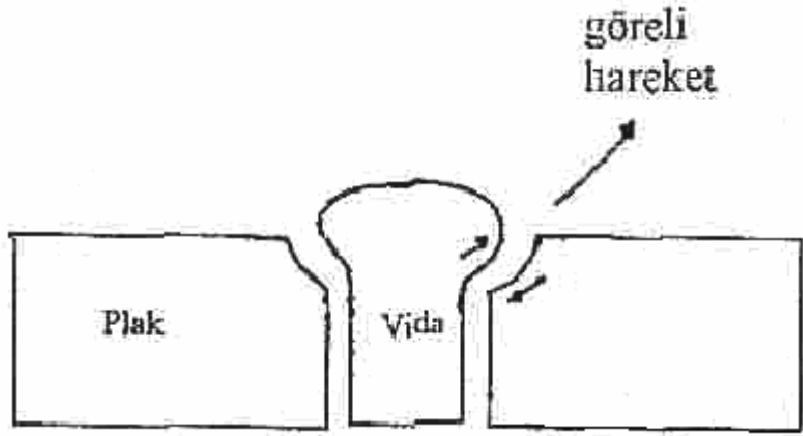
b) Taneler arası korozyona uğramış mikroyapı

Şekil 4.14 316L paslanmaz çeliğin normal mikroyapısı ile taneler arası korozyona uğramış mikroyapısı (Aydınoğu ve Aydınol).

4.5.6 Kazınmalı Korozyon (Fretting corrosion)

Temas eden iki yüzey arasındaki mikro hareket pasif tabakada mekanik aşınmaya neden olur. Sıklıkla kırık tespitinde kullanılan plak ve vidaların temas yüzeylerinde görülür. Şekil 4.15’de fretting korozyonunun mekanizması verilmiştir. Mikro hareketin korozyon hızını arttırmasında şu faktörler rol oynar,

- a) Koruyucu oksit tabakasının bu bölgelerde hareketle ortadan kalkması.
- b) Temas alanında oluşan plastik deformasyon.
- c) Elektrolit olarak davranan bölgedeki sıvının karıştırılması.



Şekil 4.15 Kazınmalı korozyon (fretting corrosion).

BÖLÜM 5

PASLANMAZ ÇELİĞİN BİYOKOROZYONU

Paslanmaz çeliğin korozyona uğrama sürecinde, metalin koruyucu tabakası fiziksel ortamda tepkiye girmesiyle iyonlar açığa çıkar. İyonlar hücre içerisine yayılır ya da hücre zarı alıcıları tarafından tanınan protein ve moleküllerle karmaşık bağlantılar kurarak kabul görür. Bu iyonlar, hücreler uyarıldığı zaman bağışıklık düzenleme salgılarının artmasına ya da azalmasına sebep olarak hücrelerin bölgesel bağışıklık tepkilerini değiştirmek için hücre alıcılarıyla bağlantıya girebilirler. Uyarılmış hücreler bakteri gibi yabancı antijenlerin varlığı ile harekete geçen hücrelerdir. Bu hasar harekete geçirici bağışıklık sistemi tepkileri, bağışıklık hücresi uyarılması ve biyomalzemenin korozyona uğramasını ve bu şekilde seyretmesi gibi bir kısır döngü halide gelişebilir.

Biyomalzemelerin vücut içerisinde buldukları ortam, çok çeşitli anyon (Cl^- , PO_4^{-3} , HCO_3^- vs.), katyon (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} vs.), organik bileşikler ve çözülmüş oksijen içerirler. Vücut ortamının pH'ı 7.4 ortam sıcaklığı ise 37°C 'dir. Her zaman için biyolojik ortamın sabit kalması beklenemez. Ortamda meydana gelebilecek değişiklikler (hücre aktiviteleri, oksijen miktarındaki değişiklik, pH'ın değişimi) korozyonu tetikleyebilir. Diğer bir deyişle, korozyon ilk başta pasif bir durumda iken meydana gelen değişimler sonucunda aktif hale geçen bir reaksiyon haline gelebilir. Biyolojik ortamda uzun süre kalması istenen metallerin içerisinde buldukları ortamın korozif etkisine karşı dayanıklı olması gerekmektedir.

Korozyon oranı birçok kimyasal reaksiyonda belirleyici olan pH tarafından etkilenebilir. Örneğin pH; hücre tarafından serbest bırakılan birçok enzim ve koenzimlerin işlevselliğini etkiler. Wataha et al., (1998) yüksek soylu metal ve döküm alaşımlarını pH'ı 1–7 olan çözeltide 30 dakika süreyle maruz bırakmıştır. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi, yüksek soylu ve soylu alaşımlar asit ortamına dirençli iken Ni bazlı alaşımlar pH'ı 1–4 seviyesinde tutulduğu zaman yüksek miktardaki Ni^{+2} açığa çıkardığını göstermiştir. Önemli bir nokta Ni^{+2} iyonları bir haftalık deney boyunca yüksek miktarda açığa çıkmaya

devam etmiştir. pH ve metal iyonlarının etkileşimi implant ile bütünleşmenin olmadığı durumlarda görülebilir. Eğer bütünleşme meydana gelirse kemik hücreleri implantın yüzey matrisi içine büyür ve sıkı bir şekilde implanta bağlanır. Eğer implant kemiğe sıkı bir şekilde bağlanmaz ise hareket bağımsızlık kazandırabilen aşınma ürünleri oluşturacaktır (Pearson et al., 1998). Tarihsel analizler makro fazların yabancı vücut dev hücreleri ve fibroblastlar; kemik implantlar da ara yüzeyinden geri kazanılmış dokular içinde ortopedik aşınma ürünlerinin varlığını göstermiştir. (Collin-Osdoby et al., 1995; Trindade et al., 1999). Bağımsızlık tepkisi boyunca pH 6 dan 4 e kadar düştüğü ve birkaç gün düşük seviyede kaldığı görülmüştür (Wataha et al.,1998). Düşük pH seviyesi implantdan metal iyonlarının açığa çıkması ile yükselebilir (Haynes et al., 2000).

Shettlemore ve Bundy (1999) Co-Cr-Mo (ASTM F75), 316L paslanmaz çelik (ASTM F138) ve Ti-6Al-4V (ASTM F136) ile protez alaşımlarının bozunma ürünlerinin toksitleme oranlarını araştırmışlardır. Çalışmanın amacı “her alaşımın korozyon oranı, kendine has kimyasal türlerin açığa çıkması, korozyon ürünlerinin özünde olan toksit, vücut içersindeki dağılımı, pasif filmde ortaya çıkan iyonların seçici çözünmesinin oluşumu ve korozyon ürünleri bileşenleri arasında muhtemel sinerjik (iki maddenin bileşik etkisi) ya da antagonistik ilişkileri” değerlendirmeyi içermektedir. Bu deneyin sonuçları metal iyonlarının elemental formları içerisinde zehirli olduğunu göstermiştir. Cr^{+6} iyonu en zehirli (>100 ppm), Ni^{+2} iyonu ikinci en zehirli (>100 ppm) ve Al en az zehirli olanı iken (<600 ppm) Ti iyonları diğerleri ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde zehirli olmadığı görülmüştür. İyon karışımlarının değerlendirilmesi, Ti-6Al-4V ürünleri zehirliliğini artırmak için sinerjik davrandığını ve 316L paslanmaz çelik ve Co-Cr-Mo ürünlerinin zehirliliği düşürmek için antagonistik davrandığını göstermiştir. 316L paslanmaz çelik’den ve Co-Cr-Mo’den (örneğin Cr) ortaya çıkan seçici çözünmüş ürünlerin, alaşım bileşenlerinden daha zehirli olduğu kanıtlanırken Ti-6Al-4V’nin tersi davrandığı görülmüştür. Böylece deney, test edilmiş ortopedik alaşımların iyonik bileşenlerinin bağımsız bir şekilde hareket etmediğini ortaya koymaktadır. Sonuçlar; açığa çıkan Cr (VI), Co (II) ve Ni (II) 316L paslanmaz çelik ve Co-Cr-Mo gibi alaşımların en zehirli olduğunu göstermiştir. Ayrıca hücre içiyle ilgili olan metal iyonları çok az toksit yoğunlaşmasında bile hücre davranışlarını değiştirebildiğini ortaya koymuştur. Bu bilgi, Ni, Co, Cr, Al, Ti, ve V gibi birçok bilinen alaşımların protez malzemesi olarak kullanılması açısından oldukça önemlidir.

Biyouyumluğu etkileyen önemli faktör korozyon direnci için mekanizmayı sağlayan yüzeyindeki koruyucu oksit filminin oluşumudur. Yinede protez malzeme yerleştirildiğinde alaşım korozyona uğrayabilir ve alaşım bileşenleri vücuda yayılabilir. Gerçekten Walczak at al. (1998) 9–21 yıl sonra hastalardan çıkarılan 11 paslanmaz çelik kalça protezinden 9'nun önemli oranda korozyona uğradığını tespit etmiştir. Bir çok paslanmaz çelik protez aletleri vücuda uyumlu iken, özellikle Cr ve Ni açığa çıkması kronik tetikleyicinin ilerleme olasılığı, zehirliliği aşırı hassasiyeti yada protezin kullanıldığı süre zarfındaki diğer reaksiyonları ile ilgilidir. Örneğin Vieweg at al. (1999) 10 ayda hastalarda 13 spinal fiksator sisteminin 5'inde aşırı fibrosis (hücre aralarındaki lifli bağdokunun artması), yabancı vücut reaksiyonları ve kronik iltihaplanmaları rapor etmişlerdir. Bir tavşan beyin modelinde malzemelerin biyouyumluluğunun değerlendirilmesinde, Mofid at al. (1997) Ti'un, Co-Cr ya da silikon elastomer ile karşılaştırıldığında paslanmaz çeliğin en büyük hızlandırıcı tepkilerini gözlemlemişlerdir. Savarino at al. (2000) serumda Cr ve Ni seviyelerinin ve benzer kromatit (DNA'nın kendini eşlemesi sonucu oluşan iki iplikçikten her biri) değişimlerinin önemli oranda artmasını, implantsız hastalarla karşılaştırdığında paslanmaz çelik kırık sabitleme cihazlarının protez bileşenleri ile hastalardaki lenfosit (vücut enfeksiyonlara karşı koruyan bir tür akyuvar) sirkülasyonlarında genotoksinin (genler üzerinde zehirli etkisi olan kimyasallar) bir göstergesi olarak değerlendirmiştir. Ayrıca in vitro hücre kültür çalışmalarında, Cr ve Ni iyonları ya da partikül yıkıntıları gibi 316L paslanmaz çeliğin bileşenleri, ön intihaplı cytokinleri (bağışıklık hücrelerinin açığa çıkardığı gizli bir protein) açığa çıkarmak için kültür edilmiş macrohage (vücutu yabancı objelere karşı koruyan büyük bir beyaz kan hücresi) hücrelerini aktif hale geçirebilmekte ve hücre zehirlenmesinde kabul edilebilir seviyelerde kültür edilmiş kemik hücrelerinin metabolizmasını değiştirmektedir (Wataha et al., 1991; Bumgardner et al., 1995; Charissoux et al., 1996; Wang et al., 1996).

İn vitro ve in vivo çalışmalar 316L paslanmaz çeliğin korozyon dayanımını değerlendirmede yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Revie and Greene, 1969; Brown and Merritt, 1980; Brown and Simpson, 1981; Bundy et al., 1983; Ogundele and White, 1985; Taira and Lautenschlager, 1992; Hunt et al., 1999; Milosev and Strehblow, 2000; Omanovic and Roscoe, 2000; Shih et al., 2000). İn vitro korozyon testlerinde genellikle fizyolojik tuz çözeltileri kullanılır, paslanmaz çelik düşük korozyon hızı sergilerken, Cl ortamları ile korozyon süreçlerinin hızlandırılması oyuk ve çatlak korozyonlarına karşı

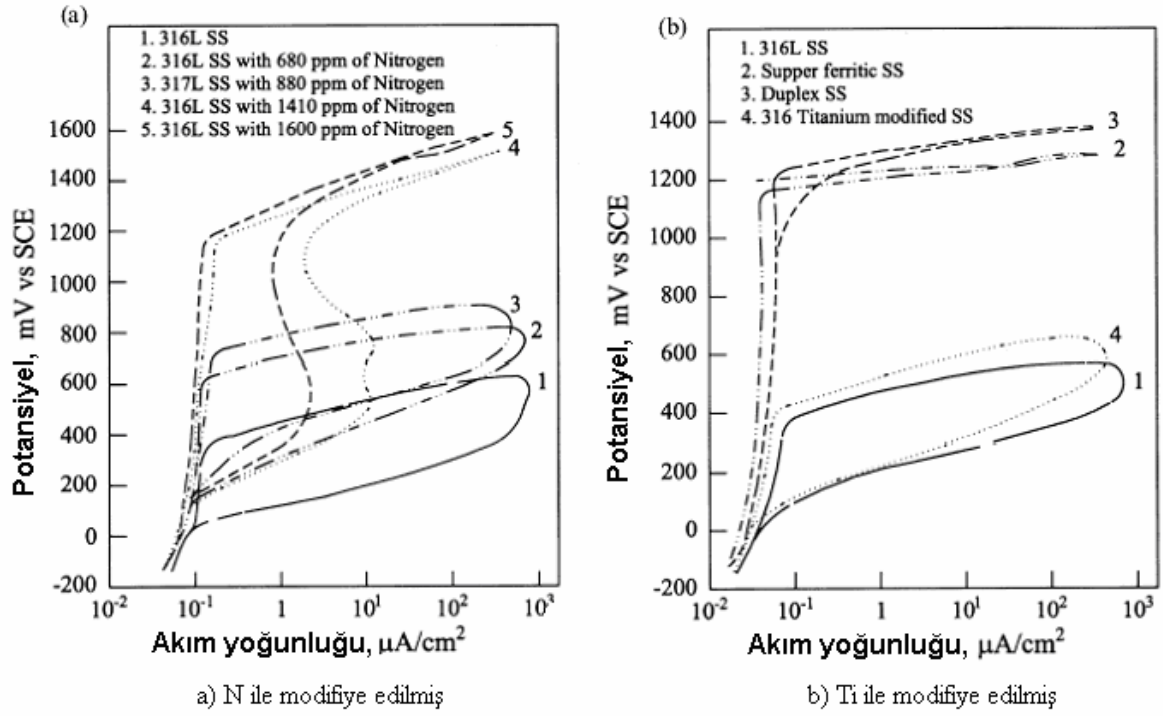
hassasiyetini artırır (Brown and Merritt, 1980; Ogundele and White, 1985; Bundy et al., 1986; Zitter and Plenk, 1987; Taira and Lautenschlager, 1992; Hunt et al., 1999; Milosev and Strehblow, 2000). Omurga sabitleme sistemleri, kemik plakaları ve civataları, gibi aletlerin parçaları arasında nispi hareketler meydana gelebilir bu da mekanik olarak koruyucu oksit filminin kalkmasına ve fretting (kazımalı) korozyonu ile sonuçlanmasına neden olur (Brown and Simpson, 1981; Williams et al., 1988; Xulin et al., 1997). Buna ilaveten, proteinler elektrolit ortamında yer alırsa ya da basınç uygulanırsa, 316L paslanmaz çeliğin korozyon direnci düşer ve korozyon hızı artar (Brown and Merritt, 1980; Bundy et al., 1983; Williams et al., 1988; Milosev and Strehblow, 2000; Omanovic and Roscoe, 2000; Shih et al., 2000). İn vivo korozyon testleri vitro korozyon testleri ile nitel ilişkisi olduğunu göstermektedir (Revie and Greene, 1969; Brown and Simpson, 1981; Bundy et al., 1983; Lucas and Lemons, 1992; Shih et al., 2000). Yinede, farklılıklar belirgindir. Brown ve Simpson, saline solüsyonu içinde in vivo ortamına göre in vitro ortamında daha fazla fretting korozyonu olduğunu gözlemlemişlerdir ki bunda in vitro ve in vivo ortamlardaki yüklemeler arasındaki farkların bir rolü olabilir. Williams et al. (1988) proteinlerin paslanmaz çeliğin pasif korozyon hızını artırırken, 316L paslanmaz çeliğin in vitro fretting korozyonunu düşürdüğünü rapor etmişlerdir. Tuzlu solüsyonda in vitro korozyonunun, in vivo korozyonunun ölçümünde yeterli olmayabileceği ve organizmaların, hücrelerin, mekanik yüklemenin ve biyo elektrik etkilerinin implant alışımalarında önemli rol oynayabileceği gerçeği düşündürmüştür (Clark and Williams, 1982; Bundy et al., 1983; Williams and Williams, 1996). Korozyon testleri implant alışımlarının in vivo korozyon davranışlarında kesin veri elde etmek için in vivo ortamı gibi olması önemlidir.

Vücuttan çıkarılan implantlarda yapılan çalışmalar, 316L paslanmaz çeliğin başarısızlığa uğramasının sebebinin % 90'dan fazla oranda oyuk ve çatlak korozyon saldırılarından kaynaklandığını gösterir (Sivakumar et al., 1992). Bu yüzden ortopedik aygıt olarak geçici kullanımda olsa en iyi malzemeyi kullanmak arzulanan bir şeydir. Bu bölgesel korozyon saldırıları ve metal iyonlarının implanttan ayrılmasından dolayı çeliği modifiye ederek 316L paslanmaz çeliğin korozyon direncinin artırılması gereklidir.

Cerrahi iplantlarda korozyonu azaltmanın tek yolu pasif filmin kararlılığını, bileşimini ve doğasını artıran alışım elementlerini ekleyerek yüzey özelliklerine uygun alışım seçmekten geçer. Homojenleştirme işlemi için ikinci faz çökmesi, inklizyonları kontrol

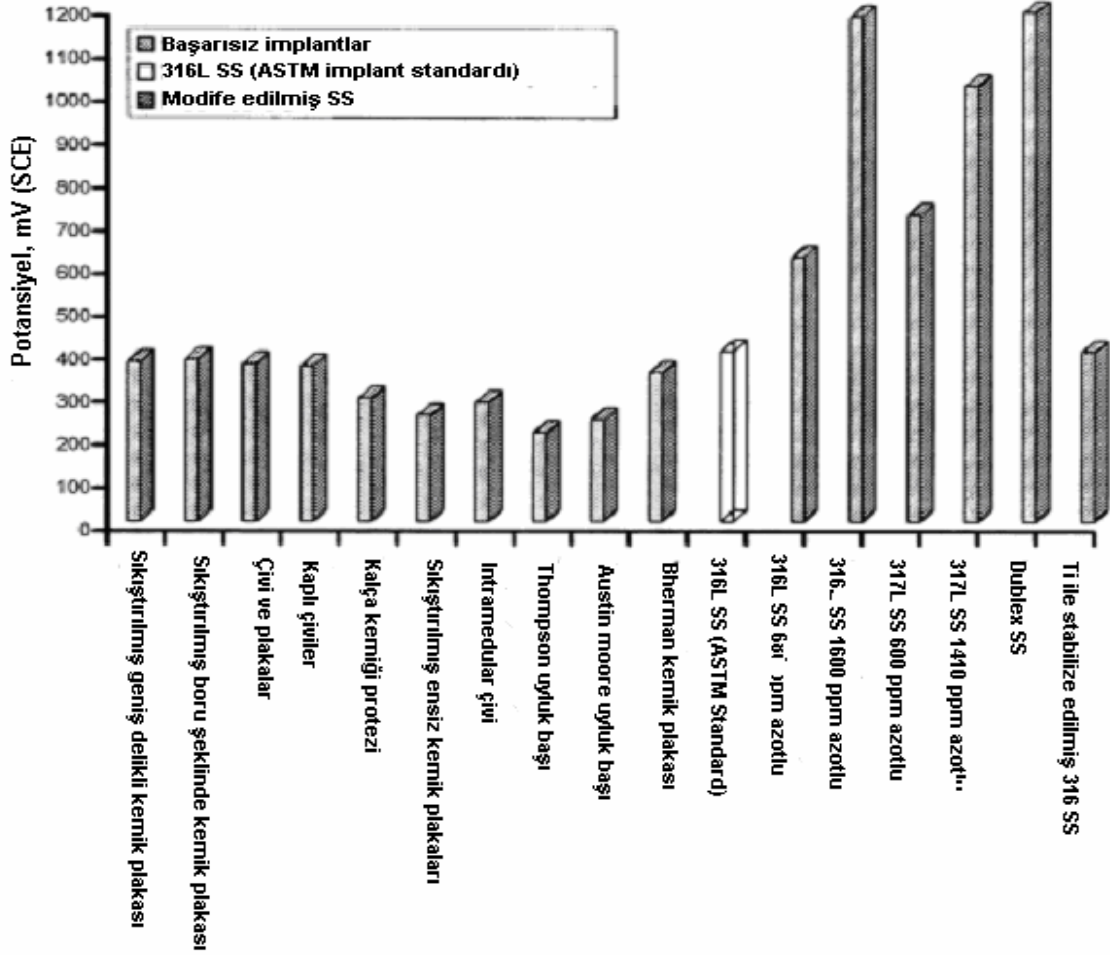
altında tutmak için geliştirilmiş çelik yapma süreci kullanılarak çeşitli temiz çelik üretimi; özellikle tane sınırlarında ikincil fazların oluşumlarını elimine etmek için uygunsuz ısı işlemler ve fabrikasyon hatalarından sakınılmalıdır. Korozyon direncini artırmak için N, Ti, Mo gibi alaşım elementleri eklenerek geliştirilen paslanmaz çelikler modifiye edilmiş paslanmaz çelikler diye adlandırılır.

Modifiye edilmiş paslanmaz çeliklerin yani 680 ppm N'li 316L paslanmaz çelik çeşidi, 1600 ppm N'li 316L SS, 880 ppm N'li 317L SS, 1410 ppm N'li 317L SS duplex ve yapay ortamda modifiye edilmiş süper ferritik paslanmaz çeliklerin Hanks solüsyonunda (NaCl-8.0, CaCl₂-0.14, KCl-0.40, NaHCO₃-0.35, Glucose-1.00, NaH₂PO₄-0.10, MgCl₂.6H₂O-0.10, Na₂HPO₄.2H₂O-0.06, MgSO₄.7H₂O-0.06 g/L sırasıyla) pH 7-4, ve sıcaklık 37 ± 1°C'de in vitro korozyon çalışmaları yapılmıştır (Kamachi Mudali, 2001). 316L SS ile 316L modifiye edilmiş paslanmaz çeliğin yapay vücut sıvısındaki polarizasyon eğrileri Şekil 5.1 a ve b'de verilmiştir. Kritik oyuk potansiyeli (E_b) 316L paslanmaz çelik alaşımı için +365 mV'dir. 1600 ppm N'nin varlığı E_b değerini +1170 mV yükseltirken, 680 ppm N'nin varlığı E_b değerini +620mV yükseltmiştir. E_b üzerine benzer etki aynı zamanda 880 ve 1410 ppm N içeren 317 L SS'de bulunmuştur (Çizelge 5.1). Böylece yüksek N içeren östenitik paslanmaz çeliklerin E_b değerini artırması, yapay vücut sıvısında oyuk korozyon direncinin geliştirildiğini kanıtlamaktadır. Süper ferritik SS, dubex SS, 1600 ppm N'li 316L SS, 1400 ppm N içeren 317 L SS'ler genelde kullanılan 316L SS (C 0.03, Mn 2.00, Si 1.00, P 0.045, Cr 16.0-18.0, Ni 10.0-14.0, Mo 2.0-3.0) ile karşılaştırıldığında oyuk korozyon direncinin iki kat daha fazla olduğu görülmüştür. (Sivakumar et al 1993, 1994). Süper ferritik paslanmaz çelik +1120mV'a kadar pasifleşme sergilemiş ve bu potansiyelin üstünde, numune üzerinde hiç oyuk saldırısı görülmeksizin transpasiv çözünmesi meydana gelmiştir. Ti ile modifiye edilmiş paslanmaz çelik oyuk potansiyelini +423 mV sergilemiştir (Sivakumar et al 1993, 1994).



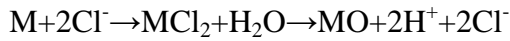
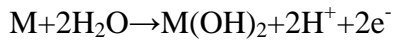
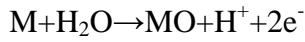
Şekil 5.1 316L paslanmaz çeliğin potansiyodinamik anodik polarizasyon eğrileri.

Halen kullanılmakta olan 316L SS (implant alaşımı) ile modifiye edilmiş malzemeler karşılaştırıldığında modifiye edilmiş malzemelerin oyuk korozyon direncinde yüksek ilerleme olduğu görülmüştür. Şekil 5.2’de oyuk korozyonuna karşı 316L (implant alaşımları için ASTM standardıdır), modifiye edilmiş paslanmaz çelikler ve başarısız imlantların karşılaştırmaları yapılmıştır (Kamachi Mudali et al, 1996).



Şekil 5.2 Oyuk korozyonuna karşı 316L (implant alaşımları için ASTM standardıdır), modifiye edilmiş paslanmaz çelikler ve başarısız imlantların karşılaştırılması (Kamachi Mudali et al, 1996).

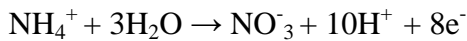
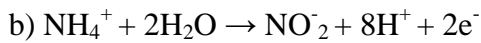
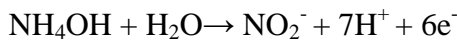
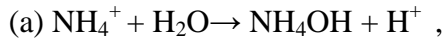
Yukarıdaki alaşımların yüksek oyuk korozyon direnci en dıştaki pasif film tabakasında bulunan OH⁻ iyonları formundaki bağlı su ve Cr zenginleştirilmesine dayandırılabilir. Oyuğun asitlenmesi anodik reaksiyonları hızlandıran aşağıdaki reaksiyonların sonucu olarak yer alabilir.



Çizelge 5.1 Hank's solüsyonu içerisinde modife edilmiş paslanmaz çelikler için elektrokimyasal değerleri.

Malzemeler	E_{kor} (mV)	E_b (mV)	E_p (mV)
316L SS	-108	+365	+24
316L SS (680 ppm N)	-168	+620	+93
316L SS (1600 ppm N)	-159	+1170	+137
317L SS (880 ppm N)	-145	+720	+120
317L SS (1400 ppm N)	-155	+1152	+134
316L SS (Ti)	-112	+723	+52
Alaşım 926	-120	+1189	+950
Alaşım 31	-200	muaf	muaf

Yukarıdaki paslanmaz çeliğin içerisinde N'nin bulunması, pit bölgelerinde amonyum (NH_4^+) iyonlarının teşkil etmesinden dolayı korozyon direncini geliştirmiştir. Amonyum iyonlarının varlığı, NH_4^+ ve NO_3^- , pit büyüme kinetiklerini sıra ile yavaşlatan pH'ı artırdığı rapor edilmiştir (Tanabe et al., 1998). XPS çalışmaları (Kamachi Mudali 1993; Sivakumar 1992; Clayton & Lu 1986) yüzeydeki pit oluşumunun başlamasına engel olan bileşikler oluşturmak için aşağıdaki reaksiyonlardan bir tanesine uğrama ihtimali olan metal-film arayüzeyindeki NH_4^+ varlığını ortaya koymuştur (Kamachi Mudali et al 1996).



Pit başlangıcının ilk safhalarında, pasif filmdeki NH_4^+ veya NH_4OH bulunması pit içerisindeki solüsyonun pH'ının artışı pitin aniden yeniden pasifleşmesine yardım edebilir, böylece pitin başlaması ve büyümesi önlenir. Ayrıca pit alanında N'nin çözünmesi, sonradan oluşan NH_4^+ iyonları ve nitrat bileşikleriyük korozyon direncini geliştirebilir. Clayton (1986) amonyum iyonlarının oluşması için ve anodik olarak ayrılmış N'den nitrit

oluşumu sayesinde pH'ı kontrol altında tutmak için elektrokimyasal bir mekanizmadan çok bir kimyasal mekanizma önermiştir.

İn vitro korozyon çalışmalarında genellikle vücut sıvısına eş değer fizyolojik yapay izotonik salin (tuzlu) çözelti kullanılır. Bununla birlikte çalışmalar, proteinler gibi lokal korozyon direncinde önemli rol oynayan organik türleri gösterir, çünkü proteinler korozyon ürünleri ve metal yüzeyi ile etkileşimde bulunurlar (Arumugam 1998). Korozyon testleri için organik bileşikler vücut sıvılarına benzetilirler, sığır plazması yada dana serumu kullanılır, amino asitleri analiz edildiğinde insan ve sığır albuminleri genel bileşikleri ve moleküler büyüklükleri dikkate değer benzerlik gösterirler. Buna ilaveten, test ortamındaki kalıntıları daha gerçekçi bilgiye ulaşmayı ve in vivo korozyon mekanizmasındaki görüşü elde etmeyi mümkün kılar. İn vivo deneysel çalışmaları, in vitro deneylerinden elde edilen deneysel sonuçlar birbirilerini doğrulamaları kaçınılmazdır. Tamamlayıcı bilgiyi elde eden in vivo deneyleri, test malzemelerini hayvan vücudunda elektrot olarak kullanılırken elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirmektedir. Bu testler çok kompleks olmaları nedeniyle genellikle kullanılmazlar. Bu metallerin ne kadar zehirli olduğunu saptamak ve implant çevresindeki bölgesel doku çürüme riskini tayin etmek de önemlidir. Metalik malzemelerden açığa çıkan metalleri filtrelemek (süzme), yerel zehirlenme riskini değerlendirmek, önemli histopathological testlerle gerçekleşir.

Arumugam et al 1998 elektrokimyasal in vivo (fare albinosu kullanılmış) ve in vitro (Ringer solüsyonu içerisinde NaCl, CaCl₂ ve KCl, 8-6, 0-33 ve 0-30 g/L sırasıyla) çalışmalarda Ti ile modife edilmiş paslanmaz çelikler (316L ile % 0-21%, 0-34% ve 0-42 Ti'lu), N'li östenitik paslanmaz çelikler (316LN1, 316LN2 ve 317L ile % 0-06, % 0-16 ve % 0-14 N'li sırası ile) ve süper östenitik paslanmaz çelikler (alaşım 926 (UNS N 08926), alaşım 31 (UNS N08031) halen implant malzemesi olarak kullanılan 316L paslanmaz çeliğe göre korozyon direnci özelliklerini değerlendirmişlerdir. Ringer solüsyonundaki potansiyodinamik anodik polarizasyon eğrileri döngüsünde referans malzeme 316L SS, Ti destekli SS, N destekli SS ve süper östenitik SS elektrokimyasal verileri Çizelge 4'de özetlenmiştir. 316L SS'in E_{kor}, E_b ve E_p ortalama değerleri sırasıyla -373mV, +312mV and -221mV bulunmuştur. Ti destekli tüm paslanmaz çelikler, korozyon potansiyellerinden ileriye doğru 316L referans malzemeninkine benzer pasif durum sergilemişlerdir (Arumugam et al., 1997). Kritik oyuk potansiyeli (E_b) Ti destekli üç tür paslanmaz çeliklerde tip 316L ile karşılaştırıldığında soy yöne doğru kayma bulunmuştur (Kamachi

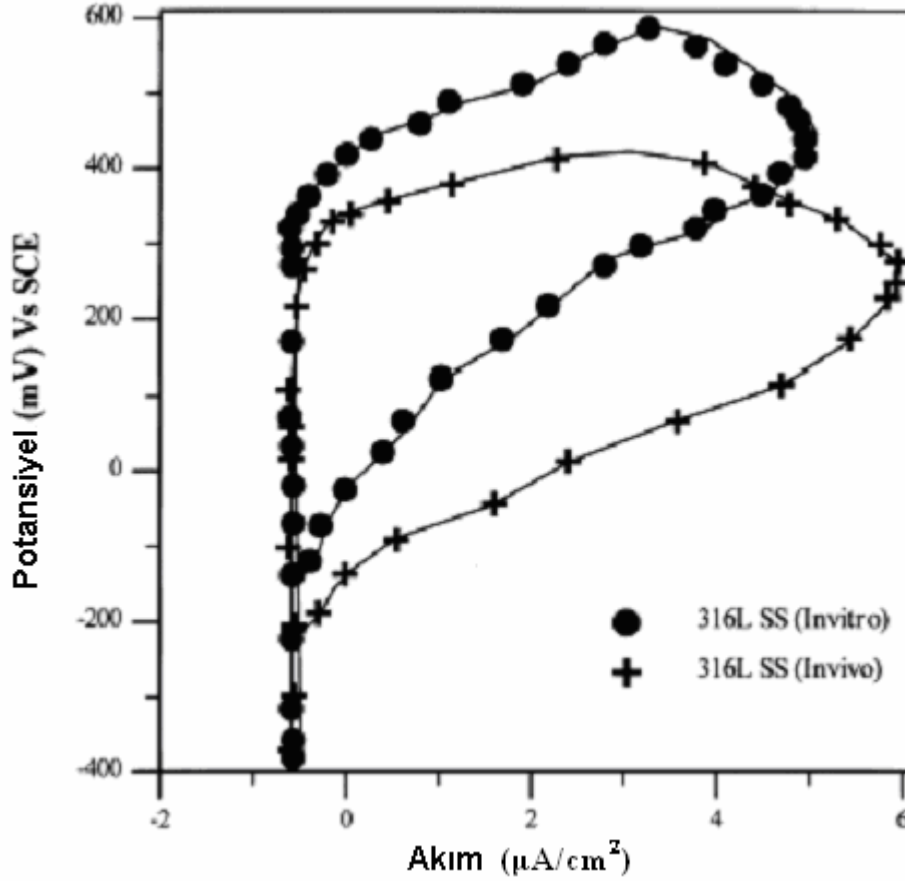
Mudali et al., 1996). E_b ve E_p değerlerinde anodik yönde orantılı kayma N ilavelilerde de gözlemlenmiştir (Pujar et al., 1992; Kamachi Mudali et al., 2000).

Çizelge5.2 Modife edilmiş paslanmaz çeliklerin Ringer solüsyonundaki verileri.

Malzemeler	E_{kor} (mV)	E_b (mV)	E_p (mV)
316L SS	-373	+312	-221
316L SS (% 0.21 Ti)	-341	+357	-204
316L SS (% 0.34 Ti)	-330	+391	-173
316L SS (% 0.42 Ti)	-317	+419	-161
316L N1 SS (%0.06 N)	-304	+440	-112
317L SS (% 0.14 N)	-283	+518	33
316L N2 SS (%0.16 N)	--262	+546	+84
Alaşım 926	-231	+834	+727
Alaşım 31	-214	+891	+776

Böylece, % 0-14 N'nin varlığı E_b değerini +518 mV, ve % 0-16 N'nin varlığı E_b değerini +546 mV artırmıştır. Modifiye edilmiş paslanmaz çelik malzemelere benzer olarak, süper östenitik paslanmaz çelik E_{kor} korozyon potansiyelinden itibaren pasiflik göstermiştir. Süper östenitik alaşımların E_{kor} , E_b ve E_p değerleri bu malzemelerin soy bölgelere kayması bu malzemelerin korozyon direncinin geliştiğinin habercisidir (Arumugam 1998). Bu alaşımların yeniden pasifleşme karakteristikleri ve oyuk dayanımındaki iyileşme, Cr, Mo, ve N gibi alaşım elementlerinin mükemmel kombinasyonuna dayandırılabilir. Paslanmaz çeliğin bileşimine Cr ve Mo ilavesi klorür çözeltilerine karşı korozyon direncini artırır. Paslanmaz çelikte Mo bulunması korozyon sürecini engeller, pasif film tabakasının kırılmasını zorlaştırır. Burada, Cr'ce zengin oksit filmin altında koruyucu ince Mo oksit filmi oluşur ve pasif film için su geçirmez bir alt yüzey sağlar. Cr ve N ile birlikte Mo bulunması pasif filmin kararlılığını artırır, böylece daha yüksek E_b ve E_p değerleri okunur. İn vivo ve in vitro koşullarda yapılan testler karşılaştırıldığında, 316L paslanmaz çelik referans malzemesinin her iki şart altındaki polarizasyon eğrileri Şekil 5.3'de karşılaştırılmıştır. İn vivo deneyinde oyuk potansiyeli, in vitro deneyleri ile karşılaştırıldığında anodik bölgede yaklaşık +120 mV ve tekrar pasifleşme potansiyeli in vivo ortamında yaklaşık +100 mV'ye soy bölgeye doğru kayma eğilimi göstermiştir.

Korozyon dirençlerinde in vivo ve in vitro arasındaki farklılıkları açıklamak için çok sayıda faktör dikkate alınmalıdır. Amino bileşikleri in vivo altında inhibitör olarak görev alır (Arumugam 1998). Buna ilaveten, yabancı malzemeler canlı sistemlere adapte ettirildiğinde, hemen takribinde çoğunlukla fibrojen içeren kendine has kan proteinleri katı yüzeyde adsorblanırlar. Bu ilk protein adsorbisyon örneği, canlı sisteme adapte edilen yabancı malzemelerin tümünde karşılaşılr.



Şekil 5.3 İn vivo ve in vitro şartlarda 316L paslanmaz çelik polarizasyon eğrisi.

Protein bileşenlerinin sürekli adsorpsiyonundan sonra katı yüzeyi protein filmleri ile kaplanır. Genellikle 200 Å kalınlığındaki protein filminin oluşumun hemen sonrasında adsorpsiyon prosesine diğer bileşenler katılmaktadır. Aday malzemelerin tamamında, süper östenitik paslanmaz çelik en yüksek oyuk korozyon direnci ve yeniden pasifleşme meyili sergilemiştir. İn vitro ve in vivo çalışmaların her ikisi de proteinlerin korozyonu engelleme düşüncesini doğrulamaktadır ve izotonik saline çözeltide korozyon hızını yavaşlatmaktan sorumlu olduğu in vivo çalışmalarda bulunmuştur. Farklı in vitro ve in vivo deneyler arasında hayvanlardaki in vivo korozyon çalışmaları korozyon direncini değerlendirmede daha gerçekçi veriler sağladığı açık bir şekilde ispat edilmiştir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada çeşitli ticari kalitelere sahip paslanmaz çeliklerin orijinal formları ve korozyon direncini artırmak amacıyla işlem görmüş formlarının in vitro ortamlardaki korozyon davranışları incelenmiştir. Bu bölümde korozyon numunelerinin hazırlanması, deneyin yapılışı, numunelerin korozyon direncinin artırılması hakkında bilgi verilmiştir.

6.1 DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN MALZEMELER

Deneysel çalışmada çalışma elektrodu olarak Çizelge 6.1’de kimyasal bileşimleri verilen çeşitli ticari kalitedeki paslanmaz çelikler kullanılmıştır. Kimyasal bileşimleri ürün sertifikalarından alınmıştır (Ugine, Groupe Arcelor). Çubuklar BİRÇELİK Tic. Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir. Çubuk şeklinde tedarik edilen ticari paslanmaz çelikler CNC torna da Ø10x3 mm olacak şekilde su soğutmalı olarak hassas bir şekilde kesilmiştir. Kesici takım olarak ISCAR markalı seramik kesici uç kullanılmıştır. Numunelerin kesim esnasında ısınmamasına özen gösterilmiştir.

Çizelge 6.1 Deney numunelerinin kimyasal kompozisyonları (Ugine, Groupe Arcelor).

AISI	C	Si	Mn	Ni	Cr	N	S	P	Mo	Ti
303	0,052	0,39	1,58	8,2	17,09	----	0,324	0,027	----	----
304	0,0316	0,35	1,06	8,05	18,08	0,084	0,023	0,022	----	----
316	0,06	0,40	1,31	10,04	16,55	0,02	0,024	0,030	2,02	----
316L	0,024	0,42	1,29	10,04	16,63	0,042	0,023	0,029	2,04	----
316Ti	0,019	0,59	1,56	11,16	16,74	----	0,029	0,046	2,11	0,140
420	0,204	0,33	0,53	----	12,06	----	0,025	0,016	----	----

6.2 DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR

Deneysel çalışmanın tamamında elektrolit olarak saline solüsyonu (% 0,9 NaCl) kullanılmıştır. Elektropolisaj işlemi hazırlamak için % 96 saflıkta sülfirik asit (H_2SO_4) ve % 65 saflıkta fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmıştır. Kimyasalların tamamı MERCK markadır. Kimyasallar LABORLAR Kimyevi Maddeler Tic. Ltd. Şti. firmasından tedarik edilmiştir.

6.3 ARAŞTIRMADA KULLANILAN DİĞER CİHAZ VE SİSTEMLER

Korozyon incelemelerinde Potentio-Clavano-Scan markalı PGS 2001D modelli taramalı potansiyostat kullanılmış olup, özellikleri aşağıdaki gibidir.



Şekil 6.1 Sistemde kullanılan taramalı potansiyostat.

Aşırı akım uyarılı, analog göstergeli

Akım kademesi : 1 μA ~1A

Voltaj kademesi : $\pm 1000 \pm 0.01$ mV

Tarama hızı : 1, 10, 20, 30, 50, 100, mV/sn

- Pentium 4, 2.00 işlemcili, 80 Gb HD, 256 Mb Ram özelliklerine sahip bilgisayar ve yazıcısı.

- Termometre ve pH ölçer olarak HANNA-HI 8314 model pH metre.

Kademe : 0.00-14.00 pH

Doğruluk : ± 0.02 pH

Çözünürlük : 0.01

- DT-832 dijital multimetre,

Kademe : 200 mA, 200 mV~20 V DC

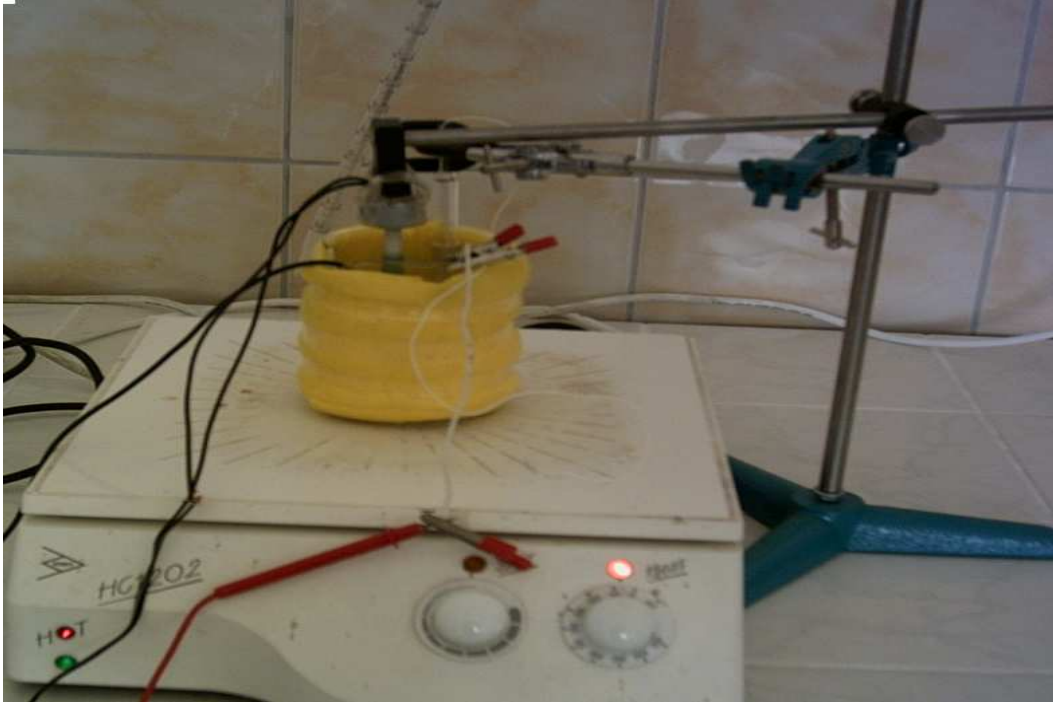
Doğruluk : $\pm \% 1,5$, 2V~20V

Çözünürlük : 100 μ A, 100 mV

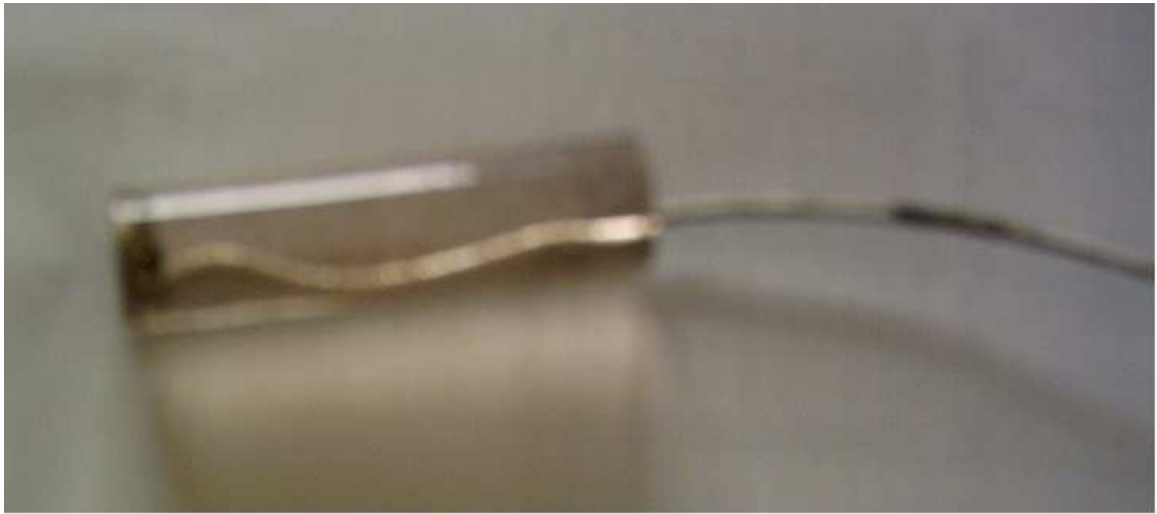
6.4 STATİK KOROZYON DÜZENEGİ ve DENEYİN YAPILIŞI

Deney hücresi olarak 400 ml beher kap ve sıcaklık kontrollü ısıtıcı kullanılmıştır (Şekil 6.2). Elektrolit olarak saline solüsyonu (% 0,9 NaCl) hazırlanmıştır. Elektrolitin sıcaklığını daima $37 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'da kontrol altında tutabilmek, ısı kayıplarını önlemek ve sistemin sıcaklığını dengede tutabilmek için deney hücresi ısı yalıtım malzemesi ile sarılıp, sıcaklık kontrollü ısıtıcı üzerine yerleştirilmiştir. Elektrolit karışımını sağlamak için deney hücresi içerisine mini mikser monte edilmiştir. Statik korozyon düzeneği Şekil 6.4'de verilmiştir. Deney hücresi içerisine, çalışma elektrotu olarak, Çizelge 6.1'deki numuneler, karşı elektrot görevini yapan platin levha elektrot ve referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot (SCE) yerleştirilmiştir.

Numunelerde iletkenliği sağlayabilmek için numunelerin arka yüzeyine lehimleme metodu ile 30 cm uzunluğunda 1.5 mm kalınlığında bakır tel monte edildikten sonra elektrolit ile temas eden yüzey alanını sürekli aynı tutabilmek için sadece $\varnothing 10$ mm'lik uç kısmı açıkta kalacak şekilde yanal yüzeyleri sıvı polyester ile Şekil 6.3'deki gibi kaplanmıştır. Numuneleri polyestere kalıplayabilmek için kalıp olarak plastik tıbbi enjektör kullanılmıştır. Numunelerin tamamı 400, 800, 1200 ve 1500 numaralı zımpara kâğıtları ile parlatılmıştır. Korozyon deneyine başlamadan önce numuneleri ultrasonik yıkama cihazında saf su ile 5 dakika yıkayıp, ardından alkol ile temizleyip kurutulduktan sonra deneye başlanılmıştır.

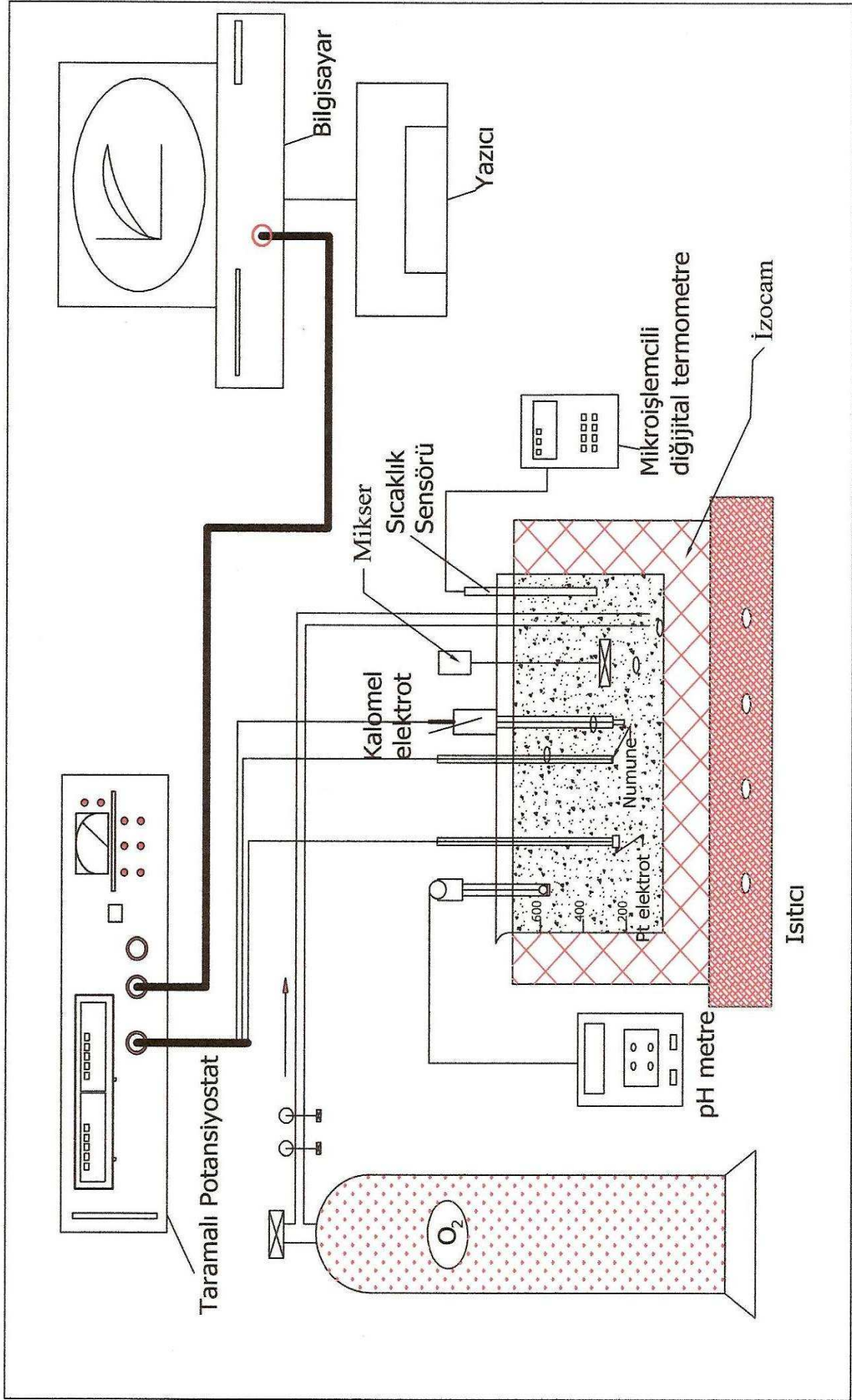


Şekil 6.2 Statik korozyon hücresi.



Şekil 6.3 Çalışma elektrotunun fotoğrafı.

Çalışma elektrotu ile platin elektrot yüzeyleri karşılıklı gelecek şekilde belirli uzaklıkta, referans elektrot ise çalışma elektrotuna olabildiğince yakın yerleştirilmiştir. Bütün deneylerden önce Pt elektrotun yüzeyi 1200 numaralı kağıtla temizlenmiştir. Deneylere başlamadan önce elektrolit içerisine bir saat süre ile O_2 verilerek elektrolitin O_2 doygunluğu sağlanmıştır. Deney başlangıcında ve bitiminde elektrolitin pH'ı pH metre ile ölçülmüştür.



Şekil 6.4 Potansiyostatik yöntemle çalışan statik korozyon deney düzenegi.

6.4.1 Açık Devre Potansiyeli-Zaman Ölçümü

Korozyon potansiyeli ölçümlerinde, referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Ölçümlerde DT-832 dijital multimetre, cihazı kullanılmıştır.

Numunelerin açık devre potansiyeli zaman ölçümü Şekil 6.2'deki statik korozyon hücresinde ölçülmüştür. Öncelikle sistemden akım geçirilmeksizin, saline solüsyon içerisine çalışma elektrotunun ($0,78 \text{ cm}^2$ yüzey kısmı) ve referans elektrotunun daldırılmasından itibaren ikisi arasındaki korozyon potansiyellerinin mV olarak değişimi ilk 45 dakikada her 5 dk. süreyle, zamana karşı ölçülerek numunelerin korozyon eğiliminin ne yönde olduğu incelenmiştir.

6.4.2 Potansiyodinamik Polarizasyon Deneyi

Potansiyel akım eğrilerinin tayini için Potentio-Glavano-Scan markalı PGS 2001D modeli taramalı potansiyostat kullanılmıştır. Burada numuneler anodik yönde polarize edilip, anodik polarizasyon eğrileri elde edilerek akım-potansiyel ilişkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Elektrolit içerisine yerleştirilen elektrotların pozisyonları tüm deneyde aynen korunmaya çalışılmıştır. Deney başlamadan ve deney bitiminde elektrolitin pH'ı ölçülmüştür. Kullanılan elektrolitin (% 0,9 NaCl) deney süresince sıcaklığı $37 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'da kontrol altında tutulup, belirli bir hızda (500 dev/dk) mini bir mikser yardımı ile deney süresince karıştırılmıştır.

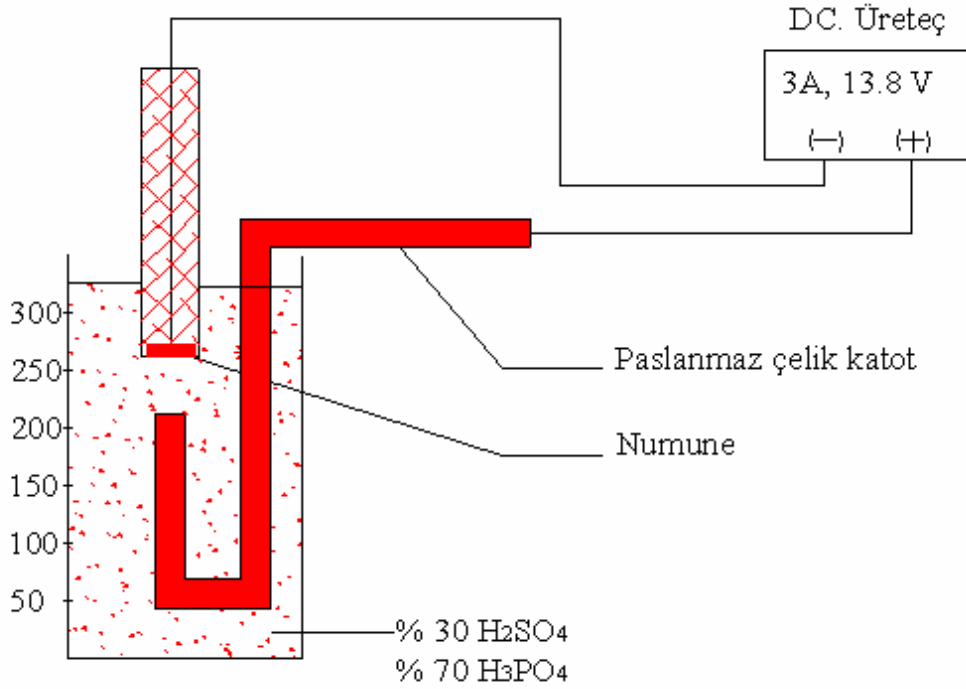
Şekil 6.4'deki bağlantılar yapıldıktan sonra, potansiyel sınır tarama değerleri cihazda ayarlanarak ölçüme başlanılmıştır. Yapılan tüm deneyler için ayrıca doğrulama deneyi olmak koşulu ile iki kez yapılmıştır.

6.5 KOROZYON DİRENCİNİ ARTIRMA DENEYLERİ

6.5.1 Elektropolisaj Düzenegi ve Deneyin Yapılışı

Paslanmaz çeliklerin elektropolisajı (EP) Şekil 6.5'de görülen düzenek ile gerçekleştirilmiştir. Elektrolit olarak da %30 sülfirik asit (H_2SO_4) ve %70 fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmıştır. Numune Şekil 6.5'deki gibi düzenek kurulduktan sonra aşağıdaki parametreler de akım verilerek elektropolisaj işlemine başlanmıştır. Elektropolisaj

işleminde sonra Şekil 6.4'deki statik korozyon düzeneğinde ve şartlarında numunelerin zamana karşı potansiyelleri ölçülüp ardından anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 6.5 Anodik elektropolisaj düzeneği.

Paslanmaz çeliklerin anodik polisajında :

Anot : Parlatılacak malzeme.

Katot : Paslanmaz çelik elektrot.

Anot – Katot mesafesi : 10-15 mm

Anot / Katot yüzey oranı : 2 / 1

Elektrolit sıcaklığı : 25-30 °C

Akım yoğunluğu : 13.8 V ve 3 A

Elektrolit : % 30 H₂SO₄ ve % 70 H₃PO₄

Süre : 1-5 dakikadır.

6.5.2 Nitrik Asitte Bekletilerek Yüzeyin Pasifleştirilmesi

AISI 303, 304, ve 420 kalitedeki numunelerin korozyon direncini artırmak için % 20-40'lık nitrik asit (NA) çözeltisinde 60°C de 30 dakika bekletilip çeliği pasifleştirerek mevcut korucu tabakayı güçlendirme amaçlanmıştır. Deneyin yapılışı ise cam beher içerisine % 35'lik nitrik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Ardından beher sıcaklık ayarlı ısıtıcı

üzerine yerleştirilip 60°C'ye yükselmesi beklenmiştir. Sıcaklık 60°C'ye ulaştığında numuneler solüsyona daldırılıp 30 dakika bekletilmiştir.

6.6 SEM KAREKTERİZASYONU

Korozyon deneyleri sonucunda numune yüzeyindeki değişimleri karakterize edebilmesi için 304 kalite çeliğin korozyona uğramış, elektropolisaj uygulanmış ve korozyona hiç uğratılmamış formları, 316L kalite çeliklerden ise korozyona uğramış ve hiç korozyona uğramamış formları ile 420 kalite çeliğin hiç korozyona uğramamış ve korozyona uğratılmış formlarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) incelemeleri yapılmıştır.

BÖLÜM 7

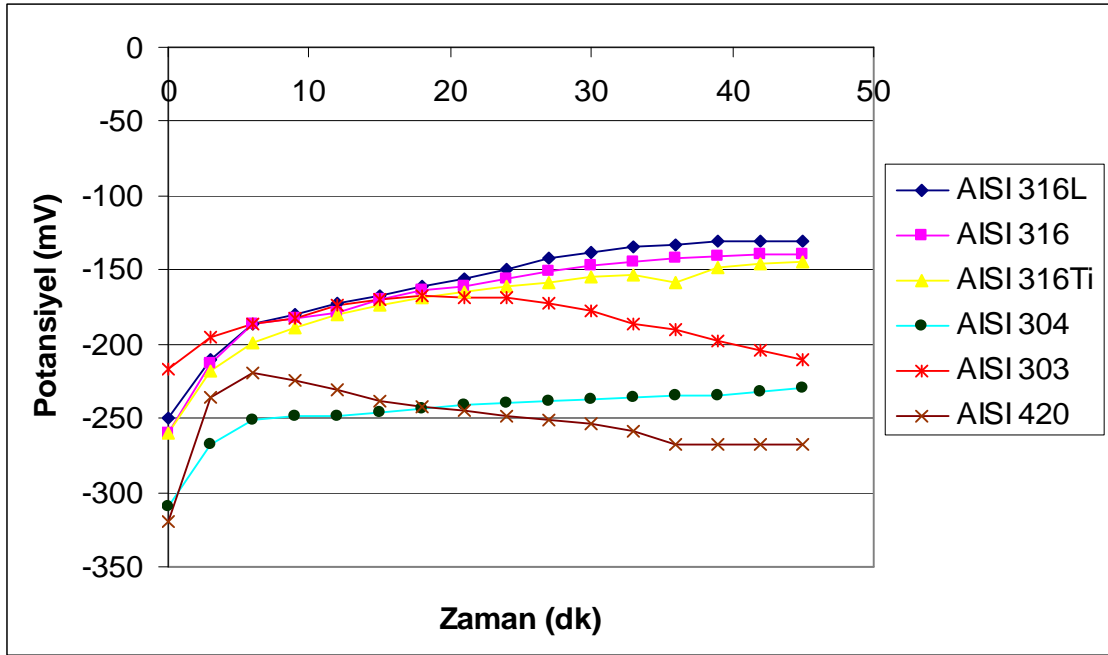
DENEYSEL SONUÇLAR

7.1 AÇIK DEVRE POTANSİYELİ-ZAMAN ÖLÇÜMÜ

Orijinal numunelerin, elektropolisaj işlemi uygulanan ve nitrik asitte bekletilen numunelerin zamana karşı potansiyel sonuçları aşağıdaki gibidir.

7.1.1 Orijinal Numunelerin Açık Devre Potansiyel-Zaman Ölçümü

Deneylede kullanılan 316L, 316, 316Ti, 304, 303 ve 420 kalite paslanmaz çeliklerin zamana karşı potansiyel değişimleri Şekil 7.1’de gösterilmiştir.



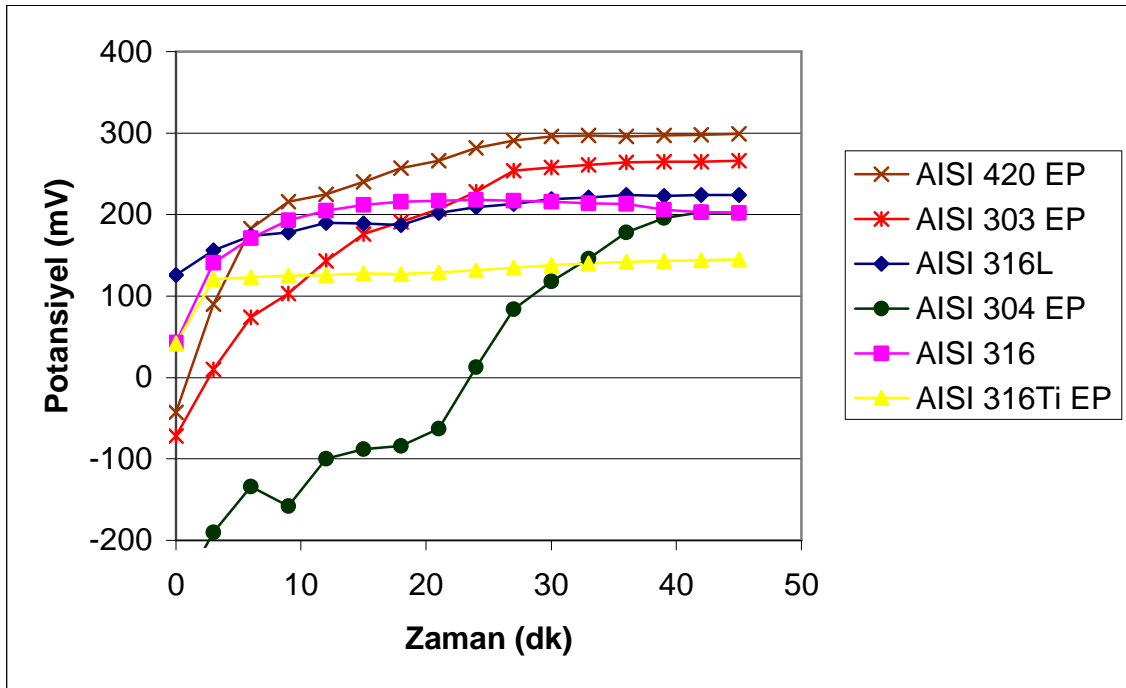
Şekil 7.1 Orijinal numunelerin zamana karşı potansiyel değişimleri.

Şekilden görüldüğü üzere 316L en yüksek potansiyele sahipken sırası ile potansiyel 316, 316Ti, 304 ve 303 de düşük değerler göstermiştir. En düşük potansiyeli ise 420 kalite paslanmaz çelik göstermiştir. Potansiyel değerlerinin düşmesi malzemelerin korozyona

uğrama eğilimlerinin bir göstergesi olarak kabul edildiğinden kullanılan paslanmaz çelikler içerisinde en iyi korozyon direncini (denge potansiyeli açısından) 316L göstermiştir.

7.1.2 Elektropolisajlı Numunelerin Açık Devre Potansiyel-Zaman Ölçümü

Şekil 7.2’de elektropolisaj deneyi yapılan 420, 303, 316L, 304, 316 ve 316Ti kalite paslanmaz çeliklerin zamana karşı potansiyel değişimleri verilmiştir.

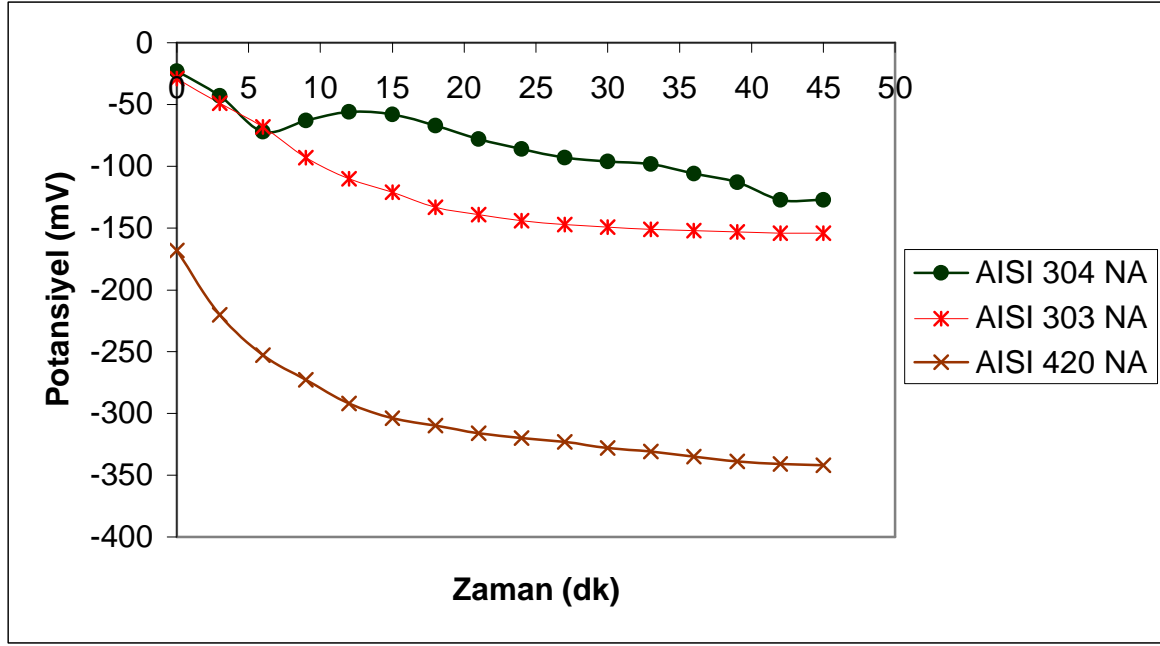


Şekil 7.2 Elektropolisajlı numunelerin zamana karşı potansiyel değişimleri.

Şekilden de görüldüğü üzere 420 en iyi potansiyeli sergilerken ardından (sırası ile) 303, 316L, 304, 316 ve 316Ti kalite paslanmaz çeliklerin denge potansiyellerinin düştüğü, orijinal formları ile kıyaslandığında (Şekil 7.1) 420 ve 303 kalite paslanmaz çeliklerin denge potansiyelleri kayda değer şekilde yükselmiştir.

7.1.3 Nitrik Asitte Bekletilen Numunelerin Potansiyel-Zaman Ölçümü

Nitrik asitte bekletilen numunelerin de Şekil 6.2’deki statik korozyon düzeneği ve 6.4.1 deki açık devre potansiyeli-zaman ölçümü yapılarak numunelerin korozyon eğilimi tespit edilmiştir. Nitrik asitte bekletme işlemine tutulan 303, 304 ve 420 kalite paslanmaz çeliklerin zamana karşı potansiyel değişimleri Şekil 7.3’de verilmiştir.



Şekil 7.3 Nitrik asitte bekletilen numunelerin zamana karşı potansiyel değişimleri.

Nitrik asite maruz bırakılan üç numunenin potansiyelleri karşılaştırıldığında en iyi potansiyeli 304 ve 303 sergilerken, en kötü potansiyeli 420 kalite paslanmaz çelik sergilemiştir.

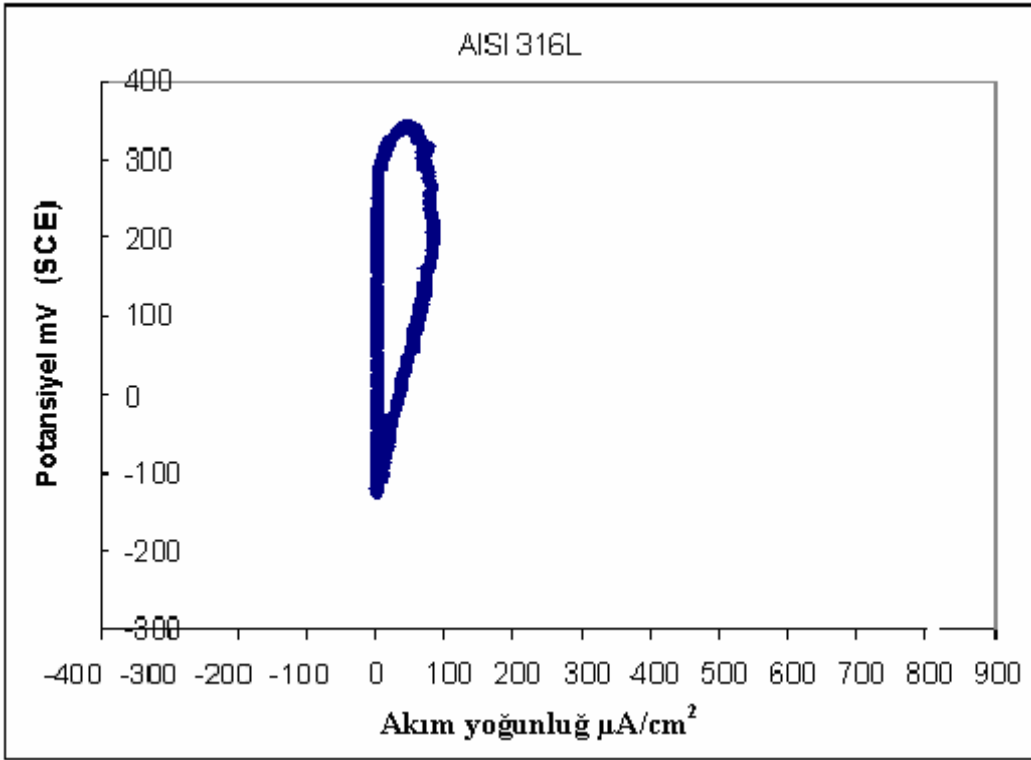
Eğriler incelediğinde grafiğin negatif yöne doğru saptığı görülmüştür. Bu durumun asıl nedeni asitte bekletilen numunelerin yüzeyinin pasifleşmesi esnasında yüzeyde asit birikintisi kaldığı düşünülmektedir. Zamana karşı potansiyel ölçümü esnasında bu birikimin çözünerek dengeye gelmektedir ve bu nedenle negatif yönde eğri elde edilmektedir.

7.2 NUMUNELERİN POTANSİYODİNAMİK POLARİZASYON TEST

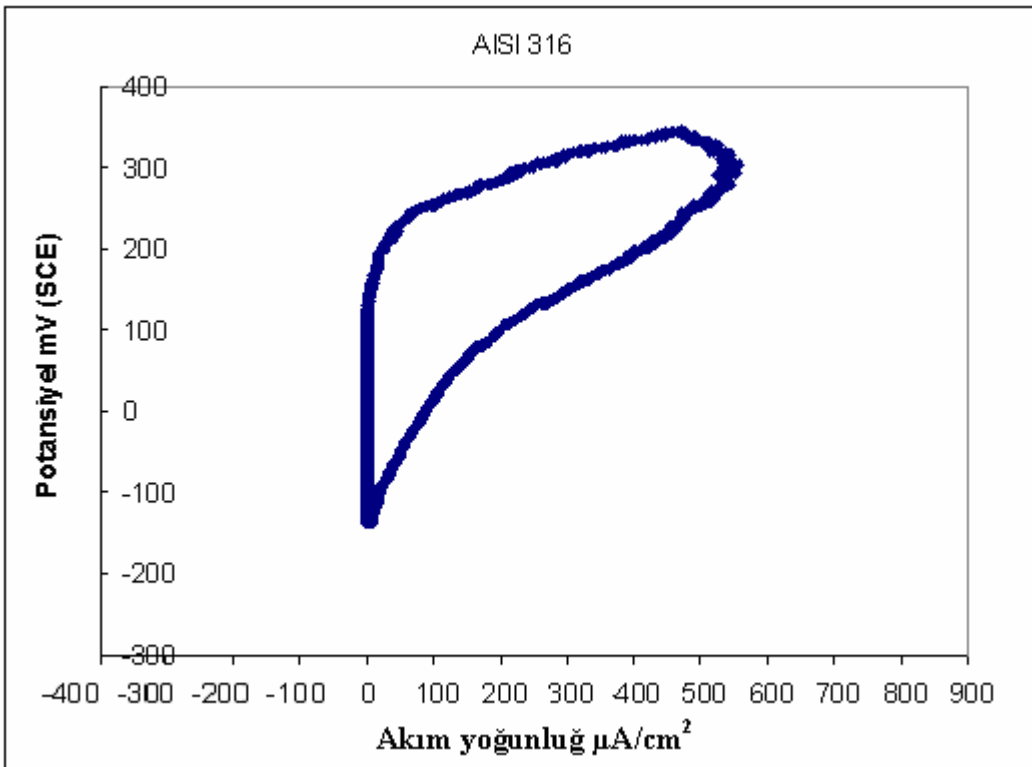
SONUÇLARI

7.2.1 Orijinal Numunelerin Anodik Polarizasyon Eğrileri

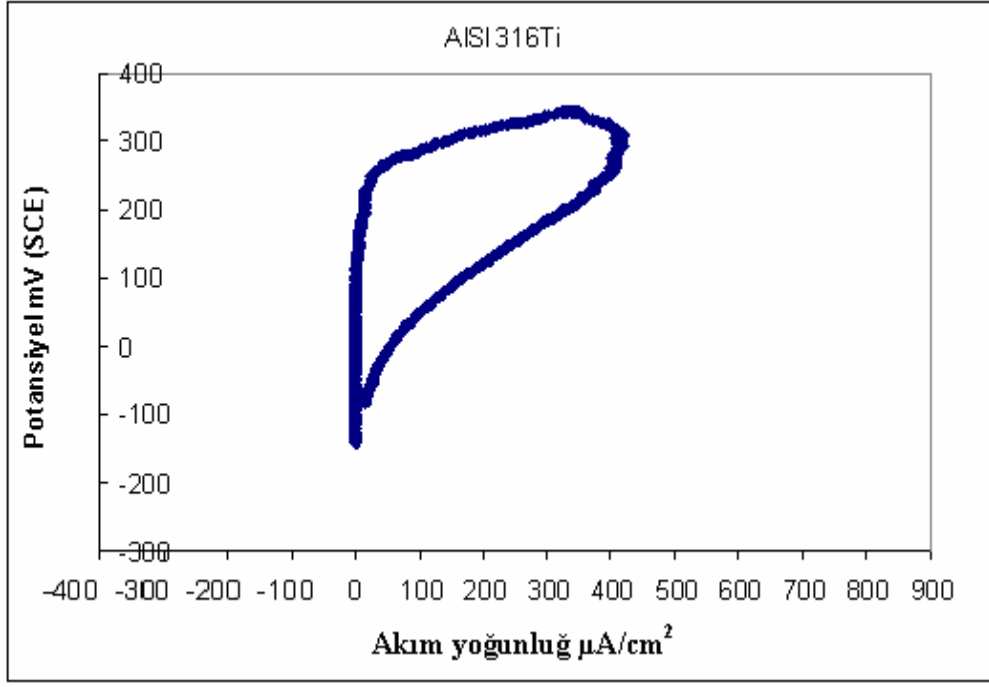
316L, 316, 316Ti, 304, 303 ve 420 kalite paslanmaz çeliklerin % 0.9 NaCl çözeltisindeki anodik polarizasyon eğrileri sırası ile Şekil 7.4- 7.9' da gösterilmiştir.



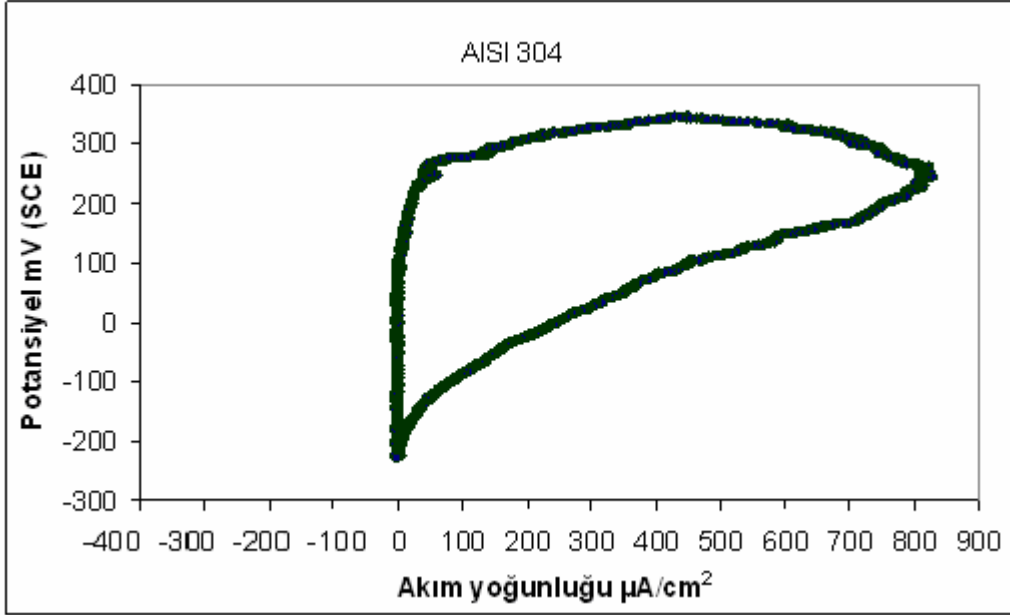
Şekil 7.4 316L kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.



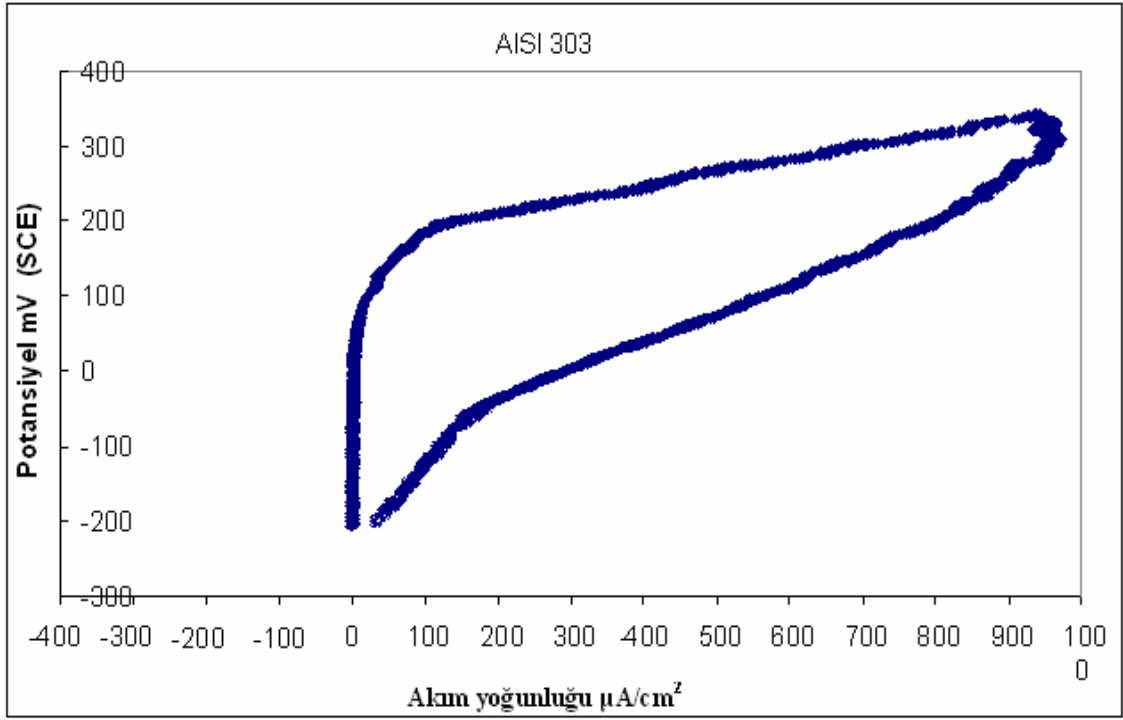
Şekil 7.5 316 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.



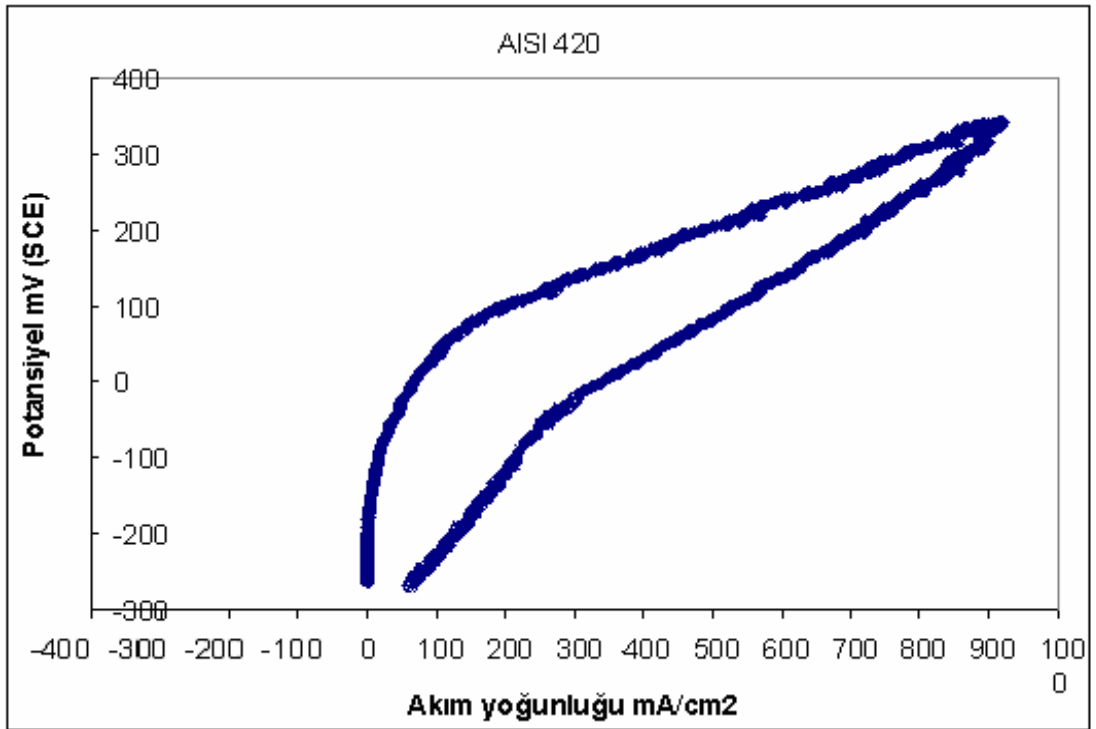
Şekil 7.6 316Ti kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.



Şekil 7.7 304 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.



Şekil 7.8 303 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.



Şekil 7.9 420 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.

Anodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), kritik oyuk potansiyelleri (E_b) ve oyuk koruma potansiyelleri (E_p) Çizelge 7.1' de verilmiştir.

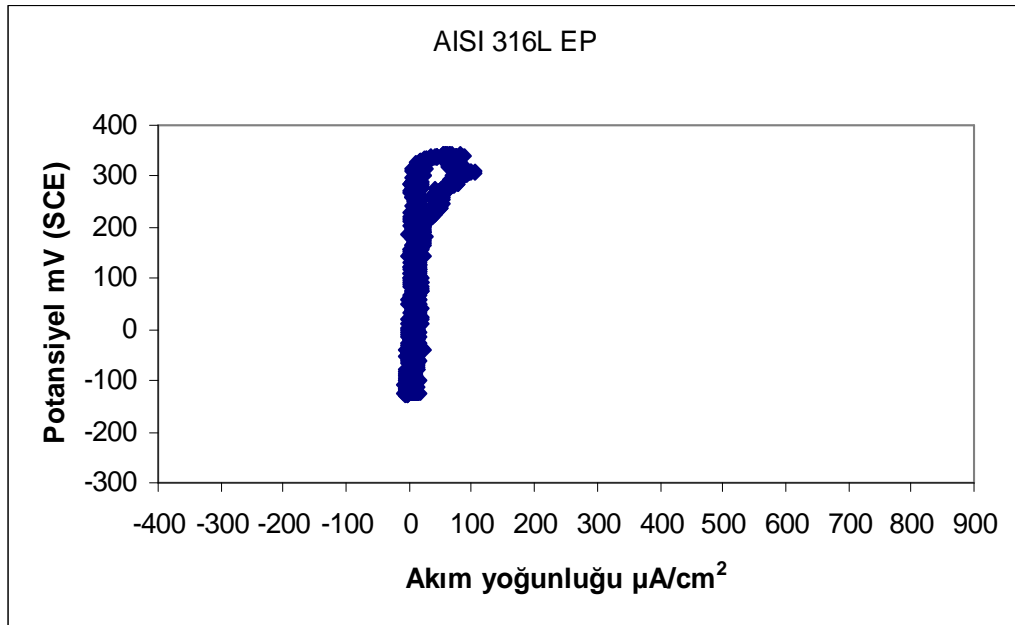
Çizelgedeki sonuçlar incelendiğinde en iyi korozyon potansiyelini (E_{kor}) -130 mV ile 316L, -130 mV 316 ve -145 mV ile 316Ti kalite çelikler vermiştir. E_b ve E_p değerlerine bakıldığında en yüksek değeri 316L kalite paslanmaz çeliğin verdiği görülmektedir.

Çizelge 7.1 Orijinal numunelerin % 0,9 NaCl çözeltisindeki elektrokimyasal sonuçları.

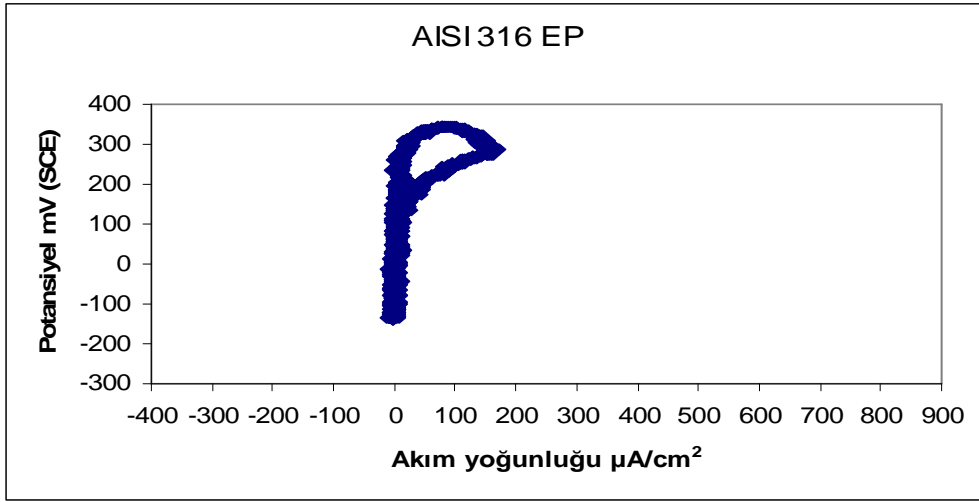
Malzeme	E_{kor} (mV)	E_b (mV)	E_p (mV)
AISI 316L	-130	+290	-20
AISI 316	-140	+135	-100
AISI 316Ti	-145	+180	-80
AISI 304	-230	+180	-180
AISI 303	-210	+85	-200
AISI 420	-268	-200	-300

7.2.2 Elektropolisajlı Numunelerin Anodik Polarizasyon Eğrileri

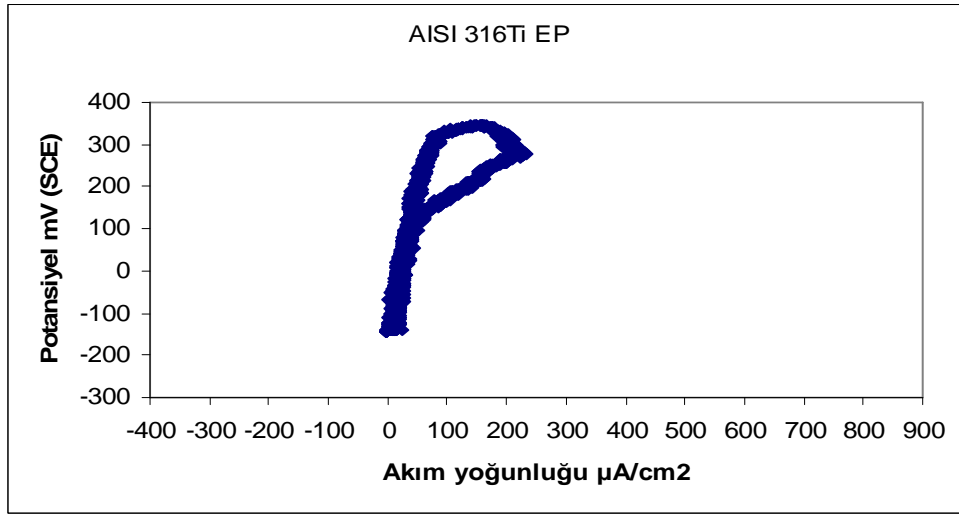
316L, 316, 316Ti, 304, 303, ve 420 kalite paslanmaz çeliklerin % 0.9 NaCl çözeltisindeki anodik polarizasyon eğrileri sırası ile Şekil 7.10- 7.15' de gösterilmiştir.



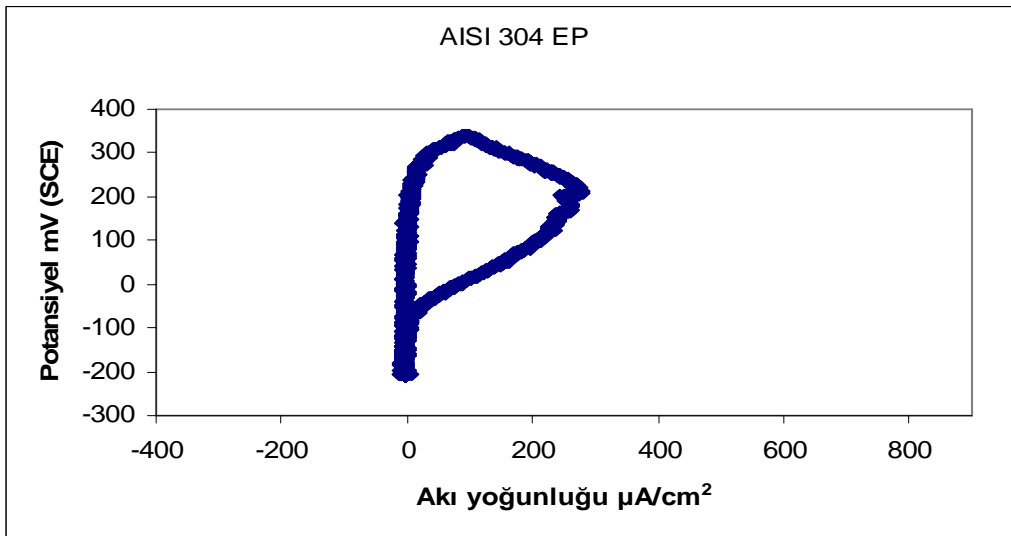
Şekil 7.10 316L kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.



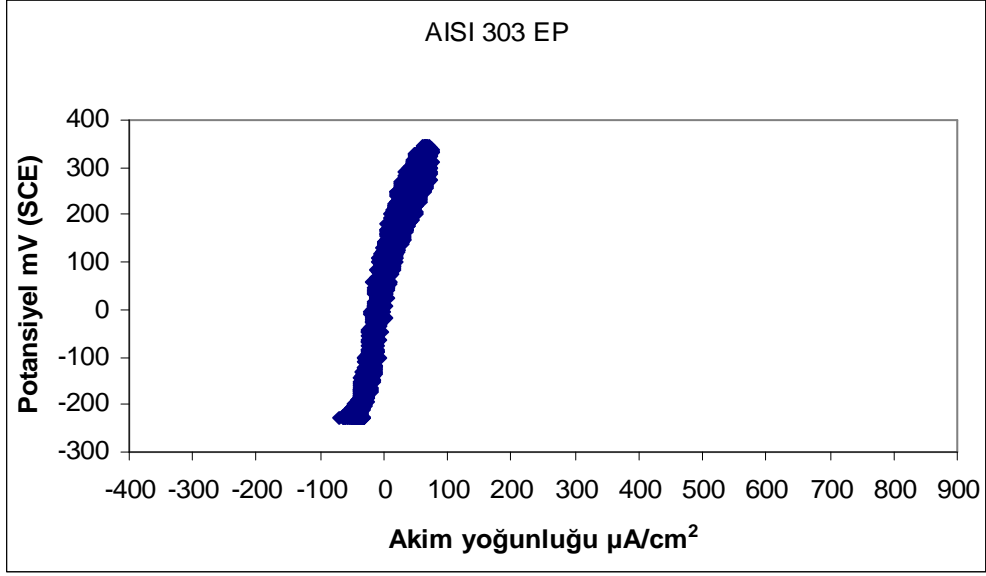
Şekil 7.11 316 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.



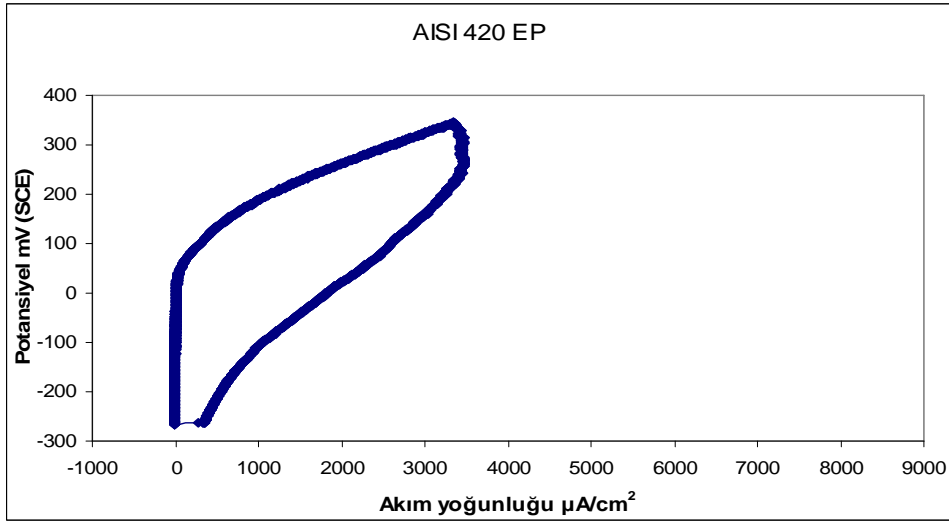
Şekil 7.12 316Ti kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.



Şekil 7.13 304 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.



Şekil 7.14 303 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.



Şekil 7.15 420 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.

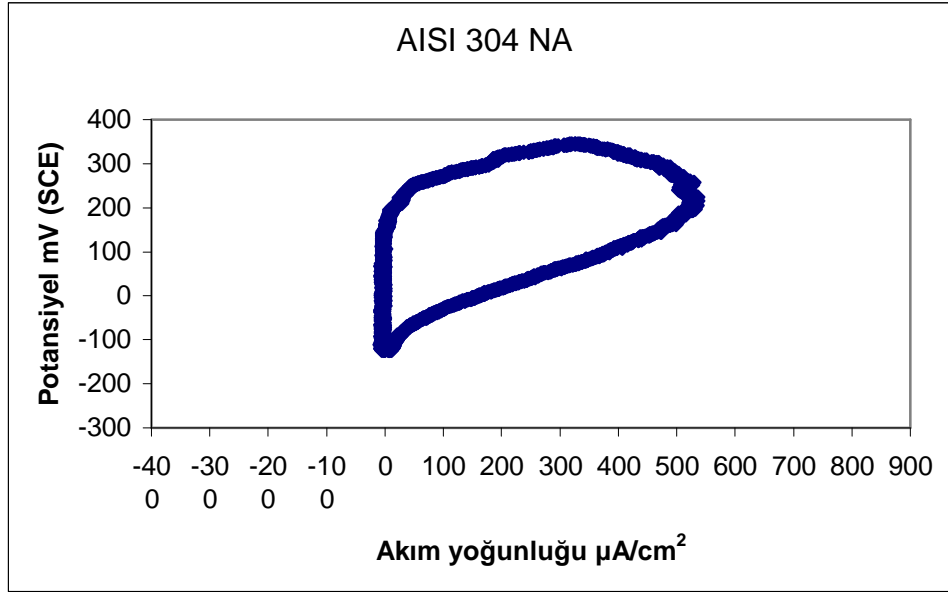
Elektropolisajlı numunelerin anodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{kor} , E_b ve E_p değerleri Çizelge 7.2' de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi en iyi direnci 316L ile 303 kalite paslanmaz çelik sergilemiştir. EP işlemi 300 serisi numuneler de olumlu sonuçlar verdiği Çizelge 7.2'den de açıkça görülmektedir.

Çizelge 7.2 Elektropolisaj tekniği uygulanmış numunelerin elektrokimyasal değerleri.

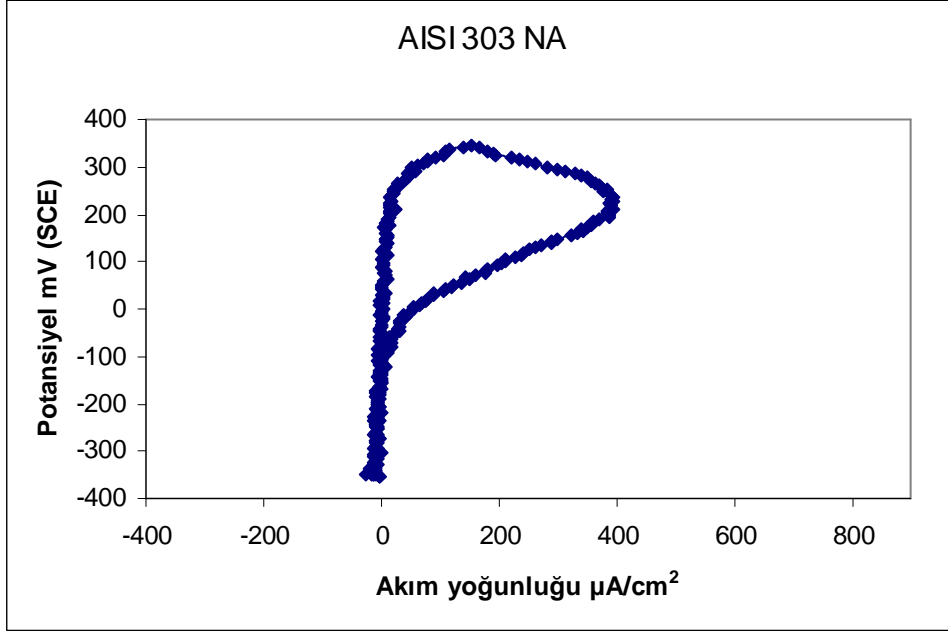
Malzeme	E_{kor} (mV)	E_b (mV)	E_p (mV)
AISI 316L	+224	+320	+240
AISI 316	+202	+280	+200
AISI 316Ti	+145	+310	+110
AISI 304	+202	+260	-80
AISI 303	+266	+330	+200
AISI 420	+299	+30	-350

7.2.3 Nitrik Asitte Bekletilen Numunelerin Anodik Polarizasyon Eğrileri

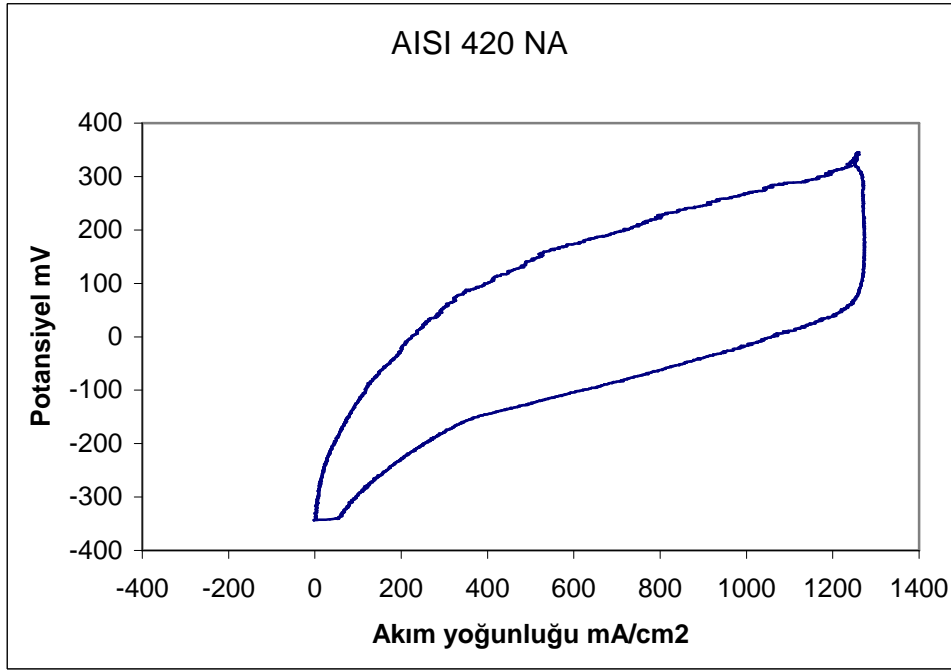
304, 303, 420 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi Şekil 7.16-7.18'de verilmiştir.



Şekil 7.16 304 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.



Şekil 7.17 303 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.



Şekil 7.18 420 kalite paslanmaz çeliğin anodik polarizasyon eğrisi.

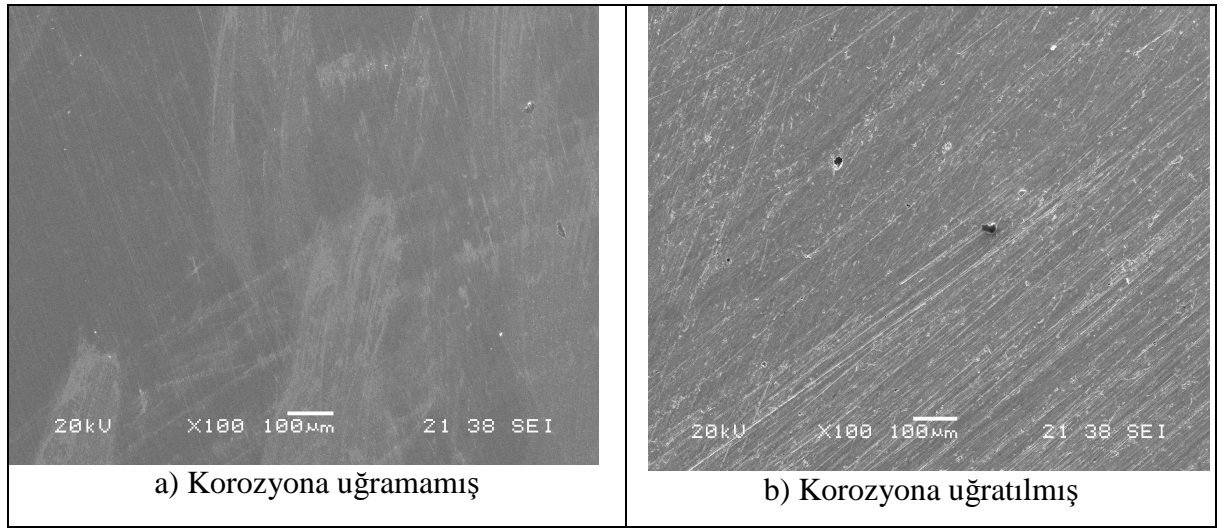
Nitrik asitte bekletilen numunelerin E_{kor} , E_b ve E_p değerleri Çizelge 7.3' de verilmiştir. Kimyasal sonuçlara bakıldığında en iyi değerleri 304 kalite numunenin verildiği görülmüştür. Numunelerin orijinal formlarına göre daha iyi potansiyeler sergilemiştir.

Çizelge 7.3 Nitrik asitte bekletilen numunelerin kimyasal değerleri.

Malzeme	E_{kor} (mV)	E_b (mV)	E_p (mV)
AISI 304	-127	190	-100
AISI 303	-154	240	-90
AISI 420	-342	-300	-400

7.3 SEM SONUÇLARI

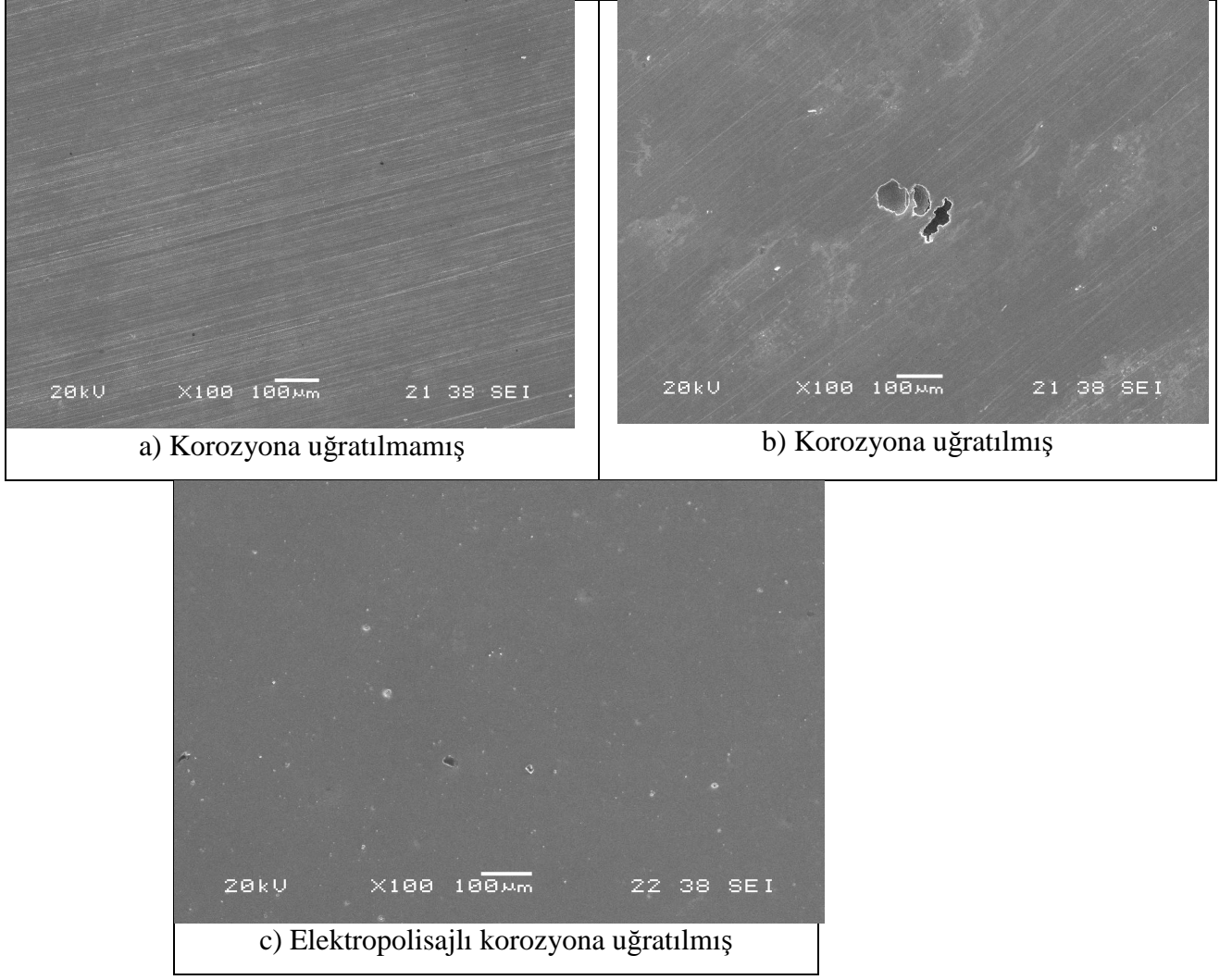
316L kalite paslanmaz çeliğin orijinal formu ile korozyona uğratılmış orijinal formunun SEM fotoğrafı Şekil 7.19’da verilmiştir.



Şekil 7.19 316L orijinal numunenin korozyona uğratılmamış ve korozyona uğratılmış görüntüleri.

Şekilden orijinal formu ile kıyaslandığında 316L'nin % 0,9 NaCl çözeltisi içerisinde yüzeyde seyrek aralıklarla ~25 µm çapıda çukurcukların olduğu gözlemlenmiştir.

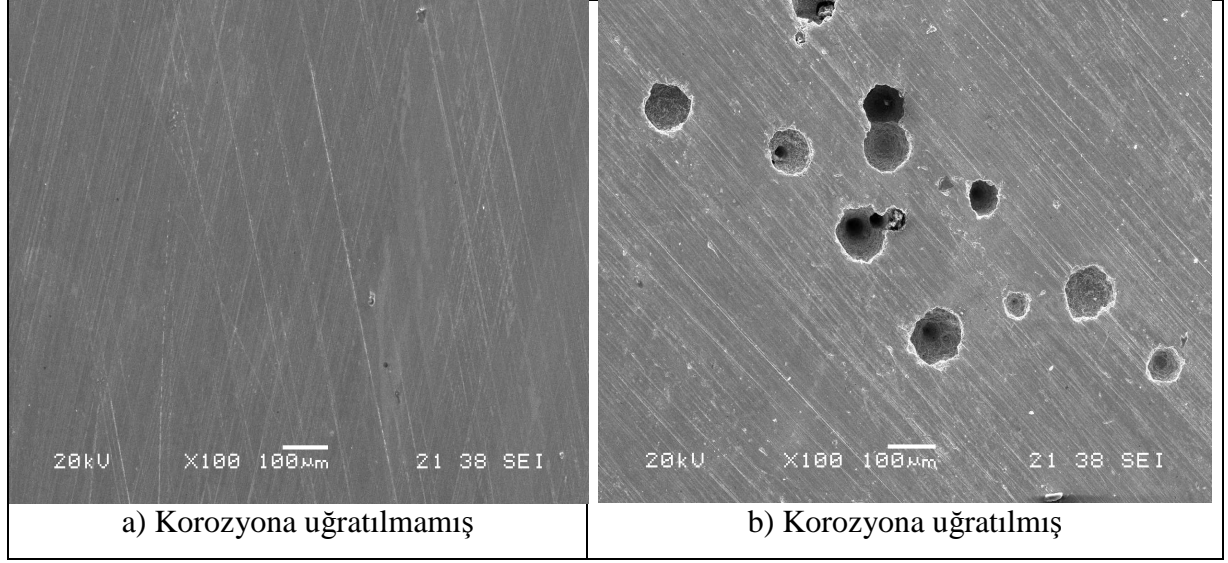
304 kalite paslanmaz çeliğin korozyona uğratılmamış orijinal formu, korozyona uğratılmış orijinal formunun ve elektropolisaj işleminden sonra korozyona uğratılmış formunun yüzey topoğrafyası Şekil 7.20’de verilmiştir.



Şekil 7.20 304 orijinal numunenin korozyona uğratılmamış, korozyona uğratılmış ve elektropolisajlı numunenin korozyona uğratılmış görüntüleri.

Görüntülerden de görüldüğü gibi 304'ün orijinal formu ile kıyaslandığında korozyona uğratılmış formunda oyuklar açıkça görülmektedir oyuk çapları $\sim 100 \mu\text{m}$ civarında iken, elektropolisajlı formunda ise oyukların yoğunluğunun çok daha az olduğu ve $\sim 25 \mu\text{m}$ çapına düştüğü görülmüştür.

421 kalite paslanmaz çeliğin orijinal formu ile korozyona uğratılmış orijinal formunun SEM görüntüsü Şekil 7.21'de verilmiştir.

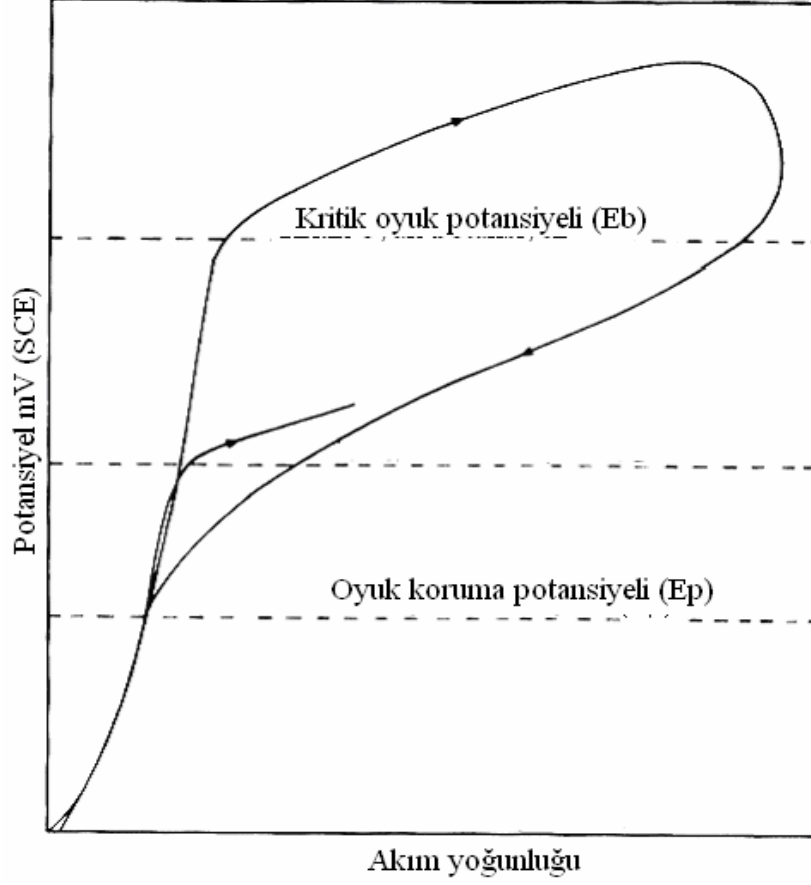


Şekil 7.21 420 kalite orijinal numunenin korozyona uğratılmamış korozyona uğratılmış görüntüleri.

Şekil 7.21'den 420 kalite numunede yoğun oyukların oluştuğu görülmektedir. % 0,9 NaCl çözeltisindeki korozyonu sonucu yüzeyde yoğun çukurcuk korozyonu meydana gelmiştir. Çukurcukların çapları ~120 µm civarında iken, birim alana düşen çukurcuk sayısı 316L ile kıyaslandığında çok daha fazla artmıştır.

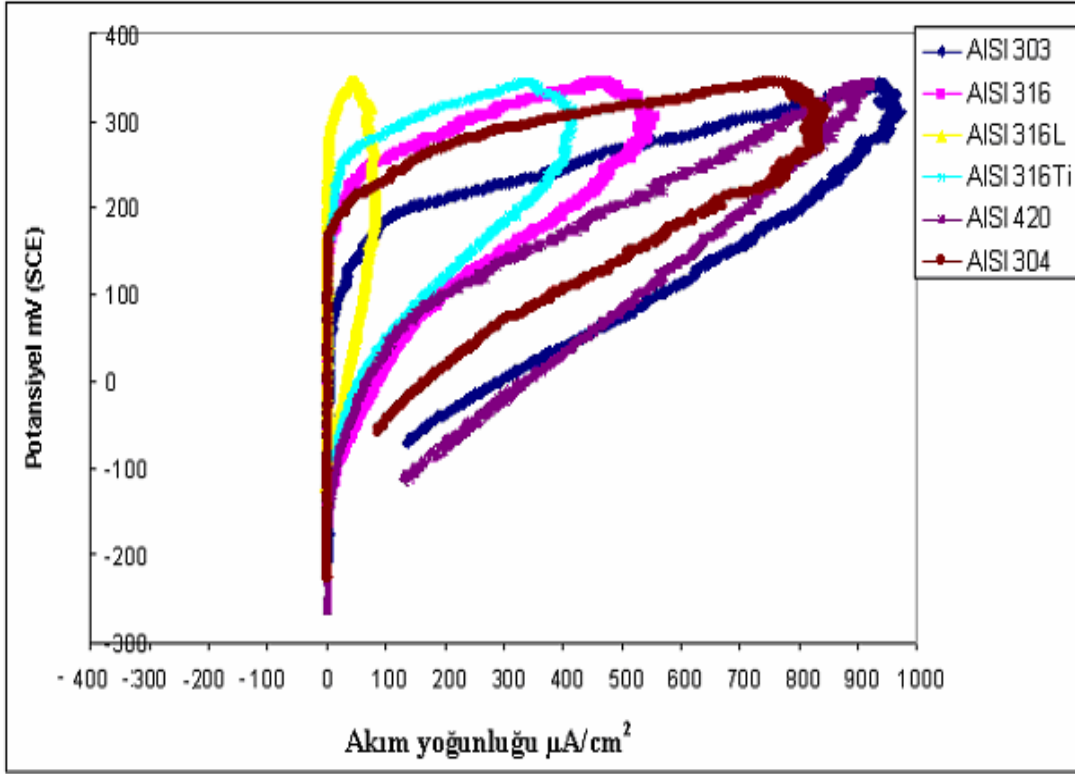
7.4 TARTIŞMA

Malzemelerin oyuk korozyon direncini değerlendirmek için araştırmacılar oyuk potansiyel ölçütlerini dikkate almaktadır. Şekil 7.22'de tipik polarizasyon eğrisi üzerinde E_b ve E_p potansiyeli görülmektedir. Bir alaşımın oyuk potansiyelini alaşım içerisindeki mevcut pasivasyon elementlerinin miktarı doğrudan etkiler. Polarizasyon eğrisinde histerezis çevriminin altında oyuğun yayılma hareketleri doğrudan ölçülür. Histerezis çevrimi, oyuğun yayılma mekanizması hakkında fikir vermektedir. İmplant alaşımlarının soy yönde oyuk potansiyeli artırılarak implantlarda yüksek oyuk korozyon direnci elde edilebilir.



Şekil 7.22 Oyuk ve çatlak potansiyelini gösteren ideal polarizasyon eğrisi.

Bu çalışmada kullanılan orijinal numunelerin zamana karşı potansiyel eğrileri ve polarizasyon eğrileri incelendiğinde (Şekil 7.1 ve 7.23) 304, 316, 316L, 316Ti kalite çeliklerin zamana karşı potansiyel değişimi pozitif yöne doğru arttığı görülmektedir. 304 ve 420 kalite paslanmaz çeliğin ise potansiyel değişiminde önemli bir artış gözlenmediği gibi negatif yönde grafik verdiği görülmüştür. Şekil 7.23 ve Çizelge 7.1 incelendiğinde E_b ve E_p potansiyelinde en iyi değerleri sırası ile 316L, 316Ti ve 316 kalite numuneler vermiştir. Orijinal numunelerin polarizasyon eğrileri ile zamana karşı potansiyel değişimi sonuçları örtüşmektedir.



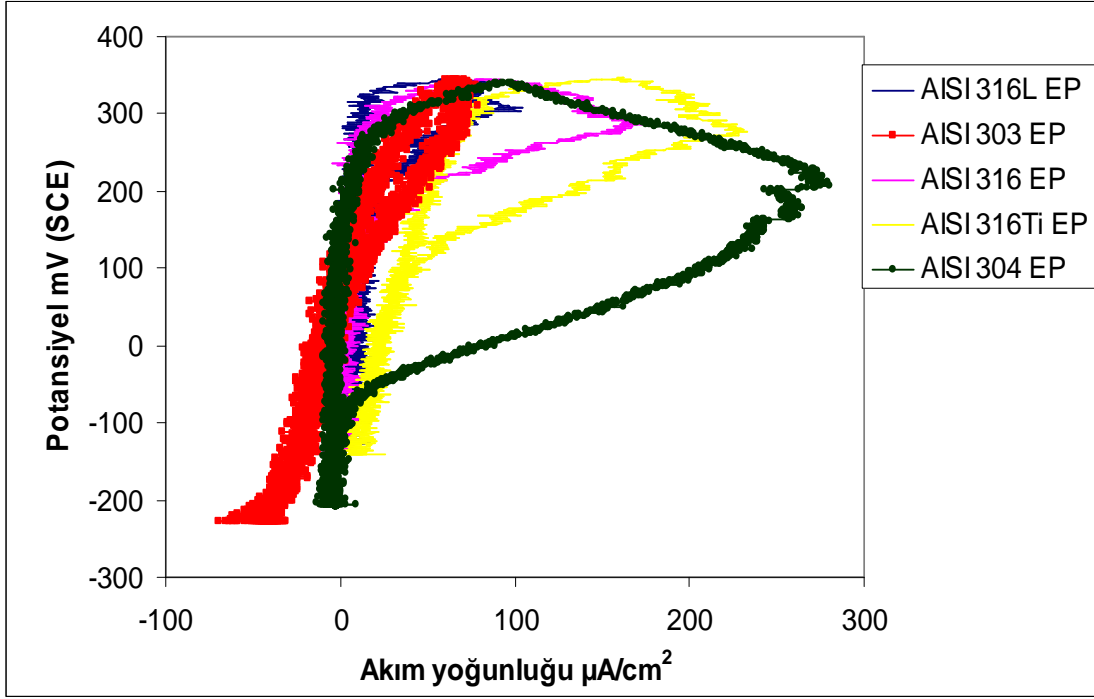
Şekil 7.23 Orijinal numunelerin anodik polarizasyon eğrisi.

Numunelerin Şekil 7.23'deki gibi grafik vermesinin temel nedeni kimyasal bileşimlerinden kaynaklanmış olabilir. Burada 303, 304, 316 ve 316L kalite çelikler östenitik paslanmaz çelik grubuna girmektedir. Bünyesinde bulundurduğu yüksek miktardaki Ni içeriğinden dolayı bu çelikler oda sıcaklığında östenitik yapıdadır. Çizelge 6.1'deki kimyasal bileşim Çizelgesi incelendiğinde 303 kalite çeliğin S ve Mn miktarı diğerlerine göre çok yüksek olduğu görülmektedir. 316 paslanmaz çeliklerde oyuk çekirdeklenmesinde MnS inklizyonlarının ya da küçük MnS çökeltileri ile ilgili oksit inklizyonlarının korozyon saldırılarını başlattığı Baker M., (2003) tarafından rapor edilmiştir. 420 kalite çeliğin kimyasal bileşimine bakıldığında bu çeliğin bileşiminde Ni içermediğinden dolayı martenzitik çelik sınıfına girmekte olup; ayrıca C miktarı çok yüksektir. Korozyon potansiyeli karbon elementinden etkilenmektedir. Karbon miktarı yüksek olan numunelerde korozyon potansiyelinin düşük olduğu hatta negatif yönde grafik verdiği söylenebilir. Kristal kafeste arayer atomu olarak bulunan C atomlarının kafes yapısını çarpıtması nedeniyle gerilmeler ile birlikte kalıntı karbür çökeltilerinin bölgesel katodik ve anodik bölgeler oluşması olarak açıklanabilir.

Orijinal numuneler içerisinde en iyi potansiyele 316L kalite paslanmaz çeliğin ulaştığı görülmüştür. Şekil 7.18, 7.19 ve 7.20'deki 316L, 304 ve 420 kalite orijinal numunelerin

SEM sonuçlarına bakıldığında, yok denecek kadar az bir oyuk korozyonu ile 316L kalite paslanmaz çeliğin korozyon direncinin diğerlerine göre daha iyi olduğu görülmektedir. 316L paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi incelendiğinde düşük karbon içeriğinden ve paslanmaz çeliklerde oyuk korozyonu direncini artırıcı element olarak bilinen Mo elementinin de önemli etkisi olduğu düşünülmektedir. Paslanmaz çeliğin bileşimine Cr ve Mo ilavesi klorür çözeltilerine karşı genel korozyon, kazınma korozyonu ve oyuk korozyon direncini artırdığı ve pasif film tabakasının kırılmasını engellediği ve filmin dayanımını artırdığı çeşitli literatürler de rapor edilmiştir. Cl iyonları içeren çözeltilerde Mo'den yüzeyde MoOCl_3 filmi oluşturur. (Arumugam 1998; M. Sumita et al., 2004). Bu Cr'ca zengin oksit filmin altında koruyucu ince Mo oksit filmi oluşması ve pasif film için su geçirmez bir alt yüzey sağlaması şeklinde açıklanmıştır. Ayrıca Cr ve N ile birlikte Mo bulunması pasif filmin kararlılığını artırdığından, daha yüksek E_b ve E_p değerleri okunur. 316 ve 316Ti kalite paslanmaz çelik de 316L kalite numuneninkine yakın potansiyel sergilemiştir. 316Ti bileşiminde bulunan Ti elementine rağmen umulan potansiyel artışı görülmemiştir. Bu durumda yüksek Mn ve S içermesi ve Ni içermemesi neden olabilir. Paslanmaz çelikler N ile modifiye edildiğinde çeliğin korozyon direncini önemli ölçüde iyileştirdiği literatürde rapor edilmiştir. Paslanmaz çeliğin içerisinde N'un bulunması, pit bölgelerinde amonyum (NH_4^+) iyonlarının teşkil etmesinden dolayı korozyon direncini geliştirdiği ayrıca pit alanında N'un çözünmesi, sonradan oluşan NH_4^+ iyonlarının oyuk korozyon direncini geliştirdiği literatürden bilinmektedir (Kamachi Mudali 1993; Sivakumar 1992; Clayton and Lu 1986).

Paslanmaz çeliklerin elektropolisaj ve nitrik asitte bekletme yöntemleri ile korozyon direncinin arttığı literatürlerde değinilmektedir (Anna, 1996; Berk V., 2004). Elektropolisaj tekniği ile paslanmaz çelikten imal edilen ev araç ve gereçlerinin, çatal, kaşık, mikser, çaydanlık ve kevgir gibi parçalar ile tıbbi maksatla ortopedik parçaların kırık, çıkık vs.de vücut içerisine takılan paslanmazdan mamul parçaların elektrolitik parlatmasında tatbik edilir. Parçaların imalatları esnasındaki lehim, kaynak gibi muhtelif şekillendirilmelerinden ileri gelen matlık ve renk değişimleri bu özel elektrolitik parlatma çözeltisiyle giderilir. Sonuçta malzemede hiçbir şekilde kaybolmayacak bir parlaklık sağlanır. Bu yöntem paslanmaz çeliklerin korozyon direncini artırdığı gibi, yüzeydeki hataları giderip koruyucu yüzey filmi oluşturmaktadır. Elektropolisaj işlemi uygulanan numunelerin zamana karşı potansiyel değişimi ve polarizasyon eğrileri kıyaslamalı olarak Şekil 7.2 ve 7.24'de verilmiştir.



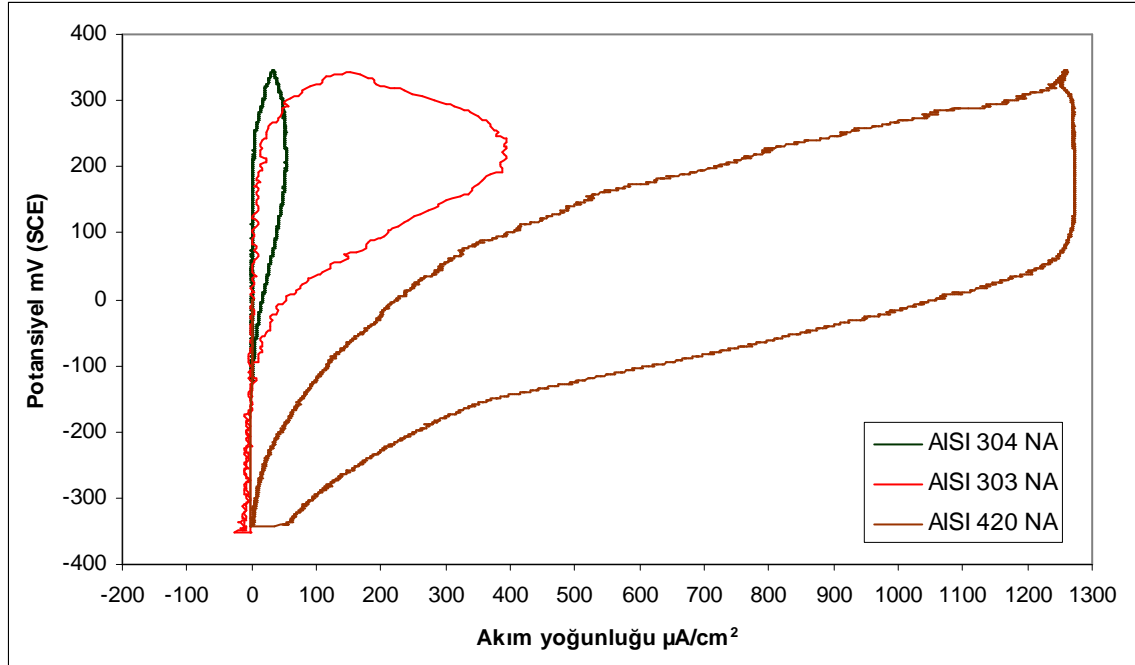
Şekil 7.24 Elektropolisajlı numunelerin anodik polarizasyon eğrisi.

Elektropolisajlı numunelerin zamana karşı potansiyel değişimlerine bakıldığında (Şekil 7.2) en iyi performansı (sırası ile) 420 (+299 mV), 303 (+266 mV), 316L (+224 mV), 304 (+202 mV), 316 (+202 mV), 316Ti (+145 mV) kalite çelikeler sergilemiştir. Anodik polarizasyon eğrilerine bakıldığında ise en iyi E_b ve E_p ise (sırası ile) 316L (E_b :+320 mV, E_p :+240 mV), 303 (E_b :+330 mV, E_p :+200 mV), 316Ti (E_b :+310 mV, E_p :+110 mV), 316 (E_b :+280 mV, E_p :+200 mV), 304 (E_b :+260 mV, E_p :+80 mV) dur. Burada ilginç olan bir nokta ise AISI 420 kalite numunenin zamana karşı potansiyel değişimlerinde en iyi sonucu vermesine rağmen, E_b ve E_p potansiyeli kayda değer bir performans sergileyememiştir. Bu durumun elektropolisaj işleminde 420 kalite numunenin iyi pasifleşme sergilemesine rağmen korozyon direnci bakımından bu tutumunu sürdürmediği anlamı ortaya çıkmaktadır. Kimyasal bileşim yönünden de bu numunelerin Ni içermemesi ve karbon oranının diğerlerine göre yüksek olmasından dolayı korozyona uğradığı düşünülebilir.

Elektropolisajlı numunelerin E_b ve E_p potansiyelleri bakımından incelediğimizde en iyi performansı 316L ve 303 kalite çeliklerin ortaya koyduğunu söyleyebiliriz. Elektropolisajlı numunelerin polarizasyon eğrilerini orijinal formları ile karşılaştırdığımızda 420 hariç, diğer numunelerin korozyon direncinde önemli iyileşmeler olduğu gözlemlenmiştir. Protez malzemesi olarak kullanılan 316L kalite çeliğin orijinal formunda (sırası ile) E_{kor} : -

130 mV, E_b :+290 mV, E_p :-20 mV değerlerini sergilerken elektropolisajlı formunda (sırası ile) E_{kor} : +224 mV, E_b :+320 mV, E_p :+240 mV değerlerini sergilemiştir. Değerleri kıyasladığımızda E_{kor} , değerinin -130 mV'dan +224 mV'a, E_p değerlerinin ise -20 mV'dan +240 mV yükseldiği görölmüştür.

Nitrik asitte bekletilerek korozyon direncini artırma çalışmasında Çizelge 6.1'deki numunelerden 303, 304 ve 420 kalite numuneler üzerinde çalışılmıştır. Numune yüzeyinin pasifleştirilmesi neticesinde numunelerin korozyon direncinde orjinal formuna göre daha iyi, elektropolisajlı formuna göre daha kötü bir korozyon direnci sergilediği görölmüştür (Şekil 7.3 ve 7.25).

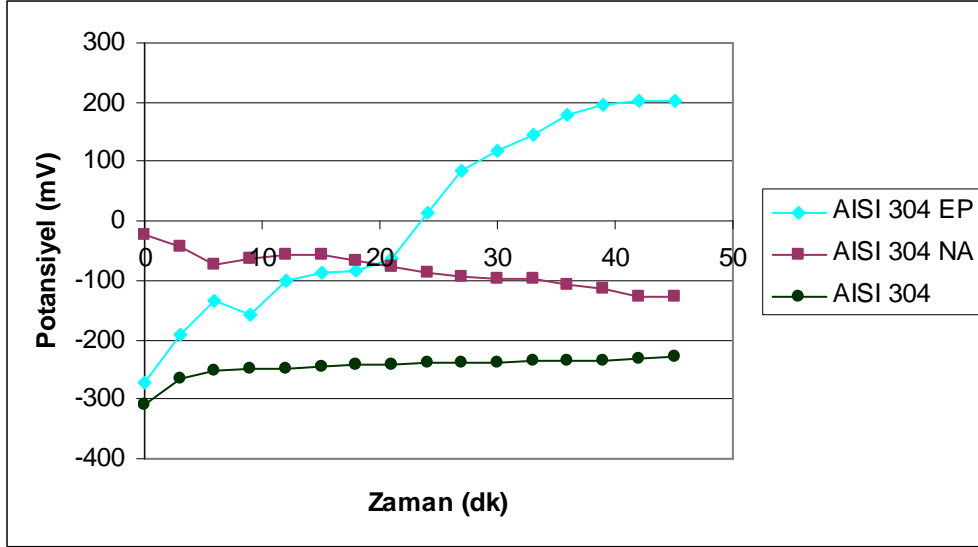


Şekil 7.25 Nitrik asitte bekletilen numunelerin polarizasyon eğrileri.

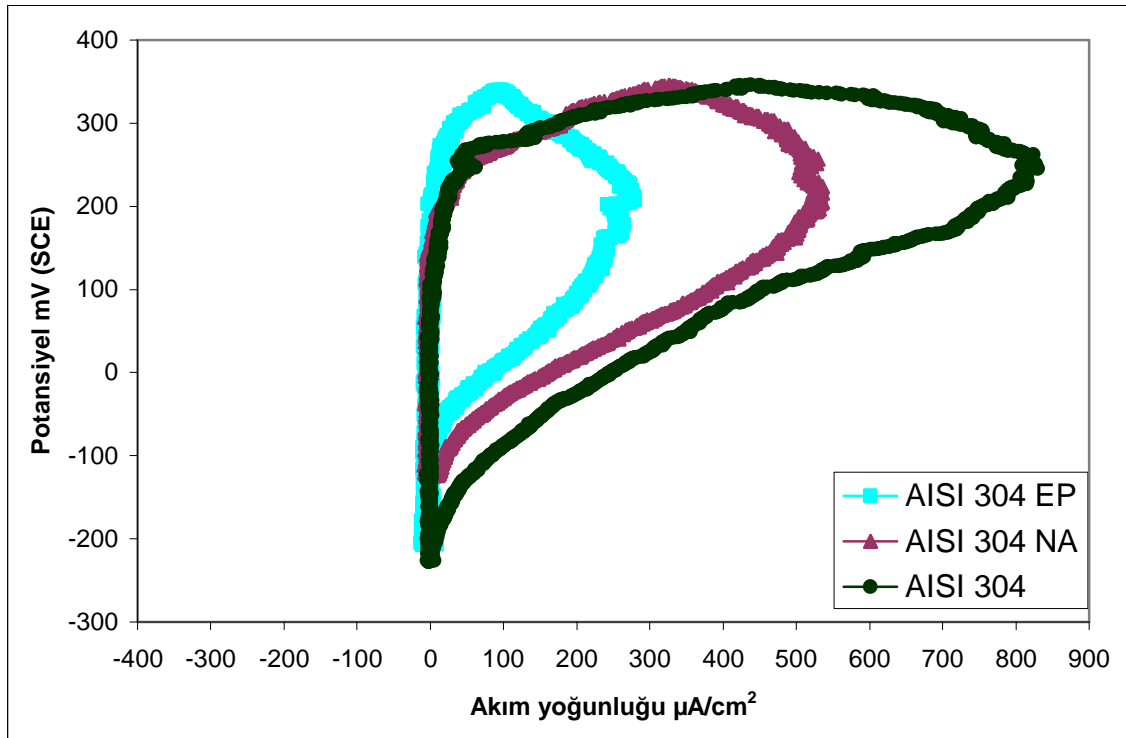
Nitrik asitte bekletilen numunelerin polarizasyon eğrilerine bakıldığında en iyi başlangıç (E_b :+150 mV) ve oyuk koruma (E_p :-20 mV) potansiyelini AISI 304 kalite numunenin sergilediği görölmektedir. Derişik nitrik asit (NO_3^-) pasifleştirici anyon içermesi nedeni ile paslanmaz çeliğin yüzeyini pasifleştirerek korozyona dayanıklı hale getirdiğine çeşitli literatürlerde değinilmektedir (Yalçın et al, 1991, Üneri, 1998).

Her üç koşulda (orijinal, elektropolisajlı, nitrik asitte bekletilen) denenen AISI 304 kalite numunenin zamana karşı potansiyeli Şekil 7.26'da, polarizasyon eğrisi de Şekil 7.27'da

verilmiştir. Her iki şekilde incelendiğinde elektropolisajlı numunenin (304 EP) korozyon performansının orijinal ve nitrik asitte bekletilen formlarına göre daha iyi direnç gösterdiği görülmektedir.

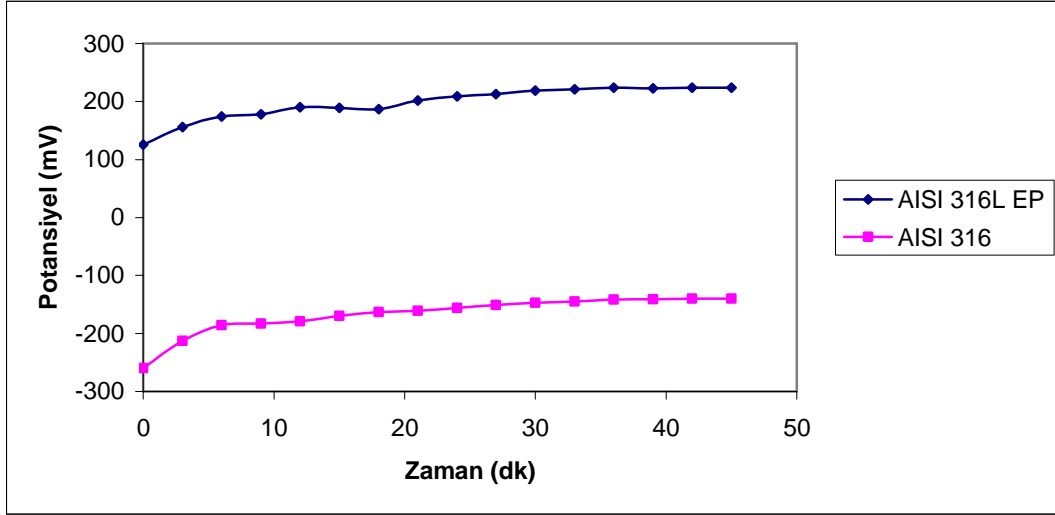


Şekil 7.26 304 kalite numunenin orijinal, elektropolisajlı (EP), nitrik asitte bekletilen (NA) formunun zamana karşı potansiyel eğrileri.

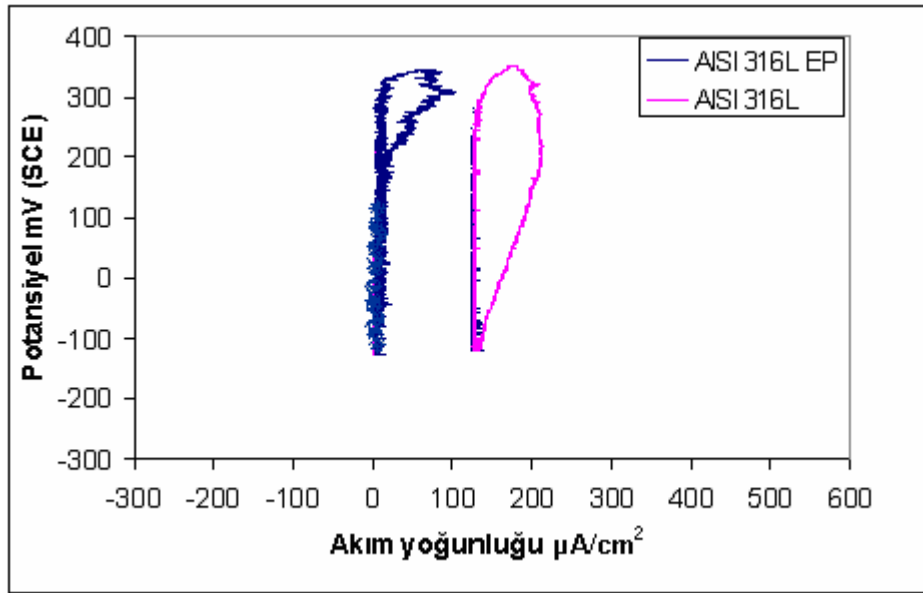


Şekil 7.27 304 kalite numunenin orijinal, elektropolisajlı (EP), nitrik asitte bekletilen (NA) formunun polarizasyon eğrileri.

316L kalite numunenin orijinal formu ile elektropolisajlı formunun zamana karşı potansiyel eğrileri ve polarizasyon eğrileri Şekil 7.28 ve Şekil 7.29'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 7.28 316L kalite paslanmaz çeliğin orijinal formu ile elektropolisajlı formunun zamana karşı potansiyel eğrisi.



Şekil 7.29 316L kalite paslanmaz çeliğin orijinal numune ile elektropolisajlı (EP) formunun polarizasyon eğrisi.

316L kalite numunede elektropolisaj işleminin olumlu etkisi açıkça göstermektedir (Bk. Şekil 7.29). Bu durumu 316L'nin SEM görüntüleri de desteklemektedir (Şekil 7.19).

BÖLÜM 8

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1 SONUÇLAR

Mikroyapısal incelemeler, numune yüzeylerinde yüzeysel korozyondan ziyade oyuk korozyonuna uğradığı, AISI 304, 420 kalitedekiler büyük pitler oluşurken cerrahi protez malzemesi olan 316L’de daha küçük pitlerin oluştuğu görülmüştür.

Nitrik asitte bekletme, elektropolisaj işlemi uygulama gibi korozyon direncini artırma çalışmalarının olumlu sonuçlar verdiği ortaya çıkmıştır. Orijinal numunelere göre en iyi korozyon direncini elektropolisajlı numuneler, ardından da nitrik asitte bekletilen numuneler vermiştir. Genel olarak yüzey işlemleri numunelerin korozyon direncini olumlumlu yönde etkilemiştir.

Deney numuneleri kendi aralarında kıyaslandığında en iyi korozyon direncini sırası AISI 316L EP, 316Ti EP ve 316 EP numunelerinin verdiği görülmüştür.

8.2 ÖNERİLER

- Deneyler Saline solüsyonda (% 0.9 NaCl) ortamında yapılmış olup, farklı solüsyonlar kullanılabilir (Ringer, Hanks, Tükrük, ortamı gibi).
- Deneylerde ticari kalitedeki numuneler kullanılmıştır. Farklı üretim yöntemleri kullanılarak (Toz enjeksiyon kalıplama) değişik kimyasal bileşimler de numuneler üretilerek korozyon dirençleri ölçülebilir. Paslanmaz çelikte östenit stabilizatörü olan Ni elementinin vücutta alerjiye neden olduğu bilinmektedir. Toz ile üretilen paslanmaz çeliklerde Ni elementi yerine Mn elementi kullanılarak bu sorun araştırılabilir.
- Paslanmaz çeliğe N emdirilerek (Nitrüleme) çelik yüzeyinin korozyon direnci incelenebilir.

- Bu çalışmadaki numuneleri patoloğlarla ortak çalışılarak, in vivo ortamlara implante edip belirli bir süre sonra çıkarılarak numunelerin korozyon potansiyelleri ölçülebilir ve patoloğlar tarafından da dokudaki reaksiyonlar araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Akdoğan, G.** (1998) *Ti-6Al-4V alaşımının biyokorozyon ve biyouyumluluk özelliklerinin araştırılması*, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi ANKARA, 51 s.
- Akdoğan, G. BiYOMUT** (1999), *Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı Bildiriler Kitabı*, KAYSERİ, s. 56-57.
- Anna C. Fraker**, (1996) *Corrosion of metallic implants and prosthetic devices*. National bureau of standarts. ASTM vol 13., pp.1325-1327.
- Arthur, J.** et al. (1996), *Biodegradation of Materials in the Biological Enviroment*, Biomaterials Science, Academic Press, Chapter 6, pp. 895.
- Arumugam T K, Rajeswari S, Subbaiyan M** (1997) *In vitro electrochemical investigations of titanium stabilized stainless steels for applications as orthopaedic implants*. *Bull. Electrochem.* V.13, pp.103–106.
- Arumugam T K, Rajeswari S, Subbaiyan M** (1998) *Electrochemical behaviour of advanced stainless steel implant material in saline physiological solution with calcium and phosphate ions and serum proteins*. *Trans. Indian Inst. Met.* V. 5, pp. 417–22.
- Ashar, B.V.**, (1987) *Characterization and testing of biomaterials and Medical Devices*, MD&DI January, pp. 57-63.
- ASTM** *Corrosion of Metallic Implats and Prosthetic Devices*, Vol. 13, pp. 1326-1328.
- Aydınğöz, Ö.** (1994) *Klinik Gelişim* s.33-79.
- Aydogdu, G., ve Aydınol, M.**, *AISI 316L Tipi Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Tanelerarası Korozyona Duyarlılığının Elektrokimyasal Polarizasyon Yöntemiyle Belirlenmesi*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, s. 7-8.
- Baker M.**, (2003), *AFM study of pitting corrosion initiation in stainless steel*. University of Surrey, pp. 3-9.
- Berk V.**, (2004) *Yüsey İşlemleri Teknolojisi*. www.galvonateknik.gov.tr, s. 51-55.
- Balck, J.**, (1984) *Systemic effects of biometarials, biommaterials*, january, pp.11-18.
- Bischoff, U. W., Freeman, M. A., Smith, D., Tuke, M. A. Ve Gregson, P. J.**, (1994), *Wear induced by motion between bone and titanium or cobalt chrome alloys*, *The journal of Bone and Joint Surgery*, Vol. 76-B, pp.5-9.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Black, J., Hastings, G.** (1998) *Handbook Of Biomaterial Properties*, Chapman & Hall, London, pp. 655.
- Brown SA, Merritt K.** *Electrochemical corrosion in saline and serum.* J Biomed Mater Res 1980; V. 14, pp. 173-175.
- Brown SA, Simpson JP.** *Crevice and fretting corrosion of stainless steel plates and screws.* J Biomed Mater Res 1981; V. 15, pp. 867-878.
- Bumgardner JD, Doeller J, Lucas LC.** (1995) *Effects of nickel-based dental casting alloys on fibroblast metabolism and ultrastructural organization.* J Biomed Mater Res; 29 pp. 611-617.
- Bundy KJ, Marek M, Hochman RF.** (1983) *In vivo and in vitro studies of the stress-corrosion cracking behavior of surgical implant alloys.* J Biomed Mater Res., pp. 467-487.
- Burg T., ve Standard O.,** (2002) *School of Materials Science and Engineering* University of New South Wales, pp. 63.
- Charissoux JL, Najid A, Moreau JC, Setton D, Rigaud M.** (1996) *Development of in vitro biocompatibility assays for surgical materials.* Clin Orthop, pp. 259-269.
- Clark GCF, Williams DF.** (1982) *The effect of proteins on metallic corrosion.* J Biomed Mater Res., pp.125-134.
- Clayton C R, LuY C** (1986) *A bipolar model of the passivity of stainless steel: The role of Mo addition.*J. Electrochem. Soc., pp. 2465–2473.
- Collin-Osdoby P, Nickols GA, Osdoby P.** (1995) *Bone cell function, regulation, and Communication, A role for nitric oxide.* J Cel Biochem, pp. 399-408.
- Crook P.** (1992) *Corrosion of Cobalt based Alloys*, in: ASM Handbook Vol.13 “**Corrosion**”. Fourth Printing. ISBN –0-87170-007-7 pp. 658-668.
- Çakır A.F.,** (2002) *İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji dersi, 2002 yılı ders notları* s. 20-63.
- Dalton JE, Cook SD, Thomas KA, Kay JF.** (1995) *The effect of operative fit and hydroxyapatite coating on the mechanical and biological response to porous implants.* J Bone Joint Surg 77-A, pp. 97-110.
- De Melo JF, Gjerdet NR, Erichsen ES.** (1983) *Metal release from cobalt-chromium partial dentures in the mouth.* Acta Odontol Scand, Vol. 41, pp. 71-74.
- Delore Stellite Ltd.,** (1971), *The Properties of Deloro-Stellite Alloys*, United Kingdom pp. 50-75.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Doruk M.**, (1982), *Korozyon ve Önlenmesi*, ODTÜ Mühendislik Fakültesi Yay., Yay. Ankara s.70.
- Doruk M.**, (1993) *Korozyon ve Önlenmesi*, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, s.50-150.
- Geurtsen W., Marx R.**, (1990) *Die verwendung von titan in der konservierenden zahnheilkunde*, das Deutsche Zahnaerzteblatt, pp. 977-98.
- Gibert J. R. B.**, (1985) *Critical assesment, The uses of titanium*, Materials Since and TechNology, Vol. 1, pp. 257.
- Gilbert J. R. B.**, (1985), *Critical assessment, the uses of titanium*, Metarials Science and technology, vol. 1 pp.257.
- Goodare C.j.**, (1989) *Palladium Silver Alloy- Reviev of thr literature*, J Posther Dent, pp. 34-37.
- Gruen, T. A. Ve Amstutz, H. C.**, (1975) *A failed vitalium/stainless steel total hip replacemant: A case report with historical and metallurgical examination*, J. Biomed. Mater. Res., Vol. 9, pp. 465
- Güleç, Ş. ve Aran, A.**, *Malzeme Bilgisi- Cilt, I* MBEAE Matbaası, 1988, Gebze s. 45-60.
- Gümüşderelioglu M.**, (2002), *Biyomalzemeler*,Tübitak Bilim ve Teknik dergisi, Temmuz özel sayısı 2002, s.1-15.
- Hasırcı, N.**, (1994) *Artificial substances in our body: Biomaterials* 1st National symposium on Biomedical Science&Technology, Bildiri Özeti, Ankara s. 20-43.
- Haynes DR, Crotti TN, Haywood MR.** (2000) *Corrosion of and changes in biological effects of cobalt chrome alloy and 316L stainless steel prosthetic particles with age*. J Biomed Mater Res; 49, pp.167-175.
- Heimke, G.**, (1986) *Ceramics, Handbook of Biometarials Evaluation*, von Recum, A. F., Ed., Mcmillan Publiding Company, New York, pp.39-53.
- Hersek N., Canay Ş., Çulha A., Bilgiç B.**, (1996) *Titanyumun ağız ortamında değerlendirilmesi ve elektro kimyasal korozyon davranışının incelenmesi* TÜBİTAK s.1-12.
- Hulbert, S. F., Talbert, C. D. Ve Klawitter, J.J.**, (1971), *Investigation into the ptential of cremic Materials as permanently implantable skeletal prostheses*, Biometarial, Bement, A. L., Battelle Seattle Research Center, Univ. Of Washington Pres, Seattle, London pp. 3-77.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hunt NP, Cunningham SJ, Golden CG, Sheriff M.** (1999) *An investigation into the effects of polishing on surface hardness and corrosion of orthodontic archwires.* Angle Orthod, pp. 433-440.
- Kamachi Mudali U** (1993) *Studies on pitting, intergranular corrosion and passive film of nitrogen-bearing austenitic stainless steels.* Ph D thesis, University of Madras pp.601-632.
- Kamachi Mudali U, Dayal R K** (2000) *Influence of nitrogen addition on crevice corrosion resistance of nitrogen-bearing austenitic stainless steels.* J. Mater. Sci. 35, pp. 1799–1803.
- Kamachi Mudali U, Dayal R K, Gnanamoorthy J B, Rodriguez P** (1996) *Influence of thermal ageing on the intergranular corrosion resistance of nitrogen-bearing austenitic stainless steels.* Metal. Trans.A27, pp. 2881–2887.
- Kamachi Mudali U, Katada Y** (2001) *Electrochemical atomic force microscopic studies on passive films on nitrogen-bearing austenitic stainless steels.* Electrochim. Acta 46, pp.3735–3742.
- Kamachi Mudali U.,** (2003) *Corrosion of bio implants,* Metallurgy and Materials Group, India Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam India, pp.102-603.
- Küpper H. Bachmann K.,** (1989) *Reintitan als Alternativmetal in der restaurativen Zahnheilkunde,* Quintessenz Zanhntech, pp. 963-972.
- Küpper H., Reintitan,** (1989) *Materialeigenschaften und verarbeitungstechnologien eines Dentalmetalles,* Quintessenz, pp.1625-1635.
- Langer, R., Cima, I. G., Tamada, J. A. Ve Winterantel, E.,** (1990), *Future directions in biometarials,* Biometarials, Vol. 11, pp. 742.
- Lee, H.B., Khang, G. And Lee, J.H.,** (2000). *Polymeric Biomaterials,* The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition. CRC Press LLC, pp.185-193.
- Leininger, R.I. ve Bigg D. M.,** (1986) *Polymers,* Handbook of Biometarials Evaluation, von Recum, A. F., Ed., Memillan Publishing company, New York, pp. 25-37.
- Meachim, G. Williams, D.,** (1976), *Histological interpretation of tissue changes adjacent to orthopedic implants,* Biocompatibility of implant materials, London pp. 120.
- Milosev I, Strehblow H-H.** (2000) *The behavior of stainless steel in physiological solution containing complexing agent studied by X-ray photoelectron spectroscopy.* J Biomed Mater Res, pp. 404-412.
- Mofid MM, Thompson RC, Pardo CA, Manson PN, Wander-Kolk CA.** (1997) *Biocompatibility of fixation materials in the brain.* Plast Reconstr Surg, pp.14-21.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Sumita M., Hanawa T., Teoh S.H.,** (2004) *Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steel for metallic biomaterials*. *Materials Science and Engineering C* 24, pp.753-760.
- Ogundele GI, White WE.** 1985. *Polarization studies on surgical-grade stainless steel in Hank's physiological solution*. In: Fraker AC, Griffin CD (ed). *Corrosion and degradation of implant materials* ASTM STP 859. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, PA, pp. 117-135.
- Omanovic S, Roscoe SG.** (2000) *Interfacial behavior of beta-lactoglobulin at a stainless steel surface: an electrochemical impedance spectroscopy study*. *J Colloid Interface Sci*, pp. 452-460.
- Özalp Y., Özdemir N.,** (1997) *Biyomateryaller ve Biyouyululuk*, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Teknoloji Anabilim Dalı, s.60-71.
- Park, J.B.,** (1979) *Biomaterials an Introduction* Plenum Pres, N.Y., pp.79-115.
- Park, J.B., Kim, Y.K.,** (2000) *Metallic Biomaterials*, The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition. CRC Press LLC, pp.163-182.
- Pearson ML, Goodman SB, Huie P, Sibley RK.** (1998) *Inducible nitric oxide synthase messenger RNA levels in hip periprosthetic tissue: A preliminary study*. *J Biomed Mater Res*; 40, pp. 419-424.
- Pilecki T., Pilecki M.,** (1992) *Der einsatz von titan in der taeglichen praxis*, *Quintessenz zahntech*, pp. 441-448.
- Polak, L., Turk, J.L. ve Frey, J. R.,** (1973) *Studies on contact hypersensitivity to chromium compounds*, *Prog. Allergy*, Vol. 17, pp.145.
- Pourbaix, M.,** (1973) *Lectures on Electrochemical Corrosion*, Plenum Pres, New York. pp. 157-165.
- Revie RW, Greene ND.,** (1969) *Comparison of the in vivo and in vitro corrosion of 18-8 stainless steel and titanium*. *J Biomed Mater Res*, pp. 465-470.
- Robinowicz, E.,** (1954) *Frictional properties of titanium and its alloys*, *Met. Prog.*, Vol. 65, pp.107.
- Rosenberg, H.W., Chesnutt, J.C. ve Margolin, H.,** (1984) *Fracture properties of titanium alloys*. *Cambell, E. J.i Ed.*, American Society for Metals, Ohio, pp.213-250.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Santavirta S., Nordström, D., Ylinen, P., Konttinen, Y. T., Silvennonien, T. Ve Rokanken, P.**, (1991), *Biocompatibility of Hydroxyapatite-coated hip prostheses*, Arch. Orthop. Trauma Surg., Vol. 110, pp. 288-292.
- Sarıtaş Çelik Sanayi ve Tic. Aş.** (2004) *Paslanmaz Çelik, Yassı Mamüller*, Sarıtaş Teknik Yayını, Yayın No:1, 2. Baskı, İstanbul, s. 31-65.
- Sarıtaş S.**, (1995) *Engineering Metallurgy and Metarials*, Gazi Üniversitesi Yay., Ankara, s.202.
- Savarino L, Stea S, Granchi D, Visentin M, Ciapetti G, Donati ME, Rollo G, Zinghi G, Pizzoferrato A, Montanaro L, Toni A.** (2000) *Sister chromatid exchanges and ion release in patients wearing fracture fixation devices*. J Biomed Mater Res, pp.21-26.
- Scales, J. T., Roantree, B. M., Perry, R. Ve Eborall, R.**, (1973) *Ten years of fixation of fractures*, Eng. Med., Vol. 2, pp. 51.
- Sennerby, L., Thomsen, P. Ve Ericson, L. E.**, (1993) *Journal of metarials Science Materials in Medicine*, Vol. 4, pp. 240-250.
- Shettlemore MG, Bundy KJ.** (1999) *Toxicity measurement of orthopedic implant alloy degradation products using a bioluminescent bacterial assay*. J Biomed Mater Res 45 pp. 395-403.
- Shih, C-C, Lin S-J, Chung K-H, Chen Y-L, Su Y-Y.** (2000) *Increased corrosion resistance of stent materials by converting current surface film of polycrystalline oxide into amorphous oxide*. J Biomed Mater Res pp. 323-332.
- Silver, F. H.**, (1994) *Biometarials*, Medical Devices and Tissue Engineering, Chapman & Hall, New Jersey, pp.12.
- Simske SJ, Sachdeva R.** (1995) *Cranial bone apposition and ingrowth in a porous nickel titanium implant*. J Biomed Mater Res, pp. 527-533.
- Sivakumar M, Kamachi Mudali U, Rajeswari S** (1993) *Compatibility of ferritic and duplex stainless steels as implant materials*. J. Mater. Sci. pp.6081–6086.
- Sivakumar M, Kamachi Mudali U, Rajeswari S** (1994) *In vitro electrochemical investigations of stainless steels for orthopaedic implant applications*. J. Mater. Eng. Perform. pp. 744–753.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Sivakumar M.**, (1992) *In vitro corrosion and failure investigations on stainless steel orthopaedic implant devices*. PhD thesis, University of Madras, pp.1039-1042.
- Taira M, Lautenschlager EP.** (1992) *In vitro corrosion fatigue of 316L cold worked stainless steel*. J Biomed Mater Res; pp.1131-1139.
- Trindade MC, Song Y, Aspenberg P, Smith RL, Goodman SB.** (1999) *Proinflammatory mediator release in response to particle challenge: studies using the bone harvest chamber*. J Biomed Mater Res., pp. 434-439.
- Üneri S.**, (1998) *Korozyon ve önlenmesi*. Korozyon derneği yayını Ankara s.75-96.
- J. A. Disegi and L. Eschbach.**, (2000) *Stainless steel in bone surgery*. Injury, Int. J. Care Injured pp.31.
- Vaudaux, P.E., Lew, D.P., Waldvogel, F.A.**, (1989), *Host factors Predisposing to foreign body infections*, Infections associated with Indwelling Medical Devices, Bisno, A.L.ve Waldvogel, F.a., Ed., American society for Microbiology, Washington D.C., pp. 3-26.
- Vieweg U, van Roost D, Wolf HK, Schyma CA, Schramm J.** (1999) *Corrosion on internal spinal fixator system*. Spine, pp. 946-951.
- Walczak J, Shahgaldi F, Heatley F.** (1998) *In vivo corrosion of 316L stainless-steel hip implants, morphology and elemental compositions of corrosion products*. Biomaterials, pp. 229-237.
- Wang JY, Wicklund BH, Gustilo RB, Tsukayama DT.** Titanium, chromium and cobalt ions modulate the release of bone-associated cytokines by human monocytes/macrophages *in vitro* Biomater., pp. 2233-2240.
- Wataha JC, Hanks CT, Craig RG.** (1991) *The in vitro effects of metal cations on eukaryotic cell metabolism*. J Biomed Mater Res, pp. 133-149.
- Williams DF, Williams RL.** (1996) *Degradative effects of the biological environment on metals and ceramics*. In: Ratner BD, Hoffman AS, Schoer FJ, Lemons JE (ed). Biomaterials Science. Academic Press, San Diego, CA, pp. 260-66.
- Williams DF.** (1981a) *Titanium and titanium alloys*. In: *Biocompatibility of clinical implant materials*, Vol. 1. CRC Press Inc., Boca Raton, FL, pp. 9-44.
- Williams DF.** (1981b). *Stainless steel*. In: *Biocompatibility of clinical implant materials*, Vol. 1. CRC Press Inc., Boca Raton, FL, pp. 211-221.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Williams, D.F.**, (1976), *Corrosion of implant materials*, Annu. Rev. Mater. Sci., Vol. 6, pp. 273.
- Williams, D.F.**, (1981), *Fundamental Aspects of Biocompatibility*, CRC Pres. Inc., Boca Raton, Florida, pp. 211-222.
- Williams, D.F.**, (1982) *Properties and Clinical uses of Cobalt-Chromium Alloys*; Metal and ceramic Biometaterials, CRC Pres. Inc., Volum II, pp. Boca Raton, Florida. pp. 181-186.
- Williams, D.F.**, (1994), *The sciences and applications of biometaterials*, Advances in Metaterials Technology Monitor, Vol.1, pp. 7.
- Wintermantel, E., Mayer, J., Blum, J., Eckert, K.L., Lüscher, P. and Mathey, M.**, (1996) *Tissue engineering scaffolds using superstructures*, Biomaterials, pp.83-91.
- Wirz j., Bischoff H.**, (1993), *Titan für zahnmedizinische restauration*, Klinische Material- und Werkstoffkunde, 1. Auflage, Quintessenz Verlags GmbH, Berlin pp. 64-67.
- Wood D.A.**, (1980) *Biodegradable Drug Delivery System*, Int. J. Pharm., 7, pp.1-18.
- Xulin S, Ito A, Tateishi T, Hoshino A.** (1997) *Fretting corrosion resistance and fretting corrosion product cytocompatibility of ferritic stainless steel*. J Biomed Mater Res., pp. 9-14.
- Yalçın, H. ve Koç, T.**, (1991), *Demir Çelik Yapıların Korozyonu ve Katodik Korunması*, İller Bankası Yay., Ankara, s. 47.
- Yılmaz H.**, (1995) *Metal Porselen Bağlantılarının saf titanyum ve bir Cr-Ni Metal Alaşımında incelenmesi ve karşılaştırılması*, (Doktora Tezi), G.Ü. Diş Hekimliği Fakültesi, s. 45-56.
- Yürüker E.**, (2003), *Biyomedikal Alanında Kullanılan İmplant Malzemeler*, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ders Notları, s.10-23.

ÖZGEÇMİŞ

Nebi YILMAZ 1980' de Tarsus' da doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı; Tarsus Teknik Lisesi Makine bölümünden mezun olduktan sonra 1999 yılında Z.K.Ü. Karabük Teknik Eğitim Fakültesi Metal Öğretmenliği bölümüne girdi; 2003' de "iyi" derece ile mezun olduktan sonra Çaycuma Organize Sanayi Bölgesinde Faliyet gösteren AKBAŞ Dış Tic. Paz. İnş. Ltd. Kalıphanesinde Teknik personel olarak göreve başladı; halen aynı firmada imalat sorumlusu olarak görevine devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Ev Adresi: Yeni mah. 52 Evler Sitesi B Blok Kat:1.
67900Çaycuma/ZONGULDAK

İş Adresi : Akbaş Dış Tic. Paz. İnş. Ltd. Şti.
Çaycuma org. San. Böl. Çaycuma/ZONGULDAK

Tel: (536) 6115082-05468782296

E-posta: nebiy@mynet.com
nebiyilmaz3378@hotmail.com