

**YILDIZ TEKNİK UNIVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTUSU**

**DISCILIKTE KULLANILAN SAF TİTANYUM YÜZEYİNİN
ANODİK OKSİDASYON ve ISIL OKSİDASYON TEKNİKLERİ
İLE İYİLESTİRİLMESİ**

Rıza KARADAS

06527001

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nurhan CANSEVER
2. Tez Danışmanı : Prof. Dr. Luis Augusto ROCHA (Minho Üniversitesi Portekiz)**

İSTANBUL, 2008

İCİNDEKİLER

	Sayfa
SEKİL LİSTESİ.....	iii
CİZELGE LİSTESİ.....	iv
ONSOZ	v
OZET	vi
ABSTRACT.....	vii
1. GIRIS ve AMAC.....	1
2. BIYOMALZEMELER.....	3
2.1 Biyomalzemelerin Özellikleri	3
2.1.1 Kemige Yakın Elastik ve Mekanik Özellikleri	3
2.1.2 Asınma Direnci	3
2.1.3 Uygun Tasarım.....	4
2.1.4 Biyoaktiflik.....	4
2.1.5 Biyouyumluluk.....	4
2.2 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	4
2.2.1 Seramik Biyomalzemeler	6
2.2.2 Polimerik Biyomalzemeler.....	9
2.2.3 Kompozit Biyomalzemeler	10
2.2.4 Metalik Biyomalzemeler	12
2.2.4.1 Ostenitik Paslanmaz Çelikler	14
2.2.4.2 Kobalt Alasımları	16
2.2.4.3 Titanyum ve Alasımları.....	18
3. TITANYUM VE ALASIMLARI.....	19
3.1 Saf Titanyum	19
3.2 Titanyum Alasımları	21
3.3 Implant Malzemesi Olarak Titanyum	21
3.4 Titanyumun Korozyonu	27
3.5 Titanyum Implantların Osseointegrasyonu	30
3.6 Titanyumun Yüzey İşlemleri.....	31
3.6.1 Titanyumun Anodik Oksidasyonu	32
3.6.1.1 Titanyumun Anodik Oksidasyonu Üzerine Yapılmış Çalışmalar.....	33
3.6.2 Titanyumun Isıl Oksidasyonu	33
3.6.2.1 Titanyumun Isıl Oksidasyonu Üzerine Yapılmış Çalışmalar.....	34
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
4.1 Kullanılan Malzeme	36
4.2 Kullanılan Cihazlar	37
4.3 Deneylerin Yapılışı	40
4.3.1 Anodik Oksidasyon + Isıl Oksidasyon Deneyleri	41

4.3.2	Isıl Oksidasyon + Anodik Oksidasyon Deneyleri	42
4.3.3	Isıl Oksidasyon Deneyleri	43
4.4	Deney Sonuçları ve İrdelenmesi.....	44
4.4.1	Anodik Oksidasyon + Isıl Oksidasyon Deney Sonuçları	44
4.4.2	Isıl Oksidasyon + Anodik Oksidasyon Deney Sonuçları	54
4.4.3	Isıl Oksidasyon Deney Sonuçları	55
4.4.4	Mikrosertlik Ölçümleri.....	55
5.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	58
5.1	Genel Sonuçlar	58
5.2	Öneriler.....	59
KAYNAKLAR		60
ÖZGEÇMİŞ		63

SEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Sekil 2.1 %0.1C içeren paslanmaz celikte Ni ve Cr içeriğinin ostenitik faz oluşumuna etkisi.	15
Sekil 3.1 Saf titanyumun allotropik yapısı	20
Sekil 3.2 Titanyum alarımına ait faz bölgelerinin gösterimi	21
Sekil 3.3a Titanyum implantlarına örnekler.....	23
Sekil 3.3b Titanyum implantlarına örnekler.....	23
Sekil 3.3c Implantın ağız içine yerleşimi	23
Sekil 3.4 Biyomedikal titanyum ve alarımının akma dayanımı ile uzama değerleri arasındaki ilişki	26
Sekil 3.5 Titanyum için potansiyel-pH (Pourbaix) Diyagramı	28
Sekil 3.6 Doğal diş – kemik ve implant – kemik ilişkilerinin sematik gösterimi	31
Sekil 4.1 Numune hazırlamada zımparalama aşamasının sematik gösterimi.....	37
Sekil 4.1b Numune hazırlamada parlatma aşamasının sematik gösterimi	37
Sekil 4.2 Anodik oksidasyon işleminde kullanılan elektrokimyasal hücrenin sematik gösterimi.....	38
Sekil 4.3 Voltalab cihazı ve voltameter bilgisayar yazılımı	38
Sekil 4.4 Doğru akım kaynağı için kullanılan cihaz ve elektrokimyasal hücre	39
Sekil 4.5 Isıl oksidasyon işleminin uygulandığı atmosfere açık fırın.....	39
Sekil 4.6a Bruker D8 XRD cihazı.....	40
Sekil 4.6b Nano Test TM marka nano-indentation sertlik cihazı.....	40
Sekil 4.7 950°C ve 650°C sıcaklıklarda 4 saat ısıl oksitleme işleminin grafik üzerinde gösterimi.....	42
Sekil 4.8 Anodik oksidasyon sırasında elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin zamanla değişimi	45
Sekil 4.9a 1 numaralı numunenin XRD analiz sonucu	45
Sekil 4.9b 2 numaralı numunenin XRD analiz sonucu	46
Sekil 4.10a 3 numaralı numuneden elde edilen oksit filmin SEM yüzey görüntüsü	47
Sekil 4.10b 4 numaralı numuneden elde edilen oksit filmin SEM yüzey görüntüsü	47
Sekil 4.11a 5 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü.....	48
Sekil 4.11b 7 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü.....	48
Sekil 4.11c 1 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü.....	48
Sekil 4.11d 3 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü.....	49
Sekil 4.12a 8 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü.....	49
Sekil 4.12b 6 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü.....	50
Sekil 4.12c 4 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü.....	50
Sekil 4.12d 2 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü.....	50
Sekil 4.13a 2 numaralı numuneye ait EDS analizi.....	51
Sekil 4.13b 4 numaralı numuneye ait EDS analizi.....	52
Sekil 4.13c 6 numaralı numuneye ait EDS analizi.....	52
Sekil 4.13d 8 numaralı numuneye ait EDS analizi.....	53
Sekil 4.14 8 numaralı numune üzerinde oluşan oksit tabakalarının analizi	54
Sekil 4.15a 11 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü.....	54
Sekil 4.15b 12 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü.....	55
Sekil 4.16 10V gerilimde anotlanan numunelerin sertliğine, ısıl oksidasyon parametreleri, sıcaklık ve zamanın etkisi	57
Sekil 4.17 265V gerilimde anotlanan numunelerin sertliğine, ısıl oksidasyon parametreleri, sıcaklık ve zamanın etkisi	57

CİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Cizelge 2.1 Biyolojik Malzemeler	5
Cizelge 2.2 Dokular ve bunların yerini alabilen bazı biyomalzemeler	5
Cizelge 2.3 Bazı biyoseramiklerin mekanik özellikleri	7
Cizelge 2.4 Biyomalzeme olarak seramiklerin sınıflandırılması ve örnekleri	7
Cizelge 2.5 Bazı polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri	9
Cizelge 2.6 Kompozit biyomalzemeler ve uygulama alanları	11
Cizelge 2.7 Bazı metalik biyomalzemelerin kimyasal bileşimleri	12
Cizelge 2.8 Metalik biyomalzemelerin bazı mekanik özellikleri	14
Cizelge 2.9 316L kalite paslanmaz çelığe ait kimyasal kompozisyon	15
Cizelge 2.10 Implant malzemesi olarak kullanılan 316L ostenitik paslanmaz çelığe ait bazı mekanik özellikler	16
Cizelge 2.11 CoCr alaşımlarının kimyasal bileşimleri	17
Cizelge 2.12 CoCr alaşımlarına ait bazı mekanik özellikler	17
Cizelge 3.1 Ticari saf titanyumun fiziksel özellikleri	19
Cizelge 3.2 Ticari saf titanyumun kimyasal bileşimi (% ağırlık)	20
Cizelge 3.3 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan titanyum ve titanyum alaşımları	23
Cizelge 3.4 Biyomedikal uygulamalarda kullanılan titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri	24
Cizelge 3.5 Elektrokimyasal gerilim dizisinin bir kısmı gösterilmektedir	28
Cizelge 3.6 Hank's çözeltisinde (%0.9 NaCl ve pH=7.4) bazı metalik biyomalzemelere ait bozunma potansiyelleri	30
Cizelge 4.1 Ticari saf 2. kalite titanyumun kimyasal bileşimi	36
Cizelge 4.2 Deneylerde kullanılan parametrelere göre numunelerin numaralandırılması ...	43
Cizelge 4.3 Ortalama mikrosertlik değerleri	56

ONSOZ

Anodik oksidasyon ve ısıl oksidasyon yontemleri titanyum yuzeyinin iyileştirilmesinde kullanılan yontemlerdendir. Bu tez çalışmasında, bu iki yontem birleştirilerek oksit film oluşturulmuş ve bu oksit filmin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca düşünce ve görüşlerini benden esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Nurhan Cansever'e, projenin fikir sahibi ve ikinci danışmanım Prof. Dr. Luis Augusto Rocha'ya, Portekiz Minho Üniversitesi'ndeki çalışma arkadaşlarım, Alexandra, Catarina, Edith, Mathew, Julio ve Sergio'ya, bana yurtdışında çalışma olanakı sağlayan Erasmus Programı'na, Y.T.U. Avrupa Birliği Ofisi'ne ve Portekiz Minho Üniversitesi'ne teşekkür borç bilirim.

Hayatım boyunca destek ve sevgilerini sürekli hissettiğim annem, babam ve kız kardesime, ayrıca her konuda fikir ve düşüncelerine başvurduğum, her zaman, her yerde varlığını hissettiğim ve varlığı ile hayatıma anlam katan biricik Nur'a teşekkür ederim.

DISCILIKTE KULLANILAN SAF TITANYM YUZEYININ ANODIK OKSIDASYON VE ISIL OKSIDASYON TEKNIKLERI ILE IYILESTIRILMESI

Titanyum, mukemmel korozyon direnci ve yuksek biyouyumlulugu sayesinde biyomedikal ve dis implantları gibi bircok alanda kullanılmaktadır. Bu malzemeler mukemmel korozyon direnclerini ve biyouyumluluklarını, oda sıcaklığında olusabilen pasif oksit filme borcludurlar. Cesitli teknikler, pasif titanyum oksit filmin ozelliklerini gelistirmek icin uygulanmıştır.

Bu calısmada iki farklı teknik, anodik oksidasyon ve ısıl oksidasyon teknikleri kombine edilerek oksit film olusturulmustur. Olusturulan oksit filmlerin karakteristigini belirlemek icin mikroskop calısmaları (SEM ve EDS) mikrosertlik olcumleri ve X-ısını analizleri (XRD) yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Titanyum, anodik oksidasyon, ısıl oksidasyon

SURFACE MODIFICATION OF PURE TITANIUM WHICH USES AS DENTAL MATERIALS BY ANODIC OXIDATION AND THERMAL OXIDATION

Titanium and its alloys are used in many field such as biomedical and dental, because of excellent corrosion resistance and good biocompatibility. They owe their excellent corrosion resistance and biocompatibility to passive oxide film formation at room temperature. Various methods have been used to improve the properties of passive titanium oxide films.

In this project two different methods, anodic oxidation and thermal oxidation were combined and produced passive oxide film. Characterization of modified surface layers was made by means of microscopic examinations (SEM and EDS), hardness measurements and X-ray diffraction analysis.

Keywords: Titanium, anodic oxidation, thermal oxidation

1. GIRIS ve AMAC

Titanyum ve alasımları, iyi korozyon dirençleri ve yüksek biyouyumluluk kabiliyetlerinden dolayı biyomedikal uygulamalar için en uygun malzeme grubu olarak bilinirler. Bu malzemeler mukemmel korozyon dirençlerini, oda sıcaklığında oluşabilen pasif oksit filmi borçludurlar. Cogunlukla TiO_2 şeklinde bulunan bu film, malzemenin birçok sulu ortamda kimyasal olarak pasif kalmasını sağlar, ayrıca biyouyumluluk özelliği sayesinde biyomalzeme olarak da kullanımına olanak vermektedir. [1].

Titanyumun yüksek biyouyumluluğu, kemik ile doğrudan bir bağlantısı olmayan alt malzeme ile değil, yüzeyde oluşan ince oksit filmin özellikleri ile açıklanabilir. Implant ile kemik doku arasındaki birleşmenin anlaşılabilmesi için, film özelliklerinin bilinmesi çok önemlidir. Bu sebeple, ince film yüzeyindeki pürüzlülüklerin düzenlenmesi üzerine birçok araştırma yapılmaktadır [2]. Gözenekli yüzeyler, kemik ile implant bağlantısını kolaylaştırarak, kemikli dokunun gözenekler içinde büyümesini sağlamaktadır [3]. Gözenekli ve pürüzlü yüzeyler plazma sprej, puskurtma ve sinterleme gibi tekniklerle elde edilebilmektedir. Ayrıca sol-gel yöntemi, anodik plazma-kimyasal işlem, galvanostatik veya potansiyostatik anodik oksidasyon ve iyon asılama yöntemleri de yeni yüzeyler geliştirmek için son zamanlarda kullanılmaktadır [2]. Bu çalışmada kullanılan anodik oksidasyon tekniği de yüksek elektrolitik gerilimlerde pürüzlü ve gözenekli oksit yüzeyi elde etmek için mukemmel bir yöntemdir [4]

Doğal olarak oluşan TiO_2 pasif oksit film yüksek korozyon direnci sağlamasına rağmen, mekanik özellikleri iyi değildir ve sirtunme sonucu oluşan asınmalarla kolayca kırılabilir [1]. Bu yüzden, titanyumun tribolojik özelliklerini geliştirmek için de çeşitli yüzey işlemleri uygulanmıştır. Titanyum ve alasımlarına uygulanan yüzey işlemleri sert yüzeyler oluşturmak ve aşınma dayanımını arttırmak adına umit vermektedir [5]. Bu işlemler şöyle sıralanabilir: İyon asılama, plazma sprej, plazma buharlaştırma, plazma ile nitrürleme, gaz nitrürleme, sıvı nitrürleme, iyonik nitrürleme, lazer ile nitrürleme, iyonik karbürleme, lazer ile borlama ve molibden disulfat ve titanyum nitrür sıratma [6].

Yukarıda belirtilen yöntemlere ilave olarak, ısı oksidasyon da titanyum alasımlarının tribolojik özelliklerini geliştirmek için kullanılabilecek yöntemlerden biridir.

Bu calısmada temel amac, 2. kalite ticari saf titanyum uzerinde, farklı iki teknik olan anodik oksidasyon ve ısıl oksidasyonun bir arada uygulanması ile olusacak titanyum oksit tabakasının karakteristigini belirlemektir. Farklı iki yuzey islem tekniginin kombinasyonu ile implant olarak kullanılan titanyumun mekanik, biyouyumluluk ve osseointegrasyon ozelliklerinin gelismesi amaflanmaktadır.

Literaturde implant olarak kullanılan 2. kalite titanyuma, anodik oksidasyon ve ısıl oksidasyon islemlerinin kombine edilerek uygulandığı bir calısmaya rastlanmamıstır.

2. BIYOMALZEMELER

Tıbbi bir amac iceren herhangi bir uygulamada kullanılmak uzere tasarlanmıs her türlü malzeme biyotıbbi malzeme, yani biyomalzeme, olarak tanımlanmaktadır. Daha detaylı bir tanımlama ise su sekildedir: biyomalzemeler, ilacların dışındaki madde veya madde bileşenlerinin oluşturdugu yapay veya doğal temelli, belirli bir zaman aralığında bir sistemin tumunde veya bir kısmında iyileştirici olarak kullanılan organ ve dokuların veya vucuttaki bir fonksiyonun yerini tutan malzemelerdir. Araştırmacılar, “biyomalzeme” ve “biyouyumluluk” terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Biyouyumlu olan malzemeler, biyomalzeme olarak adlandırılmış ve biyouyumluluk; uygulama sırasında malzemenin vucut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmıştır. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyouyumlu, yani “vucutla uyusabilir” bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb) meydana getirmeyen malzemedir [7,8].

2.1. Biyomalzemelerin Özellikleri

2.1.1. Kemige Yakın Elastik ve Mekanik Özellikleri

Cerrahi implantların tasarımı için biyolojik uyumluluktan sonra aranan en önemli özelliklerden biri, implant ile kemigin elastik ve mekanik özelliklerinin birbirine uymasındır. Implant malzemenin elastisite (Young) modulu, egme mukavemeti ve basma mukavemeti gibi mekanik özellik değerlerinin kemigin değerlerine yakın olması istenir [9].

2.1.2. Asınma direnci

Cerrahi nakillerde dikkat edilmesi gereken en önemli konulardan birisi korozyondur. Vucut ortamı, metaller için yüksek asınma koşulları oluşturacak dinamik bir ortamdır. Metallerin asınması sonucu oluşacak ürünler bunye için tehlike oluşturmaktadırlar. Bu nedenle, gerektiğinde malzemelerin fizikokimyasal ve mekanik özellikleri değiştirilebilmektedir. Kullanılan malzemelerin mümkün olduğu kadar yüksek asınma direncine sahip olmaları tıbbi uygulamalarda büyük kolaylık sağlamaktadır [10].

2.1.3. Uygun tasarım

Istenilen tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlayan mükemmel bir malzeme bile doğru tasarlanmadığı takdirde umulmadık hasarlara sebep olabilmektedir. Bu nedenle, kullanılan malzemenin yapısal özelliklerini, kullanılacağı yerle karşılaştıracak en uygun tasarımın bulunması çok önemlidir [10].

2.1.4. Biyoaktiflik

Biyoaktif malzemeler, malzeme ile doku arasında bağ oluşumunu sağlayan, malzemenin ara yüzeyinde özel bir biyolojik tepkime oluşturan malzemelerdir. Biyoaktif cam, cam-seramik ve seramiklerin yaygın bir özelliği de yüzeylerinin kolojen doku lifleriyle, biyolojik olarak aktif olan hidroksikarbonapatit (HCA) katmanından oluşmasıdır. Biyoaktif implant üzerinde oluşan HCA katmanı, kemik yapısına fiziksel ve kimyasal olarak eşdeğerdir. Bu eşdeğerlik ara yüzeyde bağlanmanın esas sebebidir [11].

2.1.5. Biyouyumluluk

Biyouyumluluk, malzeme ve vücut sıvısının kimyasal etkileşimi ve bu etkileşimin fizyolojik sonuçlarının vücuda ne kadar zarar verip vermediğidir. Bir malzemenin biyouyumlu olması için, bulunduğu canlıdaki fizyolojik ortam tarafından kabul edilmesi gerekmektedir. Bu yaklaşımlara rağmen, biyouyumluluğun çok kesin bir tanımı yoktur. Çünkü kullanılan malzemenin vücutta neresinde ve ne amaçla kullanılacağı bu tanımı belirlemektedir. Doğrudan kanla temas edecek malzeme ile doğrudan kemikle temas edecek malzemenin biyouyumluluk tanımları birbirinden çok farklıdır [12].

Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Ramakrishna [13] bu terimi biraz genişleterek, biyomalzemenin yapısal ve yüzey uyumluluğunu ayrı ayrı tanımlamıştır. Buna göre; yüzey uyumluluğu bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur. Halen mükemmel biyouyumluluğa sahip bir malzeme sentezi gerçekleştirilememiştir [11].

2.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Günümüzde kullanılan biyomalzemeler, biyolojik ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Biyolojik malzemeler, polipeptidler (proteinler), polisakkaritler, nükleik

asitler, polyesterler, hidroksiapatit veya bunların kompozitlerinden oluşmaktadır. Cizelge 2.1 de biyolojik malzemeler gösterilmektedir. [14]

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan sentetik malzemeler, seramikler, polimerler, kompozitler ve metal ve alaşımlarını içermektedir. Biyolojik ve sentetik malzemelerin karakteristik özellikleri belirgin bir şekilde farklılık göstermektedir. Örneğin dokular hücre içerirken, metaller, seramikler ve polimerler içermezler veya dokuların kendilerini tamamen veya kısmen onarabilme yetenekleri varken, metallerde, seramiklerde ve polimerlerde böyle bir yetenek yoktur. Dokular ve bunların yerine kullanılabilen sentetik malzemeler Cizelge 2.2 de örneklendirilmiştir. [15]

Cizelge 2.1. Biyolojik Malzemeler

Organik malzemeler (polimerler)			Inorganik malzemeler	
Polipeptidler	Polisakaridler	Polyesterler	Fosfatlar	Karbonat
Kolajen Jelatin Fibrin Albumin Silk fibroin	Seluloz Nisasta Dekstran Kitin Chitosan Hiyolirunat Aljinat Agaros	Poli(2-hidroksi butirat) (PHB)	Hidroksiapatit [Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂] Trikalsiyum fosfat [Ca ₃ (PO ₄) ₂]	Kalsiyum- karbonat [CaCO ₃]

Cizelge 2.2. Dokular ve bunların yerini alabilen bazı biyomalzemeler

Doku	Yerine kullanılan sentetik malzeme
Kan damarı	Politetrafloretilen Poli(etilen tereftalat)
Göz içi lensleri	Polimetilmetakrilat
Kalça	Ti-6Al-4V Co-Cr-Mo
Diş	Amalgam (dolgu) Ti (implant)

2.2.1 Seramik Biyomalzemeler

“Seramik için degisik kriterler temel alınarak, cesitli zamanlarda, farklı tanımlamalar yapılmıştır. İlk yaklaşımlar: işlevsel gereksinimlere cevap vermekle goze carpan, metalik olmayan inorganik bir urun oldugudur. Bu tanımlamada temel alınan kriter fonksiyonel sınıflandırma olup, spesifik kullanımla yakından ilgilidir. Daha gercekci ve bilimsel olan ikinci tanımlama ise: seramikler, periyodik tabloda metal olmayan III ve VI grup elementler ile herhangi bir tur atomik metalin, kutle transferine izin veren teknolojik işlemler sonucunda olusan polikristalin birlesik malzemelerdir [14].

Seramikler, insanoglu tarafından binlerce yıldan bu yana, canak, comlek gibi aletlerin yapımında kullanılmıştır. Son yıllara kadar seramiklerin kullanımı, kendilerine ozgu kırılganlıklarından, centik ve mikro catlaklara olan hassasiyetlerinden, dusuk cekme ve darbe dayanımından dolayı sınırlıydı. Fakat son yuzyıl icinde, yeni üretim tekniklerinin gelismesi ile “ileri teknoloji seramikleri dedigimiz seramiklerle kullanım alanları artmıştır. Son zamanlarda ise, seramiklerin veya bunların kompozitlerinin, insan vucuduna adapte olabileceginin veya belli bolumlerinin yerine kullanılabildiginin (ozellikle kemiklerin) farkına varılmıştır. Seramik bir malzemenin biyoseramik malzeme olarak sınıflandırılabilmesi için su ozelliklere sahip olması gerekmektedir.

- Zehirli olmamalı
- Kanserojen olmamalı
- Alerjik olmamalı
- İltihaba neden olmamalı
- Biyouyumluluk ozelligine sahip olmalı [16].

Biyoseramikler kalca implantı bileşeni olarak, dental implant olarak, orta kulak implantı olarak ve kalp kapakcığı olarak kullanılmaktadır. Fakat biyoseramiklerin implant olarak kullanımları metaller ve polimerler kadar yaygın degildir. Cunku biyoseramiklerin mekanik ozellikleri, ozellikle dusuk cekme dayanımları ve kırılganlıkları implant olarak kullanımlarını sınırlamaktadır [14]. Cizelge 2.3’de bazı biyoseramiklerin mekanik ozellikleri verilmiştir [15].

Cizelge 2.3 Bazı biyoseramiklerin mekanik özellikleri

Seramik	Cekme Dayanımı (MPa)	Basma Dayanımı (MPa)	Elastiklik Modulu (GPa)
Alumina	350	4500	380
Biyocam-seramikler	56 83	500	22
Kalsiyum fosfat	69 193	510 896	40 117
Pirolitik karbon	280 560	517	18 28

Biyoseramikler doku ile etkileşimlerine göre biyosoy, biyoaktif ve biyobozunur olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. Biyosoy seramiklerin doku ile etkileşimleri mekanik bağ şeklindedir. Mekanik bağ biyosoy seramiğin dokuyu değiştirmeden doku ile bir arada bulunması anlamına gelmektedir. Biyoaktif seramikler kemikle ya da canlı organizmanın yumuşak dokusu ile kimyasal bağ yaparak etkileşirler. Biyobozunur seramikler ise biyolojik olarak bozunarak zamanla doku ile yer değiştirir.[17] Cizelge 2.4’de biyoseramiklerin sınıflandırılmaları ve örnekleri görülmektedir.[14]

Cizelge 2.4. Biyomalzeme olarak seramiklerin sınıflandırılması ve örnekleri.

Seramikler	Kimyasal Formüller	
Alumina	Al_2O_3	Biyosoy
Zirkonyum dioksit	ZrO_2	
Pirolitik karbon		
Biyocam	$Na_2OCaOP_2O_3-SiO$	Biyoaktif
Hidroksiapatit (yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	
Hidroksiapatit (düşük sıcaklıkta sinterlenmiş)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Biyobozunur
Trikalsiyum fosfat	$Ca_3(PO_4)_2$	

Bu sınıflandırmanın kesin sınırları yoktur. Örneğin biyoaktif bir seramik olan hidroksiapatitin gozenekli formları biyobozunur özellik göstermektedir. Biyobozunur bir seramik olan trikalsiyum fosfatta tüm kalsiyum fosfat yapılarında olduğu gibi biyoaktif özellik taşımaktadır. [17]

Biyosoy seramikler alüminyum oksit ve zirkonyum oksiti içerir. Alüminyum oksit ve zirkonyum oksit seramikleri vücutta korozyona uğramadığı için iskelet kısımlarının onarımında kullanılır. Al_2O_3 seramigi kalça protezinde ve diş implantlarında kullanılır. Alüminyum oksit kalça protezi kimyasal soyluğu, yüksek dayanımı, yüksek yıpranma direnci, düşük sürtünme katsayısı, mükemmel korozyon dayanımı ve yara oluşumu az olduğundan tercih edilir [17].

Biyoaktif seramikler kemik dolgu malzemesi olarak kullanılır. Biyoaktiflik biyomalzemenin kemiğe bağlanabilme yeteneğidir. Hidroksiapatit (HA) ve biyoaktif cam-seramikler biyoaktif seramiklerdir. HA, $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ kalsiyum fosfatın bir şeklidir. Hızlı kemik oluşumunu ve kemiksi dokulara güçlü biyolojik bağlanmayı artıran biyoaktif özelliklere sahip bir biyoseramik maddedir. Göz yuvarlağı olarak, bebek bekleyen annelerde diyet için kalsiyum eklemesi olarak, orta kulaktaki küçük kemikleri değiştirmek için HA biyoseramikleri kullanılmaktadır. Biyoaktif seramiklerin bir başka örneği diş köprüsünde kullanılan cam seramiklerdir. Cam seramiklerin bileşimi SiO_2-Na_2O-CaO ’den oluşmaktadır. Cam seramiklerin diş köprüsünde kullanımlarının nedeni, dişe estetik görünüm vermeleri ve dişteki plak oluşumunu azaltmalarıdır. Cam seramikler ayrıca omuru değiştirmek için de kullanılır. Bu amaçla kullanımlarının nedeni yüksek dayanıklılıkları ve kemiğe bağlanma özelliğinin çok iyi olmasıdır. Biyoaktif cam yüksek biyoaktifliği nedeniyle ile yapay orta kulak kemiğinde ve çene kemiğinde kullanılır [17].

Biyobozunur madde biyolojik olarak parçalanabilir anlamına gelmektedir. Biyobozunur seramiklerin doku ile etkileşimleri şu şekilde olmaktadır; kemikte kırığın oluşturduğu boşluk kan pıhtısı ile dolar. Kemikteki boşluğa implant yerleştirildiğinde orijinal doku ve implant arasında biyoaktif bir ara yüzey oluşur. Biyoaktif ara yüzeyin özelliği doğal doku gibi zamanla değişmesidir. Bu değişim yeterince hızlı olduğunda implant çözünür ya da bozunur ve doku ile yer değiştirir. Biyobozunur seramiklere örnek olarak trikalsiyum fosfat ve düşük sıcaklıkta sinterlenmiş HA verilebilir [17].

2.2.2. Polimerik Biyomalzemeler

Polimer, monomer denilen küçük basit kimyasal hücrelerin tekrar etmesi sonucu oluşan makro moleküllerdir. [14] Polimerik malzemeler medikal alanda, prostetik malzemelerde, dental malzemelerde, implantlarda, ilaç dağıtım sistemlerinde, doku mühendisliği ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerik biyomalzemelerin metal ve seramik biyomalzemelere göre avantajları, değişik şekillerde (lateks, film, yaprak, fiber vb.) kolay üretilibilmeleri, ikincil işlemin kolay yapılabilmesi, fiyat uygunluğu ve istenilen fiziksel ve mekanik özelliklerin elde edilebilmesi olarak sayılabilir. Bir polimerin biyomalzeme olarak kabul edilebilmesi için, metal ve seramik biyomalzemelerde olduğu gibi bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar; biyouyumluluk, steril olabilme, yeterli fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olma ve üretilbilmesidir [16].

Polimerlerin mekanik özellikleri makromoleküler zincirlerin bileşimleri, yapıları ve molekül ağırlıkları gibi birçok etkene bağlıdır. Çizelge 2.5’de bazı polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri gösterilmektedir [15].

Çizelge 2.5. Bazı polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri

Polimer	Çekme Dayanımı (MPa)	Elastiklik Modulu (GPa)	%Uzama
Polimetilmetakrilat (PMMA)	30	2.2	1.4
Naylon 6/6	76	2.8	90
Poli (etilen tereftalat)	53	2.14	300
Poli (laktik asit)	28 50	1.23	2-6
Polipropilen	28 36	1.4 1.55	400 900
Politetrafloretilen	17 28	0.5	120 350
Silikon kauçuk	2.8	>10	160
Ultra-yüksek- molekül-ağırlıklı- polietilen (UHMWPE)	≥35	4-12	≥300

Polimerler metal ve seramiklerle kıyaslandığında çok daha düşük mekanik dayanıma sahiptirler fakat bunlar kırılmadan önce çok yüksek oranlarda deforme olabilmektedirler. Sonuç olarak polimerler genelde yük taşıyacak biyomedikal uygulamalarda kullanılmazlar. Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen bir istisnadır, çünkü bu malzeme, taşıyıcı yüzey olarak, kalça ve diz protezlerinde kullanılmaktadır. Polimerlerin mekanik özellikleri diğer biyomalzeme grupları ile kıyaslandığında iyi görünmese de aslında birçok biyomedikal uygulama için yeterli mekanik özelliklere sahiptirler. Polimerler, kardiyovasküler (kalp ve damar) cihazlar olarak ve çeşitli yumuşak dokuların arttırılması ve yerine kullanılması uygulamaları ile göze çarpmaktadır. Ayrıca, ilaç dağıtım sistemlerinde ve yapı malzemesi olarak doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmaktadır. Son zamanlarda biyomedikal alanda karşımıza çıkan uygulamaları ise, kalp kapakçığı, suni kalp, göğüs implantı, kontak lens, göz içi lensi, diyaliz ve plazmaferez uniteleri ve ilaç tabletlerinde ve kapsüllerinde kaplama olarak kullanımıdır [15].

2.2.3. Kompozit Biyomalzemeler

Kompozitler, iki veya daha fazla, malzeme ya da atomik boyuttan daha büyük faz bileşeni içeren ve birleşiminden oluştuğu homojen malzemelerle kıyaslandığında elastiklik modulu gibi özellikleri önemli ölçülerde değişmiş malzemelerdir. Örneğin cam elyafı gibi güçlendirilmiş plastik ve doğal bir malzeme olan kemik kompozit malzemelere örnek verilebilir fakat pirinç gibi alaşımlar kompozit malzeme değildir. Doğal biyolojik malzemeler genelde kompozit malzeme olma eğilimindedir. Mesela kemik, dentin, kıkırdak ve deri kompozittir. Kompozit malzemeler homojen malzemelerle kıyaslandığında çok çeşitli avantajlara sahip olduğu görülmektedir. Homojen bir malzemede sertlik, rijitlik, elastiklik ve hafiflik gibi özellikleri bir arada bulmak imkansızken, kompozit malzemelerin sağladığı en büyük avantaj bu özellikleri bir arada sunabilmesidir [16].

Biyomalzeme olarak kompozitlere bakıldığında istenilen en önemli özellik her iki fazında biyouyumlu olmasıdır. Ayrıca bileşenler arasındaki ara yüzey, vücut ortamında bozulmamalıdır. Bazı kompozit malzemelerin biyomedikal alanlardaki uygulamaları Cizelge 2.6'da gösterilmiştir [18].

Cizelge 2.6. Kompozit biyomalzemeler ve uygulama alanları

Uygulamaları	Matriks/takviye elemanı
Harici fiksatorler	Epoksi recine/CF
Kemik kırıklarının tedavisinde kullanılan, levhalar, pimler ve vidalar	Epoksi recine/CF PMMA/CF PSU/CF PP/CF PE/CF PBT/CF PEEK/CF PEEK/GF PLLA/HA PLLA/PLLA fiber PGA/PGA fiber
Omurga ameliyatlarında	PU/Biyocam PSU/Biyocam PEEK/CF Hidrojel/PET fiber
Kemik cementosu	PMMA/HA parçacıkları PMMA/cam damlaları PMMA/UHMWPE fiber Kalsiyum fosfat/aramit fiber, CF, GF, PLGA fiber
Dental cimento ve diğer dental uygulamalar	Bis GMA/inorganik parçacıklar PMMA/KF
Asetabular kaplar	PEEK/CF
Kalça protezleri	PEI/CF-GF PEEK/CF
Kemik değiştirme	PE/HA parçacıklar
Kemik doldurma, yeniden oluşturma	Poli(propilen fumarat)/TCP PEG-PBT/HA PLGA/HA fiber

	P(DLLA-CL)/HA parçacıkları Amidon/HA parçacıkları
Tendonlar ve bağlar	Hidrojel/PET Poliolenin/UHMWPE fiber
Damar nakilleri	PELA/Poliüretan fiber
Prostetik uzuvlar (kol ve bacaklar)	Epoksi recinesi/CF, GF, KF

A ıklamalar: PMMA, polimetilmetakrilat; PSU, polisüfon; PP, polipropilen; PE, polietilen; PBT, poli (butilen tereftalat); PEEK, poli (eter eter keton); PLLA, poli (L-laktik asit); PGA, poli (glikolik asit); PU, poliüretan; PET, poli (etilen tereftalat); Bis-GMA, bis – glisidil dimetakrilat; PEI, poli (eter-imit); PEG, poli (etilen glikol); PLGA, laktik asit – glikolik asit kopolimer; PDLLA, poli (D,L - laktik asit); CL, poli (ε-kaprolacton asit); PELA, etilen oksit/laktik asit kopolimer; CF, karbon fiber; GF, cam fiber; HA, hidroksiapatit; UHMWPE, ultra-yüksek-molekul-ağırlıklı polietilen; TCP, trikalsiyum fosfat; KF, Kevlar fiber.

2.2.4. Metalik Biyomalzemeler

Biyomalzeme olarak metaller, kalca ve diz protezi, kırık ve çatlak kemiklerin onarılmasında tel, pim, vida ve levha, yapay kalp kapakçığı, vasküler sistemde tıkalı olan damarların açılmasında ve kalp atış hızını ayarlayan cihaz olarak kullanılmaktadır. Biyomedikal alanda kullanılan metallerden uc grup malzemenin ağırlığı goze carpmaktadır. Bunlar 316L paslanmaz çelik, kobalt-krom-molibden alaşımları ve saf titanyum ve titanyum alaşımlarıdır. Çizelge 2.7 de bu metaller ve kimyasal bileşimleri verilmektedir [15].

Çizelge 2.7. Bazı metalik biyomalzemelerin kimyasal bileşimleri

Element	316L Paslanmaz Çelik (ASTM F138, F139)	Co-Cr-Mo (ASTM F799)	4. Kalite Ti (ASTM F67)	Ti-6Al 4V (ASTM F136)
Al	-	-	-	5.5 6.5
C	0.03 max.	0.35 max.	0.010 max.	0.08 max
Co	-	Kalan	-	-
Cr	17.0	26.0 30.0	-	-
Fe	Kalan	0.75 max.	0.30 0.50	0.25 max.
H	-	-	0.0125-0.015	0.0125 max.
Mo	2.00	5.0 7.0	-	-
Mn	2.00 max.	1.0 max.	-	-
N	-	0.25 max.	0.03 0.05	0.05 max.
Ni	10.00	1.0 max.	-	-
O	-	-	0.18 0.40	0.13 max.

P	0.03 max.	-	-	-
S	0.03 max.	-	-	-
Si	0.75 max.	1.0 max.	-	-
Ti	-	-	Kalan	Kalan
V	-	-	-	3.5 4.5
W	-	-	-	-

Ortopedik protezler, osteosentez (kırılmış kemik uçlarının ameliyatla birleştirilmesi) araçlar ve dis implantlarında kullanılan metalik biyomalzemelerin sahip olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir:

- Ortopedik ve dental implantların dizaynında mekanik özellikler büyük öneme sahiptir, bu uygulamalar için yüksek mekanik dayanım gerekmektedir ve 800 MPa dan yüksek akma dayanımı istenmektedir (Çizelge 2.8 de bazı metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri gösterilmektedir) [15].
- Genel ve bölgesel korozyon direnci. Biyomalzemenin bulunduğu fizyolojik çevre su şekilde modellenir: 37°C’de, 7.3 pH değerinde, oksijen gibi çözünmüş gazlar, hücreler ve proteinler bulunan sulu çözelti. Bu ortama maruz kalan metalde kimyasal reaksiyonlarla bozulma ve metal kaybı yani korozyon meydana gelir. Korozyonun elektrokimyasal sürecinde, metalik biyomalzeme iyon salmaktadır. Bu iyonlar malzemenin biyo uyumluluğunu düşürmekte ve implantın geleceğini tehlikeye atmaktadır. [14,15]
- Biyo uyumluluk. Salınan metal iyonlarının allerjik hassaslaşmaya ve lokal veya sistemik iltihaplanmaya neden olmama yeteneğidir.

Bu şartlar çok kısıtlayıcı olduğu için, pratikte sadece birkaç sınıf metalik malzeme başarıyla uygulanabilmektedir. Bunlar östenitik paslanmaz çelikler, kobalt alaşımları, döküm ve plastik deformasyonla üretilen, mekanik özellikleri iyi olan titanyum ve titanyum alaşımları, değerli metal alaşımları. Tantal ve nikel-titanyum şekil hafızalı alaşımlar gibi diğer malzemeler sınırlı ve özel uygulama alanları bulabilmektedir [14].

Cizelge 2.8. Metalik biyomalzemelerin bazı mekanik ozellikleri

Malzeme	Elastiklik Modulu (GPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Cekme Dayanımı (MPa)	Yorulma Dayanımı (MPa)
Paslanmaz Celik	190	224 1213	586 1351	244 820
Co-Cr alasımları	210 253	48- 1606	655 1896	207 950
Titanyum (Ti)	110	485	760	300
Ti-6Al 4V	116	896	965 1103	620
Krotikal kemik	15 30	30 70	70 150	

2. 2.4.1. Ostenitik Paslanmaz Celikler

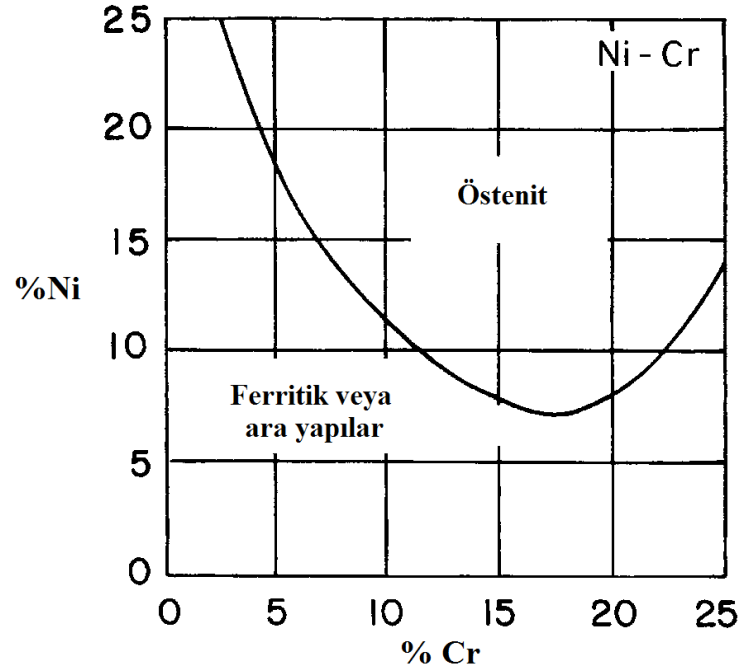
Gunumuzde bircok ortopedik bilesen, ozellikle gecici olarak kullanılan osteosentez aparatlar bu malzemeden yapılmaktadır [14]. 302 kalite paslanmaz celik implant malzemesi olarak kullanılan ilk paslanmaz celiktir. Daha sonra klorurlu ortamlarda korozyon direncini arttırmak icin molibden ilaveli, 316 kalite paslanmaz celik olarak bilinen paslanmaz celik, implant malzemesi olarak kullanılmıştır. 1950’lerde 316 kalite paslanmaz celigin karbon icerigi %0.08’den %0.03’e dusurulerek klorurlu ortamlarda hassaslaşmayan ve daha yuksek korozyon direncine sahip 316L paslanmaz celik uretilmistir [16].

Ozellikle 316 ve 316L ostenitik paslanmaz celikler implant malzemesi uretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu celikler ısı işlem ile sertleştirilemediklerinden soguk sertleştirme işlemleri ile dayanım kazanabilmektedirler. Bu grup paslanmaz celikler manyetik degillerdir ve diger celiklere gore daha iyi korozyon direncine sahiptirler. 316L ve 316 paslanmaz celiklere bakıldığında 316L kalite paslanmaz celik implant malzemesi olarak kullanımı daha fazla onerilmektedir. Cizelge 2.9’da 316L paslanmaz celigin kimyasal bilesimi verilmistir. Kimyasal bilesim bakımından 316L paslanmaz celik ile 316 kalite paslanmaz celik arasındaki tek fark karbon icerigidir. 316L paslanmaz celik %0.03 karbon icerigine sahipken, 316 kalite paslanmaz celik %0.08 karbon icerigine sahiptir [16].

Cizelge 2.9. 316L kalite paslanmaz celige ait kimyasal bileşim

Element	%Ağırlık
Karbon	0.03 (max.)
Mangan	2.00 (max.)
Fosfor	0.03 (max.)
Kükürt	0.03 (max.)
Silisyum	0.75 (max.)
Krom	17.00 22.00
Nikel	12.00 14.00
Molibden	2.00 4.00

Oda sıcaklığında, ostenitik fazı stabilize eden ve korozyon direncini arttıran element nikel dir. Kubik yüzey merkezli ostenitik fazın oluşumuna etki eden diğer elementte krom olup, bunların miktarlarının nasıl etki ettiği Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Ostenitik yapı elde etmek için gerekli en az nikel miktarı yaklaşık olarak %10’dur [16].



Şekil 2.1. 0.1%C içeren paslanmaz çelikte Ni ve Cr içeriğinin ostenitik faz oluşumuna etkisi.

Ostenitik paslanmaz celiklerde uygulanan ısı isleme baglı olarak farklı mekanik ozelliklere sahip malzemeler elde edilebilmektedir. Mesela tavlama islemi ile nispeten yumusak, sunek malzemeler elde edilirken, soguk isleme ile daha yuksek dayanım degerlerine ve sertlige sahip celikler elde edilebilmektedir. Implant malzemesi olarak en cok basvurulan, 316L ostenitik paslanmaz celige ait bazı mekanik ozellikler Cizelge 2.10’da gosterilmistir [16].

Cizelge 2.10. Implant malzemesi olarak kullanılan 316L ostenitik paslanmaz celige ait bazı mekanik ozellikler.

Sartlar	Cekme Dayanımı (MPa)	(%0.2) Akma Dayanımı (MPa)	% Uzama (50.8mm)	Rockwell Sertligi
Tavlanmış	485	172	40	95 HRB
Soguk islenmis	860	690	12	—

Bu malzeme grubunu kullanmanın bazı avantajları oldugu gibi, bazı dezavantajlarında bulunmaktadır.

Avantajları:

- İyi mekanik ozellikler
- Kolay plastik sekillendirilebilme.
- Dusuk maliyet

Dezavantajları:

- Nikelin varlığı birçok hastada allerjik reaksiyona neden olmaktadır ve ostenitik celikler de nikel icermektedir.
- Dusuk molibden ve azot icerikli celikler kullanıldığında, insan vucudunda hassaslasır ve bolgesel korozyon ozellikle catlak korozyonu gorulur [14].

2.24.2. Kobalt Alasımları

Kobalt alasımları 2 gruba ayrılabilirler: dokum alasımlar ve plastik sekillendirilen (dovme) alasımlar.

a. Dokum alasımları: İyi mekanik ozelliklere sahip tek dokum alasımları oldukları için uzun yıllardan beri biyomalzeme olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca yeterli miktarda korozyon direncine ve biyo uyumluluğa sahip olmaları da biyomalzeme olarak kullanılmalarında etkili olmaktadır. Bu alasımların mekanik ozellikleri, ozellikle yorulma dayanımları dokum kalitesine baglıdır. Dokumde, mikro catlak ve bosluklar, metalurjik heterojenlikler ve

karburlerin kontrol edilememesi gibi hatalar mekanik ozelliklerin azalmasına neden olmaktadır [14].

b. D vme Ala ımları: Dovme kobalt alasımları oldukca yeni biyomalzemelerdir ve bu alasımlar nikel icerigi ile karaterize edilmektedir [14]. Cizelgeler 2.11 ve 2.12’de CoCr alasımlarının kimyasal bilesimleri ve bazı mekanik ozellikleri verilmektedir.

Cizelge 2.11. CoCr alasımlarının kimyasal bilesimleri

Element	<u>CoCrMo (F75)</u>		<u>CoCrWNi (F90)</u>		<u>CoNiCrMo (F362)</u>		<u>CoNiCrMoWFe (F363)</u>	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Cr	27,0	30,0	19,0	21,0	19,0	21,0	18,00	22,00
Mo	5,0	7,0	-	-	9,0	10,5	3,00	4,00
Ni	-	2,5	9,0	11,0	33,0	37,0	15,00	25,00
Fe	-	0,75	-	3,0	-	1,0	4,00	6,00
C	-	0,35	0,05	0,15	-	0,025	-	0,05
Si	-	1,00	-	1,00	-	0,15	-	0,50
Mn	-	1,00	-	2,00	-	0,15	-	1,00
W	-	-	14,0	16,0	-	-	3,00	4,00
P	-	-	-	-	-	0,015	-	-
S	-	-	-	-	-	0,010	-	0,010
Ti	-	-	-	-	-	1,0	0,50	3,50
Co			Kalan					

Cizelge 2.12. CoCr alasımlarına ait bazı mekanik ozellikler

Ozellik	<u>Dokum</u> <u>CoCrMo</u> (F75)	<u>Dovme</u> <u>CoCrMo</u> (F90)	<u>Dovme CoNiCrMo (F562)</u>	
			Tavlanmıs	Soguk islenmis ve yaslandırılmıs
Cekme Dayanımı (MPa)	655	860	793 1000	1793 min.
Akma (%0.2) Dayanımı (MPa)	450	310	240 655	1585
%Uzama	8	10	50,0	8,0
Yorulma Dayanımı (MPa)	310	-	-	-

Biyomalzeme olarak kullanılan dokum ve dovme kobalt alasımları bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Bunlar,

Dokum kobalt-krom alasımları için avantajlar:

- Yüksek mekanik özellikler
- İyi korozyon direnci, özellikle aşınma korozyonuna karşı.

Dezavantajlar:

- Yüksek maliyet
- Düşük yorulma dayanımı, özellikle metalurjik hataların varlığında.
- Plastik şekillendirilememe
- Talaslı imalat yöntemlerinin zor uygulanabilmesi

Dovme kobalt-krom alasımları için avantajlar:

- İyi mekanik özellikler
- İyi korozyon direnci

Dezavantajlar:

- Yüksek maliyet (üretiminin kompleks ve pahalı bir teknoloji gerektirmesi)
- Nikel varlığı [14].

2.2.43. Titanyum ve Alasımları

Biyomalzeme olarak kullanılan titanyum ve alasımları bir sonraki bölümde geniş olarak işlenmiştir.

3. TITANYUM VE TITANYUM ALASIMLARI

Titanyum, adını Yunan mitolojisinin guclu tanrıları Titanlardan alır. Ozgul ağırlığı $4,4 \text{ gr/cm}^3$, Ergime sıcaklığı 1668°C olan ve oda sıcaklığında sıkı paket hekzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir. Titanyum 200 yıldan beri element olarak bilinmektedir [19], ancak titanyum alasımları, özellikle yuksek dayanım-yogunluk oranından dolayı 1950’li yılların basından itibaren havacılık uygulamaları için çok çekici bir malzeme grubu olmuştur [20]. Titanyum ve alasımları farklı muhendislik uygulamalarında çok genis bir kullanım alanına sahiptir. Bu uygulamalarda mekanik ve kimyasal ozellikler oldukca önemlidir. Titanyum ve alasımlarının kullanımı havacılık ve uzay endustrisinde baslamıs ve diger muhendislik uygulamalarına yayılmıstır [21].

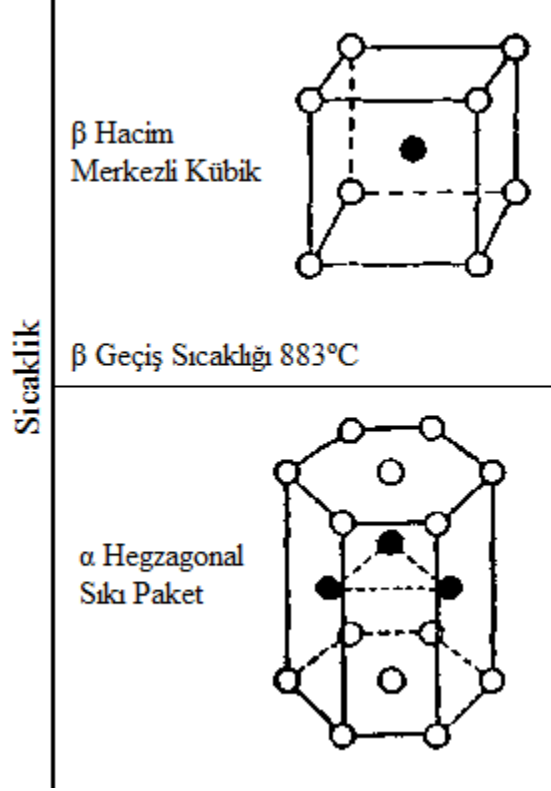
3.1. Saf Titanyum

Titanyum 4.54 gr/cm^3 yogunluga sahip nispeten hafif bir metaldir. Bu yogunluk alüminyum (2.71 gr/cm^3) ve demirin (7.87 gr/cm^3) arasında ortadadır. Titanyum demirden (1536°C) daha yuksek bir ergime sıcaklığına (1668°C) ve demir ve alüminyum için degerler arasında orta bir elastiklik modulüne ($16.8 \times 10^6 \text{ inc}^2$) sahiptir [22]. Titanyuma ait bazı fiziksel ozellikler Cizelge 3.1’de verilmistir [23].

Cizelge 3.1. Ticari saf titanyumun fiziksel ozellikleri

Elastiklik Modulu	(GPa)	105 110
Yogunluk	(g/cm^3)	4.5
Erime Noktası	($^\circ\text{C}$)	1700
Kaynama noktası	($^\circ\text{C}$)	3600
Donusum sıcaklığı $\alpha \rightarrow \beta$	($^\circ\text{C}$)	885
Kristal yapı		$>850^\circ\text{C}$ β hmk $<850^\circ\text{C}$ α hsp
Manyetik ozellikler		Paramagnetik
Donusum ısısı	(kJ/kg)	67
Ozgul ısı (15°C ’de)	(kJ/kg K)	0.52
Erime ısısı	(kJ/kg)	419
Isıl iletkenlik (oda sıcaklığında)	(W/mK)	17
Isıl genlesme katsayısı (20°C - 200°C arasında)	(K^{-1})	9×10^{-6}
Ozdirenc (20°C ’de)	($\mu\Omega\text{m}$)	0.5

Titanyum iki allotropik kristal yapıda bulunur. Bunlar hegzagonal sıkı paket (HSP) yapıya sahip α ve hacim merkezli kubik (HMK) yapıya sahip β 'dir. Saf titanyumda α fazı 883°C'ye kadar kararlıdır. Baska bir deyişle 883°C saf titanyum için β geciş sıcaklığıdır. Bu allotropik donusum Sekil 3.1'de gosterilmektedir [22].



Sekil 3.1. Saf titanyumun allotropik yapısı

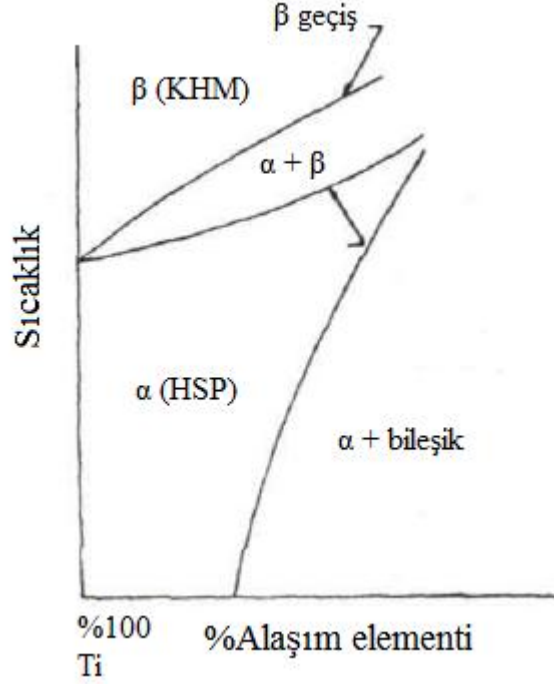
Ticari saf titanyumun, saflıkta alasımlanmamış aralığı %99.5 - %99 Ti'dir. Alasımlanmamış titanyumda esas elementler demir ve arayer elementleri: karbon, oksijen, azot ve hidrojenidir [22]. Ticari saf titanyumun sınıflandırılması ve kimyasal bileşimleri Cizelge 3.2'de verilmektedir [23].

Cizelge 3.2. Ticari saf titanyumun kimyasal bileşimi (% ağırlık)

Ticari saf Titanyum	Fe max.	O yaklaşık	N max.	C max.	H max.	Ti
1. Kalite	0.2	0.1	0.05	0.08	0.013	Kalan
2. Kalite	0.25	0.2	0.06	0.08	0.013	
3. Kalite	0.3	0.25	0.06	0.1	0.013	
4. Kalite	0.35	0.3	0.07	0.1	0.013	

3.2. Titanyum Alasımları

Titanyum 883°C’de hekzagonal sıkı paket kristal yapıdan, kubik hacim merkezli yapıya allotropik donusum gercekleştirir. Bu yapısal degisim sonuncunda titanyum alasımları uc gruba ayrılır: α alasımları, $\alpha + \beta$ alasımları ve β alasımları olarak [24]. Titanyuma ait faz bolgelerini gosteren diyagram Sekil 3.2’de gosterilmistir [22].



Sekil 3.2. Titanyum alasımlarına ait faz bolgelerinin gosterimi

Oda sıcaklığında ticari saf titanyum α yapısında bulunur, daha çok kullanılan titanyum alasımları ise iki fazlı yapı ($\alpha + \beta$) şeklinde bulunur. α yapısına sahip titanyum alasımları daha sunek ve daha iyi kaynak edilebilirliğe sahiptir, fakat bunların mekanik ozellikleri, ($\alpha + \beta$) yapısına sahip alasımların tersine, ısıt islem ile arttırılamazlar. β alasımları genellikle daha yuksek mekanik ozellikler ile karakterize edilirler, fakat bunların plastik sekillendirilebilmeleri çok zordur [22].

3.3. Implant Malzemesi Olarak Titanyum

Vucut icerisine yerlestirilen ve bir doku veya organın islevini yerine getiren yapay cisimlere implant adı verilir. Sozcuk kokeni olarak implant, Latince “implantare , bitki ekmek fiilinden turemistir. Agız ickersinde dis koku islevini gormek uzere yerlestirilen yapay unsurlara da implant denilmektedir. Agız ickersinde kullanılan yapay koklerin diger esanlamlı isimleri dis implantı, dental implant, oral implant, kemik ici implant ve bu sonuncusunun esanlamlısı olan

endossoz implant sozcukleridir. Dis implantlarının genel tanımını “eksik dislerin yerine cene kemiklerine uygulanan ve protezlere destek veren unsurlar olarak ozetleyebiliriz [25].

Implantların yapısında kullanılan biyomalzemeler sunlardır

a) Metal ve alasımları:

- Titanyum,Ti6Al4V
- Kobalt-Krom-molibden(Vitalyum)
- Demir-Krom-Nikel

b) Seramikler:

- Aluminyum oksit (Hidroksiapatit (HA))
- Trikalsiyum fosfat (Kalsiyum aluminat)

c) Karbonat:

- Polikristal (vitroz) cam karbon
- Karbon silikon

d) Polimerler:

- Polimetil metakrilat
- Politetra fluoro etilen
- Poletilen
- Silikon lastik [26].

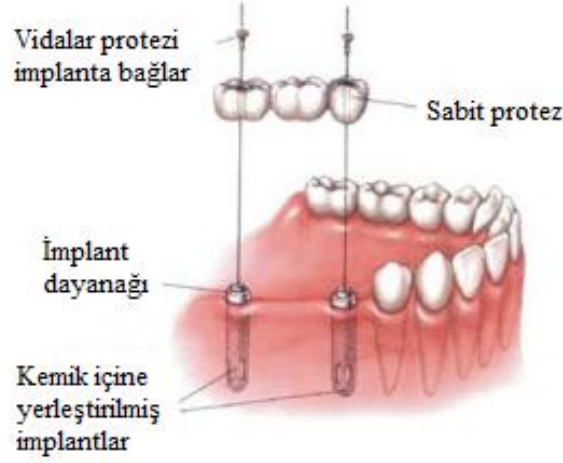
Titanyum, mukemmel korozyon direnci, iyi mekanik ozellikleri ve yuksek biyoyumluluğu sayesinde biyomedikal ve dis implantları gibi bircok alanda kullanılmaktadır [3]. Implant malzemesi olarak kullanılan titanyum ve alasımları Sekil 3.3’te orneklendirilmistir ve agız icine yerlestirilmesi sematik olarak gosterilmistir [27,28,29]. Ayrıca implant malzemesi olarak gelistirilen titanyum alasımları Cizelge 3.3’de listelenmektedir. Ticari saf titanyum, Ti-6Al-4V ve Ti-6Al-4V ELI yapısal malzeme olarak gelistirilmelerine ragmen, implant malzemesi olarak kullanımı oldukca yaygındır. Son gunlerde, Ti-6Al-7Nb ve Ti-5Al-2.5Fe gibi vanadyumsuz $\alpha + \beta$ alasımları implant olarak gorulmektedir. Ayrıca Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd ve Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd gibi zehirli olmayan elementler iceren $\alpha + \beta$ alasımları implant malzemesi olarak gelistirilmistir [30].



(a)



(b)



(c)

Sekil 3.3. (a) ve (b) şekilleri titanyum implantlarına örnekler (c) implantın ağız içine yerleştirilisinin sematik gösterimi

Cizelge 3.3. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan titanyum ve titanyum alaşımları.

1	Saf titanyum (ASTM F69): Kalite 1, 2, 3 ve 4
2	Ti-6Al 4V ELI (Dövme: ASTM F136 ve Dokme: ASTM F620): $\alpha + \beta$ tipi
3	Ti-6Al 4V (Dokum: F1108): $\alpha + \beta$ tipi
4	Ti-6Al 7Nb (ASTM F1295): $\alpha + \beta$ tipi (İsviçre)*
5	Ti-5Al 2.5 Fe (ISO/DIS 5832-10): β zengin $\alpha + \beta$ tipi (Almanya)*
6	Ti-5Al 3Mo-4Zr: $\alpha + \beta$ tipi (Japonya)*
7	Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd: $\alpha + \beta$ tipi (Japonya)*
8	Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd: $\alpha + \beta$ tipi (Japonya)*

9	Ti-13Nb-13Zr: yakınında β tipi (ABD), düşük modullu*
10	Ti-12Mo-6Zr-2Fe: β tipi (ABD), düşük modullu *
11	Ti-15Mo: β tipi (ABD), düşük modullu *
12	Ti-16Nb-10Hf: β tipi (ABD), düşük modullu *
13	Ti-15Mo-5Zr-3Al: β tipi (Japonya), düşük modullu
14	Ti-15Mo-3Nb: β tipi (ABD), düşük modullu *
15	Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr: β tipi ABD), düşük modullu *
16	Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr: β tipi (Japonya), düşük modullu *

*Biyomedikal uygulamalar için geliştirilmiş.

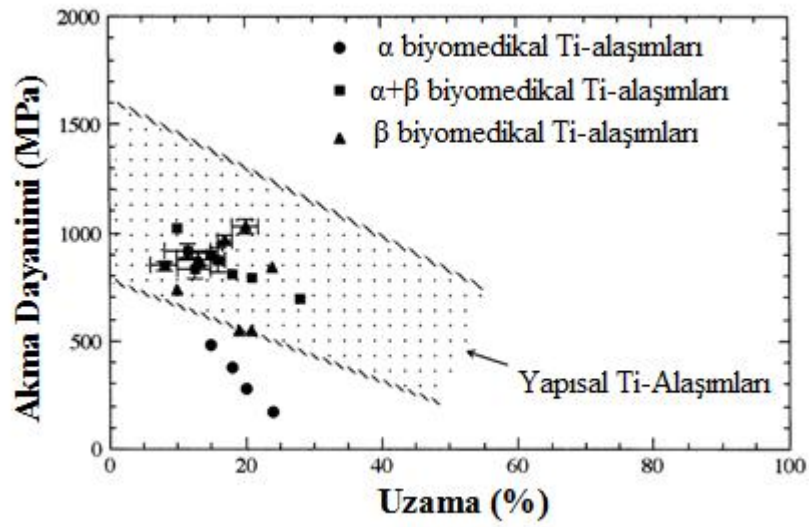
Implant malzemesi olarak geliştirilmiş titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri Cizelge 3.4'de belirtilmiştir. Biyomedikal titanyum alaşımlarının akma dayanımı değerleri 500-1000MPa arasında bir dağılım gösterirken, uzama değerleri %~10-20 arasında bir dağılım göstermektedirler. Akma dayanımı ile uzama arasındaki ilişki Sekil 3.4'de gösterilmektedir [30].

Cizelge 3.4. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan titanyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri.

	Alaşım	Cekme Dayanımı (MPa)	Akma Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	RA (%)	Elastiklik Modulu (GPa)	Alaşım Tipi
1	1. Kalite Saf Ti	240	170	24	30	102.7	α
2	2. Kalite Saf Ti	345	275	20	30	102.7	α
3	3. Kalite Saf Ti	450	380	18	30	103.4	α
4	4. Kalite Saf Ti	550	485	15	25	104.1	α
5	Ti-6Al 4V ELI (tavlanmış)	860 965	795 875	10 15	25 47	104 110	$\alpha + \beta$
6	Ti-6Al 4V (tavlanmış)	895 930	825 869	6-10	20 25	110 114	$\alpha + \beta$
7	Ti-6Al 7Nb	900 1050	880 950	8.4 15	25 45	114	$\alpha + \beta$
8	Ti-5Al 2.5Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha + \beta$
9	Ti-5Al 1.5B	925 1080	820 930	15 17.0	36	110	$\alpha + \beta$

					45		
10	Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd (tavlanmış) (yaslandırılmış)	860 1109	790 1020	21 10	64 39	89 103	
11	Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd (tavlanmış) (yaslandırılmış)	715 919	693 806	28 18	67 72	94 99	$\alpha + \beta$
12	Ti-13Nb-13Zr (yaslandırılmış)	973 1037	836 908	10 16	27 53	79 84	β
13	TMZF(Ti-12Mo-6Zr-2Fe) (tavlanmış)	1060- 1100	100 1060	18 22	64 73	74 85	β
14	Ti-15Mo (tavlanmış)	874	544	21	82	78	β
15	Tiadyne 1610 (yaslandırılmış)	851	736	10		81	β
16	Ti-15Mo-5Zr-3Al (ST) (yaslandırılmış)	852 1060- 1100	838 1000 1060	25 18 22	48 64 73	80	β
17	21RX (tavlanmış) (Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si)	979 999	945 987	16 18	60	83	β
18	Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr	50.7	547.1	19.0	68.0	55.0	β
19	Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (yaslandırılmış)	911	864	13.2		80	β

Son zamanlarda kemiklerin elastiklik modulüne yakın, düşük elastiklik modulüne sahip alasımlar istenmektedir. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan titanyum ve alasımlarının elastiklik modulu Cizelge 3.4’de gosterilmistir. Paslanmaz celigin elastiklik modulu 206 GPa ve kobalt alasımlarının elastiklik modulu 240 GPa civarında olup, 17 ile 28 GPa arasında olan kemigin elastiklik modulüne gore oldukca yuksek degerdedir. Goruldugu gibi biyomedikal titanyum alasımlarının elastiklik modulu diger metalik biyomalzemelerden oldukca dusuktur. Hatta son zamanlarda gelistirilen β tipi alasımların elastiklik modulleri 55-85 GPa arasında olup α ve $\alpha + \beta$ tipi biyomedikal titanyum alasımlarından oldukca dusuktur. Buna ragmen yine de kemigin elastiklik modulunden oldukca yuksektir [30].



Sekil 3.4. Biyomedikal titanyum ve alasımlarının akma dayanımı ile uzama degerleri arasındaki iliski.

Biyomalzeme olarak kullanılan ticari saf titanyum ve ($\alpha + \beta$) seklindeki titanyum alasımlarının biyomalzeme olarak kullanılmasının bazı avantajları ve dezavantajları vardır.

Ticari saf titanyum için

Avantajlar;

- Çok iyi biyouyumluluk, özellikle implant etrafında doku olusumuna imkan verme
- Talaslı imalat ile iyi islenebilme
- Sıcak plastik sekillendirilebilme

Dezavantajlar;

- Düşük mekanik özellikler
- Asınma korozyonuna hassaslık
- Soğuk plastik sekillendirmenin zor olması

($\alpha + \beta$) titanyum alasımları için

Avantajlar;

- Yüksek mekanik özellikler
- İyi korozyon direnci

Dezavantajlar;

- Asınma korozyonuna karşı hassaslık
- Saf titanyumdan daha düşük biyouyumluluk
- Soğuk işlenememe
- Talaslı işlemenin zor olması [14].

3.4. Titanyumun Korozyonu

Korozyon, metal veya metal alasımlarının çevreleriyle girdiği kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda bozularak fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin değişmesidir. Metal atomları doğada bileşikler halinde bulunurlar. Metalleri minerallerden ayırmak için gerekli olan enerjiye eşit miktarda enerji, korozyonu oluşturan reaksiyonlar sırasında açığa çıkar. Korozyon, metalin çıkarıldığı minerallerdeki haline dönüştürür veya aynı formattaki bileşiklere çevirir. Bu yüzden korozyon ters ekstraktif metalurji olarak da tanımlanır.

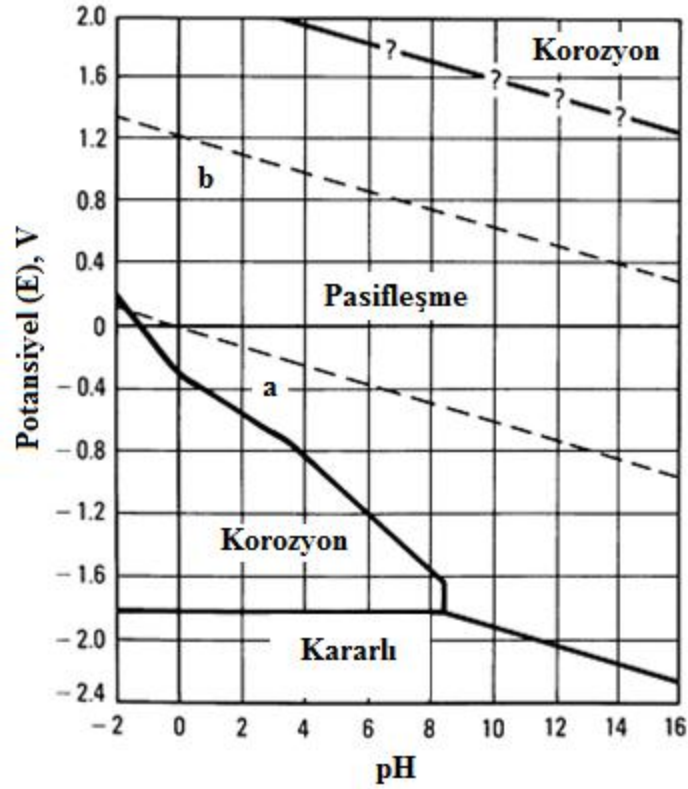
Metallerin korozyon eğilimlerinin saptanmasında en önemli verilerden biri standart elektrot potansiyelidir. Elektrot değerleri mutlak değerler olmayıp ancak potansiyelini keyfi olarak sıfır kabul ederek bir mukayese halinin kullanılması ile anlam kazanırlar. Uluslar arası kabul edilen mukayese hali, $H_2 \rightarrow 2H + 2e^-$ reaksiyonunun standart potansiyelidir ve sıfır kabul edilir. Standart hidrojen elektrotundan yüksek potansiyele sahip metaller soy metal davranışı gösterirken, düşük potansiyele sahip olanlar aktif bir tutum içinde olurlar. Çizelge 3.5’de bazı elementlerin standart elektrot potansiyelleri verilmiştir [16].

Termodinamik veriler yardımıyla elde edilen elektrot potansiyelleri, metallerin oksit ve hidroksitleri hakkındaki çözünürlük verileri ve denge sabitleri ile yakından ilgili olup, bu bilgilerden yararlanılarak potansiyel-pH diyagramları çıkarılır. Pourbaix diyagramı olarak da bilinen bu diyagramlar elektrot potansiyeli ve pH değerinin fonksiyonu olarak termodinamik açıdan metal veya onun bileşiklerinin kararlı ve kararsız faz bölgelerini tanımlar. Şekil 3.5’de titanyum için Pourbaix diyagramı veya başka bir ifadeyle potansiyel-pH diyagramı gösterilmektedir. Diyagramda gösterilen alanlarda, titanyumun o değerler için tutumu önceden tahmin edilebilmektedir. Hangi pH ve potansiyel değerlerinde korozyona uğrayacağı hangi aralıklarda pasif olacağı bu diyagram sayesinde bilinebilmektedir. Diyagramda a ve b

ile belirtilen kesikli çizgilerde denge reaksiyonları sırasıyla şöyledir $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ve $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ [16].

Cizelge 3.5. Elektrokimyasal gerilim dizisinin bir kısmı gösterilmektedir.

Reaksiyon	ΔE_0 (V)
$Li = Li^+ + e^-$	-3.05
$Al = Al^{3+} + 3e^-$	-1.66
$Ti = Ti^{3+} + 3e^-$	-1.63
$Cr = Cr^{2+} + 2e^-$	-0.56
$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	-0.44
$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	-0.34
$Co = Co^{2+} + 2e^-$	-0.28
$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	-0.23
$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0.0
$Ag = Ag^+ + e^-$	+0.80
$Au = Au^{3+} + 3e^-$	+1.68



Sekil 3.5. Titanyum için potansiyel-pH (Pourbaix) Diyagramı.

Titanyum alarımının mukemmel korozyon direnci, metal yuzeyinde olusan stabil, koruyucu oksit filminden kaynaklanmaktadır. Bu yararlı oksit film, cıplak metal yuzeyi havaya veya neme maruz kaldığında anında kendiliginden olusmaktadır cunku titanyum reaktif bir metal olmakla birlikte, oksijene karşı afinitesi de oldukca yuksektir. Eger ortamda oksijen veya su (nem) varsa, koruyucu oksit film hasar gordugunde anında tekrar olusabilmektedir. Fakat ortamda bir oksijen kaynagi yoksa ve koruyucu film hasar gormusse, film yeniden olusamaz ve metal korozyona ugrayabilir. Koruyucu oksit filminin bilesimi ve kalınlığı cevresel sartlara baglıdır. Bircok sulu ortamda olusan oksit tipik olarak TiO_2 'dir, fakat TiO_2 , Ti_2O_3 ve TiO gibi diger titanyum oksitlerin karışımı seklinde de olabilmektedir. Dogal olarak olusan bu oksit filmler 10 nm'den daha dusuk bir kalınlığa sahiptir ve gozle gorulemezler. Bu filmler kimyasal olarak oldukca dayanıklıdır sadece sıcak ve konsantre HCl , H_2SO_4 , $NaOH$ ve HF maddelerine karşı hassaslaşmaktadır [20].

Vucut sıvısı, su, cozunmemis oksijen, protein ve klorur gibi cesitli iyonlar icerir ve bu ortam implant olarak kullanılacak metaller icin cok saldırgan olmaktadır [16]. Metalik implantların korozyonu hayati onem tasır, cunku korozyon implantın biyoyumlulugunu ve mekanik butunlugunu etkilemektedir. Implant olarak kullanılan malzeme vucutta hicbir biyolojik reaksiyona neden olmamalı, stabil kalmalıdır [31].

Normal sartlarda vucut sıvısı %0.9 $NaCl$ icerir ve 7.4 pH degerine sahiptir. Cerrahi operasyonlarda bu pH degeri degismektedir. pH once 7.8 gibi bir degere cikmakta, daha sonra 5.5 gibi bir degere dusmektedir ve birkac gun sonra normal degeri olan 7.4'e donmektedir. Boyle degisken bir pH degerine sahip ortama karşı en iyi korozyon direncini gosteren malzemeler; titanyum ve alarımları, niyobyum ve tantaldır. Bu malzemeleri dovme ve dokum kobalt krom alarımları ile paslanmaz celikler izlemektedir. Cizelge 3.6'da Hank's cozeltisinde metalik biyomalzemelere ait bozunma potansiyel degerleri gorulebilmektedir. Hank's cozeltisi vucut sıvısı ile aynı iyonları iceren ve aynı pH degerine sahip cozeltidir. Cizelgeden de gorulebilecegi gibi ticari saf titanyum ve $Ti-6Al-4V$ alarımı, $CoCr$ alarımlarına ve paslanmaz celige gore daha yuksek bozunma potansiyeline sahiptirler [32].

Cizelge 3.6. Hank's cozeltisinde (%0.9 NaCl ve pH=7.4) bazı metalik biyomalzemelere ait bozunma potansiyelleri

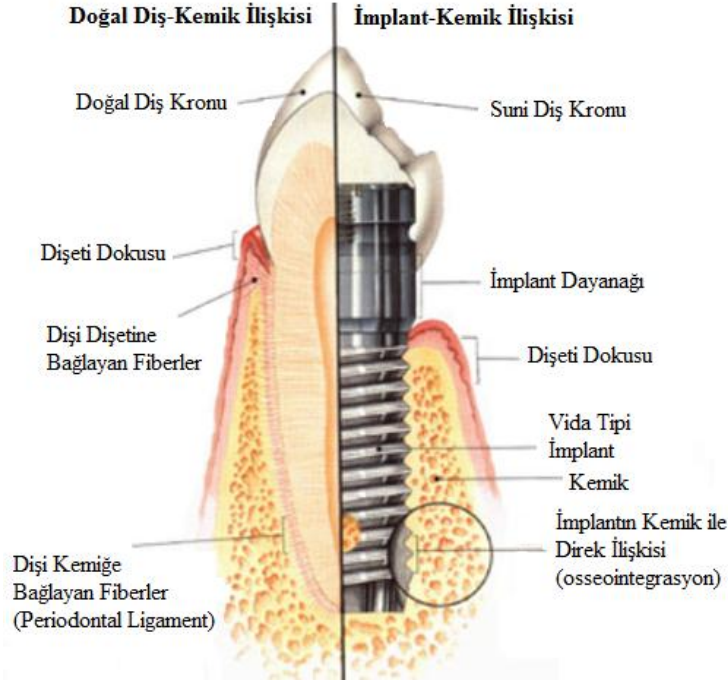
Malzeme	Bozunma Potansiyeli (V)
FeCrNiMo (316L)	0.2 03
CoCr (Dokum)	+0.42
CoNiCr (Dovme)	+0.42
Ti-6Al 4V	+2.0
Ticari saf-Ti	+2.4
Ticari saf-Ta	+2.25
Ticari saf-Nb	+2.5

3.5. Titanyum Implantların Osseointegrasyonu

Titanyum üzerinde olusan koruyucu oksit film, biyolojik ortamlarda yuksek korozyon direncinin yanında, yuksek biyouyumluluk ve osseointegrasyon da saglamaktadır. Osseointegrasyon, canlı kemik dokusu ile yukleme altındaki implant yuzeyi arasında direkt yapısal ve islevsel baglantı olarak tanımlanmaktadır [33]. Implant yuzeyindeki oksit tabakasının soy etkisi, fizyolojik sıvı, protein, sert ve yumusak dokunun metal yuzeyini kavramasını saglar. Canlı doku ve implantın statik ve fonksiyonel olarak bu birlesme islemine, osseointegrasyon denilmektedir [34].

Osseointegrasyonun saglanmasında cerrahi teknik, implant malzemesi ve dizaynının yanı sıra, yuzey ozelliklerinin de onemli bir islevi oldugu dusunulmektedir. Arastirmalar, implant yuzey ozelliklerinin kemigin iyilesme cevabı üzerinde rol oynadığını gostermektedirler. Yuzey hazırlama yontemleri arasında fiziksel-kimyasal metotlardan ziyade morfolojik yontemlerin daha belirgin etkileri gorulmustur. Cilalı yuzeylerin kemige olan tutunmasının daha az oldugu cesitli arastırmalarda gosterilmistir. Puruzlu yuzeylerin bu cevabı olumlu olarak etkiledigi ortaya konmustur. Puruzlu yuzey elde etmek icin kullanılan yontemler arasında asitleme/kumlama ile HA-kaplama teknikleri digerlerine gore kemik cevabı açısından daha basarılı sonuclar gostermektedirler [33].

Sekil 3.6'da titanyum bir implantın kemik ile olan iliskisi, dogal dis - kemik iliskisi ile karsılastırılmaktadır [35].



Sekil 3.6. Doğal diş – kemik ve implant – kemik ilişkilerinin sematik gösterimi

3.6. Titanyumun Yüzey İşlemleri

Titanyum ve alasımlarının yüzeyinde doğal olarak oluşan TiO_2 oksit filminin mekanik özellikleri iyi değildir ve surlunme altında çalıştığında aşınarak kolayca kırılmaktadır. Aşınma sonucu oluşan parçacıklar ve ortama salınan metal iyonları doku ile reaksiyona girebilir ve implant kaybına neden olabilmektedir [1]. Titanyum ve alasımlarına uygulanan yüzey işlemleri sert yüzeyler oluşturmak ve aşınma dayanımını arttırmak adına umit vermektedir [5]. Titanyum ve alasımlarının tribolojik özelliklerini iyileştirmek için birçok yüzey işlemi uygulanmaktadır. Bu işlemler, iyon asılama, plazma spre, plazma buharlaştırma, plazma ile nitrleme, gaz nitrleme, sıvı nitrleme, iyonik nitrleme, lazer ile nitrleme, iyonik karburleme, lazer ile borlama ve molibden disulfat ve titanyum nitrür sıratma [6]

Isıl oksidasyon da titanyum alasımlarının tribolojik özelliklerini geliştirmek için, kullanılabilecek yöntemlerden biridir.

Biyomalzeme olarak kullanılan titanyumun en büyük özelliği biyouyumlu olmasıdır. Titanyumun bu yüksek biyouyumluluğu, kemik ile doğrudan bir bağlantısı olmayan alt malzeme ile değil, yüzeyde oluşan ince oksit filmin özellikleri ile açıklanabilir. İmplant ile kemik doku arasındaki birleşmenin anlaşılabilmesi için, film özelliklerinin bilinmesi çok önemlidir. Bu sebeple, ince film yüzeyindeki purlululuklerin düzenlenmesi üzerine birçok

arastırma yapılmaktadır [2]. Gozenekli yuzeyler, kemik ile implant baglantısını kolaylastırarak, kemikli dokunun gozenekler icinde buyumesine neden olmaktadır [3]. Gozenekli ve puruzlu yuzeyler plazma sprey, puskurtme ve sinterleme gibi tekniklerle elde edilebilmektedir. Ayrıca sol-gel yontemi, anodik plazma-kimyasal islem, galvano statik veya potansiyostatik anodik oksidasyon ve iyon asılama yontemleri de yeni yuzeyler gelistirmek icin son zamanlarda kullanılmaktadır [2]. Anodik oksidasyon yuksek elektrolitik gerilimlerde puruzlu ve gozenekli oksit yuzeyi elde etmek icin mukemmel bir yontemdir [4].

3.6.1. Titanyumun Anodik Oksidasyonu

Elektrokimyasal bir yontem olan anodik oksidasyon ile metallerde, atmosferde dogal olarak olusan oksit tabakasından, daha kalın ve yogun oksit tabakası elde edilir. Anodik oksidasyon islem parametreleri, kalınlık, renk, yogunluk, homojenlik ve yalıtkanlık ozelliklerini yani oksitin karakteristigini belirler. Oksit karakteristigini en fazla etkileyen parametreler; cozelti (konsantrasyonu, pH ve sıcaklığı), katot ve anot arasındaki gerilim farkı ve akım yogunlugudur [36].

Bir elektrolit icin en gerekli ozellik, buyuyen oksit icin saldırgan olmamasıdır. Bir baska sekilde acılamak gerekirse, islem sırasında oksitin cozunmesine neden olmamalıdır veya en azından oksitin buyume hızının cozunme hızından yuksek olması garantiye alınmalıdır. Titanyumun anodik oksitlenmesi icin kullanılan elektrolitler; farklı seyreltme degerlerinde fosforik ve sulfurik asitler, amonyum sulfat ve sodyum bikarbonat cozeltileri, florur iyonları iceren cozelti [36] ve β -gliserofosfat ve kalsiyum asetat iceren cozeltilerdir [37].

Gerilim farkı ve akım yogunlugu istenilen oksit ozelliklerine gore birkac volt ile 250V arasında genis bir aralıkta uygulanabilmektedir. Dusuk gerilim degerlerinde uygulanan anodik oksidasyon ile puruzsuz, amorf, 3 ile 100 nm arasında bir kalınlıkta ve kalınlığın bir fonksiyonu olarak degisen bir renkte oksit filmi olusmaktadır. Buna karsın yuksek gerilim degerlerinde olusan oksit birkac on mikrometre ile birkac yuz mikrometre arasında kalınlığa sahiptir, oksit yuzeyi cam gorunumludur ve gozenekler icermektedir. Bu gozenekler, yuksek akım yogunlugu sonucunda olusan elektrik arklarından kaynaklanmaktadır. Bu elektrik arkları daha onceden var olan oksitin zayıf bolgelerinde baslar ve butun yuzey uzerinde hareket eder. Olusan her bir elektrik arkı tasıdıkları yuksek enerji yogunlugundan dolayı oksitin erimesine ve bu gozeneklerin olusmasına neden olmaktadır. Bu islem sırasında olusan akım yogunlugu 104 A/cm^2 seviyesinde olabilir ve bu da sıcaklığın yaklasık olarak 8000K'ne kadar yukselmesine ve lokal erimelerin gozlenmesine neden olabilmektedir. Oksitin lokal

olarak erimesi elektrolitte bulunan iyonların, oksit oluşumuna girmesine izin vermekte ve böylece de kimyasal ve yapısal bileşimi iyileştirilebilmektedir [36]. Yüksek gerilim değerlerinde, anodik oksidasyon işleminde kullanılan çözeltiye göre çeşitli yapılar oksit tabakasında görülebilmektedir.

Titanyumun yüzey kompozisyonunu ve morfolojisini değiştirerek, biyouyumluluğunu arttırmayı amaçlayan birçok yüzey işlem tekniği vardır. Butun bu yüzey işlem teknikleri arasında anodik oksidasyon, uygulaması kolay, ucuz ve işlem gören metalin şekli ne olursa olsun homojen bir tabaka elde edilebilmesinden dolayı öne çıkmaktadır. Ayrıca anodik oksidasyon işleminin diğer büyük avantajı ise; elektrolit, gerilim, akım gibi işlem parametrelerinin değişimine bağlı olarak, titanyum yüzeyinde oluşan oksit filmin kristal şekli, kalınlığı gibi oksit karakteristigini belirleyen özelliklerin değiştirilebilmesidir [37].

3.6.1.1. Titanyumun Anodik Oksidasyonu Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Ishizawa ve Ogino, kalsiyum ve fosfor içeren anodik oksitlenmiş filmler üzerinde birçok çalışma yapmışlardır. Bu çalışmaların sonucunda gerilim değerinin artmasıyla beraber yüzeyde gözenekli bir filmin oluştuğunu belirtmişlerdir. Ayrıca β -gliserofosfat ve kalsiyum asetat içeren elektrolitin kullanılması ile filmde kalsiyum ve fosfor bulunduğunu, daha sonra hidrotermal yöntemle hidroksiapatitin çökeltildiğini ve böylece biyouyumluluğun arttığını göstermişlerdir [38-41]

Kuromoto, Simao ve Soares, farklı gerilim değerlerinde çalışarak, ticari saf titanyumda anodik oksidasyon geriliminin yüzey morfolojisine etkileri üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmalarında H_3PO_4 çözeltisinde, 50V, 100V, 150V, 200V ve 250V gerilim değerlerini kullanmışlardır. Bu çalışma sonunda, gerilim değerinin artmasıyla birlikte yüzey morfolojisinin değiştiği ve 200V değerine ulaşıldığında yüzeyde gözenekler ve deliklerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca gerilim değerinin artmasıyla beraber film kalınlığının da yaklaşık lineer olarak arttığı görülmüştür [2].

3.6.2. Titanyumun Isıl Oksidasyonu

Titanyumun oksijene olan yüksek afinitesi sonucunda, değişik kristal yapılarında, çok çeşitli oksitler oluşmaktadır. Doğal atmosfer şartlarında TiO_2 oksiti termodinamik olarak stabil olan oksittir. Bu oksit üç kristal yapıda bulunabilmektedir, bunlar; anatase (tetragonal), rutil (tetragonal) ve brokit (ortorombik) [2]. Rutil yapısındaki titanyum dioksit (TiO_2), fiziksel, kimyasal, mekanik ve biyomedikal özellikleri ile en çok bilinen titanyum oksit yapısıdır.

Rutil, yuksek biyouyumluluk ve surtunmeyi dusurerek yuksek asınma dayanımı gosterir. Bu yuzden rutil, implant uygulamalarında, medikal araclarda ve diger tribolojik uygulamalarda yuksek potansiyele sahiptir. Isıl oksidasyon ile titanyum alasımlarının tribolojik ozelliklerini gelistirmek icin, yuzeyde ince ve yapısıık rutil tabakası elde edilebilmektedir [42].

Genelde oksijen ve azot varlıgındaki normal atmosferik kosullarında uygulanan ısıı oksidasyon, titanyum alasımları uzerinde sert yuzeyler olusturmaya imkan saglamaktadır [21]. Titanyum yuzeyinde kristal oksit filmin gelisebilmesi icin, ısıı oksidasyonun ozellikle 200°C'nin uzerinde olması istenir. Sıcaklıgın artması oksit filmin kalınlıgının artmasına neden olmaktadır [1]. Daha once arastırmalarda, 500°C'den dusuk sıcaklıklarda yeterli oksijen yayılımının olmadıgı, 700°C'den yuksek sıcaklıklarda da titanyum dioksit (TiO₂) tabakasının yapısma ozelliginin zayıfladıgı gorulmustur. Tatmin edici tribolojik ozelliklere sahip TiO₂ tabakasının uretimi icin sıcaklıgın en az 600°C olması gerekmektedir [4].

Isıl oksidasyon islemi, nispeten kolay uygulanabilen, pahalı olmayan ve diger kaplama yontemlerinde oldugu gibi sekil kısıtlaması olmayan bir yontemdir. Titanyum ve alasımları icin termal oksidasyonun yararları sunlardır:

- Titanyum ve alasımlarının yuzeyinde surtunmeyi dusurerek asınmayı azaltır.
- Korozyon dayanımını arttırır.
- Sekil ve boyut sınırlaması yoktur
- Nispeten kolay uygulanır, maliyeti dusuktur [43].

3.6.2.1. Titanyumun Isıl Oksidasyonu Uzerine Yapılmıs Calısmalar

Krishna ve Sun 316L paslanmaz celik uzerine titanyum biriktirip, daha sonra ısıı oksidasyon ile titanyum oksit elde etmisler ve bu filmin tribolojik ozelliklerini incelemislerdir. Isıl oksidasyon icin 500°C, 550°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarını secmislerdir. Yapılan tribolojik testler sonucunda, nispeten dusuk sıcaklıklar olan 500°C ve 550°C'de dusuk surtunme katsayısı ve iyi tribolojik ozellikler elde edilmistir. Ayrıca yuksek sıcaklıkların filmin tribolojik ozelliklerini kotu yonde etkiledigi tespit edilmistir [42].

Cimenoglu ve Guleryuz, ısıı oksidasyonun Ti-6Al-4V alasının korozyon ve asınma korozyonuna etkilerini incelemislerdir. Calısmada ısıı oksidasyon icin 600°C ve 650°C sıcaklıklarında, 12 saat ve 60 saat zaman aralıgında calısmıslardır. Korozyon testi icin 5M'lık HCl ortamını, asınma korozyon testi icin de %0.9 NaCl iceren cozeltiyi kullanmıslardır. Sonucta, en iyi korozyon direncine sahip numune 600°C'de 60 saat oksitlenen numune olarak

belirlenmiştir. Aynı numune için asınma korozyonu dayanımının da en fazla olduğu ve 600°C ve 60 saat koşullarının asınma direncini 25 kat arttırdığı görülmüştür [1].

Cimenoglu ve Guleryuz diğer bir çalışmalarında ısıtıl oksidasyon ile Ti-6Al 4V alaşımının yüzey modifikasyonu üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmalarında, oksitlenme zamanının artmasıyla beraber yüzey pürüzlülüğünün ve sertliğinin arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca 600°C’de 60 saat oksitlenen numunenin, hiçbir işlem görmemiş Ti-6Al 4V numuneye göre çok daha fazla asınma direncine sahip olduğu tespit edilmiştir [21].

Dearnley, Dahm ve Cimenoglu, ısıtıl oksitlenen ticari saf titanyum ve Ti-6Al 4V alaşımının asınma korozyonu davranışı üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmalarında, 625°C sıcaklık ve 36 saatlik zamanı oksidasyon parametreleri olarak belirlemişler ve asınma korozyonu testlerini %0.89 NaCl içeren çözeltide yapmışlar ve asınma için alumina tozu kullanmışlardır. Bu testler sonucunda, her iki malzeme için de ısıtıl oksidasyon ile oluşan TiO₂ (rutil) tabakasının asınma korozyonu direncini arttırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca aynı oksitlenme koşullarında Ti-6Al 4V alaşımında ticari saf titanyuma göre daha kalın rutile tabakası elde edilmiştir [4].

4. DENEYSEL CALISMALAR

Bu calismada, saf titanyuma uygulanan anodik oksidasyon ve ısı oksidasyon islemlerinin, kombine edilmesi sonucu olusan oksit filmin karakteristiginin belirlenmesi ve islem sirasının etkileri incelenmistir.

Elektrokimyasal bir yontem olan anodik oksidasyon ile atmosferde dogal olarak olusan oksit tabakasından, daha kalın ve yogun oksit tabakası elde edilir. Ayrıca anodik oksidasyon ile titanyumun üzerinde elde edilen gozenekli oksit tabakası sayesinde biyouyumluluk arttırılabilmektedir. Isıl oksidasyon ise, titanyum alasımları üzerinde sert yuzeyler olusturmaya imkan saglamaktadır. İyi tribolojik ozelliklere sahip olmayan titanyum ve alasımlarında ısı oksidasyon ile elde edilen rutil tabakası sayesinde tribolojik ozellikler arttırılabilmektedir. Bu calismada da ısı oksidasyon ile rutil tabakasının elde edilmesi amaclanmış ve böylece mekanik ozelliklerinin arttırılması hedeflenmistir.

4.1. Kullanılan Malzeme

Bu calismada, 2. kalite ticari saf titanyum kullanılmıştır. Kullanılan numunelerin kimyasal bileşimi Cizelge 4.1 de gosterilmektedir.

Cizelge 4.1. Ticari saf 2. kalite titanyumun kimyasal bileşimi (% ağırlık)

N	C	H	Fe	O ₂	Al	Artıklar
0.009	0.009	0.002	0.03	0.14	0.03	0.1

Kullanılan numuneler, 14mm capında ve 5mm kalınlığında olacak sekilde kucuk diskler halinde kesilmistir. Test numunelerinin hazırlanması Sekil 4.1. de gosterildigi gibi once zımparalama islemi, daha sonra parlatma islemine tabi tutularak yapılmıştır.

Zımparalama ve parlatma islemleri Struers marka numune hazırlama cihazında yapılmıştır. 320'lik ve 1200'luk SiC (silisyum karbur) zımpara kagıtları ve yaglayıcı olarak da su kullanılmıştır. 320'lik silisyum karbur kagıt icin, 300 rpm hızında, 100N'luk kuvvet ile 10 dakika calısılmıştır. 1200'luk silisyum karbur kagıt icin ise, 300 rpm hızında, 50N'luk kuvvet ile 1 dakika calısılmıştır. Her adımdan sonra numune yuzeyi kontrol edilmiş ve gerek duyulması halinde zımparalama islemine devam edilmiştir.

Zımparalama isleminde sonra butun numunelere parlatma islemi uygulanmıştır. Parlatma islemi OP-S (0.04 mikron tane boyutu ve 9,8 pH degerine sahip olan kollodial silika) cozeltisi

kullanılarak yapılmıştır. Parlatma için, 150rpm’lik hız, 50N’luk kuvvet ve 2 dakikalık zaman, çalışma koşullarını oluşturmıştır.

 Adımlar	 PG	 FG 1	 Adımlar	 OP
 Aşındırma Yüzeyi	SiC-.Yaprak 320	SiC – Yaprak 1200	 Aşındırma Yüzeyi	OP-Kim.
 Aşındırıcı			 Aşındırıcı	OP-S
 Ya İlayıcı	Su	Su	 Ya İlayıcı	
 Hız [RPM]	300	300	 Hız [RPM]	150
 Baskı Gucu [N]	100	50	 Baskı Gucu [N]	50
 Tutucu Y nu	>>	>>	 Tutucu Y nu	><
 Zaman [dak.]	10	1	 Zaman [dak.]	2

(a)

(b)

Sekil 4.1. Numune hazırlama aşamalarının sematik gösterimi. (a) Zımparalama (b) Parlatma

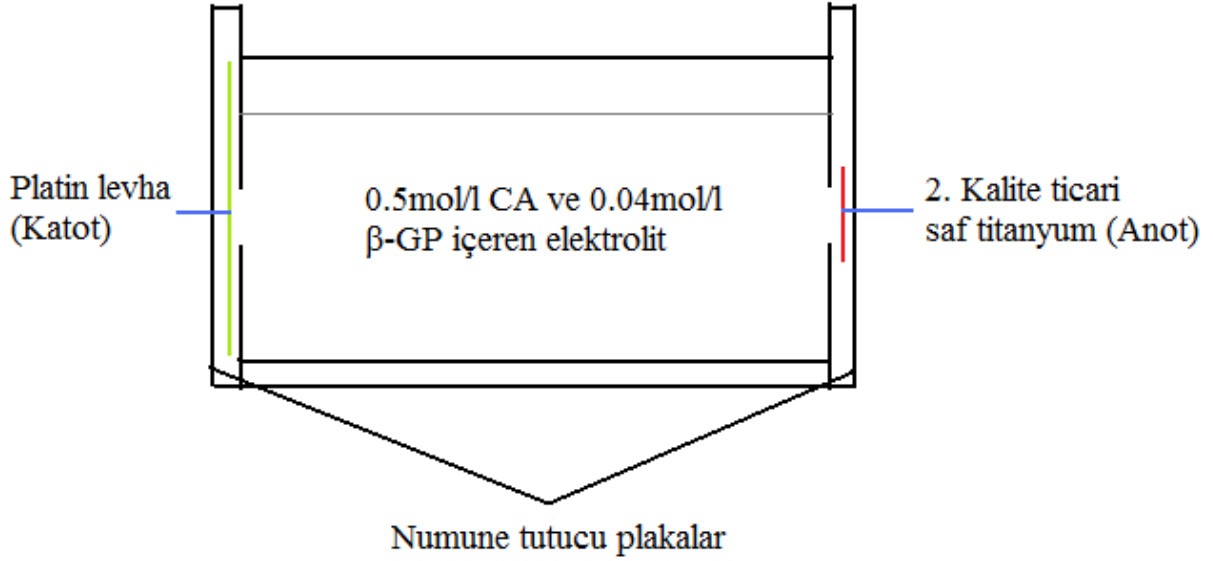
Parlatma işleminden sonra numuneler ultrasonik olarak temizlenmiştir. Temizleme işlemi aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

- 10 dakika propanol ile temizleme
- 5 dakika distile edilmiş su ile temizleme
- Son olarak ultra saf propanol ile durulama

Temizleme işleminden sonra numuneler havada kurutulmuştur.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada uygulanan anodik oksidasyon işlemi için Sekil 4.2’de sematik olarak gösterilen elektrokimyasal hücre hazırlanmıştır. Elektrokimyasal hücrede, anot olarak 2. kalite ticari saf titanyum, katot olarak levha şeklinde platin ve elektrolit olarak da 0.5mol/l kalsiyum asetat (CA) ve 0.04 mol/l β -gliserofosfat (β -GP) içeren çözelti kullanılmıştır.



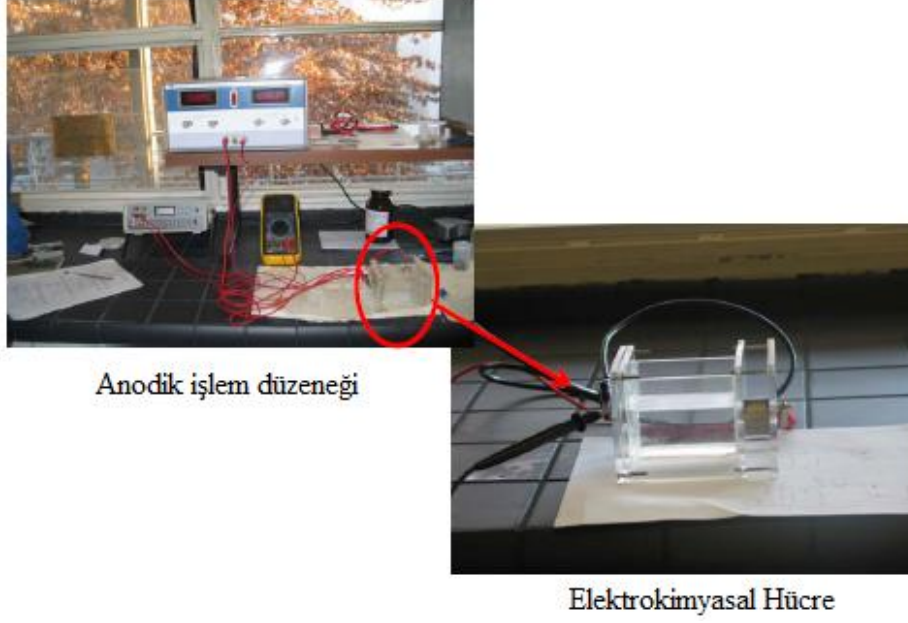
Sekil 4.2. Anodik oksidasyon isleminde kullanılan elektrokimyasal hucrenin sematik olarak gosterimi

Elektrokimyasal hucre olusturulduktan sonra ve anodik oksidasyon isleminde once ve sonra Sekil 4.3'de gosterilen Voltalab cihazı ve Voltamaster bilgisayar yazılımı ile bir takım islemler gercekleştirilmiştir. Anodik oksidasyon isleminde once numune katodik olarak polarize edilerek numune yuzeyi temizlenmiş ve açık devre gerilimi (open circuit potential) uygulanarak hucrenin stabilitesi kontrol edilmiştir. Anodik oksidasyon isleminde sonra ise stabilizasyon açık devre gerilimi ile bir kez daha kontrol edilmiştir. Numune anotlanmadan once ve sonra uygulanan bu islemler ile anotlama sırasında kullanılan elektrokimyasal hucre ve bileşenleri aynıdır.



Sekil 4.3. Voltalab cihazı ve voltamaster bilgisayar yazılımı

Anodik oksidasyon islemi Sekil 4.4’de gosterilen dogru akim kaynagi kullanilarak gerceklestirilmistir. Dogru akim kaynagina saf titanyum anot, platin ise katot olarak baglanmistir.



Sekil 4.4. Dogru akim kaynagi icin kullanılan cihaz ve elektrokimyasal hucre

Isıl oksidasyon islemi atmosfere acık bir fırında geceklestirilmistir (Sekil 4.5). Fırın, elektrik ile calısan ve maksimum 1200°C sıcaklığa ulasabilen, özel olarak yapılmıs bir fırındır. Fırın programlanabilme ozelligine sahiptir. Bu ozelligi ile fırında istenilen ısıl dongu programlanilarak, arzulanan ısıtma ve sogutma hızları ve istenilen sıcaklıkta bekleme zamanı ayarlanabilmektedir.



Sekil 4.5Isı l oksidasyon isleminin uygulandığı atmosfere acık fırın

Numuneler üzerinde olusturulan oksitin faz yapısı Sekil 4.6'de gosterilen Bruker D8 marka X-ışını difraktometre (XRD) cihazı ile 8.7 derecelik gelme acısı ve **KCu α** ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) ışını kullanılarak belirlenmistir. Jeol marka Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) ile mikroyapı analizi ve Enerji Dağılım Spektroskopu ile (EDS) elementel analiz yapılmıştır. Ayrıca Sekil 4.6.'da gosterilen Nano TestTM marka nano-indentation cihaz kullanılarak oksit filmin mikrosertligi olculmustur.



(a)



(b)

Sekil 4.6. (a) Bruker D8 XRD cihazı (b) Nano TestTM marka nano-indentation sertlik cihazı

4.3. Deneylerin Yapılışı

Bu çalışmada daha önce de belirtildiği gibi, iki farklı yüzey işlemi olan anodik oksidasyon ile ısı oksidasyon kombine edilmiştir. Oksidasyon sırası değiştirilerek iki grupta yapılan deneylerde,

1. Anodik Oksidasyon + Isıl Oksidasyon
2. Isıl Oksidasyon + Anodik oksidasyon

sırası uygulanmıştır. Anodik oksidasyon ve ısı oksidasyon parametreleri her iki grupta da aynıdır.

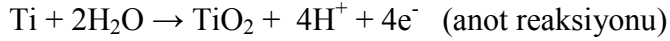
4.3.1. Anodik Oksidasyon + Isıl Oksidasyon Deneyleri

Birinci gruptaki deneylerde numunelere önce anodik oksidasyon daha sonra da ısı oksidasyon uygulanmıştır.

Anodik oksidasyon işleminde elektrolit olarak, β -gliserofosfat (0.04mol/l) ve kalsiyum asetat (0.5mol/l) içeren çözelti kullanılmıştır. Anodik oksidasyon işleminden önce Voltalab PGZ100 cihazı ve Voltamaster bilgisayar yazılımı kullanılarak numune yüzeyinin katodik polarizasyon ile temizlenmesi ve açık devre gerilimi (open circuit potential) ile stabilitenin tespiti gerçekleştirilmiştir.

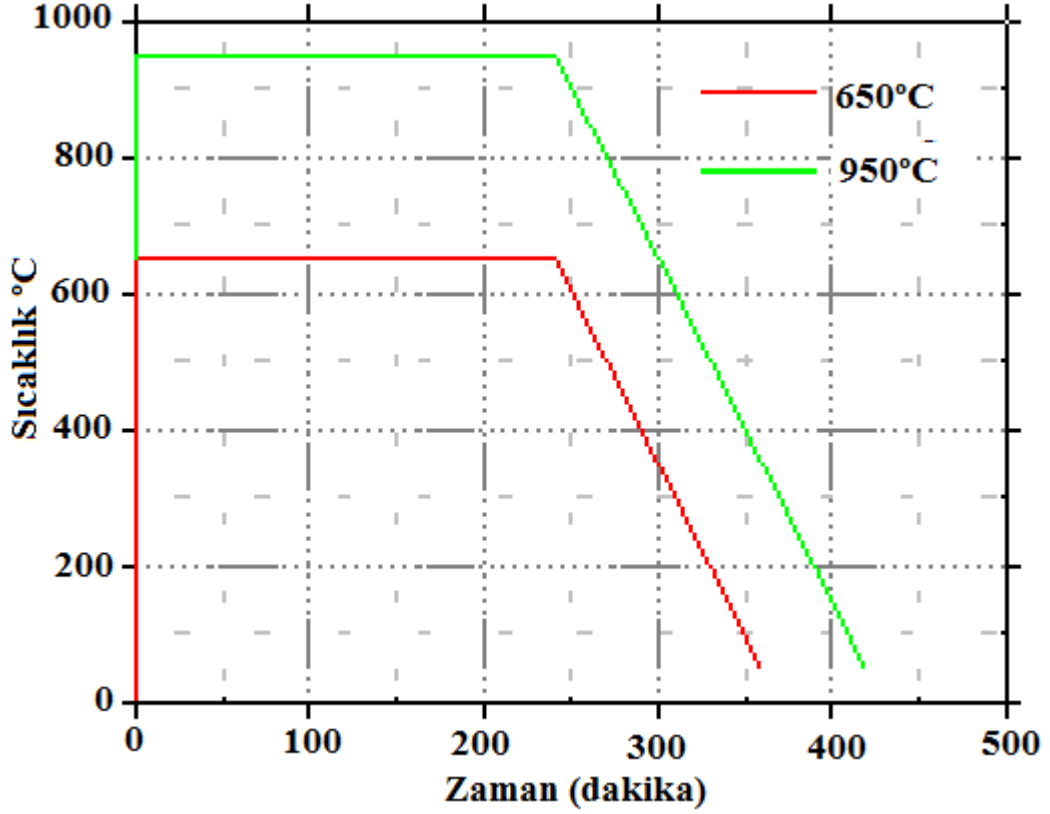
Anodik oksidasyon işlemi için, Şekil 4.2’de gösterilen elektrokimyasal hücre oluşturulmuş, saf titanyum doğru akım kaynağına anot olarak, platin elektrot ise katot olarak bağlanmıştır. Gerilim değerleri olarak 100V gibi nispeten düşük bir değer ile 265V gibi nispeten yüksek bir değer seçilmiş ve anotlama zamanı 1 dakika olarak belirlenmiştir. Uygulanan gerilim değerleri daha önceki çalışmalarda düşük ve yüksek gerilim değerleri olarak belirtilmiştir [36]. Yüksek gerilim değeri ile gozenekli yapıların elde edilmesi amaçlanırken, düşük gerilim değeri ile camsı görümlü bir oksit yapısının elde edilmesi beklenmiştir.

Anodik oksidasyon sırasında gerçekleşen reaksiyonlar şöyledir;



Anodik oksidasyon işleminden sonra, çözeltiden çıkarılan numune 10 dakika propanol ve 5 dakika su ile ultrasonik olarak temizlenip havada kurutulmuş ve ikinci aşama olan ısı oksidasyona geçilmiştir.

Numunelere ısı oksidasyon atmosfere açık bir fırında uygulanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda, 500°C’den düşük sıcaklıklarda yeterli oksijen yayılımı sağlanamadığından, tatmin edici tribolojik özelliklere sahip TiO_2 tabakası üretilmemiş ve bu sıcaklığın en az 600°C olması gerektiğini belirtilmiştir [4]. Yaptığımız ısı oksidasyon deneylerinde, iki farklı sıcaklık ve iki farklı zamanda çalışılmıştır. Sıcaklıklar 650°C ve 950°C, bekleme zamanı ise 4 saat ve 48 saat olarak seçilmiştir. Numuneler, fırın istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra konulmuştur, bekleme süresi sonunda yavaş soğutulmuştur. Bu soğutma hızı 5°C/dakika’dır. Yavaş soğutmanın amacı, hızlı soğutma sonucu oluşacak gerilim nedeniyle oksit tabakasının ana metalden ayrılmasını engellemektir. Isıl oksidasyon diyagramı Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Sekil 4.7 950°C ve 650°C sıcaklıklarda 4 saat ısıtılma işleminin grafik üzerinde gösterimi

4.3.2. Isıl Oksidasyon + Anodik Oksidasyon Deneyleri

İkinci grup deneylerde, saf titanyum yüzeyine önce ısıtılma işlemi uygulanmış, daha sonra numune elektrokimyasal hücreye yerleştirilerek anodik oksidasyona tabi tutulmuştur.

İkinci grup deneylerde uygulanan ısıtılma ve anodik oksidasyon parametreleri, birinci grup deneylerdeki ile aynı seçilmiştir. Bunlar:

Isıl oksidasyon parametreleri:

1. Sıcaklık, 650°C ve 950°C
2. Zaman 4 saat ve 48 saat.

Anodik oksidasyon parametreleri:

1. Gerilim değeri 100V ve 265V
2. Zaman 1 dakika
3. Elektrolit β -gliserofosfat (0.04mol/l) ve kalsiyum asetat (0.5mol/l) içeren çözelti.

İkinci grup deneylerin, birinci grup deneylerden tek farkı, anodik oksidasyondan önce uygulanan katodik polarizasyon ile numune yüzeyinin temizlenmesi işleminin, ikinci grup

deneylerde uygulanmamıştır. Çünkü katodik polarizasyon ile numune yüzeyi temizlenirken oksit film kalkabilmektedir ve bu durum istenmemektedir.

4.3.3. Isıl Oksidasyon Deneyleri

Bu gruptaki numunelere, diğer gruptaki deneyler ile aynı koşullarda sadece ısı oksidasyonu uygulanmıştır. Bu grup deneylerin amacı anodik oksidasyonun mikrosertliğe etkisini belirlemektir. Numune hazırlama ve temizleme işlemlerinden sonra, numuneler diğer grup deneylerdeki gibi atmosfere açık fırında ısı oksitlenmiştir.

Birinci, ikinci ve üçüncü grupta farklı koşullarda yapılan deney parametreleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Deneylerde kullanılan parametrelere göre numunelerin numaralandırılması

Numune No	Anodik Oksidasyon + Isıl Oksidasyon Deneyleri için İşlem Koşulları		
	Isıl Oksidasyon Sıcaklığı (°C)	Isıl Oksidasyon Zamanı (saat)	Anodik Gerilim (V)
1	650	4	100
2	650	4	265
3	650	48	100
4	650	48	265
5	950	4	100
6	950	4	265
7	950	48	100
8	950	48	265
	Isıl Oksidasyon + Anodik Oksidasyon Deneyleri için İşlem Koşulları		
9	650	4	100

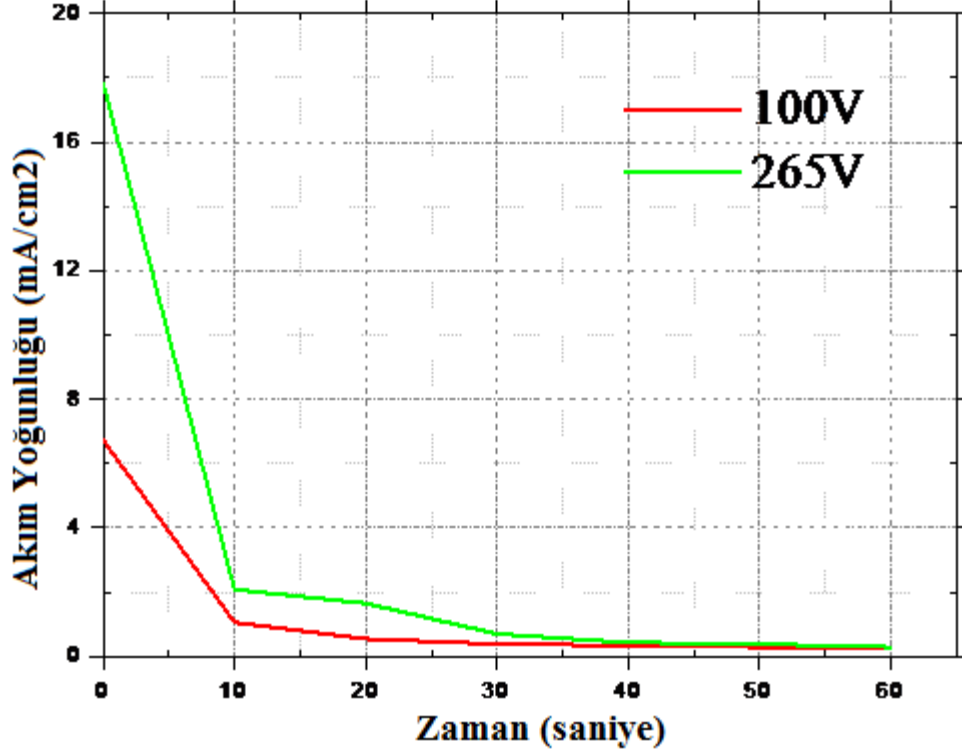
10	650	4	265
11	650	48	100
12	650	48	265
13	950	4	100
14	950	4	265
15	950	48	100
16	950	48	265
	Yalnız Isıl Oksidasyon Deneyleri icin Islem Kosulları		
17	650	4	—
18	650	48	—
19	950	4	—
20	950	48	—

4.4. Deney Sonuçları ve İrdelenmesi

Elde edilen deney sonuçları işlem sıraları dikkate alınarak verilmiştir.

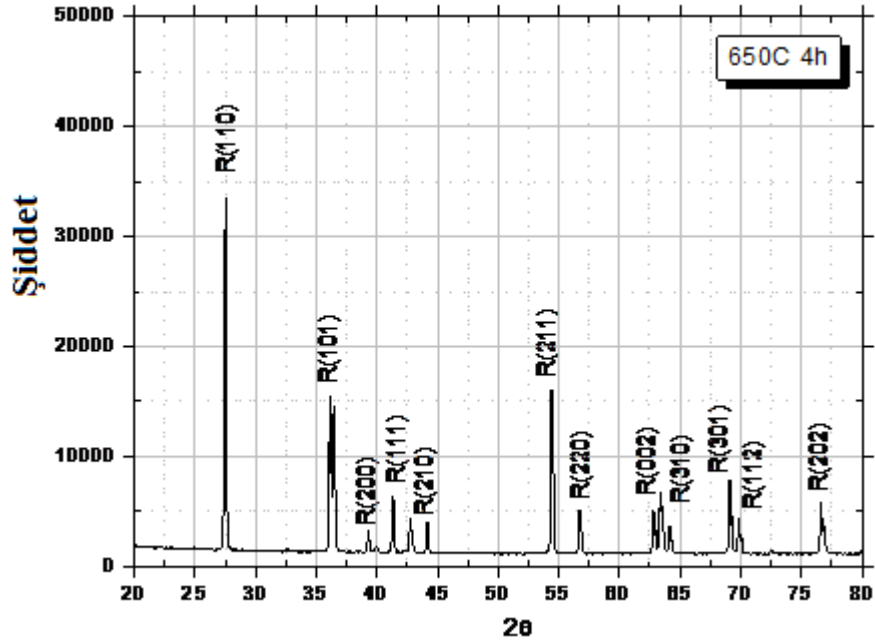
4.4.1. Anodik Oksidasyon + Isıl Oksidasyon Deney Sonuçları

Anodik oksidasyon esnasında 100V ve 265V gerilimlerde ölçülen ve zamanla akım yoğunluğundaki değişimi gösteren grafik Şekil 4.8’de gösterilmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi akım yoğunluğu zamanla azalmaktadır. Akım yoğunluğunun azalması bize devrede bir direncin oluştuğunu göstermektedir. Bu direnc yüzeyde oluşan pasif filmden kaynaklanmaktadır. Malzeme üzerinde oluşan bu pasif film sayesinde akım yoğunluğu düşer başka bir deyişle korozyon hızı yavaşlar.

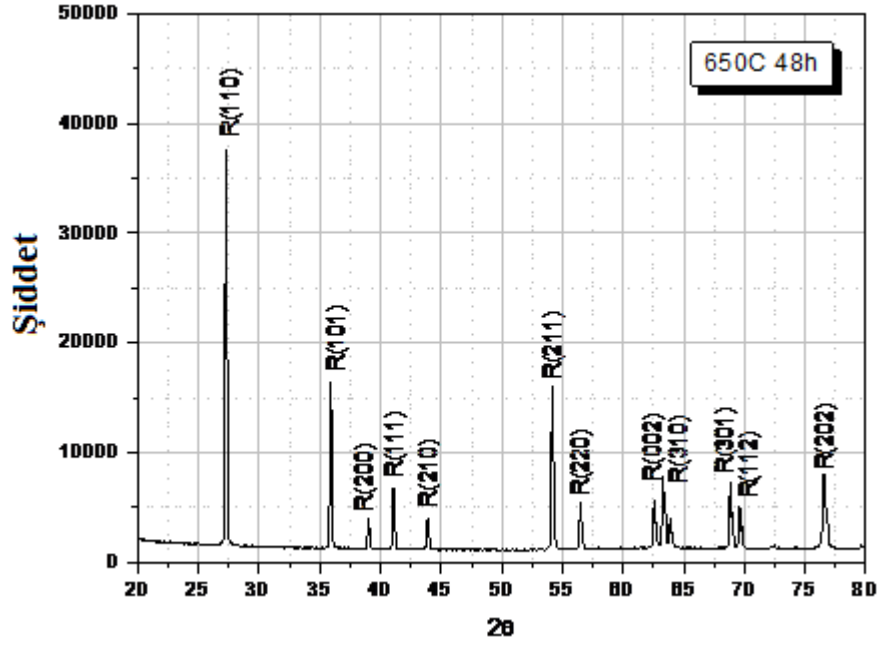


Sekil 4.8. Anodik oksidasyon sırasında elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin zamanla değişimi

1 ve 3 numaralı numunelerin XRD analizleri Sekil 4.9'da verilmistir. XRD sonuçları incelendiğinde, bütün piklerin rutil yapısına ait olduğu görülmektedir.



(a)

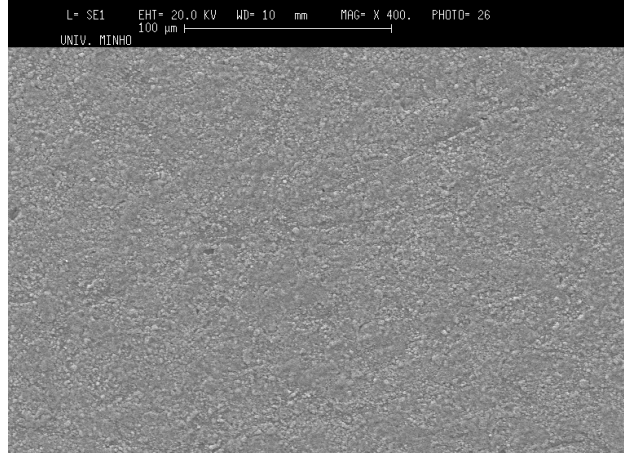


(b)

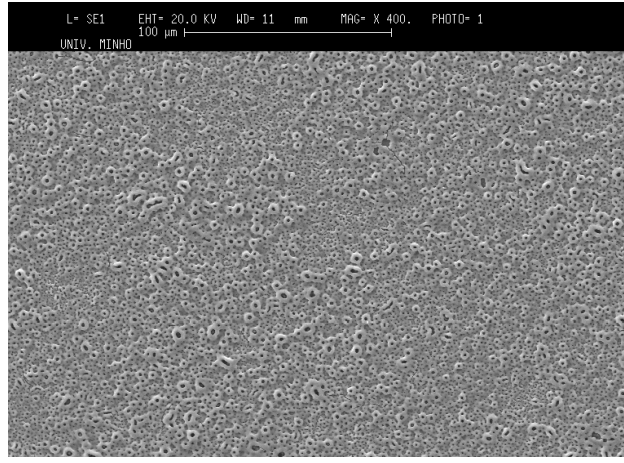
Sekil 4.9. (a) 1 numaralı numunenin XRD analiz sonuçları. (b) 3 numaralı numunenin XRD analiz sonuçları.

Anodik oksidasyon işlemi takiben yapılan ısıtıl oksidasyon işlemleri sonucunda elde edilen oksit tabakalarının mikroyapı analizi elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir..

Literatürde [36], düşük gerilim değerlerinde uygulanan anodik oksidasyon ile puruzsuz, amorf, 3 ile 100 nm arasında bir kalınlıkta ve kalınlığın bir fonksiyonu olarak değişen bir renkte oksit filmi oluşmaktadır. Buna karşın yüksek gerilim değerlerinde oluşan oksit birkaç on mikrometre ile birkaç yüz mikrometre arasında kalınlığa sahiptir, oksit yüzeyi cam görünümlüdür ve gözenekler içermektedir. Sekil 4.10'da 3 ve 4 numaralı numunelere ait 400 büyütmedeki elektron mikroskobu görüntüleri verilmektedir. Sekilden de görüleceği üzere 100V'da elde edilen yüzey ince ve puruzsuz iken 265V'da elde edilen yüzey görece daha kalın ve gözeneklidir. Osseointegrasyon ve biyouyumluluk açısından bakıldığında puruzlu ve gözenekli yüzeylerin kemik ile kaynasabilmesinin daha fazla olduğu daha önce yapılan araştırmalarda belirtilmiştir [2,3].



(a)

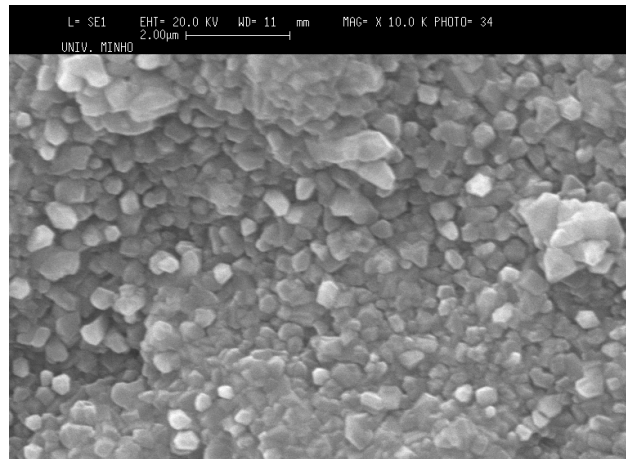


(b)

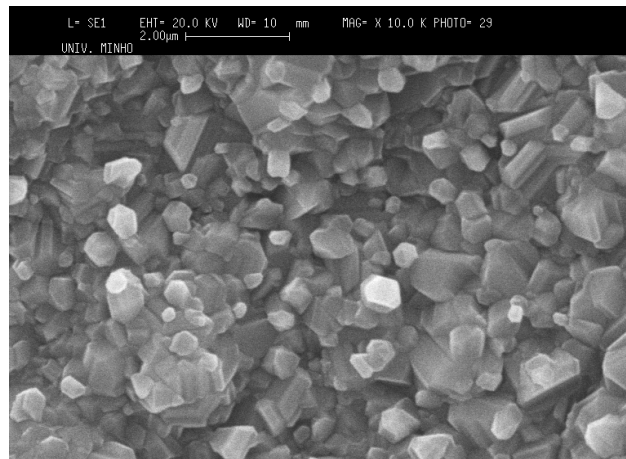
Sekil 4.10. (a) 3 numaralı numuneden elde edilen oksit filmin yüzey görüntüsü (b) 4 numaralı numuneden elde edilen oksit filmin yüzey görüntüsü (buyutmeler 400X)

Sekil 4.11.'da 100V gerilimde anotlanan numuneler üzerinde, ısı oksidasyon sırasındaki sıcaklığın ve zamanın etkileri görülmektedir. 650°C sıcaklıkta oksitlenen numunelerde kristallik, 950°C sıcaklıkta oksitlenenlere göre daha fazladır.

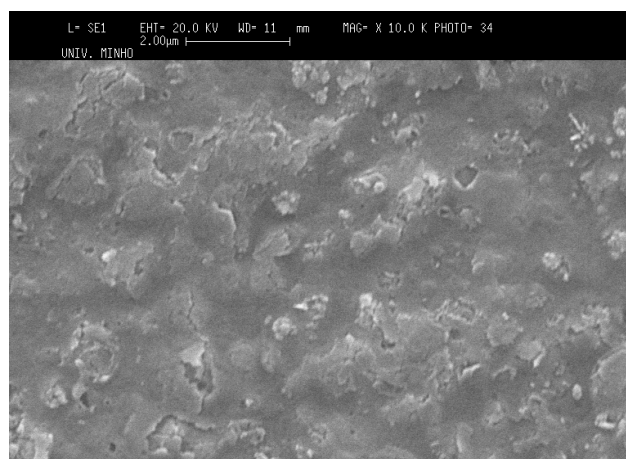
Oksitlenme zamanının ve sıcaklığının artmasıyla oksit kalınlığı artmaktadır [1,4]. Bu çalışmada oksitlenme zamanları 4 saat ve 48 saat olarak belirlenmiştir. Oksitlenme zamanının artmasıyla beraber, kristal yapı gösteren 950°C sıcaklıkta oksitlenmiş numunelerde kristal boyutlarının büyüdüğü ve daha amorf yapı gösteren 650°C sıcaklıkta oksitlenmiş numunelerde de oksit boyutunun büyüdüğü görülmüştür.



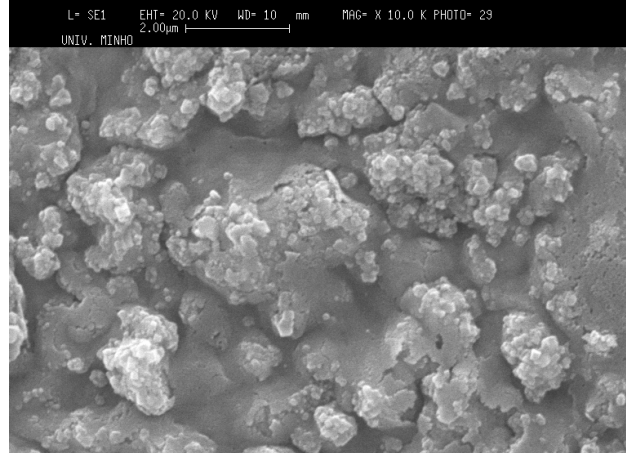
(a)



(b)



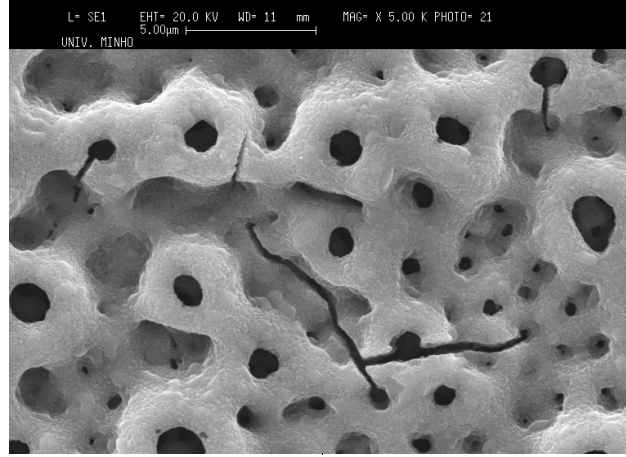
(c)



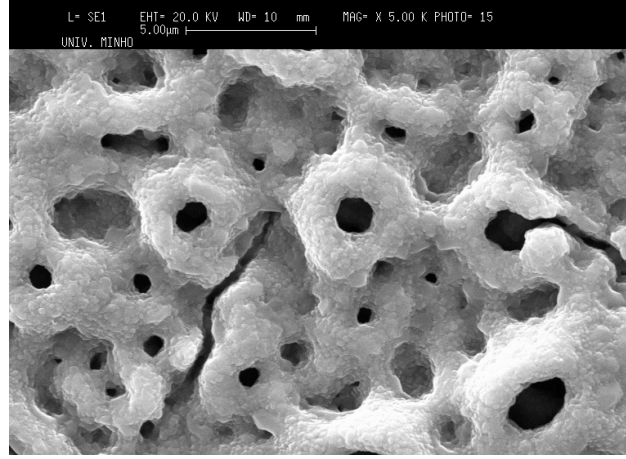
(d)

Sekil 4.11. (a) 5 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü (b) 7 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü (c) 1 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü (d) 3 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü (büyütmeler 10000X)

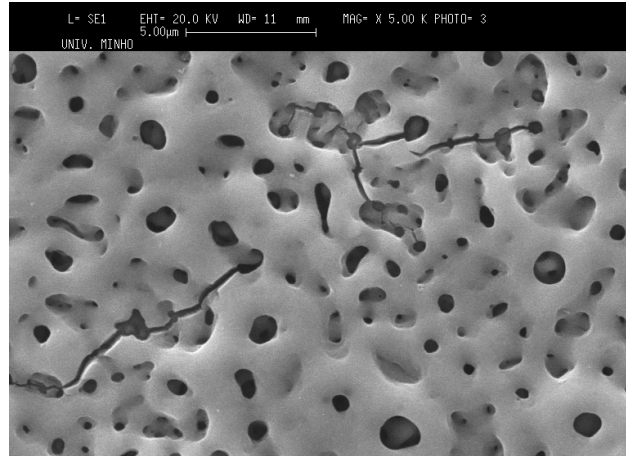
265V gerilim değerinde anodik işleme tabi tutulan numunelerin yüzeyleri puruzler, gozenekler ve çatlaklar içermektedir. 100V gerilim değerinde anotlanan numunelerde görülen sıcaklık veya zamanla oksitin büyümesi, Sekil 4.12'den de görüldüğü gibi 265V gerilim değerinde anotlanan numuneler için de geçerlidir. Fakat bu numunelerde sadece oksit kalınlığı artmayıp aynı zamanda oksit üzerinde bulunan gozeneklerin ve çatlakların boyut ve sayıları da artmaktadır.



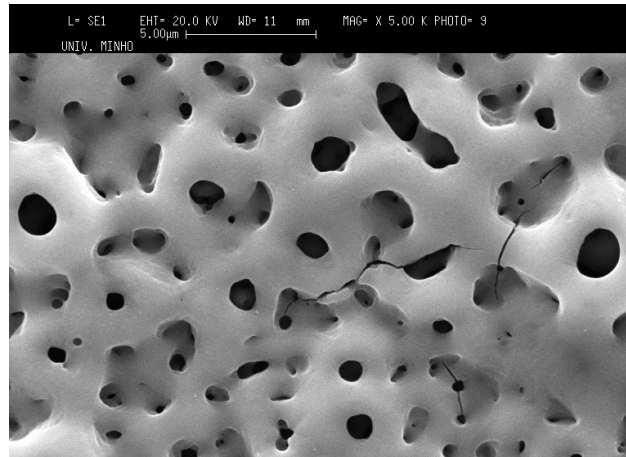
(a)



(b)



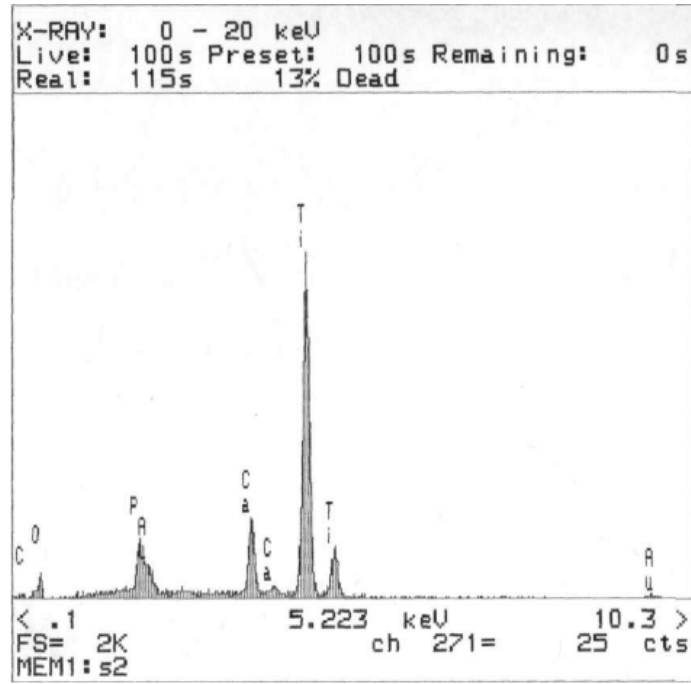
(c)



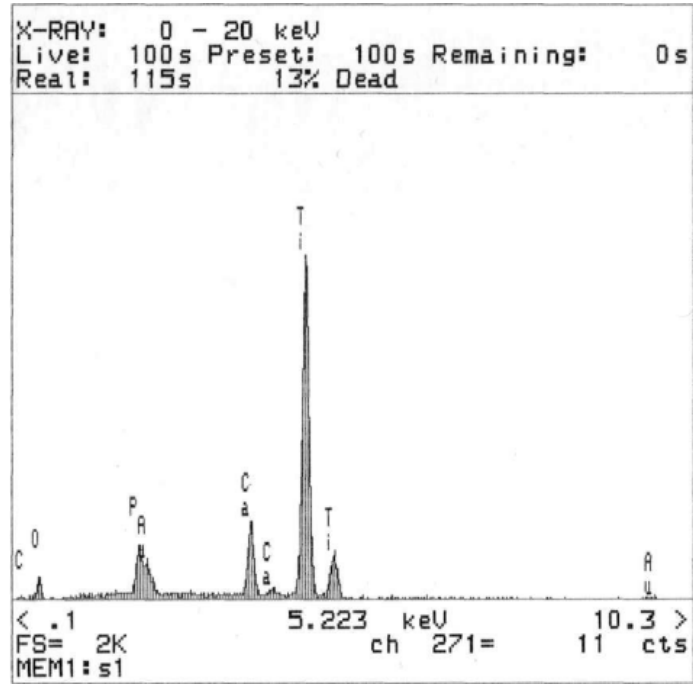
(d)

Sekil 4.12. (a) 8 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü (b) 6 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü (c) 4 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü (d) 2 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü (buyutmeler: 5000X)

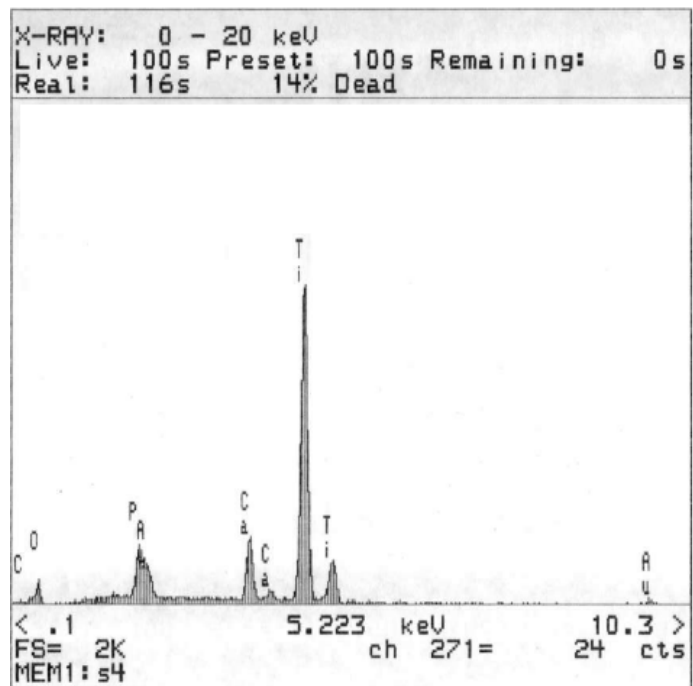
265V gerilimde anotlanan numunelere uygulanan EDS testi ile yapıda hangi elementlerin olduğu saptanmıştır. Sekil 4.13’de EDS analizinin sonuçları görülmektedir. Grafiklerde kalsiyum ve fosfor piklerine rastlanmıştır. Bu piklerin varlığı titanyum oksit tabakası içinde kalsiyum ve fosforun bulunduğunu göstermektedir. Pikler arasında görülen altın, SEM için numune hazırlanması sırasında numunenin altın ile kaplanmasından kaynaklanmaktadır. 100V gibi nispeten düşük gerilimlerde elektrolit içinde bulunan elementlerin oksit yapısına katılamadığı görüldüğü için, EDS testleri bu numuneler için yapılmayıp sadece 265V gerilimde anotlanan numuneler için uygulanmıştır.



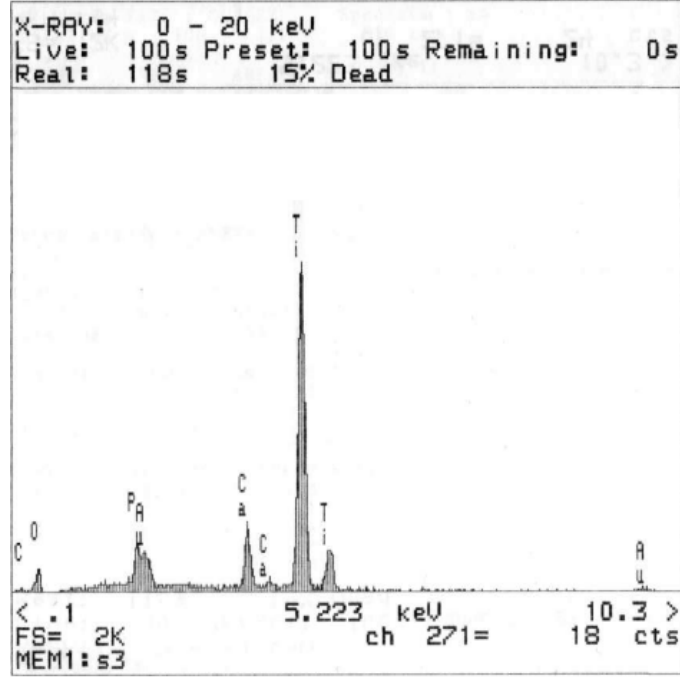
(a)



(b)



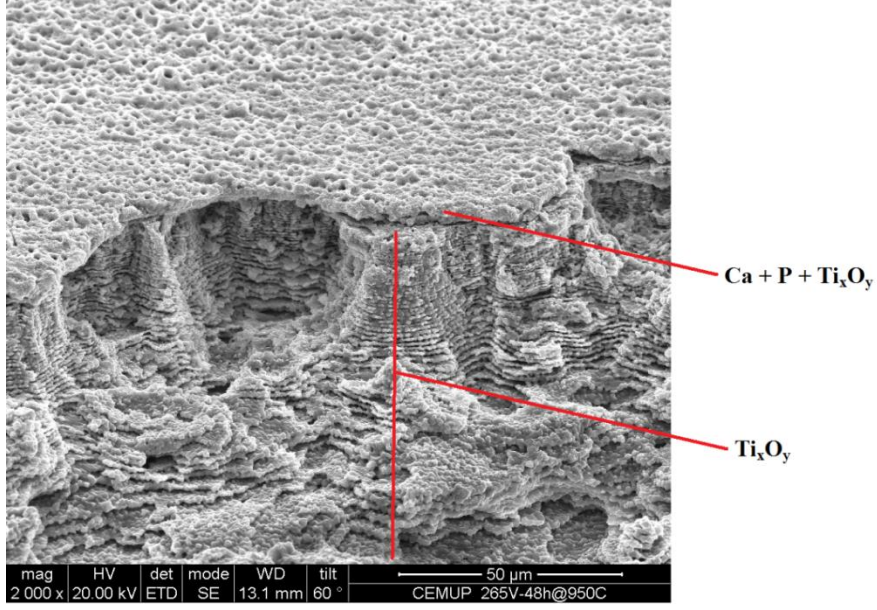
(c)



(d)

Sekil 4.13. (a) 2 numaralı numune (b) 4 numaralı numune (c) 6 numaralı numune (d) 8 numaralı numune için EDS analizleri

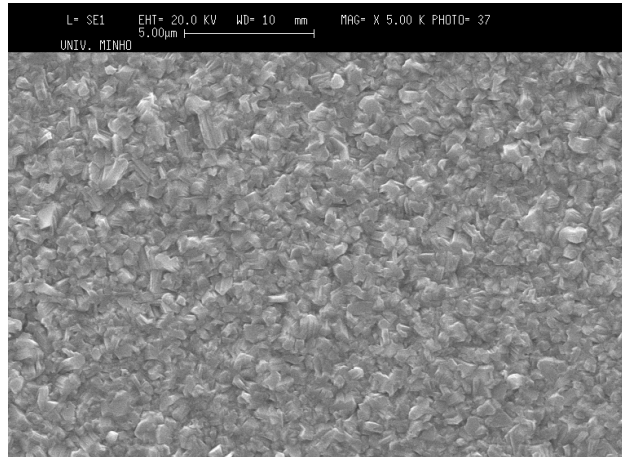
Sekil 4.14'de 265V gerilimde anotlanan ve daha sonra 950°C sıcaklıkta 48 saat ısıtılarak oksitlenen numunenin kırık yüzeyinden oksit tabakaları gösterilmiştir. En üst tabakanın kalsiyum, fosfor ve titanyum oksit içerdiği tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin bulunması, en üst tabakanın anodik oksidasyon sonucu oluştuğunu göstermektedir. Anotlanan numunelere ısıtılarak oksidasyon uygulandığında, ısıtılarak oksidasyon ile oluşan oksit tabakası, anotlama ile oluşan tabakanın altında büyümektedir. Bu sonuç bize anotlanan ve daha sonra ısıtılarak oksitlenen numunelerde oksit büyümesinin oksijenin anotlama sonucu oluşan filmde yayılarak metal yüzeyine ulaşması ile gerçekleştiğini göstermektedir.



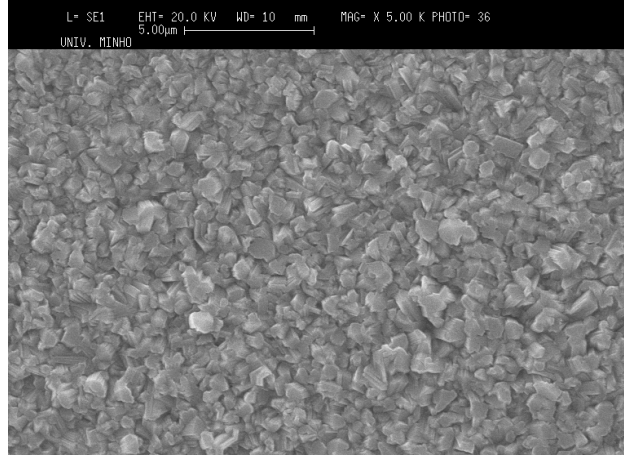
Sekil 4.14. 8 numaralı numune üzerinde oluşan oksit tabakalarının analizi.

4.4.2. Isıl Oksidasyon + Anodik Oksidasyon Deney Sonuçları

Isıl oksidasyon işleminden sonra anodik oksidasyon uygulanan deneylerde numunelerin yüzeyleri incelendiğinde anodik oksidasyon işleminin gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Bu gruba ait yüzey SEM görüntüleri Sekil 4.15’de gösterilmektedir. Görüntülerde sadece kristaller görülmekte olup anodik işlem gördüğünü gösterebilecek bir işaret yoktur. Bunun sebebi ısı oksidasyonu ile oluşan titanyum oksit tabakasının yalıtkan bir tabaka olmasından dolayı anodik oksidasyon işleminde elektrokimyasal hücrenin tamamlanamamış olmasıdır. Bu nedenle ısı oksidasyonu takiben yapılan anodik oksidasyon işlemlerinde, yüksek gerilim değerlerinde bile, bir sonuç alınamamıştır. Bu grup deneyler, sadece ısı oksidasyonu deneyi olarak kalmıştır.



(a)



(b)

Sekil 4.15. (a) 11 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü (b) 12 numaralı numuneye ait SEM görüntüsü (buyutmeler 5000X)

4.4.3. Isıl Oksidasyon Deney Sonuçları

Bu grup deneyler anodik oksidasyon + ısı oksidasyon deneyleri ile sadece ısı oksidasyon deneyleri arasındaki sertlik farkını belirlemek için yapılmıştır. Bu deneylerde, ısı oksidasyon koşulları, diğer gruplardakiler ile aynıdır. Numuneler 650°C ve 950°C sıcaklıklarda, atmosfere açık fırında oksitlenmişlerdir ve mikrosertlikleri ölçülmüştür.

4.4.4. Mikrosertlik Ölçümleri

Anodik oksidasyon + ısı oksidasyon deneylerinde elde edilen oksit tabakalarının sertliği mikrosertlik cihazında ölçülmüştür. Isı oksidasyon + anodik oksidasyon deneyleri sonucunda beklenen sonuca ulaşamadığından sadece ısı oksidasyon sonucu oluşan oksidin sertliği ölçülmüştür. Mikrosertlik testi için uygulanan kuvvet 5000mN ile 9750mN arasında seçilmiştir. 5000 mN ile başlayan test her farklı nokta için 250 mN arttırılarak 20. noktada 9750 mN kuvvete ulaşılmıştır. 20 farklı noktadan alınan sertlik değerlerinin ortalaması ile elde edilen değerler Cizelge 4.3’de gösterilmektedir.

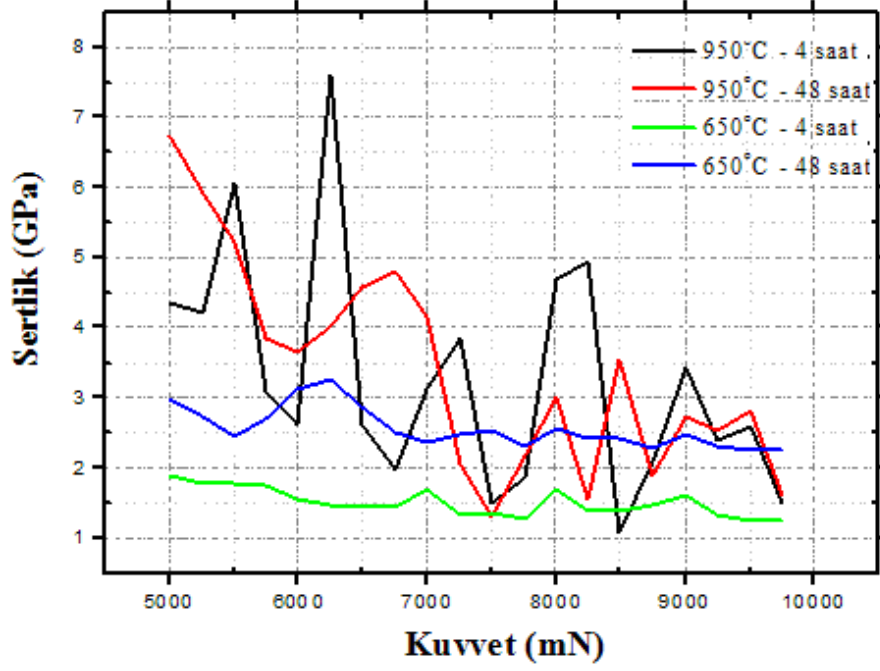
Cizelge 4.3. Ortalama mikrosertlik degerleri

Numune No	Islem Kosulları			Mikrosertlik (Gpa)
	Isıl Oksidasyon Sıcaklığı (°C)	Isıl Oksidasyon Zamanı (dakika)	Anodik Gerilim (V)	
1	650	4	100	1.5
2	650	4	265	1.5
3	650	48	100	2.6
4	650	48	265	2.3
5	950	4	100	3.3
6	950	4	265	1.5
7	950	48	100	3.4
8	950	48	265	0.8
9	650	4	—	2.3
10	650	48	—	2.5
11	950	4	—	3.2
12	950	48	—	3.2

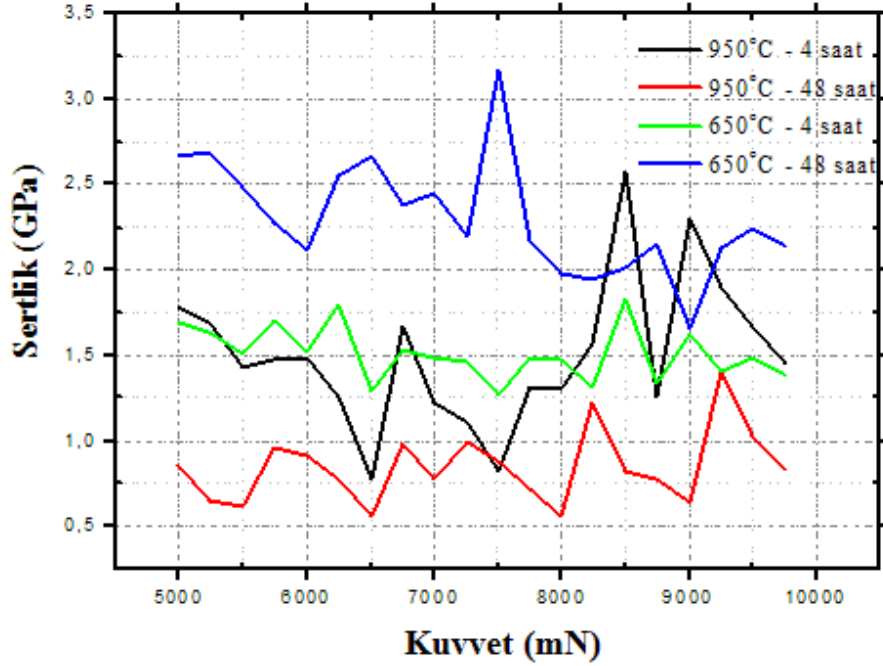
Cizelge 4.3'den de goruldugu gibi 950°C sıcaklıkta oksitlenen 5 ve 7 numaralı numuneler, 650°C sıcaklıkta oksitlenen 1 ve 3 numaralı numunelere gore daha yuksek sertlige sahiptir.

Oksitlenme zamanının artması da, genelde sertlik degerlerinin yukselmesine neden olmustur. Sadece 265V gerilimde anotlanan ve 950°C sıcaklıkta, 4 saat ve 48 saat termal oksitlenen 6 ve 8 numaralı numunelerin sertligi, oksitlenme zamanının artmasıyla beraber azalmaktadır. Bunun nedeni yapıdaki gozenek ve catlak boyutlarının artmasından ve tanelerin buyumesinden kaynaklanmaktadır.

100V ve 265V gerilim degerlerinde oksitlenen numunelerin mikrosertlik degerleri Sekil 4.16 ve Sekil 4.17’de grafik üzerinde gosterilmiştir.



Sekil 4.16. 100V gerilimde anotlanan numunelerin sertligine, ısı oksidasyon parametreleri, sıcaklık ve zamanın etkisi



Sekil 4.17. 265V gerilimde anotlanan numunelerin sertligine, ısı oksidasyon parametreleri, sıcaklık ve zamanın etkisi

5. SONUCLAR ve ONERILER

5.1. Genel Sonuclar

1. Anodik oksidasyon icin kullanilan 100V ve 265V gerilim degerlerinin her ikisinde de yuzeyde oksit filmi olusturulmustur.
2. 100V gerilimde 1 dakika anotlanan ve 650°C’de 4 saat ve 48 saat ısıt oksitlenen numunelerin XRD analizlerinde baskın faz olarak rutil gorulmustur.
3. 100V gerilimde anotlanan numunelerin yuzeylerinde ince ve puruzsuz bir oksit film elde edilirken, 265V gerilim degerinde anotlanan numunelerde daha kalın ve gozenekli bir oksit tabakası elde edilmistir.
4. 100V gerilimde anotlanıp 950°C sıcaklıkta ısıt oksitlenen numunelerde, 650°C sıcaklıkta oksitlenenlere gore kristalligin daha fazla oldugu gozlemlenmistir. Ayrıca ısıt oksidasyon zamanının artmasıyla, kristal boyutunun buyudugu belirlenmistir.
5. 265V gerilimde anotlanan numunelerin catlaklar ve gozenekler icerdigi tespit edilmistir. Bu numunelerde de ısıt oksidasyon sıcaklığının ve/veya zamanının artmasıyla beraber oksit boyutunun buyudugu gozlemlenmis, aynı zamanda catlak ve gozenek boyutlarının da arttığı gorulmustur.
6. 265V gerilimde anotlanan numunelere EDS analizi uygulanmış ve kalsiyum (Ca) ve fosfora (P) rastlanmıştır.
7. Anotlanan numunelere, ısıt oksidasyon uygulandığında, ısıt oksidasyon ile olusan oksit filmin, anotlanma ile olusan filmin altında buyudugu gozlemlenmistir.
8. Yapılan mikrosertlik olcumleri sonunda genel olarak sıcaklığın artmasıyla beraber, ortalama mikrosertlik degerlerinin arttığı gorulmustur. Ayrıca oksitlenme zamanının artması 650°C’deki numunelerde ve 100V gerilimde anotlanan ve 950°C sıcaklıkta oksitlenen numunelerde sertligin artmasına neden olmusken, 265V gerilimde anotlanan ve 950°C sıcaklıkta oksitlenen ve sadece 950°C sıcaklıkta oksitlenen numunelerde sertligin dusmesine neden olmustur.
9. ısıt oksidasyondan sonra anodik oksidasyon uygulanan numunelerin yuksek gerilim degerlerinde dahi anotlanamadıkları gozlemlenmistir

5.2. Öneriler

1. İmplant malzemesi olarak kullanılacak ticari saf 2. kalite titanyuma uygulan anodik oksidasyon ve ısıl oksidasyon yüzey işlemlerinin, vücut sıvısında korozyon ve tribokorozyon testleri yapılarak, etkileri incelenmelidir.
2. Biyouyumluluk ve osseointegrasyon testleri yapılmalıdır.
3. Isıl oksidasyondan sonra anodik oksidasyon uygulanan ve bir sonuç alınamayan deneyde, oksit tabakası yerine, sadece oksijenin diffüz ettiği bölgenin anodik olarak oksitlenmesi denenmelidir.

Kaynaklar

- [1] H. Guleryuz, H. Cimenoglu, "Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion-wear behaviour of a Ti-6Al-4V alloy" *Biomaterials* 25 (2004) 3325 –3333
- [2] N. K. Kuromoto, R. A. Simao, G. A. Soares, "Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages" *Materials Characterization* 58 (2007) 114–121
- [3] M.E.P. Souza, M. Ballester, C.M.A. Freire, "EIS characterization of Ti anodic oxide porous films formed using modulated potential" *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7775–7780.
- [4] P.A. Dearnley, K.L. Dahm, H. Cimenoglu, "The corrosion–wear behaviour of thermally oxidised CP-Ti and Ti-6Al-4V" *Wear* 256 (2004) 469–47
- [5] F. Galliano, E. Galvanetto, S. Mischler, D. Landolt, "Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution" *Surface and Coatings Technology* 145 (2001) 121-131
- [6] ASM Metals Handbook, Volume 18, (1992)
- [7] S.F. Hulbert, J.C. Bokros, L.L. Hench, J. Wilson and G. Heimke, *Ceramics in Clinical Applications Past, Present and Future*, Elsevier, New York (1987)
- [8] <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/biyomalzemeler.pdf> (2008)
- [9] B. Kukurtcu, *Biyoaktif Cam ve Cam-Seramik Malzemelerin Uretimi ve Yapay Vucut Sıvısı Icerisindeki Davranımlarının Incelenmesi*, Yuksek Lisans Tezi, I.T.U. Fen Bilimleri Enstitusu Istanbul.
- [10] A.O. Keskin, *Hidroksiapatit Seramiklerin Mekanik Ozelliklerinin Zirkonya Ilavesi ile Gelistirilmesi*, Yuksek Lisans Tezi, I.T.U. Fen Bilimleri Enstitusu Istanbul.
- [11] J. Black and G. Hasting, *Handbook of Biomaterials Properties*, Chapman and Hall Publication, New York (1998)
- [12] <http://www.baskent.edu.tr/~mustafak/BME-201/dokumanlar/biyouyumlulukdoc.pdf> (2008)
- [13] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel and K.W. Leong, "Biomedical Applications of Polymer-Composite Materials" *Comp. Sci&Tech.*, 61-9, 1189-1224 (2001)
- [14] R. Barbucci, *Integrated Biomaterials Science*, Plenum, New York (2002).
- [15] K.C. Dee, D.A. Puleo, R. Bizios, *An introduction to tissue-biomaterial interactions*, Willey, New Jersey (2002).
- [16] J. B. Park, J. D. Bronzino, *Biomaterials Principles and Applications*, CRC, New York (2003)
- [17] A. Gecer, *Kitin Kalsiyum Fosfat Biyoseramik Kompozitinin Hazırlanması*, Ankara Universitesi Fen Bilimleri Enstitusu Kimya Muhendisligi Ana Bilim Dalı, Yuksek Lisans Tezi (2004) Danışman Prof. Dr. Ayla Calımlı.

- [18] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, Biomaterials Science, Elsevier, California (2004).
- [19] ASM Metals Handbook, Volume 2, (1990).
- [20] ASM Metals Handbook Volume 13, (1992).
- [21] H. Guleryuz, H. Cimenoglu, "Surface modification of Ti-6Al 4V alloy by thermal oxidation Surface & Coatings Technology 192(2005) 164-170
- [22] M. Erdogan, Muhendislik Alasimlarinin Yapı ve Ozellikleri, Nobel Yayın, Ankara, (2001)
- [23] J. A. Helsen, H. J. Breme, Metals as Biomaterials, Wiley, England, (1998).
- [24] J.E.G. Gonzalez, J.C. Mirza-Rosca, "Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications Journal of Electroanalytical Chemistry 471 (1999) 109–115
- [25] http://www.doktorsitesi.com/metinoku-1-Makale-1627-%C4%B0mplant_nedir_Kimlere_%C4%B0mplant_uygulanabilir-.html (2008)
- [26] http://www.tavsiyedyorum.com/makale_245.htm (2008)
- [27] <http://saglikcemberi.net/buyuk/implant.jpg> (2008)
- [28] http://www.netstrateji.net/protetix/plusdent/estetik/implant_01.jpg (2008)
- [29] http://www.sifatip.com.tr/images/implant_01.jpg (2008)
- [30] M. Niinomi, "Mechanical properties of biomedical titanium Materials Science and Engineering A243 (1998) 231–236
- [31] A.C. Vieira, A.R. Ribeiro, L.A. Rocha, J.P. Celis, Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva Wear 261 (2006) 994–1001
- [32] C. Legens and M. Peters, Titanium and Titanium Alloys Fundamental and Applications, Willey-VCH, Koln-Germany, (2003)
- [33] http://www.implantoloji.info/makaleler/p2_articleid/14 (2008)
- [34] <http://www.ido.org.tr/dergiarsiv091.asp?ID=702> (2008)
- [35] http://www.netstrateji.net/protetix/plusdent/estetik/implant_03x.jpg (2008)
- [36] M.V. Diamanti, M.P. Pedferri, "Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation Corrosion Science 49 (2007) 939–948
- [37] I. S. Park, T. G. Woo, W. Y. Jeon, H. H. Park, M. H. Lee, T. S. Baea, K. W. Seol, "Surface characteristics of titanium anodized in the four different types of electrolyte Electrochimica Acta 53 (2007) 863–870
- [38] H. Ishizawa, M. Ogino, "Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P Journal of Biomedical Materials Research Vol. 29, 65-72 (1995)

- [39] H. Ishizawa, M. Fujino and M. Ogino, "Formation and evaluation of anodic oxide film containing Ca and P" *Bioceramics* Volume 5, Japan
- [40] H. Ishizawa, M. Ogino, "Characterization of thin hydroxyapatite layers formed on anodic titanium oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment" *Journal of Biomedical Materials Research*, Volume 29, 1071-1079, (1995), Wiley&Sons, Inc
- [41] H. Ishizawa, M. Ogino, "Hydrothermal precipitation of hydroxyapatite on anodic titanium oxide films containing Ca and P" *Journal of Materials Science* 34 (1999) 5893-5898
- [42] D. S. R. Krishna, Y. Sun "Effect of thermal oxidation conditions on tribological behaviour of titanium films on 316L stainless steel" *Surface & Coatings Technology* 198 (2005) 447-453
- [43] Transportation Program Oak Ridge National Laboratory, "Thermal oxidation: a promising surface treatment for titanium engine parts" (2006)

OZGECMIS

Dogum tarihi	14.01.1981	
Dogum yeri	Manisa	
Lise	1995 1999	Turgutlu Niyazi Uzmez Liseli
Lisans	2004 2006	Yıldız Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak. Metalurji ve Malzeme Muhendisligi Bolumu
Yuksek Lisans	2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitusu Metalurji ve Malzeme Muh. Anabilim Dalı, Malzeme Programı