

**T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**Ti6Al4V ALAŞIMININ YÜZEYİNİN UHMWPE-HAp KOMPOZİTİ
İLE KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif YENİLMEZ

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Gözde Fatma ÇELEBİ EFE

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Ti6Al4V ALAŞIMININ YÜZEYİNİN UHMWPE-HAp KOMPOZİTİ
İLE KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif YENİLMEZ

Enstitü Anabilim Dalı

: METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez ²⁵/₆/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Cuma BİNDAL
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Fehim FINDIK
Üye



Doç. Dr.
Gözde F. ÇELEBİ EFE
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Elif YENİLMEZ

10.05.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Gözde Fatma ÇELEBİ EFE'ye, bilimsel çalışmalar esnasında desteklerini sakınmayan değerli hocam Prof.Dr. Cuma BİNDAL'a, Arş Gör.Dr. Tuba YENER ve Arş Gör.Dr. İbrahim Altınsoy'a teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına ve bütün öğretim üyelerine, deneyim ve yardımlarından faydalandığım teknisyenler Ersan Demir ve Erkut Taş'a; Biyomedikal, Manyetik, Yarıiletken Malzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (BİMAYAM) ve çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim. Bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına da (Proje No: 2017-01-08-040) teşekkür ederim. Ayrıca, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, maddi manevi her zaman yanımda olan, annem Kıymet YENİLMEZ, babam Hüseyin YENİLMEZ, kız kardeşim Esra YENİLMEZ, babaannem Gülsen YENİLMEZ ve manevi desteğini esirgemeyen arkadaşlarım Met. Mlz. Müh. Kerem DEMİREL, Arş Gör. Ebru YILMAZ ve Met. Mlz. Müh. Kübra UÇAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	viii
SİMGELER LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
BIYOMALZEMELER	4
2.1. Metalik Biyomalzemeler	5
2.1.1. Paslanmaz çelikler	6
2.1.2. Kobalt-Krom (Co-Cr) ve kobalt-krom-molibden (Co-Cr-Mo) alaşımları	7
2.1.3. Tantalum	8
2.1.4. Titanyum ve alaşımları	8
2.1.4.1. Ti6Al4V alaşımı	9
2.1.4.1.1. Ti6Al4V alaşımının anodik oksidasyonu	11
2.2. Seramik Biyomalzemeler (Biyoseramikler)	12
2.2.1. Biyo inert seramikler.....	13
2.2.2. Biyoaktif seramikler.....	13
2.2.3. Biyobozunur seramikler.....	13
2.2.4. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyoseramik örnekleri.....	14
2.2.4.1. Alümina (Al ₂ O ₃).....	14
2.2.4.2. Zirkonya (ZrO ₂)	15
2.2.4.3. Biyoaktif cam seramikler	16
2.2.4.4. Kalsiyum fosfat seramikleri	16
2.2.4.4.1. Hidroksiapatit (HAp).....	17
2.3. Polimerik Biyomalzemeler	18
2.3.1. Doğal polimerik biyomalzemeler	18
2.3.2. Sentetik polimerik biyomalzemeler	18
2.3.2.1. Polimetilmetakrilat (PMMA)	19

2.3.2.2. Politetrafloroetilen (PTFE).....	19
2.3.2.3. Polivinilklorür (PVC).....	20
2.3.2.4. Polidimetilsiloksan (PDMS).....	20
2.3.2.5. Naylon ve poliüretan.....	20
2.3.2.6. Hidrojeller.....	21
2.3.2.7. Polietilen (PE).....	21
2.4. Kompozit biyomalzemeler.....	22
2.4.1. Takviye malzemesine göre kompozit biyomalzemeler.....	22
2.4.2. Matriks fazına göre kompozit biyomalzemeler.....	23
2.4.2.1. Metal matriksli kompozit biyomalzemeler.....	23
2.4.2.2. Seramik matriksli kompozit biyomalzemeler.....	24
2.4.2.3. Polimerik matriksli kompozit biyomalzemeler.....	25
BÖLÜM 3.	
KALÇA PROTEZİ İMPLANTI.....	27
3.1. Kalça İmplantının Parçaları.....	28
3.2. Kalça protezi implantlarında kullanılan materyaller.....	30
3.2.1. Metal üzerine metal implantlar.....	30
3.2.2. Metal üzerine plastik implantlar.....	31
3.2.3. Seramik üzerine seramik implantlar.....	32
3.2.4. Seramik üzerine plastik implant.....	33
BÖLÜM 4.	
ULTRA YÜKSEK MOLEKÜLER AĞIRLIKLIL POLİETİLEN (UHMWPE).....	35
4.1. Çapraz Bağlı UHMWPE.....	36
4.2. Ortopedik Uygulamalarda UHMWPE Matriksli Kompozit Malzemeler.....	37
4.3. UHMWPE Asetabular Yuva ve Liner Üretiminde Kullanılan Sol-Jel Teknolojisi.....	38
4.3.1. Sol üretim prosesi.....	39
4.3.2. Sol ve jel değişimi.....	39
4.3.3. Jelleşme.....	39
4.4. Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen UHMWPE Malzemesini Metal Altılık Üzerine Daldırma Kaplama Yöntemi İle Kaplama.....	40
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Sarf Malzemeler ve Kimyasallar.....	41
5.1.1. Ti6Al4V alaşımı levha.....	41
5.1.2. Fosforik asit (H3PO4) ve hidrojen peroksit (H2O2).....	41
5.1.3. Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE).....	42
5.1.4. Hidroksiapatit (HAp).....	43
5.1.5. Dekalin.....	44
5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Araç ve Gereçler.....	44
5.2.1. Hassas tartı.....	44
5.2.2. Manyetik karıştırıcı.....	45
5.2.3. Elektriksel güç kaynağı.....	46
5.2.4. Isıl işlem fırını.....	47
5.2.5. Etüv.....	47

5.2.6. Dip-coating (Daldırma) cihazı	48
5.3. Deney Akışı	48
5.3.1. Kaplama altlığı Ti6Al4V levhanın anodik oksidasyonu.....	49
5.3.1.1. Ti6Al4V levhanın yüzey işlemi öncesi temizliği	50
5.3.1.2. Ti6Al4V levhanın anodik oksidasyonu	50
5.3.1.3. Oksidasyon işlemi sonrasında ısıl işlem.....	50
5.3.2. UHMWPE-HAp kompozitinin hazırlanması	50
5.3.3. Daldırma- kaplama yöntemi	51
5.4. Karakterizasyon Çalışmaları ve Analizler	51
5.4.1. SEM (Scanning Electron Microscopy), EDS (Energy Dispersive Spectrometry) ve XRD analizi	51
5.4.2. DSC (Differential scanning calorimetry / Diferansiyel taramalı kalorimetre) analizi.....	53
5.4.3. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) analizi.....	54
5.4.4. Aşınma analizi	55
5.4.5. Yüzey pürüzlülüğü ölçümü.....	55
5.4.6. Yüzey profilometresi	55
5.4.7. UHMWPE-HAp kompozit kaplamaların yapay vucüt sıvısı (SBF) içerisinde biyo uyumluluk testleri	56
5.4.8. Temas açısı (ıslatma açısı) analizi	57
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	58
6.1. Ti6Al4V Alaşımının Anodik Oksidasyon ve Isıl İşlem Sonrası Karakterizasyonu	58
6.1.1. SEM ve EDS analizi sonuçları.....	58
6.1.2. Ti6Al4V un yüzey pürüzlülüğü incelemesi	61
6.1.3. XRD İncelemeleri	61
6.2. Oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının UHMWPE- HAp Kompoziti ile Kaplanma Sonrası Karakterizasyonu	62
6.2.1. SEM, FESEM ve EDS sonuçları	62
6.2.2. FTIR sonuçları	72
6.2.3. DSC sonuçları	73
6.3. Aşınma özelliklerinin incelenmesi	74
6.4. SBF çözeltisinde bekletilme sonuçları.....	83
6.5. Temas açısı analizi sonuçları	85
BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR	86
7.1. Öneriler	87
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 : Vücutta kullanılan biyomalzemeler (Güven ve Delikanlı, 2006).	5
Şekil 2.2 : Bazı paslanmaz çelik biyomalzeme örnekleri (Google/ 2 Mayıs 2019).	7
Şekil 2.3 : a) Cr-Co alaşımı diz implantı, b) Co-Cr-Mo alaşımı bir femoral protez sapı (Google/ 2 Mayıs 2019).	7
Şekil 2.4 : Dental uygulamalarda kullanılan gözenekli yapıdaki tantalyum implant (Google/ 2 Mayıs 2019).	8
Şekil 2.5 : Tip 1 titanyumdan yapılan a) titanyum genişleme vidası b) ortodontik diş teli (Leyens ve Peters, 1991).	9
Şekil 2.6 : Ti6Al4V alaşımının faz yapısı.	9
Şekil 2.7 : Ti6Al4V alaşımı kullanılan kalça protezi örneği.	11
Şekil 2.8 : Anodik oksidasyon düzeneği.	12
Şekil 2.9 : Alümina kullanılan a) diz eklemi protezi, b) dental uygulamalarda kullanılan vidalar (Google/ 2 Mayıs 2019).	15
Şekil 2.10 : Zirkonya kullanılan a) kalça protezi (Russell ve Lee, 2005), b) Dental vidalar (Murr, Gaytan, Martinez, Medina, Wicker, 2012).	15
Şekil 2.11 : Biyoaktif cam seramik örnekleri (Google/2 Mayıs 2019).	16
Şekil 2.12 : HAp kaplanmış protez malzemeleri (Google/ 2 Mayıs 2019).	17
Şekil 2.13 : Doğal polimerik malzeme örnekleri; a) DNA b) Selüloz, c) Nişasta (Google/ 2 Mayıs 2019).	18
Şekil 3.1 : a) Sağlıklı bir kalça eklemi, b) Osteoartrit hastalığından zarar gören eklemnin gösterimi (Pruitt ve Chakravartula, 2012: s.422).	28
Şekil 3.2 : Kalça protezi gösterimi (Google/ 8 Mayıs 2019).	29
Şekil 3.3 : Metal üzerine metal implant (Google/ 8 Mayıs 2019).	31
Şekil 3.4 : Metal üzerine plastik implant (Ocak M, 2018).	32
Şekil 3.5 : Seramik üzerine seramik implant (Google/ 8 Mayıs 2019).	33
Şekil 3.6 : Seramik üzerine plastik implant.	34
Şekil 4.1 : UHMWPE deki amorf ve kristalin bölgeleri anlatan şematik gösterimler (Beşergil B).	35
Şekil 4.2 : Çapraz baplı UHMWPE oluşumu a) UHMWPE, b) çapraz bağlanmış UHMWPE, c) ısıtılma uğratılmış UHMWPE, d) 2. nesil UHMWPE (Beşergil B).	37
Şekil 5.1 : a) H ₃ PO ₄ ün bağ yapısının şematik gösterimi b) H ₂ O ₂ nin bağ yapısının şematik gösterimi (b).	42
Şekil 5.2 : UHMWPE nin x100 büyütmedeki SEM görüntüsü ve toz büyüklüğü ölçümü.	43
Şekil 5.3 : HAp tozunun SEM görüntüsü.	44
Şekil 5.4 : Hassas tartı.	45
Şekil 5.5 : Manyetik karıştırıcı.	46
Şekil 5.6 : Elektriksel güç kaynağı.	46

Şekil 5.7 : Isıl işlem fırını.....	47
Şekil 5.8 : Etüv.....	47
Şekil 5.9 : Dip-coating (daldırma) cihazı.....	48
Şekil 5.10 : UHMWPE-HAp kompozitlerinin, TiO ₂ kaplı Ti6Al4V alaşımı levhanın yüzeyine kaplanmasını gösteren akım şeması.....	49
Şekil 5.11 : UHMWPE-HAp kompozitlerinin, TiO ₂ kaplı Ti6Al4V alaşımı levhanın yüzeyine kaplanması.....	49
Şekil 5.12 : Elde edilen polimer kompozit çözeltileri.....	50
Şekil 5.13 : SEM-EDS cihazı.....	52
Şekil 5.14 : XRD analiz cihazı.....	52
Şekil 5.15 : DSC analizi cihazı.....	53
Şekil 5.16 : FTIR spektroskopisi cihazı.....	54
Şekil 5.17 : Aşınma analizi cihazı.....	55
Şekil 5.18 : Yüzey profilometresi.....	56
Şekil 6.1 : Anodik oksidasyon işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşımının ısıl işlem öncesi ve sonrası yüzey SEM görüntüleri.....	58
Şekil 6.2 : Isıl işlem öncesi Ti6Al4V un SEM Görüntüsü ve EDS analizi.....	59
Şekil 6.3 : Ti6Al4V un ısıl işlem sonrası SEM Görüntüsü ve EDS analizi.....	60
Şekil 6.4 : Ti6Al4V numunesinin kesitinin ısıl işlem sonrası SEM Görüntüsü ve EDS analizi.....	60
Şekil 6.5 : Isıl işlem görmemiş Ti-6Al-4V ve ısıl işlem gören Ti-6Al-4V un XRD paternleri.....	61
Şekil 6.6 : a) saf UHMWPE, b) UHMWPE-ağ.%0.5HAp, c) UHMWPE-ağ.%1HAp, d) UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitleri ile kaplanan anodik oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının 500X büyütmedeki SEM görüntüleri.....	63
Şekil 6.7 : a) saf UHMWPE, b) UHMWPE-ağ.%0.5HAp, c) UHMWPE-ağ.%1HAp, d) UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitleri ile kaplanan anodik oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının 1000 X büyütmedeki SEM görüntüleri.....	64
Şekil 6.8 : a) saf UHMWPE, b) UHMWPE-ağ.%0.5HAp, c) UHMWPE-ağ.%1HAp, d) UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitleri ile kaplanan anodik oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının 2000 X büyütmedeki SEM görüntüleri.....	64
Şekil 6.9 : Saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1HAp ve UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitleri ile kaplanan anodik oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının 1000-5000 X büyütmedeki FESEM görüntüleri.....	66
Şekil 6.10 : Saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1HAp ve UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitleri ile kaplanan anodik oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının 10000-50000 X büyütmedeki FESEM görüntüleri.....	67
Şekil 6.11 : Saf UHMWPE nin EDS analizi.....	69
Şekil 6.12 : UHMWPE-ağ.%0,5 HAp kompozit kaplamanın EDS analizi.....	70
Şekil 6.13 : UHMWPE-ağ.%1 HAp kompozit kaplamanın EDS analizi.....	70
Şekil 6.14 : UHMWPE-ağ.%2 HAp kompozit kaplamanın EDS analizi.....	70
Şekil 6.15 : UHMWPE-ağ.%0.5Hap kompozit kaplamanın SEM-EDS Map analizi.....	71
Şekil 6.16 : UHMWPE-ağ.%1Hap kompozit kaplamanın SEM-EDS Map analizi.....	71
Şekil 6.17 : Saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1 HAp, UHMWPE-ağ.%2HAp kompozit kaplamalarının FTIR Analizi Grafiği.....	72
Şekil 6.18 : Saf UHMWPE ve UHMWPE'in ağırlıkça %0.5, 1 ve 2 HAp içeren kompozitlerinin DSC Eğrisi.....	73

Şekil 6.19 : a) saf UHMWPE, b) UHMWPE-ağ.%0.5HAp, c) UHMWPE-ağ.%1HAp, d) UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitlerinin aşındırılmış yüzeylerinin x100 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	75
Şekil 6.20 : a,b) saf UHMWPE, c,d) UHMWPE-ağ.%0.5Hap ve e) UHMWPE-ağ.%1Hap kompozit kaplamaların aşınma izlerinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	76
Şekil 6.21 : UHMWPE-ağ.%2Hap kompozit kaplamas aşınma izlerinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	77
Şekil 6.22 : TiO ₂ kaplı Ti6Al4V, saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1 HAp, UHMWPE-ağ.%2HAp kompozit kaplamalarının sürtünme katsayısı-mesafe grafiği.....	78
Şekil 6.23 : Oksitlenmiş Ti6Al4V un 2D profilometre grafiği.....	80
Şekil 6.24 : Saf UHMWPE kaplanan Ti6Al4V'un 2D profilometre grafiği.....	80
Şekil 6.25 : UHMWPE-ağ%0.5 HAp kaplanan Ti6Al4V'un 2D profilometre grafiği...	81
Şekil 6.26 : UHMWPE-ağ%1 HAp kaplanan Ti6Al4V'un 2D profilometre grafiği.....	81
Şekil 6.27 : UHMWPE-ağ%2 HAp kaplanan Ti6Al4V'un 2D profilometre grafiği.....	82
Şekil 6.28 : SBF çözeltisi içerisinde bekletilen a) saf UHMWPE, b) UHMWPE-ağ.%0.5HAp, c) UHMWPE-ağ.%1 HAp, d) UHMWPE-ağ.%2Hap kompozitleri ile kaplanmış numunelerin x100 büyütmedeki SEM görüntüleri.....	84
Şekil 6.29 : SBF çözeltisi içerisinde bekletilen UHMWPE-ağ.%0.5HAp kompoziti ile kaplanmış numunenin EDS analizi.....	85

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1 : Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi.....	9
Tablo 2.2 : α , $\alpha + \beta$, β – Titanyum alaşımlarının mekanik ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.....	10
Tablo 2.3 : Biyomedikal malzeme olarak kullanılan sentetik biyomalzemelerin kullanım alanları ve istenilen özellikler (Aydın İ, Pasinli İ, 2012, s:93) ..	19
Tablo 5.1 : SBF ve kan plazmasındaki iyon konsantrasyonları.....	56
Tablo 6.1 : Anodik oksidasyon işlemi görmüş Ti6Al4V un ısıl işlem öncesi ve sonrası ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.....	61
Tablo 6.2 : Saf UHMWPE ve ağırlıkça %0.5, 1 ve 2 HAp içeren UHMWPE – HAp kompozitlerinin ergime sıcaklığı, entalpileri ve krstalinite miktarları.....	74
Tablo 6.3 : Oksitli Ti6Al4V, saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1 HAp, UHMWPE-ağ.%2Hap kompozit kaplamalarının aşınma hacim değerleri.....	82
Tablo 6.4 : Oksitli Ti6Al4V, saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1 HAp, UHMWPE-ağ.%2Hap kompozit kraplamalarının kristalinite, sürtünme katsayısı ve aşınma hacmi değerleri.....	83
Tablo 6.5 : Saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1 HAp ve UHMWPE-ağ.%2Hap kompozitleri ile kaplanmış numunelerin SBF çözeltisinde bekletme öncesi ve sonrası temas açıları değerleri.....	85

SİMGELER LİSTESİ

Al	: Alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit (Alümina)
C ₁₀ H ₁₈	: Dekahidronaftalin (Dekalin)
Ca	: Kalsiyum
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	: Hidroksiapatit
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
H ₂ O	: Su
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
H ₃ PO ₄	: Fosforik Asit
Mo	: Molibden
O ₂	: Oksijen
P	: Fosfor
Ta	: Tantalyum
Ti	: Titanyum
Ti ₆ Al ₄ V	: Titanyum-6 Alüminyum- 4 Vanadyum
TiO ₂	: Titanyum dioksit
Zr	: Zirkonyum
ZrO ₂	: Zirkonyum oksit (Zirkonya)

KISALTMALAR LİSTESİ

Dekalin	: Dekahidronaftalin
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDS	: X-ışını spektroskopisi
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
HAp	: Hidroksiapatit
PE	: Polietilen
SBF	: Yapay Vücut Sıvısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UHMWPE	: Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen

Ti6Al4V ALAŞIMININ YÜZEYİNİN UHMWPE-HAP KOMPOZİTİ İLE KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Total Kalça Protezi implantları, kalça ekleminin fonksiyonunu yerine getiremediği durumlarda kullanılan biyouyumlu malzemelerden yapılmış implantlardır.. Kalça protezi dört temel bileşenden oluşmaktadır. Protezin yük taşıyan kısmı femoral sap, metal ve alaşımlarından; femur başı, metal veya seramikten; asetabuler yuva, metal, seramik veya polimerden ve asetabuler liner bileşeni de, polimerden yapılmaktadır. Kalça protezlerinde görülen en yaygın hasar, asetabular yuva ve liner parçalarında hareket sırasında zamanla meydana gelen aşınmadır. Aşınma ürünleri vücutta yabancı doku reaksiyonlarına sebep verirler. Bu durum, protezde gevşemeye, çıkık ve kemik kaybına neden olur. Mevcut tez çalışmasında, total kalça protezi implantlarının asetabular yuva ve asetabuler liner kısımlarının sürtünme ve aşınma dayanımlarının artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla Ti6Al4V alaşımı asetabular yuva ve liner malzemesinin (Ultra Yüksek Yoğunluklu Polietilen) UHMWPE- Hidroksiapatitin (HAp) kompozitleri ile kaplanmıştır. Deneysel çalışmalarda UHMWPE-HAp Kompozitinin altlık yüzeyine tutunmasını sağlamak amacıyla, Ti6Al4V alaşımı anodik oksidasyon yöntemi ile TiO₂ kaplanmıştır. UHMWPE' e aşınma dayanımını arttırmak amacıyla farklı ağırlık oranlarında HAp tozu ilave edilmiştir. Elde edilen polimer matriksli kompozit malzeme, daldırma kaplama yöntemiyle, oksitlenen Ti6Al4V yüzeyine kaplanmıştır. Kompozit kaplamalarının mikroyapı ve faz analizleri SEM, EDS ve FTIR ile, kristalinite ve mekanik özellikleri DSC ve lineer aşınma testi ile yapılmıştır. UHMWPE matrikse ilave edilen HAp miktarı arttıkça kompozitlerin kristalinite ve mekanik özellikleri artış göstermiş, titanyum alaşımının 0.4 olan sürtünme katsayısı değeri, UHMWPE-HAp kompozit kaplama ile 0.02 lere kadar düşürülmüştür. Günümüz literatüründe kalça protezi çalışmalarında Ti6Al4V asetabular yuva ve liner malzemesi üzerine UHMWPE-HAp kompozit film kaplama ile ilgili yapılmış bir çalışma mevcut değildir. Ancak uygulanan tez çalışması neticesinde bu tip protezlerin umut vaat edeceği öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: UHMWPE, HAp, Ti6Al4V, Kalça protezi, Anodik oksidasyon

COATING AND CHARACTERIZATION OF Ti6Al4V ALLOY SURFACE BY UHMWPE-HAp COMPOSITE

SUMMARY

Total hip-joints replacements are made of body-compatible materials that replace the hip-joint. The hip prosthesis consists of four components. The load-bearing part of the prosthesis being femoral shank, is made of mostly metal and its alloys; femoral head, metal or ceramic; the acetabular cup is made of metal, ceramic or polymer and the acetabular liner component is made of polymeric materials. The most common failure in hip prostheses is wear in the acetabular cup and liner parts. Wear products cause foreign tissue reactions in the body. This case causes loosening of prosthesis, out of joint and bone loss. In this thesis, it is aimed to increase the friction and wear resistance of both acetabular cup and liner of total hip prosthesis. For that purpose, Ti6Al4V alloy acetabular cup and liner material was coated by UHMWPE- HAp (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) composites. In experimental studies before composite coating. In the experimental studies, Ti6Al4V alloy was coated with TiO₂ by anodic oxidation method in order to ensure that the UHMWPE-HAp composite is attached to the surface of the substrate. In order to increase the wear resistance of UHMWPE, different weight percentages of Hydroxyapatite (HAp) powder which was produced by biomimetic method was added into the UHMWPE. Obtained polymer matrix composite material was coated on oxidized Ti6Al4V alloy surface by dip coating method. Microstructure and phase analysis of composite coatings were performed by SEM, EDS and FTIR and crystallinity and mechanical properties were analyzed by DSC and linear wear test. Crystallinity and mechanical properties of composites were increased with increasing HAp content added into the UHMWPE matrix, friction coefficient of titanium alloy which is 0.4 was decreased to the value of 0.02 by UHMWPE-HAp coating. In today's literature, there is no study about composite film coating of UHMWPE-HAp on Ti6Al4V acetabular cup and liner material in hip prosthesis studies. However, it is foreseen that this type of prosthesis will be promising as a result of the thesis study.

Keywords: UHMWPE, HAp, Ti6Al4V, Total hip-joints replacements, Anodic oxidation

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Biyomalzemeler işlevini yitirmiş canlı dokularının fonksiyonlarını yerine getirmek ya da destek olmak maksatıyla kullanılan yapay ya da doğal materyallerdir. (Moreno, 2013)(Gümüşderelioğlu, 2002). Multidisiplinler bir alan olan biyomalzemeler, modern çağda insan sağlığını ve yaşam kalitesini iyileştirmede vazgeçilmez bir unsur haline gelmiştir. Biyomalzemelerin uygulamaları, genler ve biyosensörlerden kan torbası ve cerrahi aletler gibi tıbbi malzemelere, tıbbi implantlar ve cihazlar gibi tedavi edici işlemlere, doku mühendisliği, cilt ve kırıkta gibi yeni rejeneratif ilaçlara ve daha pek çok alana uzanmaktadır. Biyomalzemeler, genel olarak metal, seramik ve polimer olarak üç kategoride sınıflandırılırlar. Metaller yüksek mukavemetli, aşınmaya dirençli ve tok yapıda malzemelerdir. Fakat metalik malzemelerin düşük biyouyumlulukları, korozyona uğramaları, dokulara kıyasla yüksek sertlikleri, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına sebebiyet verebilecek metal iyon geçişleri dezavantajları arasındadır. Seramikler, iyi biyouyumlulukları, korozyon dirençleri ve yüksek darbe dayanımları ile bilinseler de; gevreklikleri, düşük kırılma toklukları, üretimlerinin zor olması, mekanik olarak düşük dayanıklılıkları, şekil verilememe ve yüksek yoğunlukları kullanımlarını kısıtlar. Polimerler organik yapılu malzemeler olmalarından ötürü, metal ve seramiklere göre çok yönlülük sunarlar ve biyomalzeme olarak diğer malzemelerin yerini almaktadır. Polimerik biyomalzemeler, polimerlerin sağlayabileceği geniş fiziksel, mekanik ve kimyasal özellik performansları ile, araştırma, geliştirme ve uygulama çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar (W. He ve Benson, 2011)(Nair ve Laurencin, 2007)(Ramakrishna vd., 2001).

Bir implant malzeme insan vücuduna girdiği zaman, kullanıldığı bölgeye ve bölgenin hareketine bağlı olarak, vücut tarafından reddetme reaksiyonları oluşabilir ve mekanik veya biyolojik olarak bozunuma uğrayabilir. Bu bozunumun büyüklüğü tahriş veya iltihaptan ölüme kadar değişebilir. Dolayısıyla, bir implant malzemesi öncelikle biyouyumlu olmalı, yeterli dayanıklılığa sahip, korozyona dirençli olmalı, toksik, alerjik,

mutajenik ya da karsinojenik etkisi olmamalı ve kabul edilebilir fiyat/fayda oranına sahip olmalıdır (W. He ve Benson, 2011)(Dergisi vd., 2011)(Of ve Hip, 1976)(Ghosh ve Abanteriba, 2016).

İnsan kalça eklemi, hareket kabiliyet çeşitliliği ve aktiviteye göre değişen yüklemelerden dolayı en önemli eklem olarak nitelendirilir. Hızlı hareket koşulları altında, kalça protezi vücut ağırlığının üç ila beş katı üzerindeki yüklere maruz kalmaktadır ve bu gerilme değerlerini taşıması gerekmektedir (Moreno, 2013)(Haneef vd., 2013). Kalça protezlerinin ömürleri, uygun bir protez, doğru cerrahi yöntem ve başarılı bir operasyonla yaklaşık 15-20 yıldır. Dünyada artan yaşam ömrü, yaşlı nüfus popülasyonu (Ghosh ve Abanteriba, 2016) ile birlikte kalça protezi kullanımı ve ameliyatları da artış göstermektedir (Analysis vd., 2017). Bu nedenle, total (tam) kalça eklem protezi, ortopedi biliminin son on yıldaki en başarılı gelişmesi olarak görülmektedir (Salari vd., 2019). Bir total kalça eklem protezi, uyluk kemiğine sabitlenen sap (femural stem), femural sap ucuna takılan femur başı, femur başının içine girdiği asetabuler liner ve bu linere yataklık yapan kalça kemiğine sabitlenmiş asetabuler yuva (cup) kısmı olmak üzere toplam dört parçadan oluşmaktadır (Khanna vd., 2015)(Simona vd., 2013).

İnsan vücudunda en fazla yüke maruz kalan ve yükleme durumunda eklemler arasındaki temas yüzeylerinde oluşan sürtünmeden dolayı, kalça protezlerinin asetabular yuva ve liner kısımları aşınıp; ciddi yakınmalara neden olmaktadır. Aşınma kalıntıları sonradan kemik kaybı, eklem gevşemesi, çıkık, implant kırığı gibi rahatsızlıklara neden olur, osteoliz ve implantın aseptik gevşemesine yol açar ve sonuçta eklemlerin ömrünü sınırlayarak, insan vücut sisteminde olumsuz etkilere neden olur. Bu etkileri azaltacak, aşınmaya dayanıklı kalça protez implantları için protezin baş kısmının yuvada çok rahat hareket etmesi, yuva malzemesinin sürtünme, aşınma ve korozyona karşı yüksek dirence sahip olması istenir (Ghosh ve Abanteriba, 2016)(S M Kurtz ve Ph, y.y.). Bu nedenle, kalça protezlerinde özellikle asetabuler yuva tasarımı ve asetabuler yuva ve liner için uygun malzeme seçimi en önemli konudur.

Mevcut tez çalışmasında total kalça protez implantlarının asetabuler yuva ve liner parçalarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. UHMWPE asetabuler yuva parçalarında meydana gelen aseptik gevşeme ve dayanıksızlığı gidermek için Ti6Al4V alaşımı yuva malzemesi seçilip; aşınma dayanımını arttırmak için de Ti6Al4V altlığın UHMWPE

kompoziti ile kaplanması amaçlanmıştır. Ortopedik cerrahi operasyonlarda kullanılan total kalça protezi implant asetabuler liner bileşenleri katkısız UHMWPE malzemeden oluşmaktadır. Gerçekleştirilen tez çalışmamızda UHMWPE'e Hidroksiapatit (HAp) ilave edilerek; UHMWPE'in sertlik ve aşınma dayanımı artırılmıştır. Elde edilen UHMWPE-HAp kompozitleri hem Ti6Al4V asetabuler yuva malzemesine kaplanmış hem de asetabuler liner malzemesi olarak kullanılmıştır.

Ulusal ve uluslararası literatürde tez çalışmasında öngörülen yöntemle Ti6Al4V asetabuler yuva malzemesi üzerine UHMWPE-HAp kompozit film kaplama ile ilgili rapor edilmiş herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu kapsamda ülkemiz imkânları ile Ti6Al4V üzerine UHMWPE-HAp kompozit film kaplı asetabuler liner ve asetabuler yuva bileşenlerinden oluşan total kalça protezlerinin üretilmesi, zamanla meydana gelen implant hasarlarını geciktirerek; ülke ekonomisine katkı verecek ve ülkemizin sağlık alanında dışa bağımlılığını azaltacaktır.

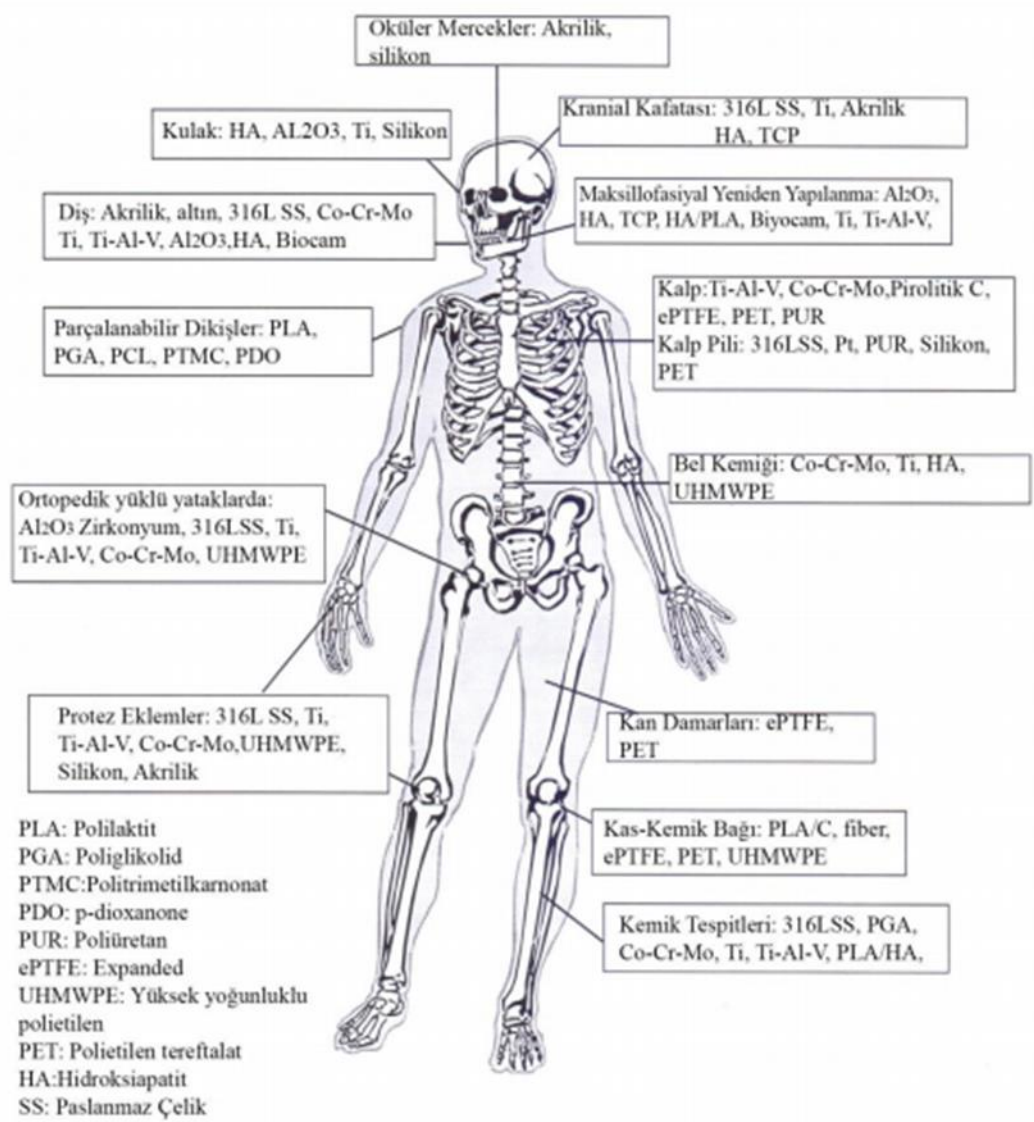
BÖLÜM 2. BİYOMALZEMELER

Biyomalzemeler, insan vücudundaki dokuların veya organların eksikliğinde görevlerini yerine getirmek ya da yetersiz olan dokunun veya organın performansını iyileştirmek amacıyla kullanılan malzemelerdir. Şekil1.1 de vücuttaki bazı organ ve dokuların yerine kullanılan biyomateryal implantlar gösterilmiştir.

Biyomalzemelerin, işlevlerini tam olarak yerine getirebilmeleri için bazı özelliklere sahip olmaları gerekmektedir. Bu özellikler;

- Kimyasal İnertlik ve Kararlı Yapı,
- Yeteri Miktarda Özgül Ağırlık ve Ağırlık
- Biyoyumluluk
- Yüksek Yorulma Ömrü,
- Yüksek Mukavemet Özelliği,
- Korozyon Direnci,
- Aşınma Dayanımı
- Kolay İmal Edilebilirliktir.

Biyoyumluluk, biyomalzeme seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan biridir. Biyoyumluluk, bir biyomalzemenin vücut ile kimyasal, fiziksel, biyolojik uyumu ve vücudun mekanik davranışlarına sağladığı optimum uyumdur. Biyoyumluluğa sahip bir malzeme, etkileşimde olduğu dokularda pıhtı oluşumu ya da iltihaplaşma gibi olumsuz etki yaratmamalıdır (Güven ve Delikanlı, 2006).



Şekil 2.1 : Vücutta kullanılan biyomalzemeler (Güven ve Delikanlı, 2006).

Biyomalzemeler sentetik ve doğal biyomalzemeler olmak üzere ikiye ayrılır. Kolajen, elastin, kitin, polisakkaritler, polipeptidler (proteinler), nükleik asitler gibi malzemeler doğal biyomalzemeler olarak adlandırılırken; metaller, seramikler, polimerler ve kompozit malzemeler ise sentetik biyomalzemeler sınıfında yer almaktadır.

2.1. Metalik Biyomalzemeler

Metaller ve metal alaşımları yüksek mukavemetleri, kırılma toklukları ve yorulma dirençlerinden ötürü implant olarak tercih edilmektedir (Hasırcı ve Hasırcı, 2018: s.39).

Periyodik tablonun neredeyse %80 inin metal olmasına karşılık metallerin korozif özelliklerinden ötürü, biyomedikal uygulamalarda az bir kısmı kullanılmaktadır. Metalik implantların ilk modern uygulamaları, 19. Yüzyılda, kemiklerin birbirine bağlanması amacıyla başlamış ancak tıbbi uygulamadan önce gerçekleştirilen sterilizasyon işlemi doğru olarak gerçekleştirilemediğinden başarısızlıkla sonuçlanmıştır. 1860 lı yıllarda Lister'in antiseptik tekniğinin kullanılmasına başlanmasından sonra ise metalik medikal uygulamaları başarı göstermeye başlamıştır (Özcan, 2009).

Metalik malzemeler yapay eklemler, diş implantları, yapay kalpler, kemik plakaları, zımbalar, teller ve stentler olmak üzere birçok medikal uygulamada yer almaktadır. Aynı zamanda elektriksel iletkenlik özelliklerinin de iyi olmalarından ötürü kalp pili elektrodu, iç kulak teçhizatları gibi cihazlarda da tercih sebebidirler. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan metalik malzemeler; paslanmaz çelikler, kobalt-krom-molibden alaşımları, titanyum ve titanyum alaşımlarıdır. (Teoh, 2004: s.122)

2.1.1. Paslanmaz çelikler

Çeşitli çelik türlerinin korozyon direnci içerisindeki krom miktarının artışına göre artar. Korozyona dayanıklı çelikler %12 den daha fazla krom ilavesi ile elde edilir. Bu çeliklere paslanmaz çelik adı verilir (Teoh, 2004: s.127)

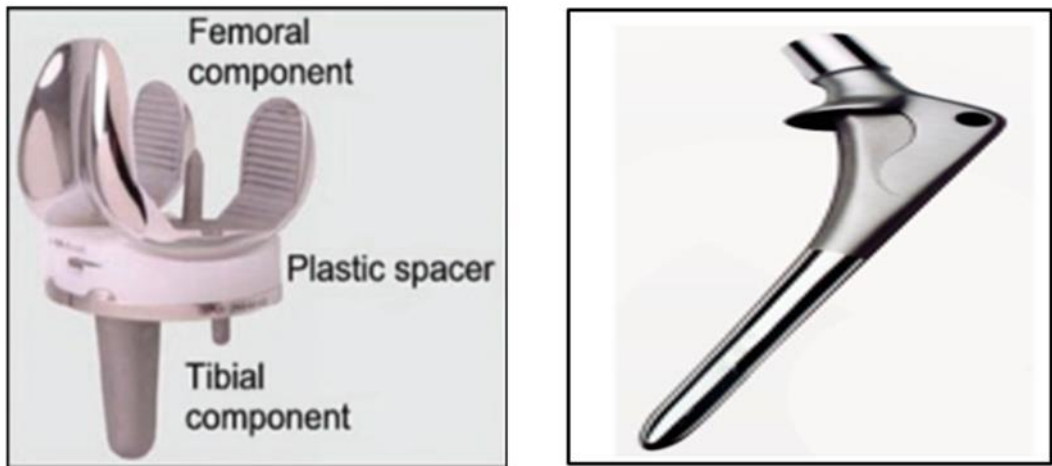
Yüzeylerinde, oksijen varlığında meydana gelen, ince, kimyasal olarak kararlı oksit bir film meydana gelir. İmplant malzemelerde kullanılan ilk paslanmaz çelik tipi 302 olmuştur. Daha sonra korozyon direncini artırmak amacıyla 316 tip paslanmaz çelik tercih edilmeye başlandı. Karbon oranının azalmasının korozyona karşı direnci arttıran bir faktör olduğu tespit edilmiş oldu. Günümüzde hâlâ bazı implant malzemedede 316 ve 316L tipinde paslanmaz çelik kullanılmaya devam etmektedir (Özcan, 2009). Şekil 2.1. de bazı paslanmaz çelik biyomalzeme örnekleri verilmiştir.



Şekil 2.2 : Bazı paslanmaz çelik biyomalzeme örnekleri (Google/ 2 Mayıs 2019).

2.1.2. Kobalt-Krom (Co-Cr) ve kobalt-krom-molibden (Co-Cr-Mo) alaşımları

Kobalt-krom (Co-Cr) alaşımları, ağırlıkça% 65 Co ve ağırlıkça% 35 Cr elementlerinden meydana gelmektedir. Döküm veya dövme işleminden sonra daha yüksek mukavemet ve daha ince tane büyüklüğü elde etmek adına bu alaşıma molibden (Mo) ilavesi yapılarak Co-Cr-Mo alaşımı da elde edilebilir. Korozyona direncinin olması ve yüksek sertlik ihtiva etmesi sebebiyle bu alaşımlar dişilikte ve bazı yapay eklemlerde kullanılır (Hasırcı, 2018: s.40).



Şekil 2.3 : a) Cr-Co alaşımı diz implantı, b) Co-Cr-Mo alaşımı bir femoral protez sapı (Google/ 2 Mayıs 2019).

2.1.3. Tantalum

Tantalum, düşük sıcaklıklarda kararlı yapıya sahip, yüksek sertlik ve işlenebilirlik özelliklerine sahip bir metalik biyomalzemedir. 150 °C ye kadar korozyon direncini ve biyouyumluluğunu koruyabilir. Korozyona karşı yüzeyinde oksit yapılı bir film oluşturur. Tantalumun mekanik özellikleri diğer metalik biyomalzemelerden daha yetersiz olmasına rağmen, başta yoğunluğunun yüksek olmasından ötürü radyografide tanınabilir amaçlı işaretleme birimi olmak üzere kemikleri bir arada tutmak için kullanılan vidalar, pimlerde, kan damarı stentlerinde ve daha birçok implant üründe kullanılır (Hasırcı, 2018, s.43). Dental uygulamalarda kullanılan tantalum bir implant örneği Şekil 2.3. te gösterilmiştir.



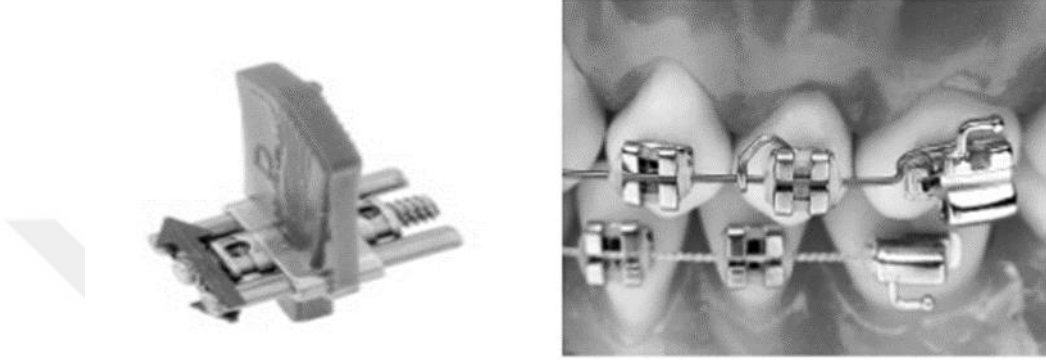
Şekil 2.4 : Dental uygulamalarda kullanılan gözenekli yapıdaki tantalum implant (Google/ 2 Mayıs 2019).

2.1.4. Titanyum ve alaşımları

Titanyum ve titanyum alaşımlarından oluşan biyomalzemeler, özellikle protez kullanım alanında, yüksek korozyon ve yorulma direnci, düşük elastik modülü, yüksek mukavemet ve düşük özgül ağırlık gibi özelliklere sahip olmasından ötürü cazip bir biyomalzeme konumuna gelmiştir. Titanyumun yüksek korozyon direnci, onu inert bir biyomalzeme yapar ve bu da vücut içerisinde yapısının bozulmayacağı ve vücut yapısını da bozulmayacağı anlamına gelmektedir (Hasırcı, 2018: s.41). Titanyum ve titanyum alaşımlarının kullanılmasındaki diğer bir faktör de; yüzeylerinde kendiliğinden oluşan ve vücut içerisindeki ortamda mükemmel korozyon direnci gösteren kararlı, pasif oksit tabakaları ve kemik ile implant bağlantısını geliştirerek hızlı bağlanmayı sağlayan

osseointegrasyon özelliğidir. Şekil 2.4’de titanyumdan yapılan biyomedikal malzeme örnekleri verilmiştir.

Saf titanyum birçok implant yapımında kullanılmakta ancak yetersiz aşınma direnci sebebiyle protez kısımların bağlantı noktası gibi bölgelerde yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle diz ve kalça implantlarında Ti-6Al-4V daha cazip bir konumdur.



Şekil 2.5 : Tip 1 titanyumdan yapılan a) titanyum genişleme vidası b) ortodontik diş teli (Leyens ve Peters, 1991).

2.1.4.1. Ti6Al4V alaşımı

Modern protez ve implant uygulamalarında en son tercih edilen ürünler arasında ilk sırada yer alan biyomalzeme, Ti-6Al-4V alaşımıdır. Ti6Al4V, bir $\alpha + \beta$ fazı içeren titanyum alaşımıdır. Titanyum alaşımının kimyasal bileşenleri ile oranları Tablo 2.1’de, faz yapısı Şekil 2.5’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 : Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi.

Bileşen	Ağ.%
Al	6
Fe	Maks. 0,25
O	Maks. 0,2
Ti	90
V	4



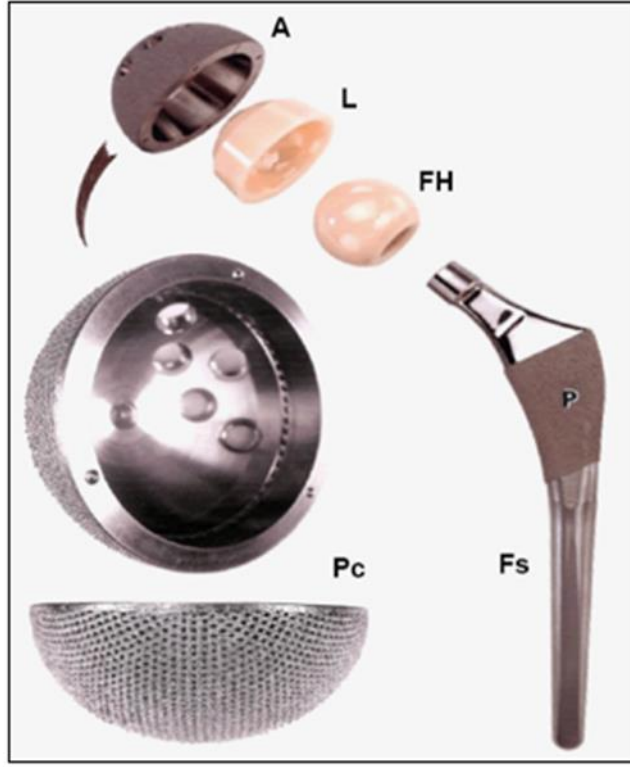
Şekil 2.6 : Ti6Al4V alaşımının faz yapısı.

Ti6Al4V un genel olarak iki önemli özelliği vardır. İlki, sahip olduğu özelliklerin dengeleyici olması, ikincisi ise üzerinde çok fazla testlerin gerçekleştirildiği bir alaşım olmasıdır (Leyens ve Peters, 1991: s.22). Alaşımın mekanik özellikleri, diğer biyomalzemeler arasından tercih edilebilecek derecede iyidir. Özellikle yorulma dayanımının yüksek olması ve elastik modül değeri bunlardan bazılarıdır. Ti6Al4V un elastik modül değeri 100-120 GPa arasında yer almaktadır. Bu da diğer biyomalzemeler arasında doğal kemiğin elastik modülüne en yakın olan değerdir.

Protez ameliyatlarında, normal koşullarda %0.9 oranında NaCl içeren, yaklaşık 7.4 pH oranına sahip olan vücut sıvısı, ani pH değişimleri yaşayarak 5.5 değerlerine kadar düşüp sonrasında da tekrar artış gösterebilir. Ti6Al4V, bu pH değişimleri yaşayan ortamlarda yeterli korozyon direncini göstererek inert kalabilme özelliğine sahiptir. Ti6Al4V, vücut ve kemik dokusu ile iyi yapışabilme özelliğine sahip olması açısından da protez ve implant kullanımında artı bir özellik gösterir. Yapılan araştırmalarda Ti6Al4V alaşımının kemik benzeri dokularla yapışarak uyumlu hareket edebilmesinin diğer biyomalzemelerden daha güçlü olduğu tespit edilmiştir (Leyens ve Peters, 1991: s.424-430). Titanyumun $\alpha + \beta$ fazı alaşımlarının α ve β alaşımlarına göre değişen özellikleri Tablo 2.2’de, Ti6Al4V kullanılan kalça protezi örneği Şekil 2.6’da gösterilmiştir.

Tablo 2.2 : α , $\alpha + \beta$, β – Titanyum alaşımlarının mekanik ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.

Özellik	α	$\alpha + \beta$	β
Yoğunluk	+	+	-
Mukavemet	-	+	++
Süneklik	- / +	+	+ / -
Kırılma Dayanımı	+	- / +	+ / -
Sürünme Dayanımı	+	+ / -	-
Korozyon Direnci	++	+	+ / -
Oksidasyon Dayanımı	++	+ / -	-
Kaynaklanabilirlik	+	+ / -	-
Soğuk Şekillendirilebilme	--	-	- / +



Şekil 2.7 : Ti6Al4V alaşımı kullanılan kalça protezi örneği.

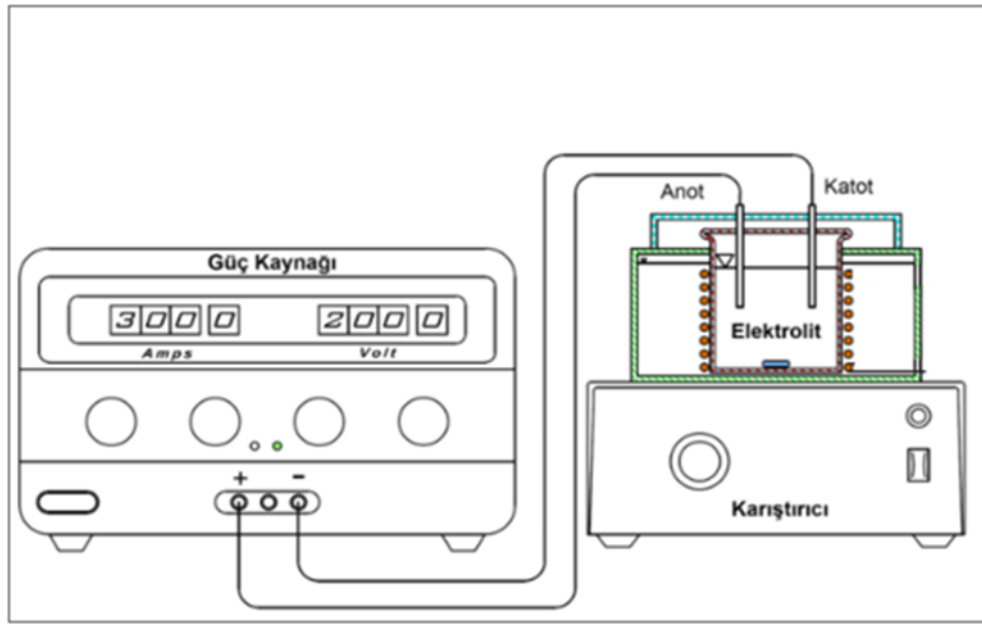
2.1.4.1.1. Ti6Al4V alaşımının anodik oksidasyonu

Protezlerde kullanılan titanyumun osseointegrasyon özelliğini oluşturan vücut ile uyumlu oluşturduğu pasif oksit tabakaları, saf titanyum alaşımı olarak kullanıldığında yeterli derecede biyoaktifliği sağlayamayabilir. Bu pasif oksit tabakalarının artması ve yüzeydeki aşınma direncinin artırılması amaçlı, Ti6Al4V alaşımı anodik oksidasyon işlemine maruz bırakılabilir. Anodik oksidasyonun bir diğer avantajı ise; eğer kullanılacak titanyum alaşımı polimer, seramik ya da kompozit bir malzeme ile kaplanacaksa, kaplama malzemesinin alaşımın yüzeyine yapışmasını kolaylaştırır.

Anodik oksidasyon işlemi, oksitlenmesi istenen yüzeyin anot olarak belirlendiği anot, katot, elektrolit ve güç kaynağından oluşan bir sistem içerisinde, sisteme verilen elektrik akımıyla beraber metal ve oksijen iyonlarının difüzyonunun gerçekleşmesi ve bu difüzyon sayesinde anot yüzeyinde ince bir oksit filmin meydana gelmesidir. Anodik oksidasyon düzeneği örnek şeması Şekil 2.7’de verilmiştir.

Anodik oksidasyon işlemlerinde anottaki temel oksitlenme reaksiyonları aşağıdaki denklemlerdeki gibidir.

- Ti/TiO₂ ara yüzeyinde;
 $Ti \rightarrow Ti^{2+} + 2e^-$
- TiO₂/elektrolit ara yüzeyinde;
 $2H_2O \rightarrow 2O^{2-} + 4H^+$
 $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$
- Tüm ara yüzeylerde;
 $Ti^{2+} + 2O^{2-} \rightarrow TiO_2 + 2e^-$



Şekil 2.8 : Anodik oksidasyon düzeneği.

2.2. Seramik Biyomalzemeler (Biyoseramikler)

Seramikler, ısıya ve korozyona karşı dirençleri, kimyasal inertlikleri, düşük yoğunluğa ve yeterli sertliğe sahip olmaları nedeniyle biyomedikal uygulamalarda tercih edilmektedir. Biyoseramikler kas ve iskelet sistemindeki hastalıklı, hasar görmüş ya da eksilmiş bölgeleri desteklemek, değiştirmek ya da onarmak görevini üstlenebilirler. Bunlar ortopedik implantlar, diş implantları veya protezlerin üzerine özelliklerini geliştirme amaçlı yapılan ince filmler olabilir (Hasırcı V ve Hasırcı N, 2018: s.55].

1970 lerin başına kadar kemik onarımında, protez malzemelerde ve dental uygulamalarda biyoseramiklerin fazlasıyla fayda vereceği belirlenemedi. Bu tarihten itibaren başlatılan

çalışmalar; özellikle milenyum sonrasında, kemik yerine geçen implantlar, kemik büyümesine ve onarımına yardımcı olan implantlar olmak üzere çok geniş ölçüde kullanım alanı yarattı (Antoniac, 2016: s.4). Biyoseramikler; biyoaktif, biyoinert ve biyobozunur olmak üzere 3 kola ayrılır:

2.2.1. Biyoinert seramikler

Biyoinert seramikler, doku ile sadece mekanik bir bağlanma gerçekleştirir. Dokuya zarar vermeden ve kendi yapısında da kimyasal bütünlüğünü koruyarak vücut içerisinde çok az ya da hiç kimyasal değişme yaşamadan görevlerini yerine getirirler. Yüksek biyouyumlulukları, korozyona karşı dirençleri, düşük sürtünme katsayıları ve sağlıklarından ötürü özellikle yapay eklemlerde tercih edilirler. (Örn: Al_2O_3 ve ZrO_2) Bioinert seramiklerin başlıca kullanım alanları; kalça eklemleri diz eklemleri, eklem vidaları, çene kemiği, orta kulak kemik ikameleri, segmental kemik replasmanları ve dental implantlardır.

2.2.2. Biyoaktif seramikler

Yüksek dayanıma sahip cam seramikler (SiO_2 - Na_2O - CaO) ve kemik yapımını destekleyen hidroksiapatit (HAp) in aynı grupta yer aldığı, vücut ile implant malzemesinin kimyasal bağ kurduğu, yüksek biyouyumluluk gösteren malzeme grubunu biyoaktif seramikler oluşturur. İmplant malzemenin kemiğe bağlanma kabiliyeti, biyoseramiğin biyoaktifliği ile doğru orantılı bir husustur.

2.2.3. Biyobozunur seramikler

Vücut içerisinde biyolojik olarak parçalanıp giderek emilen ve genellikle kalsiyum fosfat grubunu içeren seramik grubuna biyobozunur seramikler adı verilir. Emilebilir olan bu gruptaki seramikler; su ve mevcut iyonların etkisinde hidrolitik olarak bozulmaya uğrarlar. Belli bir süreden sonra da, bulunduğu bölgeden ve vücuttan tamamen çıkarlar (Evcin, 2016).

Bir seramik malzemenin implant malzemesi olarak kullanıldığı durumlarda, implantın dokuya sabitlenmesi, eklenmesi farklı şekillerde gerçekleşebilir. Biyoseramiklerin fiksasyon sınıfları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Morfolojik fiksasyon: İmplantın dokuya eklenmesi, cihazın dokuda depolanması veya kusurun içine bastırarak preslenmesidir. Tek kristal veya çok kristalli Al₂O₃ bu şekilde sabitlenmiş implant örnek olarak verilebilir.
- Biyolojik fiksasyon: Bu yaklaşımda, gözenekli ve atıl seramikler, kemik büyümesi ile gözeneklere sabitlenir ve kemik ile materyali mekanik olarak birleştirir. Örnek olarak, gözenekli bir metal üzerinde polikristal Al₂O₃ ve hidroksiapatit kaplama verilebilir.
- Biyoaktif fiksasyon: Yüzey reaktif seramikler kimyasal olarak kemiğe doğrudan yapışır. Bu gruba örnek olarak biyolojik camlar, cam seramikler, fonksiyonel seramikler, biyoaktif cam seramikler ve hidroksiapatitler verilebilir.
- Rezorbe edilebilen (emilebilen, bozunan) implantların fiksasyonu: Bu yöntemle sabitlenen seramikler, vücutta yavaş yavaş bozunacak ve vücut içerisinden atılacak şekilde tasarlanır, bu sayede yeni oluşan kemik seramiğin yerine geçer. Kalsiyum sülfat ve trikalsiyum fosfat içeren çeşitli kalsiyum fosfat grupları bu kategorinin bazı örnekleri olarak gösterilebilir (Teoh, 2004: s.176)

2.2.4. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyoseramik örnekleri

2.2.4.1. Alümina (Al₂O₃)

Alümina, en yaygın kullanıma sahip biyoinert, biyouyumlu bir biyoseramiktir. Düşük kırılma tokluğu, yüksek basma mukavemeti, yüksek sertlik ve yüksek aşınma direncine sahiptir. Yalnız alümina uygulamalarında doku ara yüzeyine yapışmakta bir sorun yaşanabilir ve bu nedenle ara yüzey gevşemeleri görülebilir. Al₂O₃'ün stabil kristal yapısı, alüminyum iyonlarının oktahedral interstisyel bölgeleri işgal ettiği altıgendir. Alüminanın uygulama alanları arasında femur başı, eklem, diz protezi, kemik vidaları, plakaları ve femur sapları için gözenekli kaplamalar, diş kronları, köprüler ve diş implantları gibi birçok biyomedikal uygulama bulunmaktadır. Bazı alümina bazlı biyoseramikler Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.9 : Alümina kullanılan a) diz eklemi protezi, b) dental uygulamalarda kullanılan vidalar (Google/ 2 Mayıs 2019).

2.2.4.2. Zirkonya (ZrO₂)

Zirkonya, alümina gibi yüksek mekanik dayanıma, aşınma direncine ve kırılma tokluğuna sahip olan inert biyoseramik malzemedir. Birçok renklerde bulunabilen değerli bir taş çeşidi olan mineral zirkondan elde edilir. Genellikle sıcak pres veya sıcak izostatik pres işlemleriyle üretilir. Zirkonya genel olarak femur başı, eklem replasmanı, yapay diz, vida ve plakaların yanı sıra dental kuronlar ve köprüler gibi ortopedik uygulamalarda da tercih edilen bir biyoseramik malzemedir. Zirkonya kullanılan bazı biyomedikal malzeme örnekleri Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10 : Zirkonya kullanılan a) kalça protezi (Russell ve Lee, 2005), b) Dental vidalar (Murr, Gaytan, Martinez, Medina, Wicker, 2012).

2.2.4.3. Biyoaktif cam seramikler

Cam seramikler, çeşitli bileşenler ve farklı özelliklere sahip kristal malzemelerdir. Spesifik bir cam seramik bileşimin üretiminde, kontrollü bir çekirdeklenme mekanizması gerçekleşmesi için genellikle iki aşamalı ısı işlem uygulanır. Bu sayede de küçük ve düzgün yapıya sahip kristaller meydana gelir. Biyoaktif cam seramikler genellikle $(\text{SiO}_4)^{4-}$ gruplarına sahip silika bazlı yapıda bulunur ve uygulandığı doku ile güçlü kimyasal bağlar oluştururlar. Bu da ortopedik ve diş protezi uygulamalarında tercih edilmelerini sağlar. Şekil 2.10'da biyoaktif cam seramik örnekleri verilmiştir.



Şekil 2.11 : Biyoaktif cam seramik örnekleri (Google/2 Mayıs 2019).

2.2.4.4. Kalsiyum fosfat seramikleri

Kalsiyum fosfat doğal kemiğin yapısında bulunur. Bu nedenle kalsiyum fosfat tuzları yıllardır ortopedik uygulamalarda kemiğin onarılması ve gelişmesi amaçlı kullanıldı. Kalsiyum fosfat biyoseramiklerinin biyolojik olarak emilebilme ve biyoaktiflik gibi özellikleri bulunmaktadır. Kalsiyum fosfat birçok farklı formlarda bulunabilir. Tıbbi uygulamalarda en yaygın kullanılan kalsiyum fosfat bazlı Biyoseramikler ise hidroksiapatit (HAp) ve β -trikalsiyum fosfattır (β -TCP). Kalsiyum fosfat seramikleri toz halinde vücut içerisinde kullanılan implantların kaplamalarında, tümörler ve fitiklaşmış disklerin verdiği zararları önleme amaçlı dolgu malzemesi olarak birçok biyomedikal uygulamada kullanılmaktadır (Hasırcı V ve Hasırcı N, 2018: s.57).

2.2.4.4.1. Hidroksiapatit (HAp)

Hidroksiapatit (HAp), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ moleküler gösterimine sahip, doğal kemik ve dişin yapısında bulunan, kalsiyum fosfat biyoseramikler sınıfında yer alan biyomalzemedir. Hidroksiapatit kimyasal çöktürme, asit-baz titrasyonu gibi yöntemlerle üretilir. Bu nedenle vücut ile yüksek biyouyumluluk gösterir (Çetinkaya, 2016: s.15). Ancak zayıf mekanik özellikleri ve yük taşıyamamasından ötürü ortopedik uygulamalarda yeterli olamamaktadır. Bu sebepten ötürü metalik biyomalzemelerin kaplanması şeklinde kullanım için tercih edilir. Böylelikle metal implantların da vücut dokusuna karşı biyouyumluluğu artırılmış olunur (Wang, Jie ve Ling, 2008). Uygulamalarda HAp sert dokularla direkt olarak bir kimyasal bağ kurar. Partikülleri ya da gözenekli biçimdeki blokları kemik içerisine yerleştirilirse yeni oluşacak doku 4-8 hafta arasında şekillenir. Yeni oluşan dokular, hidroksiapatitin gözeneklerinin arasına doğru büyürler ve bu sayede dokular implanta nüfuz etmeye başlar. Ayrıca hidroksiapatitin yapısındaki gözenekler de implant içerisinde bir kanal görevi görerek kemik içerisine kanın ve diğer vücut sıvılarının ulaşmasına olanak sağlar. Hidroksiapatitin vücut içerisinde emilimi bir yılda %10-15 arasındadır. Yapılan araştırmalar, hidroksiapatit implantların önce fibrovasküler dokuyla kaplandığını daha sonra dokudaki lamellerin zaman içerisinde kemiğe dönüştüğünü göstermiştir. (Aydın ve Pasinli, 2013) Şekil 2.11’de HAp kaplama yapılan bazı biyomalzeme örnekleri verilmiştir.



Şekil 2.12 : HAp kaplanmış protez malzemeleri (Google/ 2 Mayıs 2019).

2.3. Polimerik Biyomalzemeler

Birçok monomerin kimyasal bağlarla bağlanarak oluşturduğu yüksek molekül ağırlığına sahip uzun zincir yapılar polimerik yapılardır. Tek bir polimer molekülü zincirinde milyonlarca monomer bulunabilir (Evcin, 2016). Son 80 yıldır, implantlarda polimerik malzemeler tercih edilmektedir. Bu konudaki ilk çalışmalar, 1930 lu yıllarda, sağlamlığı, biyoumluluğu ve iyi optik özellikleri sebebiyle polimetilmetakrilat (PMMA) ile başlatılmıştır (Pruitt ve Chakravartula 2012: s.92). Polimerler genel olarak doğal polimerler ve sentetik polimerler olmak üzere ikiye ayrılır.

2.3.1. Doğal polimerik biyomalzemeler

Doğada veya canlı vücudunda bulunan polimerik malzemeler, doğal polimerik biyomalzemeler sınıfına girer. Doğal kauçuk, Deoksiribo Nükleik Asit (DNA), Ribo Nükleik Asit (RNA), kollajen, jelatin, selüloz ve nişasta bu sınıfın en önemli temsilcilerindendir. Bazı doğal polimerler Şekil 2.12. de gösterilmiştir.



Şekil 2.13 : Doğal polimerik malzeme örnekleri; a) DNA b) Selüloz, c)Nişasta (Google/ 2 Mayıs 2019).

2.3.2. Sentetik polimerik biyomalzemeler

Biyomedikal malzeme olarak kullanılan sentetik biyomalzemeler Tablo 2.3'de gösterilmiştir.

Tablo 2.3 : Biyomedikal malzeme olarak kullanılan sentetik biyomalzemelerin kullanım alanları ve istenilen özellikler (Aydın İ, Pasinli İ, 2012, s:93).

Uygulama Alanları	Cihazlar	Polimer Türü	Performans Gereklilikleri
Kardiyovasküler Uygulamalar	– Balon – Katater – Doku	– Naylon/ Polyester – Polyester/ – LDPE LLDPE/HDPE – e-PTFE	– Yırtılma direnci, esneklik, – Sürtünme uyum – Doku entegrasyonu
Yumuşak Dokular	– Dikiş Malzemeleri – Dikişler – Göğüs İmplantları	PLDLA/PLA PLLA/PEEK Polyester/PLLA/PGA Silikon	– Esneklik, güç, uygunluk – Gerilme direnci – Patlama direnci
Dental Uygulamalar	– Kaplama/Doldurma Malzemeleri – Dolgular	Akrilik Reçineler PMMA	– Aşınma direnci, yorulma dayanımı, kırılma direnci – Yapışma gücü, arayüz dayanıklılığı
Ortopedik Uygulamalar	– Yapay Eklem-Protezleri – Spinal İmplantlar – Tendon Bağları – Kemik Dolguları	– UHMWPE – Poliüretan – HDPE, e-PTFE – PMMA/PS PEEK	– Kırılma, aşınma direnci, ve yorulma dayanımı – Kırılma, aşınma direnci, ve yorulma direnci – Çekme dayanımı, sürtünme dayanımı – Ara yüz kırılma tokluğu – Kırılma ve aşınma direnci, yorulma dayanımı

2.3.2.1. Polimetilmetakrilat (PMMA)

Hidrofobik (su sevmeyen), sert, ışık geçirgenliğine sahip ve doğrusal yapıda bir zincir polimerinden oluşur. Vücutla yüksek biyouyumluluk gösterir. Oda sıcaklığında camsı formda bulunur (Pruitt ve Chakravartula 2012, s:8). (C₅H₈O₂)_n biçiminde kimyasal formülle ifade edilir. Günümüzde PMMA, ortopedik ve dental uygulamalar için kemik doku malzemesi gibi uygulamalarda, optik özelliklerinden ötürü de göz içi ve kontakt lenslerde yaygın şekilde kullanılmaktadır (Pruitt ve Chakravartula 2012: s.92, Gümüşderelioğlu, 2002, s.8).

2.3.2.2. Politetrafloroetilen (PTFE)

Ticari ismiyle teflon olarak bilinir ve kimyasal formülü (C₂F₄)_n dir. Polietilene benzer bir yapıda olup, polietilendeki hidrojen atomlarının flor atomlarıyla yer değişmesi

sonucunda meydana gelmiştir. Kimyasal ve ısısal yönden çok kararlıdır fakat işlenebilmesi kolay olmayan bir polimerdir. Bunların yanında iyi kayganlık ve hidrofobiklik gibi özellikler de taşır. PTFE nin Gore-Tex olarak bilinen hidrofobik bir formu da damar protezlerinde tercih edilir (Pruitt ve Chakravartula 2012: s.92, Gümüşderehoğlu, 2002, s.9).

2.3.2.3. Polivinilklorür (PVC)

PVC genellikle tıbbi uygulamalarda kullanılan tüp şeklinde kullanılır. Kimyasal gösterimi (C₂H₃Cl)_n şeklindedir. Uygulamalar genelde diyaliz, kan nakli ve beslenme amaçlı yapılan uygulamalardır. Polivinilklorür kırılğan ve sert bir madde olmasına rağmen plastikleştirici takviyesiyle daha elastik bir duruma getirilebilir. Fakat uzun zamanlı uygulamalarda bu plastikleştiricilerin yapıdan sızması çeşitli sorunlara neden olur. Bu maddeler çok zehirli olmasa da yapının esnekliğini kaybetmesine yol açabilir.

2.3.2.4. Polidimetilsiloksan (PDMS)

Kimyasal formülü (C₂H₆OSi)_n olan ve yaygın olarak tercih edilen bir diğer polimer çeşidi de polidimetilsilokсандır. Bu polimer çeşidinde karbon ana zincirinin yerini silisyum-oksijen ana zinciri almıştır. Diğer kauçuklara göre daha az sıcaklığa bağlı bir malzemedir. Yüksek oksijen geçirgenliğine sahip olmasından ötürü solunum cihazlarında, iyi esneklik ve kimyasal kararlılığından ötürü de parmak eklemleri, kalp kapakçıkları; kan damarları, burun, çene ve dış kulak implantı gibi daha birçok implantta kullanılır.

2.3.2.5. Naylon ve poliüretan

Poliamid ailesine Du Pont tarafından naylon adı verilmiştir. Dibazik asitlerin diaminlerle kimyasal tepkimeye girmesi sonucunda poliamidler yani naylon grubu oluşur ya da laktomlarda halka açılması şeklinde polimerizasyon meydana geldiğinde oluşurlar. Naylonlar biyomalzeme olarak genelde ameliyat ipliği malzemesi şeklinde kullanılırlar.

Poliüretanlar ise sert ve yumuşak segmentlerden meydana gelen kopolimerlerdir. Kanla biyoumluluklarının iyi olmasından ötürü kalp-damar cerrahisi uygulamalarında kullanılırlar.

2.3.2.6. Hidrojeller

Hidrojeller, çapraz bağlara sahip, suda şişebilen polimer yapılarıdır. Bir veya birden çok monomerin polimerizasyonu ile meydana gelirler. Hidrojen ve van der Waals bağları ile bağlıdırlar. Bu sebepten dolayı da çözünmezler. Son 30 yıldır birçok tıbbi uygulamada tercih sebebi olmuşlardır. En fazla kullanılan çeşidi PHEMA dir. PHEMA su içeriğine sahip olmasından kaynaklı doğal dokularla benzerlik gösterir. Ve biyolojik reaksiyonlarda kararlı kalarak İnertlik özelliği sergiler. Bozunmaya karşı direnç gösterirler, ısıyla sterilize hale getirilebilirler, emilmezler ve farklı şekillerde hazırlanabilirler. Hidrojellerin biyomalzeme alanında kullanılan diğer çeşidi ise poliakrilamiddir. HEMA ve akrilamid monomerlerinin yanında, N-vinil-2-pirolidon (NVP), metil metakrilat (MMA), metakrilik asit (MAA), ve maleik anhidrit (MAH) hidrojel uygulamalarında sıklıkla yer almaktadır. Örneğin; hidrojel uygulamalarında yer alan PNVP, kontakt lens biyomalzemesinde kullanılır. Hidrojeller; yapay tendon, yapay deri ve suni böbrek zarı gibi uygulamalar dışında ileri teknoloji uygulamalar sınıfında yer alan yapay kas geliştirilmesinde de uygulanır.

2.3.2.7. Polietilen (PE)

Kimyasal formülü $(C_2H_4)_n$ şeklinde ifade edilen polietilen, yüksek sertlikte, yağlara karşı dirençli yapısıyla bilinen ucuz bir polimer malzemedir. Ticari olarak 5 çeşit polietilen mevcuttur. Bunlar;

- Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)
- Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)
- Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)
- Çok Düşük Yoğunluklu Polietilen (VLDPE)
- Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE) dir.

Tıbbi uygulamalarda sterilizasyon uygulaması nedeniyle düşük yoğunluklu polietilen çok tercih edilmez. Yüksek yoğunluklu polietilen ise (HDPE) genellikle tendon rekonstrüksiyonunda ve katater tüplerinde kullanılır (Pruitt, 2012, s.94, Gümüşderelioğlu, 2002, s.9). Polietilen türlerinin içerisinde en çok tıbbi uygulamalarda kullanılan tür ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE) dir.

2.4. Kompozit biyomalzemeler

Kompozit malzeme, iki ya da daha fazla bileşenin mekaniksel olarak bir araya gelerek oluşturduğu bir karışımdır. Kompozit malzeme, her bir bileşenin özelliklerini taşır. Yapı içerisinde iyi yapışmanın sağlanması için gerekli olan ara yüzey reaksiyonları dışında, bileşenler arasında hiçbir kimyasal reaksiyon gerçekleşmez.

Kompozit malzeme ikiden fazla da bileşene sahip olabilir ancak kompozitlerin çoğu iki bileşenlidir. Bu iki bileşenden biri matris, diğeri ise takviye fazını oluşturur. Matris fazı; genel formu oluşturan sürekli bir fazdır. Takviye fazı ise matristen daha kuvvetli özelliklere sahip lifler veya partiküllerden oluşur.

Kompozit biyomalzemeler doğrudan vücut içerisinde ya da vücut ile temas halinde kullanılan biyomalzemelerdir. Monolitik (tek başına kullanılan) malzemelere göre avantajı ise; istenilen kimyasal, fiziksel ya da mekanik özelliklere göre uyarlanabilmesidir. Bu kompozitlerde istenilen özellikler, arayüzey bağlanma şekillerinin ve bileşenlerin fiziksel düzenlenmesinin değiştirilmesi ile elde edilir.

Kompozit malzemeler genel olarak; matriks malzemelerine göre kompozit malzemeler ve takviye malzemesine göre kompozit malzemeler olarak iki kısma ayrılırlar (Teoh, 2004, s.257).

2.4.1. Takviye malzemesine göre kompozit biyomalzemeler

Kompozit biyomalzemelerin matriks fazı içerisine güçlendirme, iyileştirme gibi pozitif yönde katkı sağlanması amacı ile ilave edilen takviye malzemeleri 3 farklı çeşit olabilir. Bunlar; sürekli fiber yapılar, doğranmış (kesilmiş, kısa) fiber yapılar ve partikül ya da tozlardır.

Sürekli fiber yapılar; genellikle en-boy oranı 105 ten büyük olan fiberlerden oluşur ve matrikse ilave edilmesinden sonra yapı, sürekli fiber (elyaf) takviyeli kompozit malzeme adını alır.

Kısa (doğranmış, kesilmiş) fiber yapılar; en-boy oranı 5 ila 200 arasında değişen fiberlere sahip yapılardır. Oluşturduğu kompozit yapılara; kısa fiber takviyeli kompozit malzemeler denilmektedir.

Partikül ya da toz yapılar ise en-boy oranı 1 ila 2 arasında olan partikül ya da tozlardan oluşur. İlave edildiği kompozit yapıya partikül takviyeli kompozit malzeme adını verir.

2.4.2. Matris fazına göre kompozit biyomalzemeler

2.4.2.1. Metal matrisli kompozit biyomalzemeler

Metaller çok yönlü mühendislik malzemelerdir. Güçlü ve serttirler, plastik olarak deforme edilebilirler ve dislokasyon adı verilen çizgisel kusurların hareketinin önlenmesini içeren birçok yöntemle mekaniksel olarak güçlendirilebilirler (Chawla, 2012, s.91).

Metal matrisli kompozitlerin (MMC'ler) matrisleri metaldir ve takviye malzemeleri lifler veya partiküller halinde metal, seramik ya da polimerler olabilir. Metalin özelliği ikinci fazın eklenmesiyle istenilen yönde artırılabilir. Örneğin; Eğer metal için güçlendirilme gibi özelliklerin kazandırılması isteniyorsa, matris malzemesi olarak alüminyum, magnezyum, titanyum gibi hafif malzemeler tercih edilir, metal için yüksek sıcaklığa direnç gerektiğinde matris kobalt veya kobalt-nikel alaşımı ilave edilebilir. Genel olarak metal matrisli malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki stabilitesi; polimer matrisli malzemelerden yüksek, seramik matrisli malzemelerden ise düşüktür. Metal matrisli malzemeler genellikle nemi emmezler ve ultraviyole radyasyona karşı kararlı davranırlar.

Metallik matrislere, monofilament teller, karbon veya silisyum karbür lifler eklenebilir. Malzemeler arasında olası reaksiyonları önlemek amacıyla takviye malzemesi kaplanabilir. Buna örnek olarak yüksek mukavemetli fakat düşük yoğunluklu kompozit oluşturmak için alüminyuma, nikel borit (Ni₂B) veya titanyum borit (TiB₂) kaplanmış karbon fiberlerin eklenmesi verilebilir. Elyaf veya partiküllerin eklenmesi ile sürtünme katsayısı, ısı iletkenlik ve yüksek aşınma direnci elde edilebilir. Ayrıca takviye ilavesinden sonra, yük matris malzemesinden, takviye edilen malzemeye aktarılır ve bu sayede mekanik mukavemet de artırılmış olur.

Biyolojik olarak parçalanabilen metaller son zamanlarda implantlarda çok fazla kullanılmaya başlanmıştır. Bu malzemelerin en önemli özelliğinden biri; çözünen veya çözünmeyen ürünlerinin ve salınan iyonlarının, istenmeyen etkilere ve kimyasal

reaksiyona neden olmamasıdır. Vücut metabolizması için gerekli elementlerin salınımı bu metaller aracılığıyla gerçekleştirilebilir. Biyolojik olarak parçalanabilen metaller arasında en çok tercih edilen metal, iyi mekanik dayanıma, iletkenliğe ve biyouyumluluğa sahip olan magnezyum ve alaşımlarıdır. Son yıllarda magnezyum ve magnezyum kompozitlerinin oluşturduğu biyobozunur kardiyovasküler stentler bu sebeplerden dolayı tercih sebebi olmuştur (Özalp, 1996, s.122-123).

2.4.2.2. Seramik matriksli kompozit biyomalzemeler

Seramik malzemeler çok sert ve kırılımandır. Güçlü kovalent ve iyonik bağlara sahiptirler ve metallerle karşılaştırıldıklarında çok az kayma sistemleri mevcuttur. Bu nedenle düşük tokluk ve kırılma dirençleri vardır (Özalp, 1996, s.98).

Seramik matriks kompozitlerin (CMC'ler) matriks malzemesi aynı zamanda takviye malzemesi olan elyaflardan oluşur. En yaygın kullanılan seramik matris malzemesi veya seramik elyafları karbon, silisyum karbür (SiC), silisyum nitrür, alüminyum oksit (Al₂O₃), mullit (Al₂O₃-SiO₂) ve camlardır. Seramik matriks yapıları kompozitlerin yapımı 1000 °C üzerinde gerçekleştiğinden bu sıcaklık üzerinde stabil davranabilirler. Seramik matriksli kompozitler, yüksek tokluk, yük taşıma kapasitesi ve termal şok direnci sağlama kabiliyetine de sahiptirler. Alümina, zirkonya, silisyum nitrür gibi seramikler yapılarındaki çatlaklar ve boşluklar sebebiyle darbeye karşı fazla dayanıklı olmadıklarından, farklı katkı malzemeleriyle birleştirilerek daha güçlü hale getirilebilirler. Partiküller ve lifler çatlak oluşumunu azaltmak için matrikse gömülürler ve yapıyı güçlendirirler. Biyomalzemelerde ve endüstrinin genelinde güçlendirici olarak genelde karbon fiberler kullanılmaktadır. Özellikle estetik kaygısı olmayan tıbbi uygulamalarda tercih edilir.

Tıpta kullanılan bir diğer önemli seramik matriksli kompozit malzeme de biyoaktif camlardır. Borat bazlı ve sinterlenmiş sodyum içerenler bunlardan ikisidir. Sr, Zn ve Cu elementleri cam yapıya eklenerek farklı bir yapı oluşturulabilir. Bu yeni yapılar kemik oluşumunu artırır, vasküler dokular ile kök hücrelerin farklılaşması ve ayarlanabilir biyobozunma gibi özellikleri barındırır. Bu yapıların pozitif yönde etkileri olmasına rağmen, aşırı toksisiteye de sebebiyet verebilirler (Hasırcı V ve Hasırcı N, 2018, s.122).

2.4.2.3. Polimerik matriksli kompozit biyomalzemeler

Polimerler ısı davranışlarına göre termoset ya da termoplastik olarak adlandırılırlar. Termoplastik bir polimer yüksek bir sıcaklıkta eritilebilir ve düşük sıcaklıklarda da tekrar katılaştırılabilir. Bu sayede bir termoplastik kompozit malzeme üretildikten sonra bir süreye kadar yeniden şekillendirilebilir. Diğer bir yandan termoset kompozitler ise yüksek sıcaklıklarda eritilemezler, bu sebepten ötürü de yeniden şekillendirilebilme imkânları yoktur.

Polimerik matriksli kompozitleri ısı özelliklerine göre gruplandırmanın yanında biyobozunurluklarına göre de gruplandırmak mümkündür. Eğer kompozitin takviye malzemesi de polimer matriks malzemesi de doku içerisinde çözünen bir yapıya sahipse, kompozit tamamen biyobozunur, kompozitin sadece matriks fazı çözünürse kısmen biyobozunur malzeme olarak adlandırılır. Kompozitin tüm bileşenleri de çözünürlük özelliği göstermiyorsa, o zaman kompozit, biyobozunur olmayan malzeme sınıfında yer alır (Teoh, 2004: s.259).

Polimerler, çok yönlü olmaları, sentez kolaylıkları ve ekonomik olmaları sebebiyle tıbbi uygulamalarda fazlasıyla tercih edilen malzemeler olmuşlardır. İsteklere göre polimerik matriks içerisinde seramik, metalik veya polimer fiber şeklinde bir takviye malzemesi ilave edilebilir. Örnek olarak; doku mühendisliğinde kullanılması amaçlı biyolojik olarak parçalanabilen polimer matriksli kompozit yapı iskeleleri, matriks fazı içerisinde trikalsiyum fosfat (TFC), selenyum ya da zeolit ilave edilerek sert veya yumuşak doku uygulamalarında kullanılabilir.

Polimerik matriksli kompozitlerde, kompozit yapmanın amacı sadece matriks malzemesinin yapısını güçlendirmek olmayabilir. Bazen hayati önem taşıyan maddeleri barındırmak amaçlı da kullanılabilir. Örneğin polimer bir iskele yapının içerisi hücrelerle yüklenmişse, bu vital-avital birleşmeyi temsil eder. Bu birleşme modelinde hücreler polimerik yapı içerisinde kendi görevini yerine getirmeye ve canlı kalmaya devam ederler. Bu şekilde olmayan birleşmeler de avital-avital birleşme olarak adlandırılır. Örneğin; polimer matriks içerisinde HAp malzemesinin takviye edilmesi gibi.

Ticari olarak en çok imal edilen kompozit biyomalzemeler, polimerik matriksli kompozit biyomalzemelerdir. Ve genelde bu malzemelerde takviye fazı olarak elyaflar, partiküller veya hücreler kullanılır. Bunlar içerisinde özellikle elde edilen polimer-seramik

kompozitleri doğal kemik dokusuna çok benzemesinden ötürü kemik implantlarında kendine büyük bir yer bulmuştur (Hasırcı V ve Hasırcı N, 2018: s.120).



BÖLÜM 3. KALÇA PROTEZİ İMPLANTI

Vücudun en büyük eklemlerinden biri kalça eklemidir. Bu eklem top-soket denilen eklem tipindedir. Yapıda soket olarak adlandırılan kısım pelvis kemiğinin parçası olan asetebulum tarafından oluşur. Top denilen bölge ise femur bölgesinin üst kısmı olan, yani uyluk kemiği olarak da adlandırılan femur başıdır.

Kalça eklemi, içindeki boşluk bünyesinde viskoz, yağlayıcı bir madde olan sinovyal sıvıyı barındırmasından ötürü sinovyal eklem olarak adlandırılır. Sinovyal sıvı, eklem boşluğunda bulunan, sinovyal membran adı verilen bir kapsülün içinde bulunur. Sinovyal sıvı, hareket esnasında kıkırdığın içine ve dışına sıkılarak, kıkırdak yüzeyini yağlar. Bu da, sıvının eklemin hareketi esnasında sürtünmesini düşürüp yağlayıcı görevi görerek aşınmasını azalttığını ifade eder.

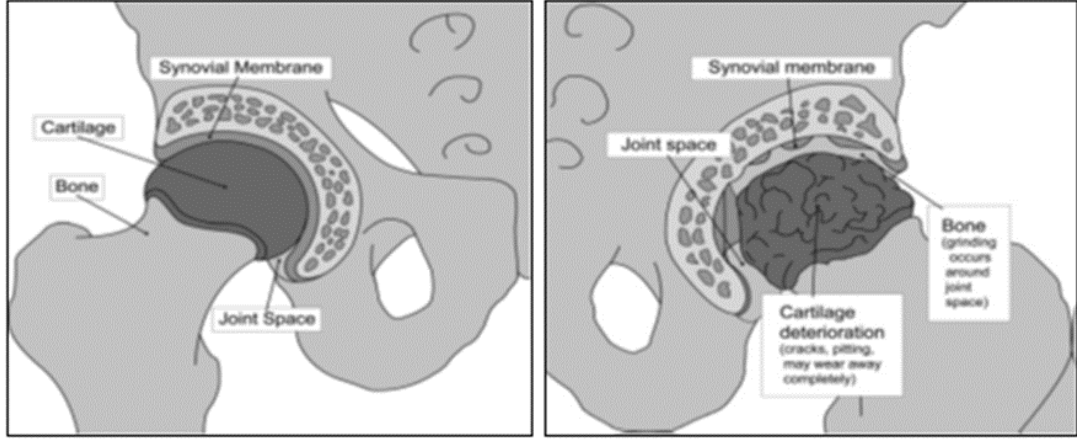
Eklemi çevreleyen kıkırdak yapı; elastik kolajen matris içerisinde, gözenekli yapılardan geçen sıvıları içerir. Kompozit kıkırdak yapının içerisinde; su, proteoglikan, tip 2 kolajen ve kondrasit maddeleri yer alır. Burada elastik mekanik davranıştan kolajen elyaf sorumludur. Gözenekli matris içerisindeki akışkan ise, yapışkan özellik sergileyerek eklemdeki yükleri azaltma

görevini üstlenir (Pruitt ve Chakravartula, 2012: s.422). Şekil. 3.1. de sağlıklı bir kalça eklemine ait gösterim verilmiştir.

En sık karşılaşılan kalça ağrısı ve kalça sakatlıklarının sebebi artritir. Osteoartrit, romatoid artrit ve travmatik artrit bu hastalığın çok sık görülen türleridir.

- Osteoartrit: Genellikle hastanın yaşına bağlı olarak gerçekleşen aşınma ve yıpranmalardan kaynaklanan bir hastalık çeşididir. Çoğunlukla 50 yaş ve üstü ya da ailesinde artrit hastalığı olan kişilerde gözlemlenir. Osteoartrit, eklem içerisindeki kıkırdak doku yapısının bozulması, bu sebepten de kemiklerin birbirine sürterek aşınmasına ve sertleşmesine sebep olur. Şekil 3.1. de osteoartrit nedeniyle zarar görmüş eklemin görüntüsü verilmiştir.

- Romatoid artrit: Sinovyal membranın iltihaplanarak kalınlaştığı bir hastalık çeşididir. Oluşan iltihap, kıkırdak yapısına zarar vererek ağrı ve sertleşmeye sebep olabilir. Enflamatuvar romatizmal hastalıkların en çok rastlanan türüdür.
- Travmatik artrit: Kalçanın geçirilen bir travma sonrası kırılması veya yaralanmasından sonra görülen bir hastalıktır. Travma kıkırdak ve kemik yapısını bozabilir ya da tahrip edebilir.



Şekil 3.1 : a) Sağlıklı bir kalça eklemi, b) Osteoartrit hastalığından zarar gören ekleminin gösterimi (Pruitt ve Chakravartula, 2012: s.422).

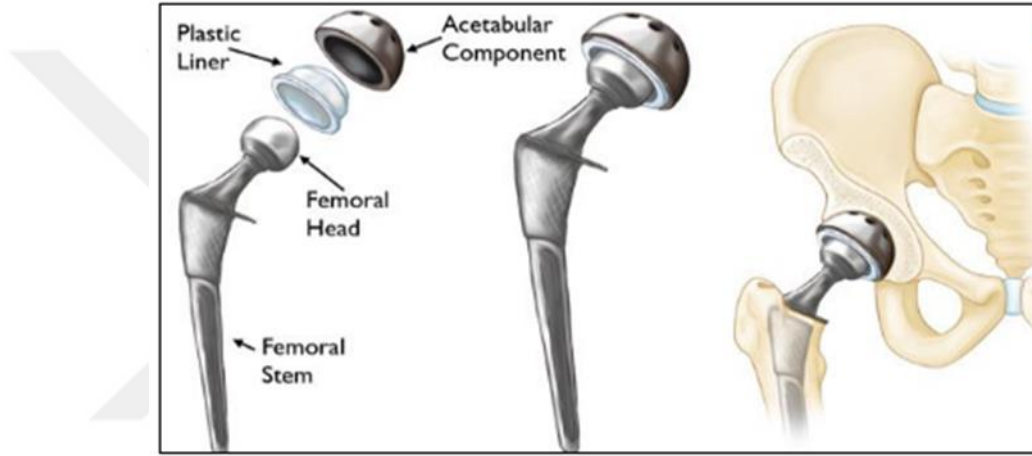
Yukarıda gösterilen ya da başka türlü etkenlerden ötürü meydana gelen kalça eklemlerinin aşırı tahribatları ve kayıplarında total kalça protezi uygulamaları yapılmaktadır.

3.1. Kalça İmplantının Parçaları

Kalça implantı protezi 4 parçadan meydana gelmektedir.

- Femurun içine yerleşen metal kısım “Femoral Komponent (STEM)”
- Asetabulumu yani yuva bölümüne oturan bölüm “Asetabuler Komponent (KAP)”
- Asetabuler komponent yapı içine yerleştirilen seramik veya polietilenden oluşan yapı “Liner” ve
- Asetabuler Liner kısmı ile eklem yapan seramik veya polietilen kısım “Baş” (Wang ve Diğerleri, 2008)

Kalça protezi uygulamasında, hasar görmüş kemik ve eklem yerinden çıkartılarak yerlerine protez malzeme yerleştirilir. Öncelikle tahrip olmuş femur başı yerinden çıkartılır ve boş kalan yerin merkezine bir metal sap yerleştirilir. Sapın üst kısmına seramik ya da metalden oluşan bir bilya konulur. Böylelikle yerleştirilen bilya, hasar gören femur başının yerine geçmiş olur. Daha sonra eklemün soket kısmı olan asetebulum bölümü yerinden çıkartılır ve yerine metal bir soket (asetebular kap) yerleştirilir. Soketi sabit tutmak amacıyla vida ya da dolgu malzemesi kullanılır. Sistemde sağlıklı bir kayma yüzeyi gerçekleştirmek için yeni bilya ile yuva arasına polimer, seramik ya da metalik bir malzeme (liner) yerleştirilir. Şekil 3.2. de örnek kalça protezi ayrıntıları gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : Kalça protezi gösterimi (Google/ 8 Mayıs 2019).

Bu kalça protezlerinde kalçanın istenen fonksiyonlarını ve performansını uzun vadede korumak çok önemlidir. Öncelikle protez vücut içerisine iyi bir şekilde sabitlemelidir. Kalça içerisinde eklem boğumları düzeltilmeli, pelvis ve femur içerisindeki stabilite sağlanmalıdır. Geleneksel bir kalça eklemi protezi genel olarak; Co-Cr ya da Ti alaşımlarından yapılan femoral bir gövde ile UHMWPE den yapılan asetebular kap ve bileşenlerinden meydana gelir. UHMWPE kısa süreli uygulamalarda başarı gösterse de uzun vadeli çalışmalarda istenen performansı vermemektedir. Son yıllarda araştırmacılar, UHMWPE nin sürünme direnci, dayanıklılığı ve sertliğini arttırmak amaçlı UHMWPE matriksine farklı malzemelerden takviyeler ekleyerek istenilen özelliklerin geliştirilmesi ve devamının sağlanması için çeşitli çalışmalar gerçekleştirmektedir ve şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, özellikle takviye ile güçlendirilmiş UHMWPE ile güçlendirmemiş UHMWPE arasında kayda değer bir aşınma direnci farkı gözlemlenmiştir. UHMWPE

nin mukavemetlendirilmesi için genellikle polimer matrikse elyaflar, karbon fiberler, metalik ya da seramik takviye malzemeleri ilave edilmektedir (Teoh, 2004, s.264, Pruitt ve Chakravartula, 2012: s.425).

3.2. Kalça protezi implantlarında kullanılan materyaller

Femoral baş ile soket kısmının birbirine temas ettiği, sürtünme yoğunluğunun fazla olduğu, implant içerisindeki hareketli bölümde, aşınma oranının azaltılması için farklı tiplerde malzemeler kullanılmaktadır. Bunlar; metal üzerine plastik, metal üzerine metal; seramik üzerine seramik veya seramik üzerine plastiktir.

3.2.1. Metal üzerine metal implantlar

Metal üzerine metal olarak üretilen protezler, metal üzerine plastik olan protezlerden de önce kullanılmaya başlanmıştır. Bu protezler 1955 li yıllardan beri tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Metal üzerine metal şeklindeki protezler genellikle, paslanmaz çelikten; kobalt-krom ya da titanyum alaşımlarından elde edilirler.

Kemik kaybında azalmayı sağlama, düşük iltihaplanma oranı ve yüksek aşınma direnci bu implantların en belirgin avantajlarıdır. Soket ve baş bölümlerinin farklı uzunluklara, 20 ila 60 mm arasında değişen farklı boyutlara sahip olması ve bu sebepten kaynaklı diğer implantlara göre en büyük baş kısmı olanağı sağlaması da metal üzerine metal implantların tercih edilme sebepleri arasındadır. Büyük boyutlara sahip olan baş kısımların hareket kabiliyetleri daha fazladır ve daha stabilize çalışırlar. Bu özellik de implantın bulunduğu yerden kısa sürede çıkma olasılığını azaltır ve kullanıcı için büyük bir avantaj sağlar. İnsan anatomisinde doğal femoral başların büyük olmasından ötürü, protez femoral başların da büyük boyutlarda olması oldukça mantıklıdır. Fakat geçmişte imal edilen implantların tasarım parametrelerinin küçük boyutlardaki femoral başı şart koşmasından dolayı, bu özellikten geçmiş zamanlarda yararlanılamamıştır.

Metal üzerine metal protezlerin, potansiyel aşınma oranlarının yılda 0.01 mm civarında olması, aşınma esnasında çıkan atık partiküllerin de az olduğu manasına gelmektedir. Ancak az da olsa atık partikül ve iyonlarının doku içerisine yayılması kaçınılmazdır. Bu nedenle oluşan atık malzemelerin vücuda ne denli zarar verebileceği hususunda kesin bir

bilgi olmadığından; protez kullanım süresi içerisinde zaman geçtikçe biyouyumluluk tehdidi oluşmaktadır.



Şekil 3.3 : Metal üzerine metal implant (Google/ 8 Mayıs 2019).

3.2.2. Metal üzerine plastik implantlar

En uzun zaman diliminde kullanılan ve test işlemleri gerçekleştirilen implant türü metal üzerine plastik (polietilen) implantlardır. Femoral ve baş kısım metalden (genel olarak Co-Cr alaşımı), sokette bulunan liner kısmı polietilenden imal edilir.

Bu metal üzerine plastik implantların farklı türdeki formlarının geçmişi, 1960 lı yıllara, yani kalça implantı kullanımının ilk zamanlarına kadar dayanmaktadır. İlk kalça implantı kullanımından birkaç sene sonra polietilen imalindeki gelişmeler sayesinde, saf polietilen yerine yüksek aşınma direncine, yüksek kararlılığa ve daha güvenilir bir yapıya sahip, bir polietilen çeşidi olan UHMWPE kullanılmaya başlanmıştır.

Sergilediği yüksek performans ve uzun süreli kullanım ömründen ötürü, metal üzerine plastik implantlar, ilk implant uygulamalarından günümüze kadar implant çeşitleri arasında en fazla tercih edilen tür olmuştur. Bunların yanında kullanılan polietilen ürün ucuz maliyetli olduğundan daha cazip hale gelmiştir.

Diğer protezlerde olduğu gibi metal üzerine plastik protezlerde de gerçekleşen aşınma sonucunda atık malzemeler meydana gelmektedir. Belli bir süre sonra aşınma sebepli oluşan atık polietilen partikülleri, doku içerisinde zararlı bir malzeme olarak algılanabilir ve vücut dokusu tarafından bu partiküllere tepki gösterilebilir. Bu tepkiler neticesinde de tıp literatüründe osteoliz olarak geçen kemik erimesi hastalığı ortaya çıkabilir ve protezin

değiştirilmesini gerekli hale getirebilir. Ancak tüm bunlara rağmen teknolojideki büyük gelişmeler, polietilen üzerindeki aşınmayı büyük miktarlarda azaltmayı başarmış, aşınma oranını yaklaşık 0.1 mm ye kadar çekebilmiştir.



Şekil 3.4 : Metal üzerine plastik implant (Ocak M, 2018).

3.2.3. Seramik üzerine seramik implantlar

Uzun ömür ve güvenilirlik vaat etmesi nedeniyle, özellikle genç veya aktif hastalara önerilen implantlar seramik üzerine seramik yapıları olanlardır. Bu kalça implantlarında, genellikle kullanılan metal baş ve polietilen liner kısımları yerine, yüksek mukavemet ve aşınma performansına sahip olan seramikler seramik malzemeler tercih edilmektedir.

Yalnız seramik implantlarda görülen 2 önemli sorun bulunmaktadır. Bunlar gıcırdama ve parçalanmadır. 1980 ve 1990 lı yıllarda malzemenin parçalanma durumu daha büyük bir sorun teşkil etmekteydi fakat o zamanlardan itibaren geliştirilen yeni çalışmalar sayesinde bu problem ortadan kaldırılmıştır.

Seramik üzerine seramik implantlar, kullanılan diğer implantlara göre en yüksek sertlik ve en iyi aşınma direncine sahiptir. Aşınmalar neredeyse yok denecek kadardır. Yılda 0.0001 mm aşınma miktarıyla seramik implantlar, metal üzerine polietilen implantlardan bile neredeyse 1000 kat daha az aşınmaktadır. Bu durumdan ötürü, kemik kaybı ve iltihaplanma gibi sorunlara olanak vermezler. Yeni seramikler, daha iyi mukavemet özellikleri ve çok yönlü boyutlandırma gibi seçenekler sunmaktadırlar.



Şekil 3.5 : Seramik üzerine seramik implant (Google/ 8 Mayıs 2019).

3.2.4. Seramik üzerine plastik implant

Seramik üzerine UHMWPE iyi bir kombinasyondur. Seramik baş kısım, metale göre daha yüksek sertliğe ve çizilme dayanımına sahiptir. Sert ve ultra pürüzsüz bir yüzey, polietilen kısımdaki aşınma miktarını büyük ölçüde azaltır. Bu implantlardaki aşınma, metal üzerine plastik implantlardan daha azdır.

Geçmiş uygulamalarda seramik parçada kırılmalar gözlemlenmiş ancak yeni çalışmalarda kullanılan yeni ve daha dayanıklı seramiklerde bu kırılma oranı %0.01 civarlarına kadar düşmüştür. Seramik üzerine polietilen implantlar metal üzerine polietilen implantlardan daha pahalı fakat seramik üzerine seramik implantlardan daha düşük maliyetlidir.

Bazı seramik üzerine plastik implantlarda E vitamini stabilize edilmiş çapraz bağlı polietilen kullanılmaktadır. Doğal anti oksidan özellik gösteren E vitamini, implant uygulamalarında kullanılan implant yataklarının ömrünü uzatabilmektedir. Laboratuvar testleri, diğer çapraz bağlı polietilenlere kıyasla bu polietilenin aşınma oranını %95-%95 arasında olduğunu göstermektedir. Seramik üzerine polietilen uygulamalar yılda 0.05 mm lik aşınma miktarlarıyla metal üzerine polietilen implantlara göre %50 daha az aşınma oranına sahiptir. Yeni geliştirilen malzemelerden olan daha yüksek çapraz bağa sahip olan malzemelerde ise bu oran yılda 0.01 mm e kadar indirilmiştir (Hip Replacement İmplant Materials/ 8 Mayıs 2019).



Şekil 3.6 : Seramik üzerine plastik implant.

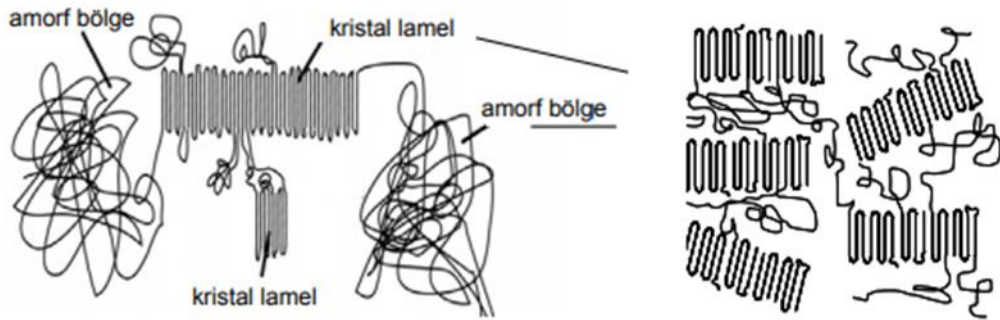
Kalça eklemi protezi çalışmalarında UHMWPE sadece asetebular yuva malzemesi olarak kullanılmamakta, eklem protezi içerisinde yer alan, metalik ya da seramik yüzeylere kaplama malzemesi olarak da uygulanmaktadır. Bu kaplamalar genellikle, daldırma yöntemi ile kaplama (dip-coating), iyon depolama yöntemi ile kaplama, spin kaplama veya termal spre y yöntemi ile kaplama gibi çeşitli yüzey kaplama yöntemleri ile uygulanmaktadır.

BÖLÜM 4. ULTRA YÜKSEK MOLEKÜLER AĞIRLIKLIL POLİETİLEN (UHMWPE)

Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen, üstün mekanik ve fiziksel özelliklere sahip eşsiz bir polimer çeşididir. 0,930-0,935 g/cm³ yoğunluğa, 2 ila 6 milyon arasında değişen bir moleküler ağırlığa sahiptir. Kristalin yapı içerisinde polimer zincirlerinin çok sıkı bir şekilde yerleşerek paketlenmesi yüksek moleküler ağırlıklı olmanın bir açıklamasıdır.

UHMWPE, fazlasıyla sert, UV ışınlarına ve mikroorganizmalara dayanıklı ve içerisinde bulunduğu termoplastikler grubunun en yüksek aşınma dayanımına sahip bir türüdür. 140 ile 152 °C arasındaki sıcaklıkta ergir. Uzun polimer zincirleri yapı içerisinde, moleküller arasındaki etkileşimi güçlendirme görevi görür. Bu sayede yükün polimer iskelete daha etkin bir biçimde dağılmasını sağlar. Bu durum, diğer termoplastik çeşitlerine kıyasla, daha sert ve daha mukavemetli bir yapı oluşmasına neden olur.

UHMWPE yapısında bulunan Van der Weals bağları zayıftır fakat moleküller uzun yapıldığından molekülden moleküle gerçekleşen kayma taşınımı kuvvetli gerçekleşir. Zincirler birbirlerine çok fazla Van der Weals bağı ile bağlandığından, moleküller arası çekim kuvveti de çok fazla olur (Beşergil B.) Şekil 4.1.' de UHMWPE nin amorf ve kristalin bölgeleri gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : UHMWPE deki amorf ve kristalin bölgeleri anlatan şematik gösterimler (Beşergil B).

Aslında basit bir aile olan karbon-hidrojen ailesinden gelen bir bileşen yapısına sahip olan UHMWPE nin şaşırtıcı derecede bir bağlanma şekli vardır. UHMWPE, kendine özgü,

karmaşık bağlara sahip moleküler ve süpermoleküler organizasyonel yapılar içermektedir. Moleküler seviyede UHMWPE nin karbon omurgası, düzenli kristalin bölgelere dönüşebilir, dönebilir veya katlanabilir. Süpermoleküler seviyede bir bulk malzeme elde etmek için, UHMWPE tozları yüksek basınç ve sıcaklıkta konsilde edilebilir. Radyasyon, sterilizasyon veya farklı proseslerden geçirildiğinde, bünye içerisindeki kimyasal değişimler sebebinden ötürü, UHMWPE de karmaşık katmanlar ortaya çıkabilir (Kurtz S.M, 2016). Bu sayede oluşan her bir çeşitlilik birçok farklı özelliğin çıkmasına sebebiyet verebilir.

UHMWPE nin en önemli özellikleri olarak; kayganlık, kimyasal inertlik, darbe ve aşınma direnci sayılabilir. Tatsız, kokusuz ve toksik etkisi olmayan, nem absorpsiyonu ve sürtünme katsayısı düşük bir polimer çeşididir. (Kurtz, 2016: s.1, 36-2).

1950 li yıllardan itibaren UHMWPE kendine endüstride geniş bir yer bulmuştur. Dünyada üretilen UHMWPE'nin %90 ı endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Bunlara; tekstil makineleri, kömür kanalları ve damperli kamyonlar için astarlama uygulamaları, şişeleme hatları için kullanılan raylar ve tamponlar örnek gösterilebilir.

UHMWPE, son 50 yıldır ortopedik uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Ancak başarılarla rağmen uzun süreli kullanımlarda UHMWPE bileşenlerinde yıpranmalar gözlemlenmiştir. Son 15 yılda ise total kalça protezlerinde kullanılan yüksek çapraz bağlara sahip UHMWPE nin, bu protezlerde aşınmayı önemli ölçüde azalttığı ve sağlamlığı arttırdığı tespit edilmiştir.

4.1. Çapraz Bağlı UHMWPE

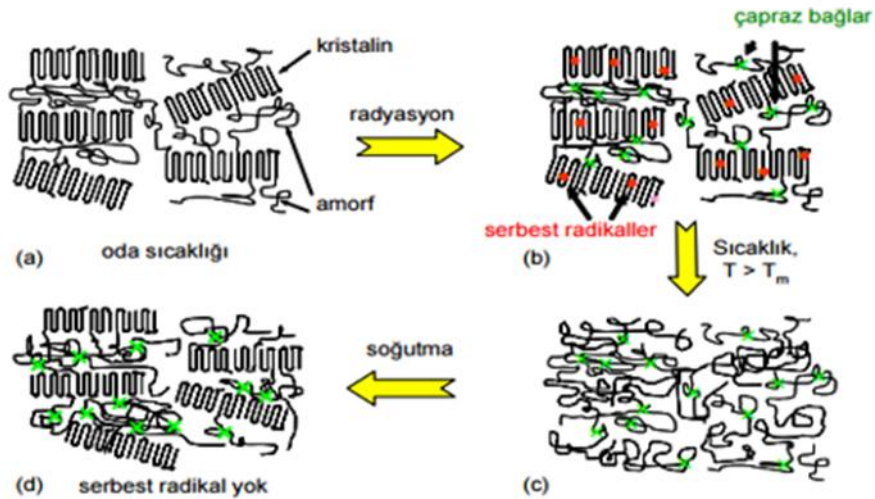
Yüksek çapraz bağlanmış ve ısıtılardan geçirilmiş UHMWPE, 1990 lı yılların sonunda ABD de kalça protezlerinde kullanım amacı güderek kullanılmaya başlandı. O zamandan beri çapraz bağlanmış UHMWPE, kalça protezlerinde kullanılan polietilenin yerini almış ve implant teknolojisinde gelenekselleşmiş ve dünya çapında 2 milyon civarındaki hastada yüksek çapraz bağlı UHMWPE içerikli kalça protezi kullanıldı. Çapraz bağlı UHMWPE birinci nesil ve ikinci nesil olmak üzere 2 kategoriden oluşur (Kurtz, 2016 ,s.73)

UHMWPE nin yüksek çapraz bağlanması; öncelikle polimerin gama ışınına maruz bırakılması, sonrasında da belirli bir ısıtıl işlemine tabi tutulması sonucunda gerçekleşir. İlk

aşama olan gama ışını yardımıyla polimer içerisinde çapraz bağlanmalar meydana gelir, ikinci aşama olan ısı işlemi sonucunda bağlanma sırasında kullanılmayan serbest radikal gruplar birbirleriyle bağlanır, bunun neticesinde de daha fazla çapraz bağ elde edilmiş olur.

Çapraz bağlanma, polimer molekülünün zincirleri arasında gerçekleşen moleküller arası bağlanmadır. Çapraz bağlanma sonucunda polimerik yapı içerisinde üç boyutlu ve kompleks bir şekillenme meydana gelir. Bu şekilde polimer zincirlerinin birbirlerinden uzaklaşmaları zorlaşır ve sonucunda da aşınmaya karşı mukavemetli bir polimer oluşur.

Bilim dünyası çapraz bağlı UHMWPE nin mekanik özelliklerini ve oksitlenmeye karşı dayanımını daha da geliştirmek için, ısı işlemi maruz bırakılmış malzeme üzerinde soğutma işlemleri gibi farklı çalışmalar da gerçekleştirilerek ikinci nesil çapraz bağlı UHMWPE yi geliştirmişlerdir (Beşergil B).



Şekil 4.2 : Çapraz bağlı UHMWPE oluşumu a) UHMWPE, b) çapraz bağlanmış UHMWPE, c) ısı işlemi uğratılmış UHMWPE, d) 2. nesil UHMWPE (Beşergil B).

4.2. Ortopedik Uygulamalarda UHMWPE Matrisli Kompozit Malzemeler

Ortopedik uygulamaların hareketli parçalarında kullanılan, uzun yıllardır tercih edilen, güçlendirilmiş UHMWPE üstün özellikler sergilese de elde edilen performansın daha da artırılması amacıyla UHMWPE matrisli kompozitler ilgi çekmişlerdir. Bilim dünyası on yıllardır UHMWPE matrisli malzemelerde kullanılan takviye malzemelerinin dielektrik ve mekanik davranışlarını incelemişler ve farklı veriler elde etmişlerdir.

Endüstriyel uygulamalar için de tribolojik davranışların geliştirilmesi amaçlı yapılan çalışmalarda cam, grafit, seramik (Örn; kaolen, Al₂O₃) ve molibden disülfür (MoS₂) gibi katı yağlayıcılar mikron büyüklüklerine göre yağlayıcılıkları hususunda değerlendirilmeye alınmışlardır. Hem endüstriyel hem de ortopedik uygulamalar için yapılan bazı araştırmalarda ise nanoparçacıkların, nanoliflerin ve nanotüplerin UHMWPE kompozitlerinin üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Bilim insanları ortopedik eklem yatağı parçalarında kullanılan güçlendirilmiş çapraz bağlı UHMWPE matriksli kompozitlerin takviye malzemesi olarak kuarsikristalli partikülleri kullanmayı veya matriks içerisine Al-Cu-Fe gibi elementlerin tozlarını takviye etmeyi denemişlerdir ve bu konu hakkında hala çalışmalarına devam etmektedirler.

4.3. UHMWPE Asetabular Yuva ve Liner Üretiminde Kullanılan Sol-Jel Teknolojisi

Yumuşak kimya da denilen sol-jel metodu, bir sol ya da jeli basamak olarak kullanıp diğer geleneksel hazırlama yöntemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda, oluşan çözeltiden katı bir malzeme edilmesine dayanır. 1800 lü yılların ortalarından beri bilinen sol-jel yöntemi, organik-inorganik melez malzemelerin ve inorganik polimerlerin sentezlenmesi konularında çok çeşitli yaklaşımlar sunmaktadır.

Bu metot sayesinde beklenen özelliklere (sertlik, kimyasal inertlik, gözeneklilik, optik transparanlık vb.) sahip inorganik oksitli seramikler, inorganik cam yapılarına çok yüksek sıcaklıklara çıkmadan, oda sıcaklığı koşullarında da üretilebilirler. Çeşitli şekil ve ölçülerde ürün elde edilmesi ve ılımlı koşullarda yapılabilmesi açısından bu yöntem, son dönemlerdeki mühendislik uygulamalarında fazlaca yer almaya başlamıştır.

Sol-jel isminden de anlaşıldığı gibi bu üretim yöntemi, koloidal süspansiyonun meydana gelmesi vasıtasıyla, bir grup jelin ve inorganik matrislerin üretilmesi için, solün jelleşmesi ve kurutma işleminden sonra da bu jelin kuru jel durumuna dönüşmesini içerir

Sol-jel teknolojisi günümüzde, biyoaktif camların, fiber optik malzemelerin, sıcaklık sensörlerinin ve medikal implantlar gibi daha birçok uygulamanın üretiminde kullanılır.

Sol-jel üretim tekniği 6 aşamadan meydana gelmektedir. Bunlar;

- Hidroliz
- Peptinazyon/ Kondenzasyon
- Jelleşme
- Yaşlandırma
- Kurutma aşamalarıdır) (Toygun Ş, Köneçoğlu G, Kalpaklı Y, 2013).

4.3.1. Sol üretim prosesi

Sol üretimi 2 şekilde gerçekleşebilir.

- Sıvı faz içerisinde nano boyutta partiküllerin meydana gelmesi: Sıvı faz içindeki partiküller karıştırmanın yardımıyla öncelikle büyük partiküller haline gelirler, daha sonra ise nano boyuttaki partiküller haline dönüşürler.
- Nano boyuttaki partiküllerin sıvı içerisindeki süspansiyon evresi: Karbonnanotüp gibi nano boyuttaki partikülleri üretmek için uygulanan yöntemlerle üretim gerçekleşir. Üretim sonucunda oluşan nano boyuttaki partiküller, daha sonra çözelti içerisine eklenir.

4.3.2. Sol ve jel değişimi

Yüzeylerinde reaktif grup yoksa katı partiküller arası yapışma gerçekleşmeyeceğinden katkı malzemesi ya da yüzeylerinin soyulması yöntemleriyle reaktif hale getirirler. Sol jel dönüşümünde çözeltinin viskozitesi yapının akmasının mümkün olmayacağı kadar artar. Bu esnada parçacıklar arasında ağısı bir tabaka meydana gelir ve jelleşme noktasında bu ağısı tabaka çözeltinin tamamını kaplamış olur.

4.3.3. Jelleşme

Jelleşme hadisesi, kolloidal taneciklerin formlarıyla yakından ilgilidir. Jeli meydana getiren moleküller, kuvvetli veya zayıf bağlar aracılığıyla bağlanarak aralarında sıvı bulunan iskelet formunda dokular oluştururlar.

4.4. Sol-Jel Yöntemiyle Üretilen UHMWPE Malzemesini Metal Altık Üzerine Daldırma Kaplama Yöntemi İle Kaplama

Polimerik veya polimer kompozit çözeltilerin implantlarda kullanılacak metal altık malzemesi üzerine kaplanmasıyla ilgili farklı yöntemler mevcuttur. Ancak alt yüzey dahil olmak üzere her tarafın kaplanabilmesi ve maliyetinin daha düşük olması nedeniyle cazip olan uygulamaların başında daldırma ile kaplama (dip-coating) yöntemi gelir. Daldırma ile kaplama yöntemi; 3 aşamadan meydana gelmektedir.

- Daldırma ve bekleme: Altık belirli bir hızda solüsyona daldırılır, belirlenen kadar sürede solüsyon içerisinde bekletilir. Daldırılan numunenin temas eden substrat yüzeyinin solüsyonla etkileşime girerek tamamen ıslatılıp kaplanması için yeterli sürede bekletilmesi gerekir.
- Biriktirme ve drenaj: Altık aynı hızda bekletilmeden solüsyondan çekilir ve ince solüsyon tabakası sürüklenir, istenilen film tabakası yüzeyde birikir ve fazla sıvı yüzeyden tahliye olur.
- Buharlaştırma, ince film oluşturma: Çözücü akışkandan buharlaşıp uzaklaşarak istenen ince filmi oluşturur ve bunlar bir kurutma sistemiyle desteklenebilir (Brinker, 2013:s.1).

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Sarf Malzemeler ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan sarf malzemeler ve kimyasallar aşağıda listelenmiştir.

- Ti6Al4V alaşımı levha (150x50x2 mm)
- Hidrojen peroksit (H₂O₂)/ (Anodik oksidasyon çözelti bileşeni)
- Fosforik asit (H₃PO₄)/ (Anodik oksidasyon çözelti bileşeni)
- Matriks malzemesi UHMWPE (Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen) tozu (106 – 6.106 g/mol)/
- Çözücü, dekalin (Decahydronaphthalene, susuz halde cis + trans karışımı \geq %99)
- Takviye elemanı hidroksiapatit (HAp) tozu (~10nm)

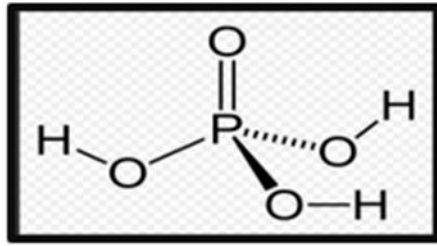
5.1.1. Ti6Al4V alaşımı levha

Polimer kompozit ile kaplanılacak altlık malzemesi Ti6Al4V alaşımı levha, plaka olarak TUSAŞ Motor Sanayi A.Ş. (TEI) tarafından temin edilmiştir. Ti6Al4V alaşımı, α + β fazlarından oluşan (matriste birincil α oluşumu gerçekleşmiş), lamelli dubleks yapıları bir alaşımdır (Russell A. M, Lee K. L.2005). Structure-property. Ti6Al4V, mekanik ve kimyasal özellikleri açısından saf titanyum ve diğer titanyum alaşımlarına göre vücut protez malzemelerinde kullanılması daha avantajlı bir malzemedir (Peters M, Kumpfert J, Ward C. H, Leyens C, 2003)

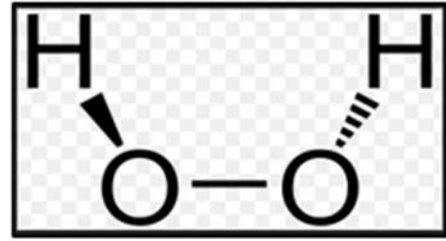
5.1.2. Fosforik asit (H₃PO₄) ve hidrojen peroksit (H₂O₂)

Titanyum alaşımlarını, UHMWPE-HAp kompozitleri ile kaplayabilmek için öncelikle Ti6Al4V levhaların yüzeyleri anodik oksidasyon yöntemi ile TiO₂ kaplanarak pürüzlendirilmiştir.

Anodik oksidasyon işleminde elektrolit malzemesi olarak kullanılan; fosforik asit (H_3PO_4) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) kimyasalları, Sigma- Aldrich firması tarafından temin edilmiştir. Fosforik asitin kullanılmasının sebebi, oksidasyon yüzeyini hızlıca korozyona uğratabilmesi, maruz bırakıldığı yüzeyin biyouyumluluğunu arttırması ve bulunduğu yüzeyde HAp bağlanmasını arttırabilme özelliğine sahip olmasıdır. (Lu, J. S., 2009, Zareidoost, A., Yousefpour, M., Ghaseme, B, Amanzadeh, A., 2012, Wennerberg, A., Albrektsson, T, Jimbo, R. 2015). Hidrojen peroksitin kullanım amacı ise yine fosforik asit gibi yüzeyde daha fazla hidroksiapatit biriktirebilme kabiliyetinin olmasıdır (Park, J. H., Lee, Y. K, Kim, K. M, Kim, K. N, 2005). Kullanılan H_2O_2 ve H_3PO_4 ' ün şematik moleküler yapıları Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



(a)



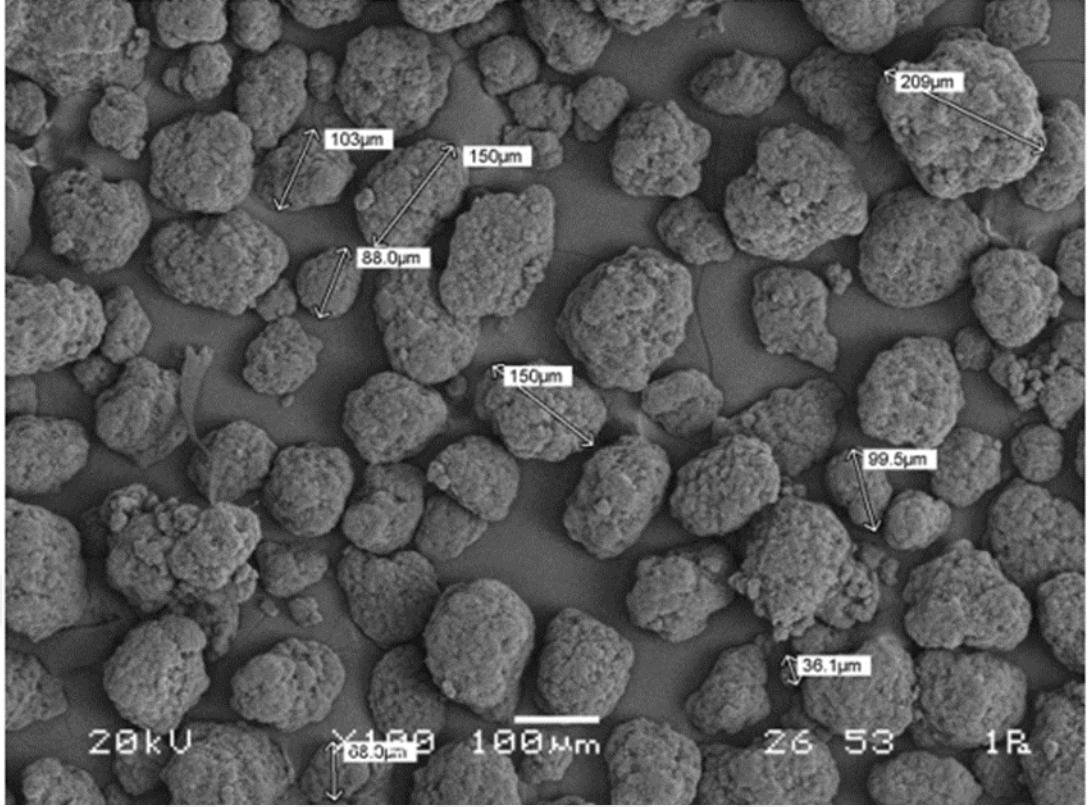
(b)

Şekil 5.1 : a) H_3PO_4 ün bağ yapısının şematik gösterimi b), H_2O_2 nin bağ yapısının şematik gösterimi (b).

5.1.3. Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWPE)

Yüzeyleri anodik oksidasyon ile TiO_2 kaplı Ti_6Al_4V alaşımı levhalar Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE) ile kaplanmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullandığımız UHMWPE tozu $10^6 - 6.10^6$ g/mol moleküler ağırlığında olup; Sigma- Aldrich firması tarafından temin edilmiştir. UHMWPE tozunun SEM görüntüsü Şekil 5.2'de verilmiş olup; yaklaşık olarak 80 ila 100 mikron arasında tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir.

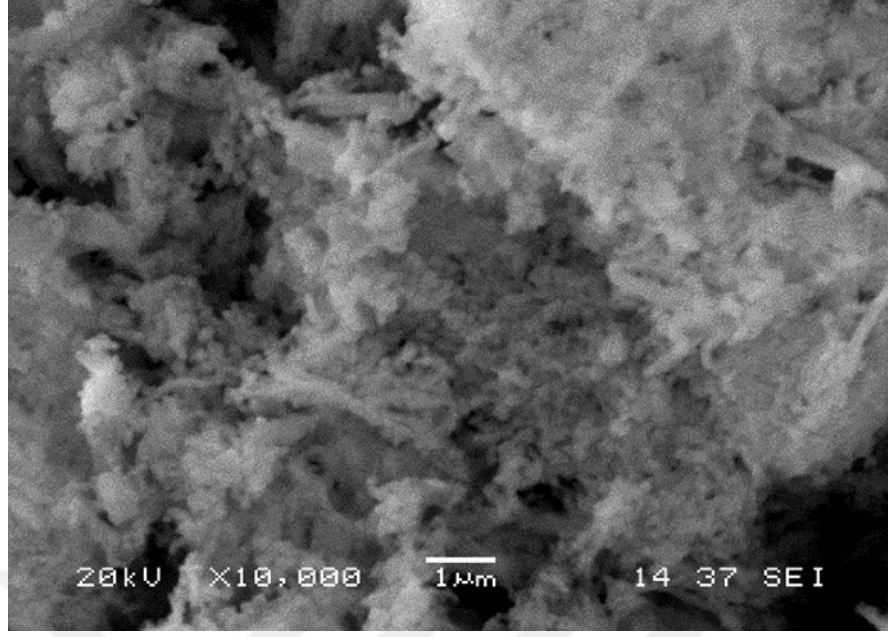


Şekil 5.2 : UHMWPE nin x100 büyütmedeki SEM görüntüsü ve toz büyüklüğü ölçümü.

5.1.4. Hidroksiapatit (HAp)

Deneysel çalışmalarda kaplama malzemesi olan polimer kompozit içerisinde takviye elemanı olarak kullandığımız biyomimetik yöntemi ile üretilen hidroksiapatit (HAp) tozu, Sakarya Üniversitesi, Biyomedikal, Manyetik ve Yarı İletken Malzemeler Araştırma Merkezi (BİMAYAM) tarafından temin edilmiştir. Hidroksiapatitin açık formülü; $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ şeklindedir. HAp, zehir etkisi olmayan, biyouyumluluğu yüksek ve kompozitin mekanik/aşınma özelliklerini arttıran bir takviye malzemedir (Macuvele D. L. P, Nones J, Matsinhe, J. V, Lima, M. M, Soares, C, Fiori M. A, Riella H. G. 2017, Aydın, İ, Pasinli A, 2012, Gooch J. W, 2010)

Deneysel çalışmalarda takviye elemanı olarak kullanılan hidroksiapatit tozunun SEM görüntüleri Şekil 5.3.' te verilmiştir. SEM incelemelerinde, hidroksiapatit tozunun ortalama 50 nm (nanometre) boyutunda ve düzensiz şekilli olduğu saptanmıştır.



Şekil 5.3 : HAp tozunun SEM görüntüsü.

5.1.5. Dekalin

Çalışmada polietileni çözücü olarak kullanılan dekalın kimyasalı (decahydronaphthalene), Alfa Aesar firması tarafından temin edilmiştir. Dekalin çevrimli, doymuş bir hidrokarbondur. Kimyasal formülü $C_{10}H_{18}$ dir. Bir katalizör eşliğinde erimiş naftaline hidrojen ilavesiyle elde edilen, renksiz, aromatik kokulu bir kimyasaldır. Birçok reçine türevi için çözücü olarak kullanılmaktadır. Ticari olarak satılan türü, cis ve trans izomerlerinin bir bileşimidir ve 175-205 °C kaynama sıcaklığına sahiptir (Gooch, J. W. 2010). Encyclopedic. Dekalin, baloncuklaştırarak şişirici bir mekanizmaya sahip olması sebebiyle polimerin daha iyi işlenebilmesini sağlar ve polimer zincirinin kendiliğinden kalıcılığını artırır (Macuvele, D. L. P, Nones, J, Matsinhe, J. V, Lima M. M. Soares, C., Fiori, M. A., Riella, H. G.2017).

5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Araç ve Gereçler

5.2.1. Hassas tartı

Deneylerde elde edilen numunelerin içeriklerinde kullanılan malzemelerin miktar ölçümlerinde Şekil 5.4. te gösterilen RADWAG marka hassas terazi kullanılmıştır.



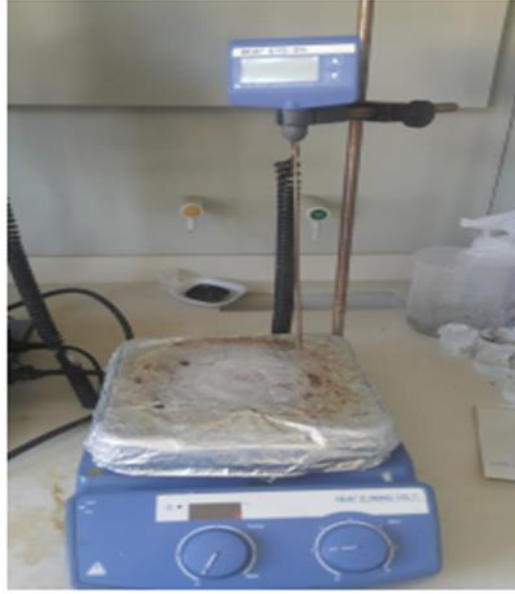
Şekil 5.4 : Hassas tartı.

5.2.2. Manyetik karıştırıcı

Numune hazırlama çalışmaları esnasında 2 farklı amaç için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Bunlar;

- Altlık malzemesi olan titanyum alaşımı levhanın oksidasyonu sırasında, elektrolitteki iyon akışının devamlılığını sağlamak adına çözeltiyi karıştırmak;
- Kaplama malzemesi olan polimer kompozitin hazırlanışı sırasında, karışım homojenliğini sağlama amacıyla çözeltinin ısıtılarak karıştırılması içindir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan manyetik karıştırıcının resmi Şekil 5.5. de verilmiştir.



Şekil 5.5 : Manyetik karıştırıcı.

5.2.3. Elektriksel güç kaynağı

Çalışmalarda, Ti6Al4V levhanın anodik oksidasyonunda anot-katot arasında elektrokimyasal tepkimenin gerçekleşmesi için gereken elektriksel gücü sağlama amaçlı amaçlı Şekil 5.6. da verilen PASCO marka güç kaynağı kullanılmıştır.



Şekil 5.6 : Elektriksel güç kaynağı.

5.2.4. Isıl işlem fırını

Titanyum alaşımı levhanın oksidasyonundan hemen sonra, yapılan oksitleme işlemindeki elde edilen yüzeyin korunması ve yüzey pürüzlülüğünü arttırarak, polimer kompozite daha iyi tutunmasını sağlamak amacıyla yapılan ısıl işlemler, Şekil 5.7' de gösterilen PROTHERM marka ısıl işlem fırınında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.7 : Isıl işlem fırını.

5.2.5. Etüv

Çalışmada polimer kompozitle kaplanmış titanyum alaşımı levhanın, kaplama işleminin hemen ardından ısıl işlemi için kullanılan BINDER marka etüv Şekil 5.8. de verilmiştir.



Şekil 5.8 : Etüv.

5.2.6. Dip-coating (Daldırma) cihazı

Ti6Al4V alaşımı plakanın polimer kompozitle daldırılarak kaplanması için kullanılan TEKNOSEM marka dip-coating (daldırma-kaplama) Şekil 5.9. da verilmiştir.

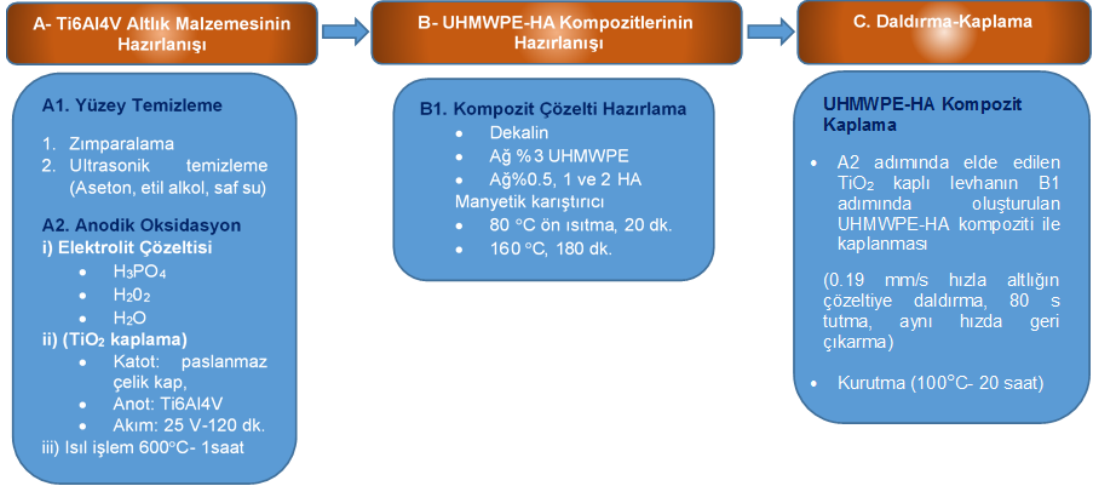


Şekil 5.9 : Dip-coating (daldırma) cihazı.

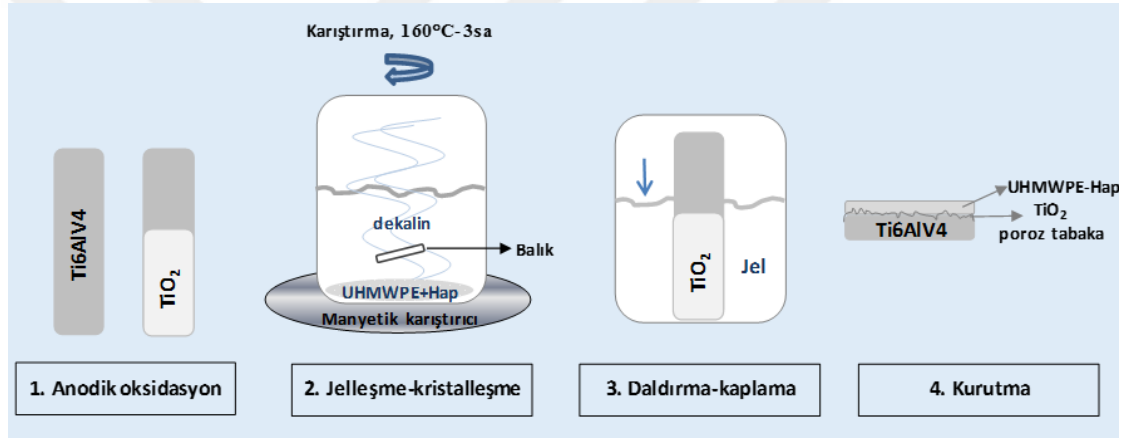
5.3. Deney Akışı

Mevcut tezde deneysel çalışmalar Şekil 5.10 daki akım şemasında ve grafiksel olarak Şekil 5.11. de gösterildiği gibi 3 ana başlık altında gerçekleştirilmiştir.

- Altlık malzemesi olan Ti6Al4V alaşımı levhanın ve yüzey hazırlaması anodik oksidasyon yöntemi ile TiO₂ ile kaplanması,
- Farklı ağırlık oranlarında HAp içeren UHMWPE-HAp kompozitlerinin hazırlanışı ve
- TiO₂ kaplanmış levhanın oluşturulan UHMWPE-HAp çözeltisine daldırılarak kaplanması



Şekil 5.10 : UHMWPE-HAp kompozitlerinin, TiO₂ kaplı Ti6Al4V alaşımı levhanın yüzeyine kaplanmasını gösteren akım şeması



Şekil 5.11 : UHMWPE-HAp kompozitlerinin, TiO₂ kaplı Ti6Al4V alaşımı levhanın yüzeyine kaplanması.

5.3.1. Kaplama altlığı Ti6Al4V levhanın anodik oksidasyonu

Polimer kompozit kaplama için altlık malzemesi olan Ti6Al4V levha, kaplama öncesi hem titanyumun mekanik ve korozyon özelliklerini artırmak hem de altlık malzemeye kompozitin daha iyi yapışmasını sağlamak amacı ile anodik oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ve yüzeyi TiO₂ ile kaplanarak pürüzlendirilmiştir. Bu oksitleme çalışması genel olarak; temizleme, oksidasyon ve oksidasyon sonrası ısıl işlem olarak üç adımdan oluşmaktadır.

5.3.1.1. Ti6Al4V levhanın yüzey işleminin öncesi temizliği

Titanyum alaşımı levha öncelikle uygun numune boyutlarına kesilerek yüzeyi sırası ile 400, 600 ve 800 numaralı zımparalar ile mekanik olarak, sonrasında ise sırasıyla; aseton, etanol ve saf su olmak üzere üç farklı banyo ortamında ultrasonik temizleme cihazı içerisinde kimyasal olarak temizlenmiştir.

5.3.1.2. Ti6Al4V levhanın anodik oksidasyonu

Temizlik aşamasından geçen anot levha, H₃PO₄ ve H₂O₂ kimyasallarından oluşan elektrolit sıvısı içerisinde, katotta paslanmaz çelik kap kullanılarak, iki saat boyunca, elektriksel güç kaynağı yardımıyla yaklaşık 25 V elektrik akımı verilerek anodik oksidasyon işlemine maruz bırakılmıştır.

5.3.1.3. Oksidasyon işlemi sonrasında ısıtma işlemi

Anodik oksidasyon sonrası oksitlenmiş titanyum alaşımı levha, oksit tabakasının korunması ve kompozite tutunmayı arttıracak pürüzlülüğün daha da artması için ısıtma işlemi fırınlarında 600 °C ye kadar ısıtılıp 1 saat süreyle bu sıcaklıkta bekletilerek tavlama işleminden geçirilmiştir.

5.3.2. UHMWPE-HAp kompozitinin hazırlanması

Ağ. %3 UHMWPE ile ağ. %0, %0,5, %1 ve %2 HAp tozları, dekalın içerisinde jelleşme kristalleşme yöntemi ile UHMWPE-HAp kompozitleri elde edilmiştir. UHMWPE-HAp kompozitlerinin üretim akım şeması Şekil 5.12.de verilmiştir.



Şekil 5.12 : Elde edilen polimer kompozit çözeltileri.

UHMWPE ve UHMWPE+HAp kompozitleri, jelleşme kristalleşme metodu ile üretilmiştir. Ağ% 3 UHMWPE tozları dekalin çözeltisinde çözülmüştür. UHMWPE ne ilave edilen HAp miktarı, UHMWPE nin ağırlıkça oranına göre belirlenmiş olup UHMWPE matrikse sırasıyla; Ağ. %0,5, 1 ve 2 oranında HAp tozu eklenmiştir. Daha sonra manyetik karıştırıcı yardımıyla ısıtılarak çözme işlemine başlanmıştır. 80°C ye kadar ısıtılan karışım, aynı sıcaklıkta 20 dakika tutulmuştur. Tutma işleminin ardından çözelti sıcaklığı 160°C ye çıkartılmıştır ve bu sıcaklıkta yaklaşık 40 dakika bekletilmiş (gözle görülebilen homojenizasyon gerçekleşene kadar), bekleme esnasında karıştırılmaya devam edilmiştir.

5.3.3. Daldırma- kaplama yöntemi

TiO₂ kaplanmış titanyum alaşımı, UHMWPE ve UHMWPE-HAp kompozitleri ile dip coating (daldırma- kaplama) yöntemi ile kaplanmıştır. Daldırma- kaplama cihazının çene kısmına yerleştirilen altlık, 1,9 mm/s hızla çözelti içerisine daldırılmış, 80 saniyelik bir bekleme süresinin ardından yine aynı hızda çözülden çıkarılmıştır. İşlem sonucunda kaplanmış olan numune 100°C ye ısıtılmış etüv içerisine alınarak 20 saat süren kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.4. Karakterizasyon Çalışmaları ve Analizler

5.4.1. SEM (Scanning Electron Microscopy), FESEM, EDS (Energy Dispersive Spectrometry) ve XRD analizi

Elde edilen numunelerin mikroyapıları ile kimyasal bileşen analizleri JEOL 6060 LV marka SEM (Scanning Electron Microscopy /Taramalı Elektron Mikroskobu), FEI marka FESEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu), EDS /EDX (Energy Dispersive Spectrometry) ve XRD (X Işınları Difraktometresi) yardımıyla incelenmiştir.

SEM mikroskobunun temel çalışma prensibi genel olarak; yüksek voltajlı elektron demetiyle numunenin bombardıman edilmesi, bu elektronların numune yüzeyini taraması, tarama sırasında numune atomlarıyla elektronlar arasında gerçekleşen oluşumların çeşitli sinyaller vermesi ve bu sinyallerin bir dedektör yardımıyla toplanarak bilgisayar monitörüne aktarılması şeklindedir.

İncelenecek malzemeye gönderilen elektronlar, malzemenin iç yörüngedeki elektronlarını koparabilirler. Koparak uzaklaşan elektronun yerini dış yörüngedeki bir elektron doldurabilir ve bu yer alma işlemi esnasında ortaya enerji farkını gösteren bir karakteristik x ışını çıkar. Karakteristik x ışınları, numune içerisinde hangi elementin var olduğunu ve miktarını göstermektedir. Bu elementel bilgiler, X- ışınları spektroskopisi yani EDS analizi ile elde edilir.



Şekil 5.13 : SEM-EDS cihazı.

X ışını kırınımı yöntemi ile herbir elementin kendine ait olan atomik dizimine göre yansıttığı karakteristik dalgalar bileşimin içerisindeki faz yapısını göstermektedir. Bu sayede malzeme içerisindeki faz yapılarını cihaz verilerindeki pikler aracılığıyla tayin etmeyi sağlar.



Şekil 5.14 : XRD analiz cihazı.

5.4.2. DSC (Differential scanning calorimetry / Diferansiyel taramalı kalorimetre) analizi

Çalışmalarda elde edilen saf polimer ve polimer kompozit kaplanmış numunelerin erime ve termal değişim noktalarını tespit etmeyi ve saptanan noktalar aracılığıyla enerji farklılıkları hakkında bilgi edinmeyi amaçlayarak, termal analiz yöntemlerinden biri olan DSC (Differential Scanning Calorimetry / Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) analizi yapılmıştır.

DSC Analizi; özellikleri incelenecek numune ve referans alınan malzemeye ait ısı akışı arasındaki farkı, sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen bir termal analiz yöntemidir. DSC analizi ile camsı geçiş sıcaklığı; erime, süblimleşme, yanma entalpileri değeri ve faz değişimleri tayin edilebilir.

Analiz sırasında incelenecek numune ve referans malzeme ayrı bölmelerde kendilerine ait ısıtma üniteleriyle birlikte yer alır. Termal işlemlerin uygulanması esnasında numunede ya da referans malzemede herhangi bir ısıl değişim gerçekleşirse bölmelerdeki ısı üniteleri iki malzeme arasındaki termal farkı kapatmak için gerekli işlemleri uygular. Eğer endotermik bir reaksiyon gerçekleşirse ısı ünitesi sıcaklığı arttırıcı, egzotermik bir reaksiyon gerçekleşirse sıcaklığı azaltıcı yönde çalışır. Bu işlemler esnasında oluşan enerji farklılığı endotermik ya da egzotermik pikler sayesinde tayin edilir.



Şekil 5.15 : DSC analizi cihazı

5.4.3. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) analizi

Üretilen malzemeler üzerinde uygulanan bir diğer analiz yöntemi FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer / Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre) analizidir. Bu analiz, saf polimer ve polimer kompozit malzemelerin organik yapısını tayin etmek ve bu yapı içerisindeki fonksiyonel bağlar hakkında bilgi edinmek amaçlı, Perkin Elmer Spektrum 100 marka FTIR spektroskopisi cihazı kullanılarak yapılmıştır.

FTIR analizi; organik bağ yapıları, bu bağlar arasındaki fonksiyonel gruplar, fonksiyonel grupların bağlanma yerleri, incelenen malzemenin alifatik ya da aromatik olup olmadığı konularında çeşitli bilgiler verir.

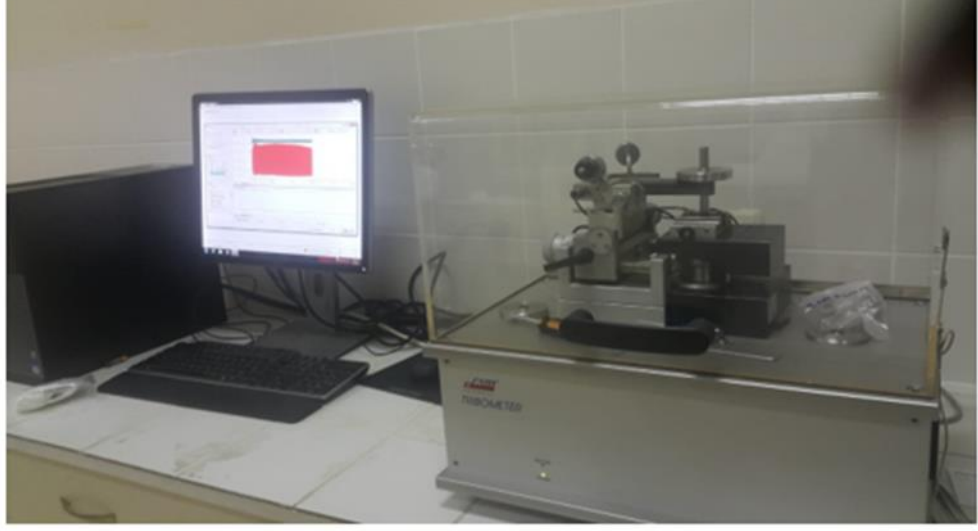
Bu analiz; incelenecek malzemenin IR (kızıl ötesi) ışınlarına maruz bırakılmasıyla yapılan IR spektrometre analizlerinin bir koludur. Malzemeye gönderilen ışınlar, molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulur ve bunun sonucunda belli frekans değerlerinde karakteristik sinyaller (bantlar) meydana gelir. Bu sinyallerin frekans değeri, bant genişliği ve şiddeti, ışına maruz bırakılan numunenin tanımlanması hakkında bilgiler verir. FTIR da ışın şiddeti zamanın bir fonksiyonu olarak gösterilir.



Şekil 5.16 : FTIR spektroskopisi cihazı.

5.4.4. Aşınma analizi

Saf polimer ve polimer kompozit çözeltilerle kaplanmış malzemelerin aşınma direnci özelliklerini incelemek amaçlı, CSM Instruments marka tribometre (aşınma cihazı) vasıtasıyla, 6mm çapa sahip alümina bilya ve 2N yük kullanılarak lineer modda aşınma analizi gerçekleştirilmiştir. Cihaz 12cm/s hız ve 6000 çevrime ayarlanarak çalıştırılmıştır.



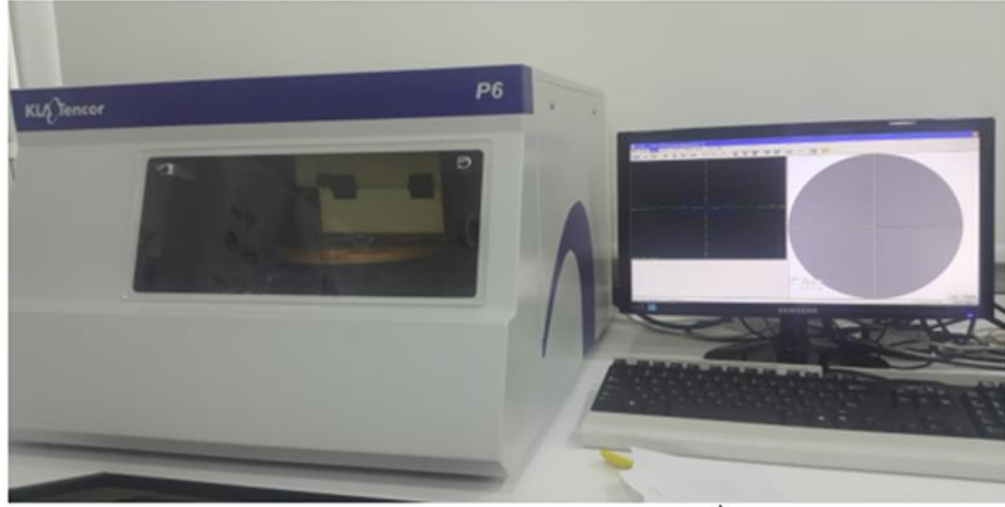
Şekil 5.17 : Aşınma analizi cihazı

5.4.5. Yüzey pürüzlülüğü ölçümü

Ti6Al4V altlık yüzeyinin polimer kompozitle kaplanmadan önce altlık ile kompozitin birbirine tutunması için gerekli olan pürüzlülüğünün tayin edilmesinde Anodik oksidasyona uğratılan titanyum alaşımı numunelerin ısıl işlem öncesi ve sonrasında yüzey pürüzlülükleri TR200 Yüzey Pürüzlülüğü Analiz Cihazı yardımıyla ölçülmüştür. Numune üzerinde bir milin çalışma yüzeyi boyunca ilerlemesiyle yüzey pürüzlülüğü sayısal olarak ölçülür ve belirlenen değerler cihazdan okunur.

5.4.6. Yüzey profilometresi

Çalışmada, aşınmaya maruz bırakılmış numunelerin yüzeylerinde işlem sonucu oluşan izlerin derinliklerini ölçerek aşınma direnci konusunda bilgi edinilmesini sağlayan KLA Tencor marka yüzey profilometresi kullanılmıştır.



Şekil 5.18 : Yüzeý profilometresi.

5.4.7. UHMWPE-HAp kompozit kaplamaların yapay vucüt sıvısı (SBF) içerisinde biyo uyumluluk testleri

Bu çalışmada UHMWPE-HAp kompozit kaplamalarının in vitro biyoaktivite deneylerinin yapılması için SBF çözeltisi kullanılmıştır. Kan plazması ve SBF iyonik bileşimi Tablo 5.1’de verilmiştir. Tablodaki konsantrasyonlara göre ilgili tuzlar damıtılmış suda çözülmüştür. SBF hazırlanırken, çökelmeyi önlemek için pH, hidroxymethyl aminometan (TRIS) ve 1,0M HCl kullanılarak 7,4’e ayarlanmış ve reaktifler, 700 ml suda her biri tamamen çözüldükten sonra diğeri ilave edilmiştir.

Tablo 5.1 : SBF ve kan plazmasındaki iyon konsantrasyonları.

İyon (mM)	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Kan	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	1,0	0,5	27,0
SBF	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	1,0	0,5	4,2

SBF içerisindeki biyomimetik proses 37 oC ve pH =7.4’de SBF (sentetik vücut sıvısı) içinde oluşan heterojen kalsiyum fosfat çekirdeklenmesinin çökmesine dayanmaktadır. Sentetik vücut sıvısı insan kan plazmasının inorganik oluşumuna eşit konsantrasyonu ile insan vücut sıvısının kimyasal analizinin oluşturulması sonucu hazırlanmaktadır. Hazırlanan SBF içerisinde kemik benzeri apatit biriktirilmesi ile olan biyomineralizasyon su banyosunda 37°C’de gerçekleştirilmiştir. Yüzeýde oluşan apatit, çözelti içindeki kalsiyum ve fosfat iyonlarını tüketeceği için, belirli aralıklarla sentetik vücut sıvısı

yenilenmiştir. UHMWPE ve UHMWPE-HAp kompoziti malzemelerin SBF ortamında vücut sıcaklığında 8 gün bekletilerek yüzeyinde kemik benzeri apatit birikimi gerçekleştirilmiş ve SEM-EDS ile karakterize edilmiştir

5.4.8. Temas açısı (ıslatma açısı) analizi

UHMWPE-HAp kompozit kaplamaların SBF çözeltisi içerisinde bekletmeden önce ve beklettikten sonra insan vücudu ile biyouyumluluğunu- hidrofilikliğini tayin edebilmek için temas açısı (Attention Optical Tensiometer) ölçüm cihazı kullanılmıştır. Altlık yüzeylerine mikrolitre hacimli distile su damlatılarak pendant drop methodu ile temas açısı analizi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem süreci öncesinde temas açısı cihazı kalibrasyonu yapılmış ve altlık düz hale getirilmiştir.

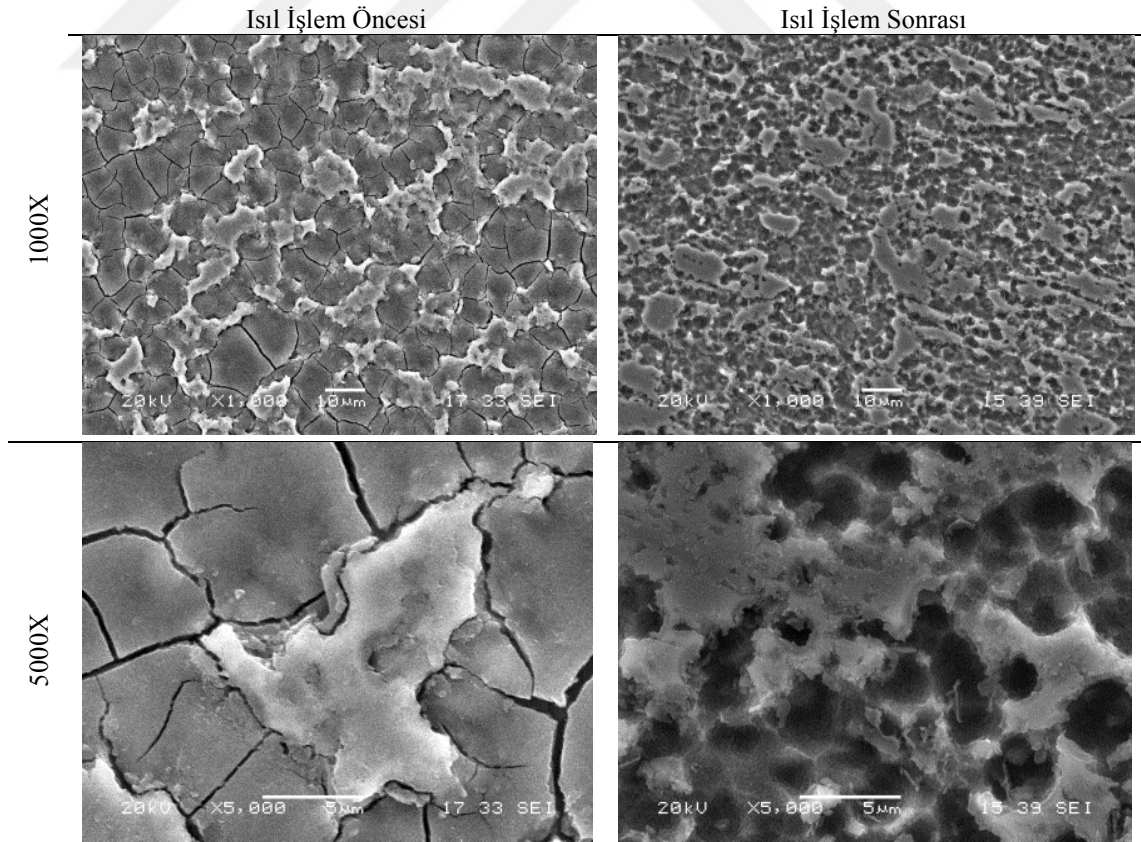
BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

Mevcut tez çalışmasında gerçekleştirilen deneysel sonuçlar 2 ana başlık altında incelenmiştir.

6.1. Ti6Al4V Alaşımının Anodik Oksidasyon ve Isıl İşlem Sonrası Karakterizasyonu

6.1.1. SEM ve EDS analizi sonuçları

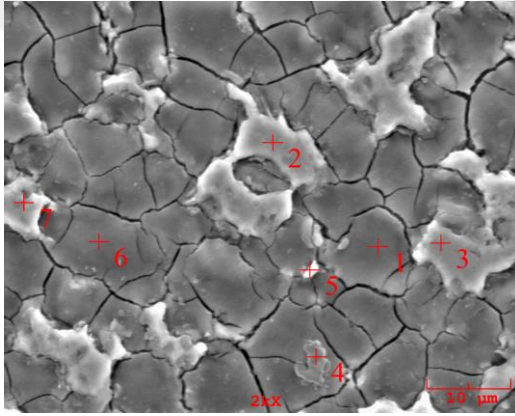
120 dk süresince %25 fosforik asit ve %75 hidrojen peroksit çözeltisinde anodik oksidasyon işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşımının ısı işlem öncesi ve sonrası yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.1’ de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 6.1 : Anodik oksidasyon işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşımının ısı işlem öncesi ve sonrası yüzey SEM görüntüleri.

Anodik oksidasyon sonrası yapılan SEM incelemelerinde düzgün ve homojen kaplamalar elde edilmiştir. Anodik oksidasyon işleminde voltaj boşalmaları ve verilen ark miktarına bağlı olarak girinti çıkıntılı yüzeyler elde edildiği ve çatlakların oluştuğu görülmüştür.

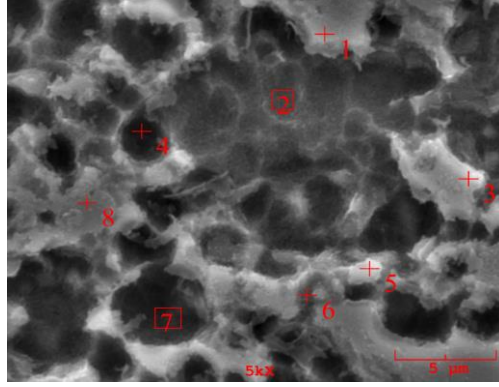
Isıl işlem sonrasında alınan SEM görüntülerinde ise çatlakların kapandığı, boşlukların giderildiği, girinti çıkıntılı yüzeylerin daha homojen ve pürüzlü hale geldiği gözlemlenmiştir. Böylelikle ısıl işlemin etkisiyle daha homojen, pürüzlü ve düzgün oksit tabakaları elde edilmiştir. Anodik oksidasyon işlemi uygulanmış ve sonrasında ısıl işlem görmüş numunelerin yüzeylerinde oluşan oksit tabakalarının belirlenebilmesi için SEM-EDS nokta analizleri yapılmış ve ısıl işlemsiz numunelerin analiz sonuçları Şekil 6.2’de, ısıl işlemlenmiş numunelerin analiz sonuçları Şekil 6.3.’de verilmiştir.



Elt.	Atomik %						
	1	2	3	4	5	6	7
O	67.5	40.7	26.3	73.4	67.1	62.7	42.3
Al	5.01	8.24	9.80	3.77	5.20	5.02	8.30
Ti	27.3	51.0	63.8	22.7	27.6	32.2	49.3

Şekil 6.2 : Isıl işlem öncesi Ti6Al4V un SEM Görüntüsü ve EDS analizi.

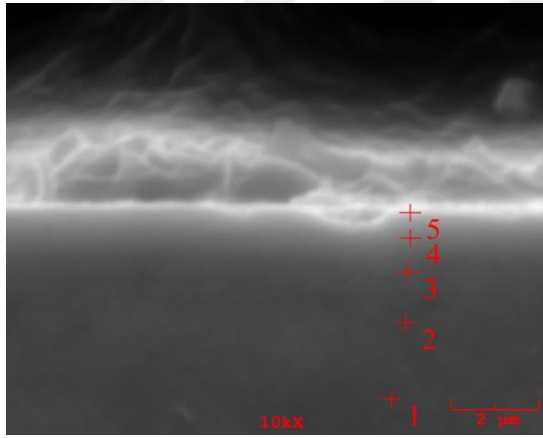
SEM- EDS analiz sonuçlarından, Ti6Al4V alaşımının tüm yüzeyinin oksit tabakası ile kaplandığı; açık renkli, parlak bölgelerin oksijence zengin olan bölgeler olduğu görülmüştür. Aynı zamanda bu durumda atomik yüzde tablolarındaki O ve Ti elementlerinin değerleri incelendiğinde, oluşan oksitin TiO₂ formunda olduğu da anlaşılmıştır.



Elt.	Atomik %			
	1	2	3	4
O	46.45	37.829	66.254	26.097
Al	6.41	8.242	5.665	7.189
Ti	47.14	53.929	28.081	66.714

Şekil 6.3 : Ti6Al4V un ısıtım işlem sonrası SEM Görüntüsü ve EDS analizi.

Isıtım işlem uygulandıktan sonra alaşıım yüzeyinde parça parça görülen oksit partikülleri sıcaklığın etkisiyle bir araya gelip daha homojen bir dağılım gösterdiği Şekil 6.3'ten anlaşılmaktadır. Isıtım işlem öncesi numune görüntüsünde poroz bir yüzey görülemezken ısıtım işlem sonrası oldukça gözenekli bir yüzey elde edildiği izlenmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak ısıtım işlem sonrası istenilen pürüzlü, gözenekli ve homojen yapı elde edilmiş olduğu kanısına varılmıştır.



Elt.	Atomik %				
	1	2	3	4	5
O	0.00	0.00	0.00	24.289	61.89
Ti	100.	100.	100.	75.711	38.10

Şekil 6.4 : Ti6Al4V numunesinin kesitinin ısıtım işlem sonrası SEM Görüntüsü ve EDS analizi.

Yüzeydeki oksit katmanının ispatı amacıyla yapılan, numune kesitinin SEM-EDS analizlerinde, Şekil 6.4'de görüldüğü gibi; numunenin çekirdek kısmından yüzeye doğru gidildikçe 4.ve 5. noktalarında atomik oksit yüzdesinde artış olduğu; 1,2 ve 3. noktalarda ise oksit tabakasına rastlanmadığı görülmektedir.

6.1.2. Ti6Al4V un yüzey pürüzlülüğü incelemesi

Anodik oksidasyon işlemi sonrası ısıtılmış ve ısıtılmamış numunenin ölçülen yüzey pürüzlülük değerleri standart sapma değerleri ile birlikte Tablo 6.1’de verilmiştir.

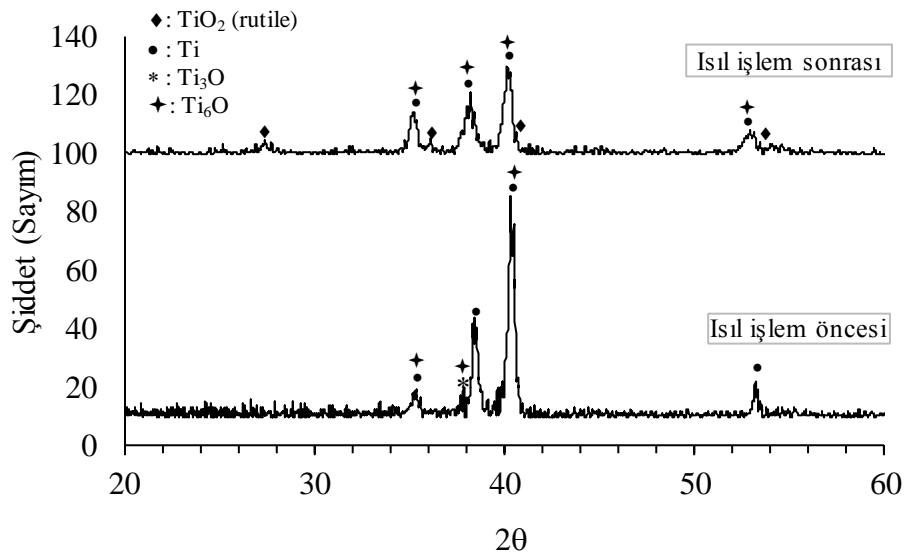
Tablo 6.1 : Anodik oksidasyon işlemi görmüş Ti6Al4V un ısıtılma öncesi ve sonrası ortalama yüzey pürüzlülük değerleri.

Ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra) (μm)	
Isıtılma Öncesi Ti6Al4V un Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü Değeri	0,2880 \pm 0,02293
Isıtılma Sonrası Ti6Al4V un Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü Değeri	0,3312 \pm 0,00526

Tablo 6.1’ de yüzey pürüzlülüğünün ısıtılma ile beraber arttığı gözlemlenmiş ve Ti6Al4V un yapısındaki oksidasyon sonrasında meydana gelen çatlakların tamamen giderildiğini, sürekli alt kısımdan tomurcuklanarak büyüyen bal peteği görünümündeki yüzeylerin ortaya çıktığını gözlemlediğimiz SEM görüntüleri ile uyumlu olan sonuçlar elde edilmiştir.

6.1.3. XRD İncelemeleri

Anodik oksidasyon yöntemi ile yüzeyleri oksitlenen Ti6Al4V alaşımının ısıtılma öncesi ve sonrası XRD paternleri Şekil 6.5’de gösterilmiştir.



Şekil 6.5 : Isıtılma görmemiş Ti-6Al-4V ve ısıtılma gören Ti-6Al-4V un XRD paternleri.

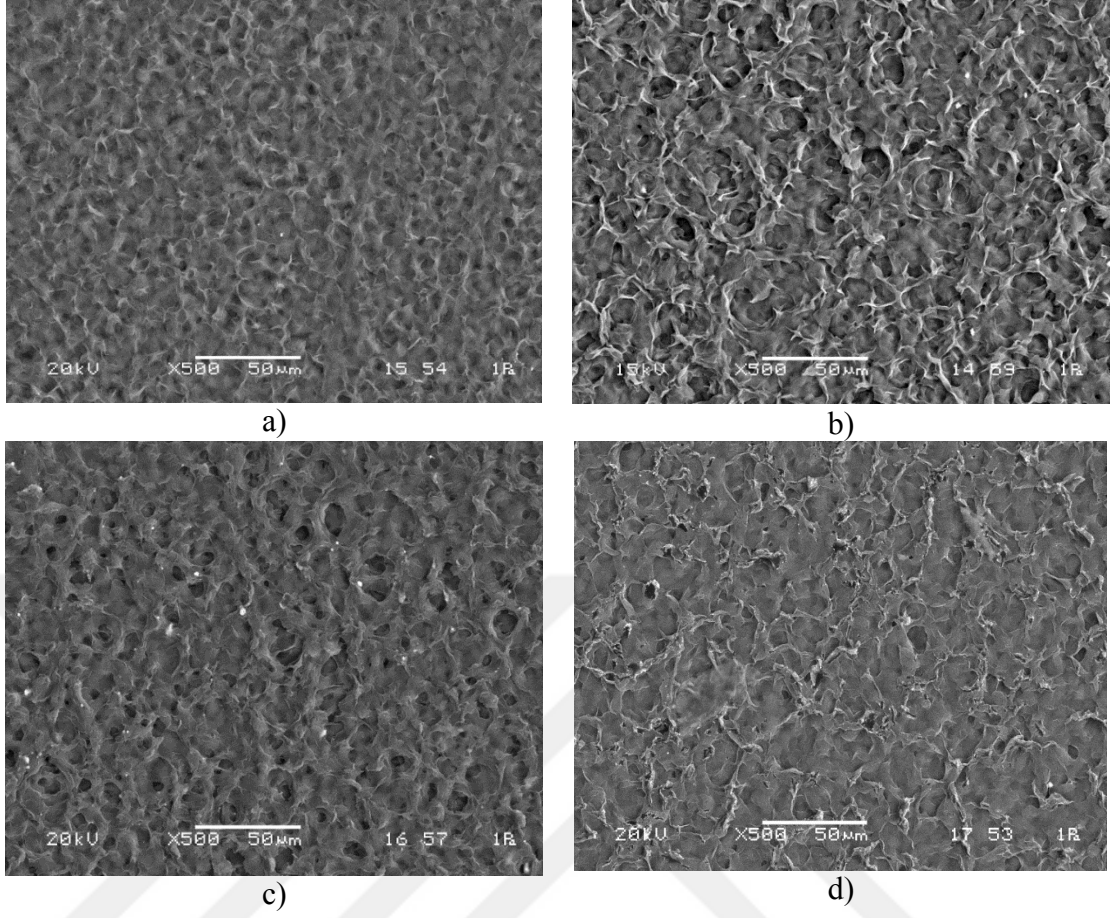
Isıl işlem öncesi XRD incelemelerinde kaplama kalınlığı çok düşük olması sebebiyle rutil fazının çok küçük pikler oluşturduğu görülürken, titanyuma ait piklerin baskın olduğu tespit edilmiştir. Analizde titanyum piklerinin yanı sıra Ti3O ve Ti6O'ya da rastlanmıştır. Isıl İşlem sonrasında numune incelemelerinde ise rutil fazına ait piklerin belirginleştiği ve karakteristik pikler oluşturduğu görülmüştür.

6.2. Oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının UHMWPE- HAp Kompoziti ile Kaplanma Sonrası Karakterizasyonu

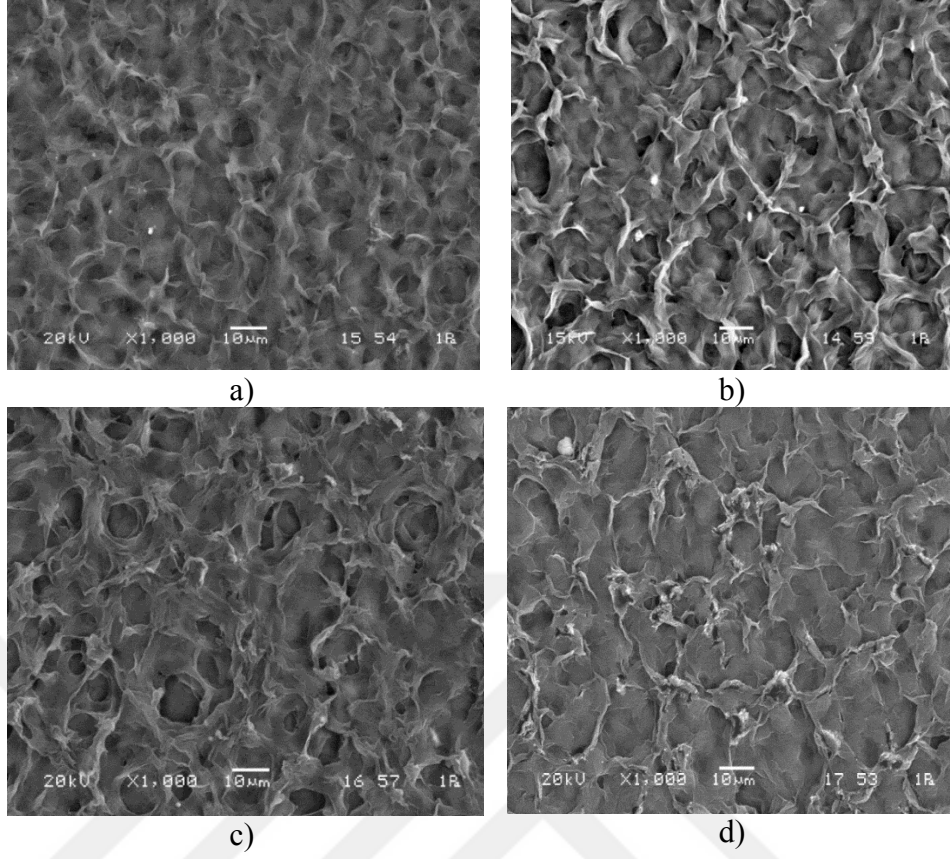
Ağırlıkça farklı oranlarda Hap içeren UHMWPE-HAp kompoziti ile kaplanmış oksitli Ti6Al4V alaşımlarının mikroyapı, faz, tribolojik ve biyo özelliklerin incelemeleri yapılmıştır.

6.2.1. SEM, FESEM ve EDS sonuçları

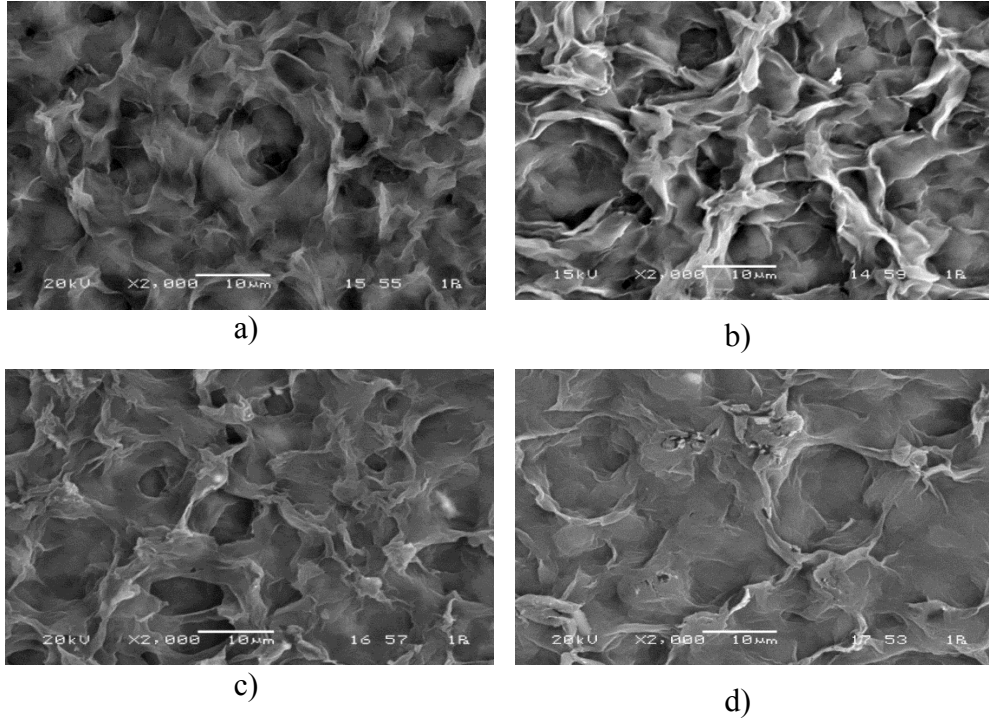
Oksitli Ti6Al4V alaşımı üzerine ağ.%0.5, 1 ve 2 HAp içeren UHMWPE-HAp kompozit kaplamalarının farklı büyütmelelerdeki SEM ve FESEM görüntüleri Şekil 6.6, Şekil 6.7, Şekil 6.8., Şekil 6.9. ve Şekil 6.10'da gösterilmiştir.



Şekil 6.6 : a) saf UHMWPE, b) UHMWPE-ağ.%0.5HAp, c) UHMWPE-ağ.%1HAp, d) UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitleri ile kaplanan anodik oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının 500X büyütmedeki SEM görüntüleri.



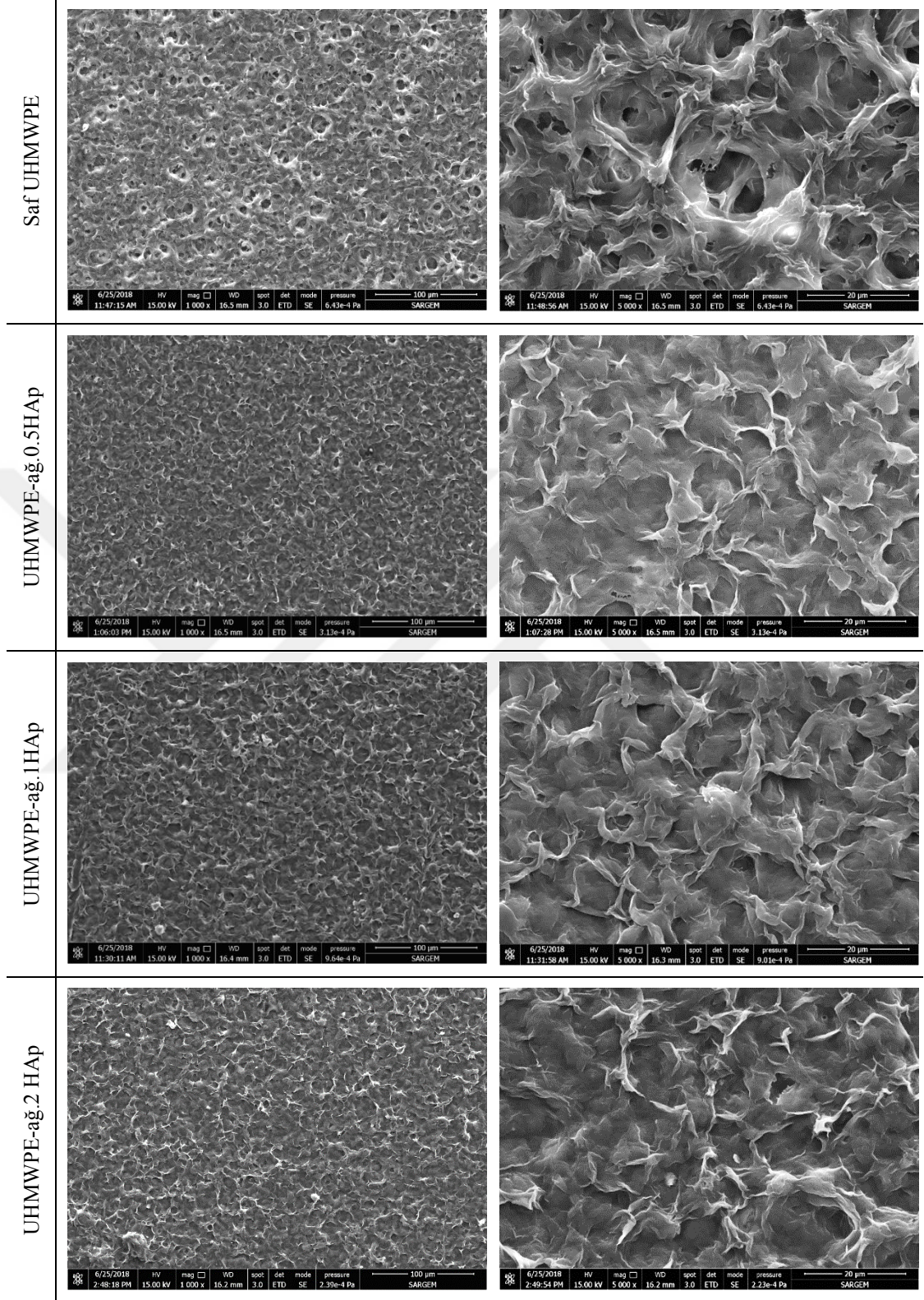
Şekil 6.7 : a) saf UHMWPE, b) UHMWPE-ağ.%0.5HAp, c) UHMWPE-ağ.%1HAp, d) UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitleri ile kaplanan anodik oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının 1000 X büyütmedeki SEM görüntüleri.



Şekil 6.8 : a) saf UHMWPE, b) UHMWPE-ağ.%0.5HAp, c) UHMWPE-ağ.%1HAp, d) UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitleri ile kaplanan anodik oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının 2000 X büyütmedeki SEM görüntüleri.

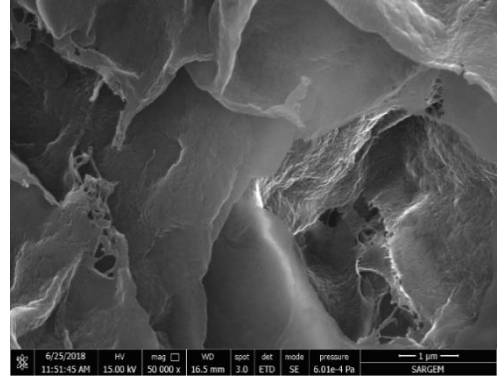
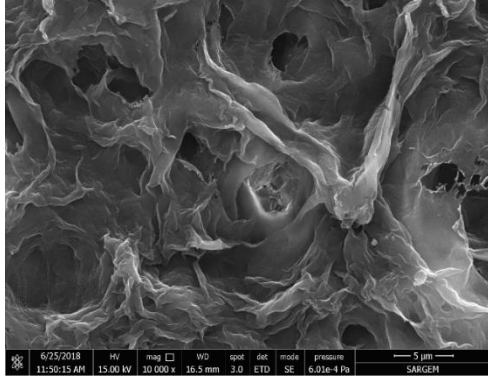
UHMWPE ve UHMWPE-HAp kompozit kaplamalarının mikroyapıları öncelikle SEM ile incelenmiştir. SEM mikrograflarındaki matriks içerisine gömülen beyaz renkte gözükten partiküllerin HAp i, gri zemin de UHMWPE yi göstermektedir. HAp partikülleri, polimer matriks tarafından sarılmış ve sıkıca bağlanarak UHMWPE matriks içerisinde homojen olarak dağılmıştır. Arayüzeyde görünür bir kusur gözlemlenmemekle beraber, HAp partiküllerinin polietilen matriks ile adhezyonu, kompozitin mekanik özelliklerini artırıcı etki göstermiştir.



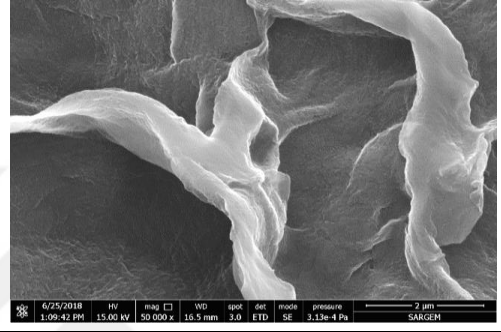
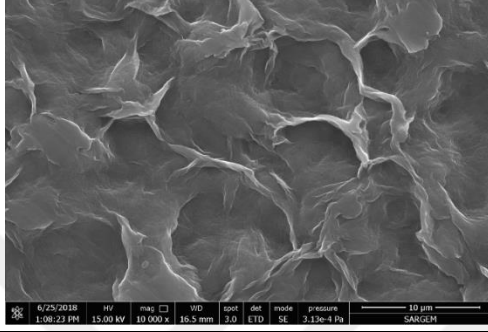


Şekil 6.9 : Saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1HAp ve UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitleri ile kaplanan anodik oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının 1000-5000 X büyütmedeki FESEM görüntüleri.

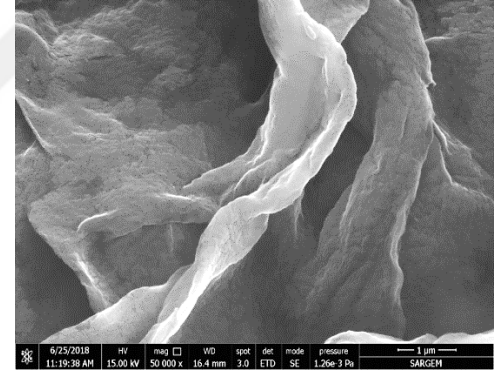
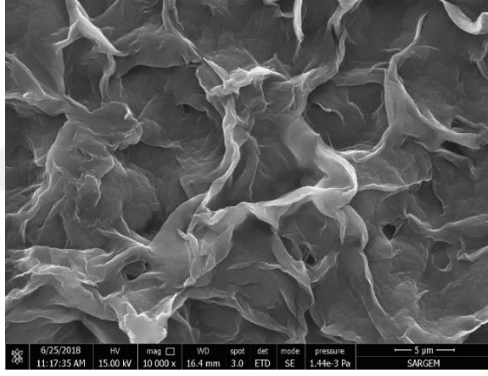
Saf UHMWPE



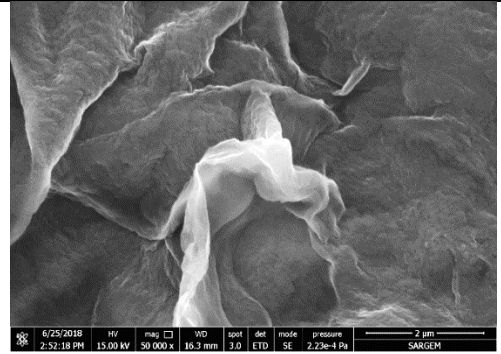
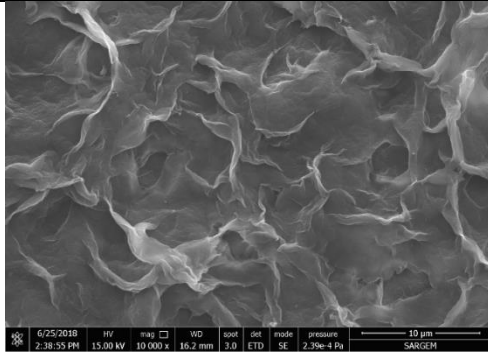
UHMWPE-ağ.0.5HAp



UHMWPE-ağ.1HAp



UHMWPE-ağ.2 HAp



Şekil 6.10 : Saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1HAp ve UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitleri ile kaplanan anodik oksitlenmiş Ti6Al4V alaşımının 10000-50000 X büyütmedeki FESEM görüntüleri.

UHMWPE ve UHMWPE-HAp kompozitlerinin mikroyapıları detaylı olarak FESEM ile incelenmiştir.

Mikroyapılardan kompozit kaplamaların UHMWPE lamelli kristallerinden oluşan homojen, poroz bir yapıda olduğu gözükmetedir. Lamel kristaller birbirine fibrillerle bağlanmıştır ve lamel kristaller arasındaki makroboşlukların çapı yaklaşık olarak 3-5 mikrometre boyutunda olup, HAp ilavesiyle por çapları azalmıştır. Bu sonuç HAp partiküllerinin çekirdeklenmeyi arttırmasından kaynaklanmaktadır. UHMWPE matrikse ilave edilen HAp partikülleri, çekirdeklenme görevi görerek; eriyik haldeki polimerin kristallenme derecesini arttırarak UHMWPE-HAp kompozitlerin mekanik özelliklerini iyi yönde etkileyecektir.

Yapılan tez çalışması ile uyumlu sonuçlar ortaya çıkaran F.S. Senatov ve arkadaşları, UHMWPE tozuna mekanik yöntemleriyle Al₂O₃ partikülleri ilave ederek kompozit bir yapı elde etmiş, oluşan kompozitin SEM mikroskobu incelemelerinde takviye malzemesi olarak kullanılan Al₂O₃ ün eklenmesiyle, toz haldeki saf UHMWPE nin mikroyapısındaki küresel taneciklerin giderek düzleştiğini ve daha sıkı bir yapıya dönüştüğünü gözlemlemişlerdir (Senatov, Baranov, Muratov, Gorshenkov ve Kaloshkin, 2014). Yapılan çalışmalarda da HAp miktarı arttıkça vadi düzleşmeleri görülmüştür. Bu da, mekanik özellikleri arttırıcı bir bağlanmanın göstergesi olabilir niteliktedir.

HAp miktarındaki artışla beraber artan bağ sayıları ve homojen yapı, elde edilen kompozitin yüksek mekanik özellik ve yüksek kristalinite özelliklerini sergileyeceğinin bir göstergesidir.

Matrikse ilave edilen HAp in, matriks içerisinde ilave oranı arttıkça, kompozit yapıdaki homejenizasyonun, takviye miktarına göre artışı, yüksek büyütme oranlarında daha net gözlenmektedir.

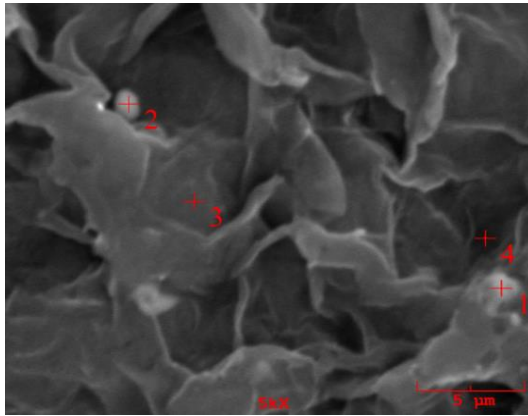
Bharat Panjwani ve arkadaşları, dip coating yöntemiyle saf UHMWPE yi, oksitlenmiş Ti₆Al₄V üzerine kaplamayı denemiş ve SEM mikroskobu Karakterizasyon taramalarında Saf UHMWPE kaplanmış yüzeyde içinde vadileri barındıran homojen yapıda lifli polimer zincirleri tespit etmiştir (Panjwani, Satyanarayana ve Sinha, 2011) Söz konusu çalışmada kompozit bir malzeme oluşturulmaksızın çalışılması sebebiyle vadi düzleşmeleri, moleküler kaynaşma gözlemlenmemiştir.

Kemeng Gong ve arkadaşları UHMWPE tozuna ALN takviye malzemesini, bilyalı değirmende mekanik aktivasyon yöntemi ve sıkıştırarak kalıplama metodu olmak üzere iki farklı üretim çeşidiyle eklemişler, bilyalı değirmende ürettikleri kompozit malzemenin

SEM görüntülerinde diğer üretim metoduna göre üretilen malzemeye göre daha fazla deformasyon gözlemlenmiştir. (Gong, Qu, Wang, Zhang,, Jiang ve Shen, 2016) Gerçekleşen tez çalışmasına göre farklı yöntemler denenerek yapılan bu çalışmada, mekanik aktivasyon sayesinde, takviye malzemesi ile UHMWPE nin arasında belli bir kaynaşmanın, yapışmanın gerçekleşmesinden ötürü daha fazla deformasyon oluşarak daha mukavemetli bir yapı elde etmişlerdir. Bu da tez çalışmasındaki HAp ve UHMWPE arasındaki birleşme mekanizması sonucu daha iyi mekanik özelliklere sahip bir malzeme elde edilebileceğinin öngörülmesiyle benzer sonuçlara varıldığını göstermektedir.

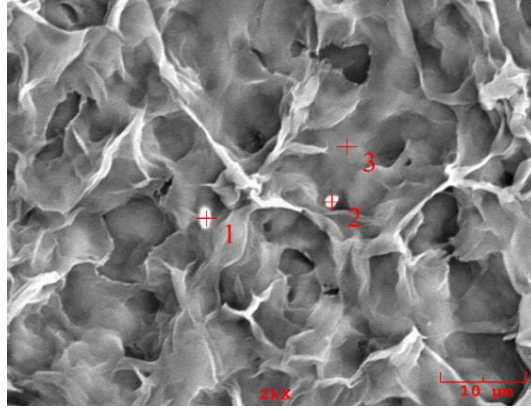
Honglong Wang ve çalışma arkadaşları ise UHMWPE ile ilgili çalışmalarında kompozit oluşturma aşamasında farklı bir yol izlemişlerdir. Deneylerinde, çarpaz bağlı bir yapı elde etmek amacıyla Saf UHMWPE tozunu, 50 ve 150 kGy olmak üzere farklı şiddetlerdeki gama ışınlarına maruz kalmış UHMWPE ye, kimyasal ve mekanik safhalardan oluşan bir proses gerçekleştirerek dop etmişler ve işlemlerinin sonucunda yaptıkları SEM mikroskobu analizlerinde ,elde edilen kompozitlerden, 50 kGy şiddetindeki gama ışınına maruz bırakılan numunenin, 150 kGy lik şiddetindeki gama ışınına maruz bırakılan numuneye göre daha homojen, daha eriyebilir ve daha uyumlu bir kompozit yapı sergilediğini tespit etmişlerdir. (Wang., Zhang, Xing ve Wu, 2017) Bu çalışma da mevcut tez çalışmasında olduğu gibi mukavemetlendirme amacıyla ilave edilen takviye malzemesinin güçlendirilmesiyle, matriks alan içerisinde homojen ve uyumlu bir yapı elde edileceğini teyit eder niteliktedir.

Takviye malzemesi olan hidroksiapatitin farklı oranlardaki katkısına göre değişiklik gösteren EDS ve MAP analizleri Şekil. 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16. de gösterilmiştir.



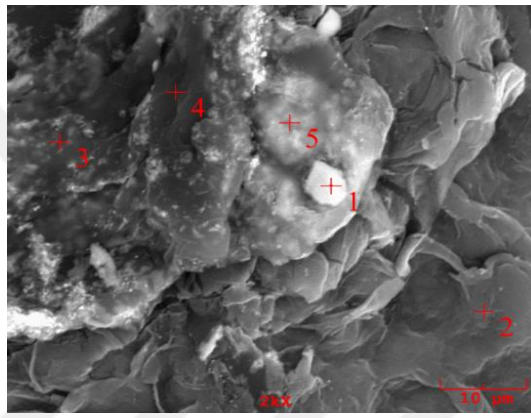
Elt.	1 Noktası	2 noktası	3 noktası
	Ağ. %	Ağ. %	Ağ. %
C	59.463	49.448	79.452
O	40.537	50.552	20.548

Şekil 6.11 : Saf UHMWPE nin EDS analizi.



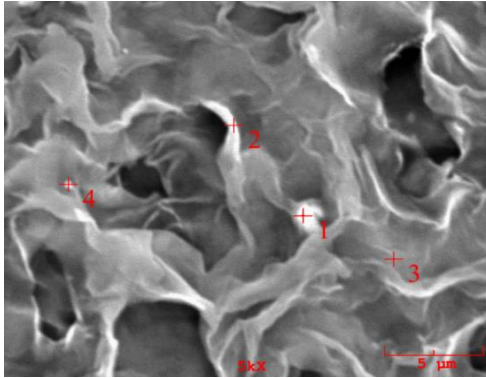
Elt.	1 Noktası	2 Noktası	3 noktası
	Ağ. %	Ağ. %	Ağ. %
C	73.959	88.542	84.713
O	16.860	7.220	15.093
P	3.582	1.549	0.165
Ca	5.599	2.690	0.029

Şekil 6.12 : UHMWPE-ağ.%0,5 HAp kompozit kaplamanın EDS analizi.



Elt.	1 Noktası	2 noktası	3 noktası
	Ağ. %	Ağ. %	Ağ. %
P	8.994	1.299	10.727
Ca	18.078	0.719	24.539

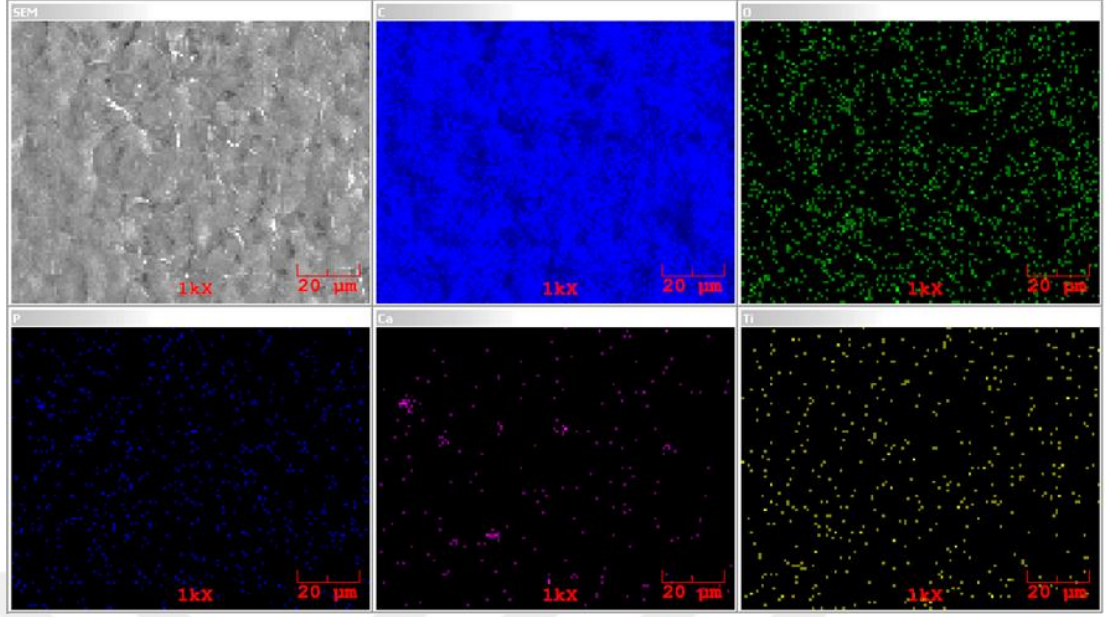
Şekil 6.13 : UHMWPE-ağ.%1 HAp kompozit kaplamanın EDS analizi.



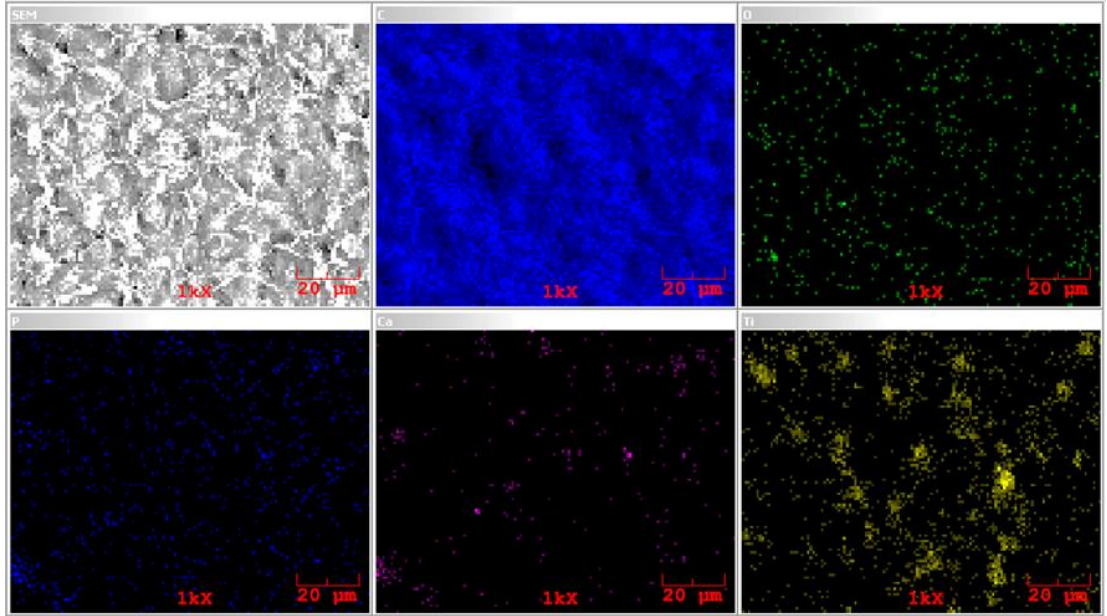
Elt.	1 Noktası	2 Noktası	3 Noktası	4 Noktası
	Ağ. %	Ağ. %	Ağ. %	Ağ. %
C	64.662	87.974	87.326	87.349
O	17.849	11.011	12.362	12.090
P	6.374	0.865	0.108	0.309
Ca	11.114	0.150	0.203	0.252

Şekil 6.14 : UHMWPE-ağ.%2 HAp kompozit kaplamanın EDS analizi.

UHMWPE-HAp kompozit kaplamalarının EDS analizlerinde, gri renkteki UHMWPE matriks içerisindeki beyaz renkli partiküllerde Ca, P ve O tespit edilmiştir. Bu noktadaki Ca/P atomik oranları yaklaşık olarak 1.67 olup; hidroksiapatitin varlığını ispatlamaktadır.



Şekil 6.15 : UHMWPE-ağ.%0.5Hap kompozit kaplamanın SEM-EDS Map analizi.

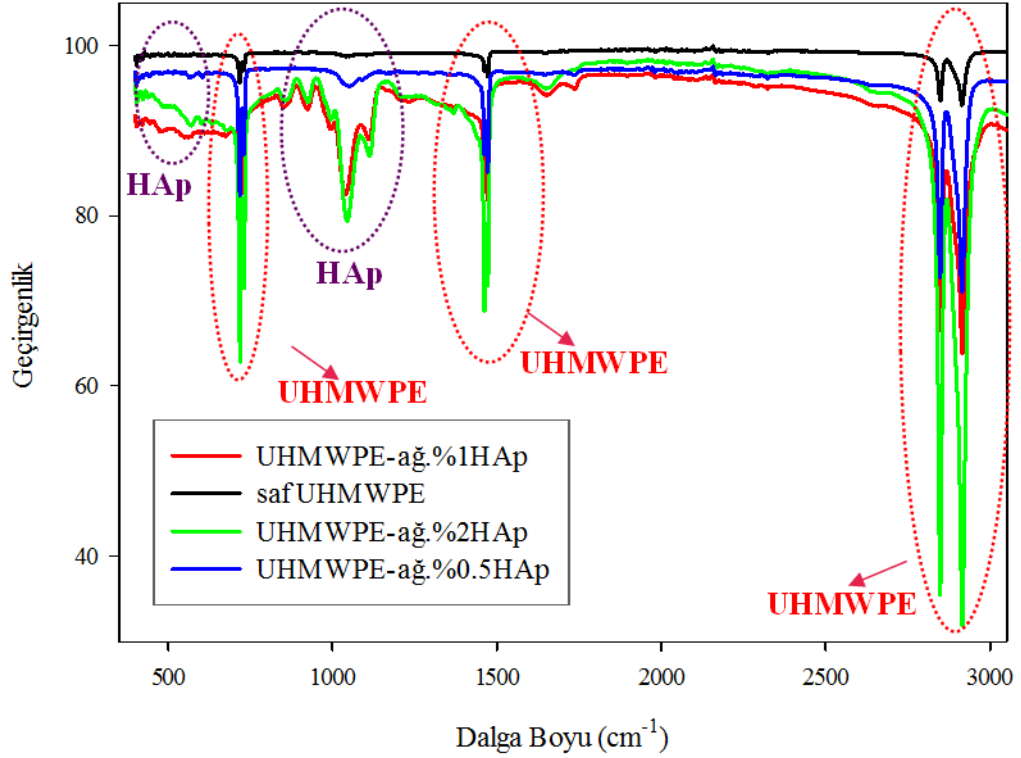


Şekil 6.16 : UHMWPE-ağ.%1Hap kompozit kaplamanın SEM-EDS Map analizi.

Şekil 6.15 ve 6.16' daki UHMWPE-Hap kompozitlerinin SEM-EDS Map analizlerinde Ca, P ve O'in birlikte bulunduğu ve matriks içerisinde homojen dağıldığı görülmüştür.

6.2.2. FTIR sonuçları

Organik yapıları hakkında fikir edinmek amacıyla IR ışınları ile muamele edilmiş saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1HAp, UHMWPE-ağ.%2HAp kompozit kaplamalarının FTIR analizleri Şekil 6.17’de gösterilmiştir.



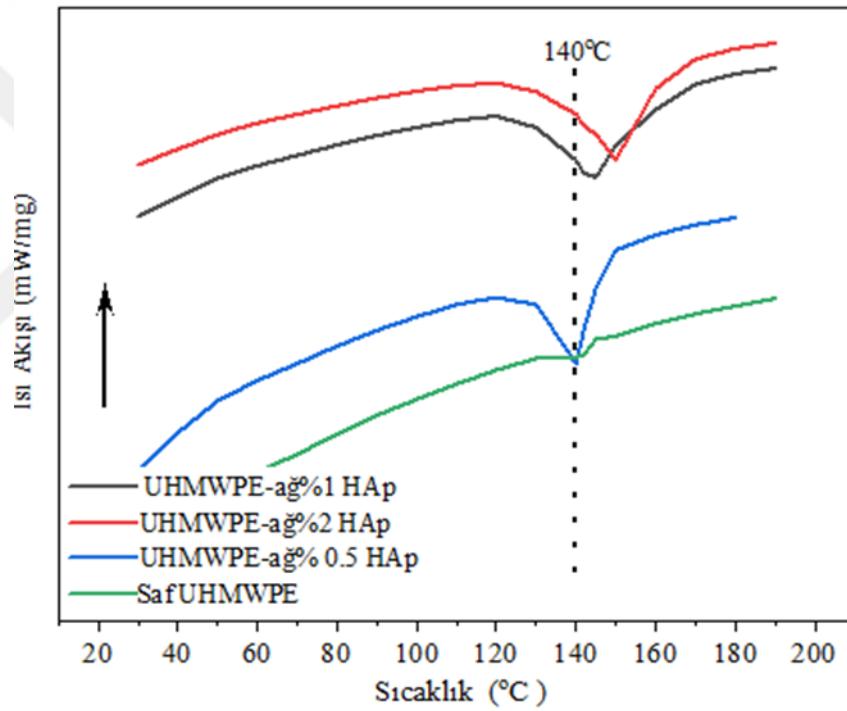
Şekil 6.17 : Saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1 HAp, UHMWPE-ağ.%2HAp kompozit kaplamalarının FTIR Analizi Grafiği.

Grafik üzerinde, 470 cm^{-1} v₂ (OPO) bükülmesine, 561 ve 610 cm^{-1} aralığındaki çift v₄ (OPO) bükülmesine, 957 cm^{-1} v₁ (PO) simetrik gerilmesine ve 1033 ile 1074 cm^{-1} aralığındaki çift v₃ (PO) antisimetrik gerilme moduna karşılık gelmektedir. Bu bantlar, apatit kafesindeki PO₄³⁻ 'e ait karakteristik moleküler yapılarını göstermiştir. 10, 1, 70 ve 14 cm^{-1} 'deki bantları UHMWPE polimer zinciri yapısında bulunan CH₂ asimetrik gerilme, CH₂ simetrik gerilme, CH₂ düzlem içi bükülme ve UHMWPE'nin yüksek polimerizasyon derecesi ve uzun moleküler zincirinden kaynaklanan CH₂ bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir. FTIR sonuçlarından hem HAp hem de UHMWPE

yapısının karakteristik tüm pikleri belirlenmiştir ve yapıları doğrulanmıştır. UHMWPE'e ait CH₂ bağlarına ve HAp in varlığını gösteren P-O bağlarına ait pikler gözükmemektedir.

6.2.3. DSC sonuçları

UHMWPE'in ağırlıkça %0.5, 1 ve 2 HAp içeren UHMWPE-HAp kompozitlerinin, 10°C/dk ısıtma oranında, oda sıcaklığından 200 °C'ye kadar olan DSC eğrileri, saf UHMWPE ile birlikte Şekil 6.18'de verilmiştir. DSC eğrilerindeki endotermik pikler, numunenin ergime sıcaklığını (T_g) vermektedir. Piklerin altında kalan alan ergime entalpisini (ΔH) vermektedir.



Şekil 6.18 : Saf UHMWPE ve UHMWPE'in ağırlıkça %0.5, 1 ve 2 HAp içeren kompozitlerinin DSC Eğrisi.

Analiz sonucunda saf UHMWPE' de yaklaşık olarak 140°C' de ; ağ.%0,5, %1 ve %2 HAp ilaveli UHMWPE-HAp kompozitlerinde ise sırası ile 142, 145 ve 150°C noktalarında endotermik pikler elde edilmiştir. Erime esnasında oluşan bu pikler numunelerin ergime sıcaklıklarına karşılık gelmektedir. UHMWPE' e HAp ilavesi ile birlikte kompozitlerin ergime sıcaklıkları artış göstermiştir. Ergime pikinin altında kalan ergime entalpisini, yani ΔH_f (T_m)'i vermektedir ve bu değer malzemenin

kristalinitesiyle orantılıdır. Bu oran, Polimerlerin kristalinite oranı; akma gerilmesi, elastik modül, ve darbe direnci gibi mekanik özelliklerin tespit edilebilmesinde önemli bir etkidir. DSC analizi ise kristalinite oranının hesaplanmasında tercih edilen bir yöntemdir

Kristalinite miktarı:

$X_c = \Delta H_f(T_m) / \Delta H_f(T_m^0)$ eşitliği ile hesaplanabilir.

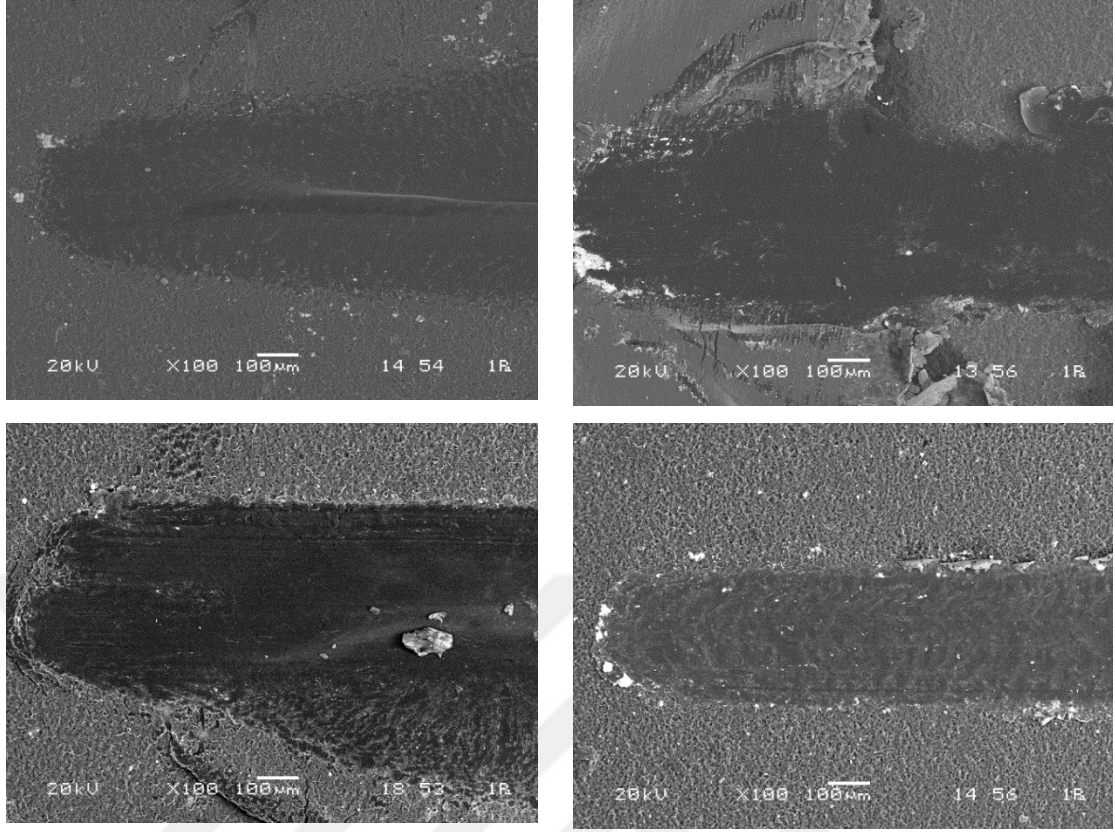
Burada X_c , kristaliniteyi, $\Delta H_f(T_m)$ ergime görünür entalpisini, $\Delta H_f(T_m^0)$ ise %100 kristalinite oranına sahip UHMWPE'in ergime entalpisini vermektedir ve bu değer 289.3 J/gr alınmıştır. DSC analizlerinden elde edilen verilerle hesaplanan UHMWPE- HAp kompozitlerinin kristalinite değerleri, ergime noktası ve ergime entalpileri ile birlikte Tablo 6.2'de verilmiştir. HAp partikülleri, yapı içerisinde kristalizasyon için çekirdekleyici olarak görev almaktadır. Buna bağlı olarakta UHMWPE matrikse ilave edilen HAp miktarı arttıkça kompozitin kristalinite değerinde de artış gözlemlenmiştir.

Tablo 6.2 : Saf UHMWPE ve ağırlıkça %0.5, 1 ve 2 HAp içeren UHMWPE – HAp kompozitlerinin ergime sıcaklığı, entalpileri ve kristalinite miktarları.

Ağ. % HAp	Ergime Noktası (°C)	Ergime Entalpsi, ΔH_f (T_m)	Kristalinite Miktarı, X_c
Saf UHMWPE	140	71,14	24,6
%0.5	142	100,3	35
%1	145	157,1	54,30
%2	150	164,4	56,8

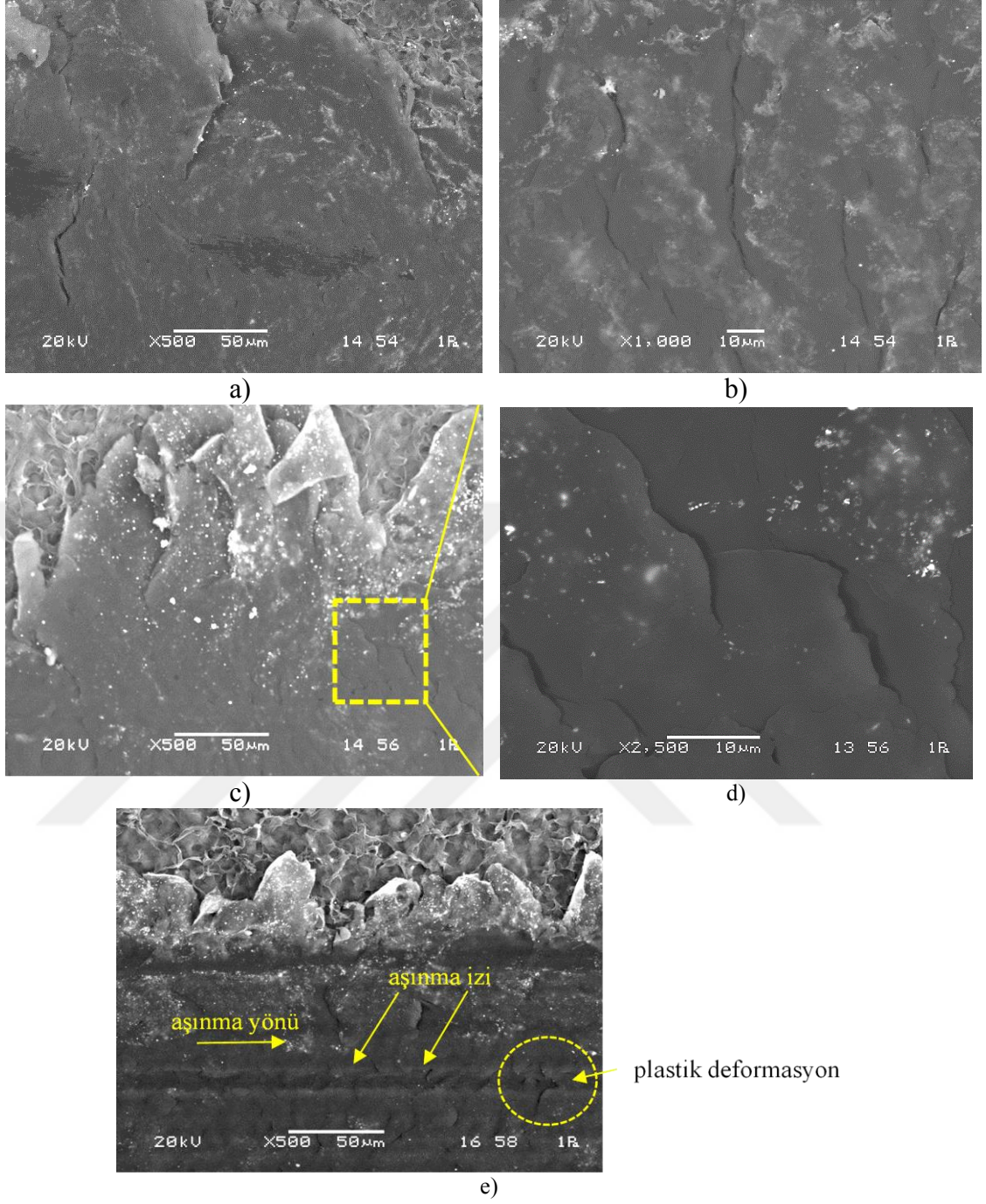
6.3. Aşınma özelliklerinin incelenmesi

Lineer modda çalışan aşınma analizi cihazında fiziksel aşınmaya maruz bırakılmış numunelerin işlem sonucunda yüzeylerinde meydana gelen aşınma izlerin SEM mikroskopundaki görüntüleri Şekil 6.19 ve 6.20'de, her bir numuneye ait sürtünme katsayısını veren analiz Şekil 6.21' de gösterilmiştir.

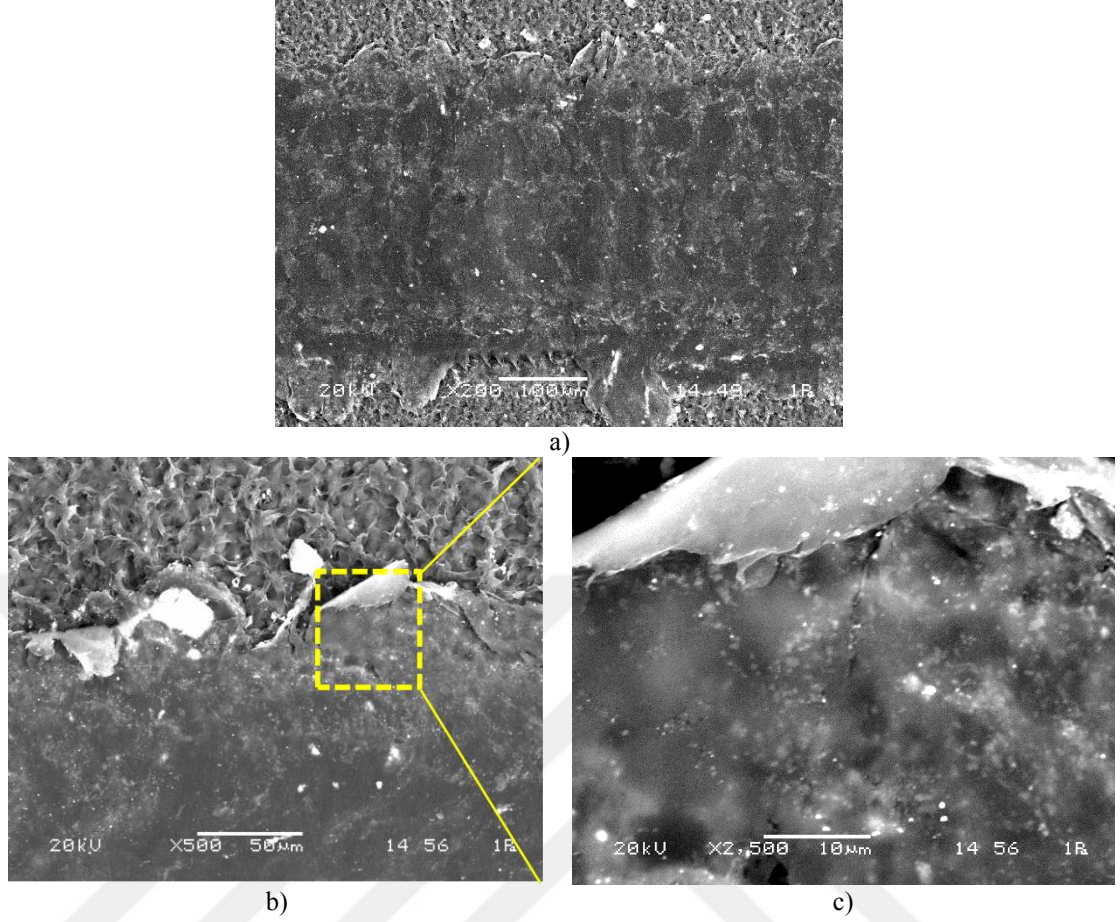


Şekil 6.19 : a) saf UHMWPE, b) UHMWPE-ağ.%0.5HAp, c) UHMWPE-ağ.%1HAp, d) UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitlerinin aşındırılmış yüzeylerinin x100 büyütmedeki SEM görüntüleri.

Şekil 6.19’da aşınma izlerinin başlangıç noktalarının düşük büyütmedeki SEM mikroyapıları görülmektedir. Şekil 6.19 a, saf UHMWPE’ e ait aşınma izinin görüntüsü olup; aşınma izine dik yönde katlanmalar görülmektedir. Genel olarak aşınma mekanizmasının polimerin sünenek sıvanması, katlanması ile gerçekleşip; adhezif karakterde olduğu söylenilebilir. UHMWPE’ e HAp ilave edildikçe, artan kristaliniteyle birlikte deformasyonda azalma gözlemlenmiştir. Ağ.%2 HAp ilevesi ile iz genişliği belirgin bir şekilde azalmıştır.



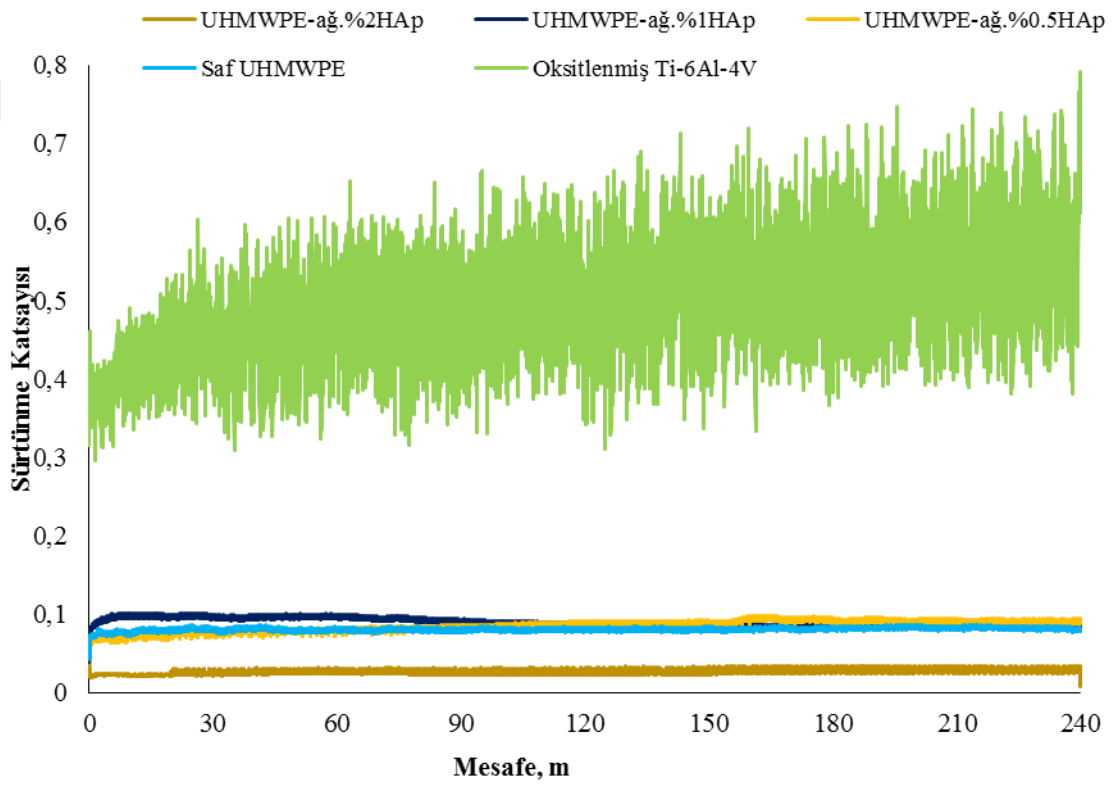
Şekil 6.20 : a,b) saf UHMWPE, c,d) UHMWPE-ağ.%0.5Hap ve e) UHMWPE-ağ.%1Hap kompozit kaplamaların aşınma izlerinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.



Şekil 6.21 : UHMWPE-ağ.%2Hap kompozit kaplamas aşınma izlerinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

UHMWPE-HAp kompozit kaplamalarının aşınma sonrası daha yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 6.20 ve 6.21’de mevcuttur. Şekil 6.20a ve b’de saf pomimerdeki aşınma sonrası plastik deformasyon katlanmaları ve yarıkları görülmektedir. UHMWPE’ e ağ.%0.5 HAp ilavesi ile yarık büyüklük ve derinlikleri azalmıştır (Şekil 6.20 c,d). UHMWPE’ e HAp ilavesi arttıkça plastik deformasyonların azaldığı farkedilmektedir. Aşınma yönü doğrultusundaki aşınma izleri Şekil 6.20 e’ de görülmektedir. Şekil 6.21’ den artan HAp oranı ile iz kenarlarında katlanıp kıvrılmalar görülmüş aşınmanın adhezif bir hal almaya başladığı, plastik deformasyon ile birlikte yüzeysel sünmeler/ kaymalar olduğu gözlemlenmiştir. Yüzeiden kopup ayrılmalara, çatlaklara rastlanmamıştır. Artan HAp miktarı ile kompozitin yük taşıma kapasitesi artmakta ve aşınma izlerinin derinlikleri azalarak yüzlerin daha düzgün hale geldiği görülmüştür. Plastik deformasyondan kaynaklanan katlama yarıkları kapanmıştır.

J.M. Hoste ve arkadaşları saf haldeki toz UHMWPE ye %10, %30, %60 oranında fiber yapılı UHMWPE elyafları doğranmış biçimde ekleyip uygun sıcaklıkta karıştırmışlar, son olarak da oluşan yapıyı presleyip kalıplayarak yeni bir kompozit oluşturmuşlardır. Elde ettikleri yapının mekanik ve tribolojik özelliklerini incelemişler, bunun sonucunda takviye malzemesi olan elyafların lif yoğunluğu arttıkça oluşan kompozit yapının tribolojik özelliklerinin iyileştiğini saptamıştır. Ancak fiber yapıların bir yandan da mekanik özelliklere belli ölçülerde negatif etki ettiğini gözlemlemişlerdir (Hofste, Van Voorn ve Pennings, 1997).



Şekil 6.22 : TiO₂ kaplı Ti6Al4V, saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1 HAp, UHMWPE-ağ.%2HAp kompozit kaplamalarının sürtünme katsayısı-mesafe grafiği

Şekil 6.22’de yer alan sürtünme katsayısı grafiğinin verilerine göre Ti6Al4V un sürtünme katsayısının, UHMWPE ile kaplanmasından sonra büyük bir azalışla düştüğü ve kaplanmış numunelerin içerisindeki HAp takviye malzemesi arttıkça, ağ.%2 HAp ilave edilmiş malzeme başta olmak üzere sürtünme katsayısında belirgin bir azalma görülmüştür.

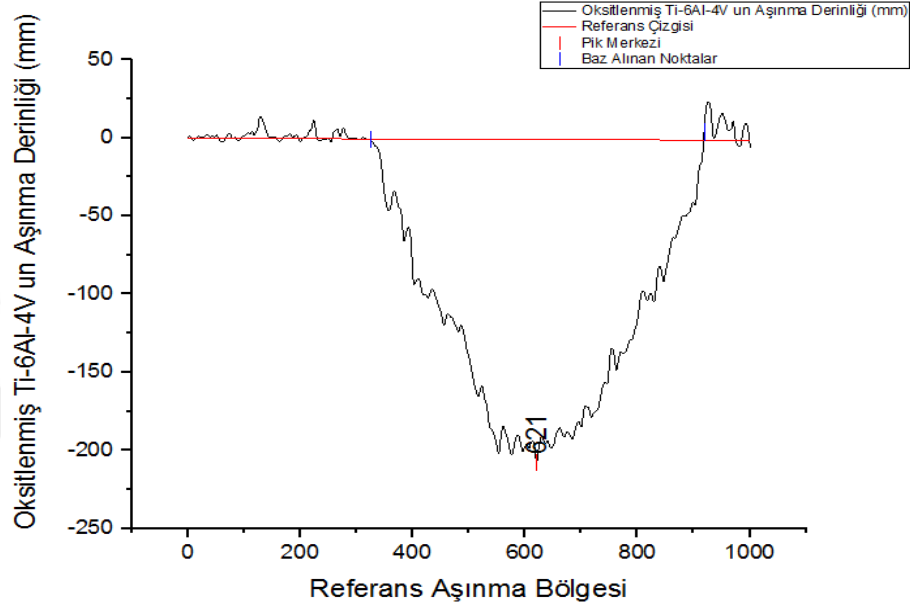
Zumin Wu ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada, saf bakır plaka ile yüzeyi UHMWPE kaplanarak üzerlerinde oluklar açılan bakır plaka yüzeylerinin sürtünme katsayılarını ve bu numunelerin tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. İşlemlerinin sonucunda ise UHMWPE kaplanarak oluk açılmış yüzeylerin saf bakır plakaya göre sürtünme katsayısının nispeten daha düşük olduğunu ve yağlayıcı özelliklerinin de yine saf metalik malzemeye göre pozitif yönde daha gelişmiş olduğunu gözlemlemişlerdir. (Wu, Sheng, Guo, Malekian ve Li, 2018)

Arash Golchin ve UHMWPE-Nanoelmas kompoziti konusunda akademik çalışma yürüttüğü arkadaşları, UHMWPE nin aşınma direncini arttırmak için polimerik matriksin içerisine mikron altı boyutlardaki elmas parçacıkları ilavesi yapıldığında, yapının tribolojik özelliklerinde olumlu bir gelişme olup olmayacağı konusunda bir araştırma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalarında, çeşitli kimyasal ön işlemlerden geçirdikleri nano elmas parçacıkları, UHMWPE içerisine farklı molar oranlarda ekleyerek bilyalı değirmen yardımıyla kompozit bir yapı elde etmişler, oluşan numunelerini de bazı aşınma analizlerine tabi tutmuşlardır. Yapılan tribolojik tayinlere göre; eklenen nano elmas parçacık takviyesinin molar miktarındaki artışla beraber sürtünme katsayısında ve yüzey pürüzlülüğünde doğru orantılı bir biçimde azalma tespit etmişlerdir. (Golchin, Villain ve Emami, 2017)

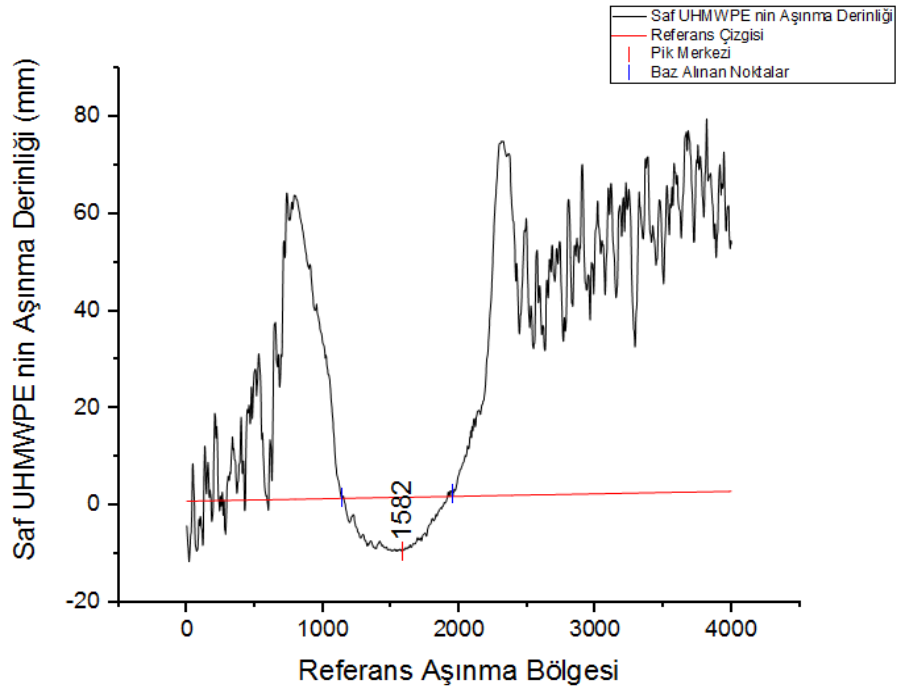
Sujeet K. Sinha ve arkadaşları, alüminyum metalinin yüksek sürtünme katsayısı ve aşınma özelliklerini olumlu yönde geliştirmek adına alüminyum plakayı dip coating kaplama yöntemini kullanarak UHMWPE ve UHMWPE-PTFE solüsyonu ile kaplamayı denemişlerdir. Elde ettikleri numunelerin sürtünme katsayısını ve profilometre cihazı yardımıyla da aşınma izinin pürüzlülüğünü incelemişler, analizlerinin sonucunda UHMWPE kaplanmış alüminyum plakanın sürtünme katsayısının düştüğünü, UHMWPE-PTFE kaplanmış plakanın ise sürtünme katsayısının UHMWPE ile kaplanmış numuneyle aynı olduğunu fakat aşınma ömrünün UHMWPE kaplanmış plakaya göre arttığını gözlemlemişlerdir (Sinha, Lee ve Lim, 2008).

Aşınan bölgenin alanı ve hacmi, bize aşınma performansı ile ilgili bilgiler verir. Aşınan bölge ne kadar az alan veya hacim ölçülerindeyse o kadar yüksek aşınma direncine sahiptir. Yapılan çalışmalarda, aşınma sonrası oluşan aşınma izlerinin profilometre ve SEM cihazında incelenmesi sonucunda saptanan, anodik oksidasyona uğratılmış

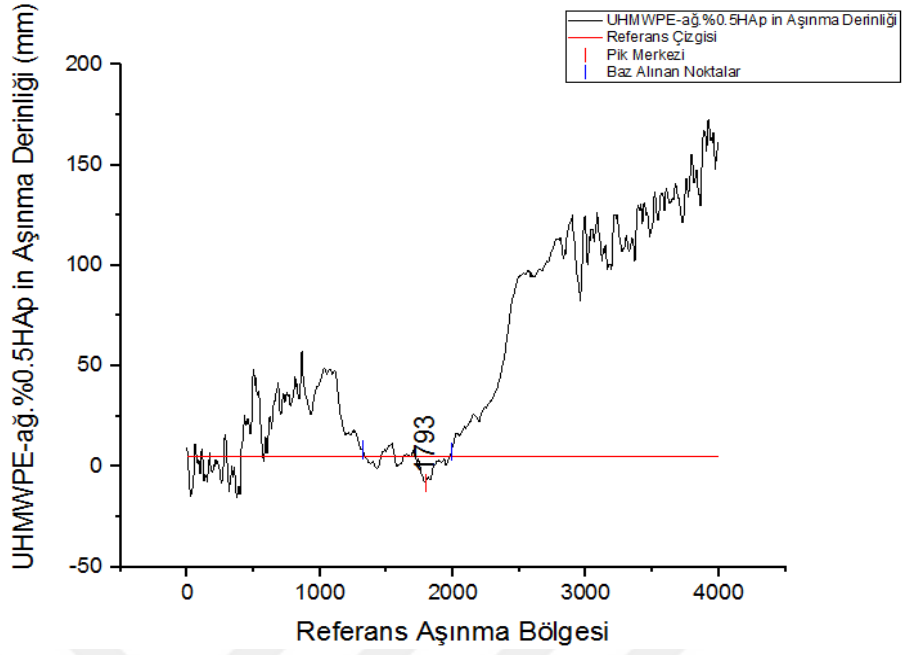
Ti6Al4V alaşımının, Saf UHMWPE nin ve UHMWPE-ağ.%0,5 HAp, UHMWPE-ağ.%1 HAp, UHMWPE-ağ.%2 HAp kompozitlerinin iz derinliği alanları ve hacimleri hesaplanmıştır. Bu verilerin elde edilmesini sağlayan iz derinliği ve alanını belirten grafikler aşağıda Şekil 6.23, 6.24, 6.25, 6.26 ve 6.27’de gösterilmiştir.



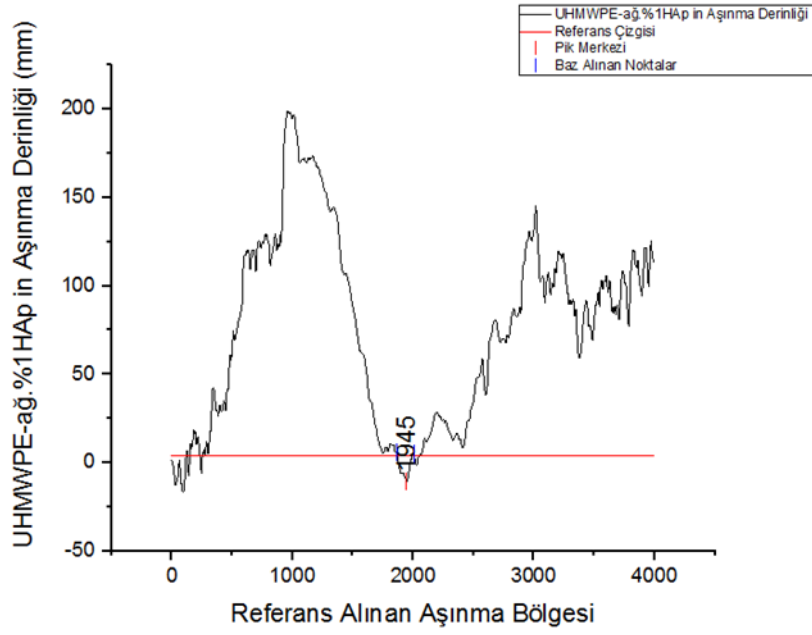
Şekil 6.23 : Oksitlenmiş Ti6Al4V un 2D profilometre grafiği.



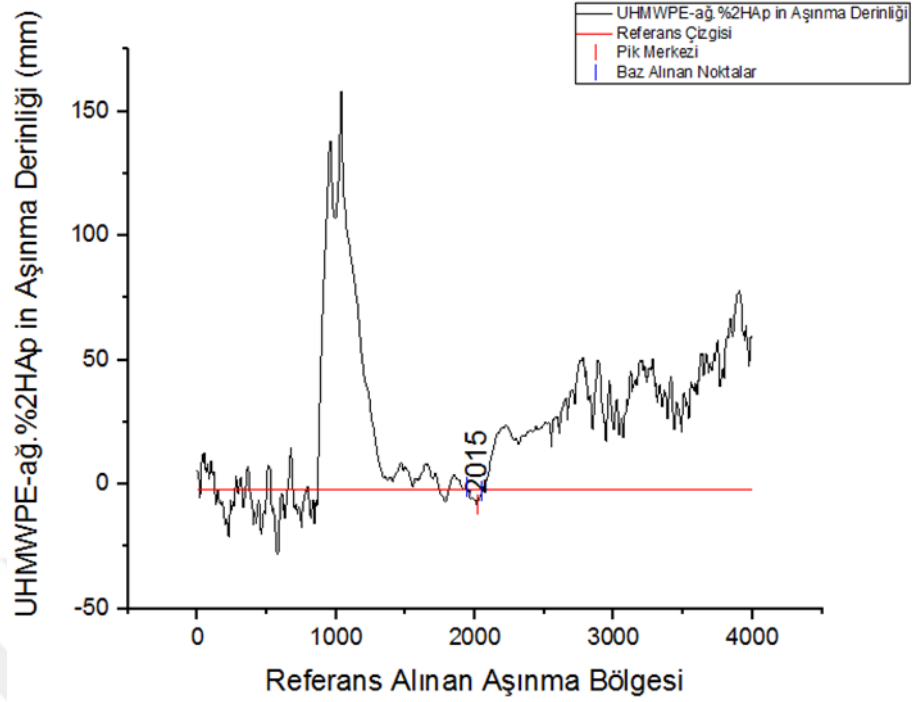
Şekil 6.24 : Saf UHMWPE kaplanan Ti6Al4V’un 2D profilometre grafiği.



Şekil 6.25 : UHMWPE-ağ%0.5 HAp kaplanan Ti6Al4V'un 2D profilometre grafiği.



Şekil 6.26 : UHMWPE-ağ%1 HAp kaplanan Ti6Al4V'un 2D profilometre grafiği.



Şekil 6.27 : UHMWPE-ağ.%2 HAp kaplanan Ti6Al4V'un 2D profilometre grafiği.

Kompozit kaplamalarının aşınma hacimleri;

$$Hacim = \pi/4 \times Aşınma \text{ Alanı } (A) \times Aşındırılan \text{ Mesafe } (d)$$

formülüne göre hesaplanmıştır. Saf UHMWPE ve farklı oranlarda HAp içeren UHMWPE-HAp kompozitlerinin aşınma hacimleri Tablo 6.3'de gösterilmiştir.

Tablo 6.3 : Oksitli Ti6Al4V, saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1 HAp, UHMWPE-ağ.%2HAp kompozit kaplamalarının aşınma hacim değerleri.

Kaplamalar	Aşınma Alanı (mm ²)	Aşınan Bölge Genişliği (mm)	Aşındırılan Mesafe (mm)	Aşınma Hacmi (mm ³)
Oksit kaplı Ti6Al4V	6257,272	0,7	2	12514,544
UHMWPE	5828,821	0,538	2	11657,642
UHMWPE-ağ.%0,5 HAp	1674,92	0,498	2	3349,84
UHMWPE-ağ.%1 HAp	1036,955	0,494	2	2073,91
UHMWPE-ağ.%2 HAp	267,171	0,380	2	534,342

Tablo 6.3' ten UHMWPE matrikse ilave edilen HAp partiküllerinin miktarı arttıkça aşınma hacminin önemli derecede azaldığı görülmektedir. En iyi aşınma dayanımını UHMWPE-ağ.%2 HAp kompoziti göstermektedir ve bu sonuç, sürtünme katsayısı ve kristalinete değerleri ile uyumludur.

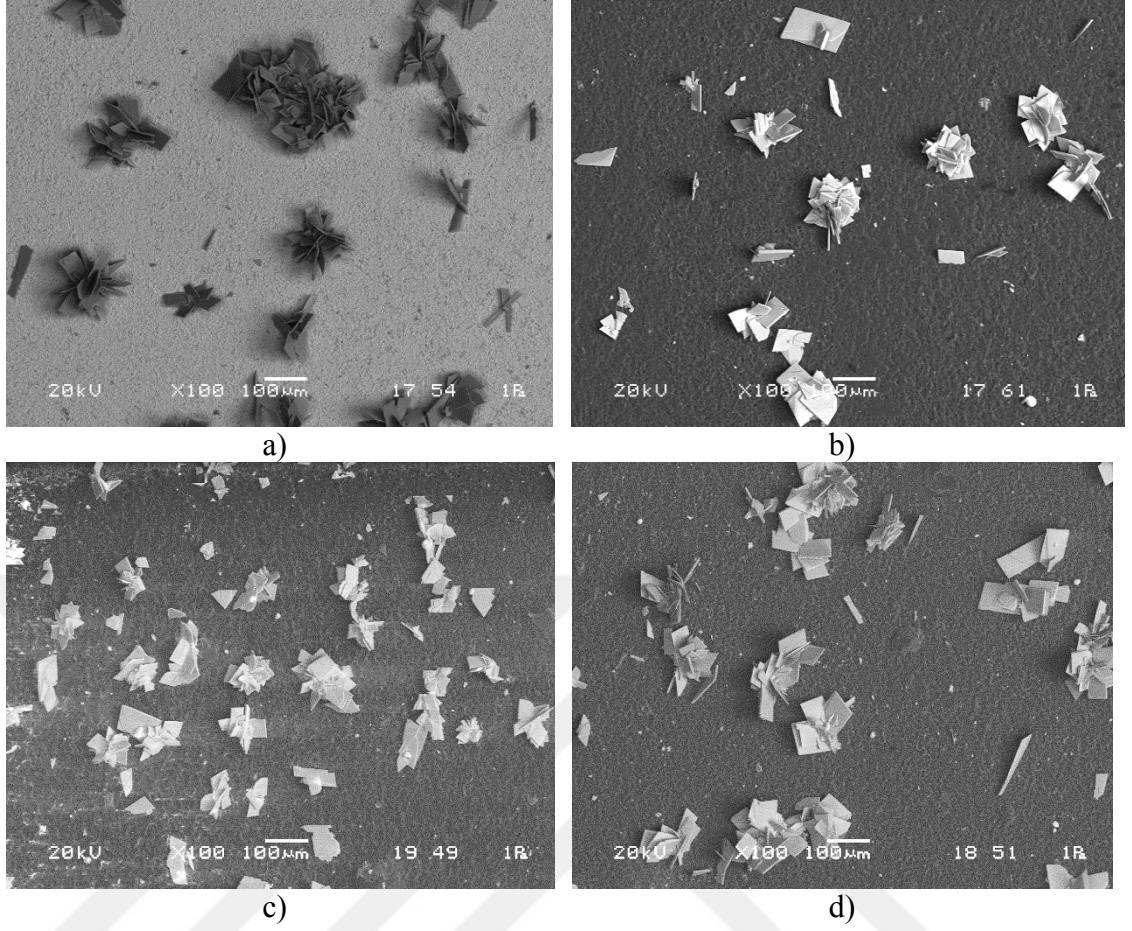
Tablo 6.4 : Oksitli Ti6Al4V, saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1 HAp, UHMWPE-ağ.%2Hap kompozit kaplamalarının kristalinite, sürtünme katsayısı ve aşınma hacmi değerleri.

Numune Çeşidi	Kristalinite, %	Sürtünme Katsayısı	Aşınma Hacmi, mm ³
Oksit kaplı Ti6Al4V	-	0,8	12514,544
UHMWPE	24,6	0,08	11657,642
UHMWPE-ağ.%0,5 HAp	35	0,07	3349,84
UHMWPE-ağ.%1 HAp	54,30	0,06	2073,91
UHMWPE-ağ.%2 HAp	56,8	0,02	534,342

Tablo 6.4'den UHMWPE' e HAp ilavesi ile birlikte kompozitin kristalin faz yüzdesi artmakta ve buna bağlı olarak da kompozit kaplamaların tribolojik özelliklerinin geliştiği görülmektedir. En iyi sonuç UHMWPE-ağ.%2 HAp kompozit kaplamasında elde edilmiştir. Saf UHMWPE' e göre UHMWPE-ağ.%2 HAp kompozit kaplamasının kristalinite değeri %130 artmış, sürtünme katsayısı %75 ve aşınma hacmi ise %95 oranında azalmıştır.

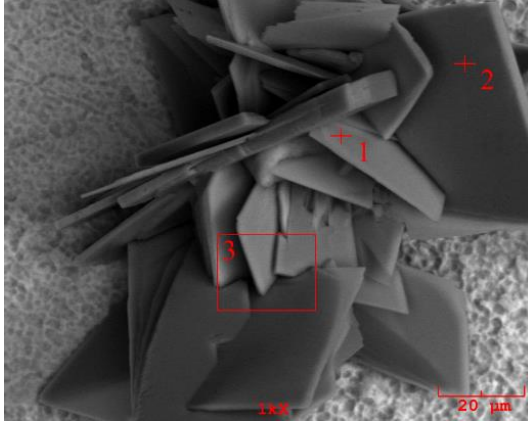
6.4. SBF çözeltisinde bekletilme sonuçları

Saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1 HAp ve UHMWPE-ağ.%2Hap kompozit kaplamalarının 8 gün boyunca SBF çözeltisi içerisinde bekletildikten sonraki SEM incelemeleri Şekil 6.28'de gösterilmiştir.



Şekil 6.28 : SBF çözeltisi içerisinde bekletilen a) saf UHMWPE, b) UHMWPE-ağ.%0.5HAp, c) UHMWPE-ağ.%1 HAp, d) UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitleri ile kaplanmış numunelerin x100 büyütmedeki SEM görüntüleri.

Şekil 6.28'den tüm numunelerin yüzeylerinde homojen olarak çiçek benzeri şekilde bir araya gelmiş plakalar birikmiştir. Bu birikimlerin elementel analizleri Şekil 6.29'da görülmektedir. Analiz sonucunda plakalarda HAp bileşenlerinden olan Ca, P ve O elementleri tespit edilmiştir. Ca/P oranına bakıldığında bu birikimlerin HAp' in öncül fazı olan bruşite ait olduğu söylenilebilir. Bu sonuç, bekletilme süresinin arttırılması takdirde öncül faz olan bruşitin HAp haline dönüşebileceğini göstermektedir. Ayrıca tüm numune yüzeylerinde SBF çözeltisinden gelebilecek HAp dışı herhangi bir birikime rastlanmamıştır.



Elt.	1 Noktası %At.	2 Noktası %At.	3 noktası %At.
C	9.544	7.633	7.646
O	65.209	54.323	42.541
P	12.785	11.366	23.622
Ca	12.785	9.596	26.191

Şekil 6.29 : SBF çözeltisi içerisinde bekletilen UHMWPE-ağ.%0.5HAp kompoziti ile kaplanmış numunenin EDS analizi.

6.5. Temas açısı analizi sonuçları

Temas açısı analizi sayesinde hidrofiliği hakkında bilgi edindiğimiz saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1HAp ve UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitleri ile kaplanmış numunelerin SBF çözeltisinde bekletilmeden önce ve bekletildikten sonra ki temas açıları Tablo 6.5'te verilmiştir.

Tablo 6.5 : Saf UHMWPE, UHMWPE-ağ.%0.5HAp, UHMWPE-ağ.%1 HAp ve UHMWPE-ağ.%2HAp kompozitleri ile kaplanmış numunelerin SBF çözeltisinde bekleme öncesi ve sonrası temas açıları değerleri.

	UHMWPE	UHMWPE- ağ.%0.5HAp	UHMWPE- ağ.%1HAp	UHMWPE- ağ.%2HAp
SBF Öncesi Temas Açısı, °	103°	98°	94°	88°
SBF Sonrası Temas Açısı, °	82°	73°	70°	60°

Analiz edilen numunelerde SBF öncesi ve sonrası UHMWPE matrikse ilave edilen ağırlıkça HAp miktarının artmasıyla artan yüzey pürüzlülüğünden dolayı temas açısında azalma görülmüştür. Bu sonuç yapının giderek hidrofilik hale gelmeye başladığını göstermektedir. Temas açılarındaki azalma, vücut ortamında ilgili bölgede vücut sıvıları ile daha fazla etkileşeceği için kullanılacak numunelerin in vivo ortamda olumlu bir etkiye sahip olacaktır.

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR

- Kalça protezi yuva ve liner bileşeni altlık malzemesi olarak seçilen Ti6Al4V alaşımı, anodik oksidasyon yöntemiyle TiO₂ kaplanarak yüzeyi pürüzlendirilmiştir.
- Anodik oksidasyon sonrası ısıtılma işlemi gören numunelerin morfolojileri SEM-EDS ile incelenmiştir. Isıtılma işlemi sonrasında yüzey çatlakları giderilmiş; homojen, bal peteği morfolojisinde TiO₂ tabakası oluşmuştur.
- Isıtılma işlemi sonrasındaki XRD analizlerinde rutil fazına ait pikler tespit edilmiştir.
- Oksitli Ti6Al4V alaşımının yüzey pürüzlülüğü ısıtılma işlemi sonrası %18 artmıştır.
- Jelleşme kristalleşme yöntemiyle UHMWPE ve farklı ağırlık oranlarında HAp içeren UHMWPE-HAp kompozitleri üretilmiştir.
- TiO₂ kaplı Ti6Al4V alaşımlarının yüzeyleri daldırma kaplama yöntemi kullanılarak UHMWPE-HAp kompozitleri ile başarılı bir şekilde kaplanmıştır.
- UHMWPE-HAp kompozitlerinin SEM ve FESEM incelemelerinde tüm yüzeyi homojen olarak başarılı bir şekilde kapladığı görülmüştür.
- SEM-EDS incelemelerinde HAp partiküllerinin UHMWPE matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve polimer matrisi tarafından sarılarak matrisi ile arasında iyi bir bağlanma olduğu tespit edilmiştir.
- FTIR sonuçlarından UHMWPE'ye ait CH₂ bağlarına ve HAp in varlığını gösteren P-O bağlarına ait tüm pikler gözükmemektedir ve artan HAp oranı ile HAp' e ait pik büyüklüklerinin arttığı gözlemlenmiştir.
- DSC analizlerinden UHMWPE' e HAp ilavesi ile birlikte UHMWPE' nin ergime sıcaklığının 140°C' den 150°C'ye, kristalinite değerinin %24.6'dan %56.8' e kadar arttığı tespit edilmiştir.
- UHMWPE'ne ağırlıkça farklı oranlarda HAp ilavesi ile UHMWPE'nin yük taşıma kabiliyetinin artarak; tribolojik özelliklerinin geliştiği görülmüştür.

- Saf UHMWPE' e göre UHMWPE-ağ.%2 HAp kompozit kaplamasının kristalinite değeri %130 artmış, sürtünme katsayısı %75 ve aşınma hacmi %95 oranında azalmıştır.
- SBF çözeltisinde 8 gün bekletilen UHMWPE-HAp kompozitlerinin tüm yüzeylerinde homojen biçimde HAp öncül fazı olan bruşit birikimi gözlemlenmiştir.
- SBF çözeltisinde bekletilmeden önce yapılan temas açısı ölçümleriyle UHMWPE matrikse ilave edilen ağırlıkça HAp ilavesi ile yüzeylerin ıslatılabilirliği arttığı gözlemlenmiştir. SBF çözeltisinde bekletildikten sonra yüzeylerin hidrofilikliğinin daha da arttığı görülmüştür. Temas açılarındaki azalma, vücut ortamında biyomalzemenin kullanılacağı bölgede vücut sıvıları ile daha fazla etkileşeceği için kullanılacak numuneler in vivo ortamda olumlu bir etkiye sahip olacaktır.
- Bütün deneysel çalışmalar sonucunda vücut içerisinde kullanılacak total kalça protezinin asetebular yuva ve liner kısımlarında kullanılacak malzeme seçiminde UHMWPE-Ağ%2 HAp kompozitinin Ti6Al4V üzerine kaplanmasının uygun olabileceği belirlenmiştir.

7.1. Öneriler

- UHMWPE matrikse takviye olarak ilave edilen biyomimetik HAp' a mukayese amacı ile ticari HAp tozu ilavesiyle üretilecek UHMWPE-HAp kompozitlerinin Ti6Al4V levha üzerine kaplanarak sonuçların karşılaştırılması
- UHMWPE ve UHMWPE-HAp kompozitleri ile kaplanmış Ti6Al4V'un SBF çözeltisinde 8 gün bekletilerek yapılan in vitro biyoaktivite deneylerinde numuneleri 8 günden daha uzun ve farklı sürelerde de bekleterek; UHMWPE ve UHMWPE-HAp kompoziti ile kaplı malzemelerinin yüzeylerinde HAp birikmesinin nasıl ve ne ne kadar olacağını belirlenmesi
- UHMWPE ve UHMWPE kaplanmış Ti6Al4V numunelerinin belirli yük altındaki aşınma davranışlarının ölçüldüğü tribolojik analizlerde, aşındırma işleminin gerçekleştirildiği bölgede SBF (sentetik vücut sıvısı) çözeltisini yağlayıcı görevinde kullanarak, polimer kompozitle kaplı protezlerin vücut içerisindeki tribolojik özellikleri hakkında daha fazla ve gerçeğe daha yakın fikir edinilebilmesi

Saf polimer ve polimer kompozit kaplanmış Ti6Al4V altlığa yapışma mukavemeti analizi yapılarak, yapılan deney çalışmalarında elde edilen UHMWPE ve UHMWPE-HAp kaplı numunlerin Ti6Al4V yüzeyine ne derecede yapıştığının tayin edilmesi



KAYNAKLAR

- Antoniac, I. V. (Ed.). (2016). *Handbook of bioceramics and biocomposites*. Berlin, Germany:: Springer.
- Aydın, İ., & Pasinli, A. Ti6al4v Malzeme Yüzeyine Oluşturulan Hidroksiapatit Kaplamanın Yüzey Pürüzlülüğünün İncelenmesi. *Mesleki Bilimler Dergisi (Mbd)*, 1(2), 112-118.
- Beşergil, C.B.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, *Mühendislik Plastikleri Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (Uhmwpe)*
- Biomaterials Ceramic/ chapter 4 /Dr. Syafiqah Saidin / Universiti Teknologi Malaysia / Erişim Adresi: <<https://slideplayer.com/slide/12245717>>
- Brinker, C. J. (2013). Dip coating. In *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films* (pp. 233-261). Springer, Vienna.
- Chawla, K. K. (2012). *Composite materials: science and engineering*. Springer Science & Business Media.
- Coşkun, İ.M, (2016), “Metalik Biyomalzemelerin Elektrokaplama Yöntemi İle Hidroksiapatit Kaplanması, Karakterizasyonu, Modelleme Ve Yapay Zeka Uygulamaları” Mustafa Kemal Üniversitesi , Hatay.
- Ocak, M., DNA Üretmek İçin Yeni Bir Yöntem 12/07/2018 - 12:30/ Bilim Genç Tübitak/ Erişim Adresi: < <http://www.bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/dna-uretmek-icin-yeni-bir-yontem>> Erişim Tarihi: 2 Mayıs 2019
- Evcin, A. (2016). Classification of Biomaterials, Erişim Adresi: < <http://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2016/10/2-Classification-of-biomaterials.pdf>>
- Golchin, A., Villain, A., & Emami, N. (2017). Tribological behaviour of nanodiamond reinforced UHMWPE in water-lubricated contacts. *Tribology International*, 110, 195-200.
- Gong, K., Qu, S., Liu, Y., Wang, J., Zhang, Y., Jiang, C., & Shen, R. (2016). The mechanical and tribological properties of UHMWPE loaded ALN after mechanical activation for joint replacements. *journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 61, 334-344.
- Gooch, J. W. (Ed.). (2010). *Encyclopedic dictionary of polymers*(Vol. 1). Springer Science & Business Media.
- Gümüşderelioğlu, M. (2002). Yeni Ufuklara Biyomalzemeler. *TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dersigi*, 4-23.
- Güven, Ş. Y., & Delikanlı, K. Metalik Biyomalzemelerde Son Gelişmeler.

- Hasirci, V., & Hasirci, N. (2018). *Fundamentals of Biomaterials*. Springer New York.
- Hip Replacement İmplant Materials/ Erişim Adresi: <<https://bonesmart.org/hip/hip-replacement-implant-materials>>
- Hofste, J. M., Van Voorn, B., & Pennings, A. J. (1997). Mechanical and tribological properties of short discontinuous UHMWPE fiber reinforced UHMWPE. *Polymer bulletin*, 38(4), 485-492.
- Hofste, J. M., Van Voorn, B., & Pennings, A. J. (1997). Mechanical and tribological properties of short discontinuous UHMWPE fiber reinforced UHMWPE. *Polymer bulletin*, 38(4), 485-492.
- Kurtz, S. M. (2016). 1-A primer on UHMWPE. *UHMWPE Biomaterials Handbook*. Waltham, MA: William Andrew, 1-6.
- Leyens, C., & Peters, M. (1991). Titanium and titanium alloys.
- Lu, J. S. (2009). Corrosion of titanium in phosphoric acid at 250 C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(3), 552-556.
- Macuvele, D. L. P., Nones, J., Matsinhe, J. V., Lima, M. M., Soares, C., Fiori, M. A., & Riella, H. G. (2017). Advances in ultra high molecular weight polyethylene/hydroxyapatite composites for biomedical applications: a brief review. *Materials Science and Engineering: C*, 76, 1248-1262.
- Murr, L. E., Gaytan, S. M., Martinez, E., Medina, F. R., & Wicker, R. B. (2012). Fabricating functional Ti-alloy biomedical implants by additive manufacturing using electron beam melting. *Journal of Biotechnology and Biomaterial*, 2.
- Özcan, S. (2009). Preparation Of Hydroxyapatite/Silk Protein Thin Film İmplant Surfaces, İnteraction Of Their Microstructural Properties And Model Protein İnteractions.
- Özalp, Y., & Özdemir, N. (1996). Biyomateryaller ve Biyouyumluluk. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 25(2), 57-72.
- Panjwani, B., Satyanarayana, N., & Sinha, S. K. (2011). Tribological Characterization Of A Biocompatible Thin Film Of Uhmwpe On Ti6al4v And The Effects Of Ppfe As Top Lubricating Layer. *Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials*, 4(7), 953-960.
- Park, J. H., Lee, Y. K., Kim, K. M., & Kim, K. N. (2005). Bioactive calcium phosphate coating prepared on H₂O₂-treated titanium substrate by electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, 195(2-3), 252-257.
- Peters, M., Kumpfert, J., Ward, C. H., & Leyens, C. (2003). Titanium alloys for aerospace applications. *Advanced Engineering Materials*, 5(6), 419-427.
- Pruitt, L. A., & Chakravartula, A. M. (2012). Mechanics of biomaterials: fundamental principles for implant design. *MRS Bulletin*, 37(7), 698-698.
- Russell, A. M., & Lee, K. L. (2005). *Structure-property relations in nonferrous metals*. Hoboken (NJ): John Wiley.
- Russell, A. M., & Lee, K. L. (2005). *Structure-property relations in nonferrous metals*. Hoboken (NJ): John Wiley.

- Selüloz Üretim Teknolojisi, Erişim Adresi: <http://mam.tubitak.gov.tr/tr/duyuru/seluloz-urevleri-uretim-teknolojisi/2_mayis> Erişim Tarihi: 2 Mayıs
- Senatov, F. S., Baranov, A. A., Muratov, D. S., Gorshenkov, M. V., Kaloshkin, S. D., & Tcherdyntsev, V. V. (2014). *Microstructure And Properties Of Composite Materials Based On UHMWPE After Mechanical Activation. Journal Of Alloys And Compounds*, 615, S573-S577.
- Sinha, S. K., Lee, C. B., & Lim, S. C. (2008). Tribological performance of UHMWPE and PFPE coated films on aluminium surface. *Tribology Letters*, 29(3), 193-199.
- Teoh, S. H. (2004). *Engineering materials for biomedical applications* (Vol. 1). World scientific.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., & Kalpaklı, Y. (2013). General Principles Of Sol-Gel. *Sigma: Journal Of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik Ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31(4).
- Url-1 <<http://biyolojiterimleri.com/?madde=Nisasta/>> Erişim Tarihi: 2 Mayıs 2019
- Url-10<<https://tr.diphealth.com/171-birmingham-hip-resurfacing-system-189866-34>> Erişim Tarihi: 4 Mayıs 2019
- Url-11<<https://www.dental-implant-los-angeles.com/about-implants>> Erişim Tarihi: 2 Mayıs 2019
- Url-12< <https://www.metalurjik.net/biyoaktif-cam>> Erişim Tarihi: 2 Mayıs 2019
- Url2<<http://orthopedicimplants>manufacturer.blogspot.com/2016/12/stainless-steel-vs-titanium-medical.html>> Erişim Tarihi: 2 Mayıs 2019
- Url-3<<http://sncontent.com/verilast-hip/hip-oxinium-oxidized-zirconium>> Erişim Tarihi: 2 Mayıs 2019
- Url-4<<http://teslab.sakarya.edu.tr/tr/icerik/10810/42455/galeri/>> Erişim Tarihi 2 Mayıs 2019
- Url-5<<http://www.2bmedikal.com.tr/trilogy-acetabular-hip-system/?lang=tr>> Erişim Tarihi: 4 Mayıs 2019
- Url-6<<http://www.medicalexpo.com/prod/egifix/product-95417-810716.html> /> /Cemented Femoral Stem
- Url-7<<http://www.medicalexpo.com/prod/zimmer-dental/product-74636-765831.html>> Cylindrical Dental Implant / Tantalum / Internal Hexagon
- Url-8<<https://orthoinfo.aaos.org/en/treatment/total-hip-replacement/>>American Association Of Orthopedic Surgeons
- Url-9 < <https://slideplayer.com/slide/12245717/>> Erişim Tarihi: 2 mayıs 2019
- Wang, H., Xu, L., Zhang, M., Li, R., Xing, Z., Hu, J., ... & Wu, G. (2017). More wear-resistant and ductile UHMWPE composite prepared by the addition of radiation crosslinked UHMWPE powder. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(13).

- Wang, Y. Q., Jie, T. A. O., Ling, W. A. N. G., He, P. T., & Tao, W. A. N. G. (2008). HA coating on titanium with nanotubular anodized TiO₂ intermediate layer via electrochemical deposition. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(3), 631-635.
- Wennerberg, A., Albrektsson, T., & Jimbo, R. (Eds.). (2015). *Implant surfaces and their biological and clinical impact*. Springer
- Wu, Z., Sheng, C., Guo, Z., Li, Y., Malekian, R., & Li, Z. (2018). Surface texture processing for tribological performance improvement of UHMWPE-based water-lubricated bearings. *Industrial Lubrication and Tribology*, 70(7), 1341-1349.
- Zareidoost, A., Yousefpour, M., Ghaseme, B., & Amanzadeh, A. (2012). The relationship of surface roughness and cell response of chemical surface modification of titanium. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23(6), 1479-1488.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Elif YENİLMEZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 09.05.1992 /KADIKÖY
E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Lisans** : 2018, Anadolu Üniversitesi, İktisat Fakültesi, Çalışma Ekonomisi ve Endüstri İlişkileri

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

2016-2017 yılları arasında Prodinox Metal Makine A.Ş. de Üretim Planlama Mühendisi olarak çalıştı.

2017-2018 yılları arasında MEFA Yüzey Koruma Ltd. Şti de Üretim ve Üretim Planlama Mühendisi olarak çalıştı.

2017-2019 yılları arasında “UHMWPE Kompozit Kalça Protezi Plastik Yuva Malzemesi Üretimi” adlı Bilimsel Araştırma Projesinde bursiyer öğrenci olarak görev almıştır.

2017’den beri “Ti6Al4V Alaşımının Yüzeyinin UHWWPE-HAP Kompoziti ile Kaplanması ve Karakterizasyonu” konulu Bilimsel Araştırma Yüksek Lisans Tez Projesinde çalışmaktadır.