

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
<b>ÖZET</b>	V
<b>ABSTRACT</b>	VI
<b>TEŞEKKÜR</b>	VII
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b>	VIII
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	IX
<b>RESİMLER DİZİNİ</b>	XI
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	XII
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	3
2.1 Bioseramik Tozlar	3
2.1.1 Tek Kristal ve Polikristalin Formundaki Bioseramikler	6
2.1.2 Cam – Seramik Bioseramikler	7
2.1.3 Kompozit Bioseramikler	7
2.1.4 Karbonlar	7
2.2 Bioseramiklerin Sınıflandırılması	8
2.2.1 Problem Türüne Göre Sınıflandırma	9
2.2.2 Biomalzemenin Kullanıldığı Doku veya Organ Türüne Göre Sınıflandırma	9
2.2.3 Kullanıldıkları Vücut Sistemlerine Göre Sınıflandırma	9
2.2.4 Malzeme Cinsine Göre Sınıflandırma	10
2.3 Bioseramiklerin Diğer Biomalzemelerle Karşılaştırılması	10
2.4 Kalsiyum Hidroksiapatitin Özellikleri ve Genel Yapısı	11
2.5 Bioseramiklerin Üretim Yöntemleri	15
2.5.1 Slip Döküm Yöntemi İle Bioseramik Plaka Üretimi	19
2.5.2 Film-Döküm Yöntemi İle Bioseramik Plaka Üretimi	20
2.5.3 Hidrotermal Teknik İle Bioseramik Üretimi	21

2.5.4 Tek Yönlü Hidrolik Presleme Yöntemi ile Bioseramik Plaka Üretimi	22
2.6 Alümina	23
2.6.1 Alüminanın Özellikleri	24
2.6.2 Alümina Bazlı Seramikler	25
2.6.3 Alümina Bazlı Seramiklerin Kullanım Alanları	26
2.6.4 Alüminanın Yapısı Ve Minerolojik Özellikleri	28
2.6.5 Alüminanın Mekanik Özellikleri	31
2.6.6 Dünyada ve Türkiye de Alümina Üretimi	31
2.6.7 Alümina Üretimi	33
2.6.7.1 Yaş Asit Prosesleri	34
2.6.7.2 Sol-Jel Metodu	34
2.6.7.3 Alkali Fırın Prosesleri	35
2.6.7.4 Karbotermik Proses	35
2.6.7.5 Elektrolitik Proses	36
2.6.7.6 Yaş Alkali Prosesi (Bayer Prosesi)	36
2.6.8 Seydişehir Alüminyum Üretim Tesisi	37
2.7 Zirkonyum	39
2.7.1 Kullanım Alanları	40
2.7.2 Reaksiyonları	41
2.7.2.1 Hava ile reaksiyonu	41
2.7.2.2 Su ile reaksiyonu	41
2.7.2.3 Halojenler ile Reaksiyonu	41
2.7.2.4 Asit ile Reaksiyonu	41
2.7.2.5 Baz ile Reaksiyonu	42
2.8 Sinterleme Tanımı ve Mekanizmaları	42
2.8.1 Sinterleme	42
2.8.2 Katı Hal Sinterlemesi	43
2.8.3 Sinterlemeyi Etkileyen Parametreler	45
2.8.4 Sinterlemede Tane ve Gözenek Büyümesi	46
<b>3. MATERYAL VE METOD</b>	<b>49</b>
3.1 Deney Programı	49

3.2 Materyal	50
3.2.1 Ca(OH) <sub>2</sub>	50
3.2.2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50
3.2.3 ZrO <sub>2</sub>	51
3.2.4 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	51
3.3 Metod	51
3.3.1 Bioseramik Tozlarının Üretimi	51
3.3.1.1 HA Katkısız Bioseramik Toz Üretimi	52
3.3.1.2 HA içersine % 10, %20, %30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Bioseramik Toz Üretimi	52
3.3.1.3 HA içersine % 10, %20, %30 ZrO <sub>2</sub> Katkılı Bioseramik Toz Üretimi	53
3.3.2 Bioseramik Tozların Şekillendirilmesi	54
3.3.3 Kurutma	55
3.3.4 Sinterleme	55
3.3.5 Bioseramik Parçalara Uygulanan Deneyle	56
3.3.5.1 Su Emme ve Görünür Gözeneklilik Deneyi	56
3.3.5.2 Birim Hacim Ağırlığı Deneyi	58
3.3.5.3 Pişme Küçülmesi Ve Toplu Küçülme Deneyi	58
3.3.5.4 XRD (X-Ray difraksiyon) Analizi	59
3.3.5.5 Sem Analizi	61
3.3.5.6 Üç Nokta Eğme Mukavemeti Deneyi	61
<b>4. BULGULAR</b>	<b>63</b>
4.1 Su Emme ve Görünür Gözeneklilik Deneyi	63
4.1.1 Su Emme Deneyi Sonuçları	63
4.1.2 Görünür Gözeneklilik Deneyi	65
4.2 Birim Hacim Ağırlık Deneyi	67
4.3 Pişme Küçülmesi ve Toplu Küçülme Deneyi	69
4.3.1 Pişme Küçülmesi Deneyi	69
4.3.2 Toplu Küçülme Deneyi	71
4.4 Üç Nokta Eğme Mukavemeti Deneyi	73
4.5 XRD (X-Ray difraksiyon) Analizi	75

4.6 SEM GÖRÜNTÜLERİ	77
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR</b>	82
<b>EKLER</b>	
Dış Kapak	XIV
İç Kapak Sayfası	XV
Onay Sayfası	XVI
Kaynaklar Bölümü	XVII
Özgeçmiş Sayfası	XX

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### ZrO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katkılı Biyoseramik Tozların Üretimi ve Karakterizasyonu

Sultan Coşkun

Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr.

Bu çalışmada, Biyo seramik tozlarından olan hidroksi apatite ZrO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısının mikroyapı, fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla katkısız Hidroksi apatit (HA), % 10, % 20, % 30 (% ağırlıkça) ZrO<sub>2</sub> katkılı ve % 10, % 20, % 30 (% ağırlıkça) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı tozlar kimyasal metotla üretilmiş ve bu tozların şekillendirilmesi sonucu üretilen numunelerin mikroyapı, fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Yapılan analizler sonucunda 1200 °C de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterlenmediğinden katkı miktarının artması ile mukavemeti düşmüştür. 1300 °C de katkısız HA camı faz oluşmuştur. Bu da mukavemeti artırmıştır. En yüksek mukavemet %30 katkılı ZrO<sub>2</sub> görülmüştür. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub> katkısının ilavesi ile katkısız HA camı fazı ortadan kalkmıştır.

**2007, 83 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Hidroksiapatit, alümina, zirkonyumdioksit, kalsiyum hidroksit

## **ABSTRACT**

Ms.Sc

### **THE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIOCERAMIC POWDERS INCORPORATED BY ZrO<sub>2</sub> AND Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Sultan Coşkun

Afyonkarahisar Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry Engineering

Supervisor: Assist Prof. Dr. Atilla EVCİN

The effect of ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on hydroxyapatite (HA), a special type of bioceramic powders over structural, physical and mechanical properties has been investigated in this study. So blank HA, HA with ZrO<sub>2</sub> additive in ratios of 10%, 20% and 30% ,also HA with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive in ratios of 10%, 20% and 30% have been produced respectively by chemical method and the shaped samples obtained have been undergone some analysis in order to be examined physically, mechanically and structurally.

The results of the analysis performed on the samples emphasize that the sintering temperature 1200 °C is not enough for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to demonstrate the desired results so the three point bending strength results were decreased as the amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increased. On the other hand, at 1300 °C de a glassy phase was observed at the blank HA samples. This promoted a going up for strength values. The highest three point bending strength value was detected in samples with 30% ZrO<sub>2</sub> additive by weight. No glassy phase was seen in samples incorporated by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> oxides.

**2007, 83 pages**

**Key Words:** Hydroxyapatite, alumina, zirconiumdioxide, calcium hydroxyde

## TEŞEKKÜR

Master eğitimi insan hayatındaki önemli dÖnemeçlerden bir tanesidir. Sabır gerektiren zorlu ve meőakatli bir yoldur. Bu yol boyunca her zaman desteğini gÖrdüğüm bu çalıőmayı hazırlamama olanak veren ve çalıőmamın her aőamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doc. Dr. Atilla EVCİN'e teőekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalıőmalarım esnasında yardımlarını benden esirgemeyen hocalarım Yrd. Doc. Dr. Mustafa YALÇIN'a ve Yrd. Doc. Dr. Aysel BÜYÜKSAGIŐ' a teşekkür ederim.

Hayatımın her aőamasında maddi ve manevi hiçbir yardımı esirgemeyen, her zaman yanımda olan anneme ve babama teşekkür ederim.

2007, Sultan COŞKUN

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### 1. Simgeler

R	Yarıçap
R	Çap
$\mu\text{m}$	Mikron
$^{\circ}\text{C}$	Derece
gr	Gram
%	Yüzde
ml	Mililitre
lt	Litre
kg	Kiloğram
g/mol	Molekül Ağırlığı
w	Ağırlık
gr/cm <sup>3</sup>	Yoğunluk
$\alpha$ -	Alfa
$\beta$ -	Beta
$\theta$	Tetra
nm	Nanometre

### 2. Kısaltmalar Dizini

XRD	X-Ray difraksiyon
Ca(OH) <sub>2</sub>	Kalsiyum Hidroksit
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alümina
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Fosforik Asit
ZrO <sub>2</sub>	Zirkonyumdioksit
HA	Hidroksiapatit
TCP	Trikalsiyumfosfat
[Ca <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,85</sub> O <sub>1,85</sub> ]	Kalsiyum Zirkonyumoksit
[Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Whitlockite
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Trikalsiyum Fosfat
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Korondum
ZrO <sub>2</sub>	Baddeleyite



## ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	İki Tip Karbonat Yer Değiştirme Yedeğinin, Sentetik Apatitin A-Eksenli Boyutları Üzerine Etkisi	14
Şekil 2.2	Alüminyum Hidroksitlerin Termal ve Hidrotermal Değişimleri	28
Şekil 2.3	Alüminanın Tane Yapısı	30
Şekil 2.4	Alüminanın Hegzogonal Kristal Yapısı ve Kayma Düzlemleri	30
Şekil 2.5	Fabrika Akım Şeması	38
Şekil 2.6	Sinterleme İşlemi Haritası ve Temel İşlem Parametrelerinin Alt Bölümleri	43
Şekil 2.7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'de Aşırı Tane Büyümesine Örnek	47
Şekil 2.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Tanesinin Hızlı Hareketi	47
Şekil 2.9	Aşırı Sinterlemede, Katı Hal ve Sıvı Faz Sinterlemesiyle ve Sinterlenmiş Alüminalarda Yoğunluğun Düşmesi	48
Şekil 3.1	Bioseramik Toz Üretimi Genel Akım Şeması	49
Şekil 3.2	Alcoa Alüminanın X-Işınlari Difraksiyonu	50
Şekil 4.1	Katkısız HA ve HA İçerisine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Numunelerin Su Emme Sonuçları	63
Şekil 4.2	Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO <sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Su Emme Sonuçları	64
Şekil 4.3	Katkısız HA ve HA İçerisine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Numunelerin Görünür Gözeneklilik Sonuçları	65
Şekil 4.4	Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO <sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Görünür Gözeneklilik Sonuçları	66
Şekil 4.5	Katkısız HA ve HA İçerisine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Numunelerin Birim Hacim Ağırlık Sonuçları	67
Şekil 4.6	Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO <sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Birim Hacim Ağırlık Sonuçları	68
Şekil 4.7	Katkısız HA ve HA İçerisine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Numunelerin Pişme Küçülmesi Sonuçları	69
Şekil 4.8	Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO <sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Pişme Küçülmesi Sonuçları	70
Şekil 4.9	Katkısız HA ve HA İçerisine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Numunelerin Toplam Küçülme Sonuçları	71
Şekil 4.10	Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO <sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Toplam Küçülme Sonuçları	72

Şekil 4.11	Katkısız HA ve HA İçerisine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Numunelerin Üç Nokta Eğme Mukavemet Sonuçları	73
Şekil 4.12	Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO <sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Üç Nokta Eğme Mukavemet Sonuçları	74
Şekil 4.13	Katkısız HA Numunesinin 1300 °C Pişme Sonrası Numunenin XRD (X- Ray difraksiyon) Analizini Göstermektedir	75
Şekil 4.14	HA İçerisine % 30 ZrO <sub>2</sub> Katkılı Numunenin 1300 °C Pişme Sonrası Numunelerin XRD (X-Ray difraksiyon) Analizini Göstermektedir	75
Şekil 4.15	HA içerisine % 30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Numunenin 1300 °C Pişme Sonrası Numunelerin XRD (X-Ray difraksiyon) Analizini Göstermektedir	76
Şekil 4.16	HA İçerisine % 30 ZrO <sub>2</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin EDX Analizi	80
Şekil 4.17	HA İçerisine % 30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin EDX Analizi	80
Şekil 4.18	HA Katkısız ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin EDX Analizi	81

## RESİMLER DİZİNİ

		Sayfa No
Resim 2.1	Kortikal Kemiklerin Boşalmış-Osteon Mikroyapısının Şematik Resmi	4
Resim 2.2	Trabeküler Kemiklerin Boşalmış-Osteon Mikroyapısının Şematik Resmi	4
Resim 2.3	Zirkonyumun Görünümü	39
Resim 2.4	Zirkonyumun Görünümü	39
Resim 2.5	Şematik Olarak Sinterleme Sistemi	42
Resim 3.1	AKÜ'deki Hidrolik Pres	54
Resim 3.2	AKÜ'deki Etüv	55
Resim 3.3	AKÜ'deki Sinterleme Fırını	56
Resim 3.4	AKÜ'deki Su Banyosu	57
Resim 3.5	XRD cihazı	60
Resim 3.6	SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) Cihazı	61
Resim 3.7	AKÜ'deki Mukavemet Cihazı	62
Resim 4.1	HA İçerisine % 30 ZrO <sub>2</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 5000 Büyütülmüş Görünümü	77
Resim 4.2	HA İçerisine % 30 ZrO <sub>2</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 3000 Büyütülmüş Görünümü	77
Resim 4.3	HA İçerisine % 30 ZrO <sub>2</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 1000 Büyütülmüş Görünümü	77
Resim 4.4	HA İçerisine % 30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 5000 Büyütülmüş Görünümü	78
Resim 4.5	HA İçerisine % 30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 3000 Büyütülmüş Görünümü	78
Resim 4.6	HA İçerisine % 30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 1000 Büyütülmüş Görünümü	78
Resim 4.7	HA Katkısız ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 5000 Büyütülmüş Görünümü	79
Resim 4.8	HA Katkısız ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 3000 Büyütülmüş Görünümü	79
Resim 4.9	HA Katkısız ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 1000 Büyütülmüş Görünümü	79

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No	
Çizelge 2.1	Biomalzemelerin avantaj ve dezavantajları	11
Çizelge 2.2	Mineralin Paketlenme Parametreleri Sentetik ve Biyolojik Apatitler	13
Çizelge 2.3	Çeşitli Tip Alüminaların Fiziksel Özellikleri	24
Çizelge 2.4	Alümina Seramiklerinin Kullanımı ve Özellikleri	27
Çizelge 2.5	Dünya Boksit Rezervi ve Alüminyum Üretimi Değerlerinin Kıtalara Göre Dağılımı	32
Çizelge 2.6	Çeşitli Alüminyum Mineralleri	33
Çizelge 2.7	Klasik Sinterleme Aşamaları	43
Çizelge 2.8	Sinterleme Prosesini Etkileyen Faktörler ve Etkileri	46
Çizelge 3.1	Alcoa Alüminasının Kimyasal Analizi	50
Çizelge 3.2	Alcoa Alüminasının Bazı Fiziksel Özellikleri	51
Çizelge 3.3	Hidrolik Preste Okunan Değerleri	54
Çizelge 3.4	Bioseramik Tozlar İçin Kullanılan Sinterleme Basamakları	56
Çizelge 4.1	Katkısız HA ve HA İçerisine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Numunelerin Su Emme Deneyi Sonuçları	63
Çizelge 4.2	Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO <sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Su Emme Deneyi Sonuçları	64
Çizelge 4.3	Katkısız HA ve HA İçerisine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Numunelerin Görünür Gözeneklilik Deneyi Sonuçları	65
Çizelge 4.4	Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO <sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Görünür Gözeneklilik Deneyi Sonuçları	66
Çizelge 4.5	Katkısız HA ve HA İçerisine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Numunelerin Birim Hacim Ağırlık Deneyi Sonuçları	67
Çizelge 4.6	Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO <sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Birim Hacim Ağırlık Deneyi Sonuçları	68
Çizelge 4.7	Katkısız HA ve HA İçerisine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Pişme Küçülmesi Deneyi Sonuçları	69
Çizelge 4.8	Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO <sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Pişme Küçülmesi Deneyi Sonuçları	70
Çizelge 4.9	Katkısız HA ve HA İçerisine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Numunelerin Toplam Küçülme Deneyi Sonuçları	71

Çizelge 4.10	Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO <sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Toplam Küçülme Deneyi Sonuçları	72
Çizelge 4.11	Katkısız HA ve HA İçerisine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katkılı Numunelerin Üç Nokta Eğme Mukavemet Deneyi Sonuçları	73
Çizelge 4.12	Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO <sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Üç Nokta Eğme Mukavemet Deneyi Sonuçları	74

## 1. GİRİŞ

Seramikler insanlık tarihinin en eski doğal kaynaklara dayalı, sentetik malzemelerden olup tıpta kullanım alanı bulmalarının kökleri (ve günümüzde “bioseramikler” adı altında ileri teknoloji seramikleri arasında yer almaları) ise eski Mısırlılar’a kadar uzanmaktadır. Eski Mısır mumyalarının ağızlarında dolgu ve suni dişlere rastlanmıştır. 1700’lerin sonlarında yayınlanmış bir dişçilik kitabından suni diş üretiminin ve transplantasyonlarının 18. yüzyılda dahi oldukça popüler olduğu anlaşılmaktadır (Bremmer, 1939). 1892 ‘de Dreesman tarafından yayınlanan bir raporda alçının kemik çatlak ve kırıklarının tedavisi için kullanıldığı belirtilmiştir (Dreesman, 1892). Bundan yaklaşık 30 yıl kadar sonra bioaktif tri-kalsiyum fosfat [TCP:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] bileşiği ilk defa Albee ve Morrison tarafından kemik boşluklarını doldurulması için kullanılmıştır (Albee and Morrison, 1920). Fakat, seramiklerin sentetik kemik uygulamalarında kullanılmasına yönelik araştırma çabaları ancak 1960 ‘ ların sonlarına doğru artmaya başlamış ve ilk kez McGee tarafından bioaktif osteoseramik (tri-kalsiyum fosfat ve  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  kompozit seramiği) diş protezleri üretilmiş ve köpekler üzerinde başarı ile denenmiştir (Janikowski and McGee, 1969).

Kemiksel kusurun “üçlü kalsiyum fosfat bileşimi” olarak tanımlanan, kalsiyum fosfat ile başarılı tamiri ilk defa Albee tarafından 1920’ de belirtilmiştir. Yarım yüzyıl sonra Levitt et. al. 1969’ da ve Monroe et. al. 1971’de mineral florapatit’ den [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ] seramik apatit’ in hazırlanması metodunu tanımlamışlardır ve bu apatit seramiğin dental ve medikal uygulamalarda kullanımın mümkün olduğunu önermişlerdir. Clark et. al. ve Hubbard mevcut ticari kalsiyum fosfattan kalsiyum fosfat seramikleri hazırlama metodunu tanımlamışlardır. Fakat bu seramikler uygun olarak karakterize edilmemiştir. Bu yüzden de Nery et. al. tarafından ilk klinik uygulamalarında TCP ya da tri-kalsiyum fosfat olarak tanımlandığı bildirilmiştir ki bu gerçekte beta-tri kalsiyum fosfat [ $\beta$ -TCP,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] ile hidroksiapatitin [ $\text{HA}$ :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] bir karışımıdır (Janikowski and McGee, 1969).

Yetmişli yılların ortasında 3 grup: Jarcho et. al. Amerika’ da, deGroot et. al. ve Denissen Avrupa’da ve Auki et. al. Japonya’da aynı zamanda ve birbirlerinden habersiz hidroksiapatit üretimi ve ticareti üzerine çalışmışlardır. Daha doğrusu kemik tamirinde biomalzeme, büyütme (çoğalma) ve kemik yerine geçen bir malzeme olarak kalsiyum hidroksiapatit üzerine çalışmışlardır. Bu Hench tarafından yetmişli yılların başında kemiğin bir biyoaktif cam seramikle kalsiyum fosfatça zengin tabaka içinden “kimyasal bağlanması” şeklinde rapor edilmiştir. Bu da kemik mineralinin genellikle hidroksiapatit olarak tanımlandığı gerekçesine dayanır.

Tüm omurgalı canlılar iskelet dokuları ve dişlerin oluşturulması için vücutta kalsiyum ve fosfat biriktirilmesi ve kullanımına yarayan fizyolojik mekanizmalarla donatılmıştır. Kemiklerdeki canlı hücrelerin başlıca işlevi, iskelet içinde kemik dokularının gelişmesi ve rehabilitasyonu için gereken minerallerin düzenli ve yeterli bir biçimde “bioavailable” olmasını kontrol etmek ve kemik dokularına bunları sağlamaktır. Kemik matrisi, inorganik, organik ve su şeklinde üç ana bileşenden oluşur.

İnorganik faz hemen tümüyle, günümüzde sentetik olarak da üretilebilen kalsiyum hidroksiapatit  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  olup kemik ağırlığının %70’ ini ve hacimce %50’sini hidroksiapatit oluşturmaktadır. Makro gözenekli malzeme yapımı için gerekçe çok açık değildir ve dokuların mimarisi için bir değerlendirme ve bunun yenileme ve tamir üzerine etkileri zorunluluk arz eder. Karaciğer, böbrek ve kemik gibi organlarımız paransimal ve stromal komponente sahiptir. Paransima, organın fiziksel olarak aktif parçasıdır. Stroma ise, iskelet (kafes) dir ki bu paransimanın organizasyonunu destekler. Yumuşak dokularda stromanın iyi durumda tutulmasıyla paransima kaybı dikkate değer bir yenileme ve tamir derecesine izin verir (Janikowski and McGee, 1969).

## 2.GENEL BİLGİLER

### 2.1 Bioseramik Tozlar

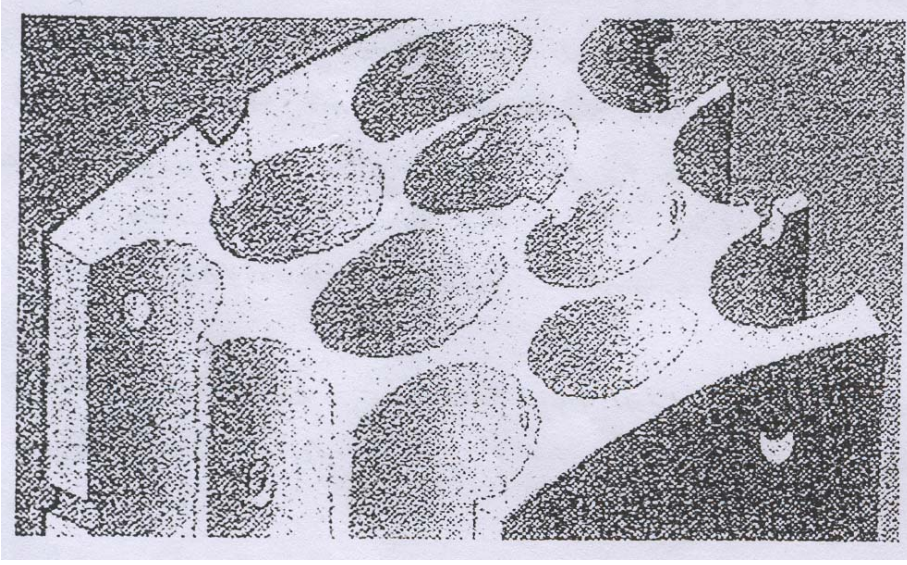
Kemik yapı malzemesi olarak kalsiyum hidroksiapatitin [ $HA:Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ] mantıklı kullanımı açıktır. Doğal kemik ağırlıkça ~ % 70 hidroksiapatittir. İnsan organlarının tümü, örneğin; karaciğer, böbrek, kemik gibi paransimal ve stromal komponente sahiptir. Paransima organın fiziksel olarak aktif parçasıdır. Stroma ise paransima organizasyonunu destekleyen bir iskelettir. Yumuşak dokularda stroma korumasıyla paransima kaybı fevkalade yenileme ve tamir derecesine izin verir. Bir kusurlu kemik, eğer bir stromal yapı osteonların organizasyonu için iskelet üretiminde implante olursa tahmin edilebilecek kadar çok rejenere olabilir. Stromal yapıya kusurlu kemik sağlanması, osteonlarla ve onların vasküler bağlarıyla morfolojik olarak uyumlu boşluklar içerir. Biomateryaller ile biyolojik rejeneratif ve tamir cevapları arasındaki ilişki teşvik edilebilir.

İnsan vücudu kemiklerinin osteonlardan ya da haversian sistemlerinden oluştuğu bilinmektedir. Bunlar da sert doku sistemini ayakta tutar. Silindirik osteonlar (çoğunlukla kollojen fiberleri) kortikal kemiklerin paransimasını oluştururlar. Osteonların (ya da kollojen parçaların) boşalmasından sonra %65'lik poroziteyle bağlanırlar veya aynı kalırlar. Ortalama 190 – 230 µm çaplı osteonlar için ideal kemik aşısı yapısı boşalmış osteon kortikal kemiğini taklit edebilir ve benzer boyutlardaki kanallar arası bağlı poröz sistemine sahiptir. Bu porlar seramik yapılarda kemiğin büyümemesi için minimum 100 µm boyutlarında olduğu görülmüştür.

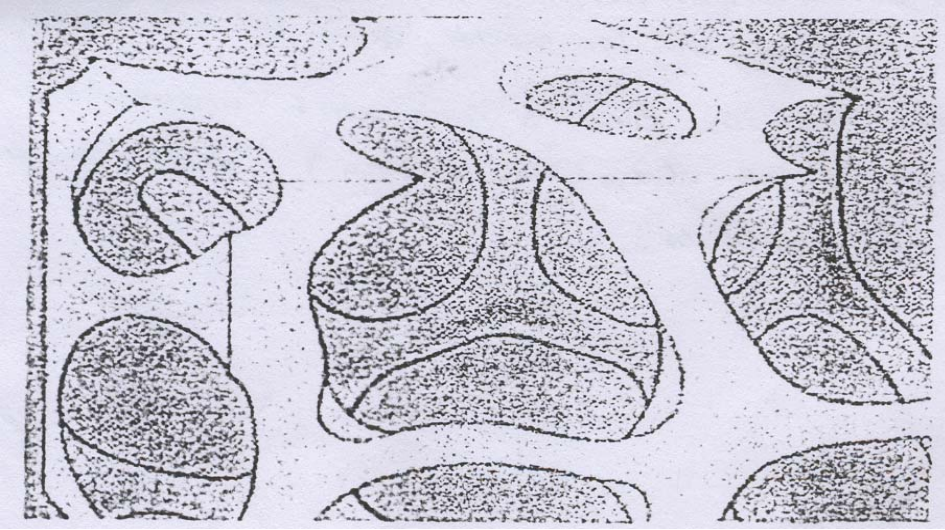
Kanselyus (ya da trabeküler ) kemikler açık boşlukludurlar ve trabeküler olmalarıyla da kortikal kemiklerden farklıdır. Bir ideal kanselyus kemik yedeği boşaltılmış-osteon kanselyus kemiğini taklit edebilir.

Kortikal kemiklerin boşalmış-osteon mikroyapısı resim 2.1'de ve trabeküler kemiklerin boşalmış-osteon mikroyapısının resim 2.2'de gösterilmiştir.





Resim 2.1 Kortikal Kemiklerin Boşalmış-Osteon Mikroyapısının Şematik Resmi.



Resim 2.2 Trabeküler Kemiklerin Boşalmış-Osteon Mikroyapısının Şematik Resmi

HA bioaktif olarak bilinir ve HA implantleriyle ara yüzeysel bağlı olan dokularda zaten vardır. TCP bioseramikleri, diğer taraftan bioçözünebilirler ve kemik dokuları TCP implantlarda azar azar yerini alır. Kollojen, kemiklerin ana organik fazıdır. Kemiklerde bulunan diğer bioseramik (inorganik) fazlar şu şekilde sıralanabilir; Trikalsiyumfosfat [TCP:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ], dikalsiyumfosfat, oktakalsiyumfosfat ve amorf kalsiyum fosfattır.

Kemiklerin bioseramik matriks fazı iskeletin mekanik ve yapısal özelliklerini düzenler ve canlı hücre ve yumuşak dokuları için poröz kafesi sağlar.

Kemik doku ve sentetik kemik uygulamalarında düşünülen ideal malzeme ve/veya malzemeler şu özelliklere sahip olmalıdır.

- Kimyasal uyum sağlama yetisi
- Canlı organizma içinde olumsuz tepkimelere yol açmamak
- Mekanik sağlamlılık ve yeterlilik
- Cerrahi müdahale ortamında kullanım kolaylığı
- Kolayca sterilize olabilmeye yeteneğine sahip olması

Kalsiyum fosfat bazlı sentetik seramik “dişlerin ve kemiklerin” inorganik matriks fazlarına olan kimyasal ve elementel benzerlikten dolayı ideal implant malzemeler olarak düşünülmüştür. Bütün kalsiyum fosfat fazları arasında özellikle HA ve TCP, yukarıdaki kriterler altında ideale en yakın sentetik sert doku malzemesi olarak tanınmıştır.

Bioseramiklerin medikal uygulamaları kalçalar, dizler, dişler, tendonlar ve ligamentler için yerine geçecek yedekler içerir ve periodental hastalıkların tedavisinde taşıyıcıdır, mixillofacial reconraction, augmentation, çene kamiklerinin stabilizasyonu, spinal füzyon ve tümör ameliyatlarından sonra kemik dolgu olarak kullanım yerleri vardır. Bioseramik implantlar bu iki fazın (HA ve TCP) uniform ve ihtiyaca tam cevap veren karışımlardan yapılabilir. Bioçözünabilirlik boyunca TCP, uygun Ca ve P iyonlarıyla kemiklerin üretimi ve en iyi çözünme zamanında meydana gelebilir. Hidroksiapatit kemiğin inorganik komponenti olduğu için yaş seramik kaplama formlarında, medikal uygulamalarda geniş ölçüde kullanılmıştır. Ayrıca, HA birincil alkollerin dehidrojenasyonu ve dehidrasyonu için katalizör olarak kullanılmıştır. HA birçok apatit yapılı malzemeler arasında en popüler olanıdır. HA'nın, özellikle insan sert dokusunun ana inorganik içeriği olduğu iyi bilinmektedir. Bu nedenle birçok araştırmada kemik ve diş için yer değiştirme malzemelerine odaklanılmıştır. Bundan başka HA seramiklerinin ayrıca çok kullanışlı olduğu ve gaz kromatografik ayırma, iyon değişimi ve teknolojik

alanlarda katalizör olarak çekici bir malzeme olduğu bilinmektedir (Engin, 1999) (Wenjian, 1997).

Son günlerde iyon-sensörü ve bio-sensör gibi sensör malzemeleri olarak fonksiyonel uygulamanın mümkün olduğu belirtilmiştir. Çünkü çeşitli katyonlar ve anyonlar kolaylıkla apatit yapının Ca bölgesi ve P bölgesi içindeki katı solüsyon içine yerleşmiştir (Nakahira and Shiba and Yamauchi and Kijima, 1999).

Bioseramik olarak adlandırılan seramikler vücudun tahrip olan ya da hasta olan bölgelerinde yeni parça ve tamir için kullanılır. Bunlar aynı zamanda kullanılan seramik malzeme tipine de bağlı olarak hasrın büyümemesi için bioinert, tekrar çözünebilir, bioaktif ya da poröz olabilirler. Bioseramikler hem tek kristal formunda hem de polikristalin gövdeler, camlar, cam-seramikler ya da kompozitler olarak implantasyonda kullanılabilirler (Engin, 1999).

### **2.1.1 Tek Kristal ve Polikristalin Formundaki Bioseramikler**

$Al_2O_3$ , tek kristal ve polikristalin yapıya çok güzel bir örnek olarak verilebilir. Yüksek yoğunluk, yüksek saflık, yüksek mukavemet, iyi biyouyumluluk, mükemmel korozyon direnci gibi özelliklerinden dolayı yük taşıyan kalça ve diğer eklem protezlerinde ve diş hekimliği implantları olarak kullanılmaktadır. Bazı dişçilik malzemeleri tek kristal  $Al_3O_3$  (safir) olmakla beraber  $Al_2O_3$  malzemesinin büyük çoğunluğu çok ince taneli, polikristalin  $\alpha-Al_2O_3$ ' den üretilmektedir.

Polikristalin  $\alpha-Al_2O_3$ ' nin mukavemet, yorulma direnci ve kırılma tokluğu gibi özellikleri tane boyutunu ve sinterleme katkısının bir fonksiyonudur.

Tek kristal ve polikristalin malzemeler ( $Al_2O_3$  gibi) genelde; kalça ve diz protezlerinde kullanılmaktadır. Bunlar protezin baş kısmını teşkil etmektedirler (Zeytin, 2002).

### 2.1.2 Cam – Seramik Bioseramikler

İmplant edilmiş kimyasal cihazlar medikal bakımdan artan öneme sahiptir. Kemik implantları için kullanılan bu parçalar bioinert ya bağısız ve bioaktif ya da bağılı (yüzey reaktivitelerine bağılı olarak) ve kemik bağılı özellikler olarak sınıflandırılabilir. Ca-fosfat [ $\alpha$ -tera kalsiyumfosfat (TCP)], HAP ve bioaktif camlar gibi biouyumlu malzemeler paslanmazlık davranışı çeşitli derecelerde var olduğu gözlenerek bulunmuştur. Bioaktif camlar Hench tarafından 30 yıl önce CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kompozisyonlu kimyasal kemikler üzerine üretilmiştir (Cai and Zhou, 2000).

### 2.1.3 Kompozit Bioseramikler

Kompozit fazlar üzerine en önemli bulgular diğer kimyasal toz sentez yöntemleriyle üretildiği yönünde olup bunların yüksek porozite eksikliği daha az kullanılabilir yapı ve kimyasal kararlılığa sahip olduğu (1000 °C) belirtilmektedir. Bu çalışmada sentezlenen toz bileşimlerinden hazırlanan peletler 1500 °C'nin üzerinde hava atmosferinde sinterlenebilir ve kimyasal yapılarını ve üstün homojenliklerini koruyabilirler. İşletilen kimyasal hızlandırma prosesi HA / TCP “kompozit (bi-fazik) tozlar” ın sentezi için kullanışlı olabileceği keşfedilmiştir (Engin, 1999).

Kompozit bioseramik tozlar %20'den %90'a (TCP fazıyla dengede olan) %10'luk artışlardaki HA kompozisyonlarıyla hazırlanmıştır. Kompozit tozlar kuru hava atmosferinde 1200 °C'de neredeyse tam yoğunluğu sinterlenmişlerdir (Engin, 1999).

### 2.1.4 Karbonlar

Karbon, değişik polimorfik yapılarda bulunabilen bir malzemedir. Kristalin elmas, grafit, kristalin olmayan camsı karbon ve yarı kristalin prolitik karbon. Bunlar arasında sadece prolitik karbon implant üretiminde kullanılmaktadır.

İmplant malzemelerde kullanılan kristalin karbon, hegzagonal yapılıdır. Bu haliyle grafit yapısına benzer. Bu yapıda hegzagonal düzlemler kuvvetli kovalent bağlarla birbirine bağlanmıştır. Her atomun bir valans elektronu serbestçe hareket eder. Böylece yüksek fakat anizotropik bir elektrik iletkenliği söz konusudur. Bir tabaka, diğer tabakaya zayıf bağlanır. Bu tabakalı yapı da kayganlığı sağlar.

Karbon, dokularla mükemmel biouyumlu bir malzemedir. Özellikle kanla olan uyumluluğu nedeniyle prolitik karbon kaplanmış kalp kapakçıkları yaygın olarak kullanılmaktadır. Prolitik karbon kaplamalar, kontrollü bir sıcaklık ve basınçta akışkan yatak ortamında yapılmaktadır. Karbon kaynağı olarak hidrokarbon gazları ve inört gaz olarak helyum kullanılmaktadır. Kalp kapakçıkları sürekli olarak abrasif aşınmaya maruz kalır. Bu nedenle kalp kapakçıkları üzerine yapılan kaplamalarda karbonla beraber silisyumda biriktirmekte ve sertlik artışı sağlanmaktadır (Zeytin, 2002).

## 2.2 Bioseramiklerin Sınıflandırılması

Günümüzde en çok kullanılan bioseramikler (Zeytin, 2002);

- Alüminyum oksit
- Kalsiyum fosfat
  - Hidroksiapatit ( HA )
  - Trikalsiyumfosfat ( TCP )
- Cam/cam seramikler
  - Karbon

Genel olarak bioseramikler,

- Problem türüne göre
- Biomalzemenin kullanıldığı doku veya organ türüne göre
- Kullanıldıkları vücut sistemlerine göre
- Malzeme cinsine göre sınıflandırılmaları mümkündür (Zeytin, 2002) (Park and Lakes, 1992).

### 2.2.1 Problem Türüne Göre Sınıflandırma

<u>Problem Türü</u>	<u>Örnek</u>
1- Hastalıklı veya yaralı parçanın değiştirilmesi.....	Yapay diz protezi
2- İyileşmeye yardımı.....	Ameliyat iplikleri, kemik plaka ve vidaları
3- Fonksiyonlu iyileşme (daha iyi görev yapma).....	Kalp pili, kontakt lens
4- Fonksiyonel anormalliği azaltmak.....	Harrington omurga çubuğu
5- Tedavi yardımı.....	Kateter

### 2.2.2 Biomalzemenin Kullanıldığı Doku veya Organ Türüne Göre Sınıflandırma

<u>Doku/Organ</u>	<u>Örnek</u>
1- Kalp.....	Kalp pili, yapay kalp kapakçığı
2- Ciğer.....	Oksijen makinesi
3- Göz.....	Kontakt lens
4- Kemik.....	Kemik plakası, kemik çimentosu
5- Böbrek.....	Diyaliz makinesi

### 2.2.3 Kullanıldıkları Vücut Sistemlerine Göre Sınıflandırma

<u>Sistem</u>	<u>Örnek</u>
1- İskelet sistemi.....	Kemik plakası, total kalça protezi
2- Kas sistemi.....	Ameliyat ipliği
3- Dolaşım sistemi.....	Kalp kapakçığı
4- Solunum sistemi.....	Oksijen makinesi
5- Boşaltım sistemi.....	Kateter

## 2.2.4 Malzeme Cinsine Göre Sınıflandırma

1. Metaller ( Ti, Paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları vb.); Yüksek mukavemetli, yüksek tokluğa sahip, sünek, korozyona uğrayabilir, yoğunlukları yüksektir.

Örnek; Kalça/eklem protezleri, kemik plakaları, diş implantları olarak kullanılabilir.

2. Polimerler ( Nylon, Slikon, Teflon vb.); Rezilyans yüksek, üretimleri kolay, düşük mukavemetli, zamanla deforme olabilir ve bozulabilirler.

Örnek; Ameliyat iplikleri, suni kan damarları, kalça yuvalarında kullanılabilirler.

3. Seramikler (  $Al_2O_3$ , HAP, TCP, karbon esaslılar ); Biouyumlulukları yüksek, inert, basma mukavemetleri iyi, gevrek, üretimleri zor, rezilyansları (toklukları) düşüktür.

Örnek; Diş hekimliğinde, kalça yuvalarında kullanılabilirler.

4. Kompozitler (C-C ); Mukavemetli, şekil olarak istenilen şekil verilebilir, bileşim istenildiği gibi ayarlanabilir, üretimleri zordur.

Örnek; Eklem implantlarında, diş hekimliğinde ve kalp kapakçığı yapımında kullanılabilir.

## 2.3 Bioseramiklerin Diğer Biomalzemelerle Karşılaştırılması

Bioseramiklerin, diğer biomalzemelerle karşılaştırılması sonucunda birçok avantajı olduğu gibi dezavantajı da bulunmaktadır. İnsan vücuduna en yakın biomalzeme, bioseramikler olduğu biouyumluluğu en fazla olduğu için söylenebilir. Çizelge 2.1’de biomalzemelerin avantaj ve dezavantajları görülmektedir.

Çizelge 2.1 Biomalzemelerin Avantaj ve Dezavantajları

	Metaller	Polimerler	Seramikler	Kompozitler
Avantajı	Yüksek mukavemet Yüksek tokluk Sünek	Yüksek rezilyans Üretimi kolay	Biouyumlulukları yüksek İnert Basma mukavemetleri iyi	Mukavemetleri iyi İstenilen şekil verilebilir Bileşim ayarlanabilir
Dezavantajı	Korozyona uğrarlar Yoğunlukları yüksek	Mukavemetleri düşük Zamanla deforme olurlar, bozulabilirler	Gevrek Üretilmeleri zor Toklukları düşük	Üretimleri zor

Bioseramiklerin en önemli dezavantajları; atomların birbiri üzerinde kaymasının az olmasından dolayı şekil değiştirememeleridir.

#### 2.4 Kalsiyum Hidroksiapatitin Özellikleri ve Genel Yapısı

Apatit aynı kompozisyona olması gerekmeyen fakat benzer yapılara sahip bileşimler ailesi olarak tanımlanır. Bundan dolayı apatit bir tanımlamadır ve bir kompozisyon değildir. Hidroksiapatit (HA) spesifik olarak kalsiyum hidroksiapatit belirli bir kompozisyonun  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ve belirli bir kristalografik yapının bir bileşimidir. Kalsiyum hidroksiapatitin kristal içindeki kesin atomik pozisyonları gösteren yapısı, Beevers ve McIntyne tarafından mineralden ve daha sonra Key at.al. tarafından sentetik HA ile rafine edilmiş mineralden belirlenmiştir. Kalsiyum hidroksiapatit  $P6_3/m$  boşluk grubuyla hegzagonal sisteme aittir. Bu boşluk grubu aralarında  $120^\circ$  açı olan eşit 3 a-eksenine ( $a_1, a_2, a_3$ ) dik olan 6 katlı (6 kıvrımlı) c-ekseni tarafından karakterize edilir. En küçük yapı birimi, birim hücre olarak bilinir ve apatit kristallerinden oluşur. Kapalı olarak birbirleriyle paketlenmiş Ca,  $\text{PO}_4$  ve OH gruplarından oluşur (Engin, 1999).

10 kalsiyum atomu çevrelerindeki Ca(I) ya da Ca(II) yapısına aittir. 4 kalsiyum atomu Ca(I) pozisyonunu işgal eder: 2'si  $z = 0$  seviyesinde ve 2'si  $z = 0,5$  seviyesindedir. 6



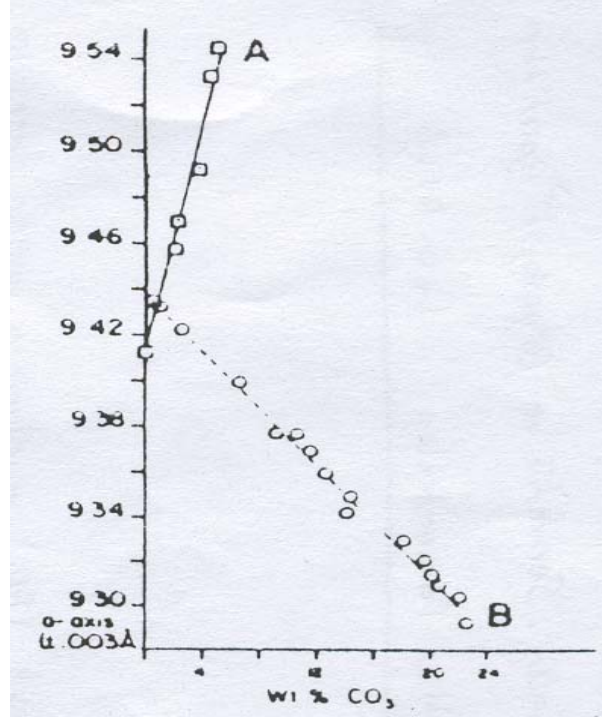
kalsiyum atomu Ca(II) pozisyonunu işgal eder: 3'lü yerleşim olarak tanımlanan 3 kalsiyum atom grubu  $z = 0,25$ 'te, diğer üçlü grup  $z = 0,75$ 'tedir ve OH grupları etrafında birim hücrenin köşelerine  $z = 0,25$  ve  $z = 0,75$ 'te yerleşmişlerdir. 6 tetrahedral fosfat ( $PO_4$ )  $z = 0,25$ 'den  $z = 0,75$  seviyelerindedirler.  $PO_4$  gruplarının ağı apatit yapının kararlılığını veren iskelet kafesi sağlar. Fosfat gruplarının oksijeni bir  $O_I$ , bir  $O_{II}$  ve iki  $O_{III}$  olarak tanımlanır. F-apatitin  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  ve Cl-apatitin  $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$  atomik düzenlemeleri birbirine benzemektedirler. Florit ve klorit, apatit içindeki OH grupları yerine geçerler. F ya da Cl atomları farklı pozisyonlardaki OH'ların yerine geçerler. O-H, F-Cl atomları Ca(II) üçgenin merkezinde c-ekseni boyunca uzanırlar ki bu Young ve Elliott tarafından tanımlanmıştır (Engin, 1999).

Apatit yapı diğer birçok atomun yerine geçmesine izin vererek çok konuksever bir yapıdadır. Ca,  $PO_4$  ve OH grupları için apatit yapısında yer alan yeni gruplar özelliklerde değişikliklere sebep olurlar. Örneğin; lattice parametreleri (çizelge 2.2), morfoloji, hegzagonal simetride önemli bir değişiklik olmaksızın yani çözünebilirlik gibi. Fakat Elliott ve Young, Cl yedeklerinin (Cl atomlarının yerine geçen atomlar) hegzagonal simetri kayıplarına ve b yönündeki hücrenin genişlemesi ve Cl atomlarının değişken pozisyonları yüzünden monoklinik simetri göstermelerine neden olduklarını göstermişlerdir. Mesela; OH için F yedeği c-ekseni değişmeksizin a-ekseni boyutlarının daralmasına neden olur (çizelge 2.2), genelde kristalinite de yükselir, yansıma kristal boyutu da yükselir ve yapıya daha büyük kararlılık (stabilite) verir (Engin, 1999).

Artan stabilite gözlemlerinde F-yedeklenmiş (yerine geçmiş) apatitlerin F-serbest sentetik ve biyolojik apatitlerden daha az çözünür olduğunu yansıtmıştır.

Çizelge 2.2 Mineralin Paketlenme Parametreleri Sentetik ve Biyolojik Apatitler

Apatit	Ana yer alan yedek	Paketlenme parametreleri	(+0,003A)
<b>Mineral</b>			
OH apatit	-	9,422	6,880
F – apatit	F	9,375	6,880
Dahllite (Wyoming)	CO <sub>3</sub>	9,380	6,885
Staffelite (Staffel, Germany)	CO <sub>3</sub> , F	9,345	6,880
Deniz fosforu	CO <sub>3</sub> , F	9,322	6,882
<b>Sentetik (sıvı olmayan)</b>			
OH – apatit	-	9,441	6,882
F – apatit	F	9,375	6,880
Cl – apatit	Cl	9,646	6,771
CO <sub>3</sub> – apatit	CO <sub>3</sub>	9,544	6,859
<b>Sentetik (sıvı olan)</b>			
OH – apatit (Ca yetersiz)	HPO <sub>4</sub>	9,438	6,882
F – apatit	F	9,382	6,880
( Cl,OH ) apatit	Cl	9,515	6,858
CO <sub>3</sub> – OH – apatit	CO <sub>3</sub>	9,298	6,924
CO <sub>3</sub> – F – apatit	CO <sub>3</sub> , F	9,268	6,924
Sr – apatit	Sr	9,739	6,913
Pb – apatit	Pb	9,894	7,422
Ba – apatit	Ba	10,162	7,722
<b>Biyolojik</b>			
CO <sub>3</sub> – OH – apatit (insan diş minesini )	HPO <sub>4</sub> , Cl, CO <sub>3</sub> , Mg	9,441	6,882
F – apatit (köpek balığı diş minesini )	F, CO <sub>3</sub> , HPO <sub>4</sub>	9,382	6,880



Şekil 2.1 İki Tip Karbonat Yer Değiştirme Yedeğinin, Sentetik Apatitin A-Ekseni Boyutları Üzerine Etkisi

Karbonat, CO<sub>3</sub>, hidroksil (OH) ya da fosfat (PO<sub>4</sub>) gruplarının yerine geçebilir ve bu Tip A ya da Tip B olarak belirlenir. Bu iki tip yer alma lattice (paketlenme) parametreleri üzerinde zıt etkilere sahiptir. a-ekseni ve c-ekseni boyutları şekil 2.1. ve çizelge 2.2.'de görülmektedir. Tip A durumunda daha küçük lineer OH grubunun daha büyük CO<sub>3</sub> planar grubunun geçmesi a-ekseninde genişlemeye, c-ekseni boyutlarında daralmaya neden olur. Oysa Tip B için daha büyük (geniş) tetrahedral PO<sub>4</sub> grubu yerine daha küçük planar CO<sub>3</sub> grubunun geçmesi a-ekseninde daralmaya ve c-ekseni boyutlarında genişlemeye sebep olur. Bu serbest CO<sub>3</sub>-apatitlerde kıyaslanmıştır. Ayrıca infrared spektral özelliklerde farklılıklar gözlenmiştir (Engin, 1999).

Apatit yapı içinde bulunabilecek diğer iyonlar örneğin kalsiyum (Ca) için; stronsiyum (Sr), magnezyum (Mg), baryum (Ba), kurşun (Pb) vb. gibi. Fosfat için vanadatlar, boratlar, manganatlar vb. gibi iyonlardır. Yer almış ve yer almamış HA arasındaki lattice parametrelerindeki boyut ve yer alan iyonların miktarı (çizelge 2.2) şeklinde yansır. OH için F ya da Cl, OH için CO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub> için CO<sub>3</sub> gibi çeşitli yer alan iyonları ayrıca özellikleri de etkiler. Örneğin; kristalinite (kristallik), termal kararlılık ve apatit

kristallerinin çözünmesi ya da çözünebilirliği (Engin, 1999).

Hem yer alan iyonların apatit özellikleri üzerine etkileri (yeni biomalzeme olarak HA ticareti için önemlidir) hem de mineral ile HA malzemesi arasındaki ilişki (kemik onarımında kullanılmıştır) etraflıca anlaşılmasıyla olur.

## 2.5 Bioseramiklerin Üretim Yöntemleri

Bioseramiklerin üretimi üzerinde ilk defa Albee ve Morrison tarafından çalışılmıştır (Albee and Morrison 1920). Fakat 1892’de Dreesman tarafından yayınlanan bir raporda alçının kemik çatlak ve kırıklarının tedavisi için kullanıldığı belirtilmiştir (Dreesman 1892). Bu raporun yayınlanmasından 30 yıl sonra yaklaşık 1920 yıllarında bioaktif trikalsiyumfosfat [TCP:  $Ca_3(PO_4)_2$ ] bileşiği ilk defa Albee ve Morisson tarafından kemik boşluklarının doldurulmasında kullanılmıştır.

Seramiklerin sentetik kemik uygulamalarında kullanılmasına yönelik araştırma çabaları ancak 1960’ların sonlarına doğru artmaya başlamış ve ilk kez McGee tarafından trikalsiyum fosfat ve  $MgAl_2O_4$  kompozit seramiğiyle diş protezleri üretilmiş ve köpekler üzerinde başarıyla denenmiştir (Janikowski and McGee, 1969).

Lewitt et. al. (1969’da) ve Monroe et. al. (1971’de) mineral florapatitten [ $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ] seramik apatitin hazırlanması metodunu tanımlamışlardır ve bu apatit seramiğin dental medikal uygulamalarında kullanımın mümkün olduğunu önermişlerdir (Engin, 1999).

Clark et. al. Ve Hubbard mevcut ticari kalsiyum fosfattan kalsiyum fosfat seramikleri hazırlama metodunu tanımlamışlardır. Fakat bu seramikler uygun olarak karakterize edilmemiştir (Engin, 1999).

Yetmişli yılların ortasında Jarch o et. al. Amerika’ da, de Groot et. al. Ve Denissen Avrupa’da ve Auki et. al. Japonya’da birbirlerinden habersiz hidroksiapatit üretimi ve ticareti üzerinde çalışmışlardır. Bu olay Hench tarafından kemiğin bir bioaktif cam seramikle kalsiyum fosfatça zengin tabaka içinden kimyasal bağlanması şeklinde rapor

edilmiştir (Janikowski and McGee 1969). Bu da kemik mineralinin çoğunun hidroksiapatit olmasından kaynaklanır (Engin, 1999).

Günümüze kadar bioseramik tozlarının üretimi ve bunların üretim yönteminin çeşitliliği de artmıştır. Bu konuda gelişmelerin hızla devam etmesi önemli bir gelişmedir. Bioseramiklerin biouyumluluğu, inert olmaları ve yüksek mukavemet gibi özelliklerinden dolayı kullanım alanını hızlı bulmuş ve üretimde de çeşitlilik artmıştır. Bioseramik implant için başlangıç malzemesi çoğunlukla tozdur. Bu daha sonra kesin implant şeklinde birleştirilir ve yoğunlaşma için sinterlenir. İnce ve kimyasal olarak homojen olan sentetik hidroksiapatit tozları hem sulu hem de susuz yöntemlerle hazırlanabilir.

Yaş yöntem kalsiyum hidroksiapatit tozları iki genel yolla hazırlanır;

- Kimyasal çökelme
- Bürsit'in ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) hidrotermal transformasyonu ya da trikalsiyum fosfatın [TCP:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] HA'ya dönüşümü.

Tipik kimyasal çöktürme yönteminde, uygun konsantrasyonlarda kalsiyum nitrat tetrahidrat [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] solüsyonları ve di-amonyum hidrojen fosfat [ $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$ ], amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) varlığında yüksek pH değerleri ile reaksiyona sokulur (Engin, 1999).

Bürsit'in hidrolizi, NaOH solüsyonunda düşük konsantrasyonda, 25-100 °C'de 20 saat saf suda kaynatma ile meydana gelir. HA, bu koşullar altındaki karalı kalsiyum fosfat fazıdır. Öte yandan TCP'nin hidrolizi 40-80 °C sıcaklık oranlarında, pH = 3 – 7,5 oranlarında olduğunda yetersiz kalsiyum hidroksiapatit fazı formunda sonuçlandığı bilinir (Engin, 1999).

Kalsiyum hidroksiapatit tozları (yaş olmayan sentez yönteminde) ayrıca 900°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda katı hal reaksiyonlarıyla hazırlanabilir.

Kalsine dokulara benzerliğinden dolayı organik ve biyolojik maddelerle Ca-fosfat kompozitleri en çok yapay kemik yedeklerinde kullanılır. Bu gibi kompozitlerin sentezi kemik taklidinde en karmaşık yapılardan biridir. Bu problemin çözümünde farklı deneysel yaklaşımlar uygulanmıştır. Örneğin; kolesterol, sialo proteinleri, jelatin, metil selüloz, steorik, poli glutamid, poli aspartit asitlerinin bulunduğu Ca-fosfat kristalizasyonu üzerine deneyler yapılmıştır. Bu maddelerin kristalizasyonu ilerlettiği ve kristal şeklini değiştirdiği bulunmuştur. Fakat Ca-fosfat ile organik / biyolojiksel bileşimler üzerinde kimyasal bağ hakkında hiçbir bilgi belirtilmemiştir (Sergey, 2000).

HA sentezi için birçok yöntem ya hidroliz, hidrotermal ya da hızlandırma metotları kullanılarak geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin birçoğu sıvı sistemlere dayanır. Brendel, HA sentezi ve kalsiyum nitratın oksidasyon ve hidroliziyle HA kaplama için bir metot geliştirmiştir (Wenjian, 1997). HA 700 – 1100 °C sıcaklık oranında kalsine edilmesiyle sağlanmıştır. Bu çalışmada ticari olarak mevcut olan Ca-Nitrat ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in etanol solüsyonu HA tozlarının hazırlanması için öncü olarak kullanılmıştır (Wenjian, 1997).

Ravoglioli'ye göre ticari olarak mevcut olan hidroksiapatitler 3 gruba ayrılabilirler.

1- Tip A: Yüksek poroziteli aglomeratlar, ortalama 1-2 µm, 60 m<sup>2</sup>/g'a yakın spesifik yüzey alanına sahiptir.

2- Tip B: >45m<sup>2</sup>/g spesifik yüzey alanıyla, (50-300 µm) birkaç yüz mikrondan daha büyük aglomeratlar içeren tozlar.

3- Tip C: Hayek ve Newesely reçetelerine göre hazırlanana tozlar (> 80-90 m<sup>2</sup>/g) son derece yüksek spesifik yüzey alanıyla mikron altı partiküller.

Slosarczyk özellikle pişmiş poliüretan sünger kullanımına dayanan kemik implantları için poröz hidroksiapatit malzeme üretmiştir. Bu çalışmada kullanılan hidroksiapatit tozu CaO ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kimyasallarından kimyasal metotla elde edilmiştir. pH = 8-9 oranlarında hacimce %12,5 NH<sub>4</sub>OH solüsyonu ilavesiyle ayarlanmıştır. Böylece jelatinimsi çökelti elde edilmiş ve sonra 65 °C' de kurutulmuştur. Elde edilen toz 850 °C' de 3 saat havada kalsine edilmiştir. Toplam porozitenin % 32 civarında olduğu kaydedilmiştir.

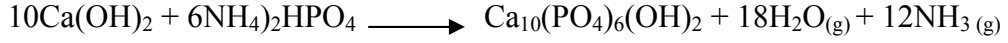
Fabri'ye göre, sinterleme basamakları boyunca yıkıcı başarısızlığa sebep olabilen mikro yapı formasyonları ya da mikro çatlaklardan kaçınmak için kurutma adımları çok uzun zamanda gerçekleştirilmektedir. Bu poröz parçalarla olan ana problem çok düşük eğme mukavemetleri (1 MPa'dan daha az) kazanılmış ve eğme mukavemetleri de hiçbir zaman 2 Mpa'dan daha yüksek olmamıştır. Granül yüzeylerinde pek çok çatlak mevcuttur. Bu durumda bu çatlaklar için tek sebep polimerik fazın yanmış kısmının sertliğidir. Ana dezavantaj porların yüzeyde ya da yüzeye yakın yerlerde bulunmasıdır. Bunların hem miktarca hem de boyca daha düşük olduğu bulunmuştur. Buradan daha sonra bazı malzemeler içinden gövde akışkanları difüzyonu ve akış limiti tahmin edilebilir ki bu yeni kemik formasyonu ve büyümeyen dokuda erteleme sebebi olabilir (Engin, 1999).

Bir benzer metot Fabri tarafından uygulanmıştır. Bu esas olarak ticari hidroksapatitin doğal aminoasitten türemiş uygun bir bağlayıcı ile yoğrulması şeklindeki kullanıma dayanır. Viskoz HA-bağlayıcı karışımı önce 80 °C civarında sürekli olarak homojenleştirilmiş ve daha sonra likit nitrojen altında özel damlama prosesi ile granüle edilmiştir. Böylece damlacık şeklinde elde edilen partiküller sonra atmosfer ortamında kurutulmuş ve 2 farklı sıcaklıkta (1170 °C ve 1280 °C) termal olarak işlenmiştir. Yapısal kararlılığını yaş durumunda hava ortamında hiçbir özel problem yaratmadan kurutulmasına izin verdiği gözlenmiştir. Fakat bu HA tozlarının ana dezavantajı arzulanmayan TCP fazına fazladan sahip olmasıdır. 1170 °C' de işlenmiş numunelerde % 5-10 arasında ve 1280 °C' de işlenmiş numunelerde ise % 10-15 arasındaki konsantrasyonlarda TCP vardır.

Uchida, poröz HA ve TCP bioseramiklerini üretmek için farklı bir yol kullanmıştır. HA numuneleri ağırlıkça % 28 kalsiyum hidroksitin [ Ca(OH)<sub>2</sub> ], ağırlıkça % 72 kalsiyum monohidrojen fosfat (CaHPO<sub>4</sub>) ile birlikte öğütülmesiyle hazırlandığı belirtilmiştir. Toz karışımı önce 800 °C' de 2 saat kalsine edilmiş ve daha sonrada 1000 °C'de 3 saat kalsine edilmiştir. Bunları ezme ve öğütme takip etmiştir (Engin, 1999).

Yamasaki, poröz HA üretimi için alışılmamış bir yol geliştirmiştir. Bu çalışma hidrotermal koşullarda sıcak presleme sonrası yüksek sıcaklık HA örneklerinin

katılaştırılması ve bu katılaşmış HA dan elde edilen poröz HA seramik formasyonlarının kontrolü ile ilgilidir “Hidrotermal sıcak presleme” için otoklav tipi bir oda kullanılmıştır. Başlangıç numunesi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ün uygun karışımını içerir, hidrotermal sıcak presleme odasında ağırlıkça % 10 destile suyla karıştırılmış ve üstten-alttan kalıp çubuklarıyla sıkıştırılmıştır. Hidroksiapatite dönüşüm reaksiyonu ise;



şeklindedir.

Pensilvanya Üniversitesi'nin Malzeme Araştırma Laboratuvarı'nda geliştirilen yeni proste ise kalsiyum karbonat iskelet ilk diamonyum hidrojen fosfatla etkileşmiş (karbonat ve fosfat tozları arasında yer alan hidrotermal değişim reaksiyonu ile) ve sonra aşağıdaki reaksiyona göre kalsiyum hidroksiapatite dönüşmüştür (Engin, 1999).



Üretilen bioseramik tozların (HA ve TCP) çeşitli şekillendirme yöntemleriyle şekillendirilmesi mümkündür. Bu şekillendirme yöntemleri,

- Slip döküm yöntemi
- Film döküm yöntemi
- Hidrotermal teknik
- Tek yönlü hidrolik pres ile

şeklinde olup bu şekillendirme teknikleriyle Ha ve TCP plakaları üretilebilir ve bu plakalar üzerinde istenilen karakterizasyonlara bakılabilir.

### **2.5.1 Slip Döküm Yöntemi İle Bioseramik Plaka Üretimi**

İşlem, kullanılmaya hazır hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfat tozlarının slip dökümüdür.



Tozlar kullanılmadan önce süspansiyondaki katı yüklemesini arttırmak için ısıtılmıştır. Karışım atritör değirmende hazırlanmıştır. Ph ayarlaması ve deflokulant kullanılmıştır. Bunlarda süspansiyonun karalılığı için önemlidir. Tabletlerin slip dökümü paris mould alçısı üzerinde yapılmıştır. 40 °C'de 8 saat ve 100 °C'de 24 saat kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme, havada 1250 °C'de yapılmıştır. Fırında doğal bir soğutma gerçekleştirilmiştir.

Slip döküm yöntemiyle elde edilen bioseramik plakaların, yüksek katı yüklemesiyle karalı bir süspansiyondan elde edildiği görülmüştür. Mekanik mukavemetleri çok iyi olan, daha küçük kusurlara sahip ve homojen mikro yapıya sahip bioseramikler üretilmiştir (Engin, 1999).

### **2.5.2 Film-Döküm Yöntemi İle Bioseramik Plaka Üretimi**

Film-döküm kızakları genel olarak iki komponentten oluşur; inorganik ve organik. Kızağın inorganik komponenti sadece HA bioseramik tozlarından oluşur. Film döküm kızacağının organik içerikleri ise bağlayıcılar, plastikleştiriciler, dispersantlar ve alkol bazlı çözücülerden oluşur.

Film-döküm kızaklarının şekillendirilmesinde iki farklı yöntem denenmiştir. İlk metotta, HA tozları seçilmiş çözücüler içinde disperse edilir ve aşağıda açıklanan organik komponentler bu süspansiyon içine birer birer eklenir. Fakat kızak formasyonundaki ikinci metot ise uygun miktarlardaki bütün organiklerin daha önce hazırlanan çamur içine son basamakta HA tozlarının eklenmesidir (Engin, 1999).

Bağlayıcı olarak kullanılan maddeler; polietilenamin, polivinilklorit (PVC), metilselüloz, sentetik jelatin ve son olarak doğal jelatin kullanılır. Etilglükol, gliserol, parafin wax ve stearik asit, film-döküm çamurlarında plastikleştirici olarak kullanılmıştır.

Saf balık yağı dispersant olarak HA tozlarıyla birlikte film-döküm deneylerinde kullanılmıştır.

Çözücüler ise, distile su, etil alkol ve metil etil keton ile kompoze (kontrol) edilmiştir. Azeotropik karışımı % 66 metil etil keton ve % 34 etil alkol olan çözücü de film-döküm çalışması esnasında çözücü olarak kullanılmıştır.

Kızaklar bir ultrasonik bozucu sondaya, organik ve inorganik katkıların bir diğeriyle adım adım karıştırılması boyunca konulmuştur (Engin, 1999).

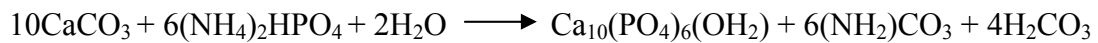
### 2.5.3 Hidrotermal Teknik İle Bioseramik Üretimi

Bu yöntemde bioseramik tozlarla uygun bağlayıcılar kullanılarak makroporoz bioseramik parçalar üretilir.

Uygun bileşimlerin kullanılmasıyla elde edilen HA/TCP kramleri uygun bir beher içine alınır. Bunun üzerine poroziteyi sağlayacak uygun bağlayıcı kreme eklenir ve başka bir HA/TCP bunun üzerine konur. Böylece bağlayıcılar yüzeye ulaşamaz. Sonuçta belirli bir oranda destile su behere eklenir. Karışım 30 dk. ultrasonik karıştırıcı ile karıştırılır. Karılım 90 °C' de durgun hava fırınında 24 saat kurutulur. Seramik kekler sonra doktor bıçağı kullanılarak arzu edilen prizmatik şekillerde fiziksel olarak kesilir.

Kurutulmuş ve kesilmiş HA/TCP parçaları elektrik fırınında 1250 °C' ye kadar ve yavaş yavaş çıkartılarak kalsine edilir ve sinterlenir. Organik malzemenin tamamen yanarak uzaklaşması bu aşamada başarılıdır. Bu yöntemle HA parçalarında % 82-91 porozite, TCP parçalarında ise % 71-78 porozite elde edilmiştir (Engin, 1999).

1970'lerin başı boyunca Pensilvanya Üniverstesi'ndeki Malzeme Araştırma Laboratuarında, omurgasız, özellikle resif yapıdaki mercanlardaki iskelet yapı kullanılarak diğer malzemelere gözenekli yapı oluşturmak için bir kalıp olarak bir proses geliştirilmiştir. Kalsiyum karbonat iskelet, diamonyum hidrojen fosfat ile karbonatın hidrotermal değişimi anlamına gelen hidroksiapatite dönüşen fosfat arsında reaksiyona sokulmuştur.



Uygun sıcaklık ve basınç altında dönüşüm neredeyse saf hidroksiapatitle sonuçlanır. Hidroksiapatit yapı bağlanmamış porozite içeriği ile poröz denizsel iskeletin kesin bir kopyalamasıdır. Dönüşüm reaksiyonundan önce bu kanalların organik bileşimi sodyum hipoklorit ile ortadan kaldırılır. Dönüşüm reaksiyonunun zorlu (sert) kimyasal ve termal koşulları geride kalan herhangi bir organik malzemeyi yok eder.

#### **2.5.4 Tek Yönlü Hidrolik Presleme Yöntemi ile Bioseramik Plaka Üretimi**

HA tozları farklı basınçlar altında ince plaka formlarına tek yönlü olarak preslenmiştir. Kullanılan kalıplar ise paslanmaz çelikten yapılmış olup üst duvar, alt duvar ve kalıp şeklinde 3 ayrı parçadan oluşur. Bu kalıp topluluğunun kullanılmasıyla her çeşit çarpıklık ya da serbest eğilme gösteren HA parçaların üretilmesinin mümkün olduğu bulunmuştur.

Kalıp duvarları, HA tozları kalıp içinde yer almadan önce ilk olarak saf etanolla temizlenmiştir ve sonra etanol içinde ağırlıkça % 4 stearik asit solüsyonuyla yağlanmıştır.

Presleme sırasında sıkıştırma basıncı her adımda artarak ( $3000 \text{ kg/cm}^2$ , 5 dk ve  $1000 \text{ kg/cm}^2$ , 15 dk) uygulanmıştır. Şekillenmiş yaş HA plakaları kalıptan yavaşça ve dikkatlice alınmıştır. Plaka haline getirilmiş HA tozları sinterlenmelerine kadar oda sıcaklığında saklanmıştır. Sinterleme işi de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat ısıtılmasıyla elde edilir.

Sinterleme sonucunda TCP numuneleri  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  üzerinde sinterlenirse çatlaklar oluşabilir. ( $1180 \text{ }^\circ\text{C}$  civarında TCP fazının polimerik dönüşüme uğradığı ve önemli hacim değişimi gösterdiği biliniyor). Bu dönüşümle hacim değişimi mikro yapıda çatlakların gelişmesine sebep olur. ~ % 10-15 Mg katkısı tokluğu sağlamak için kullanılabilir (Engin, 1999).

## 2.6 Alümina

Alüminanın bilimsel keşfi geçen yüzyıllara dayanmaktadır. Fakat ticari olarak kullanımı, 1907 yılında yüksek alümina seramik üretimine ait bir patentle başlamıştır. Geniş çapta ticari üretimi ve kullanımı 1920' lerin sonu ile 1930' ların başına rastlanır.

Alüminanın ilk kullanım alanı, buji ve laboratuvar malzemeleridir. Üretimdeki imkânların gelişmesi ve araştırılmasından dolayı elde edilen bilgi birikimi sayesinde günümüzde alüminanın kullanım alanı önemli miktarda artmıştır. Bugün alümina özellikle yüksek sıcaklık fırınlarında geniş çaplı kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra; kesici takım, yatak malzemesi, tekstil endüstrisinde iplik kılavuzu olarak, elektronik endüstrisinde zırh yapımında, tıpta implant ve protezlerde kullanılmaktadır (Geffaken and Berger, 1936).

Alüminyumun en önemli oksidi  $Al_2O_3$  formülü ile gösterilen alüminadır.  $AlO$  ve  $Al_2O$  bileşikleri ancak gaz halinde ve yüksek sıcaklıklarda bulunabilmektedir.

Alüminyum yer kabuğunda yaygın olarak rastlanan bir element olup, yer kabuğunun yaklaşık olarak % 7,45'ini oluşturmaktadır. Alüminyum daha çok alümina silikat olarak bulunur (Geçkinli, 1991)

Bayar prosesine göre üretilen alüminalar tane boyut dağılımına göre unumsu (floury) ve kumumsu (sandy) olarak ikiye ayrılır. Avrupa ülkelerinde unumsu alümina üretilirken, Kuzey Amerika ülkelerinde kumumsu alümina üretilir.

Yurdumuzda primer alüminyum üreticisi olan Etibank Seydişehir Alüminyum İşletmesi Müessesesi Müdürlüğüne bağlı alümina fabrikasında hidrat üretimi ince ebada uygun olarak projelendirilmiştir. Fabrikada elde edilen alümina, tane boyutu unumsu ve kumumsu alümina arasındadır. Bu sebeple tesislerde elde edilen alümina 'intermediate' tip alüminadır. Çeşitli tip alüminaların fiziksel özellikleri çizelge 2.3 de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Çeşitli Tip Alüminaların Fiziksel Özellikleri

Fiziksel Özellikler	Unumsu Alümina	İntermediate Alümina	Kumumsu Alümina
Kızdırma Kaybı	% 0,3	% 1	% 0,9-1,2
Özgül Yüzey Alanı	5-10 m <sup>2</sup> /g	40-80 m <sup>2</sup> /g	50-80 m <sup>2</sup> /g
α-Alümina	% 60 – 70	%25-35	% 10-20
Yığılma Yoğunluğu	0,8 - 1 lt/m <sup>3</sup>	1-1,1 lt/m <sup>3</sup>	0,9-1 lt/m <sup>3</sup>
Yığılma Açısı	40-45	32-36	0,9-1
> 149 μ	% 0,1	% 3-5	% 2-8
< 44 μ	%45-55	% 20-30	% 5-10

### 2.6.1 Alüminanın Özellikleri

Ergime noktası 2000±30 °C olan alüminyum alüminyum oksit yüksek sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden birisidir. Kullanımındaki sınırlama nispeten düşük ergime noktasından kaynaklanmaktadır. Alümina, suda ve şayet iyi kalsine edilmişse hem mineral asitlerinde hemde bazlarda çözünmez. Alümina, HF ye karşıda dayanıklıdır. Sodyum karbonat, kostik soda ve sodyum peroksit, saf alümina potalarda çok az tahribatla eritebilir. 1700-1800 °C gibi yüksek sıcaklıklarda flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir. Alümina, oksitleyici ve redükleyici atmosferde 1900 °C'ye kadar kullanılabilir.

Doğal korundum halinde fakat feldspat ve killerde olduğu gibi genellikle silikatlarla birlikte bulunur. Alümina aynı zamanda, boksit, diaspor, kriyolit, silimanit, kyanit, nefelit ve diğer birçok mineralin bileşiminde yer almaktadır.

Saf alümina, düşük sıcaklıkta birkaç formda bulunur. Fakat bütün bu formlar zaman, kristal boyutu ve atmosfere bağlı olarak 750-1200 °C arasında α alüminaya dönüşür. 1600 °C' nin üzerinde yapılan ısıtma bu dönüşümü hızlandırır. Alüminanın, α- fazına dönüşüm tersinir değildir.

Alüminadan poroz ve yoğun ürünler yapılır. Poroz ürünler genelde ergimiş alüminadan yapılır ve bunlar 1900 °C ye kadar çıkan yüksek sıcaklık fırınlarının astarı olarak

kullanılır. Ergimiş alümina % 99,8  $Al_2O_3$  ihtiva eder. Saflık yükseldikçe sıcak mukavemet, elektrik ve aşınma direncinde artış kaydedilir. Diğer taraftan, saf alümina tamamen saydam olarak bazı cihazlarda kullanılmaktadır.

Yeniden kristallendirilmiş, poroz olmayan alümina, ergimiş alüminadan daha saftır. Yüksek sertliği ve aşınmaya karşı direnci nedeniyle iplik mekiklerinde, sprej nozullarında ayrıca, öğütme bilyesi ve laboratuvar malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Alümina ürünler slip dökümle, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıbı, soğuk ve sıcak presle şekillendirilmektedir. Şekillendirmede un, polivinil alkol, mum, lastik, lateks, doğal reçine gibi organik bağlayıcılar ve yağlayıcılar kullanılmaktadır. Alümina, ısıtılmış termoplastik reçineyle karıştırılarak enjeksiyon ile şekillendirildiğinde yüzeyi çok düzgün, hassas ölçülerde parçalar üretmek mümkündür. Şekillendirmede,  $Al(OH)_n$  gibi inorganik bağlayıcılarda kullanılmaktadır.

Alümina, asit veya baz ilavesi ile defloküle sulu süspansiyon halinde slip dökümle şekillendirilebilir. Ergimiş alümina, öncelikle öğütülerek 0,5-1,0  $\mu m$  toz boyutuna getirilir. Daha sonra enpüritelere temizlenir ve gerekiyorsa HCl, NOH veya  $(OH)_4NOH$  ile defloküle edilir. Asidik çamur oldukça sabit döküm özellikleri gösterir, fakat alçı kalıbı tahrip eder (Geçkinli, 1991).

## **2.6.2 Alümina Bazlı Seramikler**

Alümina, oksit esaslı seramik hammaddeleri arasında tüketimi en fazla olanıdır. Yüksek sertlik, düşük yoğunluk, ısıl kararlılık ve korozyona dayanımı gibi üstün özellikleri yanı sıra düşük maliyeti alümina tüketimi artırmaktadır.

Alümina, yerkürede doğal olarak en fazla bulunan minerallerden olan boksit içinde bulunur. Dünya alümina üretiminin yaklaşık % 92'si alüminyum metal üretiminde kullanılırken, geriye kalan % 8'lik kısım ise ısıya dirençli dolgu malzemeleri, pigment, katalist, refrakterler, aşındırıcılar ve seramik malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Bayer yöntemi neticesinde oluşan alüminyum hidroksitler, yapıdaki kristal suyunu

uçurmak için yapılan kalsinasyon işlemleri sırasında birçok ara fazdan geçtikten sonra alfa veya gama formu olmak üzere iki kararlı nihai kristal yapıya ulaşırlar. Kristal yapısı sıkı paketlenmiş hekzagonal sistem olan alfa alüminanın ergime sıcaklığı 2053 °C'dir. Kristal yapı içerisinde alüminyum iyonlarının bulunduğu koordinasyon sayısı 6 olan sıkı paket pozisyonlarının 2/3'ü alüminyum iyonlarınca doldurulmuştur, 1/3'ü ise boş bulunmaktadır.

### 2.6.3 Alümina Bazlı Seramiklerin Kullanım Alanları

Değişik modifikasyonlarda alüminalar olmasına rağmen, ticari kullanım alanına sahip olan  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'tür. Alümina seramiklerin özelliği içerdikleri alümina miktarının artmasıyla iyileşir. En arzu edilen kullanım % 90 ve daha çok alümina içeriğidir. Alümina katkıları birçok nedenden dolayı yapılmaktadır. Bu nedenler şu şekilde sıralanabilir;

- Üretim koşullarına karşı parça boyut toleransını arttırarak üretimi kolaylaştırmak,
- Sinterleme sıcaklığını düşürmek,
- Ucuz ve düşük saflıkta alümina kullanmak,
- Presleme ve şekillendirme reolojisini kolaylaştırmak,
- Son parça özelliklerini iyileştirmektir.

Ülkemizde de Seydişehir Alüminyum İşletmeleri'nde özellikle elek altı olarak tabir edilen alümina tam alfa yapısına dönüşmemiş ve özellikle Na içeriği yüksek olduğundan yapısal seramik uygulamalarında doğrudan kullanılamamaktadır (Palacı, 2001).

Alüminanın ilk ticari kullanım alanı, buji ve laboratuvar malzemeleridir. Üretimindeki imkânların gelişmesi ve araştırmalardan oluşan bilgi birikimi sonucu günümüzde alüminanın kullanım alanı önemli miktarda artmıştır. Bugün alümina özellikle yüksek sıcaklık fırınlarında geniş çapta kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, kesici takım, yatak malzemesi, tekstil endüstrisinde iplik kılavuzu olarak ayrıca, elektronik endüstrisinde, zırh yapımında, tıpta implant ve protezlerde kullanılmaktadır (Erkalpa, 1994). Alümina

seramiklerin kullanımı ve özellikle ile ilgili olarak gerekli bilgiler çizelge 2.4 de verilmiştir (Emrullahoğlu, 2002).

Çizelge 2.4 Alümina Seramiklerinin Kullanımı ve Özellikleri

Alümina (%)	Kullanım/Parça	Özellikler
99.9	Aydınlatma ve reaktör teknolojisinde akkor tüpleri	Transparantlık Yüksek sıcaklığa direnç Na buharına kimyasal direnç
99.8	Tıbbi implantlar Krozeler İzolasyon boruları	Kimyasal direnç Sınırlı porozite ve yüzey özellikleri Mukavemet
99.5	Altlıklar izolasyon malzemeleri yüksek voltaj iletkenleri Kaplamlar Vakum anahtar tüpleri Makine parçaları Kesici aletler kağıt kılavuzları Eğilme nozülleri	Yüksek sıcaklığa iyi direnç Mukavemet elektriksel direnç Kimyasal direnç Düşük dielektrik sabiti Metallere katılabilme Aşınma direnci Sertlik Yüzey kalitesi
99.1-966	Pompalar, armatürler, sızdırmazlık diskleri, pistonlar	Aşınma direnci Korozyon direnci Yüzey kalitesi
B- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na-S bataryalarında katı elektrodlar	İyon iletkenlik kabiliyeti

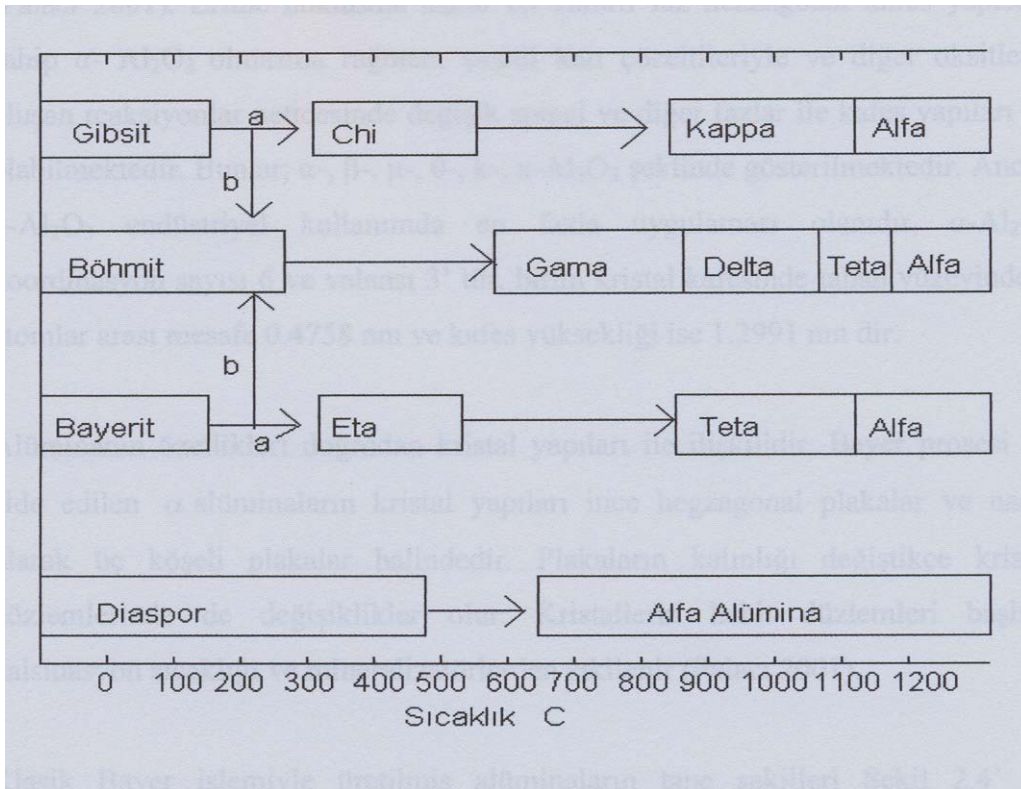
Alüminanın yüksek sertliği ve mekanik dayanımı çalışma esnasında aşınmaya maruz kalan makine elemanları ve mühendislik malzemeleri şeklinde olan ön plana çıkartmıştır. Yapısal amaçlı mühendislik uygulamalarının başında pompa salmastraları, musluk ve vana contaları tekstil sektöründe kullanılan iplik kılavuzları, madencilik ve çimento sektöründe kullanılan aşınmaya dirençli plaka kaplamaları, tarım sektöründe kullanılan basınçlı sulama ve ilaçlama nozülleri, metalleri taşlamada kullanılan seramik taşlama diskleri ve bıçak gibi kesici metalleri keskinleştirmede kullanılan taşlama elemanları sayılabilir. Alümina pazarı ABD için 1991 yılında 425 milyon dolardır, 2000 yılı için 720 milyon dolar tahmin edilmektedir. Kullanım alanlarına göre dağılım verilecek olursa; refrakter (%55), buji (%15), aşındırıcı (%15), seramik (%10) ve diğerleri (%5) olarak sıralanabilir (Palacı, 2001).



## 2.6.4 Alüminanın Yapısı Ve Minerolojik Özellikleri

Alüminyum hidroksitlerin ısıtılmasında oluşan fazların genel adı 'alümina' olup, 1000 °C'nin altındakilere "aktifleşmiş alümina" denir. 1150 °C' in üzerindeki ısıtılmalarda ise kalsine edilmiş  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( korundum) oluşmaktadır. Bu iki sıcaklık arasındaki fazların adı 'kalsine edilmiş  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ' olarak kabul edilmiştir. Kalsine edilmiş  $\alpha$  alüminaya belirli işlemler uygulanarak 'kesme (tabular) alümina' ve 'erimiş (fused) alümina' elde edilebilmektedir. Şekil 2.2 'te alüminyum hidroksitlerin termal ve hidrotermal değişimleri verilmiştir (Emrulloğlu, 2002).

Araştırmalar göstermiştir ki, fazların dönüşüm sırası ve cinsi başlangıç malzemesinin fazına, dönüşüm sıcaklığı ise atmosferdeki havanın nem miktarına ve malzeme içerisindeki safsızlıklara bağlıdır (Kurt, 1999).



Şekil 2.2 Alüminyum Hidroksitlerin Termal ve Hidrotermal Değişimleri

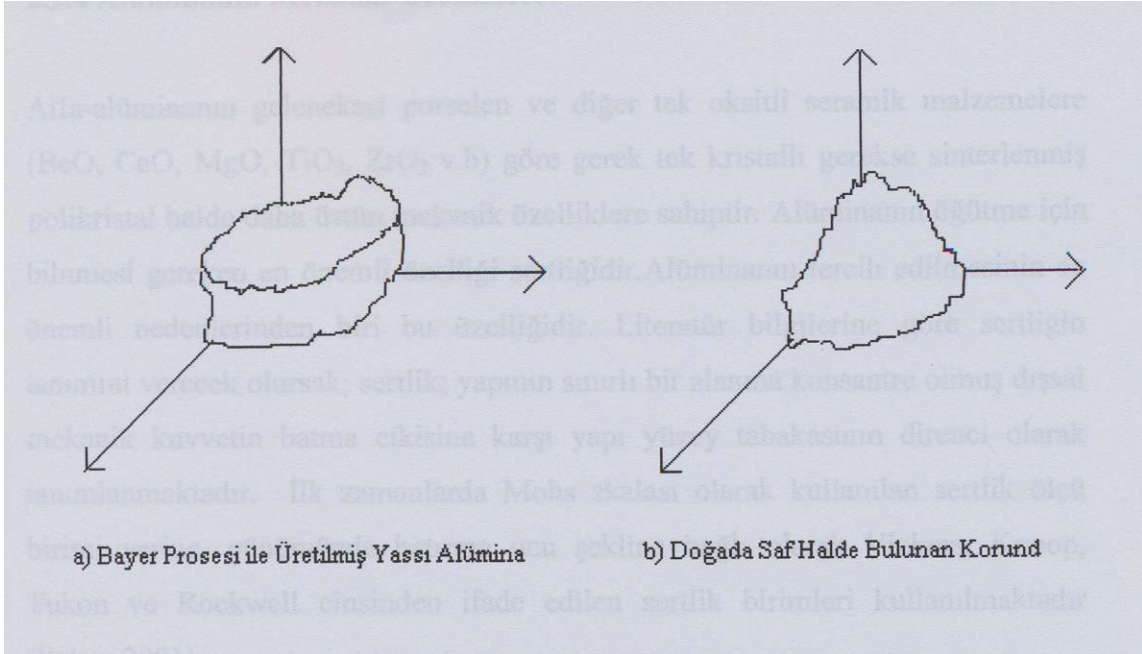
Bayerit trihidratı kolayca böhmite, eta, teta ve alfa alüminaya dönüşür. Hidrotermal böhmite önce gama, delta, teta ve alfa alüminaya çevrilir. Bu isimlendirmeler X ışınları

difraksiyonunda elde edilen değişik spektrumlara göre verilmiştir (Kurt1999). Diaspor ~500 °C' de termodinamik olarak kararlı bir şekilde  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' u oluşturmaktadır. Gibsit veya bayerit son derece yavaş kurutulursa ~300 °C'de suyunu terk etmektedir. Bu yolla işleme giren bu madde,  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ' u ve bu formda yaklaşık ~800 °C'de  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formunu meydana getirir daha sonra 1300 °C civarında çok yavaş işlenerek alümina elde edilir. Bu iki form, hidrotermal şartlar altında önce böhmit sonra diaspora dönüştürülebilmektedir (Palacı 2001). Erime noktasına kadar en kararlı faz hegzagonal kafes yapısına sahip  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olmasına rağmen, çeşitli katı çözeltileriyle ve diğer oksitlerle oluşan reaksiyonlar oluşan reaksiyonlar neticesinde değişik spinel ve diğer fazlar ile kafes yapıları da olabilmektedir. Bunlar;  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\mu$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ -,  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklinde gösterilmektedir. Ancak  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> endüstriyel kullanımında en fazla uygulaması olanıdır,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koordinasyon sayısı 6 ve valansı 3'tür, birim kristal kafesinde taban yüzeyindeki atomlar arası mesafe 0.4758 nm ve kafes yüksekliği ise 1.2991 nm dir. Alüminanın zellikleri doğrudan kristal yapıları ile ilişkilidir. Bayer prosesi ile elde edilen  $\alpha$  alüminaların kristal yapıları ince hegzagonal plakalar ve nadir olarak üç köşeli plakalar halindedir. Plakaların kalınlığı değiştikçe kristal düzlemlerinde de değişiklikler olur. Kristallerin habit düzlemleri başlıca kalsinasyon sıcaklığı ve mineralizatrlerden etkilenir (Palacı, 2001).

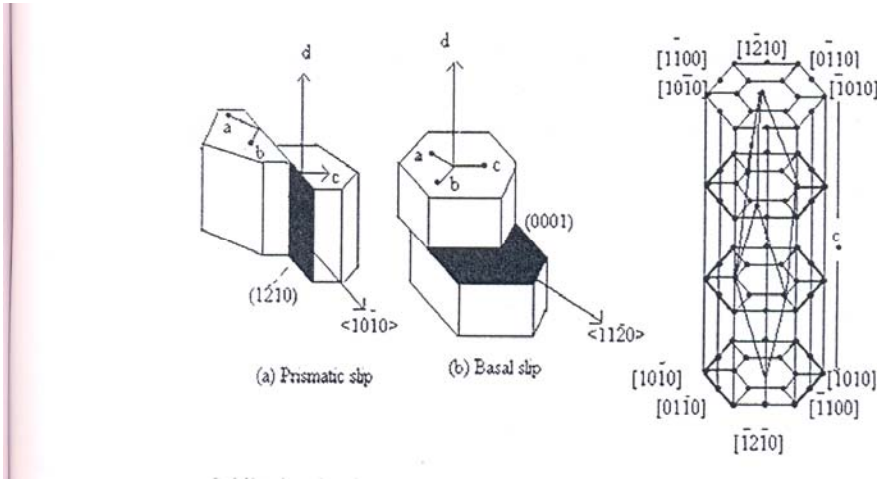
Klasik Bayer işlemiyle üretilmiş alüminaların tane şekilleri şekil 2.3' de görüldüğü gibi plaka halinde olurken, doğada saf halde bulunan korund minerallerinin tane şekli ise tek kristalli blok halinde olmaktadır. Bu sayede aşındırıcı olarak da kullanılmaktadır. Daha öncede değinildiği gibi alfa alüminadan yapılan seramikler (yüksek gerilim direnci, yüksek sıkıştırma direnci, yüksek sıcaklıklara dayanım, yüksek dielektrik direnci, yüksek ısı geçirgenlik, ısıl şoka dayanıklılık, kimyasallara dayanıklılık ve sert aşındırıcı bu gibi) stn özellikleriyle tercih edilmektedir.

Bu stn özelliklerinin asıl sebebi de kristal kafes yapısındanıdır. Alfa-alüminanın en genel yapısı hegzagonal sıkı paket yapıda bulunmasıdır. Alüminyum atomları şekil 2.4 ' te olduğu gibi hegzogonal sıkı paket yapısından kaynaklanmaktadır. Deformasyonun gerçekleşeceği sınırlı kayma düzlemi vardır. Deformasyonun gerçekleşeceği sınırlı kayma düzlemi vardır.

Deformasyon, başlıca kayma ve ikizlenme yolu ile olmaktadır (Kırk, 1974).



Şekil 2.3 Alüminanın Tane Yapısı



Şekil 2.4 Alüminanın Hegzogonal Kristal Yapısı ve Kayma Düzlemleri

## 2.6.5 Alüminanın Mekanik Özellikleri

Alfa-alüminanın geleneksel porselen ve diğer tek oksitli seramik malzemelere (BeO, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> vb.) göre gerek tek kristalli gerekse sinterlenmiş polikristal halde daha üstün mekanik özelliklere sahiptir. Alüminanın öğütme için bilinmesi gereken en önemli özelliği sertliğidir. Alüminanın tercih edilmesinin en önemli nedenlerinden biri bu özelliğidir. Literatür bilgilerine göre sertliğin tanımını verecek olursak; sertlik; yapının sınırlı bir alana konsantre olmuş dışsal mekanik kuvvetin batma etkisine karşı yapı yüzey tabakasının direnci olarak tanımlanmaktadır. İlk zamanlarda mohs skalası olarak kullanılan sertlik ölçü birime yerine, günümüzde batırma ucu şekline bağlı olarak Vickers, Knoop, Tukon ve Rockwell cinsinden ifade edilen sertlik birimleri kullanılmaktadır (Palacı, 2001).

Aşındırma işlemleri sırasında yüksek sıcaklıklar meydana gelebilir. Fakat alfa alümina yüksek sıcaklıklarda da sertlik özelliklerini muhafaza eder. Bu nedenle özellikle metal işleme sektöründe kullanılan aşındırıcı taşların temel hammaddesi durumundadır. Özellikle taşlamada ortaya çıkan aşırı ısınma problemi korund bazlı aşındırıcı taşlarla çözümlenir.

Ergitme yolu ile üretilen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kafes yapıları gevşektir ve birim kristal boyutları daha büyüktür. Bu sayede kristal yapıya daha fazla titanın girmesini sağlamış oluruz bu ise tanenin sertliğinde düşmeye tokluğunda ise artmaya sebep olur.

İçerisinde katı halde çözülmüş olarak % 3 oranında Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunduran korundun sertliği saf safirden daha fazladır. Fakat Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı bu değeri aştıktan sonra sertlik değeri düşmeye başlar (Atak and Bulut, 1993).

## **2.6.6 Dünya da ve Türkiye de Alümina Üretimi**

1887 yılında Dr. Karl J. Bayerin alüminat çözeltilerinin dekompozisyonu ve 1892 yılında da boksitlerin alümina içeriğinin sodyum hidroksit çözeltisi ile yüksek ısı ve basınçta çözünürleştirilmesini gerçekleştirilmesinden bu yana, Dünya üzerinde alümina üretiminin % 95 kadarı bu metotla sağlanmaktadır. Bu prosesin uygulandığı

ilk fabrika 1908 yılında Almanya’da kurulmuş ve çok hızla yaygınlaşmıştır.

Dünya boksit cevheri ve alüminyum üreticisi ülkeler incelendiğinde oldukça ilginç bir durumla karşılaşmaktadır. Alüminyum üretiminde önde gelen ülkelerin çoğu boksit rezervi bakımından son sıralarda bulunmaktadır. Çizelge 2.5 de verilen dünya rezervleri ve alüminyum üretimi değerlerinin kıtalara göre dağılımı bu konudaki çelişkiyi açıkça göstermektedir (Girgin, 1984).

Ülkemizde alümina üretiminin tarihçesi çok yenidir. Türkiye de alüminyum üretimi Etibank’a ait Seydişehir Alüminyum Tesislerinde yapılmaktadır.

200.000 ton/yıl üretim kapasiteli Seydişehir Alümina Fabrikası 1973’ te işletmeye alınmış, 1974’ den itibaren alümina üretimine geçilmiştir.

Çizelge 2.5 Dünya Boksit Rezervi ve Alüminyum Üretimi Değerlerinin Kıtalara Göre Dağılımı (Girgin, 1984)

Kıta	Boksit Rezervi %	Alüminyum Üretimi %
Afrika	33	2,6
Okyanusya	33	2,9
Orta ve Güney Amerika	20	2,3
Avrupa	6	39,1
Asya	5	16,0
Kuzey Amerika	3	37,1

Seydişehir alüminyum tesislerinde alüminyum hidroksit, alüminyum sülfat, alümina ve alüminyum metali üretilmektedir. Bu üretim üniteleri dışında anot kekini üreten ve kriyoliti rejenere eden ünitelerde bulunmaktadır. Alümina fabrikasında yılda 460.000 ton boksitten 200.000 ton alümina üretilmektedir. Alümina tesisi öncesinde geçiş ürünü olarak üretilen alüminyum hidroksitin bir bölümü; su arındırma, kağıt ve tekstil endüstrisinde kullanılan alüminyum sülfat üretiminde (45.000 ton/yıl) kullanılmakta doğrudan boya ve kimya endüstrilerinde kullanılmak üzere satılmaktadır. Alüminanın ise 120.000 tonu; yılda 60.000 ton alüminyum üretmek amacıyla elektroliz ünitesine

gönderilmekte, geri kalanı ise alümina olarak pazarlanmaktadır. Anot keki ünitesinde bir ton alüminyum için gerekli olan 540 kg anot keki üretilmektedir. Kriyolit ise bir kısmı yeniden kazanılmakta, 750-800 ton/yıl'lık miktar kriyolit ünitesinden, 2500 ton/yıl'lık miktar ise dış alım ile sağlanmaktadır.

Günümüzde Türk alüminyum sektörü, Avrupa topluluğu ve ortada doğu ülkelerine yaptığı dış satım ile önemini ve gelişimini gün geçtikçe artırmaktadır. Ülkemizde alüminyum kullanımı kişi başına kişi başına 2 kg olup, bu miktar gelişmiş ülkelerin ortalamasına göre 5-6 kez daha küçüktür (Atak and Bulut 1993).

## 2.6.7 Alümina Üretimi

Alüminyum yer kabuğunun yaklaşık olarak % 7,45'ini oluşturmaktadır. Yerkabuğunda 250 çeşit alüminyum minerali mevcuttur. Belli başlı alüminyum mineralinin kimyasal yapıları ve fiziksel özellikleri çizelge 2.6 de görülmektedir (Başpınar, 1996).

Alüminyum minarelerinin içinde alüminyum üretimi için en uygun olan cevher boksittir. Boksit ilk olarak 1821 yılında bir Fransız profesörü olan Pierne Berhier tarafından Les Beauxen Broverce civarında bulunmuş ve adını bu Fransız kasabasından almıştır. Boksitin genel formülü  $Al_2.nH_2O$  şeklindedir (Akyıl and Altınok, 1983).

Çizelge 2.6 Çeşitli Alüminyum Mineralleri (Başpınar, 1996)

Mineral	Kimyasal Formül	% Al	Sertlik	Özgül Ağırlık
Boksit	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	34,9	1-3	2,6
Böhmit	$AlOOH$	45,6	2-3	2,5
Jipsit	$Al(OH)_3$	34,6	2-3,5	2,4
Diaspor	$Al(OH)_3 \cdot H_2O$	47,0	6,5-7,0	3,4
Zımpara	$Al_2O_3$	52,9	9	3,9-4,4
Alunit	$K_2SO_4Al_2(SO_4) \cdot 4Al(OH)_2$	19,6	3,8	2,7
Kriyolit	$Na_3AlF_6$	13,0	2,5	3,0
Kil ve kaolen	$H_4AlSi_2O_9$	20,0	2-2,5	2,6
Ditsen	$Al_2SiO_2$	33,3	4-7	3,6

Saf alüminanın en yaygın kullanım alanı metalik alüminyum üretimidir. Metalurjik

kalitedeki bayer alüminası yüksek saflıktaki alüminanın en ucuz kaynağıdır.

Bayer prosesinin dışında önerilen işlemlerin en önemlileri teşvik unsuru boksitten daha kolay bulunan ve ucuz olan hammaddelerin (Killer, Alunit, Andolusit) kullanılmasıdır. Alüminanın genel üretim yöntemleri şunlardır;

1. Yaş asit prosesleri
2. Sol-jel metodu
3. Alkali fırın prosesi
4. Karbotermik proses
5. Elektrolitik proses
6. Yaş alkali prosesi

#### **2.6.7.1 Yaş Asit Prosesleri**

Yaş asit prosesleri ekonomik olarak, alkali proseslere yaklaşamamıştır. Sistemin aside dayanıksızlığı, asidin tekrar kullanılmasındaki azlık ve nihai üründe yüksek miktarda demir ve diğer safsızlıkların bulunması prosesin önemli dezavantajlarından. Bu prosesin uygulandığı mineraller düşük demir içerikli killer, Bayer prosesi ile silikasızlaştırılması zor olan düşük verimli yüksek silika içerikli boksit cevherleridir.

#### **2.6.7.2 Sol-Jel Metodu**

Diğer proseslerin dezavantajları kimyasal metotlar uygulanarak üretim yapılmasını gündeme getirmiştir. Çünkü bu yolla mikron altından başlayıp milimetre seviyesine kadar ulaşan tane büyüklüklerinde alümina üretilmektedir. Bu yöntemlerin en çok üretim alanı bulunanı ise sol-jel metodudur.

Sol jel metodunda çıkış hammaddesi olarak alüminyum mono hidrat diğer adıyla böhmit kullanılır. Çökelmenin olmayacağı düşük Ph'lı karışımlar hazırlanarak uzun sürede ve belirli sıcaklıklarda yapılan karıştırma sonucunda sol hazırlanır. Kristalizasyonu

başlatmak amacıyla yapılan aşılama sonra jelleştirme işlemi yapılır. Daha sonra jeller kurutulur ve nihai  $\alpha$ -alümina fazının sağlanması amacı ile kalsinasyon yapılır. Bu klasikleşen yöntemle üretim alanında yeni bir sayfa çm açılmıştır. Çünkü bu sayede normal  $\alpha$ -alüminadan daha mukavemetli yapıların üretimi mümkün olmuştur.

Sert seramik matriste daha yumuşak metalik ikinci fazın disperse edilmesi düşüncesi doğrultusunda sol-jel işleminin aşılama kısmında sole değişik maddeler eklenerek daha yüksek mukavemete sahip kompozit malzeme üretim teknikleri üretilmiştir. Bu işlemlerde kullanılan malzemeler çok ince taneli  $\alpha$ -alümina, zirkon asetat, magnezyum nitrat, yitria, iki değerlikli metaller, nadir toprak alkalileridir.

Sol-jel yöntemi kolay ve diğer ergitme yöntemlerine göre kompleks üretim kademeleri içermemesine rağmen yinede mal ergitme yolu ile üretilen bitmiş ürün maliyeti 0,2-0,3\$/Ib 20\$/Ib dir. Sistemde üretim esnasında kullanılan sıvıların ve solüsyonların korozif olmaları üretim esnasında problem çıkarmaktadır (Başpınar, 1996).

### **2.6.7.3 Alkali Fırın Prosesleri**

Alkali fırın prosesleri, üretim tonajı bakımından bayer prosesine en çok yaklaşan üretim metodu olmuştur. Cevher önce alkali ve toprak alkali karbonatlarla ergitilir ve istenen alüminat fazları elde edilir. Daha sonra bayer prosesinin benzeri yöntemle saflaştırma tamamlanmış olur.

### **2.6.7.4 Karbotermik Proses**

Karbotermik proste, cevher, karbon ile temas edecek şekilde ergitilir ve safsızlıklar eriyik halde alüminadan ayrılır. Bu sayede çok yüksek saflıkta alümina elde edilir. Aşındırıcı sektöründe kullanılan alüminaların temel üretim tekniğidir.

Ferrosilisyum işleminin yan ürünü olarak değerlendirmeye başlandıktan sonra ekonomik



olarak daha verimli bir proses olmuştur.

#### **2.6.7.5 Elektrolitik Proses**

Elektrolitik proses kısaca alüminat solüsyonlarının elektrolitik metotlarla alüminaya çevrilmesidir. Kalsine edilmiş alümina silikatlar sülfürik asit içerisinde çözülür ve filtreden geçirilen saflaştırılmış solüsyon elektroliz hücrelerine beslenir.

#### **2.6.7.6 Yaş Alkali Prosesi (Bayer Prosesi)**

Sol-jel prosesi bayer prosesi düşük silika içerikli, gibsit ve böhmit içeren boksitler için en ideal yöntemdir. En kolay işlenen boksitler, içerisinde daha çok gibsit bulunanlardır. Öğütülmüş boksit cevheri, içerisinde sodyum hidroksit ve kalsiyum karbonat solüsyon karışımı bulunan otoklavlarda çözündürülür. Filtre yardımcı malzeme olarak nişasta (flokülant) ve kireç sisteme eklenir. Otoklav şartları yani sıcaklık ve basınç boksit cevherinin içindeki bileşenlere göre değişir. Örnek olarak gibsitik boksit cevheri için işlem şartları 145 °C ve 45-50 psi dir. NaOH sarfiyatı 300 gr/lt seviyesine çıkar. Seydişehir alümina tesislerinde ise durum Avrupadaki şartlara benzemektedir. 230-240 °C ve 200-260 gr/lt NaOH sarfiyat değerleri otoklavlarda uygulanmaktadır.

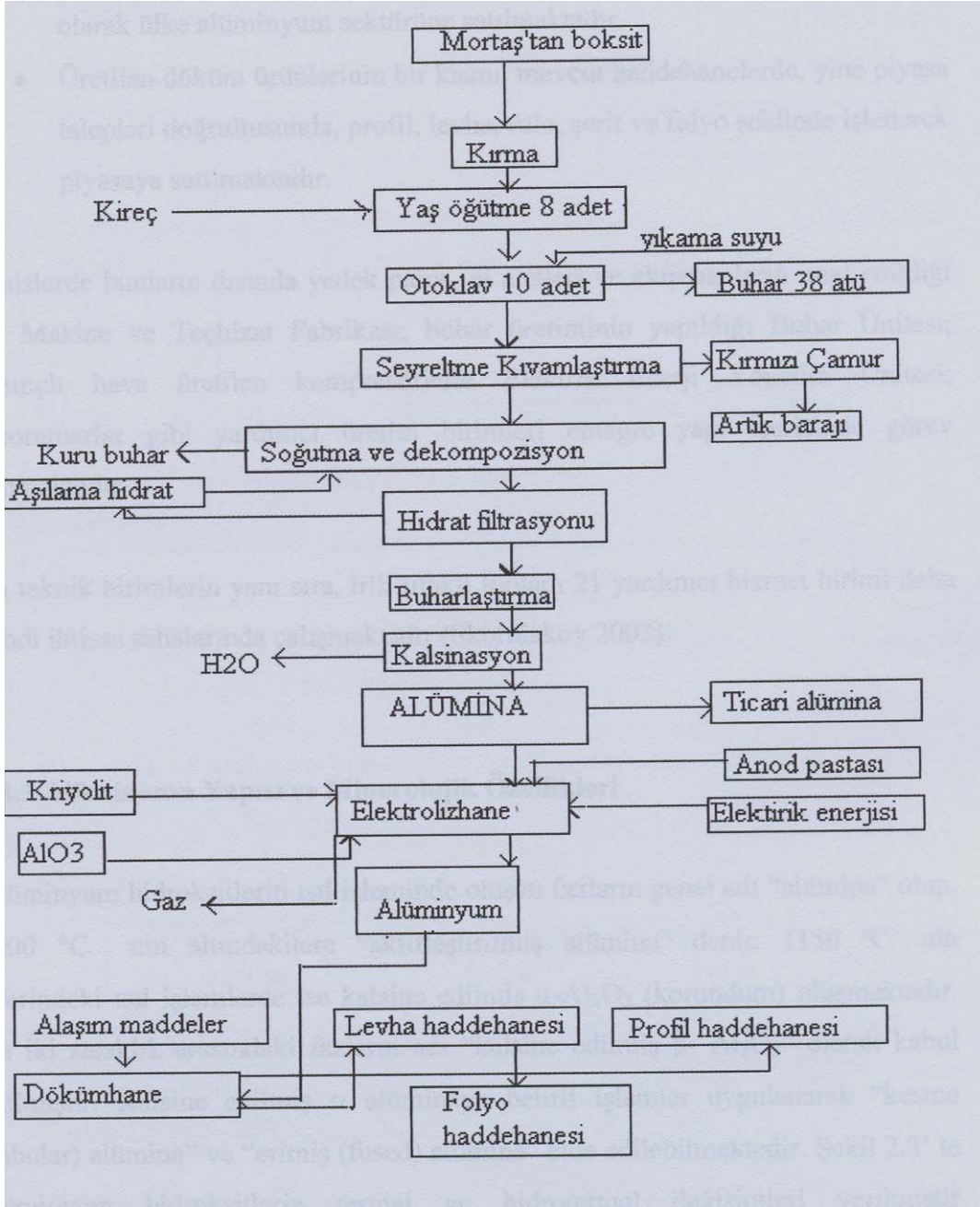
Tamamen çözünme sağlandıktan sonra, çözelti eşanjörlerde soğutulur. Bu sırada çözünmeyen katı kısımlar çökeler. Bu çökelen kısma kırmızı çamur ilave edilir. Kırmızı çamur daha sonra çöktürme ve filtrasyon yolu ile ayrılır. Kırmızı çamur temel olarak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> den oluşur. Çökeltileri alınmış temiz alüminat çözeltisi soğutulmaya başlanır. Bu sırada kristallenmeyi başlatmak amacı ile aşılama malzemesi olarak çok ince alümina trihidrat çözeltiye katılır ve kristalizasyon başlar. Gibsit normal çökelen fazdır ve bayer trihidrat olarak da adlandırılır. Fakat aşılama malzemesi ve soğutma derecesine göre diğer fazlarında çökelebileceği bilinmektedir. Çökelen trihidrat çözeltiden ayrılır, yıkanır ve seramik amaçlı uygulamalarda kullanılmak üzere kalsine edilir. Ortaya çıkan NaOH ise tekrar sisteme döndürülür.

Aşılama, sıcaklık, karıştırma ve zaman değişkenleri çöktürme anında kontrol edilebilir ve en kolay trihidrat ayırma şartları, ayrıca diğer işlemler için uygun olan tane boyut dağılımı elde edilir. Ürün birçok operasyondan geçecek olsa da trihidrat çökmesinde saflığı ve yapıyı etkileyecek bütün faktörler, nihai üründe özelliklerini etkilemiş olur. (Başpınar, 1996)

### **2.6.8 Seydişehir Alüminyum Üretim Tesisi**

İlk kurulduğunda Etibank bünyesinde yer alan Eti Alüminyum Tesisleri, 1998 yılında Etibank'ın Eti Holding şeklinde yapılandırılmasından sonra bu holding'e bağlı bir ortaklık statüsünde, "Eti Alüminyum A.Ş. Genel Müdürlüğü" olarak faaliyetini sürdürmektedir. Bu tesisler "boksitten folyaya" diye özetlenebilecek entegre yapısıyla, ilk hammadde olan boksitten uç ürün olarak çeşitli döküm ve hadde mamullerini üreten dünyadaki tek tesistir. Fabrikaya ait akım şeması şekil 2.5'de verilmiştir (Metalurji Dergisi, 1998). Eti alüminyum A.Ş. bünyesinde 1 maden işletmesi ve 4 ana üretim fabrikası, 3 yardımcı üretim tesisi ve bu ünitelere mal ve hizmet temini sağlayan yardımcı, teknik ve idari-ticari faaliyetleri yürüten ihtisas birimleri görev yapmaktadır. Bu birimleri kısaca şöyle tanıtmak mümkündür:

- Eti Holding uhdesinde 7 adet ruhsatlı maden sahası bulunmaktadır. Bu sahalarda halen 36 milyon ton civarında boksit rezervinin var olduğu bilinmektedir. Yılda yaklaşık 400.000 ton boksit üretimi mevcut kapasite için yeterli olmaktadır.
- Boksit cevheri Bayer Prosesi olarak adlandırılan kimyasal esaslı bir teknikle işleyerek önce hidrat ve bundan da alüminyumun asıl hammaddesi olan alümina üretilmektedir. Mevcut kurulu alümina üretim kapasitesi 200.000 ton/yıl seviyesindedir.



Şekil 2.5 Fabrika Akım Şeması

- Elde edilen alüminanın büyük bir bölümünden (120.000 ton) elektroliz yöntemiyle 60.000 ton sıvı alüminyum üretilmektedir. Bu yöntemin uygulanmasında ihtiyaç duyulan yardımcı hammadde niteliğindeki anot pasta üretimi de yine tesislerde yapılmaktadır.
- Üretilen bu 60.000 ton alüminyum, çeşitli alaşım metalleri ile işlenerek yaklaşık 65.000 ton külçe ve ingot üretilmekte ve piyasa taleplerine uygun olarak ülke alüminyum sektörüne satılmaktadır.

- Üretilen döküm ürünlerinin bir kısmı, mevcut haddelerde, yine piyasa talepleri doğrultusunda profil, levha, rulo, şerit ve folyo şeklinde işlenerek piyasaya satılmaktadır.
- Tesislerde bunların dışında yedek parça, el aletleri ve ekipmanların imal edildiği Bir Makine ve Techizat Fabrikası; buhar üretiminin yapıldığı Buhar Ünitesi; basınçlı hava üretilen kompresörlerde Elektrik Enerji Yönetim Ünitesi; laboratuvarlar gibi yardımcı üretim birimleri entegre yapı içerisinde görev yapmaktadır.

Bu teknik birimlerin yanı sıra, irili ufaklı toplam 21 yardımcı hizmet birimi daha kendi ihtisas sahalarında çalışmaktadır (Skorniakov, 2002).

## 2.7 Zirkonyum



Resim 2.3 Zirkonyumun Görünümü



Resim 2.4 Zirkonyumun Görünümü

Resim 2.3 ve Resim 2.4' de zirkonyumunun görünüşüne ait özellikler verilmiştir.

Sembölü Zr, atom numarası: 40, atom ağırlığı: 91.224 g/mol, grup: 4, periyot: 5, seri: geçiş metalleri, oda koşullarında (25°C 298 K) :Gümüşümsü beyaz renkli katı, metal (d-blok elementi)

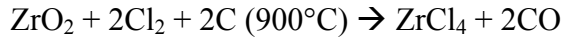
Diğer dillerdeki ismi, Latince zirkonium, Fransızca zirkonium, Almanca zirkonium - s

Martin Klaproth tarafından, 1789 yılında Almanya'da keşfedilmiştir.

Oksidi, zirkon 1789'da Kloprath tarafından bulunmuş ve zirkonyum 1824'te Berzelius tarafından oksitten ayrılmıştır. Yoğunluğu 6,5 olan ve 1900 °C' de eriyen, beyaz gri renkte bir katıdır. Havada ısıtılınca kuvvetli bir ışık vererek yanar, akkor derecede hidrojen ve azotla birleşir. Asitlerin ve alkalilerin etkilerine karşı dayanıklıdır.

En önemli bileşiği tabii halde bulunan zirkondur. Zirkonyum yer kabuğunun % 0,028'ini teşkil eder. Tabiiatta bakır, nikel, kurşun, kalay, çinko ve cıvanın toplamlarından daha fazla bulunmaktadır. Dağınık durumda çok rastlanmakla beraber bazı mineraller meydana getirdiği de görülmektedir. En çok bulunan minerali silikat yapısında olan zirkondur. Ergime noktası 2700 °C'ye yaklaştığı için ateşe çok dayanıklıdır. Bu yüzden pota yapımında kullanılır. Bazılarla birleşerek Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> gibi zirkonatlar asitlerle birleşerek zirkonyum tuzları verir. Zirkonyum bazı çeliklerin bileşiğine girer. Zirkonyum, ısıya ve kimyasal etkenlere dayanıklı madde olarak, çeşitli uygulamaları vardır. Parlatma maddesi olarak ta kullanılır. Bilinen mineralleri zirkon (ZrSiO<sub>4</sub>) ve baddeleyit (ZrO<sub>2</sub>) tir. Zirkonyum eldesi ZrCl<sub>4</sub> bileşiğinin magnezyum ile veya kalsiyum ile indirgenmesi ile elde edilir.

Baddeleyit mineralinin aşağıdaki reaksiyonu sonucunda ZrCl<sub>4</sub> bileşiği elde edilir.



Reaksiyon çelik kaplarda gerçekleştirilmelidir. Havadaki oksijen ve azot ile etkileşmemesi gerekmektedir.

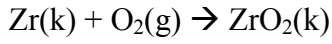
### 2.7.1 Kullanım Alanları

- Zirkonyum metali korozyona dayanıklılığı ve nötron absorplama özelliğinin az olması nedeniyle nükleer reaktörlerin yapı malzemesi olarak,
- Yanıcı özelliğinden dolayı askeriyede,
- ZrO<sub>2</sub>, erime noktasının yüksek olması nedeniyle ateşe dayanıklı malzemelerin yapımında, cam ve seramik endüstrisinde
- Düşük sıcaklıklara süperiletken özelliği nedeniyle zirkonyum-niobyum alaşımları süperiletken mıknatısların yapımında,
- Korozyona dayanıklılığı nedeniyle birçok aletin yapımında kullanılmaktadır.

## 2.7.2 Reaksiyonları

### 2.7.2.1 Hava ile reaksiyonu

Zirkonyum metalinin yüzeyini kaplayan oksit tabakası havaya karşı inaktif olmasına neden olur. Bu rağmen havada yakılması ile zirkonyum (IV) oksit bileşimini oluşturur.

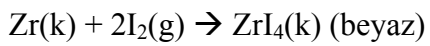
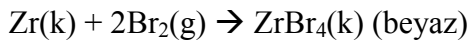
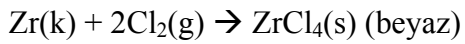
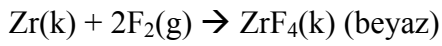


### 2.7.2.2 Su ile reaksiyonu

Zirkonyum metali normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez.

### 2.7.2.3 Halojenler ile Reaksiyonu

Zirkonyum metali sıcaklığa bağlı olarak halojenlerle reaksiyona girip zirkonyum (IV) halojenürleri oluşturur.



### 2.7.2.4 Asit ile Reaksiyonu

Zirkonyum metalinin yüzeyini kaplayan oksit tabakası asitlere karşı inaktif olmasına

neden olur. Sadece hidroflorik asit içerisinde çözünerek floro kompleksleri oluşturur.

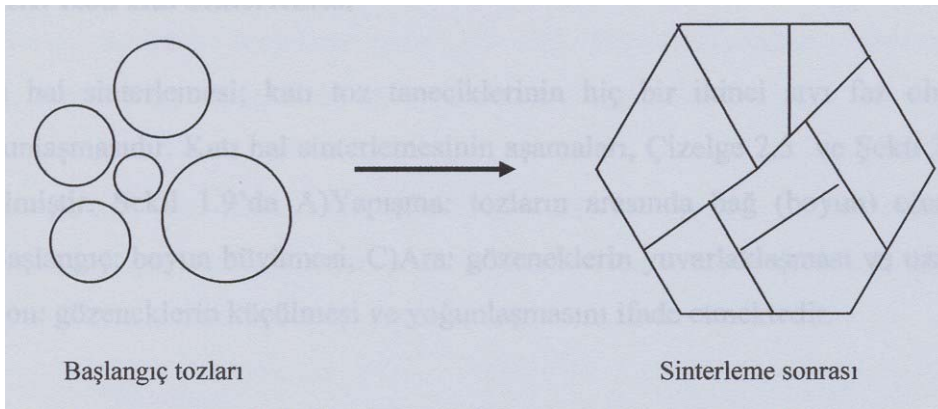
### 2.7.2.5 Baz ile Reaksiyonu

Zirkonyum metali normal koşullar altında alkali çözeltilerle reaksiyona girmez.

## 2.8 Sinterleme Tanımı Ve Mekanizmaları

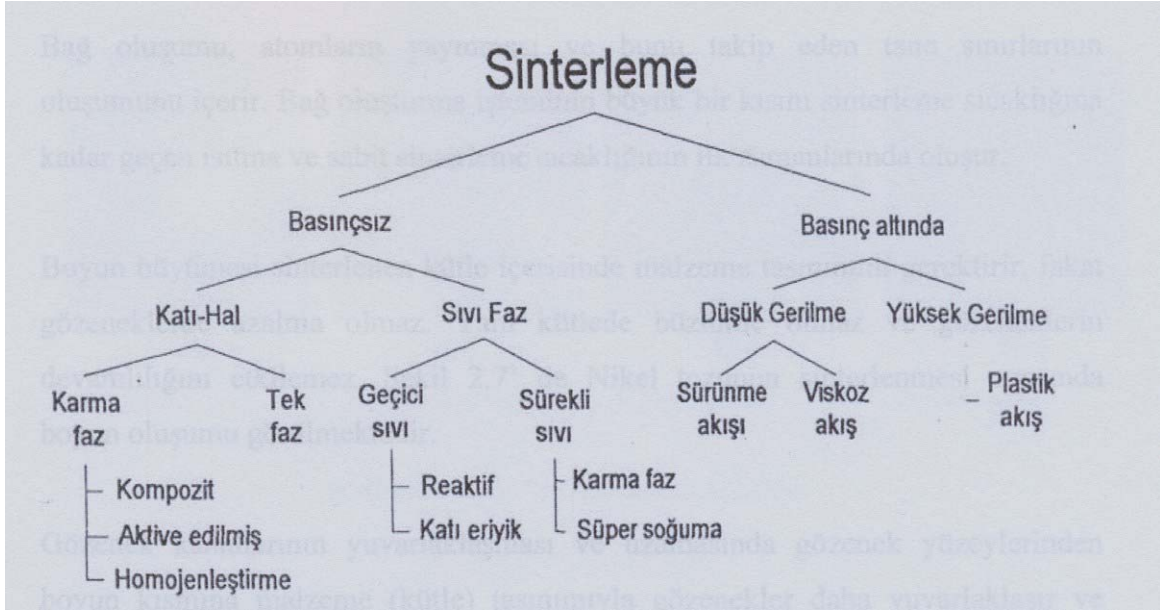
### 2.8.1 Sinterleme

Sinterleme, toz halindeki malzemenin erime sıcaklığı altındaki bir sıcaklığa belli bir süre maruz bırakılarak tozların birbirlerine değdikleri noktalardan başlayarak kaynaşmasına denir. (int. kay. 1). Başka bir ifadeyle teknik terminolojide sinterleme terimi, metalik veya metalik olmayan anorganik tozlardan oluşan katı ürünlerin ergime sıcaklıklarının  $\frac{1}{2}$  veya  $\frac{3}{4}$  üne kadar ısıtılmaları anlamına gelmektedir. Bu işlem esnasında taneler farklı difüzyon mekanizmaları ile bir araya gelirler. Zamanla yapı içindeki boşluklar kapanır ve bu nedenle parçada çekmeler oluşur. Sonuçta yoğun bir yapı elde edilir. Genel olarak sinterleme mekanizması resim 2.5'deki gibi ifade edilir (Burke and Rosolowski, 2000)



Resim 2.5 Şematik Olarak Sinterleme Sistemi

Sinterleme İşlemi Haritası ve Temel İşlem Parametrelerinin Alt Bölümleri Şekil 2.6'de verilmiştir.



Şekil 2.6 Sinterleme İşlemi Haritası ve Temel İşlem Parametrelerinin Alt Bölümleri

### 2.8.2 Katı Hal Sinterlemesi

Katı hal sinterlemesi; katı toz taneciklerin hiçbir ikinci sıvı fazı olmadan yoğunlaşmasıdır. Sinterleme Aşamaları çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Klasik Sinterleme Aşamaları

Aşama	Proses	Yüzey Alan Kaybı	Yoğunlaşma	Büyüme
Yapışma	Temas oluşturma	En az, eğer yüksek basınçta paketlenmediyse	Yok	Yok
Başlangıç	Boyun büyümesi	Belirgin % 50 kadar kayıp	Başlangıçta küçük	En az
Ara	Gözenek yuvarlaklaşması ve uzaması	Neredeyse açık gözeneklerin tamamının kaybı	Belirgin	Tane ve gözenek çapında büyüme
Son	Gözenek kapanması ve son yoğunlaşma	Önemsiz kayıp	Yavaş ve nispi olarak en az	Kapsamlı tane ve gözenek büyümesi



Bağ oluşumu, atomların yayınması ve bunu takip eden tane sınırlarının oluşumunu içerir. Bağ oluşturma işleminin büyük bir kısmı sinterleme sıcaklığına kadar geçen ısıtma ve sabit sinterleme sıcaklığının ilk zamanlarında oluşur.

Boyun büyümesi sinterlenen kütle içerisinde malzeme taşınımını gerektirir fakat gözeneklerde azalma olmaz. Yani kütlede büzülme olmaz ve gözeneklerin devamlılığını etkilemez.

Gözenek kanallarının yuvarlaşması ve uzamasında gözenek yüzeylerinden boyun kısmına malzeme (kütle) taşınımıyla gözenekler daha yuvarlaklaşır ve kanallara doğru uzar.

Gözenek kapanması ve yoğunlaşmasında gözenekler tamamen kapanır ve daha sonra gözenek küçülmesinin en önemli göstergesi olan sinterlenen parçanın hacimce küçülmesi meydana gelir. Bu olay katı malzemelerin gözeneklere, gözeneklerdeki gazların da dış yüzeye hareketini içermektedir.

Daha yüksek sıcaklıkta veya daha uzun sürede yapılan sinterlemede tane büyümesi ve gözenek büyümesi olur. Toplam gözenek sayısı azalırken, gözenek yüzdesi değişmez. Dolayısıyla yoğunluk artışı olmaz.

Sinterlemede parçaların atomik hareketleri genelde yayınma ağırlıklı oluşmaktadır. Pişirme sırasında birçok kütle taşınım olayı gerçekleşmesine rağmen en önemli ve belirgin olan, yüzey ve hacimsel taşınımlar olmaktadır. Yüzey taşınımlar; buharlaşma-yoğunlaşma, yüzeysel yayınma ve yayınma taşınmasıdır. Hacim taşınımları ise latis yayınması, tane sınırı yayınması ve plastik akıştır. Hacimsel taşınım yoğunlaşmayı yani büzülmeyi gerçekleştirirken yüzeysel taşınımlar kaynaşmayı sağlayıcı ve tozlar arasındaki bağları kuvvetlendirici etki yapar. Sinterleme aşamasına yardımcı olmak ve/veya taneleri kontrol etmek için tozlara bir takım ilaveler yapılmaktadır. Bunlar istenilen kristal yapıyı stabilize ediciler veya yapı özelliklerini iyileştiricilerdir.

### 2.8.3 Sinterlemeyi Etkileyen Parametreler

Sinterlemeyi etkileyen en önemli faktörler çizelge 2.8'da görüldüğü gibi şöyle sıralanabilir; paketleme yoğunluğu, malzeme, toz boyutu, pişirme atmosferi, sıcaklık zaman ve ısıtma hızı.

Toz paketlenmesi, şekillendirme yöntemine ve arzu edilen amaca yönelik olarak çok farklı miktarlarda olabilmektedir. Sinterleme açısından yüksek paketlenme arzu edilmektedir. İyi bir toz paketlenmesinde gözenekler küçük çaplı, dar boyut dağılımlı ve yapı içerisinde homojen olmalıdır. Yüksek paketlenmede ulaşılan dar gözenek boyut dağılımı ve küçük gözenek çapı sayesinde sinterlemede tam yoğunluğa daha düşük sıcaklıkta ve hızlı olarak ulaşılmakta ve küçük tane yapılı ürün elde edilmektedir.

Bunun aksine, kümeleşmeler olmuş yapılarda kümeler arası boşluklar büyük olduğu için bunları yok etmek çok zordur. Sinterlenme süresi ve sıcaklığın artması, bu büyük gözeneklerin bir kısmının daha da büyümesine yol açmaktadır. Toz kümesi içindeki tozlar arası gözenekler çok küçük ve tozlarda birbirine çok yakın olduğu için sinterleme 1200 °C'de olurken, kümeciklerin birbirine bağlanmaları ve aralarındaki boşlukları gidererek makro yapıyı yoğunlaştırmaları 1550 °C civarında olmaktadır. Hâlbuki düşük paketlenme yoğunluğu olsa bile toz ve gözenek boyut dağılımı dar ve yapı içerisinde homojen olursa, bunları tam yoğunluğa sinterleme mümkün olmaktadır. Bu nedenle şekillenme sırasında maksimum toz paketlenmesi, homojen ve dar boyut dağılımlı gözenek yapısı elde edilmelidir. Yapı içerisindeki büyük boşlukların sinterlenme sonrası daha da büyüyerek malzemenin özelliklerini zayıflatacağı unutulmamalıdır. (Palacı, 2001)

Çizelge 2.8 Sinterleme Prosesini Etkileyen Faktörler ve Etkileri

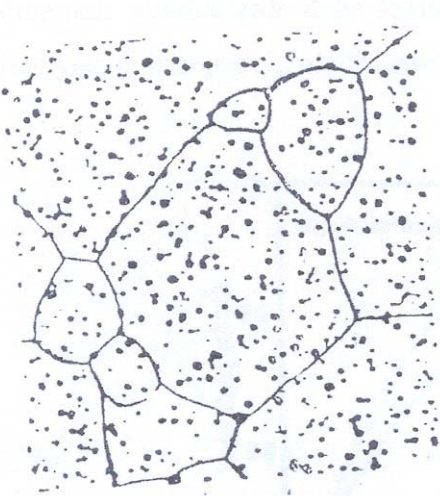
Sinterleme İşlemindeki Değişim	Etkisi
Toz boyutunun küçülmesi	Hızlı sinterlenme Maliyet artar Yüksek safsızlık miktarı Tehlike artışı
Sürenin artması	Maliyet artar Tane büyümesi Verimlilik düşüşü
Sıcaklığın yükselmesi	Daha fazla büzülme Tane büyümesi Maliyet artar Düşük hassasiyet Özellikler iyileşir Fırın sınırlaması Gözenek büyümesi
Paketleme yoğunluğunun yükselmesi	Daha az büzülme Küçük gözenek Yüksek son yoğunluk Düzenli boyutlar Yoğunluk gradyanı
Katkı ve alaşımda artış	Yüksek mukavemet Homojenlik problemi Yüksek sinterleme sıcaklığı
Sinterleme katkısı bulunmak	Hızlı sinterleme Düşük sinterleme sıcaklığı Kırılganlık Çarpılma Tane büyüme kontrolü

#### 2.8.4 Sinterlemede Tane ve Gözenek Büyümesi

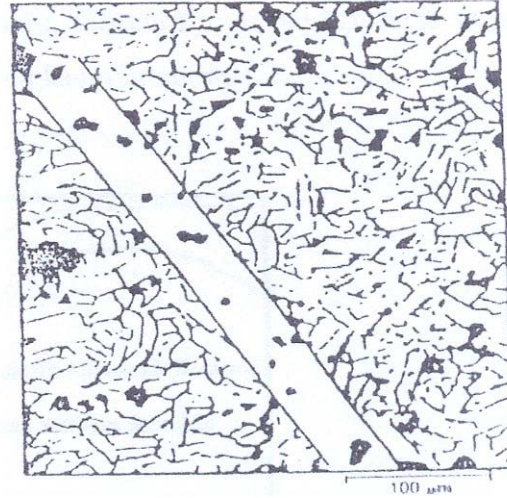
Sinterlemeyi etkileyen en önemli parametrelerden birisi sıcaklıktır. Sıcaklık artışıyla sinterlemenin arttığı çok açıktır, ancak gereğinden yüksek sıcaklıklarda yapılan sinterlemede malzemenin özelliklerinin iyileşmediği gibi aksine tane ve gözenek büyümesi ile zayıfladığı bilinmektedir. Bu nedenle sinterleme sırasında en önemli konu taneleri büyütmeden yüksek yoğunluğa ulaşmaktır. Bunun için iki ana çözüm vardır. Bunlar; yoğunlaşma hızını artırma ve tane büyüme hızını yavaşlatmaktır. Yoğunlaşma hızı latis yayınması veya tane sınırı yayınmasını arttırarak yapılabilir. Tane büyüme hızını yavaşlatmak ise yüzey yayınmasını azaltmak, buharlaşma-yoğunlaşmayı

azaltmakla olabilir. Bunun için tane sınırı hareketini zayıflatıcı katkıları yapılmaktadır. Bunlar tane sınırlarında gözenekleri tutarak veya kendileri durarak tane sınır hareketini güçleştirirler.

Sırasıyla tane ve gözenek büyümesi incelendiğinde, tane büyümesi tane sınırının hareketiyle olmaktadır, bu nedenle artan sıcaklık ile tane sınır hareketinin artması tane büyümesine neden olmaktadır. Tane büyümesine örnek olarak şekil 2.7 ve şekil 2.8’de tek bir  $Al_2O_3$  tanesinin nasıl hızlı hareket ettiği görülmektedir (Coble and Burke, 1963). Küçük toz tanelerinin yüzey bükümlerinin fazla olmasından dolayı artan sıcaklığın yardımıyla büyük tanelere birleşerek onları büyütmektedir. Ancak sinterlemenin ilk safhalarında tane büyümesi çok sınırlıdır. Bunun nedeni buharlaşma ve katı yayınımları için sıcaklığın çok düşük olmasıyla gözeneklerin tane sınırlarını kilitleyerek hareketlerinin engellemesidir.



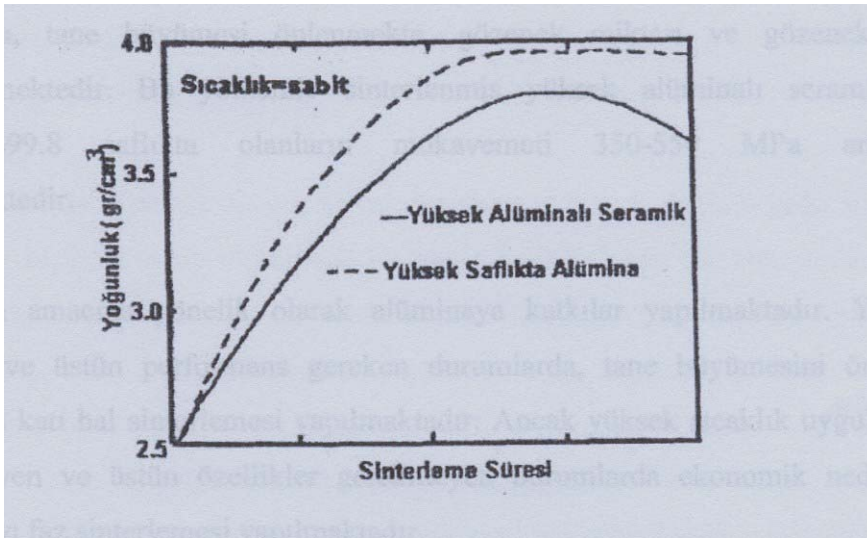
Şekil 2.7  $Al_2O_3$ 'de Aşırı Tane Büyümesine Örnek



Şekil 2.8  $Al_2O_3$  Tanesinin Hızlı Hareketi

Yapıda toz dağılımı bir başka değişle gözenek dağılımı homojen ve dar boyut aralığında olursa, sinterleme ve gözenek küçülmesi tüm noktalarda aynı anda olmaktadır. Böylece gözenekler tane sınırının hareket kabiliyetini zayıflatmaktadır. Bu tür yapılar homojen küçük taneli ve tam yoğun olmaktadır. Yoğunlaşmanın % 90'ı tamamlandıktan sonra tane büyümesi çok hızlanmakta ve gözenekler kapanmaktadır. Bu aşamadan sonra tanelerin büyümesini en fazla etkileyen tane sınırlarındaki katkısızlardır (Palacı, 2001).

Gözenek büyümesinde, tane büyümesinde olduğu gibi en fazla büyüme en büyük gözenekte olmalıdır. Sinterlemenin son safhasında izole olmuş gözenekleri yok etmek çok zordur. Gözeneklerin yok edilmesi için tane sınırına doğru yayınma gerekmektedir, bu ise çok yavaş bir işlemdir. Aşırı sinterleme de (gereğinden yüksek sıcaklıkta veya gereğinden uzun sürede yapılan sinterleme de) gözenek büyümesiyle ortalama gözenek çapı büyürken gözenek adedi azalmaktadır. Gözeneklerin çaplarına göre yüzey bükümleri farklı olduğu için küçükler yok olarak büyükleri büyütür buna Ostwald olgunlaşması denmektedir. En önemlisi, bu gözeneklerin basınçlarını azaltmak için büyümeleri, toplamda yapının hacmini artırır. Sıcaklık artışıyla basınç artacağı için bu büyüme sıcaklık yükseldikçe de fazla olmaktadır. Şekil 2.9'de görüldüğü gibi aşırı sinterleme de vakum uygulanmamış ise gözeneklerin büyümesiyle hacim büyüdüğü için yoğunluk düşecektir. Bu düşüş yüksek saflıktaki alüminalarda çok az olurken yüksek alüminalı seramiklerde daha fazla olmaktadır. Gözeneğin en büyüğü daha fazla büyüyeceği için yapıda büyük gözeneklerden kaçınılmalıdır.



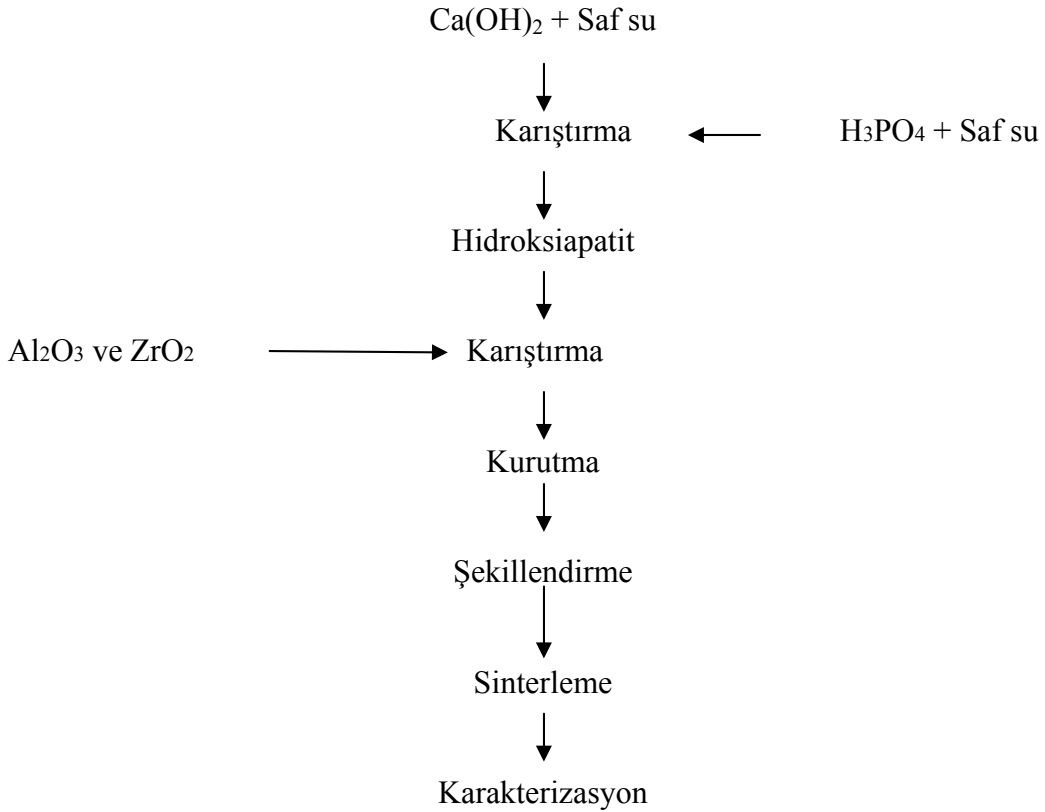
Şekil 2.9 Aşırı Sinterlemede, Katı Hal ve Sıvı Faz Sinterlemesiyle ve Sinterlenmiş Alüminalarda Yoğunluğun Düşmesi.

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1 Deney Programı

Biyo seramik tozlarından olan hidroksiapatite  $ZrO_2$  ve  $Al_2O_3$  katkısının mikroyapı, fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla katkısız Hidroksiapatit (HA), % 10, % 20, % 30 (% ağırlıkça)  $ZrO_2$  katkılı ve % 10, % 20, % 30 (% ağırlıkça)  $Al_2O_3$  katkılı tozlar kimyasal metotla üretilmiş ve bu tozların şekillendirilmesi sonucu üretilen numunelerin özelliklerine bakılmıştır.

Deney prosesinin genel akım şeması şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1 Bioseramik Toz Üretimi Genel Akım Şeması

## 3.2 Materyal

### 3.2.1 Ca(OH)<sub>2</sub> (Sönmüş Kireç)

Çalışmada Carlo Erba marka % 95 saflıkta Ca(OH)<sub>2</sub> kullanılmıştır. Kod numarası 326458'dir.

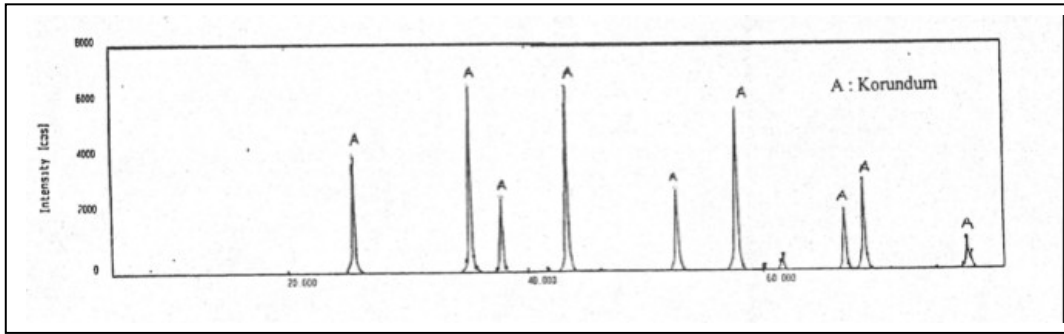
### 3.2.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Hammadde olarak: Alcoa CT 3000 SG alümina kullanılmıştır. Alcoa CT 3000 SG alüminasının kimyasal analizi çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Alcoa Alüminasının Kimyasal Analizi

Madde İsmi	% Oranı
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,70
Na <sub>2</sub> O	0,08
CaO	0,02
SiO <sub>2</sub>	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02

Alcoa alüminanın X-ışınları difraksiyonu şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.2 Alcoa Alüminanın X-ışınları Difraksiyonu

Alcoa alüminasının bazı fiziksel özellikleri çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Alcoa Alüminasının Bazı Fiziksel Özellikleri

Yüzey alanı [ $m^2 / g$ ]	6,0 – 8,0
Primer kristal tane boyutu [ $\mu m$ ]	0,6
Tane boyutu, Cilas D90 [ $\mu m$ ]	1,5 – 2,5
Tane boyutu , Cilas D50 [ $\mu m$ ]	0,6 – 0,8
Yaş yoğunluk [ $g / cm^3$ ]	2,25
Pişmiş yoğunluk 1450 °C / 1 h [ $g / cm^3$ ]	3,90
Pişmiş yoğunluk 1670 °C / 1 h [ $g / cm^3$ ]	3,92

### 3.2.3 ZrO<sub>2</sub>

Merck firmasının zirkonyumdioksiti kullanılmıştır (Merck Firması Kataloğu, 1999/2000).

### 3.2.4 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Fosforik Asit)

Bu çalışmada merck firmasından alınan % 85'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılmıştır. M: 98 g/mol,  
1 lt=1.71 kg

## 3.3 Metod

### 3.3.1 Bioseramik Tozlarının Üretimi

Bu çalışmada katkısız Hidroksiapatit, Hidroksiapatit içersine % 10, %20, %30 ilave edilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Hidroksiapatit içersine % 10, %20, %30 ilave edilen ZrO<sub>2</sub> bioseramik tozlarının üretimi için, üç farklı başlangıç maddesi kullanılarak üretim gerçekleştirilmiştir. Bu maddeler Hiroksiapattit, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub> bu çalışmada kullanılan hammaddelerdir.



### 3.3.1.1 Katkısız Hiroksiapatit Bioseramik Toz Üretimi

Kalsiyum hidroksit esaslı bioseramik tozlarından, HA katkısız yapısının oluşturulması için 2 litrelik bir beher alınır ve karıştırıcı üzerine konur. Behere saf su ilave edilir, tartılmış  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ilave edilir. Karıştırıcı ile 2-5 ml/dakika hızla sürekli olarak karıştırılır.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  asidi saf su ile hazırlanarak azar azar bu karıştırıcıdaki çözeltiliye ilave edilir. Karıştırma işlemine devam edilir.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ilavesi bittikten sonra karıştırmaya devam edilir. Elde edilen çözeltili 100 °C'de hava atmosferinde tamamen kuruyuncaya kadar kurutulurlar. Kurutulan tozlar 1-10 µm boyutuna kadar öğütülür.

Kurutulmuş katkısız Hidroksiapatit tozları faz analizi için XRD (X-Ray difraktometre) analizleri yapılır.

Öğütme sonrası üretilen tozlarda, şekillendirme işlemine geçilir. Şekillendirme tek yönlü hidrolik pres ile gerçekleştirilir. Preslenmiş numuneler belirli bir 1200 °C ve 1300 °C sıcaklıkta sinterlendikten sonra su emme, görünür gözeneklilik, mukavemet testlerine, pişme küçülmesi, toplu küçülme deneyi, birim hacim ağırlığı deneylerine tabi tutulur. Ayrıca şekillendirilmiş numunelerinin optik mikroskop görüntüleri de çekilir.

### 3.3.1.2 HA içersine % 10, %20, %30 $\text{Al}_2\text{O}_3$ Katkılı Bioseramik Toz Üretimi

Kalsiyum hidroksit esaslı bioseramik tozlarının içersine % 10, %20, %30 oranlarında  $\text{Al}_2\text{O}_3$  katkısının oluşturulması için 2 litrelik bir beher alınır ve karıştırıcı üzerine konur. Behere saf su ilave edilir, tartılmış  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ilave edilir. Karıştırıcı ile 2-5 ml/dakika hızla sürekli olarak karıştırılır.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  asidi saf su ile hazırlanarak azar azar bu karıştırıcıdaki çözeltiliye ilave edilir. Karıştırma işlemine devam edilir.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ilavesi bittikten sonra karıştırmaya devam edilir. Sonra % 10, %20, %30  $\text{Al}_2\text{O}_3$  katkısından istenen oranda ilave edilir. Yarım saat daha karıştırmaya devam edilir. Elde edilen çözeltili 100 °C'de hava atmosferinde tamamen kuruyuncaya kadar kurutulurlar. Kurutulan tozlar 1-10 µm boyutuna kadar öğütülür.

Kurutulmuş %30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilaveli HA tozları faz analizleri için XRD (X-Ray difraktometre) analizi yapılır.

Öğütme sonrası üretilen tozlarda, şekillendirme işlemine geçilir. Şekillendirme tek yönlü hidrolik pres ile gerçekleştirilir. Preslenmiş numuneler belirli bir 1200 °C ve 1300 °C sıcaklıkta sinterlendikten sonra su emme, görünür gözeneklilik, mukavemet testlerine, pişme küçülmesi, toplu küçülme deneyi, birim hacim ağırlığı deneylerine tabi tutulur. Ayrıca şekillendirilmiş numunelerinin optik mikroskop görüntüleri de çekilir.

### **3.3.1.3 HA içersine % 10, %20, %30 ZrO<sub>2</sub> Katkılı Bioseramik Toz Üretimi**

Kalsiyum hidroksit esaslı bioseramik tozlarının içersine % 10, %20, %30 oranlarında ZrO<sub>2</sub> katkısının oluşturulması için 2 litrelik bir beher alınır ve karıştırıcı üzerine konur. Behere saf su ilave edilir, tartılmış Ca(OH)<sub>2</sub> ilave edilir. Karıştırıcı ile 2-5 ml/dakika hızla sürekli olarak karıştırılır. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> asidi saf su ile hazırlanarak azar azar bu karıştırıcıdaki çözeltiliye ilave edilir. Karıştırma işlemine devam edilir. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ilavesi bittikten sonra karıştırmaya devam edilir. Sonra % 10, %20, %30 ZrO<sub>2</sub> katkısından istenen oranda ilave edilir. Yarım saat daha karıştırmaya devam edilir. Elde edilen çözelti 100 °C'de hava atmosferinde tamamen kuruyuncaya kadar kurutulurlar. Kurutulan tozlar 1-10 µm boyutuna kadar öğütülür.

Kurutulmuş %30 ZrO<sub>2</sub> ilaveli HA tozları faz analizleri için XRD (X-Ray difraktometre ) analizi yapılır.

Öğütme sonrası üretilen tozlarda, şekillendirme işlemine geçilir. Şekillendirme tek yönlü hidrolik pres ile gerçekleştirilir. Preslenmiş numuneler belirli bir 1200 °C ve 1300 °C sıcaklıkta sinterlendikten sonra su emme, görünür gözeneklilik, mukavemet testlerine, pişme küçülmesi, toplu küçülme deneyi, birim hacim ağırlığı deneylerine tabi tutulur. Ayrıca şekillendirilmiş numunelerinin optik mikroskop görüntüleri de çekilir.

### 3.3.2 Bioseramik Tozların Şekillendirilmesi



Resim 3.1 AKÜ'deki Hidrolik Pres

Şekillendirme işlemi, AKÜ Mühendislik Fakültesi'nin atölyesindeki ve yukarıdaki resim 3.1'de görülen Hidrolik Pres Sanayi tarafından yapılmış olan, 1995 Konya yapımı ve 25 ton'a kadar ulaşabilen bir kuru preste yapılmıştır. Preste her aralık 636.2 kg'a karşılık gelmektedir. Ara değerler hesaplanırken bu değer alınmaktadır. Çizelge 3.3.'de pres göstergesinden okunan değere karşılık gelen alınacak değer verilmektedir.

Bu çalışmada 7gr bioseramik toz numuneleri 5x1x1cm boyutundaki kalıpta 20 bar basınç altında şekillendirilmiştir. Basınç değeri kg cinsinden göz önüne alınmalıdır.

Çizelge 3.3 Hidrolik Preste Okunan Değerleri

Okunacak değer ( kg/cm <sup>2</sup> )	Alınacak değer ( ton )
10	0,64
20	1,27
30	1,98
40	2,54
50	3,18
100	6,36

### 3.3.3 Kurutma

Şekillendirilen numuneler, sıcaklığı max.  $300\pm 5$  °C olan etüvde 100 °C'de 8-12 saat kurutmaya tabi tutulurlar. Kurutma esnasında numunelerdeki nem uzaklaştırılmıştır.



Resim 3.2 AKÜ'deki Etüv

AKÜ Mühendislik Fakültesi'nin atölyesindeki etüv yukarıda Resim 3.2 de verilmiştir. Bu etüvde numunelerin nemi uzaklaştırılmıştır.

### 3.3.4 Sinterleme

Kurutulup, kalsine edilen tozlar tek eksenli hidrolik pres de şekillendirilip, tekrar kurutulurlar.



Resim 3.3 AKÜ'deki Sinterleme Fırını

Sinterleme işlemi AKÜ Mühendislik Fakültesi'nin atölyesindeki ProTerm sinterleme fırını yukarıda resim 3.3 de verilmiştir. Bu fırında numunelerin sinterlemesi yapılmıştır.

Numuneler, çizelge 3.4' de görülen sıcaklıklarda sinterlenmiştir.

Çizelge 3.4 Bioseramik Tozlar İçin Kullanılan Sinterleme Basamakları

Sıcaklık (°C)	Zaman(dakika)
1200	120
1300	120

### 3.3.5 Bioseramik Parçalara Uygulanan Deneyler

#### 3.3.5.1 Su Emme ve Görünür Gözeneklilik Deneyi

Şekillendirilmiş bioseramik numunelerinin, gözenekliliğinin ya da su emme oranının belirlenmesi yapının nitelikleri hakkında bilgi verir.



Resim 3.4 AKÜ'deki Su Banyosu

AKÜ Mühendislik Fakültesi'nin atölyesindeki su banyosu yukarıda resim 3.4 de verilmiştir. Bu su banyosunda yapılan analizlerle numunelerin su emme, birim hacim ağırlığı, pişme küçülmesi ve toplu küçülme deneyleri bu cihazda yapılmıştır.

Su emme deneyi ise şu şekilde yapılır; Numuneler 105 °C' deki etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulup, desikatörde soğutulurak 0,01gr hassasiyetle tartılır. Numuneler, içinde distile su bulunan bir kaba konarak 4 saat kaynatılır. Kaynama sırasında numunelerin tamamen distile su içinde kalması gereklidir. 4 saatlik kaynama süresi sonunda numuneler 24 saat daha suda bırakılır. Bundan sonra suyun içinde asılı şekilde tartılır. Numuneler sudan çıkarılarak nemli, yumuşak bezle silinerek fazla suyu alınır ve hemen tartılır. Bu tartım sonuçlarına göre su emme ve görünür gözeneklilik değeri aşağıdaki formüllere göre bulunmaktadır (Tanışan and Mete, 1988).

$$\text{Görünür Gözeneklilik} = \frac{W - D}{W - S}$$

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{W - D}{D}$$

W = Yaş Ağırlık

D = Kuru Ağırlık

$$S = \text{Su İçindeki Ağırlık}$$

Su emme deneyi ile ilgili çalışmamızın sonuçları 4. bölümde Şekil 4.1 ve 4.2' de verilmiştir.

Görünür gözeneklik deneyi ile ilgili Şekil 4.3 ve 4.4' de verilmiştir.

### 3.3.5.2 Birim Hacim Ağırlığı Deneyi

Su emme deneyine takiben yapılmıştır. Birim hacim ağırlık değeri aşağıdaki formüle göre bulunur.

$$\text{Birim Hacim Ağırlık} = \frac{D}{W - S}$$

Bu çalışmamızın sonuçları 4. bölümde Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' de verilmiştir.

### 3.3.5.3 Pişme Küçülmesi ve Toplu Küçülme Deneyi

Mamullerin kurutuldukları zaman klmelerinin nedeni bünyesinde muhafaza ettikleri suyun uzaklaşmasıdır.

Deney şu Şekilde yapılmıştır:

5x1x1 cm ebatlarında numuneler Őekillendirilir. Şekillendirilen numunelerin boyu llr. Şekillendirilen numuneler fırında 1200 ve 1300 C de 2 saat pişirilir. Pişirme sonrasında numunelerin boyu llr ve aşağıdaki formüllere göre hesaplama yapılır:

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \frac{\text{kuru uzunluk} - \text{pişmiş uzunluk}}{\text{kuru uzunluk}} \times 100$$

$$\% \text{ Toplam Küçülme} = \frac{\text{kalıp uzunluğu-pişmiş uzunluk}}{\text{Kalıp Uzunluğu}} \times 100$$

Pişme Küçülmesi deneyi ile ilgili çalışmamızın sonuçları 4. bölümde şekil 4.7 ve şekil 4.8’de verilmiştir.

Toplam Küçülme deneyi ile ilgili çalışmamızın sonuçları 4. bölümde şekil 4.9 ve şekil 4.10’de verilmiştir.

### **3.3.5.4 XRD (X-Ray difraksiyon) Analizi**

Çalışmalarımızdan ortaya çıkan sonuçların minerolojik (faz) analizleri Dumlupınar Üniversitesi seramik mühendisliğinde bulunan Miniflex markalı XRD (X-Ray difraksiyon) cihazı ile yapılmıştır.

İnce bir tabaka haline getirilmiş olan öğütülmüş numune, yarıçapı r olan bir dairenin merkezine yerleştirilir. X-ışınları kaynağı ve alıcı slit, R daire çemberi üzerinde bulunurlar. Numune ve sayaç, daire eksenini etrafında bir motor ile döndürülür. Bu döndürme sırasında numunenin açısız hızı sayacınınkinin yarısı olacak şekilde bir düzen sağlayan dişliler vardır. Böylece herhangi bir pozisyonda Bragg eşitliğini sağlayan d değerine sahip kristal düzlemleri numuneye paralel olabilirler. Aslında iyice karıştırılmış bir toz örnekte mevcut tanelerin, çok azında yüzeye paralel atomsal düzlem bulunur.

XRD (X-Ray difraksiyon)’lerin avantajları ise, açısız ayırım gücü kameralara göre daha iyilerdir. Küçük açı sınırı daha düşüktür. Uygun slit sistemiyle (D değerleri) düzlemden gelen yansımalar kaydedilir. Soğurması büyük olan numunelerden kaymış veya çiftleşmiş yansımalar elde edilmez. Difraktometreler daha kullanışlıdır çünkü düşük duyarlılık için yüksek hız veya daha fazla duyarlılık için yavaş hız ile patern elde edilir. Difraktometreler elde edilen grafikten yansıma şiddetleri doğrudan doğruya görülebilir.

Deneyin yapıldığı XRD cihazı resim 3.5’de verilmiştir.



XRD analizi için numunenin hazırlanması ise; 1-10 $\mu$ m büyüklüğündeki tanelerden oluşmuş ince bir tabaka şeklindeki numune hazırlanır. En kolay olarak numune hazırlanması, bir cam lamel üzerinde çok az miktarda toz numunenin yayılması şeklinde olur. Bu da asetonla karıştırılmış olan toz numunenin cam üzerinde ince tabaka halinde yayılması ile olur. Aseton çabucak uçacağı için tabaka halinde toz numune kalır.



Resim 3.5 XRD cihazı

Laboratuarda en çok kullanılan şekil, r yarıçaplı daire şeklinde boşluk içeren metal plakalardır. Bu boşluğun bir tarafı sobteyp ile veya cam lam ile kaplanıp numune buraya yayılır ve üst yüzey düzleştirilir.

XRD analizi sonuçları bize pik olarak verilir ve bunlar da özel kartlarından bakılarak çözümü yapılır. Bu çalışmamızın sonuçları bölüm 4’de şekil 4.11, şekil 4.12, şekil 4.13’de gösterilmektedir.

### 3.3.5.5 SEM Analizi

Elde edilen ürünlerin mikroyapı incelenmesinde AKÜ TÜAM da bulunan taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. LEO 1430 VP model SEM cihazı W (Tungsten) filament ile çalışmaktadır. Cihaz üzerinde ikincil elektron (secondary electron), geri yansıyan elektron (Backscattered electron) ve X ışınları (EDX- Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) detektörü bulunmaktadır. Cihaz görüntü üzerinde nokta, çizgi, alan ve haritalama yöntemleri ile kalitatif ve semi-kantitatif olarak elementer analizleri yapabilmektedir. Cihaz işletim yazılımında görüntü işleme imkânı sağlamaktadır. Cihaz “değişken basınç” prensibi ile çalışma yeteneğine sahiptir.

SEM deney cihazı Resim 3.6’ de verilmiştir.



Resim 3.6 SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) Cihazı

### 3.3.5.6 Üç Nokta Eğme Mukavemeti Deneyi

AKÜ Mühendislik Fakültesi atölyesinde, 5x1x1cm boyutlarındaki çubuk şeklinde şekillendirilen numunelere uygulanmıştır. Hazırlanan numuneler iki destek üzerine alınarak, baskıyla kırılır (Tanışan and Mete, 1988).



Resim 3.7 AKÜ'deki Mukavemet Cihazı

AKÜ Mühendislik Fakültesi'nin atölyesindeki mukavemet cihazı yukarıda resim 3.7 de verilmiştir. Bu cihazda numunelerin mukavemet tayini yapılmıştır.

Kırılan numunelerin üç nokta eğme mukavemeti;

$$\sigma = \frac{P \cdot L}{b \cdot a^2} \cdot \frac{3}{2} \text{ (kg/cm}^2\text{)}$$

denklemleri ile hesaplanır. Bu denklemlerde;

P = Uygulanan kuvvet (kg)

L = İki destek arasındaki uzaklık (cm)

b = Kırılma boyu (cm)

a = Deney çubuğunun kalınlığı (cm)

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen Alüminanın ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen ZrO<sub>2</sub> 1200 °C ve 1300 °C bioseramik tozlar analiz edilir. Tozlardan analiz yapılır.

## 4. BULGULAR

### 4.1 Su Emme ve Görünür Gözeneklilik Deneyi

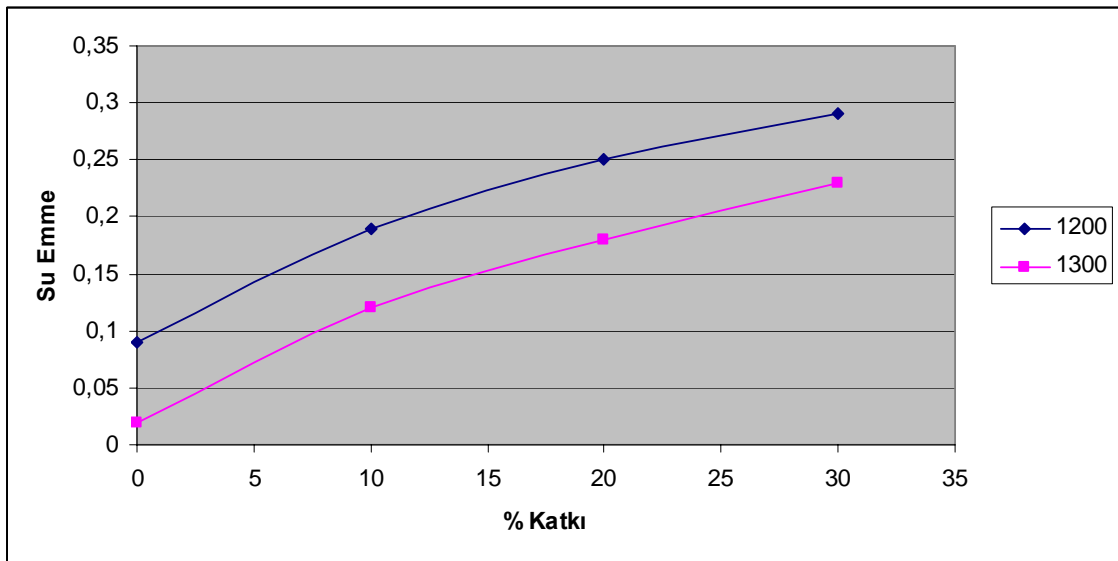
#### 4.1.1 Su Emme Deneyi Sonuçları

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen  $Al_2O_3$  nın 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin su emme değerleri çizelge 4.1.'de verilmiştir. Bu değerler ortalama sonuçları vermektedir.

Çizelge 4.1 Katkısız HA ve HA İçerisine  $Al_2O_3$  Katkılı Numunelerin Su Emme Deneyi Sonuçları

Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Su Emme %	Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Su Emme (%)
0	1200	0,09	0	1300	0,02
10	1200	0,19	10	1300	0,12
20	1200	0,25	20	1300	0,18
30	1200	0,29	30	1300	0,23

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen  $Al_2O_3$  nın 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin su emme değerleri şekil 4.1'de verilmiştir.



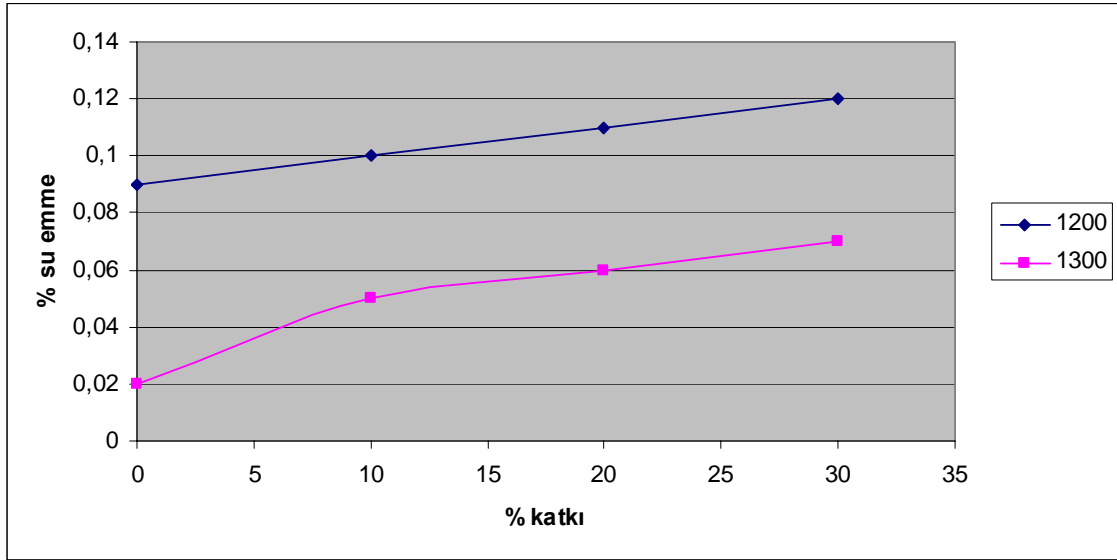
Şekil 4.1 Katkısız HA ve HA İçerisine  $Al_2O_3$  Katkılı Numunelerin Su Emme Sonuçları

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen ZrO<sub>2</sub> in 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin su emme değerleri çizelge 4.2’de verilmiştir. Bu değerler ortalama sonuçları vermektedir.

Çizelge 4.2 Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Su Emme Deneyi Sonuçları

Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Su Emme (%)	Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Su Emme (%)
0	1200	0,09	0	1300	0,02
10	1200	0,10	10	1300	0,05
20	1200	0,11	20	1300	0,06
30	1200	0,12	30	1300	0,07

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen ZrO<sub>2</sub> in 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin su emme değerleri şekil 4.2.’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Su Emme Sonuçları

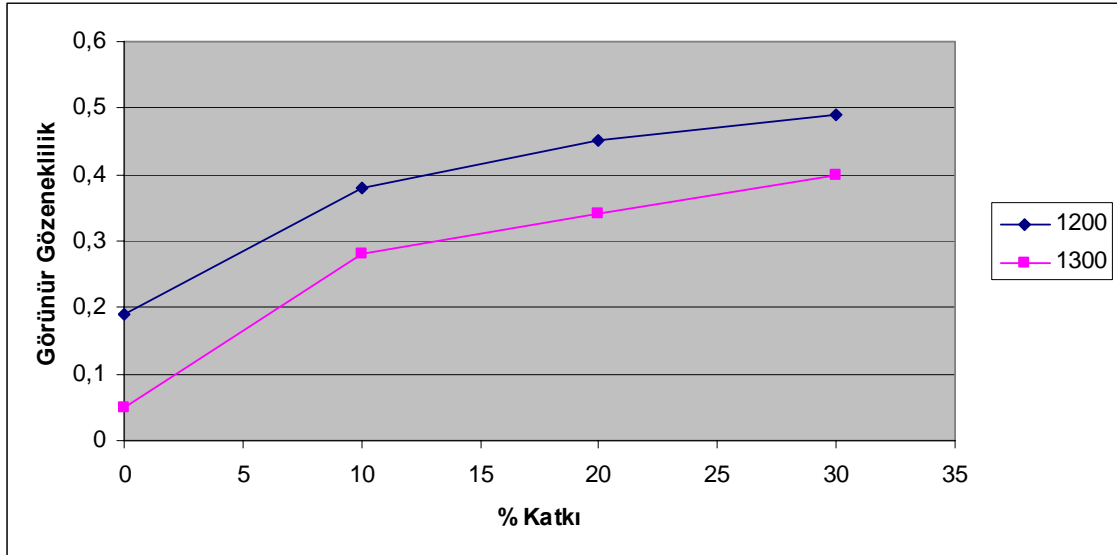
#### 4.1.2 Görünür Gözeneklilik Deneyi

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen  $Al_2O_3$  nın 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin görünür gözeneklilik değerleri çizelge 4.3’de verilmiştir. Bu değerler ortalama sonuçları vermektedir.

Çizelge 4.3 Katkısız HA ve HA İçerisine  $Al_2O_3$  Katkılı Numunelerin Görünür Gözeneklilik Deneyi Sonuçları

Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Görünür Gözeneklilik	Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Görünür Gözeneklilik
0	1200	0,19	0	1300	0,05
10	1200	0,38	10	1300	0,28
20	1200	0,45	20	1300	0,34
30	1200	0,49	30	1300	0,4

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen  $Al_2O_3$  nın 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin görünür gözeneklilik değerleri şekil 4.3’de verilmiştir.



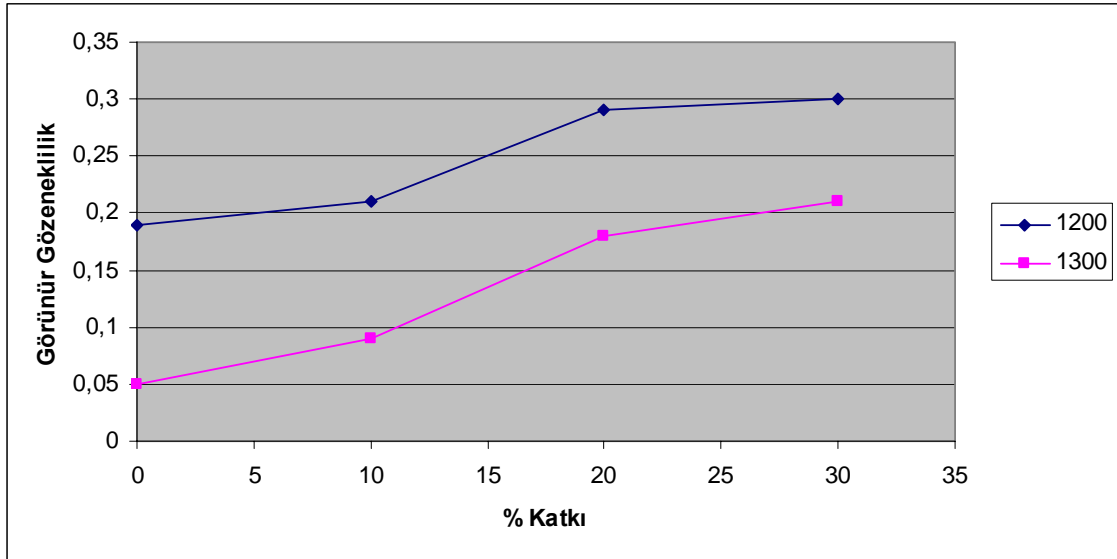
Şekil 4.3 Katkısız HA ve HA İçerisine  $Al_2O_3$  Katkılı Numunelerin Görünür Gözeneklilik Sonuçları

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen ZrO<sub>2</sub> in 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin görünür gözeneklilik değerleri çizelge 4.4’de verilmiştir. Bu değerler ortalama sonuçları vermektedir.

Çizelge 4.4 Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Görünür Gözeneklilik Deneyi Sonuçları

Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Görünür Gözeneklilik	Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Görünür Gözeneklilik
0	1200	0,19	0	1300	0,05
10	1200	0,21	10	1300	0,09
20	1200	0,29	20	1300	0,18
30	1200	0,3	30	1300	0,21

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen ZrO<sub>2</sub> in 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin görünür gözeneklilik değerleri şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4 Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Görünür Gözeneklilik Sonuçları

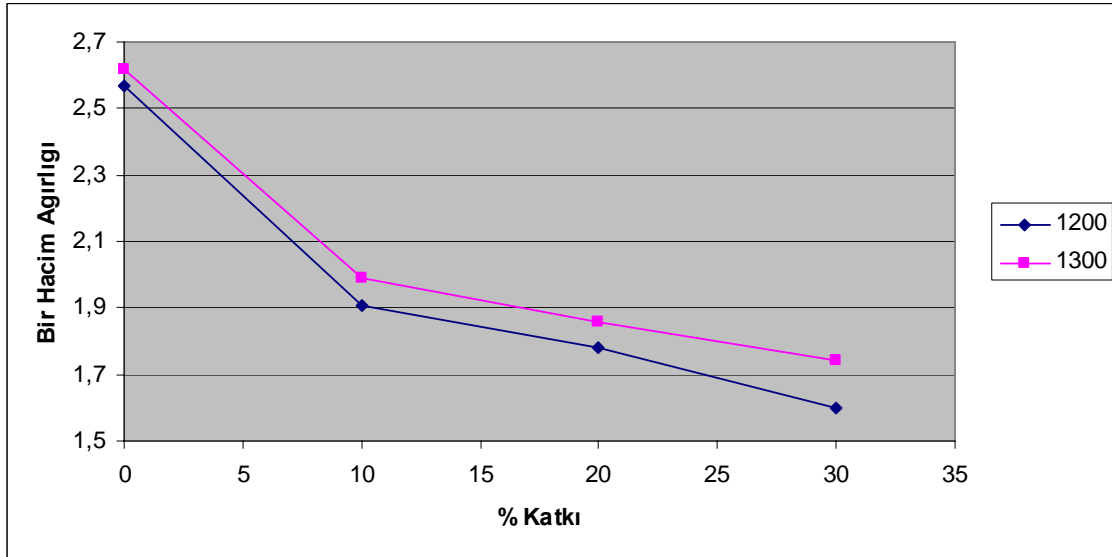
## 4.2 Birim Hacim Ağırlık Deneyi

Katkısız HA ve HA içerisinde %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen  $Al_2O_3$  nın 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin birim hacim ağırlık değerleri çizelge 4.5.'de verilmiştir. Bu değerler ortalama sonuçları vermektedir.

Çizelge 4.5 Katkısız HA ve HA İçerisine  $Al_2O_3$  Katkılı Numunelerin Birim Hacim Ağırlık Deneyi Sonuçları

Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Birim Hacim Ağırlık	Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Birim Hacim Ağırlık
0	1200	2,57	0	1300	2,62
10	1200	1,91	10	1300	1,99
20	1200	1,78	20	1300	1,86
30	1200	1,60	30	1300	1,74

Katkısız HA ve HA içerisinde %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen  $Al_2O_3$  nın 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin birim hacim ağırlık değerleri şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5 Katkısız HA ve HA İçerisine  $Al_2O_3$  Katkılı Numunelerin Birim Hacim Ağırlık Sonuçları

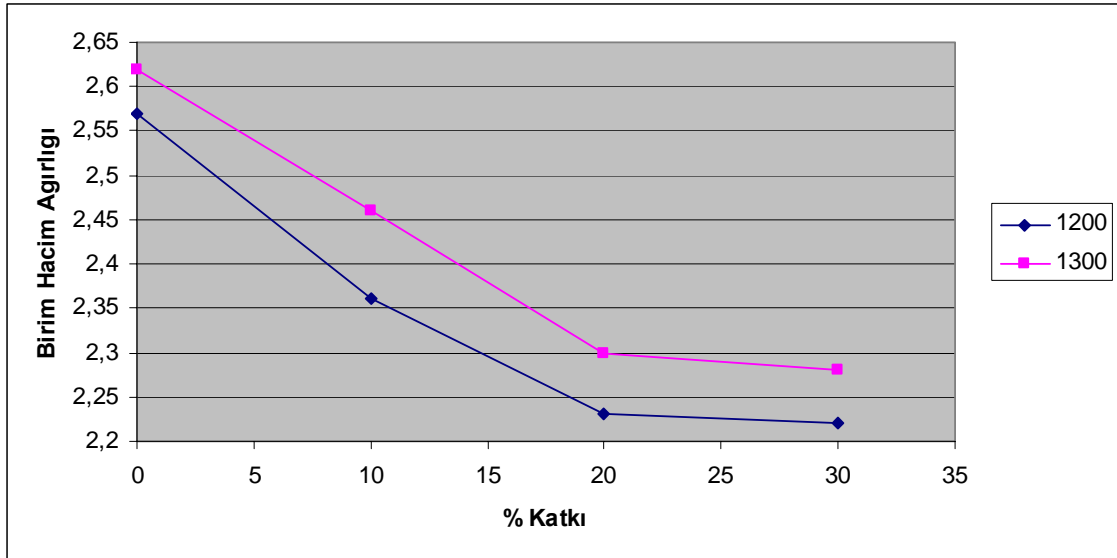


Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen ZrO<sub>2</sub> in 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin birim hacim ağırlık değerleri çizelge 4.6' de verilmiştir. Bu değerler ortalama sonuçları vermektedir.

Çizelge 4.6 Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Birim Hacim Ağırlık Deneyi Sonuçları

Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Birim Hacim Ağırlık	Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Birim Hacim Ağırlık
0	1200	2,57	0	1300	2,62
10	1200	2,36	10	1300	2,46
20	1200	2,23	20	1300	2,30
30	1200	2,22	30	1300	2,28

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen ZrO<sub>2</sub> in 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin birim hacim ağırlık değerleri şekil 4.6'de verilmiştir.



Şekil 4.6 Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Birim Hacim Ağırlık Sonuçları

### 4.3 Pişme Küçülmesi ve Toplu Küçülme Deneyi

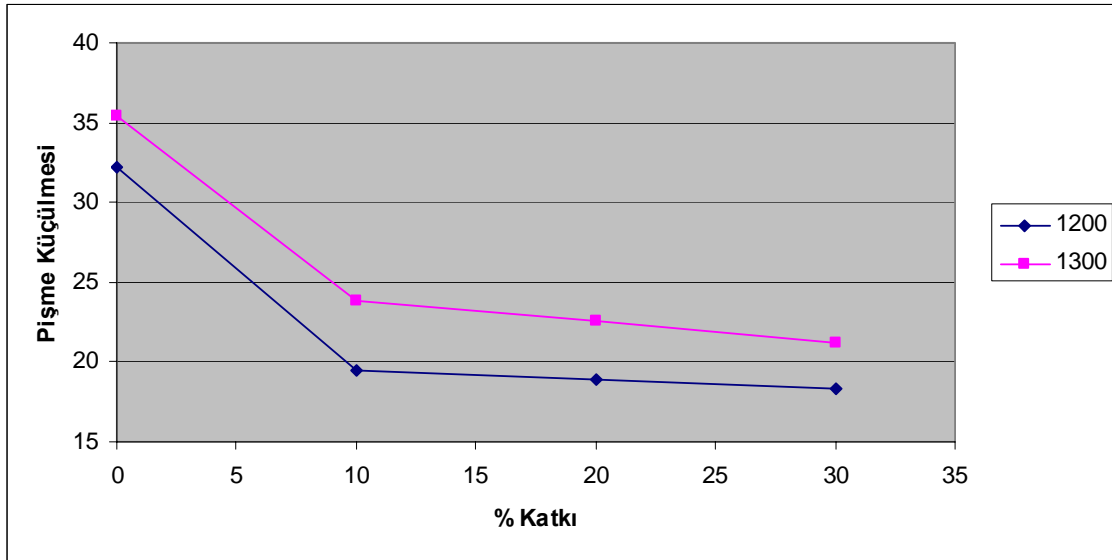
#### 4.3.1 Pişme Küçülmesi Deneyi

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen  $Al_2O_3$  nın 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin pişme küçülmesi değerleri çizelge 4.7’de verilmiştir. Bu değerler ortalama sonuçları vermektedir.

Çizelge 4.7 Katkısız HA ve HA İçerisine  $Al_2O_3$  Katkılı Pişme Küçülmesi Deneyi Sonuçları

Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Pişme Küçülmesi	Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Pişme Küçülmesi
0	1200	32,21	0	1300	35,45
10	1200	19,45	10	1300	23,83
20	1200	18,9	20	1300	22,6
30	1200	18,36	30	1300	21,22

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen  $Al_2O_3$  nın 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin pişme küçülmesi değerleri şekil 4.7’de verilmiştir.



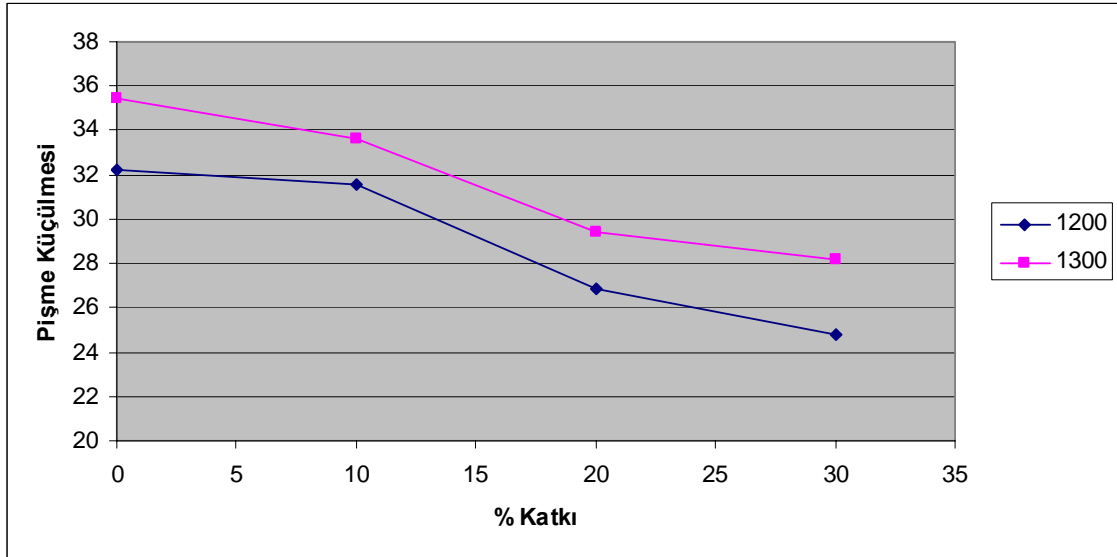
Şekil 4.7 Katkısız HA ve HA İçerisine  $Al_2O_3$  Katkılı Numunelerin Pişme Küçülmesi Sonuçları

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen ZrO<sub>2</sub> in 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin pişme küçülmesi değerleri çizelge 4.8’de verilmiştir. Bu değerler ortalama sonuçları vermektedir.

Çizelge 4.8 Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Pişme Küçülmesi Deneyi Sonuçları

Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Pişme Küçülmesi	Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Pişme Küçülmesi
0	1200	32,21	0	1300	35,45
10	1200	31,56	10	1300	33,59
20	1200	26,88	20	1300	29,39
30	1200	24,81	30	1300	28,17

Katkısız HA ve HA içerisine %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen ZrO<sub>2</sub> in 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin pişme küçülmesi değerleri şekil 4.8’ de verilmiştir.



Şekil 4.8 Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Pişme Küçülmesi Sonuçları

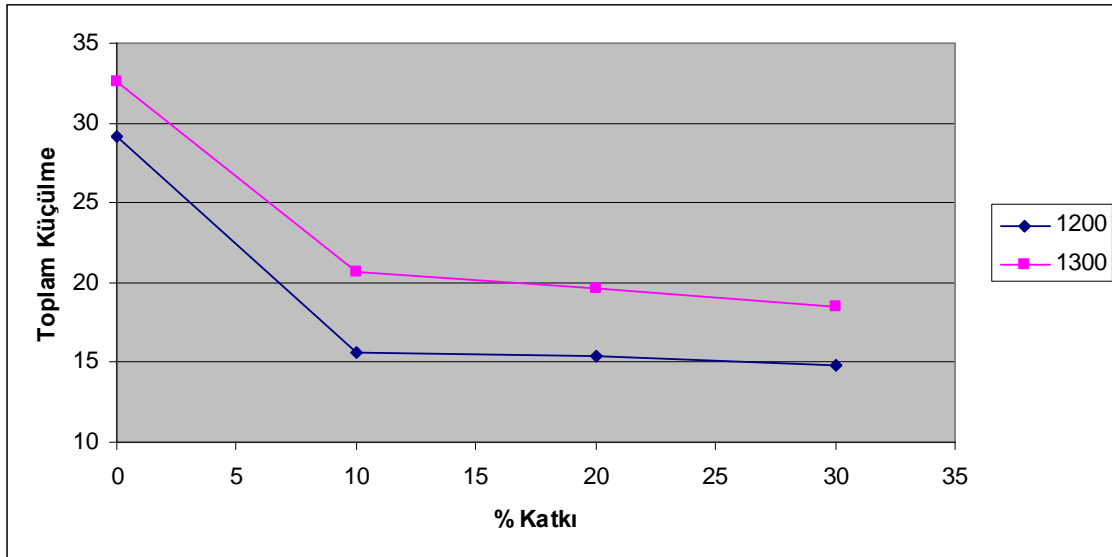
### 4.3.2 Toplu Küçülme Deneyi

Katkısız HA ve HA içerisinde %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen  $Al_2O_3$  nın 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin toplam küçülme değerleri çizelge 4.9’de verilmiştir. Bu değerler ortalama sonuçları vermektedir.

Çizelge 4.9 Katkısız HA ve HA İçerisine  $Al_2O_3$  Katkılı Numunelerin Toplam Küçülme Deneyi Sonuçları

Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Toplam Küçülme	Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Toplam Küçülme
0	1200	29,18	0	1300	32,62
10	1200	15,58	10	1300	20,68
20	1200	15,40	20	1300	19,60
30	1200	14,81	30	1300	18,50

Katkısız HA ve HA içerisinde %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen  $Al_2O_3$  nın 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin toplu küçülme deneyi değerleri şekil 4.9’de verilmiştir.



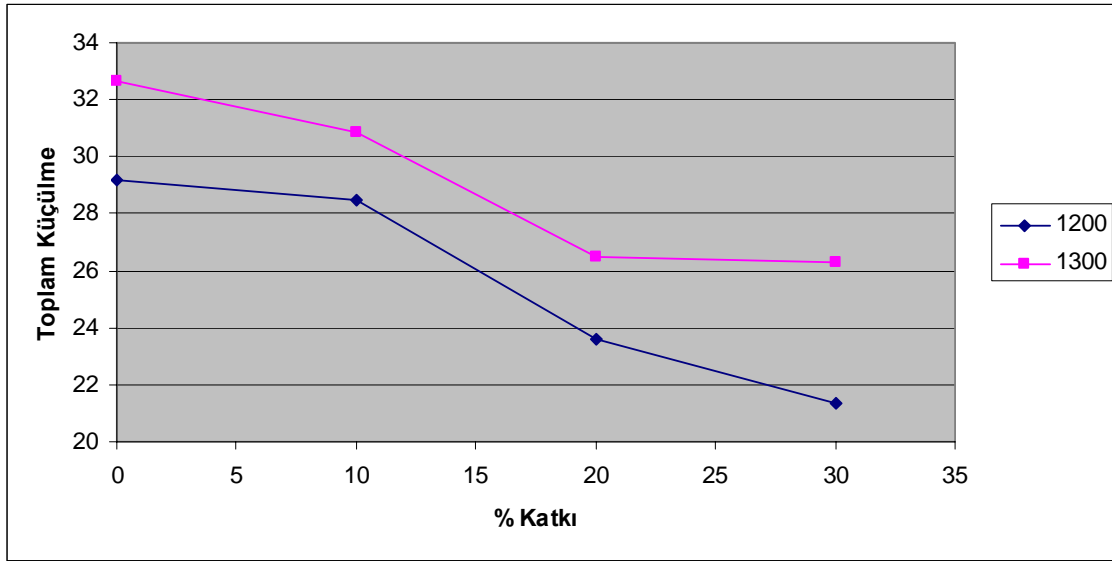
Şekil 4.9 Katkısız HA ve HA İçerisine  $Al_2O_3$  Katkılı Numunelerin Toplam Küçülme Sonuçları

Katkısız HA ve HA içerisinde %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen ZrO<sub>2</sub> in 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin toplam küçülme değerleri çizelge 4.10'de verilmiştir. Bu değerler ortalama sonuçları vermektedir

Çizelge 4.10 Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Toplam Küçülme Deneyi Sonuçları

Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Toplam Küçülme	Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Toplam Küçülme
0	1200	29,18	0	1300	32,62
10	1200	28,49	10	1300	30,88
20	1200	23,61	20	1300	26,50
30	1200	21,36	30	1300	26,28

Katkısız HA ve HA içerisinde %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen ZrO<sub>2</sub> in 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin toplu küçülme değerleri şekil 4.10'de verilmiştir.



Şekil 4.10 Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Toplam Küçülme Sonuçları

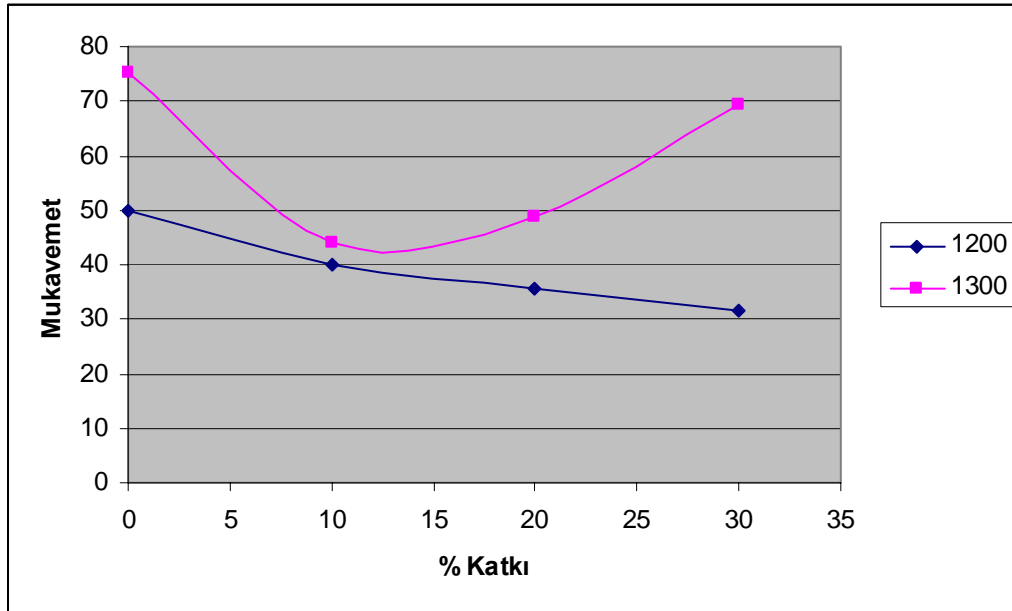
#### 4.4 Üç Nokta Eğme Mukavemeti Deneyi

Katkısız HA ve HA içerisinde %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen  $Al_2O_3$  nın 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin üç nokta eğme mukavemet değerleri çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Katkısız HA ve HA İçerisine  $Al_2O_3$  Katkılı Numunelerin Üç Nokta Eğme Mukavemet Deneyi Sonuçları

Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Mukavemet	Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Mukavemet
0	1200	50	0	1300	75,38
10	1200	40,13	10	1300	44,18
20	1200	35,51	20	1300	48,94
30	1200	31,48	30	1300	69,47

Katkısız HA ve HA içerisinde %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen  $Al_2O_3$  nın 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin üç nokta eğme mukavemet değerleri şekil 4.11’de verilmiştir.



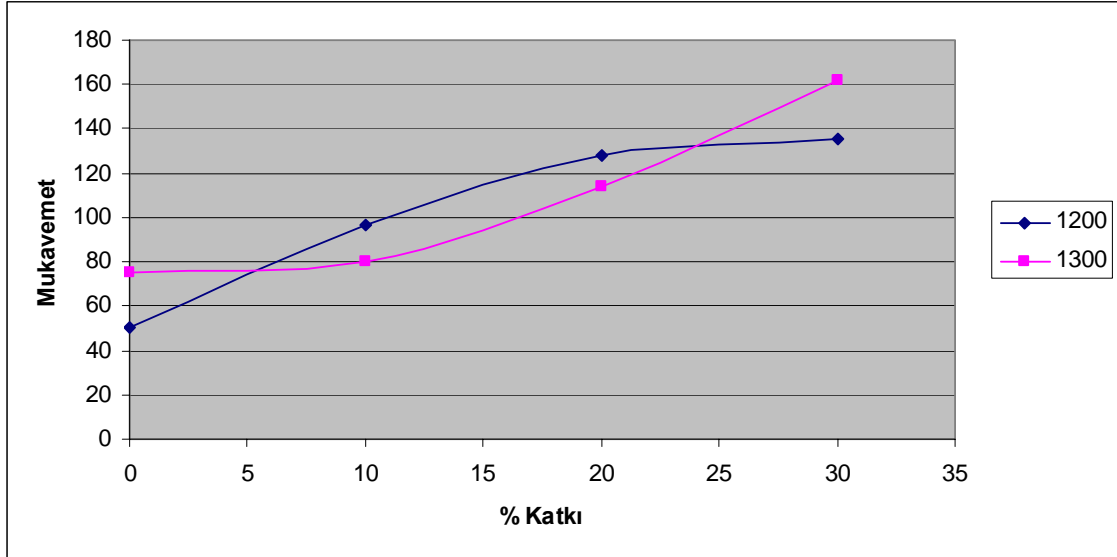
Şekil 4.11 Katkısız HA ve HA İçerisine  $Al_2O_3$  Katkılı Numunelerin Üç Nokta Eğme Mukavemet Sonuçları

Katkısız HA ve HA içerisinde %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen ZrO<sub>2</sub> in 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin üç nokta eğme mukavemet değerleri çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12 Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Üç Nokta Eğme Mukavemet Deneyi Sonuçları

Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Mukavemet	Katkı Oranı %	Sıcaklık °C	Mukavemet
0	1200	50	0	1300	75,38
10	1200	96,63	10	1300	80,31
20	1200	128,34	20	1300	114,33
30	1200	135,37	30	1300	161,63

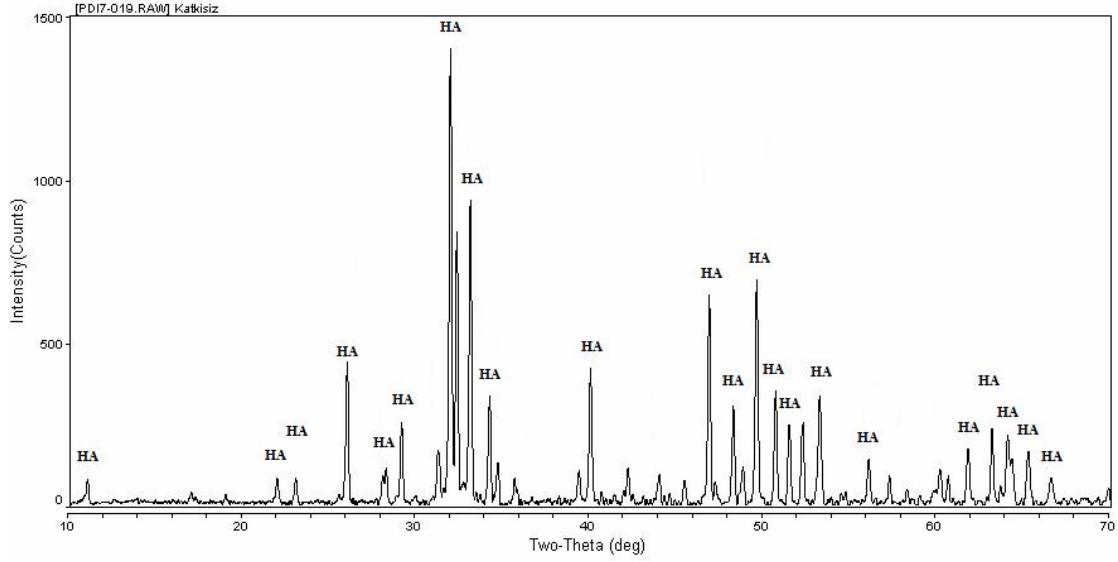
Katkısız HA ve HA içerisinde %10, % 20, % 30 oranlarında ilave edilen ZrO<sub>2</sub> in 1200 °C ve 1300 °C pişme sonrası numunelerin üç nokta eğme mukavemet değerleri şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12 Katkısız HA ve HA İçerisine ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunelerin Üç Nokta Eğme Mukavemet Sonuçları

#### 4.5 XRD (X-Ray difraksiyon) Analizi

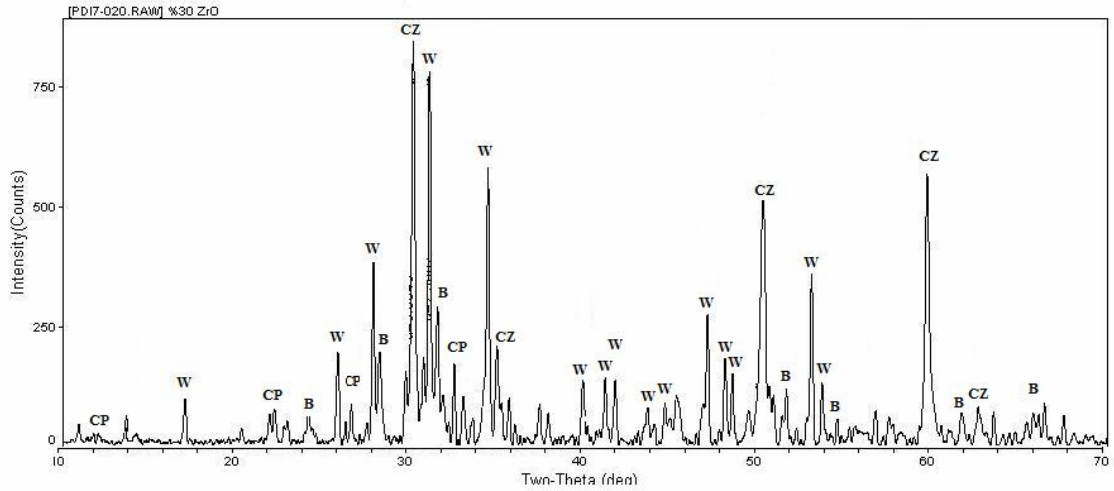
Şekil 4.13 de Katkısız HA Numunesinin 1300 °C Pişme Sonrası Numunenin XRD (X-Ray difraksiyon) Analizi verilmiştir.



Şekil 4.13 Katkısız HA Numunesinin 1300 °C Pişme Sonrası Numunenin XRD (X-Ray difraksiyon) Analizini Göstermektedir

Katkısız üretilen hidroksiapatitler HA olarak tanımlanmıştır.

Şekil 4.14 de HA İçerisine % 30 ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunenin 1300 °C Pişme Sonrası Numunelerin XRD (X-Ray difraksiyon) Analizi verilmiştir.

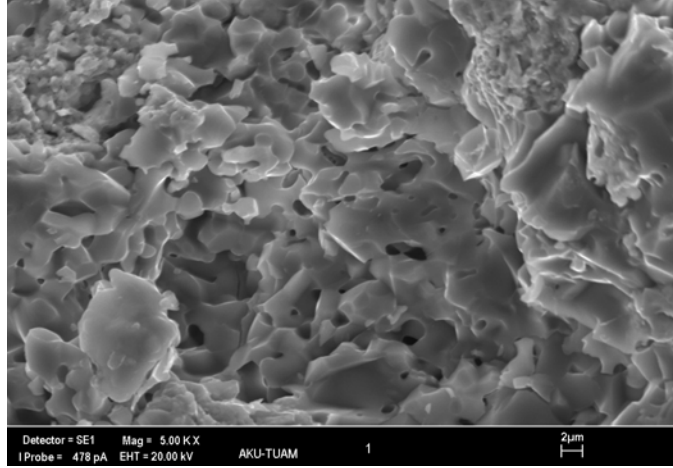


Şekil 4.14 HA İçerisine % 30 ZrO<sub>2</sub> Katkılı Numunenin 1300 °C Pişme Sonrası Numunelerin XRD (X-Ray difraksiyon) Analizini Göstermektedir.

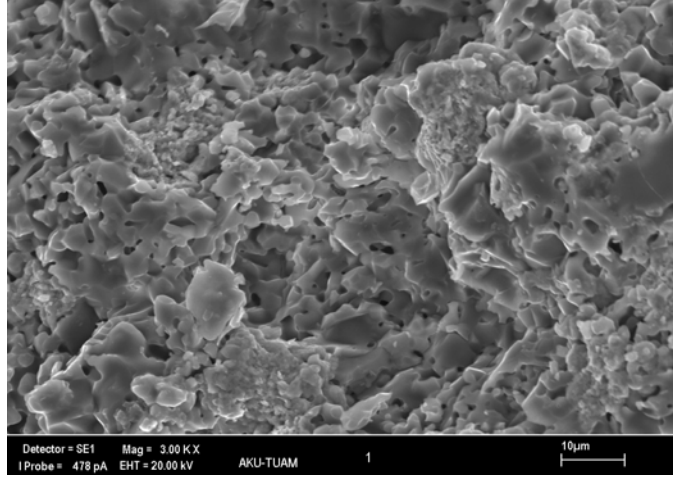




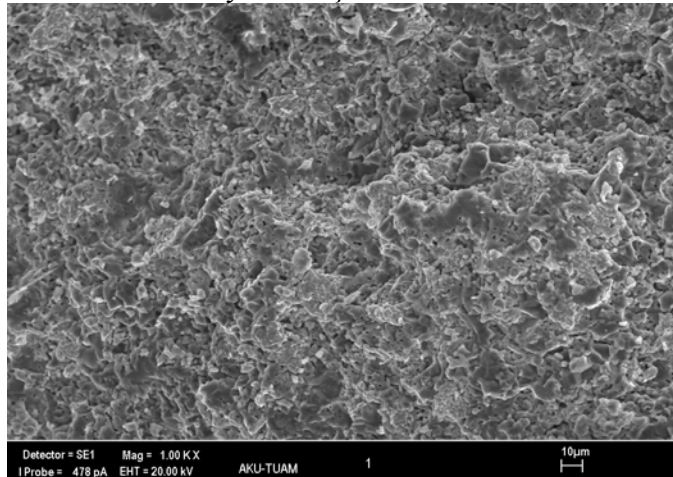
#### 4.6 SEM GÖRÜNTÜLERİ



Resim 4.1 HA İçerisine % 30 ZrO<sub>2</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 5000 Büyütülmüş Görünümü

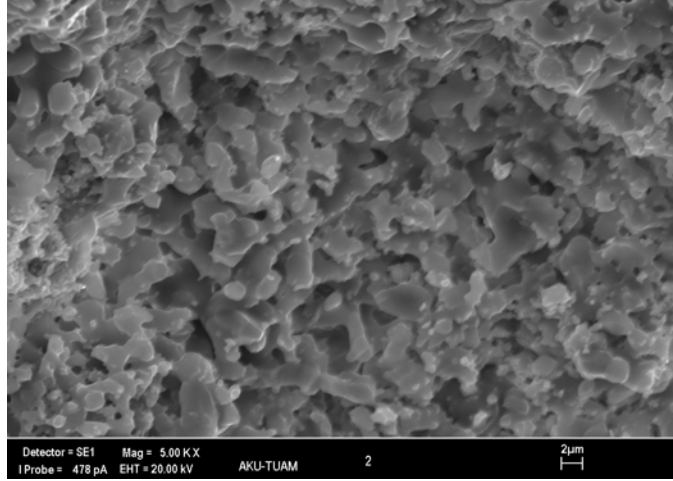


Resim 4.2 HA İçerisine % 30 ZrO<sub>2</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 3000 Büyütülmüş Görünümü

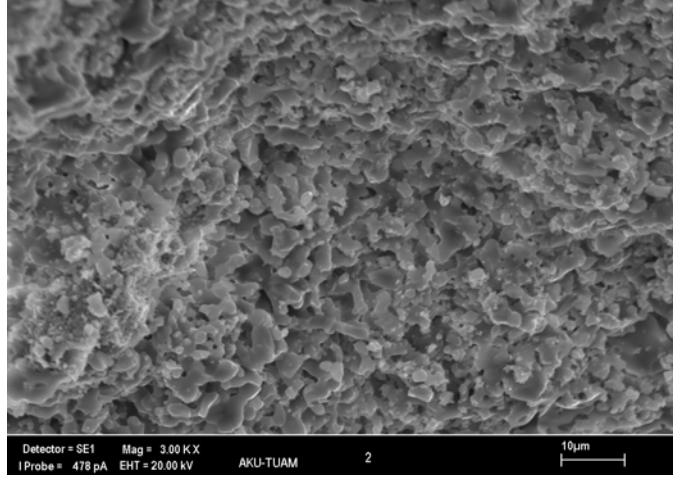


Resim 4.3 HA İçerisine % 30 ZrO<sub>2</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 1000 Büyütülmüş Görünümü

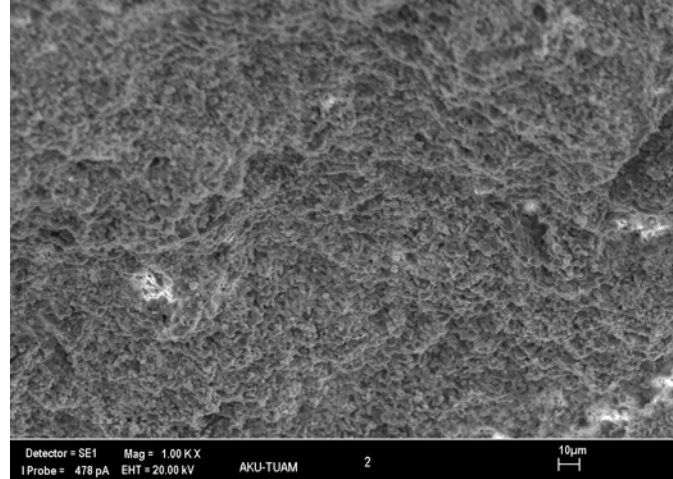
HA içerisine % 30 ZrO<sub>2</sub> katkı ve 1300 °C sinterlenmiş numunelerin farklı oranlardaki büyütülmüş görüntüleri resim 4.1, 4.2, 4.3 de verilmiştir.



Resim 4.4 HA İçerisine % 30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 5000 Büyütülmüş Görünümü

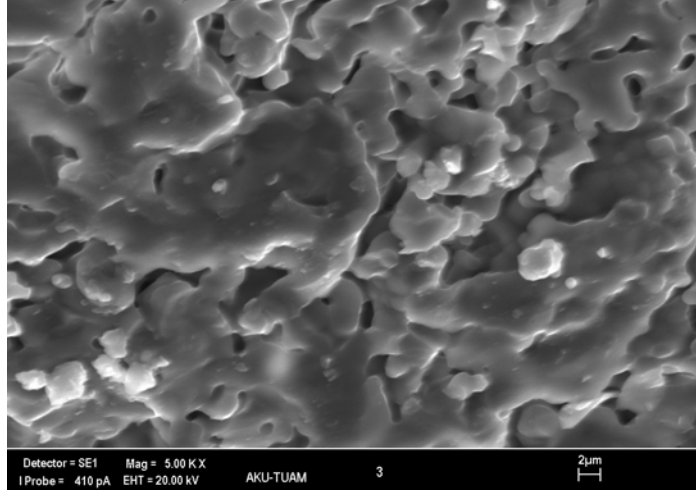


Resim 4.5 HA İçerisine % 30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 3000 Büyütülmüş Görünümü

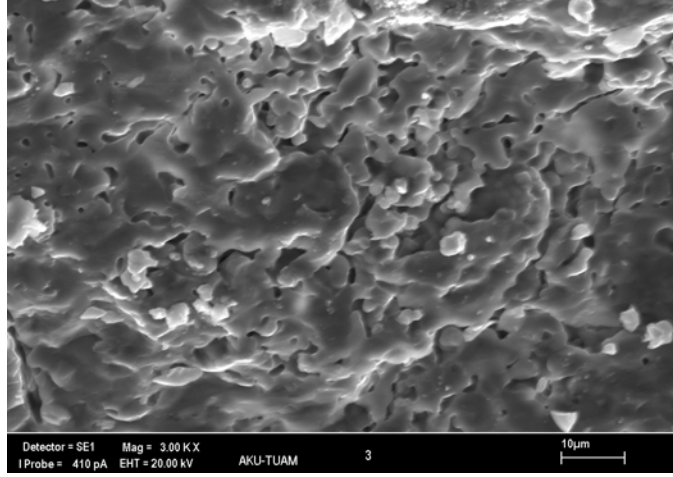


Resim 4.6 HA İçerisine % 30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katkılı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 1000 Büyütülmüş Görünümü

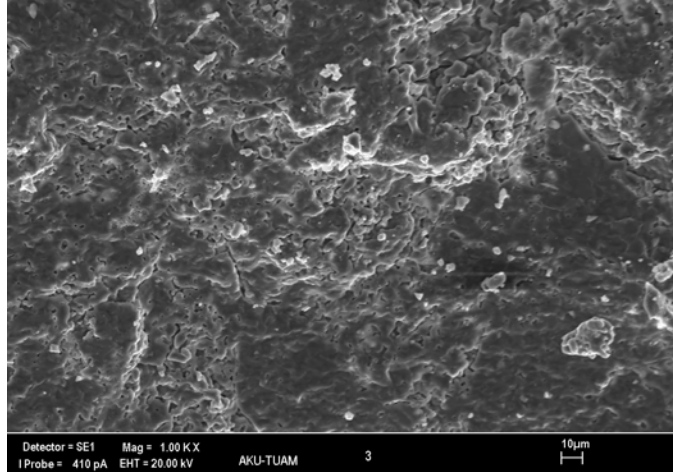
HA İçerisine % 30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkı ve 1300 °C sinterlenmiş numunelerin farklı oranlardaki büyütülmüş görüntüleri resim 4.4, 4.5, 4.6 de verilmiştir.



Resim 4.7 HA Katkısız ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 5000 Büyütülmüş Görünümü



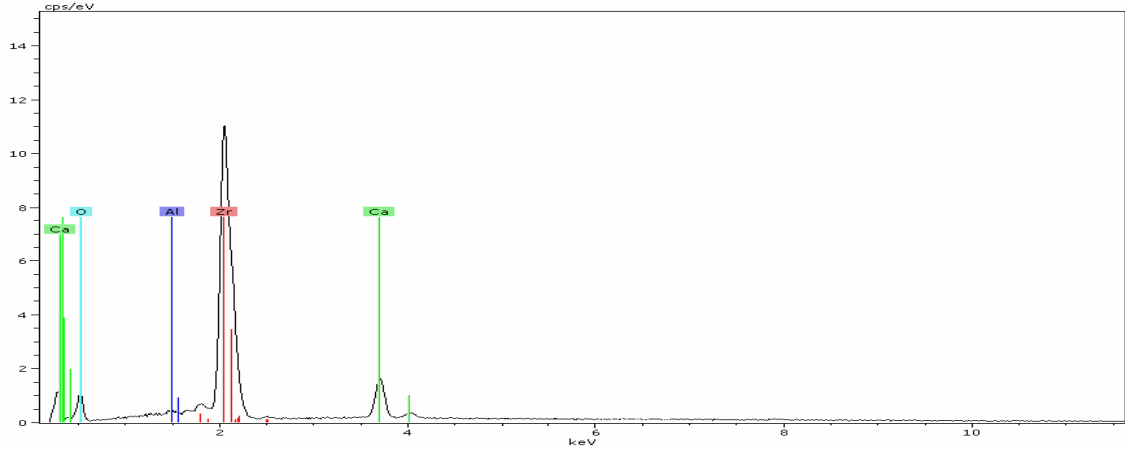
Resim 4.8 HA Katkısız ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 3000 Büyütülmüş Görünümü



Resim 4.9 HA Katkısız ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin 1000 Büyütülmüş Görünümü

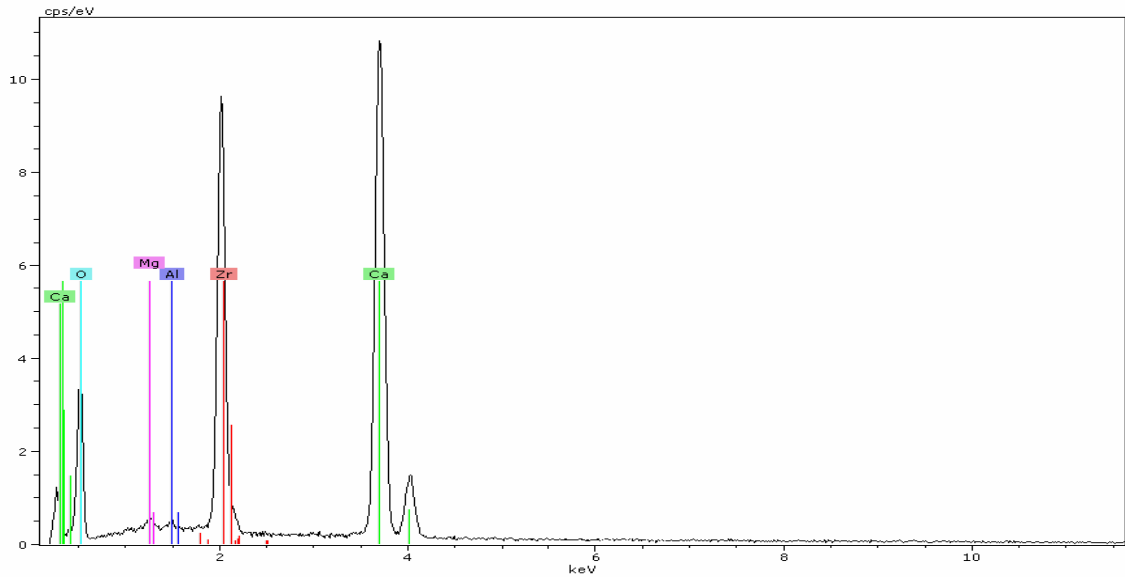
HA katkısız ve 1300 °C sinterlenmiş numunelerin farklı oranlardaki büyütülmüş görüntüleri resim 4.7, 4.8, 4.9 de verilmiştir.

HA içerisinde % 30 ZrO<sub>2</sub> katkı ve 1300 °C sinterlenmiş numunenin ERD analizi şekil 4.16 de verilmiştir.



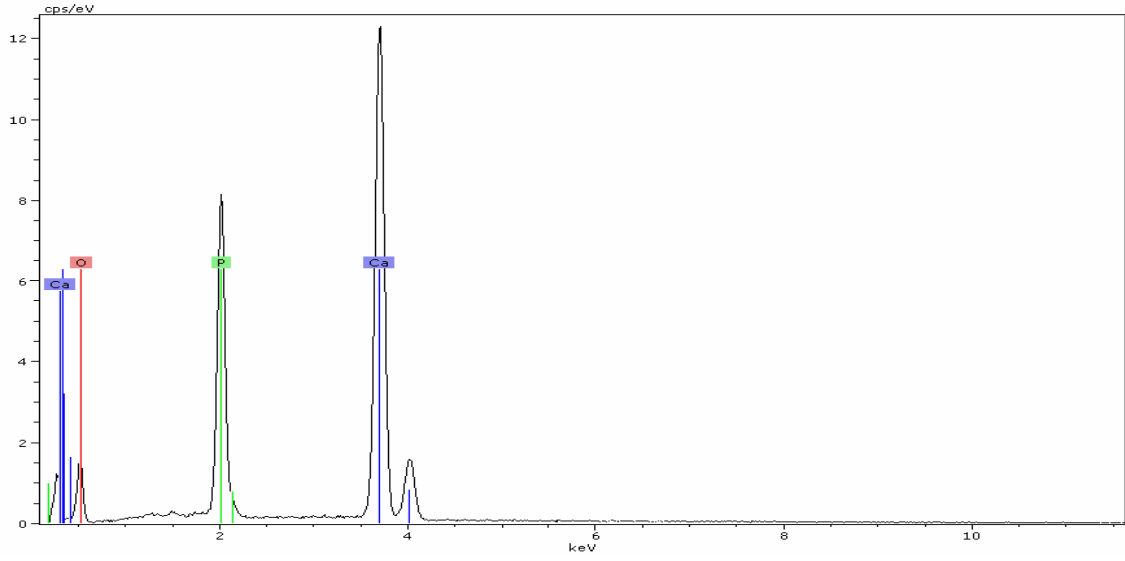
Şekil 4.16 HA İçerisine % 30 ZrO<sub>2</sub> Katkı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin ERD Analizi

HA içerisinde % 30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkı ve 1300 °C sinterlenmiş numunenin ERD analizi şekil 4.17 de verilmiştir.



Şekil 4.17 HA İçerisine % 30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katkı ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin ERD Analizi

HA katkısız ve 1300 °C sinterlenmiş numunenin ERD analizi şekil 4.18 de verilmiştir.



Şekil 4.18 HA Katkısız ve 1300 °C Sinterlenmiş Numunenin ERD Analizi

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Kimyasal yöntemle Alümina ve Zirkonyumdioksit katkılı bioseramik tozları üretilmiştir.

Alümina ve ZrO<sub>2</sub> katkılı bioseramik tozlarının % su emme sonuçlarının ve görünür gözenekliliğin katkı miktarının artması ile arttığı görülmektedir. Alümina ve ZrO<sub>2</sub> katkılı bioseramik tozlarının sinterleme sıcaklığı arttıkça su emme değerlerinin ve görünür gözenekliliğin azaldığı görülmektedir. Beklenildiği gibi katkı miktarının artması ile su emme ve görünür gözenekliliği artmıştır. Sinterleme sıcaklığının artması ile gözeneklerin kapandığı ve daha yoğun bir yapı oluştuğu anlaşılmıştır.

Alümina ve ZrO<sub>2</sub> katkılı bioseramik tozlarının birim hacim ağırlıklarının katkı miktarının artması ile azaldığı görülmektedir. Çünkü katkı miktarının artması yapıda gözenekliliği artırdığından birim hacim ağırlığını düşürmektedir. Alümina ve ZrO<sub>2</sub> katkılı bioseramik tozlarının sinterleme sıcaklığı arttıkça birim hacim ağırlık değerlerinin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışı yapıdaki gözenekliliğin azalmasına neden olduğundan birim hacim ağırlık arttığı görülmüştür.

Alümina ve ZrO<sub>2</sub> katkılı bioseramik tozlarının katkı miktarının artması ile pişme küçülmesinin ve toplam küçülmenin azaldığı görülmektedir. Alümina ve ZrO<sub>2</sub> katkılı bioseramik tozlarının sinterleme sıcaklığı arttıkça pişme küçülmesinin ve toplam küçülmenin arttığı görülmektedir.

Katkısız üretilen tozların XRD (X-Ray difraktometre) sonuçlarında HA [Ca<sub>5</sub>(PO)<sub>4</sub>(OH)] yapısında olduğu görülmektedir. % 30 ZrO<sub>2</sub> katkılı üretilen tozların XRD (X-Ray difraktometre) sonuçlarında kalsiyum Zirkonyumoksit [Ca<sub>0,15</sub>Zr<sub>0,85</sub>O<sub>1,85</sub>], whitlockite [Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] ve baddeleyite [ZrO<sub>2</sub>] pikleri görülmüştür. % 30 Alümina katkılı üretilen tozların XRD (X-Ray difraktometre) sonuçlarında whitlockite [Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] ve Korondum [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] pikleri görülmüştür.

Bu sonuçlardan katkısız tozlarda HA [Ca<sub>5</sub>(PO)<sub>4</sub>(OH)] yapısı oluşurken Alümina ve Zirkonya katkısının HA [Ca<sub>5</sub>(PO)<sub>4</sub>(OH)] ve trikalsiyum fosfat [TCP: Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] formuna dönüştüğü görülmektedir.

Sem görüntüleri incelendiğinde tanecikli yapıların oluştuğu gözlenmiştir.

1200 °C de alümina sinterlenmediğinden katkı miktarının artması ile mukavemeti düşmüştür. 1300 °C de katkısız HA camsı faz oluşmuştur. Bu da mukavemeti artırmıştır. İlave edilen alümina miktarı başlangıçta mukavemeti düşürse de katkının artması ile mukavemet yükselmiş ve alüminanın etkisi ortaya çıkmıştır.

Hem katkı miktarı hem de sıcaklığın artması ile ZrO<sub>2</sub> in mukavemet değerlerinde artış görülmesi beklenen bir durumdur.

En yüksek mukavemet % 30 katkılı ZrO<sub>2</sub> de görülmüştür.



## KAYNAKLAR

- Akyıl, H., Altınok V., 1983, 'Boksitlerden Alümina Üretimi', Etibank Bülteni, Sayı 50
- Albee, F. H. and Morrison H. F., 1920, "Studies in Bone Growth; An Experimental Attempt to Produce Pseudoanthrosis", Ann. Surg, 71, 32-39
- Atak, S and Bulut. G and Arslan F., 1993, Alüminyumun Türkiye'deki Rezervleri ve Ürünleri, C. Ü. Müh. Fak. Madencilik Bilim ve Teknoloji Dergisi C 1, S.1
- Başpınar S.,1996, 'Seydişehir Alüminasının Metalografik Parlatici Olarak Kullanım İmkânlarının Araştırılması', A.K.Ü. Yüksek Lisans Tezi
- Burke and J.E. and Rosolowski, J.H., 2000 'Sintering' J. Eur. Ceram. Soc. 08, 758769
- Bremner, M.D.K., 1939 The Story of Dentistry from the Dawn of Civilization to the Present, Dental Hems of Interest Publishing Company, Inc, Brooklyn, NewYork, sayfa 69
- CAI, Y. and ZHOU L. and LI Z., 2000, Nortwest Institute for Nonferrous Metal Research Xi'an Shaanxi, China 7100.16
- Coble, R. and Burke J.E., 1963, seramiklerde sinterleme, Seramik Biliminde Gelişim, Vol. 3, Pergaman Yayıncılık, New York
- Doğan,M., Deniz A., 2005, 'Alümina Seramiklerinde Tanecik Boyutunun Ultrases ile Belirlenmesi' Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Afyon
- Dreesman H., 1892 Ueber Krochenplombierung; Beitr. Z. Klin. Chir, Tuebing, 9, 80410
- Emrulloğlu, B., 2002, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Katı Hal Fiziği Dersi 'Alümina' Konulu Ders Notları
- Emrulloğlu, Ö. F, Kıran, M., 2006, 'Alüminanın Ekstrüzyonla Şekillendirilmesi' Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyon
- Emrulloğlu, Ö. F, Örencik, S., 2006, 'Muhtelif Katkılarının Seydişehir Alüminasının

- Sinterleme Davranışlarına Etkisi' Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyon
- Engin, N.Ö., 1999 , “Makro Gözenekli Kalsiyum Hidroksiapatit (HA) ve Trikalsiyum Fosfat (TCP) Bioseramiklerin Üretilmesi”,ODTÜ, Ankara
- Erkalfa, H., Mısırlı, Z., ve Baykara, T., 1994, ‘Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MnO<sub>2</sub> Katkısının Alüminanın Özelliklerine Etkisi’, Tübitak Mam, Gebze-Kocaeli
- Geffaken, W. and Berger E., 1936, Deutsches Reinchs Patent, 736411, Jenaer Glaswerk School
- Geçkinli, A.E., 1991, ‘İleri Teknoloji Seramikleri’, İ.T.Ü, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü
- Girgin, İ., 1984, ‘Boksit Dışı Kaynaklardan Alümina Üretimi’, Madencilik Dergisi, Cilt 23, Sayı 3
- Kırk, J.A., 1974 ‘Sem And Microprobe İntestigation of High Speed Sliding Wear of Aluminium Oxide’ page 367-381
- Kurt, A., 1999, ‘Seydişehir Alüminasının Mikron Altı İncelikte Öğütülmesi’ Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü Bitirme Tezi
- Palacı, Y., 2001, ‘Alüminanın Özelliklerine, Şekillendirme Yönteminin, Katkılarının ve Sinterleme Sıcaklığının Etkisi’ İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, sayfa 3-49
- Skorniakov, I.U., 2002, ‘İşte Seydişehir Alüminyum Gerçeği’ AÜ. HD 3888.5i877
- Tanıšan,H.H., Mete, Z., 1988, Seramik Teknolojisi ve Uygulaması Kitabı
- Zeytin S., Bioseramik ders notları 2001-2002 öğretim yılı., AKÜ Seramik Mühendisliği Bölümü
- Wenjian, 1997 Weng Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hongzhou 310027, China, Key Engineering Materials vols 132-136 88-88 1997 Trans Tech publications, Switzerland.
- Janikowski T. and T. D. McGee,1969. "Artificial Teeth for Permanent Implantotion". Proc. Lowa Acad Sci, 76, 113-18
- Merck Firması Kataloğu, 1999/2000

## 6.1 İnternet Kaynakları

1-[http://www. turkcadcam.net](http://www.turkcadcam.net)

**Erişim Tarihi**

02.04.2007

**ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı : Sultan Coşkun

Doğum Yeri : Banaz / Uşak

Doğum Tarihi : 02. 11. 1979

Medeni Hali : Ayrı

Yabancı Dili : İngilizce

#### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : 1992-1996

Lisans : 1996-2000

Yüksek Lisans : 2005-2007

#### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

2000-2007 Adil Boz Tekstil San ve Tic. A.Ş.

Yayımları (SCI ve diğer) :

#### Diğer konular

2000 yılından beri Mesul Müdürlük ve Üretim Sorumluluğu yapmaktadır.

2003 yılından beri ISO 9001: 2000 Kalite Yönetim Sistemleri üzerine çalışmalarda Yönetim Temsilcisi olarak çalışmaktadır,

2006 yılında ISO 9001: 2000 Kalite Yönetim Sistemi Denetçisi ünvanını almıştır