

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZİRKONYA İLE TOKLAŞTIRILMIŞ ALÜMİNA (ZTA) BİYO
SERAMİK İMPLANT MALZEMELERİN ÜRETİMİ**

MERVE YILMAZ

KOCAELİ 2016

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZİRKONYA İLE TOKLAŞTIRILMIŞ ALÜMİNA (ZTA) BİYO
SERAMİK İMPLANT MALZEMELERİN ÜRETİMİ**

MERVE YILMAZ

**Prof.Dr. Ömer YILDIZ
Danışman, Kocaeli Üniv.**

**Prof.Dr. Ahmet ÜNAL
Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniv.**

**Yrd.Doç.Dr. H. İbrahim ÜNAL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**

.....
.....
.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 07.01.2016

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde biyomalzemelere olan ihtiyaç ve ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bu doğrultuda yeni malzemelerin geliştirilmesi ve var olan malzemelerin özelliklerinin iyileştirilmesi alanında çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada da birçok yöntemle üretilmiş ve değişik özellikler kazandırılmış olan zirkonya ile toklaştırılmış alümina tozlar çöktürme yöntemiyle üretilmiş ve çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak elde edilen tozların malzeme özellikleri araştırılmıştır. Toz özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yapılan bu çalışmaların bundan sonraki araştırmalara katkı sağlamasını temenni ederim.

Çalışmalarım boyunca ilgi ve desteğini esirgemeyen ve her konuda bana yol gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Ömer YILDIZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımı destekleyen ve danıştığım konularda yardımcı olan, bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Muzaffer ZEREN'e teşekkür ederim.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde görev yapan değerli hocalarımın hepsine ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım. Her ihtiyacım olduğunda verdikleri maddi ve manevi desteklerinden dolayı Arş. Gör. Gülşah AKTAŞ'a, Arş. Gör. Özge ARARAT'a ve Arş. Gör. Oğuz Gürkan BİLİR'e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca her konuda ve her ihtiyacım olduğunda yardımını esirgemeyen Erdem ÜNEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Karakterizasyon tekniklerinde imkânlarını kullandığım Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve Nanoteknoloji Merkezi personeline, Arş. Gör. Recep AKDENİZ'e, Uzman Ömer Faruk DENİZ'e, Uzman Ahmet NAZIM'a ve Adem ŞEN'e tüm desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Bu zor süreçte olduğu gibi hayatımın tüm zor zamanlarında ve tüm güzel anlarında beni destekleyen ve yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ocak - 2016

Merve YILMAZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
GİRİŞ	1
1. BİYOMALZEMELER.....	3
1.1. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	5
1.1.1. Metalik biyomalzemeler.....	5
1.1.2. Polimerik biyomalzemeler	8
1.1.3. Seramik biyomalzemeler.....	9
2. BİYOSERAMİK MALZEMELER.....	12
2.1. Biyoaktif Seramik Malzemeler	12
2.2. Biyo inert Seramik Malzemeler	13
2.2.1. Alümina.....	13
2.2.2. Zirkonya	14
2.3. Biyobozunur (Resorbable) Seramik Malzemeler	15
3. ZİRKONYA İLE TOKLAŞTIRILMIŞ ALÜMİNA (ZTA) BİYOSERAMİK MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ.....	16
4. ZİRKONYA İLE TOKLAŞTIRILMIŞ ALÜMİNA (ZTA) SERAMİKLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	18
4.1. Öğütme Karıştırma Yöntemi	18
4.2. Sol-Jel Yöntemi.....	19
4.3. Yanma Yöntemi	21
4.4. Çöktürme Yöntemi	23
5. MALZEME VE YÖNTEM.....	25
5.1. Metal Hidroksit Çöketilerinin Üretimi	26
5.2. Nanotozların Kurutulması	28
5.2.1. Etüvde kurutma	28
5.2.2. Sprey kurutma	29
5.3. Tane Boyutu Ölçümlerinin Yapılması	31
5.4. X-Işınları Kırınımı İle Kristal Yapı Analizleri.....	31
5.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntü Analizleri.....	32
5.6. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Analizleri	32
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
6.1. Tane Boyut Ölçüm Sonuçları	34
6.2. X-Işınları Kırınımı İle Kristal Yapı Analiz Sonuçları.....	35
6.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleme Sonuçları.....	41
6.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Sonuçları	45

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR	55
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	59
ÖZGEÇMİŞ	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemeler..	4
Şekil 1.2.	Biyomalzemelere genel bakış.	5
Şekil 1.3.	Seramiklerin ana özellikleri.	10
Şekil 5.1.	Binder marka etüv.	28
Şekil 5.2.	Yamato ADL 311 model sprej kurutucu.	30
Şekil 5.3.	Rigaku Dmax 2200 Difraktometre.	32
Şekil 5.4.	Perkin Elmer TGA 4000 model termogravimetrik analiz cihazı.	33
Şekil 6.1.	a) E-A5Z5Y ve b) S-A5Z5Y numunelerine ait XRD analizi sonuçları	35
Şekil 6.2.	a) E-A5Z13Y ve b) S-A5Z13Y numunelerine ait XRD analizi sonuçları	36
Şekil 6.3.	a) E-A10Z5Y ve b) S-A10Z5Y numunelerine ait XRD analizi sonuçları	37
Şekil 6.4.	a) E-A10Z13Y ve b) S-A10Z13Y numunelerine ait XRD analizi sonuçları	38
Şekil 6.5.	a) E-A15Z13Y ve b) S-A15Z13Y numunelerine ait XRD analizi sonuçları	39
Şekil 6.6.	1500°C'de 6 saat sinterlenmiş numunelere ait XRD analizi sonuçları (a) E-A5Z5Y ve (b) S-A5Z5Y.	41
Şekil 6.7.	(a) ve (b) E-A5Z5Y numunesine ait; (c) ve (d) S-A5Z5Y numunesine ait SEM mikroyapıları.	42
Şekil 6.8.	S-A5Z5Y Numunesine ait SEM mikroyapısı	42
Şekil 6.9.	(a) ve (b) E-A15Z13Y numunesine ait; (c) ve (d) S-A15Z13Y numunesine ait SEM mikroyapısı	43
Şekil 6.10.	(a) ve (b) E-A25Z5Y numunesine ait; (c) ve (d) S-A25Z5Y numunesine ait SEM mikroyapısı.	44
Şekil 6.11.	(a) ve (b) S-A5Z13Y numunesine ait; (c) ve (d) S-A25Z13Y numunesine ait SEM mikroyapısı	45
Şekil 6.12.	E-A5Z5Y ve E-A5Z13Y numunelerine ait DTA sonuçları.	46
Şekil 6.13.	E-A5Z5Y ve E-A10Z5Y numunelerine ait DTA sonuçları.	47
Şekil 6.14.	E-A5Z5Y ve S-A5Z5Y numunelerine ait DTA sonuçları	47
Şekil 6.15.	S-A10Z5Y ve S-A5Z5Y numunelerine ait DTA sonuçları	48
Şekil 6.16.	S-A5Z13Y ve S-A5Z5Y numunelerine ait DTA sonuçları.	48
Şekil 6.17.	E-A5Z5Y ve E-A5Z13Y numunelerine ait DSC analiz sonuçları.	49
Şekil 6.18.	E-A5Z5Y ve S-A5Z5Y numunelerine ait DSC analiz sonuçları	50
Şekil 6.19.	E-A5Z5Y ve E-A10Z5Y numunelerine ait DSC analiz sonuçları.	50
Şekil 6.20.	S-A5Z13Y ve S-A5Z5Y numunelerine ait DSC analizi sonuçları	51
Şekil 6.21.	S-A10Z5Y ve S-A5Z5Y numunesine ait DSC analizi sonuçları.	51

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan seramikler.	11
Tablo 3.1. ZTA' nın özellikleri	17
Tablo 5.1. Çöktürme yöntemiyle üretilen numuneler ve kimyasal kompozisyonları	25
Tablo 5.2. Çöktürme işlemi için gerekli olan malzeme miktarları	26
Tablo 5.3. Tüm sulu çözeltilere ait oda sıcaklığında pH değerleri	27
Tablo 6.1. Nanosizer'da ölçüm yapılan numunelere ait ortalama tane boyutu değerleri.....	34

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Al ₂ O ₃	:Alümina
Ir	:Iridyum
NaOH	:Sodyum Hidroksit
Os	:Osmiyum
Pd	:Paladyum
Pt	:Platin
Rh	:Rodyum
Ru	:Rutenyum
Th	:Toryum
U	:Uranyum
Y ₂ O ₃	:İtriya
ZrO ₂	:Zirkonya
ZrSiO ₄	:Zirkon

Kısaltmalar

COC	:Ceramic On Ceramic (Seramik-Seramik)
COP	:Ceramic On Polyethylene (Seramik-Polietilen)
DSC	:Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Tarama Kalorimetresi)
DTA	:Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
PE	:Polietilen
PP	:Polipropilen
PS	:Polistiren
PVC	:Polivinil Klorür
SEM	:Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
XRD	:X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
YSZ	:Yttria Stabilized Zirconia (İtriyum Stabilize Zirkonya)
ZTA	:Zirconia Toughened Alumina (Zirkonya ile Toklaştırılmış Alümina)

ZİRKONYA İLE TOKLAŞTIRILMIŞ ALÜMİNA (ZTA) BİYO SERAMİK İMPLANT MALZEMELERİN ÜRETİMİ

ÖZET

Zirkonya ile Toklaştırılmış Alümina (ZTA) ortopedik implantlarda ve dental uygulamalarda kemik yerine kullanılan ve mükemmel biyouyumluluğa sahip olan önemli bir biyo inert seramik implant malzemedir.

Bu çalışmada çöktürme yöntemiyle itriyum stabilize zirkonya ile toklaştırılmış alümina nano tozlar üretilmiştir. Alüminyum nitrat, zirkonyum nitrat ve itriyum nitrat saf suda ayrı ayrı çözüldürülerek çözeltiler hazırlanmıştır. Sonrasında bu çözeltiler birbirleri ile karıştırılmıştır. Sodyum hidroksit (NaOH) sulu çözeltisi çöktürücü olarak ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözelti NaOH ilavesiyle beyaz renkli jel haline gelmiştir. Elde edilen jelin filtre edilmesi ve yıkanmasından sonra kurutma işlemi için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlar sırasıyla; etüvde kurutma ve sprej kurutucuda kurutmadır. Kurutma yöntemine ve değişen kompozisyonlara göre tozların özelliklerindeki yapısal değişimler incelenmiştir. Sentezlenen tozların kristal yapısı, morfolojisi ve diğer fiziksel özellikleri incelenmiş ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve X-Işınları Kırınımı (XRD) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca tane boyutu ölçümü, Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemelerde sprej kurutucu ile kurutulan tozların mükemmel küresel aglomeralar halinde olduğu ve kristalinite oranının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca sprej kurutucu ile kurutulan tozların tanecik boyutunun, etüvde kurutulanlara göre daha küçük olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Alümina, Biyoseramikler, Çöktürme, Zirkonya, ZTA.

PRODUCTION OF ZIRCONIA TOUGHENED ALUMINA (ZTA) BIO CERAMIC IMPLANT MATERIALS

ABSTRACT

Zirconia Toughened Alumina (ZTA) is a very important bioinert ceramic implant material with excellent biocompatibility and mainly used in orthopedic implants and dental applications.

In this study, Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) Toughened Alumina nano powders were synthesized by precipitation method. Aluminum nitrate, zirconium oxynitrate and yttrium nitrate hexahydrate were dissolved separately in distilled water. Then this solutions mixed together and NaOH solution was added as precipitant. The solution was turned into gel by mixing on hot plate magnetic stirrer at ambient temperature. Afterwards gel was filtered, washed and it was dried in two different ways which are drying in oven and drying with spray drier respectively. Variations in structure of powders were studied by different drying method and chemical composition of powders. The crystal structure, morphology and other physical properties of synthesized powders were investigated and characterized by Scanning Electron Microscope (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). Furthermore, particle size measurement were done by nanosizer and Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis were done. It was found that the powders synthesized by spray drier has excellent shape of spherical agglomerate powders and high degree of crystallinity. Finally, powders dried by spray drier has smaller particle size than the powders dried by drying oven.

Keywords: Alumina, Bioceramics, Precipitation, Zirconia, ZTA.

GİRİŞ

Günümüzde büyük ilerlemelerin kaydedildiği bilim dallarından biri olan ‘Biyomalzeme Bilimi’nde biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi ve bu malzemelerin yan etki oluşturmamaları için yoğun çaba harcanmaktadır. Gün geçtikçe önemi ve uygulama alanı artan biyoyumlu, güvenilir ve etkin olan biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut sıvıları ile temas halindedirler. Bilimsel anlamda yeni bir kavram olmasına karşın, uygulamada biyomalzemelerin kullanımı, tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Altın’ın diş hekimliğinde kullanımı, 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bronz ve bakır kemik protezlerinin kullanımı, milattan önceye kadar gitmektedir ve 19. yüzyıl da bu alanda ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir. 1960’lara kadar kullanılan metal protezlerin, korozyondan dolayı insan sağlığı için tehlikelere neden olduğu belirlenmiş ve 1972’de alümina ve zirkonya seramik yapılar herhangi bir biyolojik uyumsuzluğa sebep olmadığı için kullanılmaya başlanmıştır. İnert yapıdaki bu seramiklerin dokuya bağlanmaları zayıf olduğu için araştırma ve geliştirme çalışmalarının dokuya bağlanma özeliği daha iyi olan malzemelerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmasına sebebiyet vermiştir. Biyoaktif olarak isimlendirilen, kemik yapışması ve büyümesi için uygun yüzey sağlayan biyoseramikler üretilmiştir. Seramikler, dişçilikte dolgu malzemesi olarak ve kemik yerine sert doku implantı olarak yaygın biçimde kullanılmaktadırlar. Seramiklerin kullanımıyla ilgili elde edilen klinik başarılar sonucunda 1990 yılından beri dünyada 3,5 milyondan çok alümina komponent ve 600.000’den fazla zirkonya femoral baş kullanımı gerçekleştirilmiştir (Bulut ve Karakurt, 2011; Pasinli, 2004; Gür ve Taşkın, 2004).

Zirkonya ile toklaştırılmış alümina (ZTA), birincil faz olarak ağırlıkça %70-95 alümina içeren ve ikincil faz olarak ağırlıkça %5-%30 oranında zirkonya içeren alümina ve zirkonyanın avantajlı özelliklerini bir araya getiren bir

seramik-seramik kompozit malzemedir. Alümina ve zirkonyanın birleşiminden elde edilen zirkonya ile toklaştırılmış alümina seramik-seramik kompozitler hem COP (ceramic-on-polyethylene) hem de COC (ceramic-on-ceramic) yapılar için uyumludurlar. Bu yapılar zirkonyanın alümina matrisi içerisinde homojen dağılmış halde bulunduğu, alümina miktarı açısından zengin kompozisyonel oranlarda meydana gelirler ve normal alümina ve zirkonyaya göre üstün mukavemet ve tokluk sergilerler. Zirkonyanın büyük çoğunluğunun tetragonal fazda tutulduğu durumda, alüminaya eklenmesi monolitik alümina seramiklere göre yüksek sertlik ve kırılma tokluğu sağlarken az miktarda sertlik ve elastik modülde azalma ile sonuçlanır. Bununla birlikte mükemmel aşınma karakteristiğine sahiptirler (Steven ve diğ., 2013; Bronzino, 2000).

Bu çalışmada farklı kompozisyon değerlerine sahip itriyum stabilize zirkonya ile toklaştırılmış alümina tozlar sentezlenerek ve farklı kurutma yöntemiyle elde edilen tozların kristal yapısı, morfolojisi ve diğer fiziksel özellikleri X-Işını Kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Bununla birlikte tane boyutu ölçümü ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) analizleri gerçekleştirilerek farklı kurutma yöntemi ve değişen kimyasal kompozisyonun tane boyutu ve kristal yapıya etkisi incelenmiştir.

1. BİYOMALZEMELER

Vücut dokularının bir kısmının fonksiyonlarını yerine getiremez hale gelmesi durumunda insanlar tarafından yapay olarak geliştirilen biyomalzemelerin kullanımı büyük önem taşımaktadır. Geçici veya daimi, dahili veya harici olarak, tedavi ve onarım gibi çeşitli amaçlarla vücuda dahil edilen malzemeler biyomalzeme olarak adlandırılır (Pekşen ve Doğan, 2011).

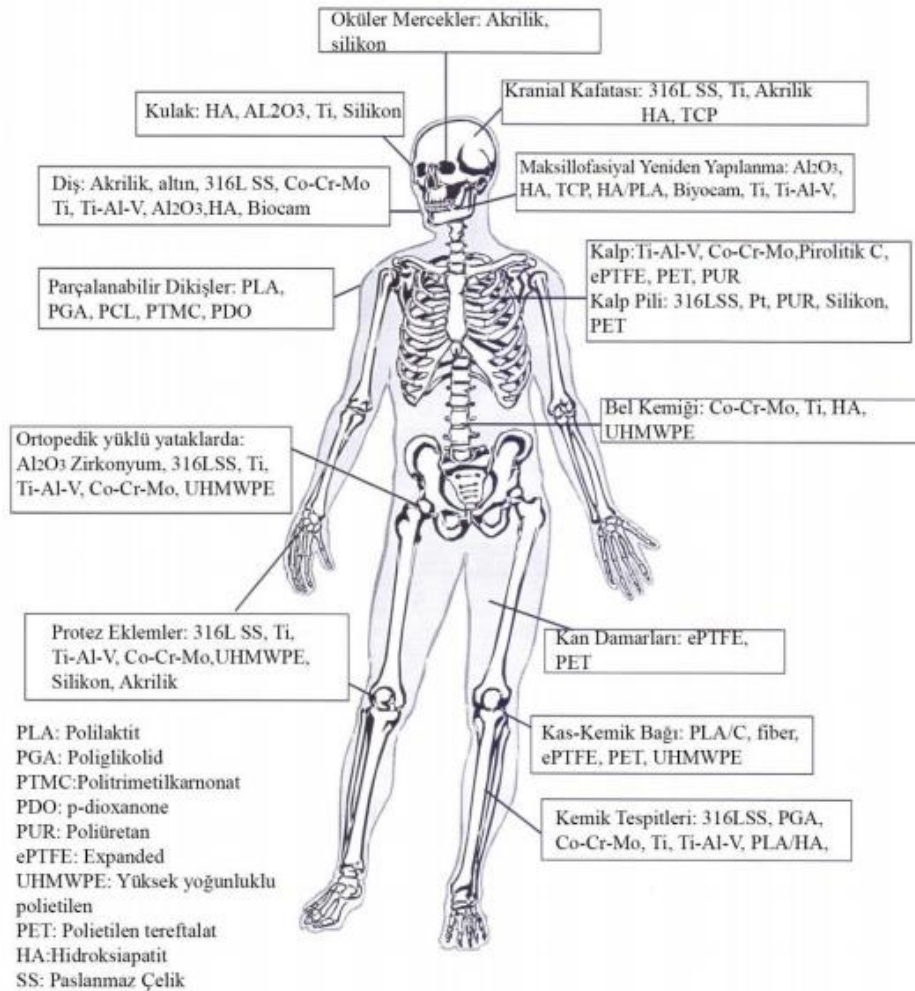
Biyomalzemeler, kendilerini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan, dokuda istenmeyen tepkilere (iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb.) neden olmayan malzemelerdir. Ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak, yüz ve çene cerrahisinde, diş implantlarında ve insan vücudunda birçok yerde kullanılmaktadır (Güven, 2014; Gümüşdereli, 2002).

Biyomalzemeler, metalik biyomalzemeler, polimerik biyomalzemeler, seramik biyomalzemeler ve kompozit biyomalzemeler olarak dört ana grupta incelenebilirler. Bilimsel anlamda yeni bir kavram olmasına karşın, uygulamada biyomalzemelerin kullanımı, tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Altın'ın diş hekimliğinde kullanımı, 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bronz ve bakır kemik protezlerinin kullanımı, milattan önceye kadar gitmektedir. Bakır iyonunun vücudu zehirleyici etkisine karşın 19. yüzyıl ortalarına kadar daha uygun malzeme bulunamadığından bu protezlerin kullanımı devam etmiştir. 19. Yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir (Gümüşdereli, 2002; Pasinli, 2004).

İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, "Vanadyum Çeliği" olup, 1938 yılında üretilmiş ve kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılmıştır. 1960'lara kadar kullanılan bu protezler, korozyona uğradığında ciddi tehlikeler oluşturmuştur. 1972'de alumina ve zirkonya, herhangi bir biyolojik olumsuzluk oluşturmaksızın protezlerde kullanılmaya başlanmıştır. Ancak inert yapıdaki bu seramiklerin yumuşak dokuya bağlanmaları zayıf olduğundan bir takım sorunlarla

karşılaşmıştır. Hench tarafından geliştirilen (45S5-Bioglass®) biyocam ve hidroksiapatit gibi biyoaktif seramiklerle bu problem kısmen de olsa çözülmüştür. Şekil 1.1’ de insan vücudunda çeşitli bölgelerde farklı amaçlar için kullanılan biyomalzemeler gösterilmektedir. 1950’ lerde kan damarlarının değişimi, 1960’ larda kalça protezleri, 1970’lerde ise sentetik ameliyat ipliği gibi birçok malzeme kullanılmaya başlanmıştır.

Kalp ile ilgili cihazlarda esnek yapılı sentetik bir polimer olan poliüretan kullanılırken, kalça protezleri için geçmişte paslanmaz çelikler tercih edilmiştir. İlk başarılı sentetik implantlar, iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plakalarıdır (Güven, 2014, Pasinli, 2004; Pekşen ve Doğan, 2011).



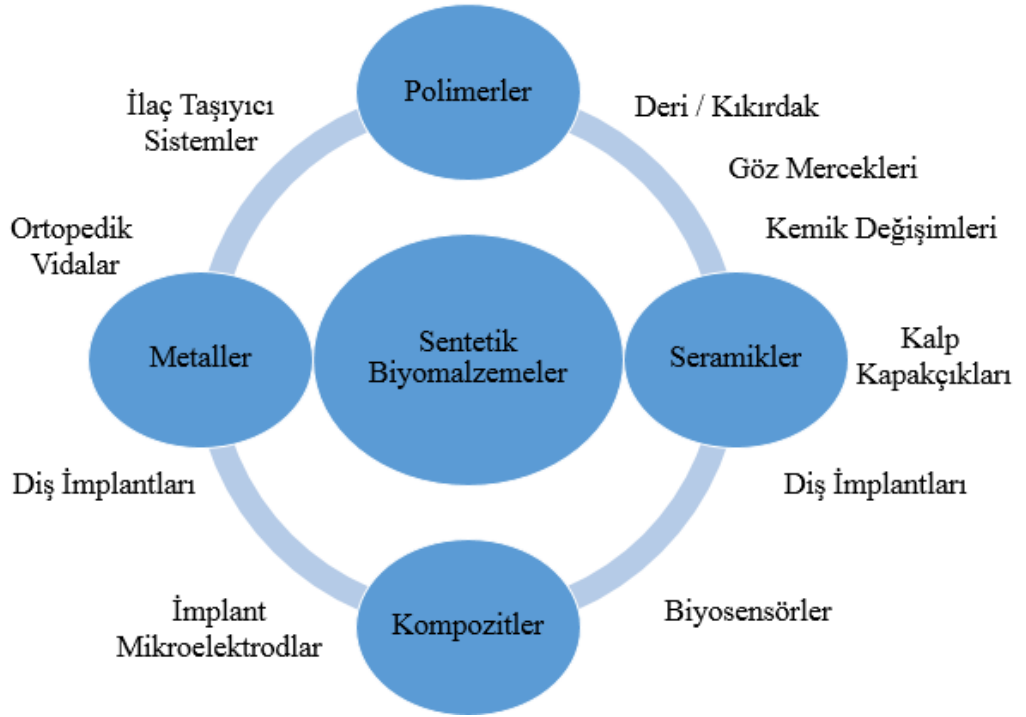
Şekil 1.1. İnsan vücudunda kullanılan biyomalzemeler (Güven, 2014)

Biyoseramikler özellikle tıbbi bir cihazın parçası olarak canlı dokuya giriş için uygun olan doğal veya sentetik malzemeler olarak tanımlanırken, seramikler genel anlamda

metalik olmayan inorganik malzemeler olarak tanımlanmıştır (Chevalier ve Gremillard, 2009).

1.1. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler temel olarak 4 ana grupta sınıflandırılabilir. Bunlar, Şekil 1.2’de detaylı bir şekilde tanımlandığı gibi metalik biyomalzemeler, polimerik biyomalzemeler, seramik biyomalzemeler ve kompozit biyomalzemelerdir (Pekşen ve Doğan 2011).



Şekil 1.2. Biyomalzemelere genel bakış (Güven, 2014)

1.1.1. Metalik biyomalzemeler

Kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan metal ve metal alaşımları uzun yıllardır en çok tercih edilen implant malzemeler olmuştur. İnsan vücudunda kullanılmak üzere üretilen ilk metalik biyomalzeme 1910’ ların başında W.D. Sherman’ın vanadyum çeliğinden geliştirdiği ve kendi ismi ile anılan Sherman plakasıdır. Metalik biyomalzemelerin dezavantajları biyoyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salınımıdır. Kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik

bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve kobalt gibi metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür. Bunun yanında demir, bakır, krom, tantalyum, platin, gümüş ve tungsten gibi metaller de biyomalzeme üretiminde kullanılırlar. Ancak bu metaller vücut içerisinde sınırlı miktarda kullanıldığı takdirde insan sağlığı için bir tehlike arz etmez. Vücut sıvısı metaller için oldukça korozif bir ortam olduğundan biyomalzeme olarak kullanılması planlanan metal oldukça özenle seçilmelidir. Metaller üstün mekanik ve kimyasal dayanımları nedeniyle günümüzde ortopedik protezlerde en çok kullanılan malzemelerdir. Medikal uygulamalarda malzeme seçimi oldukça kritik ve karmaşıktır. Kimyasal ve mekanik özelliklerin yanında biyolojik gereksinimler göz önünde bulundurulmalıdır. Metalik malzemelerin diz ve kalça protezleri, kemik plakaları, omurga füzyonu cihazları olarak kullanabilmelerinin sebebi mekanik ve biyolojik gereksinimlere cevap verebilmeleridir. Ayrıca metallerin seramik ve polimerlere kıyasla üstün dayanım, süneklilik ve işlenebilirlik gibi birçok avantajı vardır. Metaller, alternatifleri olan çoğu doğal biyomalzemeye göre yüksek yoğunluk ve dayanıma sahiptir. Ayrıca biçim bellekli alaşımlar üretilebilir olup, göz ve kalp uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Metalik biyomalzemeler döküm, bilgisayar destekli tasarım ile işleme ve toz metalurjik yöntemlerle üretilebilirler. Günümüzde kullanılan önemli metalik biyomalzemeler paslanmaz çelik, titanyum/titanyum alaşımları ve kobalt-krom alaşımlarıdır (Pekşen ve Doğan 2011; Akyıldız 2014; Gür ve Taşkın, 2004; Bronzino, 2000).

Biyomalzeme yapımında kullanılan ilk paslanmaz çelik 302 kalite çeliktir ve vanadyum çeliğinden hem mekanik özellikler hem de korozyon direnci açısından daha üstündür. Vanadyum çeliğinin, yaşayan organizmalarda (in vivo) gerçekleştirilen testler sonrası korozyon direncinin uygun olmadığı saptanmış ve biyomalzemelerde kullanılmasına son verilmiştir. Daha sonra tuz içeren sulu ortamlarda korozyon direncini artırmak amacıyla molibden ilaveli paslanmaz çelik kullanılmıştır. Bu alaşım '316 paslanmaz çelik' olarak bilinmektedir. 1950'lerde 316 paslanmaz çeliğinin karbon oranı daha üstün korozyon direnci sağlamak amacıyla '%0,08' den '%0,03' e düşürülmüştür. Bu yeni alaşıma ise '316L paslanmaz çelik' denmiştir. Östenitik paslanmaz çelikler biyomalzeme üretiminde en çok tercih edilen

çelik grubudur. % 16-30 krom, % 10-25 nikel, %7' ye kadar molibden, % 0,40' a kadar karbon ve düşük miktarda mangan titanyum, niobyum, bakır ve tantalyum gibi diğer alaşım elementlerini içermektedirler. Östenitik çeliklerin içerdiği nikel östenit fazını sabitleyici ve korozyon direnci sağlar. Korozyona karşı oldukça dayanıklı olan bu çelikler yüksek gerilme altında ya da oksijenle fakirleşmiş bölgelerde korozyona uğrayabilirler. Paslanmaz çelik haricinde kullanılan metallere bir diğeri kobalt-krom alaşımlarıdır. Kobalt-krom alaşımları kobalt-krom-molibden ve kobalt-krom-molibden-nikel içeren alaşımlar olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Bunlardan ilki döküm yöntemi ile üretilebilirken ikincisi dövme alaşımı olarak üretilmektedir.

Metal protezlerin biyouyumluluğu, vücut içerisinde (in-vivo environment) korozyona uğramalarıyla ilgilidir. Korozyon, metallere çevreleriyle istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunmasıdır. İnsan vücudundaki akışkan; su, çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, insan vücudu biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Malzeme, korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar verebilirler. Metalik biyomalzemeler kas-iskelet sistemimizin mekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzemelerin başında gelirler. Metalik biyomalzemeler belirli sınırlarda, ağır, uzun süreli, değişken ve ani yüklemelere karşı özelliklerini kaybetmeden dayanabilmeleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Metalik biyomalzemeler saf metal veya alaşım elemanlarına göre sınıflandırılırlar. Kullanılan metaller arasında Titanyum üstün özellikleri ile ön plana çıkmaktadır (Gür ve Taşkın, 2004).

Titanyumun biyomalzeme olarak kullanılmaya başlanması 1930'lara rastlamaktadır. Kediler üzerinde yapılan deneylerde kalça kemiklerine yerleştirilen titanyum implantların vücuda zarar vermediği keşfedilmiştir. Biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V (ASTM F136) alaşımıdır. Başlıca alaşım elementleri alüminyum (% 5,5-6,0) ve vanadyum (% 3,5-4,5)' dur. 550 MPa'lık yorulma direnci kobalt-krom alaşımından üretilmiş implantlara çok yakındır.

İlk olarak 1950 yılında gerçekleştirilen bir ameliyatta titanyum kullanımı sonucu, üstün ve eşsiz özellikleri nedeniyle biyomalzemeler arasında önemli bir yere sahip

olmuştur. Baştan ayağa kadar insan vücudunun birçok kısmında kullanılan titanyum ve alaşımları metalik biyomalzeme olarak günümüzde vazgeçilmez bir seçenektir.

Titanyum'un avantajları:

- Uzun süreli implantasyonda (deri içine yerleştirme) en iyi biyouyumluluk.
- Enjekte edilen maddelerle birlikte, kimyasal reaksiyona girme olasılığı en az.
- Manyetik olmadığından, MR (Magnetik Rezonans) görüntüleme için uyumludur.
- Yoğunluğu düşük olduğundan dolayı hafiftir.
- Hipoalerjiktir (alerjik özelliği az)

Titanyum alaşımlarından titanyum-nikel alaşımlarının en önemli özelliği sıcaklık ile şekil değiştirebilmeleridir. Titanyum-nikel alaşımlarının bu özelliği ilk kez Buehler ve Wiley 1963 yılında gözlemlenmiştir. Şekil hafızalı bu alaşımlar ortodontik teller, yapay kalplerde kullanılmak üzere yapay kaslar, stentler ve ortopedik kelepçelerde kullanılmaktadırlar. Çelik, kobalt-krom alaşımları ve titanyum dışında biyomalzeme olarak kullanılan metaller tantalyum, altın, platin grubu metaller (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru ve Os), bakır, nikel, gümüş, civa ve alüminyumdur. Ancak mekanik veya kimyasal dezavantajlarından dolayı yeni nesil biyomalzemelerin keşfinden sonra kullanımları oldukça azalmıştır. Tantalyumun mekanik dayanımı düşük, yoğunluğu yüksektir. Platin grubu metaller çok üstün korozyon direncinin yanında oldukça düşük mekanik özelliklere sahiptirler (Akyıldız 2014; Pekşen ve Doğan 2011; Bronzino, 2000).

1.1.2. Polimerik biyomalzemeler

Polimerik biyomalzemeler prostetik, optik, dental ve ilaç salınımı gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. En büyük avantajları metal ve seramiklere göre hafif olmaları ve karmaşık şekillerde üretilebilmeleridir. Polimerik biyomalzemelerden beklenen özellikler diğer biyomalzemeler gibi biyouyumluluk, uygun mekanik ve kimyasal özellikler, steril edilebilme ve işlenebilmedir. Biyomalzemelerin önemli bir sınıfını teşkil eden polimerler yapı ve özellik olarak geniş bir dağılıma sahiptirler. Temel olarak kovalent bağlı moleküllerden oluşan bu yapılar ikincil bağları da bünyelerinde bulundurlar. Bu uzun zincir yapılar kolayca bükülebilirler. Polimerlerin fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimleri ve zincirlerin dizilimlerine oldukça bağlıdır. Bu da istenilen özellikte kolayca üretilebilmeleri demektir.

Doğal polimerler biyolojik olarak üretilirler. Proteinler, polisakkaritler ve polinükleotidler (DNA ve RNA) başlıca doğal polimerlerdir. Çözelti/jel, sünger, küre/mikroküre, tüp, membran ve toz formda üretilebilen doğal polimerler ilaç salınım sistemleri, ortopedik protezlerin kaplanması, kemik dolgu ve onarımı gibi alanlarda biyomalzeme olarak kullanılırlar. Sentetik polimerler ise kimyasal stabilite, korozyon direnci, yüksek mukavemet, düşük alerjik reaksiyonlara neden olma ve uygun ilaç salınımı profili ile dolgu malzemesi, damar protezleri, kalp kapakçıkları, eklem, çene, burun ve dış kulak protezleri ve kalp pili gibi birçok uygulamada kullanılmaktadırlar.

Polimerler sentetik veya doğal yollarla elde edilebilirken, sentetik polimerler mekanik açıdan daha elverişli olsa da doğal polimerler biyoyumlu ve biyoçözünürdür. Ancak üretim kısıtlamaları mevcuttur. Sentetik ve doğal biyomalzemelerin olumlu katkılarından birlikte faydalanılması için bu malzemelerin karıştırılmasıyla yeni malzemeler geliştirilmiştir. Böylelikle hem termal ve mekanik özellikler açısından üstünlük hem de biyoyumluluk bir malzemedeki toplanmıştır. Doğal olarak hayvanlardan elde edilen polimerler çitosan, kolajen, çitin, keratin, elastin ve ipektir. Metal ve seramik biyomalzemelere göre daha kolay işlenmeleri, ekonomik olmaları, geniş yelpazede farklı kimyasal ve fiziksel özelliklerde üretilebilmeleri gibi avantajlarının yanında zayıf mekanik özellikleri, zor steril edilmeleri ve kullanımları sırasında sağlığa zararlı bazı kimyasallar açığa çıkarmaları polimerlerin biyomalzeme olarak kullanılmasını kısıtlar. Sıklıkla kullanılan polimer biyomalzemeler; polivinilklorür (PVC), polistiren (PS), polietilen (PE), poliamid ve polipropilen (PP)'dir.

1.1.3.Seramik biyomalzemeler

Seramikler bugüne kadar, biyoyumlu ve biyolojik olarak aktif malzemeler olarak tanımlanmışlardır ve toksik değildirler. Doğal iskelet sistemini oluşturan kemik dokusuna en yakın malzemelerdir. Seramikler kendisini çevreleyen dokuda hücre ölümüne neden olmazlar. Karakteristik özellikleri sert, kırılabilir, gözenekli, korozyona ve vücut sıvılarına dirençli, yüksek basma mukavemetli ve biyoyumlu olmalarıdır. Seramikler yapılarında bulunan iyonik ve kovalent bağlar ve sahip oldukları az sayıda kayma sistemleri nedeniyle sert ve kırılabilirler. Bu nedenle

biyomalzemelerin tarihte birçok uygulamaları bulunmasına rağmen çelik daha yaygın kullanım alanı bulurken seramiklerin biyomalzeme olarak kullanılmaları son yüzyıla kadar pek yaygınlaşmamıştır. Biyomalzeme olarak kullanımı ve seramik malzemelerin özelliklerinin ortaya çıkarılması yeni geliştirilen üretim teknikleri ile birlikte mümkün hale gelmiştir. Bu özellikleri sayesinde özellikle ortopedik ve dental uygulamalarda çalışmalar yoğunluk göstermiştir. Seramiklerin ana özellikleri Şekil 1.3’ de gösterilmiştir. Seramik malzemenin biyomalzeme olarak kullanılması için,

- Toksik olmaması,
- Kanserojen olmaması,
- Alerjik olmaması,
- Biyoyumlu olması,
- Uygulandığı bölgede etkin bir fonksiyona sahip olması gerekmektedir (Akyıldız, 2014, Pasinli, 2004; Sarkar ve Banerjee, 2010).



Şekil 1.3. Seramiklerin ana özellikleri (Hazar ve Şener, 2012)

Fizyolojik ortamıyla kimyasal reaktiviteleri baz alındığında biyoseramikler üç farklı kategoride incelenebilir. Tablo 1.1’de biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyoinert, biyoaktif (yüzey aktif) ve biyobozunur (resorbable) çeşitli biyoseramik malzemeler için verilen örnekler görülmektedir (Hazar ve Şener, 2012).

Tablo 1.1. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan seramikler

Seramik	Kimyasal Formül	Yorum
Alümina	Al_2O_3	Biyoinert
Zirkonya	ZrO_2	Biyoinert
Pirolitik karbon	C	Biyoinert
Biyocam	$Na_2OCaOP_2O_3-SiO$	Biyoaktif
Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (Yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş)	Biyobozunur
Hidroksiapatit	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (Düşük sıcaklıkta sinterlenmiş)	Biyobozunur
Trikalsiyum fostat	$Ca_3(PO_4)_2$	Biyobozunur

2. BİYOSERAMİK MALZEMELER

Vücudun zarar gören veya işlevini yitiren parçalarının onarımı, yeniden yapılandırılması ya da yerini alması için özel tasarımı spesifik özelliklere sahip seramikler geliştirilmiştir. Bu amaçla kullanılan seramik malzemeler biyoseramikler olarak adlandırılmıştır (Sarkar ve Banerjee, 2010; Pekşen ve Doğan 2011).

Dokuların çok karşılaşılan bir tepkisi dokunun implant çevresinde ipliksi bir kapsül üretmesidir. Bu ipliksi doku, organizma tarafından implanta karşı bir duvar örmek için veya implantı izole etmek için üretilir. Kısacası bir çeşit korunma mekanizmasıdır ve implant zamanla ipliksi doku ile tamamen kaplanarak doku yüzeyinden uzaklaştırılır. Metaller ve çok sayıda polimer, bu çeşit bir tepkiye neden olurlar. Alümina ve zirkonya gibi hemen hemen inert sayılabilecek seramikler de ara yüzeyde ipliksi doku oluşumuna neden olurlar. Ancak, optimum koşullarda bu doku son derece incedir. Kimyasal reaktifliği çok yüksek olan metal implantlarda ise daha kalın ara yüzey tabakaları oluşur. Üçüncü bir doku tepkisi ise, implantla doku arasındaki ara yüzeyde bağlanmanın gerçekleşmesidir. Bu yüzey “biyoaktif yüzey” olarak adlandırılır. Bağlanma, implantla doku arasındaki hareketliliği engeller. Ayrıca implantın vücut tarafından dışlanması engellenmiş olur. Bir diğer etkileşimde ise implant malzeme, onarım işlemi tamamlandığında çözünür ve kendisini çevreleyen doku tarafından emilerek yok edilir. Biyoseramikler biyo inert, biyoaktif (yüzey aktif) ve yeniden soğurulabilir (resorbable) biyoseramikler olarak üç gruba ayrılır (Gümüşdereli 2002).

2.1. Biyoaktif Seramik Malzemeler

Biyoaktif veya yüzey aktif seramikler, örneğin: biyocam, bölgesel hücreler ile pozitif yönde reaksiyon gösterirler. Yüksek seviyede reaktiviteye sahip biyoaktif seramikler 100 gün gibi kısa bir sürede büyük ölçüde kuvvetli bir bağ oluşturabilirler. İmplant edildiğinde yaşayan dokular ile doğrudan bağ oluştururlar. Bundan dolayı seramik esaslı biyomalzemeler olarak yaygın araştırma konusu olmuşlardır. İlk sentetik biyoaktif malzemeler sinterlenmiş hidroksiapatitin yanı sıra özel kompozisyonlarla

hazırlanarak elde edilen cam ve cam seramiklerdir (Salinas ve Regi, 2013; Sarkar ve Banerjee, 2010).

2.2. Biyoinert Seramik Malzemeler

Biyoinert seramikler, inert yapıda olan ve oksijen iyonları ile metal iyonlarının birlikte oluşturduğu belli bir kristal yapıya sahip olan polikristalin seramiklerdir. Alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2) olmak üzere 2 önemli biyoinert seramik malzeme bulunmaktadır. Örneğin alümina doğası gereği çok düşük reaktifliği nedeniyle insan vücudu ile çok az miktarda veya hiçbir şekilde fizyolojik bağ oluşturmaksızın yüzlerce yıl vücutta kalabilir (Yazıcı, 2013; Sarkar ve Banerjee, 2010).

2.2.1. Alümina

Alüminyum oksit 1907 yılından beri araştırılmakta olup ticari ürün haline gelmesi 1930'lu yılları bulmuştur. Sahip olduğu yüksek sertlik, elastik modülü, aşınma direnci ve korozif ortamlarda korozyona karşı gösterdiği yüksek dayanım sebebiyle alümina seramikleri endüstrinin birçok alanında tercih edilen önemli bir malzeme olmuştur.

En önemli biyoinert seramiklerden olan alüminyum oksit, 1970'li yıllarda Boutin'in alüminayı yapay femur başı olarak tanıtmışından sonra yük taşıyan yapay eklemlerde (kalça ve diz eklemleri), yapay kemik ve dental implantlarda kullanılmaya başlanmıştır.

Alüminanın birçok farklı kristal yapısı (polimorfu) olmasına rağmen biyoseramik uygulamalarında en kararlı form olan $\alpha-Al_2O_3$ kullanılmaktadır. $\alpha-Al_2O_3$ insan vücudunda son derece kararlı olup güçlü asitler ya da bazlar ile reaksiyona girmez. Alümina kalça kemiği, femur başı ve omurlararası eklemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek sertlik, yüksek aşınma dayanımı ve mükemmel biyouyumluluk, alüminayı metal-polimer ve metal-metal implantlara karşı alternatif yapan önemli özelliklerdir (Ormancı 2012).

2.2.2. Zirkonya

Zirkonyum dioksit (zirkonya, ZrO_2) doğada badeleyit formunda bulunur. Ancak daha çok zirkonyum silikat (zirkon, $ZrSiO_4$) kumlarından, zirkondan silikat bölümünü ayırmak için uygulanan kimyasal ve ısı işlemler sonucunda elde edilir (Ormancı, 2012).

Saf zirkonya yalıtkan bir malzeme olup yüksek sıcaklığa ısıtıldığında polimorfik dönüşümler gösterir ve kristal kafesinde hata konsantrasyonu çok düşüktür. Oda sıcaklığında monoklinik kristal yapıda bulunan zirkonya $1170^{\circ}C$ 'de %5'lik bir hacimsel küçülme ile tetragonal kristal yapıya dönüşür ve tetragonal kristal yapıdan $2370^{\circ}C$ ' de kübik kristal yapıya dönüşür. Kübik kristal yapı, zirkonyanın ergime sıcaklığı olan $2680^{\circ}C$ 'ye kadar kararlıdır.

Zirkonya dayanım, tokluk ve kimyasal inertlik gibi özelliklerinden dolayı günümüz ileri teknolojisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Tokluğu yüksek ve aşınması düşük olduğu için otomotiv endüstrisinde, piston başları ve yüzeyleri gibi motor parçalarında zirkonya kullanılması durumunda piston ömrünü uzatmaktadır. Bu nedenle termal bariyer kaplama malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Motor bloğunun ve pistonun zirkonyadan yapılması % 25 mertebesinde yakıt tasarrufu sağlamakta ve ayrıca soğutma düzenine ihtiyaç kalmamaktadır (Boyacıoğlu 2007).

Gaz türbinlerinde, türbin kanatları zirkonya ile kaplanarak metal yüzeyinin fazla ısınmasına engel olunmakta ve motorun veriminde %6-12 gibi bir artış sağlanmaktadır. Zirkonya su buharından yüksek sıcaklıkta elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminde ya da katı oksit yakıt hücrelerinde hidrojenden elektrik enerjisi üretimi için membran olarak kullanılmaktadır. Zirkonyadan yapılmış ısıtıcı elementler $2000^{\circ}C$ 'ye kadar kullanılabilir. Tel çekme ve sıcak ekstrüzyon kalıplarında ve conta olarak valflerde kullanıldığı gibi ticari olarak zirkonya pompa imalinde de kullanılmaktadır.

Zirkonyanın elektriksel özelliği nedeniyle bir başka kullanım alanı oksijen sensörleridir. Egzoz gazlarındaki çok az miktarda mevcut olan oksijenin kısmi basıncını ölçerek iyi bir yanma sağlanıp sağlanmadığının kontrolünde, ısı işlem

fırınlarının atmosfer kontrolünde, ergimiş çelikteki oksijen miktarının tayininde zirkonya'dan üretilmiş oksijen sensörleri başarı ile kullanılmaktadır (Yazıcı, 2013).

Zirkonyanın canlı organizmada ve yapay ortamda yapılan çalışmalar sonucu yüksek biyouyumluluk gösterdiği kanıtlanmıştır. Özellikle, inert malzeme oldukları için, doku ile olumsuz etkileşime girmezler. Yapay ortamda yapılan testler sonucu titanyum oksite göre toksiklik değerinin daha az olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte zirkonya genellikle Toryum (Th) ve Uranyum (U) gibi radyoaktif elementler ile birlikte anılır. Bu radyoaktif elementlerin ayrıştırılması zor ve pahalı bir işlem gerektirir. Zirkonya alfa ve gama olmak üzere iki radyasyon ışıması yapar. Cerrahi implantların üretiminde yüksek iyonizasyondan dolayı kayda değer bir alfa ışıması yapan zirkonyanın, sert ve yumuşak hücreleri yok ettiği görülmüştür. Literatürde gama ışıması ile ilgili olarak zirkonyanın endişe verici bir durumu olmadığı bilgisi verilmiştir (Volpato ve diğ., 2011).

2.3. Biyobozunur (Resorbable) Seramik Malzemeler

Biyobozunur seramikler, gözenekli veya gözeneksiz yapıda olabilirler. Trikalsiyum fosfat örneğinde olduğu gibi yavaş yavaş ve kademeli olarak kemik ile yer değiştirirler (Sarkar ve Banerjee, 2010; Hazar ve Şener, 2012).

3. ZİRKONYA İLE TOKLAŞTIRILMIŞ ALÜMİNA (ZTA) BİYOSERAMİK MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

α -Alümina (Korund, α -Al₂O₃); mikroyapısı ve matris stabilitesi kontrol edilerek elde edilen, önemli özelliklere sahip olan ve dünyada en çok kullanılan önemli bir yapısal mühendislik seramik malzemesidir. Katkılar ile modifiye edilerek üstün uygulama özellikleri elde edilebilmektedir. Alümina teknik uygulamalarda uzun yıllardır kullanılmakla birlikte yaklaşık 30 yıldır gri dökme demirlerin işlenmesinde kesici takım malzemesi olarak kullanılmaktadır. 1974 yılında yüksek saflıkta alüminanın özellikle kalça eklemi değişiminde yuvarlak mafsal başı olarak kullanılarak ortopedik cerrahiye girişiyle birlikte büyük bir ilerleme kaydedilmiştir. Aynı zamanlarda Garvie ve arkadaşları zirkonya (ZrO₂) ile çeşitli seramik malzemelerin tokluğunu artırma çalışmaları yapmışlardır. İtريا stabilize zirkonya (YSZ); zirkonyanın katkılı bir formudur ve Al₂O₃ matrisin mukavemetini ve kırılma tokluğunu artırmak amacıyla % 5-25 oranında yapıya katılmaktadır. Zirkonyada gerçekleşen tetragonalden monokliniğe (t-m) kristalografik dönüşüm ile gerçekleşen doğal polimorfizm mikroyapıda meydana gelen çatlak gelişimine karşı koyarak malzemenin kırılma tokluğunu arttırmaktadır. Evans ve Cannon tarafından detaylıca açıklanan bu konunun temeli bir zirkonya tanesinin kristalografik yapısının tetragonalden monokliniğe dönüşmesiyle meydana gelen hacimsel artıştır. Hacim artışını engelleyen bir durum olmadığında zirkonya % 5'e kadar hacimce genişleyebilir. Ancak dönüşüm zirkonya tanesinin etrafında bulunan bir başka malzemeden dolayı engellenirse gerilim artacak ve bu gerilim çatlak ilerlemesini durduracak bir gerilmeye neden olacaktır. Bunun gerçekleşebilmesi için tetragonal zirkonya partiküllerinin uygun bir matris içine yerleştirilmesi gerekmektedir. Alümina, zirkonya içerisinde çözünürlüğü olmadığından ve gerilimi dönüşebilen zirkonyaya etkili bir şekilde iletebilmek için gerekli olan yüksek elastik modüle sahip olan uygun bir aday matris malzemedir. Bu malzeme zirkonya ile toklaştırılmış alümina (ZTA) olarak bilinmektedir. Bu malzeme zirkonya katkısı ile elde edilen yüksek tokluğun yanında alüminanın aşınmaya karşı çok iyi olan özellikleri ve kimyasal kararlılığını da bir araya getirmiş bir malzeme olarak birçok önemli

çalışmaya konu olmuştur. Bütün bu karakteristik özellikler ZTA'yı kesici takım uygulamalarında ve alümina ve zirkonyanın biyomalzeme olarak kullanımından dolayı da implant uygulamalarında umut veren bir malzeme haline getirmiştir (Gregori, 1999; Singh ve diğ., 2012; Biamino ve diğ., 2009; Sarkar ve diğ., 2007).

ZTA biyoinert ve biyouyumlu seramik malzeme olarak dental protezlerde ve kalça diz eklemleri ile ortopedik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek mukavemeti, kırılma tokluğu, yüksek aşınma dayanımı, sertliği, yüksek termal ve kimyasal kararlılığı ile eşsiz bir malzemedir. ZTA'nın Tablo 3.1'de verilen özellikleri ve mikroyapısı, Al₂O₃ matrisi içerisindeki ZrO₂ nin konumu, hacimsel oranı, şekli, tane boyutu ve boyut dağılımı ile üretim yöntemi, hazırlanan toz ve başlangıç hammaddelerine bağlı olarak değişiklik gösterir (Quadir ve diğ., 2014; Kerkwijk ve diğ., 1999; Kumari ve diğ., 2009).

Tablo 3.1. ZTA'nın özellikleri

Tipik özelliği	Birim	Değer
Kompozisyon	Wt%	%85 alümina, %15 zirkonya
Renk	--	Beyaz
Yoğunluk	g/cm ³	4,1
Su absorpsiyonu	%	0
Gaz geçirgenliği	%	0
Tane boyutu	Mikron	1,5
Vickers	HV	1750
Eğme mukavemeti	MPa	760
Elastisite modülü	GPa	310
Kırılma tokluğu	MPa	6
Termal genleşme (25°C -1000°C)	10 ⁻⁶ /°C	8,1
Termal iletkenlik	Btu	150
Maksimum Kullanım Sıcaklığı	°C	1650

4. ZİRKONYA İLE TOKLAŞTIRILMIŞ ALÜMİNA (ZTA) SERAMİKLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

4.1. Öğütme Karıştırma Yöntemi

Öğütme-karıştırma yöntemi literatürde en çok uygulanan yöntem olarak belirtilmektedir ve genellikle oksit formdaki tozların karıştırılması ile iki ve üç fazlı kompozit malzemeler üretilir. Toz karıştırma işlemi gerçekleştirildiğinde, başlangıç tozunun karakteristiğinin kontrolü gerekir ve hazırlanan süspansiyonun stabilizasyon derecesi ve dağılımı dikkatlice kontrol edilmelidir.

Tozun karakteristiği incelenirken, tozun tane boyutu ve tane boyut dağılımı, şekli ve morfolojisi, aglomerasyon derecesi, faz kompozisyonu ve yüzey özellikleri dikkate alınmalıdır. Toz tane boyut dağılımının geniş aralıkta olması, sinterlenmemiş üründe yüksek paketlenme yoğunluğunun elde edilmesini sağlar. Diğer yandan sinterleme sırasında mikroyapısal gelişimin hassas bir şekilde kontrol edilmesi oldukça zordur çünkü büyük partiküller küçük partiküller ile birleşerek büyürler. Bunun ile birlikte partikül boyutu nihai üründeki partikül boyutunu ve yoğunlaşma oranını etkiler. Spesifik yüzey alanına bağlı olarak partikül boyutu azalırken yoğunlaşma oranı artar. Buna ek olarak eğer toz agomera halde ise, sinterlenmemiş üründe partikül yoğunluğu heterojen olur ve bu durum diferansiyel sinterleme oranına ve heterojen mikroyapıların oluşumuna sebep olur (Palmero ve diğ., 2014).

Yaş şekillendirme yöntemi kullanıldığında karışımın süspansiyonu dikkatlice kontrol edilmelidir. Mikroyapısal hataların, agregaların veya seramik matriksteki düzensiz ikincil faz dağılımının optimize edilememiş veya stabil olmayan süspansiyondan kaynaklandığı bilinmektedir. Bununla birlikte süspansiyonun dispersiyon derecesi, homojenliği ve reolojik özellikleri araştırılmalıdır.

Buna ek olarak, eğer toz karışımında nanokristalin taneler bulunuyorsa farklı kompolikasyonlar ortaya çıkar. Dispersiyon sırasında sıvı içerisinde nano ölçekte homojen dağılım elde etmek için bazen yüksek kesme kuvvetlerinin kullanılması

gerekir. Son olarak, uzun süreli öğütme işlemi gerçekleştirilirken tozlar bulunduğu kaptan veya öğütme bilyelerinden kopan parçalar ile kontamine olabilir. Literatürde öğütme karıştırma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen birçok çalışma bulunmaktadır.

Rejab ve diğ. (2013a, 2013b) yaptıkları çalışmada MgO ve CeO₂ katkılı zirkonya ile toklaştırılmış alumina tozların üretiminde, Sktani ve diğ. (2014) hibonit katkılı ZTA üretiminde, Shin ve diğ. (1999) farklı kompozisyonlarda zirkonya ve alumina tozları kullanarak alumina zirkonya kompozitleri üretiminde, Huang ve diğ. (2014) alümina ve ZTA kompozitlerinin üretiminde, Manshor ve diğ. (2014) TiO₂ katkılı zirkonya ile toklaştırılmış alumina üretiminde, Abden ve diğ. (2014) ZrO₂-%40 Al₂O₃ kompozit seramiklerin üretiminde, Gregori ve diğ. (1999) ZTA üretiminde, Tang ve diğ. (2012) dental uygulamalar için ZTA üretiminde, Matsui ve diğ. (2003) Y₂O₃ stabilize tetragonal zirkonya polikristallerinin üretiminde, Kern ve Palmero (2013) alumina zirkonya nano kompozitlerin üretiminde, Rafferty ve diğ. (2009) ZTA üretiminde farklı kompozisyonlarda nanokristalin seramik tozların elde edilmesi için farklı parametreler kullanarak birçok alanda kullanılmak üzere toz öğütme karıştırma yöntemini kullanmışlardır.

4.2. Sol-Jel Yöntemi

Yumuşak kimya “chimie douce” olarak da adlandırılan sol- jel prosesi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp geleneksel hazırlama metotlarından daha düşük sıcaklıklarda, çözültiden katı bir materyalin hazırlanması esasına dayanır. Sol-jel metodunda sol hazırlanırken inorganik tuzlar veya metal-organik bileşikler kullanılır. Sonrasında hazırlanan sol hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile ortaya çıkan sıvıdan arındırılarak kurutulması sonucu jele dönüştürülür (Toygun ve diğ. 2013; Palmero ve diğ., 2014).

Sol-jel yöntemi laboratuvar koşullarında iyi uygulanabilen bir metottur ve bu metodun büyük ölçekli üretimler için de kullanımı giderek artmaktadır.

Sol- jel yöntemi genel olarak şu temel basamaklardan oluşur:

- 1- Ön başlatıcının hidrolizi
- 2- Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu

- 3- Jelleşme
- 4- Yaşlanma
- 5- Kurutma
- 6- Yüksek sıcaklık işlemi

Literatürde yapılan çalışmalarda çok yakın deneysel koşullar kullanılmasına rağmen oldukça farklı karakteristikte son ürünler elde edildiği görülür. Çünkü sol-jel prosesinin her bir adımı son ürün üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu durum sol- jel yönteminde net bir yol çizmeyi ya da tahminler yapmayı imkânsız kıldığı için her bir adımın ayrıntılı olarak analiz edilip istenen ürünün özelliklerine has bir proses geliştirmeyi zorunlu kılmaktadır (Toygun ve diğ., 2013).

Sol-jel prosesi yüksek kalitede seramik esaslı kompozitlerin üretilmesi için geliştirilmiştir. Kompleks oksitler için moleküler ölçekte çeşitli bileşenlerin ultra homojen karışımını sağlar, sinterleme sıcaklığını düşürür ve ince taneli mikroyapı oluşumunu sağlar. Bununla birlikte sıvı başlangıç hammaddesi teknolojisi kompozit kimyasını uygun hale getirme esnekliğini ve arzu edilen özelliklerin elde edilmesini sağlar. Dahası, proses koşulları, kompozisyon, zirkonyanın tetragonal faz stabilizasyonunu ve kalsinasyon sıcaklığı tozun morfolojisini ve sinterleme davranışını doğrudan etkiler. Bu tür modifikasyonlar için parametreler ve gözlemler faz kompozisyonu, kristalinite, kristalit boyutu, gözenek morfolojisi, spesifik yüzey alanı ile değişebilir (Sarkar ve diğ., 2007a; Sarkar ve diğ., 2007b).

Yöntemin avantajları sıralandığında;

- Partikül morfolojisinin ve boyutunun hassas olarak kontrol edilebilir olması.
- Yoğunlaşma dışında diğer tüm basamakların düşük proses ve kristalizasyon sıcaklıklarında gerçekleştirilebilmesi. Böylece malzemenin termal bozunma riski minimum düzeye indirilmiş olur.
- Son ürünün homojen yapıda elde edilebilir olması.
- Yüksek saflık ve sitokiyometri elde edilebilir.
- Yüksek poroziteli malzemeler ve nanokristalin malzemeler hazırlanabilir.
- Ön başlangıç maddesinin uygun kimyasal modifikasyonuyla hidroliz ve yoğunlaşmanın hızı, kolloidal partikül boyutu ve gözenek boyutu ve son ürünün gözeneklilik ve gözenek yüzey kimyası kontrol edilebilir.

- Yaşlandırma ve kurutma koşulları kontrol edilerek, ayrıca gözenek boyutu ve mekanik mukavemet kontrol edilebilir.

Tüm bu avantajlara rağmen, sol-jel ile üretilen malzemeler için sınırlamalar da bulunmaktadır. Ön başlangıç maddeleri genellikle pahalı ve neme duyarlıdır. Bu, optik kaplamalar gibi özel uygulamalar için büyük ölçeklerdeki üretimi sınırlar. Proses de zaman alıcı ve çok aşamalıdır ve yaşlandırma ve kurutma işlemlerinin dikkatli yapılmasını gerektirir.

Bununla birlikte, çok katyonlu malzemeler (örneğin alümina-zirkonya sistemi) hazırlanırken metod daha karmaşık hale gelir, öyle ki hidroliz ve kondenzasyon işleminin metal iyonlarının yapıda homojen dağılması için daha da kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesi gerekir. Önemli olan parametreler çözelti pH değeri, sıcaklık ve rekaktant konsantrasyonudur (Palmero ve diğ., 2014).

Hibrit materyallerin gündeme gelmesiyle üzerindeki çalışmalar hız kazanan sol-jel prosesleri yaklaşık yirmi yıllık bir geçmişe sahiptir. Günümüzde sol-jel teknolojisi sadece malzeme üretimini (cam, seramik, ince film, fiber, nanotüp vs.) değil aynı zamanda moleküler kimya, polimerik yapılar ve hatta biyolojik uygulamaları da kapsamaktadır.

4.3. Yanma Yöntemi

Yanma yöntemi (CS) endüstriyel olarak birçok malzemenin üretilbildiği efektif ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Sprey piroliz, çöktürme, sol-jel ve hidrotermal yöntem gibi birçok kimyasal metod çok küçük tane boyutuna sahip tozların sentezlenmesi için kullanılmaktadır. Bununla birlikte tüm bu teknikler yüksek sıcaklık ve uzun proses süreleri gerektirir. Buna karşılık yanma yöntemi saf ve nano yapıda tozların üretilmesi için basit, hızlı ve ekonomik bir toz sentezleme yöntemidir. Bu hızlı ve basit proses yardımı ile homojen, yüksek saflığa sahip kristalin oksit seramik tozları çok geniş tane boyutu aralığında elde edilebilir. Yanma yöntemindeki ana fikir, metal oksitlerin katyonlarından, oksitleyici ve yakıttan oluşan bir çözelti hazırlamak ve bu bileşenlerin çözeltide kendi kendine reaksiyona girmesi şeklinde açıklanabilir. Nitrattan gelen metal katyonlar suda çözülebilen tuzlardır ve yüksek homojenliğe sahip bir çözelti oluştururlar ve nitrat, oksitler ve yakıt arasında redoks tepkimesi

sonucu yanma gerçekleşir (Norouzbeigi ve Edrissi, 2011, Aruna ve Mukasyan, 2008).

Proses metal nitratların ve farklı yakıtların içinde bulunduğu çözeltileri gerektirir ve bu çözeltiler kimyasal yapılarına göre (özellikle amin, hidroksil ve hidrojen zincirine bağlı karboksil) sınıflandırılırlar. Bu yakıtlar nitratların parçalanması sırasında oluşan oksijen içeren türler ile reaksiyona girer ve sistemde ani bir sıcaklık artışı meydana gelir. Yakıt olarak ise nitratlar ile güçlü reaksiyona giren üre, karbohidrazin, glisin, hidrazin vb. kullanılır. Yanma yönteminde glisin ve üre en çok kullanılan yakıtlardır. Glisinin ve ürenin avantajı metal iyonlar ise stabil kompleksler oluşturarak çözünebilirliği artırmaları ve suyun ayrıştırılması sırasında metal iyonların seçici çökelmeye uğramalarını engellemesidir (Shao ve diğ., 2012).

Literatürde yanma yöntemi, glisin nitrat yanma yöntemi (GNP), sol-jel yanma yöntemi (Sol-gel combustion process), çözelti yanma yöntemi (Solution combustion process) gibi diğer yöntemler ile birleştirilerek çalışılmıştır (Tianmin ve diğ., 2005, Prasad ve diğ., 2008, Feng ve diğ., 2009, Biamino ve diğ., 2009.).

Glisin nitrat prosesi (GNP) ultra ince tane boyutuna sahip tozların sentezlenmesi için kısmen yeni bir teknolojidir ve yaş-kimyasal yöntem karakteristiğine sahiptir. Moleküler veya atomik seviyedeki birkaç homojen karışımli komponent bir solüsyonda ultra ince oksit malzemeler olarak elde edilebilir. Bununla birlikte yöntem özel bir yanmayı tetikleyici ekipmana ihtiyaç duymamaktadır ve bu reaksiyonun başlama sıcaklığı düşük olduğu gibi işlem sade ve basittir (Tianmin ve diğ., 2005).

Tüm bu metotlar arasında glisin nitrat yanma prosesi en uygun, ince, homojen ve kompleks kompozisyona sahip metal oksit tozların üretilmesi için en uygun yöntemdir. Buna ek olarak GNP prosesi diğer proseslere göre nispeten daha düşük maliyetlidir. Yüksek enerji verimli, hızlı ısıtma oranına sahip, kısa reaksiyon süresi ve yüksek kompozisyonel homojenite sağlaması gibi daha birçok avantajı bulunmaktadır. GNP prosesi kendiliğinden gerçekleşen ve küçük tane boyutuna sahip homojen metal oksit tozları elde edilebilen bir yöntemdir. Metal nitrat ve glisin içeren sulu başlangıç hammadde çözeltileri kendiliğinden gerçekleşecek sıcaklığa kadar ısıtma ocağında ısıtılır ve metal oksit tozlar elde edilir. Glisin nitrat prosesinde

glisin iki önemli rol üstlenmiştir. İlk olarak metal katyonlarını kompleksler ve selektif çökmeyi engeller. İkinci olarak ise nitrat anyonları tarafından okside edilir ve böylece yanma için yakıt oluşturur (Prasad ve diğ., 2008).

Nano boyuttaki seramik tozları yüksek yüzey alanı ve yüksek sinterlenebilirlik gibi üstün özellikler sergiler. Bu tür malzemeler genellikle üstün optik, elektronik katalitik ve magnetik özellikler gösterirler. Nano ölçekli malzemelerin sentezi ve çalışmaları son yıllarda önemli ölçüde artmıştır. Katı hal sentezi, çözelti tekniği, yanma metodu, sprey piroliz, buhar/plazma prosesi vb gibi birçok yöntem yıllardır kullanılmaktadır. Fakat çok bileşenli tozların sentezinde sol-jel yanma yöntemi diğerleri arasında gelecek vaat etmektedir. Bununla birlikte sol-jel yanma yönteminin redoks reaksiyonunun ekzotermikliğini kullanması sonucu seramik tozları genellikle aglomera olurlar. Aglomerasyon türü tozların arasındaki çekim gücünün kuvvetine bağlı olarak ikiye ayrılır ve bunlar yumuşak aglomerasyon ve sert aglomerasyondur. Sert aglomeralar sıkıştırma sırasında kırılmadığı için yoğunlaştırma işlemi tamamlanamaz. Toz sentezi sırasında aglomerasyon oluşumundan kaçınmak için birkaç metot kullanılmaktadır. Bunlar dondurarak kurutma, ultrasonik işlem ve alkol ile yıkama metotlarıdır. Bu metotlar yönteme ek prosedür getirdiği gibi efektif de değildirler.

Yanma yönteminin temel birçok yönü bulunmaktadır ve bunlar yakıtın türü ve içeriği, patlamaya yardımcı yakıt madde, iyon konsantrasyonu ve yakma şekli veya yanma sıcaklığıdır. Buna rağmen çok fazla parametrenin varlığı ve bu parametrelerin değişken oluşu konu hakkında çok detaylı bilgi elde edilmesini kısıtlamıştır (Shao ve diğ., 2012, Feng ve diğ., 2009).

4.4. Çöktürme Yöntemi

Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında çöktürme yöntemi avantajlı, kolay uygulanabilir ve geliştirilebilir yöntemlerden bir tanesidir. Pahalı olmayan başlangıç malzemeleri kullanımı ve genellikle elde bulunan ekipmanlar ile tekrar edilebilir, kolay bir üretim yöntemi sağlamaktadır. Yapılan birçok çalışma, çöktürme yöntemiyle nano toz üretiminde hem başlangıç çöktürmesinin oluşturulmasında hem de ardından gerçekleştirilen kurutma işleminde aglomerasyonun engellenmesinin çok önemli olduğunu göstermiştir. Bununla beraber, nano tozların üretim süreci oldukça

hassastır ve konsantrasyon, sıcaklık, pH, karıştırma hızı ve özellikle çöktürücü ve kurutma yöntemi gibi tüm deneysel faktörlerden etkilenmektedir. Tüm bu faktörler hassas şekilde ayarlanmadığında, çöktürme işleminde partiküllerin aglomerasyonuna neden olmakta ve iyi bir dispersiyon sağlanamamasına, geniş tane boyut dağılım aralığının oluşmasına neden olmaktadır. Çökeltilerin kurutulması aşamasında, vakum altında kurutma, sprey kurutma, dondurarak kurutma ve havada kurutma gibi farklı yöntemler uygulanmıştır (Xianglong ve diğ., 2015).

Bu çalışmada çöktürme yöntemi ile toz üretimi gerçekleştirilmiş ve yönteme özgü önemli parametreler üzerinde çalışılmıştır.

5. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada itriyum stabilize zirkonya ile toklaştırılmış alümina tozlarının üretimi için çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Çöktürme yöntemiyle üretilen tozlar için iki ayrı kurutma yöntemi seçilmiştir. Bunlar etüvde kurutma ve sprey kurutmadır. Tozların isimlendirmesinde etüvde kurutulan numunelere 'E' ön kodu ve sprey kurutucuda kurutulan numuneler için 'S' ön kodu kullanılmıştır. Numunelerin değişen kimyasal kompozisyonlara göre isimlendirmesi ise harfler ve sayılar ile yapılmıştır. 'A' Al_2O_3 'ü 'Z' ZrO_2 'yi ve 'Y' Y_2O_3 'ü ifade etmektedir. 'Z' harfinin önünde bulunan sayısal değer numune içeriğinde ağırlıkça % ZrO_2 miktarını, Y'nin önünde bulunan sayısal değer numune içeriğinde bulunan ZrO_2 'nin molce % ne kadar Y_2O_3 ile stabilize edildiğini göstermektedir. A'nın önüne herhangi bir sayısal değer yazılmamış ve ZrO_2 'den kalan kütlece %'nin Al_2O_3 olduğu ifade edilmek istenmiştir. Bunu bir örnek ile açıklamak gerekirse; E-A5Z5Y ile kodlanan numune içeriğinin ağırlıkça %95 Al_2O_3 , % 5 ZrO_2 'den oluştuğunu ve ZrO_2 'nin molce % 5 Y_2O_3 ile stabilize edildiğini göstermektedir. Bu açıklamalara göre tüm numuneler ve kimyasal kompozisyonları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Çöktürme yöntemiyle üretilen numuneler ve kimyasal kompozisyonları

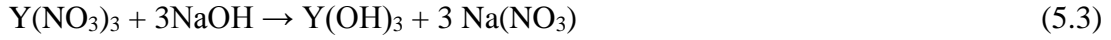
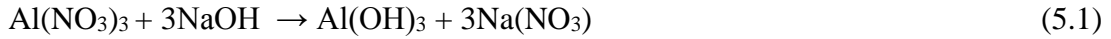
Numune Adı	Kimyasal kompozisyonu (ağırlıkça %)
E-A5Z5Y	%95 Al_2O_3 , % 5 ZrO_2 (%5 mol Y_2O_3 stabilize)
E-A5Z8Y	%95 Al_2O_3 , % 5 ZrO_2 (%8 mol Y_2O_3 stabilize)
E-A5Z13Y	%95 Al_2O_3 , % 5 ZrO_2 (%13 mol Y_2O_3 stabilize)
E-A10Z5Y	%90 Al_2O_3 , % 10 ZrO_2 (%5 mol Y_2O_3 stabilize)
E-A10Z13Y	%90 Al_2O_3 , % 10 ZrO_2 (%13 mol Y_2O_3 stabilize)
E-A15Z13Y	%85 Al_2O_3 , % 15 ZrO_2 (%13 mol Y_2O_3 stabilize)
E-A20Z10Y	%80 Al_2O_3 , % 20 ZrO_2 (%10 mol Y_2O_3 stabilize)
E-A20Z13Y	%80 Al_2O_3 , % 20 ZrO_2 (%13 mol Y_2O_3 stabilize)
E-A25Z5Y	%75 Al_2O_3 , % 25 ZrO_2 (%5 mol Y_2O_3 stabilize)
E-A25Z8Y	%75 Al_2O_3 , % 25 ZrO_2 (%8 mol Y_2O_3 stabilize)
E-A25Z10Y	%75 Al_2O_3 , % 25 ZrO_2 (%10 mol Y_2O_3 stabilize)
E-A25Z13Y	%75 Al_2O_3 , % 25 ZrO_2 (%13 mol Y_2O_3 stabilize)
S-A5Z5Y	%95 Al_2O_3 , % 5 ZrO_2 (%5 mol Y_2O_3 stabilize)
S-A5Z13Y	%95 Al_2O_3 , % 5 ZrO_2 (%13 mol Y_2O_3 stabilize)
S-A10Z5Y	%90 Al_2O_3 , % 10 ZrO_2 (%5 mol Y_2O_3 stabilize)

Tablo 5.1.(Devam) Çöktürme yöntemiyle üretilen numuneler ve kimyasal kompozisyonları

S-A10Z13Y	%90 Al ₂ O ₃ , % 10 ZrO ₂ (%13 mol Y ₂ O ₃ stabilize)
S-A15Z5Y	%85 Al ₂ O ₃ , % 15 ZrO ₂ (%5 mol Y ₂ O ₃ stabilize)
S-A15Z13Y	%85 Al ₂ O ₃ , % 15 ZrO ₂ (%13 mol Y ₂ O ₃ stabilize)
S-A20Z5Y	%80 Al ₂ O ₃ , % 20 ZrO ₂ (%5 mol Y ₂ O ₃ stabilize)
S-A20Z13Y	%80 Al ₂ O ₃ , % 20 ZrO ₂ (%13 mol Y ₂ O ₃ stabilize)
S-A25Z5Y	%75 Al ₂ O ₃ , % 25 ZrO ₂ (%5 mol Y ₂ O ₃ stabilize)
S-A25Z13Y	%75 Al ₂ O ₃ , % 25 ZrO ₂ (%13 mol Y ₂ O ₃ stabilize)

5.1. Metal Hidroksit Çöketilerinin Üretimi

Tablo 5.1' de kimyasal kompozisyonu verilen numunelerin üretimi için kullanılan kimyasallar alüminyum nitrat, zirkonyum nitrat ve itriyum nitrattır. Çöktürme işlemi için de sodyum hidroksit kullanılmıştır. Kullanılacak malzemelerin miktarlarını belirlemede Denklem (5.1), (5.2) ve (5.3)'den faydalanılmış ve stokiometrik olarak malzeme miktarları belirlenmiştir. Her bir numune için belirlenen malzeme miktarları Tablo 5.2'de verilmiştir.



Tablo 5.2. Çöktürme işlemi için gerekli olan malzeme miktarları

Numune Adı	Al(NO ₃) ₃ miktarı (g)	Zr(NO ₃) ₂ miktarı (g)	Y(NO ₃) ₃ miktarı (g)	NaOH miktarı (g)
E-A5Z5Y	142,5	3,22	0,38	46,48
E-A5Z8Y	142,5	3,12	0,61	46,53
E-A5Z13Y	142,5	2,95	1,00	46,61
E-A10Z5Y	135,0	6,45	0,77	44,96
E-A10Z13Y	135,0	5,90	1,99	45,22
E-A15Z13Y	127,5	8,85	2,99	43,82
E-A20Z10Y	120,0	12,21	3,06	42,24
E-A20Z13Y	120,0	11,80	3,98	42,43
E-A25Z5Y	112,5	16,11	1,91	40,40
E-A25Z8Y	112,5	15,60	3,06	40,64
E-A25Z10Y	112,5	15,26	3,83	40,80
E-A25Z13Y	112,5	14,76	4,98	41,04
S-A5Z5Y	142,5	3,22	0,38	46,48
S-A5Z13Y	142,5	2,95	1,00	46,61
S-A10Z5Y	135,0	6,45	0,77	44,96

Tablo 5.2.(Devam) Çöktürme işlemi için gerekli olan malzeme miktarları

S-A10Z13Y	135,0	5,90	1,99	45,22
S-A15Z5Y	127,5	9,67	1,15	43,44
S-A15Z13Y	127,5	8,85	2,99	43,82
S-A20Z5Y	120,0	12,89	1,53	41,92
S-A20Z13Y	120,0	11,80	3,98	42,43
S-A25Z5Y	112,5	16,11	1,91	40,40
S-A25Z13Y	112,5	14,76	4,98	41,04

Numunelerin hazırlanma aşamasında ilk olarak alüminyum nitrat, zirkonyum nitrat ve itriyum nitrat ayrı ayrı hassas terazi ile tartılmış ve 30 mL saf su içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözündürülmüştür. Oluşturulan nitrat çözeltilerinin her birinin pH ölçümleri yapılmıştır. Gereken miktarda sodyum hidroksit aynı şekilde tartılmış ve 100 mL saf suda çözündürülmüş ve pH ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen pH değerleri Tablo 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.3. Tüm sulu çözeltilere ait oda sıcaklığında pH değerleri

Numune Adı	Al(NO ₃) ₃ pH	Zr(NO ₃) ₂ pH	Y(NO ₃) ₃ pH	Nitratların Karışımı pH	NaOH pH
E-A5Z5Y	0,34	1,23	4,78	0,98	12,66
E-A5Z8Y	0,06	1,25	4,75	0,86	12,70
E-A5Z13Y	1,08	1,56	4,25	1,24	12,41
E-A10Z5Y	0,14	1,08	4,48	0,60	12,66
E-A10Z13Y	0,96	1,67	3,89	1,25	12,20
E-A15Z13Y	0,61	0,81	3,29	1,34	12,22
E-A20Z10Y	0,51	0,99	3,38	0,54	12,33
E-A20Z13Y	0,33	0,23	3,31	0,60	12,67
E-A25Z5Y	0,12	0,41	3,44	0,58	12,39
E-A25Z8Y	1,05	1,03	3,62	0,80	12,09
E-A25Z10Y	0,75	0,82	3,51	0,73	12,30
E-A25Z13Y	0,16	0,23	2,77	0,71	13,14
S-A5Z5Y	0,15	1,24	4,87	0,96	12,17
S-A5Z13Y	0,65	1,32	4,22	1,21	12,78
S-A10Z5Y	0,30	1,05	4,54	0,75	12,86
S-A10Z13Y	0,62	1,04	3,72	1,05	12,85
S-A15Z5Y	0,26	0,82	4,04	0,70	12,82
S-A15Z13Y	0,71	1,39	3,73	0,77	13,52
S-A20Z5Y	0,44	0,89	4,05	0,72	12,90
S-A20Z13Y	0,74	0,81	3,15	0,82	12,88
S-A25Z5Y	0,45	0,75	4,06	0,54	12,66
S-A25Z13Y	0,94	0,66	3,09	0,89	13,17

Çözündürülen nitratların sulu çözeltileri birleştirilerek 1 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışım çözeltisinin pH’ı ölçülerek

kaydedilmiştir (Tablo 5.3). Daha sonra, ayırma hunisi yardımıyla sodyum hidroksit sulu çözeltisi nitrat çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcıda karıştırılan nitrat çözeltisine sodyum hidroksit ilavesiyle birlikte çözelti içerisinde beyaz renkli çökeltiler oluşmaya başlamıştır. Çökeltilerin dibe çökmeden karışmaları sağlanmış ve büyük boyutta aglomerasyon oluşumu engellenmiştir. Stokiyometrik miktarda sodyum hidroksit çözeltiye eklenmiş ve pH değeri yaklaşık olarak 9 olduğunda işlem sonlandırılmıştır.

Elde edilen jel kıvamında çökelti Buchner hunisi üzerine yerleştirilen filtre kağıdı ile vakum pompası yardımıyla süzülerek saf su ile defalarca yıkanmıştır. Yıkanan çökelti filtre kağıdından alınarak kurutma işlemine geçilmiştir.

5.2. Nanotozların Kurutulması

Numunelere iki farklı kurutma işlemi uygulanmıştır.

5.2.1. Etüvde kurutma

Numuneler filtre edilip ve yıkandıktan sonra ısıya dayanıklı cam kaplar içerisine alınıp Binder marka etüvde (Şekil 5.1) 100°C’de kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra numuneler agat havanda öğütülmüştür.



Şekil 5.1. Binder marka etüv

5.2.2.Sprey kurutma

Sprey kurutma işlemleri için Yamato ADL311 model sprej kurutucu kullanılmıştır. Sprej kurutucunun ilk olarak tüm ekipmanlarının üzerine monte edilmesi ve sızdırmazlığının kontrol edilmesi gerekmektedir. Sonrasında açma/kapama tuşlarına basılarak çalıştırılır ve kontrol panelinden heater ve blower tuşlarına basılarak cihazın haznelerinin ısıtılması sağlanır. Cihaz giriş sıcaklığı 200°C ve çıkış sıcaklığı da 60°C olmalıdır. Bu sıcaklık değerlerine ulaşana ve optimizasyon sağlanana kadar cihazın kontrol panelinde çeşitli işlemler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2’de görülen sprej kurutucunun üst kısmında bir hortum bulunmaktadır. Bu hortum ile numune sprej kurutucunun nozulüne iletilmektedir. Numunenin sprej kurutucuya kontrollü beslenmesi için bir vana düzeneği bulunmaktadır. Numunenin sulu bir çözelti halinde bu hortumdan içeriye beslenmesi gerekmektedir. Bunun için numuneler önceden saf su ile süspansiyon haline getirilmeli ve manyetik karıştırıcıda karıştırılmalıdır. Beslenen numune 0.1 MPa basınçlı hava ile karıştırılarak düşey cam tüp içerisine püskürtülür. Kuruyarak aşağı doğru hareket eden partiküller cihazın toz toplama haznesinde birikirken partiküllerin büyük bir kısmı ortamın sıcaklık ve rutubetine bağlı olarak cam tüp duvarlarına yapışarak veya toz toplama haznesinden hava akımının etkisiyle uzaklaşarak kullanılamaz hale gelmektedir.



Şekil 5.2. Yamato ADL 311 model sprey kurutucu

Burada giriş ve çıkış sıcaklıklarının sürekli sabit kalması çok önemli bir parametredir. Bu sağlanamadığı takdirde cihazın çıkış sıcaklığı yükselmekte, sistem devre dışı kalmakta ve elde edilen partiküllerin şekli ve boyutu değişmektedir. Giriş sıcaklığı genellikle 200°C’de sabit kalırken çıkış sıcaklığı numunenin besleme hızına besleme esnasında ortama verilen havanın basıncına, akış sağlayan vakumun şiddetine göre ani değişiklikler göstermekte ve bazı durumlarda 100°C’ye kadar çıkabilmektedir. Aynı zamanda çıkış sıcaklığının aniden yükselmeye başlaması cihazın nozülünde numunenin tıkanıldığını ve içeriye besleme yapılamadığını göstermektedir. Bu durumda nozülün hava ile tıkanıklığının giderilmesi için üst kısımda bulunan kontrol

düğmesine defalarca basılmalıdır. Tıkanıklık giderildiğinde ve numune girişi sağlandığında çıkış sıcaklığının düştüğü gözlenecektir.

Bu aşamada numunelerin nozülde tıkanıklığa sebep olmaması için bir dizi işlem yapılmıştır. Numune saf su ile süspansiyon haline getirildikten sonra plastik bir kap içerisine alınıp ultrasonik banyoya yerleştirilmiştir. Numunenin bu şekilde karışımı sağlanırken bir yandan da üst kısımdan mikser tipi karıştırıcıyla karıştırma işlemi uygulanmıştır. Cihaza beslenmeden önce numunelere uygulanan bu 1 saatlik karıştırma işlemi sonrası numunelerin nozülde tıkanmalarının çok azaldığı hatta bazen hiç tıkanma olmadığı gözlenmiştir.

5.3. Tane Boyutu Ölçümlerinin Yapılması

Numunelerin toz halde tane boyut ölçümleri Malvern Instruments Nano-ZS Zetasizer Nanoseries cihazı kullanılarak yapılmıştır. Saf su içerisine alınan çok az miktarda toz ultrasonik olarak 1 dakika süre ile karıştırılmış ve pipet yardımıyla bir miktar alınarak cihazın numune kabı içerisine uygun sıvı seviyesine kadar doldurulmuştur. Ölçümün esası lazer ışınlarının sulu çözelti içerisinden geçirilmesi ve dedektöre ulaşan lazer ışınları ve partiküller nedeniyle detektöre ulaşamayan lazer ışınlarına aynı zamanda lazer ışınların kırılma açısı dikkate alınarak gerçekleştirilmektedir. Cihaza yerleştirilen her numune için oda sıcaklığında 3'er ölçüm alınmıştır. D0.5 ortalama tane boyutu değerlerine ulaşılmıştır. Her numunede bu 3 ölçümün ortalaması alınarak veriler grafiklere aktarılmıştır.

5.4. X-Işınları Kırınımı İle Kristal Yapı Analizleri

XRD analizleri Rigaku Dmax 2200 Difraktometre ile $2\theta = 10-80^\circ$ arasında dalga boyu $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ olan Cu K α ışınması kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır.



Şekil 5.3. Rigaku Dmax 2200 Difraktometre

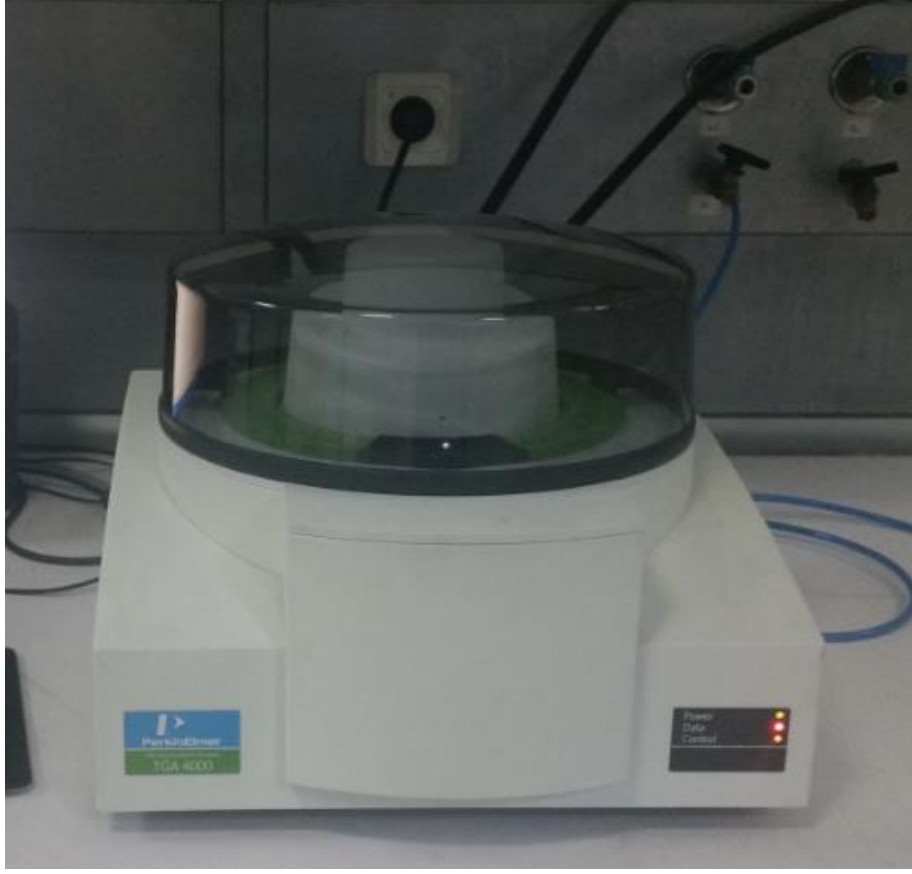
5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntü Analizleri

Bütün toz numunelere ait SEM mikroyapı görüntülemeleri Philips XL30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. SEM 15 keV enerjiye sahip primer elektronlar kullanılarak elde edilen ikincil elektronlar yardımıyla görüntüler kaydedilmiştir.

5.6. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Analizleri

DTA analizleri Perkin Elmer TGA 4000 model termal analiz cihazı ile yapılmıştır. Numunelere oda sıcaklığından ($\sim 27^{\circ}\text{C}$) 830°C 'ye $15^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında bir ısıl işlem rejimi uygulanmıştır. Analizler oksijen atmosferinde yapılmıştır.

DSC analizleri Netzsch DSC 404C analiz cihazında oda sıcaklığından ($\sim 27^{\circ}\text{C}$) 1200°C 'ye $15^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında yapılmıştır.



Şekil 5.4. Perkin Elmer TGA 4000 model termogravimetrik analiz cihazı

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Tane Boyut Ölçüm Sonuçları

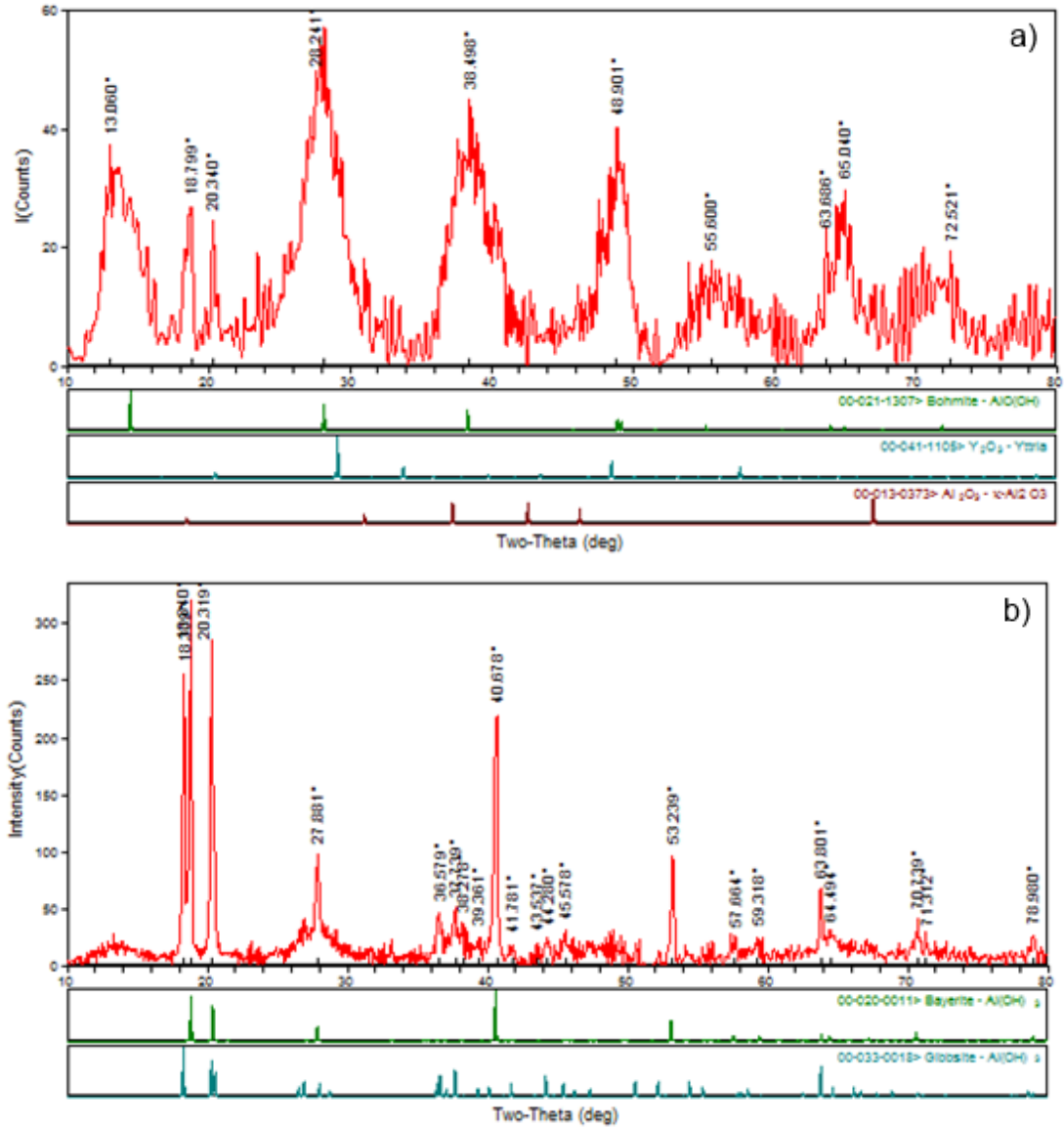
Numunelere ait ortalama tane boyutu değerleri Tablo 6.1’de verilmiştir. Bu değerler her bir numune için yapılan 3’er adet ölçümün ortalama değeridir. Tüm numunelerin ortalama partikül boyutu 200 nm civarındadır. Etüvde kurutulmuş numuneler ile spreyle kurutulmuş numuneler arasında çok büyük bir sayısal fark gözlenmemektedir. Ancak sonuçları tek başına değerlendirmek doğru olmayacaktır. Ölçüm yapılan numunede çok küçük partiküller ile çok büyük partikülleri bir arada bulduran bir yapı ile tamamı homojen ve aynı tip tane boyutuna sahip olan iki farklı numunenin tane boyut analizi sonucunda elde edilen ortalama tane boyutu değerleri aynı olabilmektedir. Bunun nedeni ölçüm esnasında tozların mükemmel bir şekilde disperse edilememiş olmasıdır. Ölçüm için hazırlanan süspansiyonların zeta potansiyel ve pH değerlerinin ölçümü yapılarak uygun dispersiyon koşullarının belirlenmesi gerekir. Dolayısıyla tane boyutu ile birlikte numunelerin geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ile mikroskobik incelenmesi sonucu partikül boyutları hakkında daha detaylı bilgilere ulaşmak mümkün olacaktır.

Tablo 6.1.Nanosizer’da ölçüm yapılan numunelere ait ortalama tane boyutu değerleri

Numune Adı	D0,5 ortalama tane boyutu (nm)	Numune Adı	D0,5 ortalama tane boyutu (nm)
E-A5Z5Y	139,7	E-A25Z13Y	225,6
E-A5Z8Y	236	S-A5Z5Y	358,3
E-A5Z13Y	132,3	S-A5Z13Y	87,9
E-A10Z5Y	417	S-A10Z5Y	196,2
E-A10Z13Y	146,3	S-A10Z13Y	200,3
E-A15Z13Y	242,6	S-A15Z5Y	254
E-A20Z10Y	192,3	S-A15Z13Y	169,3
E-A20Z13Y	135,3	S-A20Z5Y	137
E-A25Z5Y	179,3	S-A20Z13Y	186,3
E-A25Z8Y	206,6	S-A25Z5Y	166,3
E-A25Z10Y	226	S-A25Z13Y	178,3

6.2. X-Işınları Kırınımı İle Kristal Yapı Analiz Sonuçları

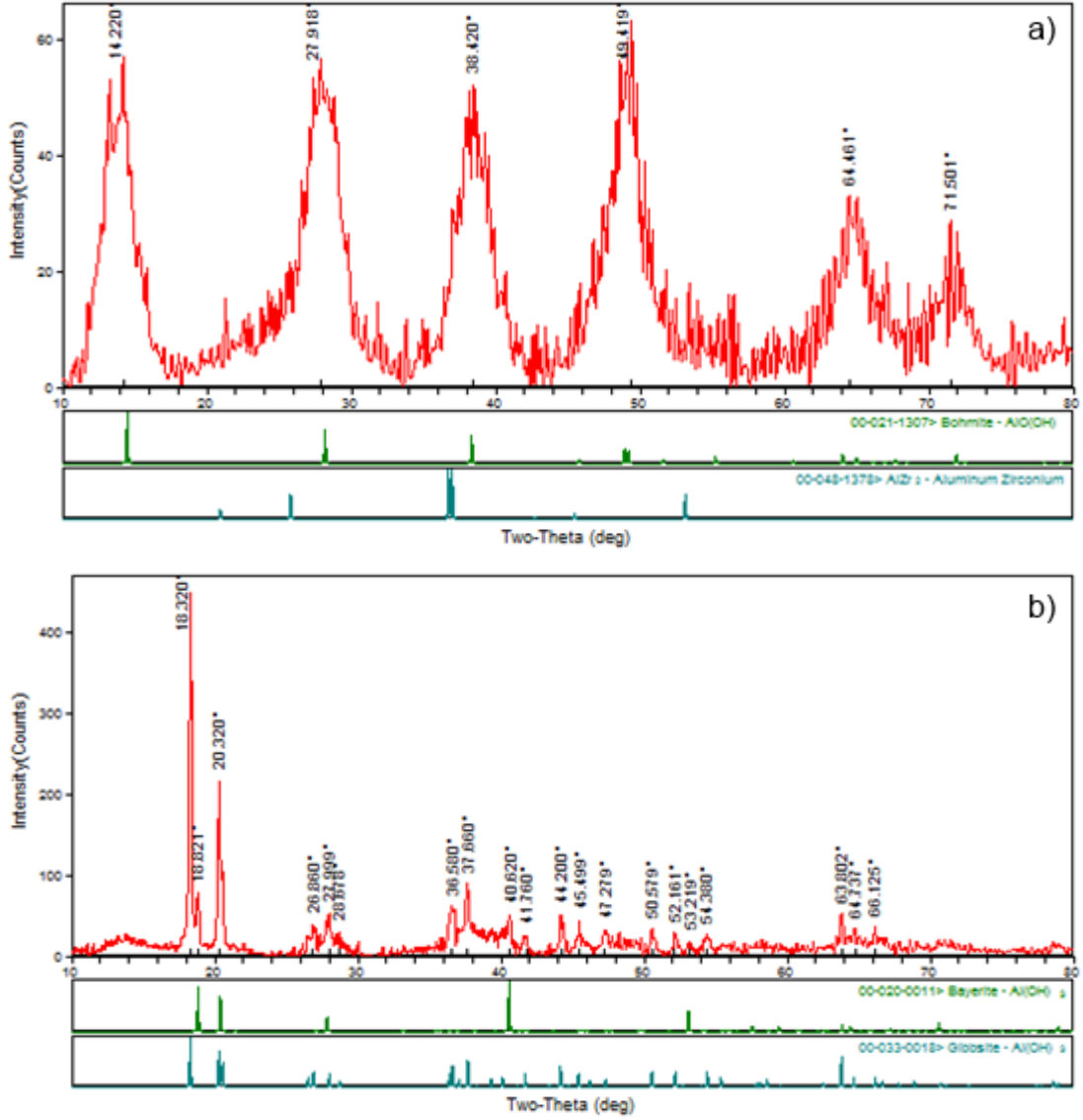
Kurutulmuş numunelere yapılan XRD analizi sonuçları aşağıda karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Sinterlenmemiş olan tüm numunelerde kristalinite düşük olduğu için piklerin şiddeti oldukça düşük ve genişliği fazladır. Ancak spreyci kurutucu ile kurutulmuş olan numuneler ile etüvde kurutulmuş olan numunelerin arasındaki kristalinite farkı özellikle aynı bileşime sahip numunelerde Şekil 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7 ve 6.8’de açıkça görülmektedir.



Şekil 6.1. a) E-A5Z5Y ve b) S-A5Z5Y numunelerine ait XRD analizi sonuçları

Şekil 6.1 (a)’da E-A5Z5Y numunesinin XRD analiz sonucunda pik genişliklerinin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Şiddeti oldukça düşük olan piklerden büyük

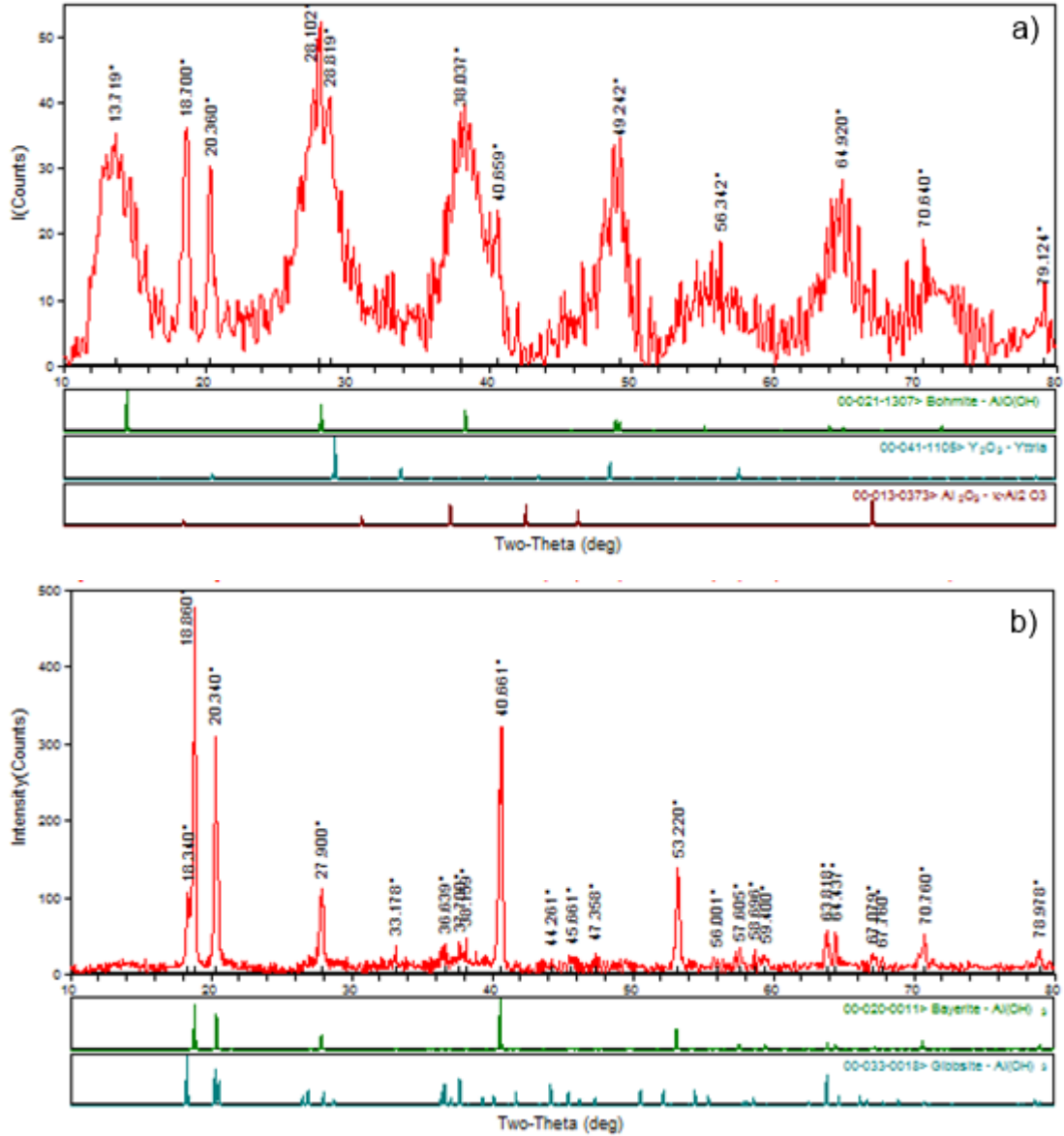
çoğunluğunun böhmite yapısına ait olduğu ayrıca az miktarda kristalin Y_2O_3 ve Al_2O_3 içerdiği görülmektedir. Şekil 6.1 (b)'de ise aynı kimyasal bileşime sahip olan numunede spray kurutucuda kurutma sonucu piklerin şiddetinin arttığı pik genişliklerinin daraldığı, kristalinite değerlerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 6.2. a) E-A5Z13Y ve b) S-A5Z13Y numunelerine ait XRD analizi sonuçları

Şekil 6.2 (a)'da E-A5Z13Y numunesine ait XRD analizi sonucu verilmiştir. E-A5Z5Y numunesine göre artan Y_2O_3 oranına rağmen analiz sonucunda Y_2O_3 'e ait bir pik gözlenmemiştir. Şekil 6.2 (b)'de S-A5Z13Y numunesine ait XRD analizi sonucunda S-A5Z5Y'ye göre belirgin bir fark gözlenmemektedir.

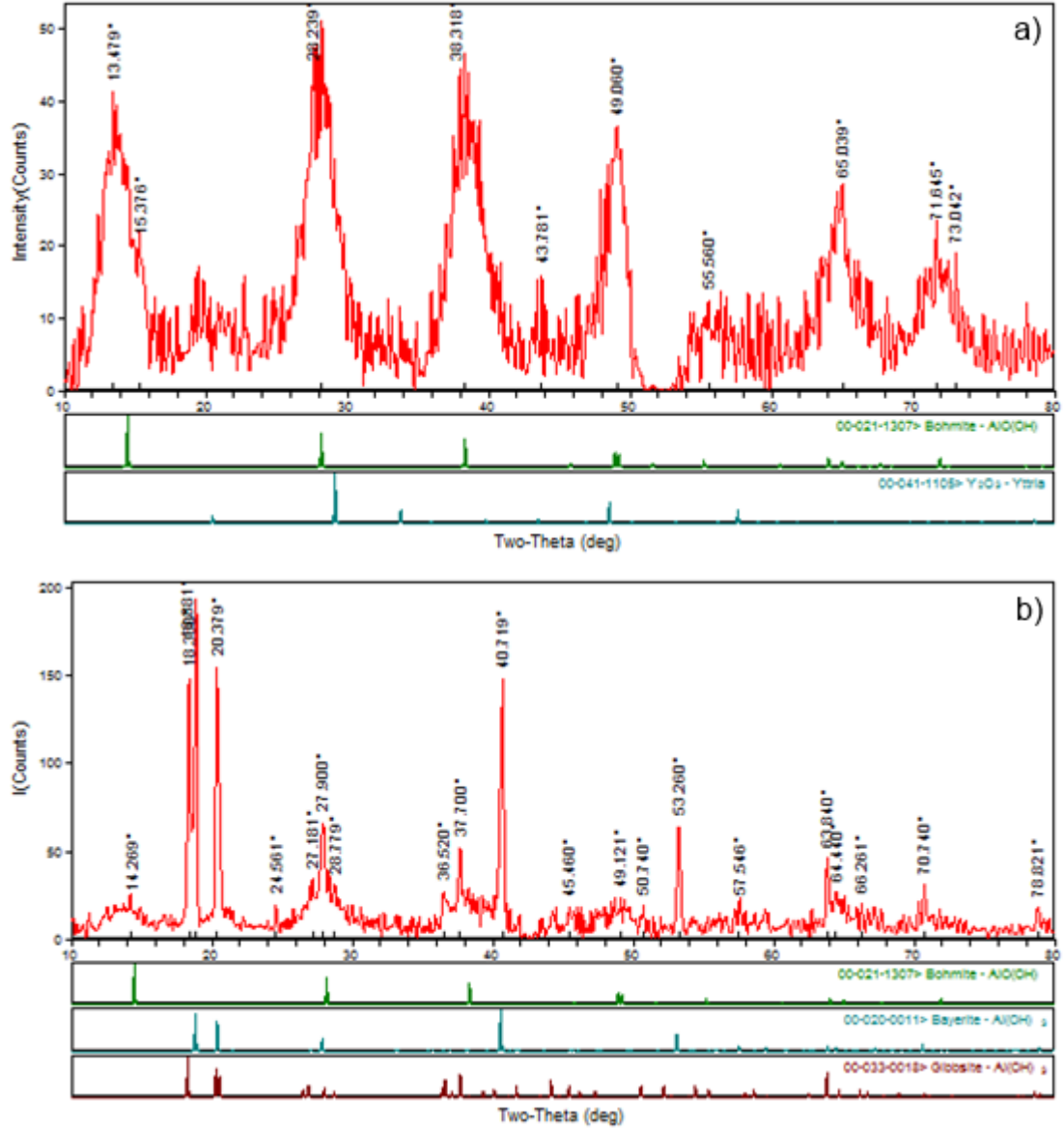
Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'deki analiz sonuçları incelendiğinde aynı Al_2O_3 ve ZrO_2 kompozisyonlarına sahip iki numune arasındaki fark Y_2O_3 oranıdır. Şekil 6.2'de Y_2O_3 oranı mol% 5'ten %13'e çıkmasına rağmen analiz sonucunda Y_2O_3 'e ait herhangi bir pike rastlanmamaktadır. Bunun nedeni Y_2O_3 'ün zirkonya kristal yapısında çözünmesi ve zirkonyanın stabilizasyonunu sağlamasıdır.



Şekil 6.3. a) E-A10Z5Y ve b) S-A10Z5Y numunelerine ait XRD analizi sonuçları

Şekil 6.3 (a)'da etüvde kurutulmuş numunelerin sonuçlarına benzer olarak pikler geniş ve düşük şiddettedir. Bu da numunede kristalinitenin düşük olduğunu göstermektedir. Artan zirkonya oranına rağmen yapıda kristalin zirkonyaya ait pike rastlanmamaktadır. Yapıda böhmit, Y_2O_3 ve Al_2O_3 'e ait olan pikler bulunmaktadır.

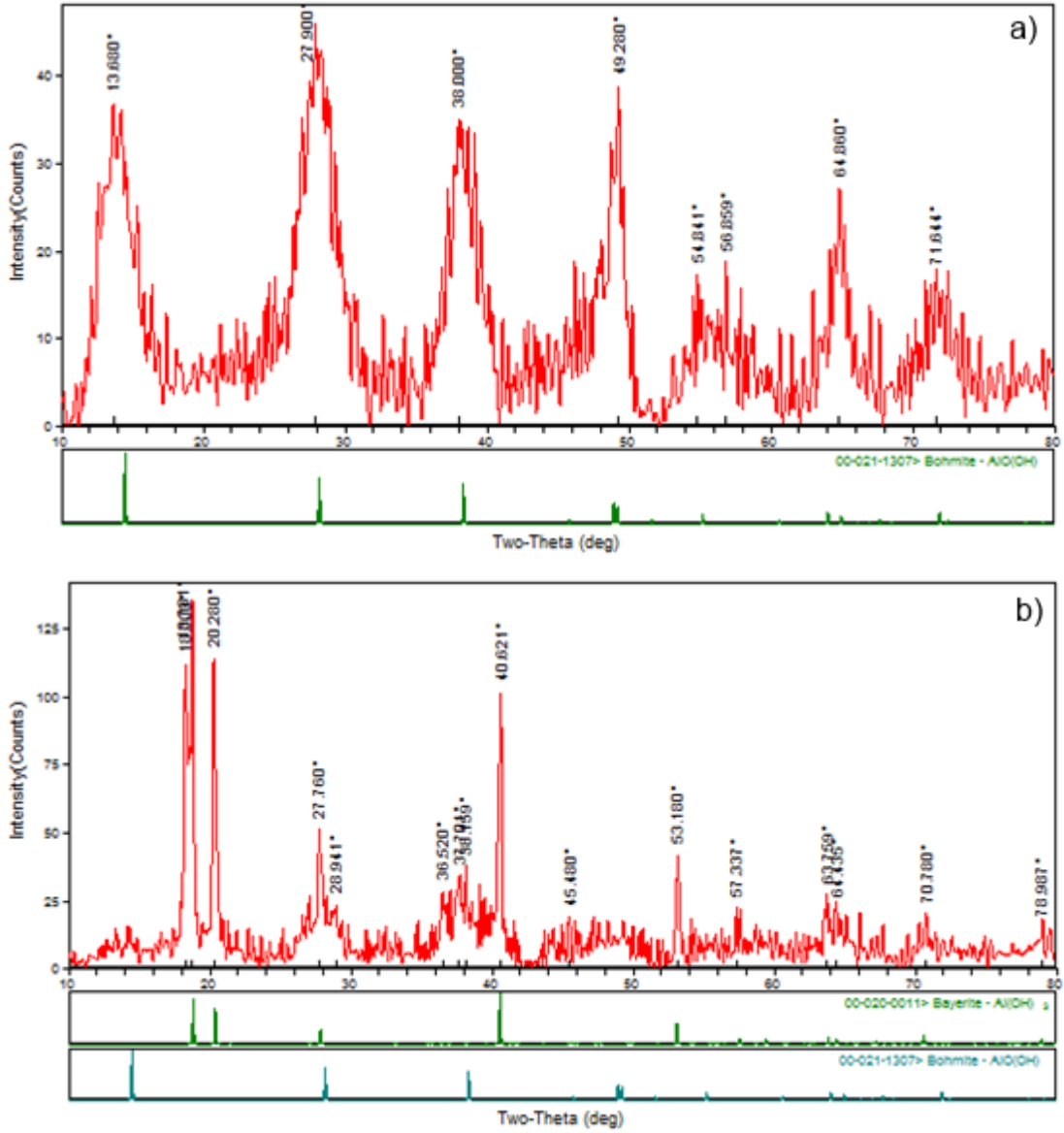
Şekil 6.3 (b)'de S-A10Z5Y numunesine ait XRD analiz sonucuna göre yapıda alüminyum hidroksit bileşiklerinden böhmite ve gibsite bulunmaktadır. Sprey kurutucu ile kurutulan numunede zirkonya ve itriya kristalin halde değildir. Amorf olan bu bölgeler yapıda geniş ve düşük şiddetli pikler olarak bulunmaktadır.



Şekil 6.4. a) E-A10Z13Y ve b) S-A10Z13Y numunelerine ait XRD analizi sonuçları

Şekil 6.4 (a)'da E-A10Z13Y numunesine ait analiz sonucunda etüde kurutma esnasında sıcaklığın kristalin nano tozlar üretebilmek için yeterli olmadığı görülmektedir. Yapıda alüminyum hidroksit ve Y₂O₃ tanımlanmaktadır. Şekil 6.4 (b)'de S-A10Z13Y numunesinde ise Y₂O₃ miktarı E-A10Z13Y numunesi ile aynı

olmasına rağmen spreyci kurutucu ortamında sıcaklık ve süre kristalin zirkonya ve itriya için elverişli olmamaktadır.



Şekil 6.5. a) E-A15Z13Y ve b) S-A15Z13Y numunelerine ait XRD analizi sonuçları

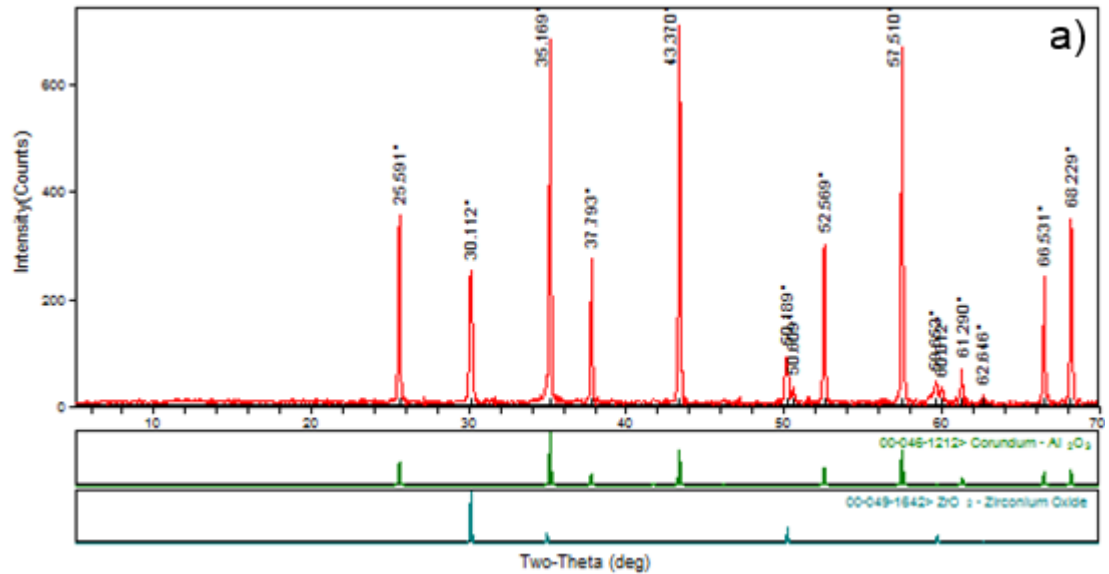
Şekil 6.5 (a)'da E-A15Z13Y numunesine ait XRD analizi sonucu verilmiştir. Numune yapısında böhmit kristalin halde tespit edilmiş olup, numunenin genelinde kristalinite oranı düşüktür. Şekil 6.5 (b)'de ise (a) ile aynı kompozisyona sahip numunede böhmit ve bayerit kristalin yapıda olup, diğer bileşenler kristalin yapıda değildir. Burada dikkat çeken nokta S-A15Z13Y numunesi ile S-A5Z13Y (Şekil 6.2 (b)) karşılaştırıldığında meydana gelen kristalin yapılara ait piklerin şiddet değerlerinde meydana gelen düşüştür. S-A5Z13Y numunesine göre S-A15Z13Y

numunesinde artan zirkonya oranına bağlı olarak yapıda bulunan alüminyum hidroksit bileşiklerinin miktarı azaldığından dolayı şiddet değerlerinde düşüş meydana geldiği düşünülmektedir.

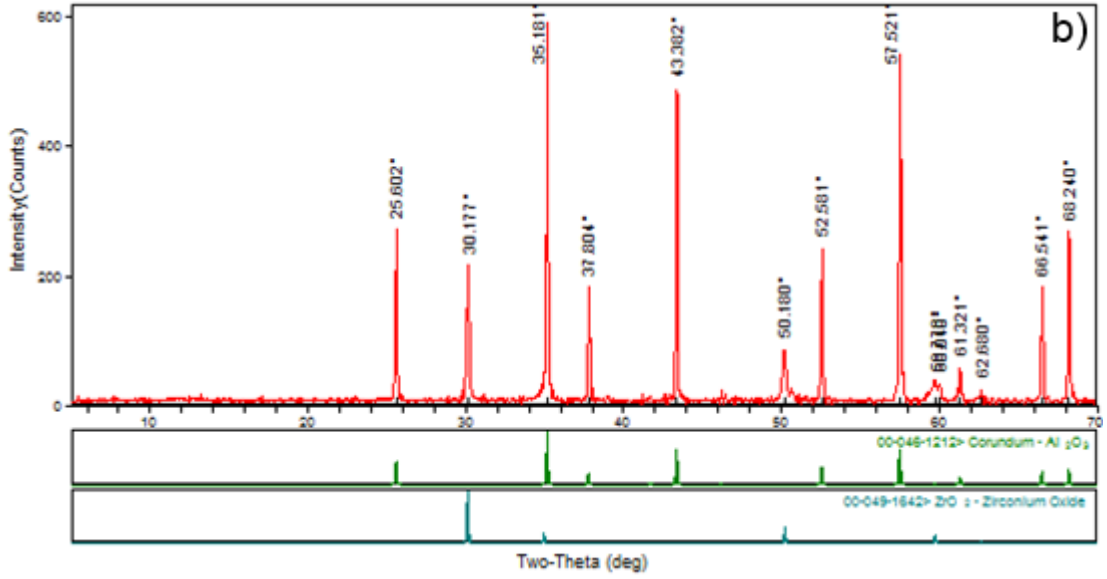
Etüvde kurutulmuş olan numunelerde piklerin genişliği fazla olmakla birlikte spreyci kurutulmuş olan numunelerde daha keskin (dar) ve şiddeti yüksek pikler görülmektedir. Bu piklerin sıklık değerleri de etüvde kurutulmuş olan numunelere göre oldukça yüksektir. Bu da etüvde kurutulmuş olan numunelerin kristalinite değerlerinin spreyci kurutulmuş olan numunelere göre daha düşük olduğunu göstermektedir. Etüvde 100°C sıcaklıkta yavaş kurutulmuş olan numuneler ile aynı bileşimde olan ancak spreyci kurutulmuş olan numunelerde sıcak havanın kurutma bölgesine giriş sıcaklığının 200°C olmasından dolayı bu farkın görüldüğü düşünülmektedir.

Numunelerin yapısında Al_2O_3 , ZrO_2 ve Y_2O_3 bulunuyor olmasına rağmen sinterlenmemiş numunelerin büyük çoğunluğunda alüminyum hidroksit bileşimleri haricinde başka bir bileşene ait pike rastlanmamaktadır.

Şekil 6.6 (a) ve (b)'de pelet halde 1500°C'de 6 saat sinterlenmiş olan numunelere ait XRD analiz sonuçları verilmiştir. Her iki numune de sinterleme işlemi sonrası kristalin Al_2O_3 ve ZrO_2 fazlarını içermektedir. Yapıda belirgin olarak bulunan herhangi bir safsızlık yoktur.



Şekil 6.6. 1500°C'de 6 saat sinterlenmiş numunelere ait XRD analizi sonuçları (a) E-A5Z5Y ve (b) S-A5Z5Y

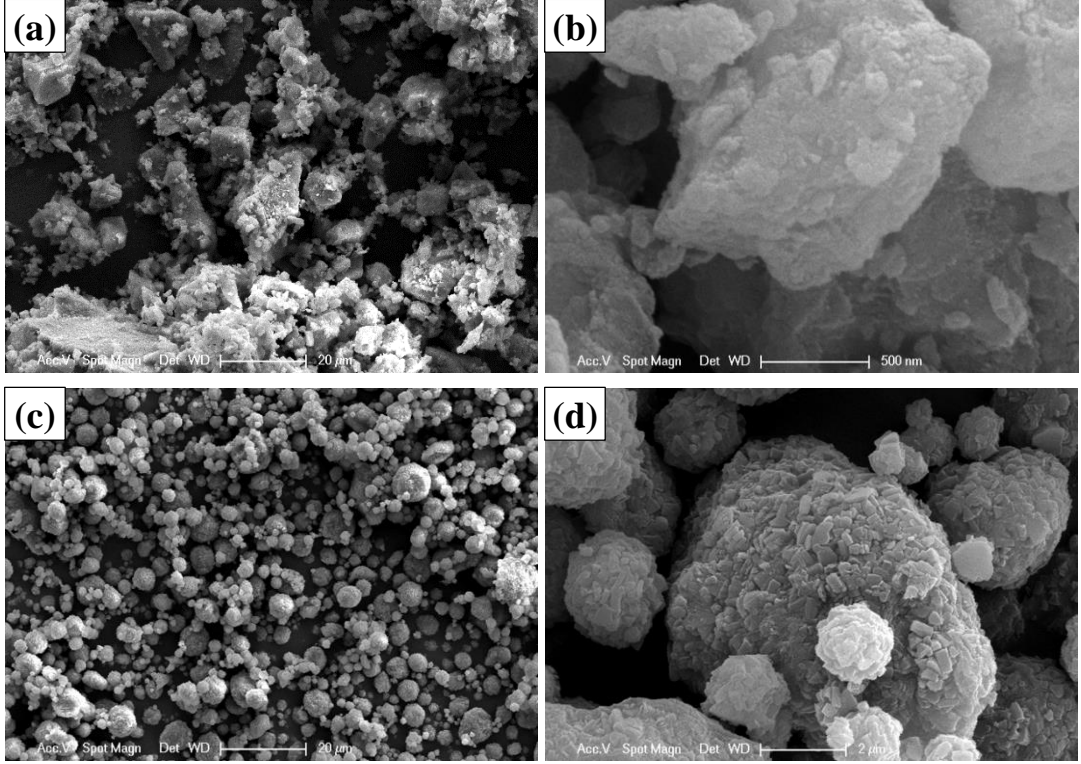


Şekil 6.6.(Devam) 1500°C’de 6 saat sinterlenmiş numunelere ait XRD analizi sonuçları (a) E-A5Z5Y ve (b) S-A5Z5Y

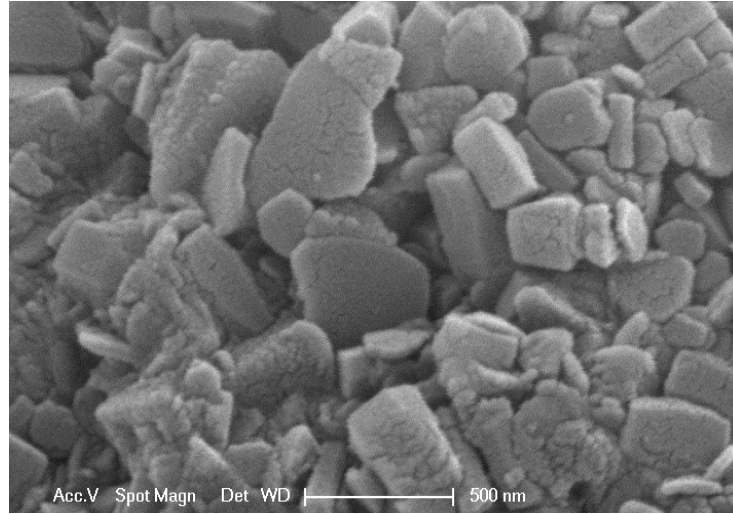
6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleme Sonuçları

Üretilen tozların taramalı elektron mikroskobunda (SEM) ikincil elektronlar kullanılarak topografik kontrastta elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 6.7-6.11’de görülmektedir.

Şekil 6.7’de aynı kompozisyona sahip iki farklı kurutma yöntemiyle kurutulmuş numunelere ait SEM mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Aynı kompozisyonda olan ve etüvde kurutulduktan sonra agat havanda öğütülmüş numunelere bakıldığında (a ve b) tanelerin köşeli geometrilere sahip olduğu görülmektedir. Öğütme işleminin aglomeraları parçalamak için çok efektif olmaması nedeniyle 20 mikron üzerinde büyük taneler görülmektedir. Bunun yanında 50-100 nm boyutlarında çok küçük boyutlu tanelere de rastlanmaktadır. Şekil 6.7 (c) ve (d) de görülen taneler ise küresel morfolojide, genellikle 20 µm altında granül yapısına sahiptir. Bu küresel tanelere daha yüksek büyültmede bakıldığında granüllerin çiçek görünümünde olduğu gözlemlenmiştir. Plaka tipi yapıların aglomerasyonu sonucu oluşmuş gibi görünen küresel yapılara daha yüksek büyültmelerde bakıldığında taneciklerin 250-300 nm boyutlarında oldukları gözlemlenebilmektedir (Şekil 6.8).



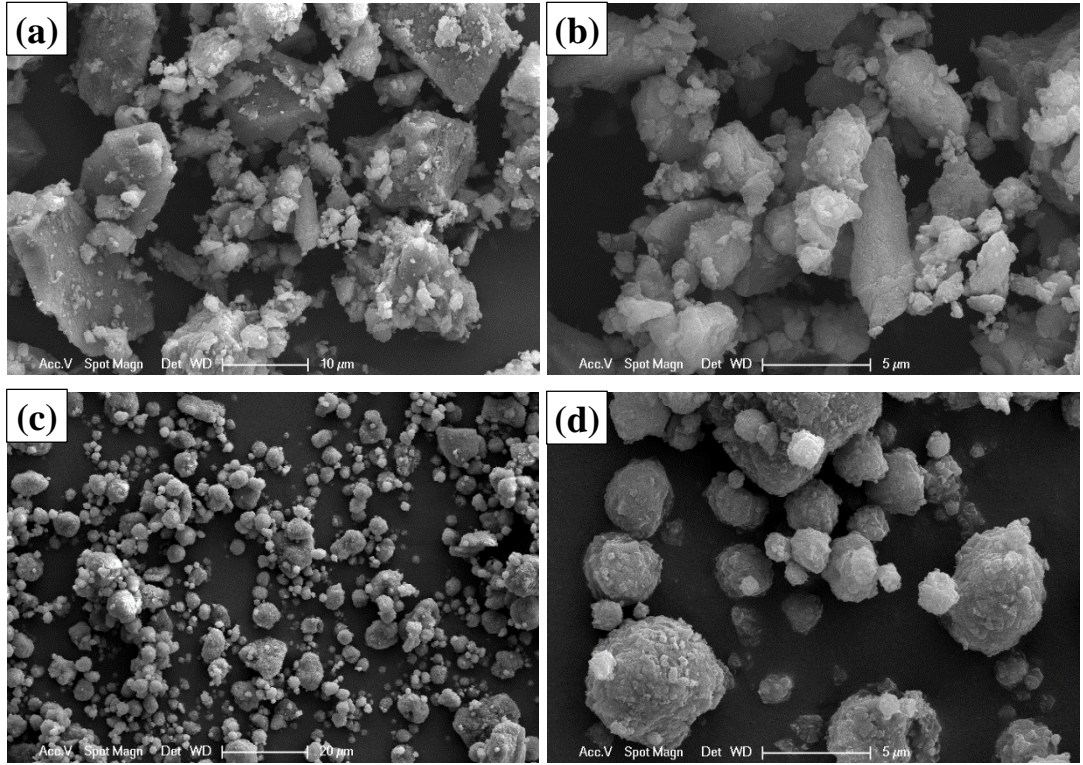
Şekil 6.7. (a) ve (b) E-A5Z5Y numunesine ait; (c) ve (d) S-A5Z5Y numunesine ait SEM mikroyapıları



Şekil 6.8. S-A5Z5Y Numunesine ait SEM mikroyapısı

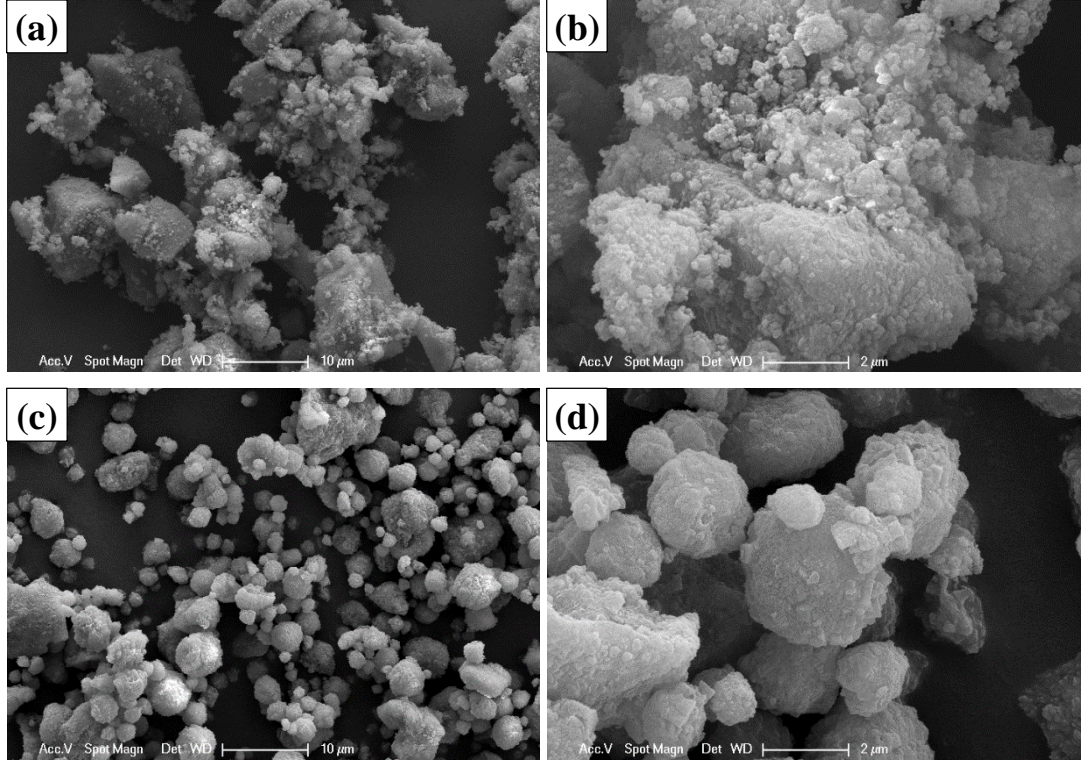
Şekil 6.9 (a) ve (b)'de E-A15Z13Y numunesine ait sırasıya 1000 ve 5000 büyültmelerde alınan mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Mikroyapıda köşeli yapıda ve farklı geometrilere partiküller bulunmaktadır. Partikül boyutları homojen olmamakla birlikte partikül boyut dağılım aralığı geniştir. Büyük partiküller sert aglomera yapısındadır ve parçalanması için daha fazla öğütmeye ihtiyaç vardır.

Şekil 6.9 (c) ve (d)'de S-A15Z13Y numunesine ait sırasıya 1000 ve 5000 büyültmelerde alınan mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Sprey kurutucu ile kurutulan numunelerde partiküllerin küresel formda olduğu ve geniş partikül boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Küresel partiküllerin de daha küçük partiküllerin aglomerasyonu sonucu oluştuğu görülmektedir.



Şekil 6.9. (a) ve (b) E-A15Z13Y numunesine ait; (c) ve (d) S-A15Z13Y numunesine ait SEM mikroyapısı

Şekil 6.10 (a) ve (b) 'de E-A25Z5Y numunesinin sırasıyla 2000 ve 10000 büyültmelerde alınan mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Agat havanda öğütülen bu numunede 10µm ve üzeri büyük partiküller ile 250 nm boyutunda daha küçük boyutlu partiküller görülmektedir. Şekil 6.10 (c) ve (d)'de S-A25Z5Y numunesine ait verilen mikroyapı görüntülerinde hem küresel hem de küresel olmayan partiküllerin bulunduğu görülmektedir. Sprey kurutucunun nozülünden çıkarak kuruyan ve toz toplama haznesine ulaşan partiküllerde küresel morfoloji oluşması beklendiğinden, burada görülen küresel olmayan partiküllerin sprej kurutucunun kurutma haznesinin farklı bölgelerinde kurutma işlemine maruz kaldığı düşünülmektedir.

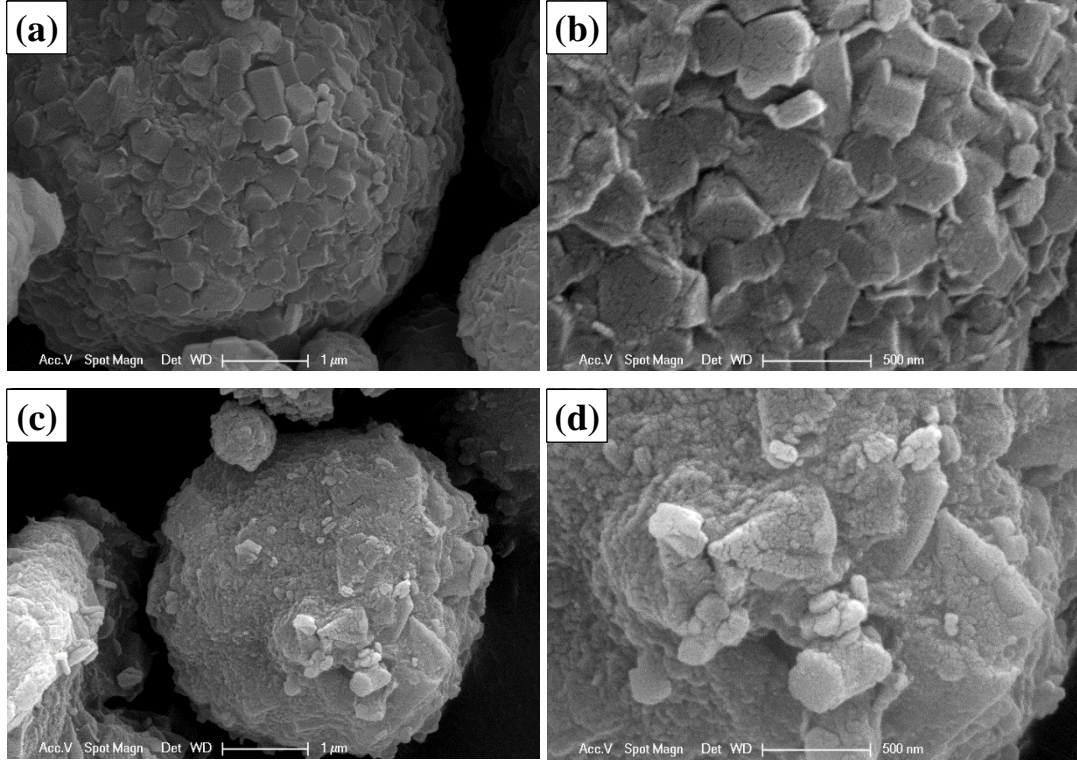


Şekil 6.10. (a) ve (b) E-A25Z5Y numunesine ait; (c) ve (d) S-A25Z5Y numunesine ait SEM mikroyapısı.

Şekil 6.11 (a) ve (b)'de S-A5Z13Y numunesine ait sırasıyla 20000 ve 50000 büyültmelerde alınan mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Sprey kurutucu ile kurutulan bu numunede küresel partiküllerin daha küçük boyutlarda küboit tipi partiküllerden oluştuğu görülmektedir.

Şekil 6.11 (c) ve (d)'de ise sprej kurutma uygulanmış ancak sprej kurutma öncesinde ultrasonik olarak ve aynı anda mikser ile karıştırma uygulanmış olan numuneye ait sırasıyla 20000 ve 50000 büyültmelerde alınan mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Mikroyapıda küresel partiküllerin daha küçük boyutlu partiküllerin aglomerasyonu sonucu oluştuğu görülmektedir. Burada ultrasonik ve mikser ile karıştırma sonucu daha küçük boyutlu olan küboit tipi partiküllerin daha da küçük nanometrik ölçekte partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Çöktürme işlemi sonrasında çöktürmenin tekrar saf su ile karıştırılması ve daha sonra ultrasonik ve mikser yardımı ile yapılan karıştırma işlemi sonucunda numunenin su içerisindeki dispersiyonu sağlanmış olur. Disperse olmuş çöktürmenin sprej kurutma esnasında, sprej kurutucuda herhangi bir tıkanmaya neden olmaması sonucunda kurutma

haznesinin sıcaklığında ani artışlar meydana gelmemiştir. Bu da partikül morfolojisini etkileyen parametrelerden birisidir.

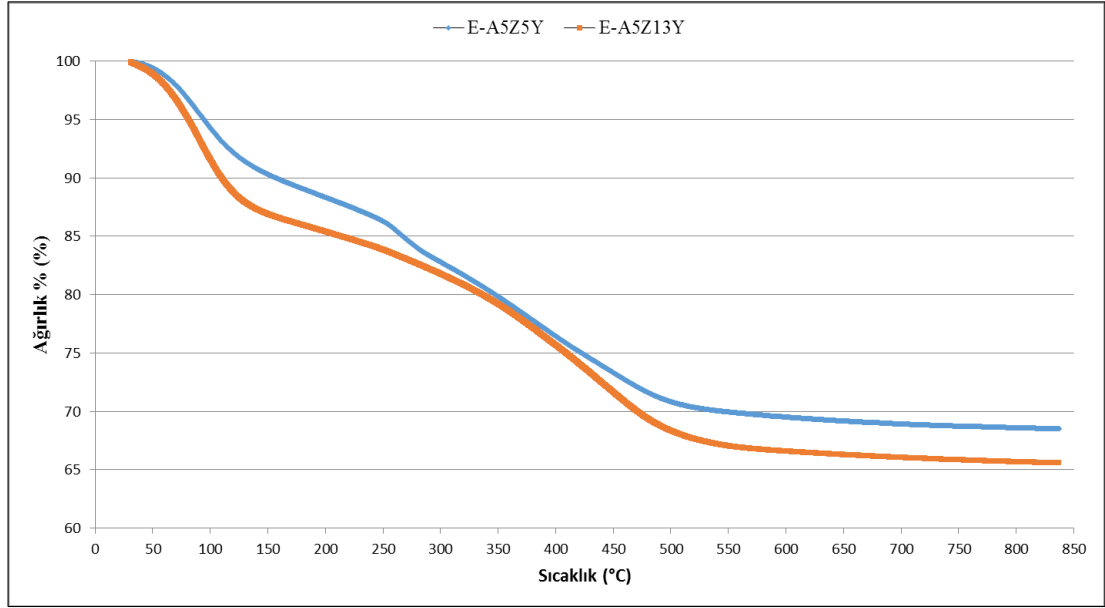


Şekil 6.11. (a) ve (b) S-A5Z13Y numunesine ait; (c) ve (d) S-A25Z13Y numunesine ait SEM mikroyapısı

6.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) Sonuçları

Etüvde 60°C'de 24 saat kurutulmuş olan numunelere yapılan diferansiyel termal analizlere göre elde edilen eğriler, numunelerde meydana gelen ağırlık kayıplarının hangi sıcaklıklarda gerçekleştiğini göstermektedir. Etüvde kurutulmuş olan numunelerde meydana gelen kütle kayıpları genellikle 30-130°C aralığında, 200-500°C aralığında iki kademe ve 500-830°C aralığında oldukça düşük miktarda olmak üzere 3 kademe gerçekleşmiştir. Bunlardan ilk aralığın (30-130°C) serbest suyun uzaklaşması olabileceği düşünülmüştür. 200-500°C aralığında iki kademe metal hidroksitlerin yapısındaki kristal suyun uzaklaşması sonucu ~%20 oranında kütle kaybı gerçekleşmiştir. 500-830°C aralığında ise yapıdaki böhmitin ve nitratların ayrışması olabileceği düşünülmektedir. Numunelerde meydana gelen ağırlık kaybı her bir numune için yaklaşık olarak % 40 civarlarındadır.

Sprey kurutucuda kurutulmuş numunelerde ise ilk ağırlık kaybı 30-230°C aralığında gerçekleşmiştir. Bunun yapıdaki serbest suyun uzaklaşmasından dolayı meydana geldiği düşünülmektedir. 230-330°C aralığında ani bir düşüş gerçekleşmiş ve 330-600°C aralığında da düşük bir hızda ağırlık kaybı yaşanmıştır. Bunun nedeninin, yapıda bulunan böhmit ve diğer hidroksil grupların parçalanması olduğu düşünülmektedir.



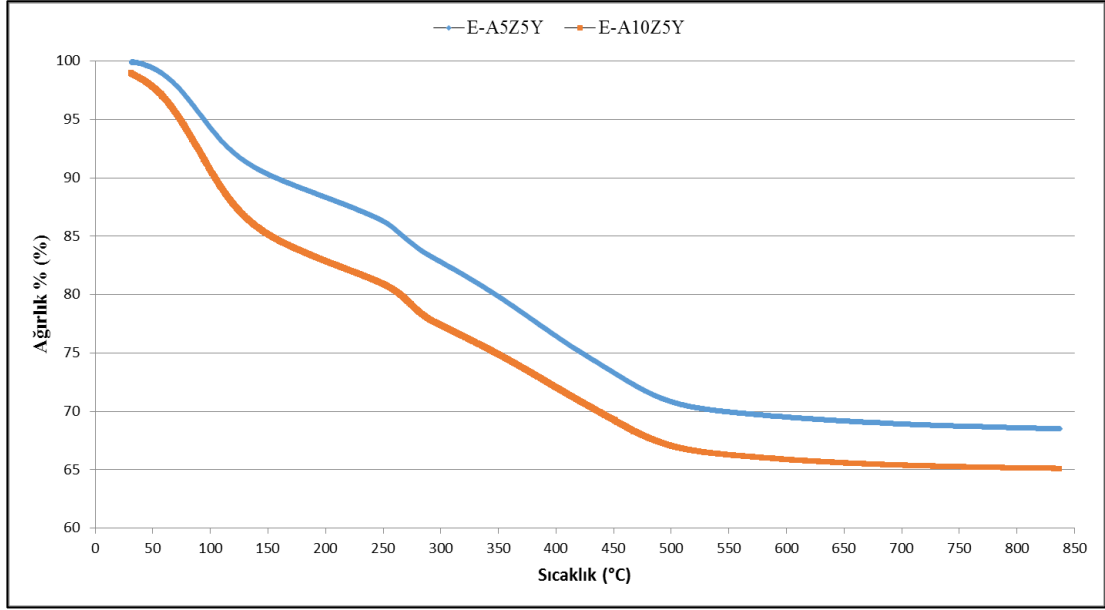
Şekil 6.12. E-A5Z5Y ve E-A5Z13Y numunelerine ait DTA sonuçları

Şekil 6.12’te verilen grafikte E-A5Z5Y ve E-A5Z13Y numunelerine ait DTA sonuçları görülmektedir. Her iki numunede de ağırlık kayıpları yukarıdaki açıklamalara paralel olarak gerçekleşen yapıdaki serbest suyun uzaklaşması ve diğer kademelerde de hidroksil grupların parçalanması olarak düşünülmektedir.

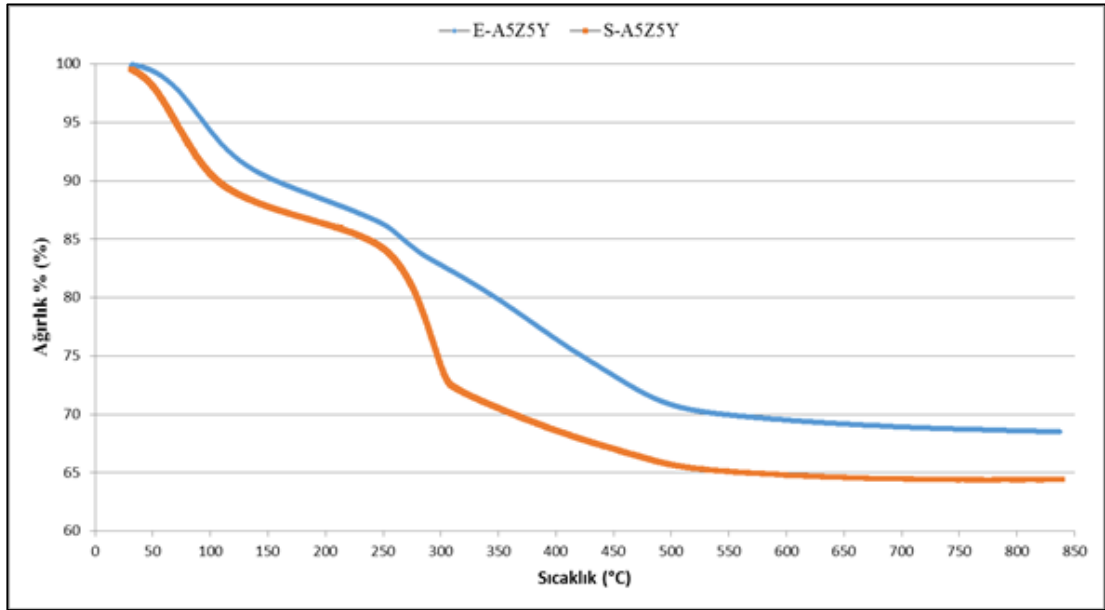
Şekil 6.13’te ise her ikisi de etüvde kurutulmuş olan numunelerden farklı Al₂O₃ ve ZrO₂ oranlarına sahip olan numunelere ait DTA sonuçları görülmektedir. Bu numunelerde ağırlık kayıpları paralel şekilde ilerlemektedir. İki numunenin ağırlık kayıpları arasında ~% 4 fark bulunmaktadır.

Şekil 6.14’da verilen DTA sonuçları etüvde kurutulmuş ve sprej kurutucu ile kurutulmuş olan aynı kimyasal kompozisyona sahip numunelerde meydana gelen ağırlık kaybı değişimlerini göstermektedir. S-A5Z5Y ve E-A5Z5Y’de 50-250°C aralığında yapıdaki serbest suyun uzaklaşması nedeniyle ağırlık kaybının

gerçekleştiği, ikinci aşamada 250-310°C aralığında ise hidroksil grupların yapıdan uzaklaşması nedeniyle ağırlık kaybı olduğu düşünülmektedir. E-A5Z5Y’de bu bölgedeki ağırlık kaybı S-A5Z5Y’ye göre daha azdır. S-A5Z5Y’de ise oldukça dar bir sıcaklık aralığında fazla ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Yapıdaki böhmit gibi diğer hidroksillerin yapıdan ayrışması ise her iki numunede de 550°C’ye kadar devam etmektedir.

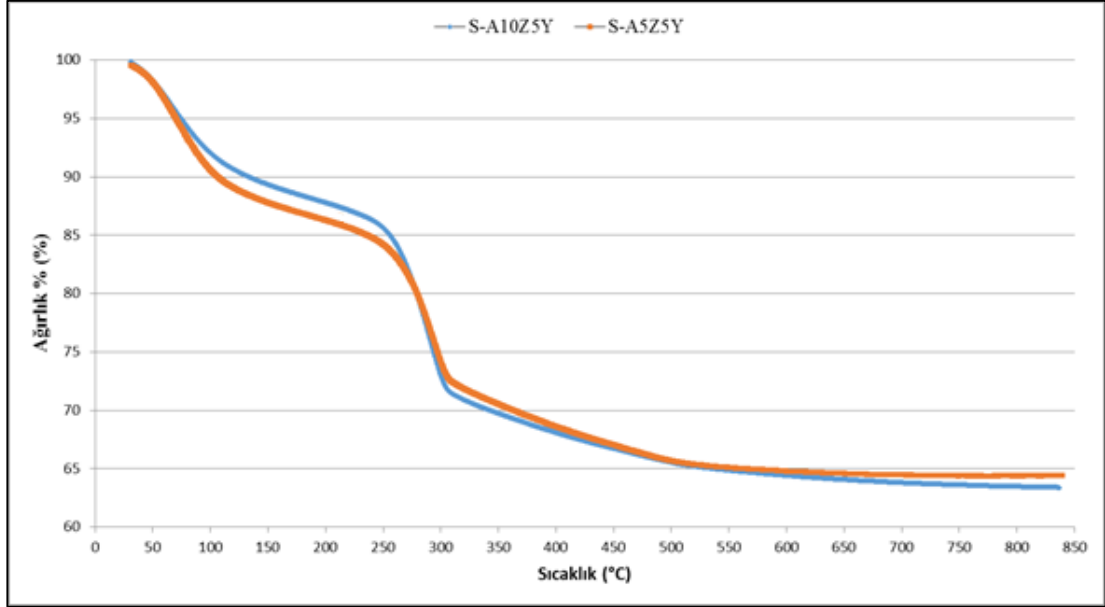


Şekil 6.13. E-A5Z5Y ve E-A10Z5Y numunelerine ait DTA sonuçları

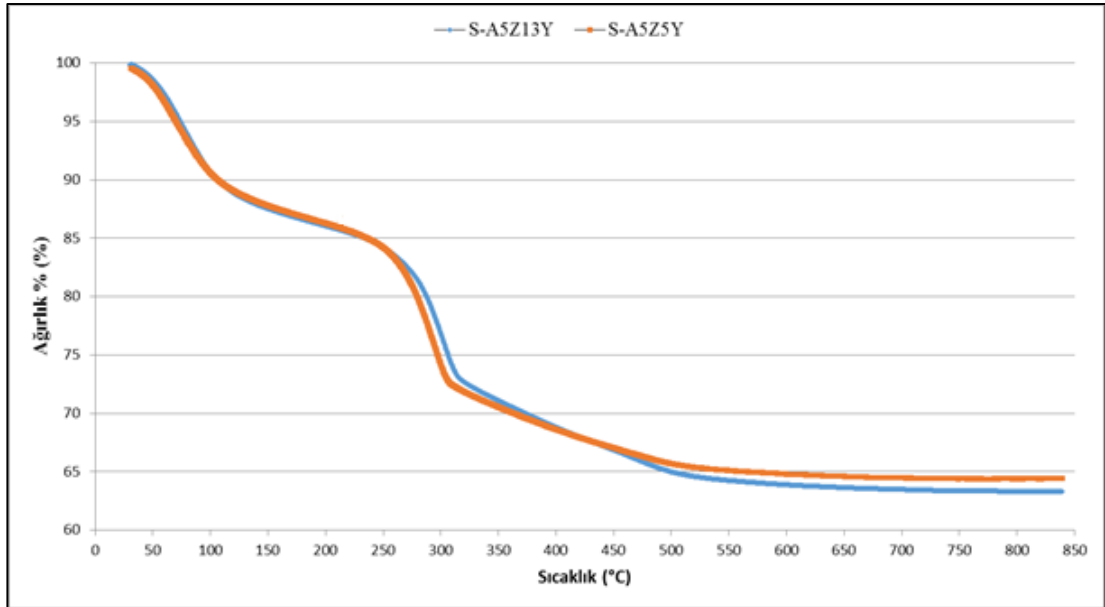


Şekil 6.14. E-A5Z5Y ve S-A5Z5Y numunelerine ait DTA sonuçları

Şekil 6.15’de değişen Al_2O_3 kompozisyonuna ve Şekil 6.16’de değişen Y_2O_3 kompozisyonuna rağmen yapılan DTA sonucunda serbest suyun ve hidroksil grupların yapıdan uzaklaştığı sıcaklık değerlerinin benzer karakteristiğe sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.15. S-A10Z5Y ve S-A5Z5Y numunelerine ait DTA sonuçları

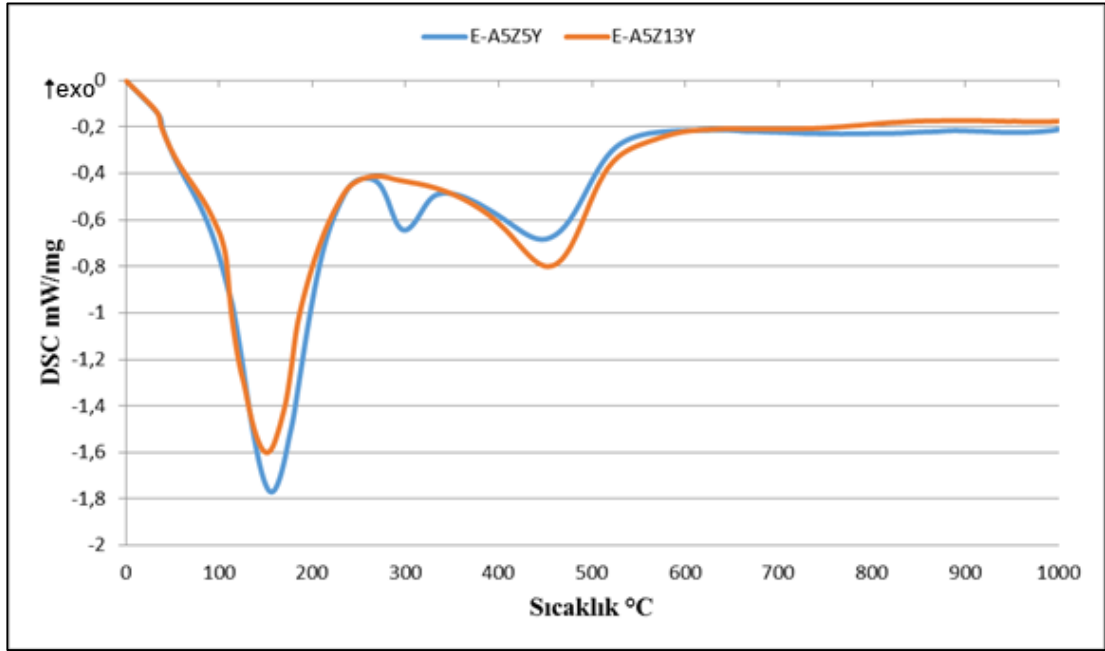


Şekil 6.16. S-A5Z13Y ve S-A5Z5Y numunelerine ait DTA sonuçları

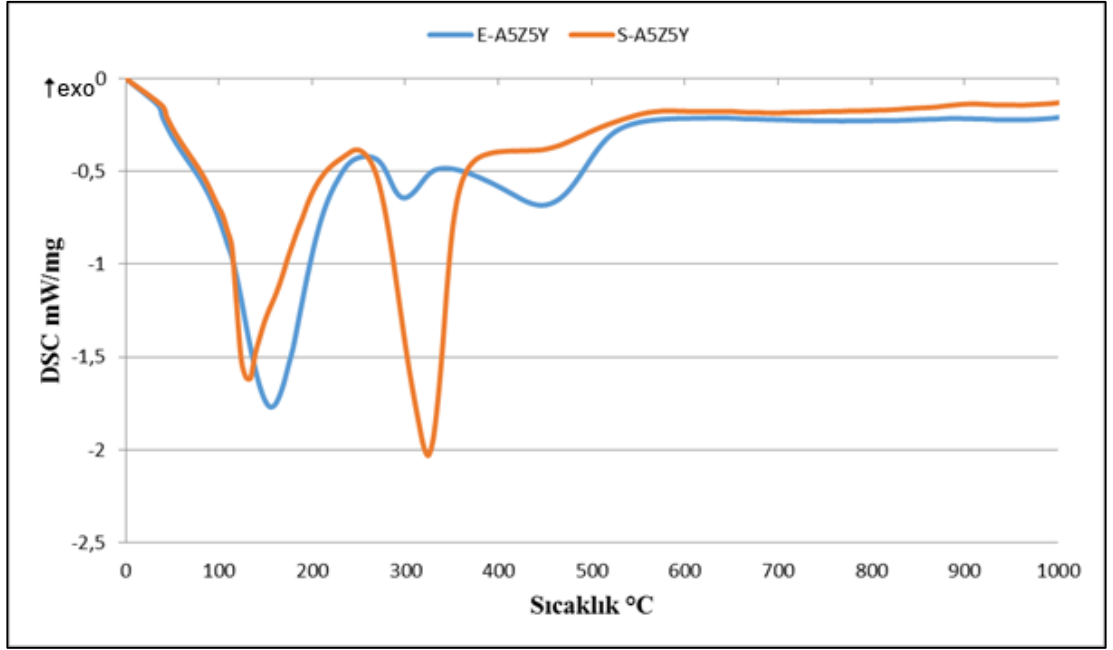
Yapılan DSC analizlerinde Şekil 6.17’de verilen numunelerde molce % 5 Y_2O_3 ile stabilize edilmiş zirkonya içeren E-A5Z5Y numunesi 600°C’ye kadar, 30-250°C aralığında, 250-350°C aralığında ve 350-600°C aralığında 3 adet endotermik pike

sahiptir. Molce % 13 Y_2O_3 ile stabilize edilmiş zirkonya içeren E-A5Z13Y numunesinde ise $600^{\circ}C$ 'ye kadar 2 adet endotermik pik görünmektedir. Pik sayısındaki azalmanın nitrat miktarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Şekil 6.18'de verilen E-A5Z5Y ve S-A5Z5Y numunelerine ait DSC analizlerine bakıldığında S-A5Z5Y numunesinde $30-250^{\circ}C$ aralığında, $250-400^{\circ}C$ aralığında ve $400-550^{\circ}C$ aralığında 3 adet endotermik pik görülmektedir. Düşük sıcaklıkta olan endotermik piklerin yapıdaki serbest suyun uzaklaşmasını ifade ettiği ve $250-400^{\circ}C$ aralığında hidroksil grupların yapıdan uzaklaşması sonucu meydana geldiği düşünülmüştür. $400-550^{\circ}C$ 'de ise böhmitin ayrışmasının sona erdiğini ifade eden endotermik pik bulunmaktadır.

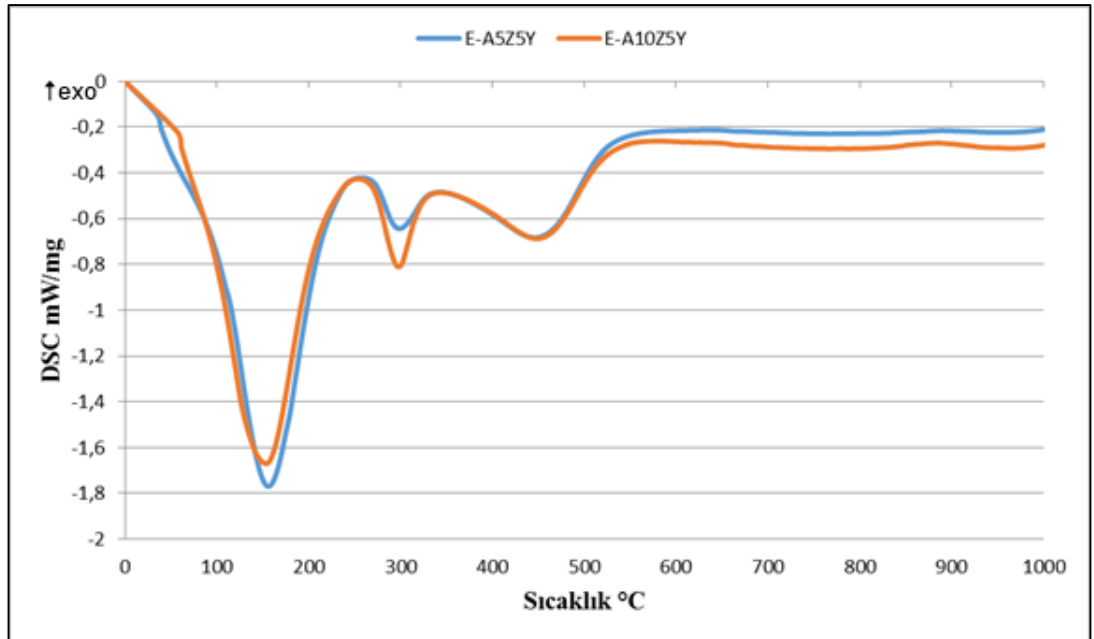


Şekil 6.17. E-A5Z5Y ve E-A5Z13Y numunelerine ait DSC analiz sonuçları

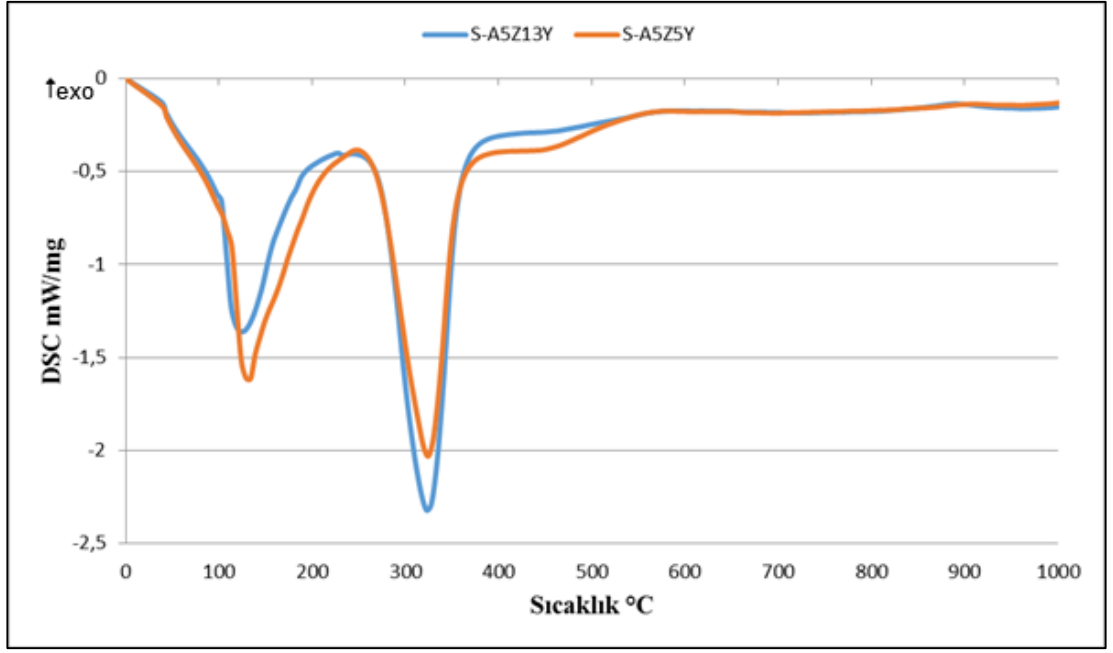


Şekil 6.18. E-A5Z5Y ve S-A5Z5Y numunelerine ait DSC analiz sonuçları

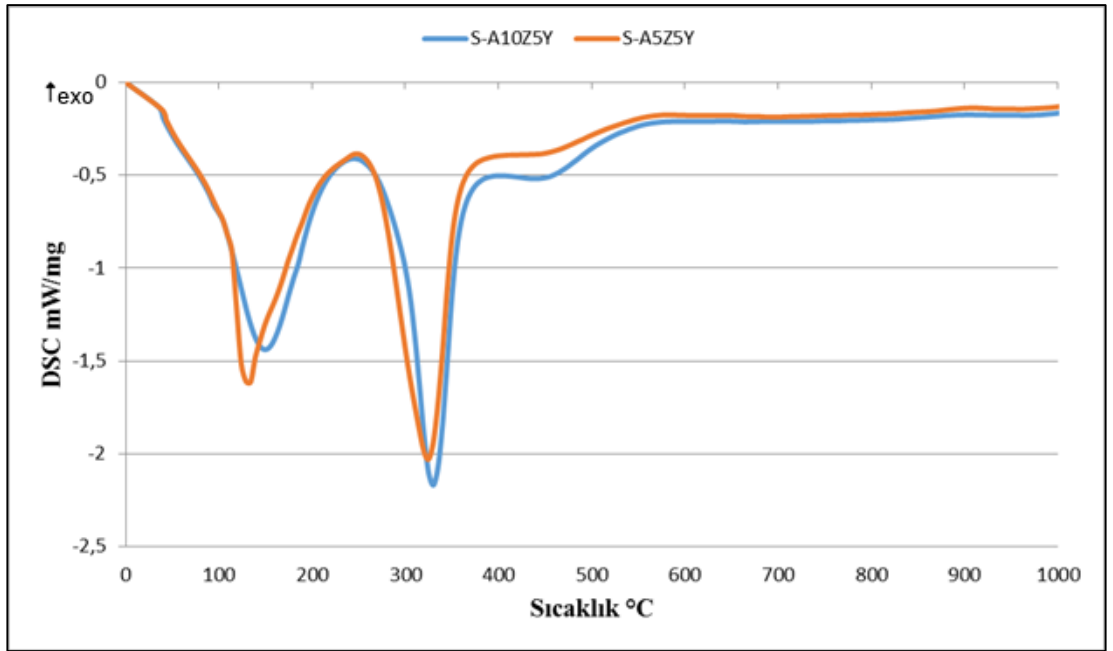
Şekil 6.19’de verilen E-A5Z5Y ve E-A10Z5Y numunelerine ait DSC analiz sonuçlarında, değişen Al_2O_3 kompozisyonuna rağmen endotermik piklerin benzer karakteristiğe sahip olduğu görülmektedir. Şekil 6.20 ve Şekil 6.21’de sprey kurutma yöntemi ile üretilmiş olan toz numunelerde değişen Y_2O_3 ve Al_2O_3 kompozisyonuna rağmen S-A5Z13Y, S-A5Z5Y ve S-A10Z5Y benzer DSC piklerine sahiptir.



Şekil 6.19. E-A5Z5Y ve E-A10Z5Y numunelerine ait DSC analiz sonuçları



Şekil 6.20. S-A5Z13Y ve S-A5Z5Y numunelerine ait DSC analizi sonuçları



Şekil 6.21. S-A10Z5Y ve S-A5Z5Y numunesine ait DSC analizi sonuçları

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, zirkonya ile toklaştırılmış alümina biyoseramik implant malzemelerin üretiminde kullanılan nano tozların çöktürme yöntemiyle üretimi ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Yapılan tane boyut ölçümlerinde elde edilen sonuçlar, 'E' ile kodlanmış olan etüvde kurutulmuş ve daha sonra agat havanda öğütülmüş olan numunelerin tane boyutunun homojen olmadığı ve ortalama tane boyunun 200 nm olduğu tespit edilmiştir. Ancak burada dikkati çeken husus yapılan taramalı elektron mikroskopisi incelemelerinde numunelerin tane boyutunun homojen olmaması ve agat havan içerisinde öğütmenin efektif olarak gerçekleştirilememesidir. Tane boyutları 20 mikron seviyelerinde çok büyük boyutta taneler ile çok küçük boyutta 200 nm seviyelerinde taneler bir arada bulunmaktadır.

Sprey kurutucuda kurutulan numunelerde ise tane boyut ölçümlerinin sonucunda elde edilen tane boyutu etüvde kurutulanlar ile benzer olarak 180 nm ortalama tane boyutunda oldukları görülmüştür. Tanelerin tane boyutu ölçümleri öncesinde ultrasonik dispersiyon işleminin 1 dakika yapılması sonucu partiküllerin aglomera olarak kaldığı ve yeteri kadar dispersiyonun sağlanamadığı düşünülmektedir. Bu nedenle tane boyutu açısından aralarında ciddi bir farkın olmadığı görülmektedir. Ancak BET yöntemi kullanılarak yüzey alanı ölçümünden hesaplanan ortalama tane boyutunda önemli bir farkın ortaya çıkacağı görülecektir. Ayrıca ölçümler öncesinde numuneler için zeta potansiyellerinin ölçülmesi de partiküllerin hangi ortamda daha iyi disperse olacağı hakkında belirleyici olacaktır. Su ortamında yapılan işlemler uygun başka bir çözücü ile de tekrar edilebilir.

Yapılan XRD analizleri sonucunda etüvde kurutulan numunelerin kristallinitesinin sprej kurutucuda kurutulanlara göre daha düşük olduğu görülmüştür. Pikler oldukça geniş ve piklerin sıklık değeri de oldukça düşüktür. Yapıda alüminyum hidroksit bileşimlerinin bulunduğu ve çok az sayıda numunede de itriyum hidroksit görüldüğü tespit edilmiştir. Yapıda bulunan zirkonyum hidroksite ait bir pik tanımlanmamıştır.

Sprey kurutmada kurutulan numunelerde ise piklerin daha belirgin ve şiddetlerinin de oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu da sprej kurutma yönteminin hem kristalin hem de nano tozlar üretmek için daha uygun olduğunu göstermektedir. Ancak yine de numunelerin kimyasal bileşimlerini tespit etmek için numunelerin 1500°C’de sinterleme işlemi yapılmıştır ve yapılan XRD analizleri sonucunda yapıda kristalin α -Al₂O₃ ve kübik ZrO₂ bulunduğu tespit edilmiştir. Yapıda belirgin herhangi bir safsızlık bulunmamaktadır.

SEM incelemeleri sonucunda etüvde kurutulan ve agat havanda öğütülen numunelerde tane boyutu homojen değildir. Taneler köşeli bir morfolojiye sahiptir. Sprej kurutucuda kurutulan numunelerde ise tane boyut dağılımı daha homojendir. Tanelerin şekli çok düzgün küresel morfolojide ve çiçeksi yapıya sahiptir. Bu yapı birçok plaka tipi partikülün bir arada aglomerasyonu sonucu oluşmuş olabilir. Bu plakaların da daha yüksek büyütmelerde bakıldığında aslında daha küçük nano taneciklerin birleşiminden oluştuğu görülmektedir.

Yapılan termal analizlerde numunelerin 30-830°C aralığında ısıtma rejiminde ~%40 ağırlık kaybına uğradıkları tespit edilmiştir. Bu kayıplar yapıda kalmış olabilecek organiklerin parçalanması, yapıdaki serbest suyun uzaklaşması ve metal hidroksitlerin parçalanması sonucu kristal suyun yapıdan uzaklaşması sonucu olduğu düşünülmektedir.

Sprej kurutucuda kurutulmuş numunelerde ise ilk ağırlık kaybı 30-230°C aralığında gerçekleşmiş, 230-330°C aralığında ani bir düşüş gerçekleşmiş ve 330-600°C aralığında da düşük bir hızda ağırlık kaybı yaşanmıştır. Burada meydana gelen piklerde de etüvde kurutulan numunelerle benzer şekilde kristal suyunun uzaklaşması, yapıda bulunan böhmite ve diğer metal hidroksitlerin parçalanması olaylarının gerçekleştiği düşünülmektedir.

Çöktürme yöntemi diğer yöntemlere göre uygulanması daha kolay, ucuz malzeme gereksinimi olan ve elde olan ekipmanlar ile gerçekleştirilebilecek bir seramik toz üretim yöntemidir. Bu yöntem kullanılarak üretilmiş olan zirkonya ile toklaştırılmış alümina biyoseramik tozlarda iki farklı kurutma yöntemi seçilerek bu yöntemler birbirleri ile karşılaştırılmış ve elde edilen tozlara ait karakterizasyon sonuçları irdelenmiştir. Etüvde kurutma ve sprej kurutma yöntemleri ile kurutulan çöktürmelerde

mikroyapı açısından çok büyük farklılıklar bulunmakta, sprey kurutucu ile kurutulan tozlar mükemmel küresel morfolojiye sahip olmaktadır. Partikül boyutu da etüvde kurutulan numunelere göre oldukça küçük olmaktadır.

Sprey kurutucu ile kurutulan numunelerde sprey kurutucu nozülünde tıkanıklıklar oluşması ve bu sebeple kurutma haznesinden çıkış sıcaklığının hızla artması ortamın kararlılığını etkilemekte ve bu da elde edilen partiküllerin morfolojisini ve kimyasal yapısını değiştirmektedir. Nozülde meydana gelen tıkanıklıklara engel olması açısından numuneye ait sulu çözeltiye uygulanan ultrasonik karıştırıcı ve mikser ile karıştırma işlemi ile nozülde meydana gelen tıkanıklıklar engellenmiştir. Bu durumda da kurutma haznesinin sıcaklığı daha kararlı kalmakta ve cihaza müdahale yapılmaksızın daha kolay bir kurutma işlemi gerçekleştirilmektedir.

Çöktürme yöntemi ve ardından uygulanan sprey kurutucu ile kurutma işlemi kullanılarak, sprey kurutucuya beslenecek numuneye belirli sürelerde ultrasonik karıştırma ve mikser ile karıştırma işlemleri uygulanarak daha büyük ölçekli üretimler yapılabileceği düşünülmektedir. Küresel yumuşak aglomera yapısındaki tozlar ile yapılabilecek peletlerin yoğunluğunun sinterlenme öncesi ve sinterlenme sonrasında, etüvde kurutma uygulanarak agat havanda öğütülen numunelere kıyasla fazla olması beklenmektedir. Ham ve sinterlenmiş yoğunluğu yüksek olan peletler ile zirkonya ile toklaştırılmış alümina biyoseramik malzemesinin sertlik ve kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerinin araştırılması ve bu malzemenin biyoseramik implant malzeme olarak kullanılması için özelliklerinin iyileştirilmesi açısından faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

Abden M. J., Afroze J. D., Mamun M. A., Haqu M.M., Microstructure and Mechanical Properties of ZrO₂-40 wt% Al₂O₃ Composite Ceramics, *Materials Express*, 2014, 4 , 317:323.

Akyıldız E., Ticari Hidroksiapatit Esaslı Üç Bileşenli Kompozit Biyomalzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014, 389422.

Aruna S. T., Mukasyan A. S., Combustion Synthesis and Nanomaterials, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2008, 12, 44-50.

Biamino S., Ambrosio E. P., Manfredi D., Fino P., Badini C., Al₂O₃-ZrO₂ Nano Composites Produced by Solution Combustion Synthesis Followed by Ultrasonic Milling, *Materials Science and Engineering B*, 2009, 162, 53-58.

Biamino S., Ambrosio E. P., Manfredi D., Fino P., Badini C., Al₂O₃-ZrO₂ Nanocomposites Produced by Solution Combustion Synthesis Followed by Ultrasonic Milling, *Journal of Ceramic Processing Research*, 2011, 12(2), 207-211.

Bronzino D., *The Biomedical Engineering Handbook:Second Edition*, CRC Press, LCC, 626, 2000.

Bulut M., Karakurt L., Seramikler, *TOTBİD Türk Ortopedi ve Travmatoloji Birliği Derneği Dergisi*, 2011, 87-95.

Chandradass J., Bae D., Nano α -Al₂O₃-t-ZrO₂ Composite Powders by Calcining an Emulsion Precursor at 1100 °C, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 469, L10-L12.

Chevalier J., Gremillard L., Ceramics for Medical Applications: A Picture for The Next 20 Years, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29, 1245-1255.

Feng Q., Ma X. H, Yan Q. Z., Ge C. G., Preparation of Soft-Agglomerated Nano-Sized Ceramic Powders by Sol-Gel Combustion Process, *Materials Science and Engineering B*, 2009, 162, 53-58.

Gregori G., Burger W., Sergio V., Piezo-Spectroscopic Analysis of the Residual Stress in Zirconia-Toughened Alumina Ceramics: the Influence of the Tetragonal-to-Monoclinic Transformation, *Materials Science and Engineering A*, 1999, 271, 401-406.

Gür A. K., Taşkın M., Metalik Biyomalzemeler ve Biyoyum, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, 2004, 106-113.

Güven Ş., Biyoyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi, Süleyman Demirel Üniversitesi, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2014, **2**(3), 303-311.

Hazar B. A., Şener C. B., Biomaterials, *A Roadmap of Biomedical Engineers and Milestones*, 2012, **3**, 67-114.

Huang S., Binner J. G. P., Vaidhyanathana B., Todd R.I., Quantitative Analysis of the Residual Stress and Dislocation Density Distributions Around Indentations in Alumina and Zirconia Toughened Alumina (ZTA) Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34**, 753–763.

Kerkwijk B., Winnubst L., Mulder E. J., Verweij H., Processing of Homogeneous Zirconia-Toughened Alumina Ceramics with High Dry-Sliding Wear Resistance, *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82**, 2087-93.

Kerna F., Palmero P., Microstructure and Mechanical Properties of Alumina 5vol% Zirconia Nanocomposites Prepared by Powder Coating and Powder Mixing Routes, *Ceramics International*, 2013, **39**, 673–682.

Kumari L., Li W. Z., Xu J. M., Leblanc R. M., Wang D. Z., Li Y., Guo H., Zhang J., Controlled Hydrothermal Synthesis of Zirconium Oxide Nanostructures and Their Optical Properties, *Crystal Growth and Design*, 2009, **9**, 3874-80.

Manshori H., Aris S. M, Azhar A., Abdullah E., Ahmad Z., Effects of TiO₂ Addition On the Phase, Mechanical Properties, and Microstructure of Zirconia-Toughened Alumina Ceramic Composite, *Ceramics International*, 2015, **41**, 3961-3967.

Matsui K., Horikoshi H., Ohmichi N., Ohgai M., Cubic-Formation and Grain-Growth Mechanisms in Tetragonal Zirconia Polycrystal, *Journal of The American Ceramic Society*., 2003, **86**, 1401–1408.

Norouzbeigi R., Edrissi M., Modification and Optimization of Nano-Crystalline Al₂O₃ Combustion Synthesis Using Taguchi L16 Array, *Materials Research Bulletin*, 2011, **46**, 1615-1624.

Ormancı Ö., Titanyum Oksit İlaveli Alümina Zirkonya Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012, 12770.

Palmero P., Montonaro L., Reveron H., Chevalier J., Surface Coating of Oxide Powders: A New Synthesis Method to Process Biomedical Grade Nano-Composites, *Materials*, 2014, **7**, 5012-5037.

Pasinli A., Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2004, **4**, 25-34.

Pasinli A., Hidroksiapatit Biyoseramiklerin Biyomedikal Uygulamaları, Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 2004, 149969.

- Pekşen C., Doğan A., İmplant Dayanımı, *TOTBİD Dergisi*, 2011, **10** (2), p:122-128.
- Prasad D. H., Jung H. Y., Jung H. G., Kim B. K., Lee H. W., Lee J. H., Single Step Synthesis of Nano-Sized NiO-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Composite Powders by Glycine Nitrate Process, *Materials Letters*, 2008, **62**, 587-590.
- Quadir T., Gold B. H., Addition of Magnesium Oxide to Zirconia Toughened Alumina, 2014, US, Patent No.: 8,679,995 B1.
- Rafferty A., Alsebaie A. M., Olabi A. G., Prescott T., Properties of Zirconia-Toughened-Alumina Prepared via Powder Processing and Colloidal Processing Routes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **329**, 310–315.
- Rejab N. A., Azhar A., Ratnam M. M., Ahmad Z. A., The Effects of CeO₂ Addition on The Physical, Microstructural and Mechanical Properties of Yttria Stabilized Zirconia Toughened Alumina (ZTA), *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, **36**, 162–166.
- Rejab N. A., Azhar A. Z., Ratnam M. M., Ahmada Z. Z., The Relationship Between Microstructure and Fracture Toughness of Zirconia Toughened Alumina (ZTA) Added with MgO and CeO₂, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, **41**, 522–530.
- Salinas A. J., Regi V. M., Bioactive ceramics: From Bone Grafts to Tissue Engineering, *RSC Advances*, 2013, **3**, 11116-11131.
- Sarkar D., Adak S., Mitra N. K., Preparation and Characterization of an Al₂O₃-ZrO₂ Nanocomposite, Part I: Powder Synthesis and Transformation Behavior During Fracture, *Composites: Part A*, 2007, **38**, 124-131.
- Sarkar D., Mohapatra D., Ray S., Bhattacharyya S., Adak S., Mitra N., Synthesis and Characterization of Sol-Gel Derived ZrO₂ Doped Al₂O₃ Nanopowder, *Ceramics International*, 2007, **33**, 1275-1282.
- Sarkar R., Banerjee G., Ceramic Based Bio-Medical Implants, *Intercam*, 2010, **59**, 98-102.
- Shao Z., Zhou W., Zhu Z., Advanced Synthesis of Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Progress in Materials Science*, 2012, **57**, 804-874.
- Shin Y. S., Experimental Evaluation of Toughening Mechanisms in Alumina–Zirconia Composites, *Journal of The American Ceramic Society*, 1999, **82**, 1229–32.
- Singh V. K., Reddy B. R., Synthesis and Characterization of Bioactive Zirconia Toughened Alumina Doped with HAp and Fluoride Compounds, *Ceramics International*, 2012, **38**, 5333-5340.
- Sktania Z. D., Azharb A. Z, Ratnam M. M., Ahmada Z. A., The Influence of In-Situ Formation of Hibanite on the Properties of Zirconia Toughened Alumina (ZTA) Composites, *Ceramics International*, 2014, **40**, 6211–6217.

Steven M. K., Kocagöz S., Arholt C., Huet R., Ueno M., Walter W., Advances in Zirconia Toughened Alumina Biomaterials for Total Joint Replacement, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.*, 2014, **31**, 107–116.

Tang D., Lim H. B, Lee K. J., Lee C. H., Cho W. S., Evaluation of Mechanical Reliability of Zirconia-Toughened Alumina Composites for Dental Implants, *Ceramics International*, 2012, **38**, 2429–2436.

Tianmin H., Qiang H., Nan W., Synthesis of Nano-Sized YSZ Powders From Glycine-Nitrate Process and Optimization of Their Properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **396**, 309-315.

Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y., Sol-gel Yöntemi Genel Prensipleri, *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2013, **31**, 456:476.

Volpato C., Garbelotto L., Bondioli M., Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations, *Advances in Ceramics*, 2011, **17**, 397-420.

Xianglong H., Zuozhong L., Li F., Wei W., Jianfeng C., Chunyu X., Hong Z., Co-Precipitated Synthesis of Al_2O_3 - ZrO_2 Composite Ceramic Nano Powders by Precipitant and Drying Method Regulation: A Systematic Study, *Ceramics International*, 2015, **41**, 505–513.

Yazıcı E., MgO-Kısmen Stabilize Zirkonya Dental Altyapı Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 2013, 336978.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Yıldız Ö., **Yılmaz M.**, Zirconia Toughened Alumina Bioceramic Implant Materials: Synthesis and Characterization of Alumina and Zirconia Powders, *International Congress on Biomaterials and Biosensors*, Ölüdeniz, 16-19 Nisan 2015.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2008 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 2012 yılında lisans eğitimini tamamladıktan sonra aynı yıl Kocaeli Üniversitesi'nde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2014 yılı Mart ayında da aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaya başladı ve görevine halen devam etmektedir.