

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİTANYUM OKSİT İLAVELİ ALÜMİNA ZİRKONYA KOMPOZİTLERİNİN
SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özden ORMANCI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİTANYUM OKSİT İLAVELİ ALÜMİNA ZİRKONYA KOMPOZİTLERİNİN
SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Özden ORMANCI
(506101443)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101443 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Özden ORMANCI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Titanyum Oksit İlaveli Alümina Zirkonya Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gültekin GÖLLER**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU**

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İpek AKIN

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2012**

Savunma Tarihi : **5 Haziran 2012**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamı yöneten, bilgi ve tecrübeleri ile beni aydınlatan, tez çalışmam süresince bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e,

Her konuda yardımcı olup çalışmalarımın düzenli yürümesini sağlayan, yüksek lisans tezimi bitirmemde sonsuz emeği geçen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. İpek AKIN'a,

Tez çalışmalarım süresince katkılarını esirgemeyen hocalarım Prof.Dr.Filiz ŞAHİN'e ve Prof.Dr.Onuralp YÜCEL'e,

Karakterizasyon çalışmalarımın gerçekleşmesinde emeği geçen, çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen H. Hüseyin SEZER'e, tüm çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen ve yanımda olan Talat Tamer ALPAK'a, numunelerin üretim aşamasındaki katkılarından dolayı Hasan DİNÇER'e,

Çalışma arkadaşlarım Müh. B.Zeynep BİLGİÇ, Müh. Sümbüle SAĞDIÇ, Müh. Barış YAVAŞ, Müh. Burak ACİCBE, Müh. Fatih DENİZALP, Müh. Nilüfer METİN, Yük. Müh. Mehmet Mümtaz DOKUR ve Araş. Gör. Mustafa Güven GÖK, Müh. Ayten Kübra TÜRKMEN'e,

Yüksek lisans çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen tüm bölüm hocalarıma ve çalışanlarına,

Hayatımın her anında sevgi ve hoşgörü ile yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili annem, babam ve ağabeyim ve ablama,

Teşekkür, sevgi ve saygılarımla...

Mayıs 2012

Özden Ormancı

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	.v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KOMPOZİT MALZEMELER.....	3
2.1 Kompozit Malzemeler ve Sınıflandırılması.....	3
2.2 Seramik Matrisli Kompozitler (SMK).....	3
3. ALÜMİNA (Al₂O₃).....	5
3.1 Alümina Esaslı Seramiklerin Uygulamaları.....	6
4. ZİRKONYA (ZrO₂).....	9
4.1 Dönüşüm Toklaşması.....	10
4.2 Zirkonya Esaslı Seramiklerin Uygulamaları.....	11
5. ZİRKONYA TAKVİYELİ ALÜMİNA ESASLI KOMPOZİTLERİN GELİŞİMİ.....	15
6. SİNERLEME.....	19
6.1 Sinterleme Parametreleri.....	20
6.2 Sinterleme Aşamaları.....	20
6.3 Sinterleme Mekanizmaları.....	22
6.3.1 Katı hal sinterlemesi.....	22
6.3.2 Sıvı faz sinterlemesi.....	23
6.4 Basıncılı Sinterleme.....	24
6.4.1 Tek eksenli sıcak presleme (HP).....	24
6.4.2 Sıcaklık izostatik presleme (HIP).....	25
6.4.3 Spark plazma sinterleme (SPS).....	25
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
7.1 Kompozitlerin Üretimi.....	30
7.2 Kompozitlerin Karakterizasyonu.....	32
7.2.1 Yoğunluk değerlerinin ve sinterleme davranışlarının belirlenmesi.....	32
7.2.2 Mikroyapı karakterizasyonu.....	33
7.2.2.1 Kompozitlerin faz analizleri.....	33
7.2.2.2 Kompozitlerin SEM analizleri.....	33
7.2.3 Mekanik özelliklerin karakterizasyonu.....	33
7.2.4 Hücre kültürü analizi.....	34
8. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	35
8.1 Yoğunluk Değerlerinin ve Sinterleme Davranışlarının Belirlenmesi.....	35
8.1.1 Sinterleme davranışları üzerine YSZ ilavesinin etkisi.....	36
8.1.2 Sinterleme davranışları üzerine TiO ₂ ilavesinin etkisi.....	37

8.2 Kompozitlerin Mikroyapı Analizleri	39
8.2.1 Kompozitlerin faz analizleri	39
8.2.2 Kompozitlerin SEM analizleri	43
8.3 Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu	45
8.3.1 YSZ ve TiO ₂ ilavesinin Vickers mikrosertlik değerleri üzerine etkisi....	45
8.3.2 YSZ ve TiO ₂ ilavesinin kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi.....	48
8.4 Kompozitlerin hücre kültürü analizleri	51
9. SONUÇLAR	53
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ	57

KISALTMALAR

YSZ	: İttriyum oksit stabilize edilmiş zirkonya
CSZ	: Kübik stabilize zirkonya
Y-Mg-PSZ	: İttriyum magnezyum oksit stabilize zirkonya
Y-TZP	: İttriyum oksit ile kısmi stabilize zirkonya
Mg-PSZ	: Magnezyum oksit ile kısmi stabilize edilmiş zirkonya
ZTA	: Zirkonya takviyeli alümina esaslı kompozitler
SMKM	: Seramik matrisli kompozit malzemeler
SPS	: Spark plazma sinterleme
HP	: Tek eksenli sıcak presleme
HIP	: Sıcak izostatik presleme

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3. 1 : Alüminanın mekanik özellikleri [4].....	6
Çizelge4.1 : Farklı oksitler ile stabilize edilen zirkonyanın özellikleri, CSZ, kübik stabilize zirkonya; Y-Mg-PSZ, yitrium magnezyum oksit stabilize zirkonya; Y-TZP, yitrium oksit ile kısmi stabilize zirkonya.....	10
Çizelge 4. 2 : YSZ ve Mg-PCZ seramiklerin özellikleri.....	12
Çizelge 4. 3 : Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ ve ZTA seramiklerinin mekanik özellikleri.....	12
Çizelge 6. 1 : Sinterleme aşamaları ve meydana gelen değişimler.....	20
Çizelge 6. 2 : Sinterleme mekanizmaları.....	22
Çizelge 7. 1 : Numunelere ait bileşimler ve sinterleme parametreleri.....	31
Çizelge 8.1 : 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen numunelerin relatif yoğunluk değerleri.....	35
Çizelge 8. 2 : Numunelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.....	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1:Yüksek saflıktaki ve yoğunluktaki alüminanın porozite miktarının taneboyutu ile değişimi [3]..	5
Şekil 3. 2 : Ultra-yüksek molekül ağırlıklı polietilen ve metal etkileşimi sonucunda meydana gelen aşınma	7
Şekil 4.1 : Zirkonyanın kristal yapıları, a) kübik yapı (c-ZrO ₂), b) tetragonal yapı (t-ZrO ₂), c)monoklinik yapı (m-ZrO ₂) [7]	9
Şekil4.2 :Zirkonya dönüşüm toklaşmasının şematik gösterimi; (a) faz dönüşümünden önce çatlak (b) faz dönüşümü ile çatlak tutulması	11
Şekil 6. 1 : İtici güç, $\Delta(\gamma A)$, altında gerçekleşen sinterleme [13]	19
Şekil 6. 3 : Sinterlemede nokta teması ile başlayan ve parçacıklar arası bağ gelişimini gösteren iki küre modeli	21
Şekil 6.4: Parçacıkların nokta temasından başlayarak sinterleme sırasındaki gözenek yapı değişimlerinin gösterimi	22
Şekil 6. 5 : Sıvı faz sinterlemede ıslatma ve yüzey enerjileri	23
Şekil 6.6 : İki toz karışımı kullanılarak sıvı faz sinterlemesinin kavramsal aşamaları	24
Şekil 6. 7 : Sıcak pres sisteminin şematik gösterimi [14]	24
Şekil 6. 8 : Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik gösterimi [14]	25
Şekil 6. 9 : Spark plazma sinterleme (SPS) sisteminin şematik gösterimi [2]	27
Şekil 6. 10 : Partiküller arasında darbeli akım akışı [2]	27
Şekil 7. 1 : Numunelerin üretildiği SPS sistemi	29
Şekil 7. 2 : (a) kalıp içi, (b) hazırlanmış kalıp, (c) chamber içi kalıp görüntüleri ...	30
Şekil 7. 3 : Deneysel çalışmalar akım şeması	32
Şekil 7. 4 : JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu	33
Şekil 8.1: 40 MPa basınç altında, 5dakika süre ile sinterlenen 100A,95A5Z, 90A10Z, 85A15Z, 80A20Z, 70A30Z numunelerine ait çekilme eğrileri	36
Şekil 8. 2 : 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen 90A10Z, 90A10Z3T, 90A10A5T kompozitlerine ait çekilme eğrileri	37
Şekil 8.3 :40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen numunelere ait çekilme hızı eğrileri	38
Şekil 8.4 :Hacimce %95 Al ₂ O ₃ içeren kompozitlere ait XRD diyagramları (a) 95A5Z, (b) 95A5Z3T, (c) 95A5Z5T	40
Şekil 8.5 :Hacimce %90 Al ₂ O ₃ içeren kompozitlere ait XRD diyagramları (a) 90A10Z, (b) 90A10Z3T, (c) 90A10Z5T	41
Şekil 8.6 :Hacimce %85 Al ₂ O ₃ içeren kompozitlere ait XRD diyagramları (a) 85A15Z, (b) 85A15Z3T, (c) 85A15Z5T	41
Şekil 8.7 :Hacimce %80 Al ₂ O ₃ içeren kompozitlere ait XRD diyagramları (a) 80A20Z, (b) 80A20Z3T, (c) 80A20Z5T	42
Şekil 8.8 :Hacimce %75 Al ₂ O ₃ içeren kompozitlere ait XRD diyagramları (a) 75A25Z, (b) 75A25Z3T, (c) 75A25Z5T	42

Şekil 8. 9 :	40 MPa basınç altında, 5 dk sinterkenen numunelere ait mikroyapı görüntüleri (a) Al_2O_3 , (b) 90A10Z, (c), 90A10Z3T (d) 90A10Z5T.....	43
Şekil 8.10 :	40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlen numunelere ait mikroyapı görüntüleri (a) 85A15Z3T, (b) 85A15Z5T.....	46
Şekil 8.11 :	40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen Al_2O_3 -YSZ kompozitlerinin Vickers mikrosertlik değerleri.....	46
Şekil 8. 12 :	40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiO_2 ilaveli Al_2O_3 -YSZ kompozitlerinin Vickers mikrosertlik değerleri	47
Şekil 8.13 :	40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen Al_2O_3 -YSZ kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri	48
Şekil 8. 14 :	40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiO_2 ilaveli Al_2O_3 -YSZ kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri.....	49
Şekil 8. 15 :	40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen numunelerin çatlak görüntüleri (a) 90A10Z, (b) 90A10Z5T.....	52
Şekil 8. 16 :	40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen 85A15Z, 85A15Z3T ve 85A15Z5T kompozitlerine ait hücre canlılığı değişimleri.....	52
Şekil 8. 17 :	40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen 85A15Z, 85A15Z3T ve 85A15Z5T kompozitlerine ait alkalen fosfataz enzim aktiviteleri...	52

TİTANYUM OKSİT İLAVELİ ALÜMİNA ZİRKONYA KOMPOZİTLERİNİN SPARK PLAZMA SİNTERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Alüminyum oksit (Al_2O_3) seramikleri sahip olduğu yüksek sertlik ve mukavemet değerleri ile kimyasal dayanım, aşınma direnci ve biyouyumluluk özellikleri, yüksek teorik yoğunluklarda sinterlenmiş alumina esaslı seramiklerin dental uygulamalarda, kalça ve diz implantlarında kullanımına olanak sağlamaktadır. Ancak Al_2O_3 'ün düşük kırılma tokluğu değeri, özellikle biyoseramik olarak kullanımını sınırlandırmakta, vücut içerisinde çatlak ilerlemesi kontrol edilemeyeceğinden ciddi bir risk oluşturmaktadır. Al_2O_3 seramiklerinin kırılma tokluğunu arttırmak amacıyla fiber, visker veya ikincil fazların ilave edilebileceği çeşitli çalışmalar ile belirlenmiştir.

Zirkonyum oksit (ZrO_2), alüminanın kırılma tokluğunu arttıran en önemli bileşenlerden biridir. Ancak biyomedikal implant olarak kullanılan ZrO_2 esaslı seramik malzemelerin en önemli dezavantajlarından biri fizyolojik sıvılarla temas halinde olduklarında, tetragonalden monoklinik faza dönüşüm sonucu zamanla mukavemetlerindeki azalmadır. Tetragonal-monoklinik dönüşümü tersinir bir dönüşüm olup, hacim değişikliği (%4-5) ve kayma gerilimine (%14-15) neden olur. Zirkonyanın gösterdiği dönüşüm toklaşmasında tane boyutu ve boyut dağılımı da etkilidir.

Stabilizörlerin katkısı ile yarı kararlı t- ZrO_2 yapıdan, kararlı monoklinik (m- ZrO_2) faza dönüşümü sağlayan itici güç azalır ve tetragonal faz mikroyapıda tutulur. Y_2O_3 , tetragonal faz dönüşebilirliğinde olumlu etkiye sahip olması ve tokluğu sebebiyle zirkonya seramiklerinde kullanılan en popüler stabilizördür. Alümina ve YSZ seramiklerinin sahip oldukları üstün özellikler ile bir araya getirilen ve zirkonya ile toklaştırılmış alümina olarak adlandırılan malzemeler, pek çok yapısal uygulamada monolitik alümina veya zirkonya seramiklerine tercih edilmektedir.

Yüksek yoğunluğa sahip alümina esaslı seramiklerin, hava veya farklı atmosfer ortamlarında, basınçsız sinterleme teknikleri kullanılarak üretilebilmeleri için uzun sinterleme sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da aşırı tane büyümesi ile sonuçlanmaktadır.

Spark plazma sinterleme tekniği, alümina esaslı seramiklerin daha düşük sıcaklıklarda, kısa sürede sinterlenmesini mümkün kılmaktadır. SPS tekniğinde tek eksenli basınç altında, grafit kalıp ve numuneye direkt olarak darbeli akım uygulanır. Tane büyümesi, yüksek ısıtma hızları ile engellenebilir ve yüksek sıcaklıklarda densifikasyon hızlandırılır. Böylelikle, yüksek ısıtma hızları ve kısa proses süreleri ile mikroyapı kontrol edilebilir.

Bu çalışmada, alümina, alümina-İtriya stabilize zirkonya ve ağırlıkça %3 ve %5 TiO₂ içeren alümina-İtriya stabilize zirkonya kompozitleri farklı sıcaklıklarda, spark plazma sinterleme (SPS) tekniği kullanılarak üretilmiştir.

Başlangıç tozları olarak Al₂O₃ (ortalama partikül boyutu 0,6 µm), 3 mol İtriya stabilize ZrO₂ (ortalama partikül boyutu 0,1 µm) ve TiO₂ kullanılmıştır. Hammaddeler uygun oranlarda tartılarak, bilyalı değirmende, etanol ortamında 24 saat karıştırılmış ve kurutulmuştur.

İç çapı 50 mm olan grafit kalıbın toz karışımı ile doldurulmasının ardından toz, spark plazma sinterleme tekniği ile sinterlenmiştir. Temizleme işlemlerinin kolaylaştırılması ve iletkenliğin artırılması için punç ve toz arasına ve kalıp ve toz arasına grafit kağıt yerleştirilmiştir. SPS prosesi sırasında tek eksenli 40 MPa basınç ve darbeli doğru akım (12 ms/açık, 2 ms/kapalı) uygulanmıştır.

Grafit kalıp yüzeyine odaklanmış optik pirometre sıcaklığı ölçmek ve ayarlamak için kullanılmış, akım manuel olarak ayarlanmıştır. SPS prosesi esnasındaki çekilme, grafit punçların yerdeğiştirme miktarından belirlenmiştir. Sinterlenen numuneler 50 mm çapında 5 mm kalınlığında, pelet formunda üretilmiştir. Üretim sonrasında grafik kağıdı uzaklaştırmak amacıyla kuşlama yapılmıştır.

Yoğunluk değerleri, Arşimet Prensibi ile belirlenmiş, Al₂O₃, YSZ ve TiO₂'nin teorik yoğunlukları kullanılarak relatif yoğunluk değerlerine çevrilmiştir. Yaklaşık %99 relatif yoğunluğa sahip kompozitler elde edilmiştir.

Faz analizleri, X ışını difraktometresi kullanılarak Cu-Kα radyasyonu ile, 20-80° arasında gerçekleştirilmiştir. Faz analizlerinde t-ZrO₂, α-Al₂O₃'e ait karakteristik pikler gözlenmiş, ayrıca ikinci bir faz, ZrTiO₄, oluşumu belirlenmiştir.

Sinterlenen numunelerin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri tarama elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Alümina tane büyümesi hacimce %10 YSZ ilavesi ile belirgin şekilde engellenmiştir. Zirkonyanın ikinci faz olarak yapıda bulunması tane sınırı ilerlemesini engelleyerek alümina tane büyümesinin önüne geçmiştir.

Vickers mikrosertlik (Hv) değerleri 9,8 N yük altında belirlenmiştir. Al₂O₃-YSZ kompozitlerinin sertliğinde, YSZ hacimce %10'dan %30'a çıkarıldığında azalma gözlenmiştir. Bu etki İtriya ile stabilize edilen zirkonyanın alümina ile kıyaslandığında daha düşük sertliğe sahip olması ile açıklanabilir. Ağırlıkça %3 ve %5 TiO₂ ilavesi ise Al₂O₃-YSZ kompozitlerinin sertliğini düşürmüştür. Bu etki ise ZrTiO₄ oluşumuna dayandırılabilir.

Kırılma tokluğu (K_{1C}) mikrosertlik ölçüm cihazı kullanılarak, 19,6 N yük altında, indentasyon çevresinde oluşan çatlakların uzunluklarından hesaplanmıştır. Al₂O₃'ün kırılma tokluğu %30 YSZ ilavesi ile 2,8 MPa·m^{1/2} den 4,2 MPa·m^{1/2} ye yükselmiştir.

Hücre kültürü testlerine göre osteoblast hücreleri Al₂O₃-YSZ ve Al₂O₃-YSZ-TiO₂ kompozitleri bulunan kültür ortamında büyümeye devam etmiş, kompozitlerin hücreler ile olumlu veya olumsuz herhangi bir etkileşime girmediği gözlenmiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF THE ADDITION OF TiO₂ ON ALUMINA ZIRCONIA COMPOSITES PREPARED BY SPARK PLASMA SINTERING

SUMMARY

A biomaterial can be simply defined as a synthetic material used to replace part of a living system or to function in intimate with living tissue. When biomaterials are implanted into the body, two factors will determine the fate of the biomaterials. One is tissue response to the biomaterials, i.e. physico-chemical properties, cytotoxicity, and chemical compositions. The other is the change in biomaterial properties after implantation, i.e. body fluid erosion, and enzyme degradation. Bioceramics is a large class of inorganic nonmetallic materials. It is widely used in repairing and replacing skeletal and hard tissues such as hip-joints, teeth, and bone due to its antimicrobial activity and resistance to pH change, acid and base solutions, and high temperatures. At the same time, bioceramics generally show better tissue responses than polymers or metals. Most bioceramics do not release their components into the human body unless they are designed to be bioresorbable.

High density, high strength alumina and zirconia are often considered bioinert ceramics. Due to their excellent corrosion resistance, high wear resistance, and good biocompatibility, the major application of alumina or zirconia is in total hip joint and knee replacements.

High density sintered alumina based ceramics, Al₂O₃, are widely used for dental and orthopedic implants such as total hip and knee replacement prostheses. Their widespread use is based on a combination of good strength, high wear and chemical resistance, and good biocompatibility. However, slow crack growth resulted in a failure of alumina ceramic component with time in service. In order to increase the toughness of alumina, many techniques have been investigated based on the addition of fibers, whiskers and hard particulates.

Zirconia (ZrO₂) has been known to enhance the toughness of alumina. A major drawback of zirconia ceramics is their strength reduction, due to an unfavorable tetragonal (t) to monoclinic (m) martensitic phase transformation, with time when they are in contact with physiological fluids. The t-m transform is a reversible martensitic transformation, associated with a large temperature hysteresis (around 200°C), a finite amount of volume change (4-5%) and a large shear strain (14-15%), which leads to crumbling of the sintered part made of pure zirconia during cooling. It has been found that zirconia shows transformation toughening is influenced by the grain size and grain size distribution.

The tetragonal phase in zirconia ceramics can be obtained by using stabilizers. Yttria is the most popular stabilizer used for zirconia ceramics for its excellent mechanical properties, wear properties, and a good effect on tetragonal phase transformability.

Advantages of combined high hardness of alumina with highly fracture resistant yttria stabilized zirconia (YSZ) make Al_2O_3 -YSZ system as an alternative choice to alumina and zirconia monolithic ceramics for structural and functional applications.

Titania is a ceramic material, which is generally used as a white pigment or catalyst in manufacturing industries. In recent years, TiO_2 have become a topic of extensive biological investigations. TiO_2 ceramics are promising for implant applications.

The functions of additives for alumina and zirconia have been often aimed to lower the sintering temperature, tailor the microstructure, or improve the product properties. For example, the addition of TiO_2 has been reported to promote the sintering alumina and zirconia. However, the addition of titania to zirconia tends to result in the formation of zirconium titanate, depending on the mixing homogeneity and sintering temperature.

Al_2O_3 ceramics are normally densified by pressureless sintering in air or different atmospheres, resulting in a long sintering period to obtain full densification. Also, abnormal grain growth occurs during sintering process.

Spark plasma sintering (SPS) makes possible to densify Al_2O_3 based composites at a lower temperature and in a shorter times compared with conventional techniques. In the SPS technique, a pulsed direct current passes through graphite punch rods and dies simultaneously with a uniaxial pressure. The grain growth can be suppressed by rapid heating and the densification is accelerated at high temperature. Furthermore, the microstructure can be controlled by a fast heating rate and shorter processing times.

In this study, alumina, alumina-yttria stabilized zirconia composites containing 3 and 5 mass% TiO_2 were prepared using spark plasma sintering (SPS) technique at different temperatures.

Al_2O_3 (an average particle size of 0.6 μm), 3 mol yttria stabilized ZrO_2 (an average particle size of 0.1 μm) and TiO_2 powders were used as starting materials. The raw materials were weighed in appropriate quantities, ball milled in ethanol for 24 h and then dried.

A graphite die 50 mm in inner diameter was filled with the mixture, followed by sintering using spark plasma sintering apparatus. A graphitic sheet was placed between the punches and the powder, and between the die and the powder for easy removal and better conductivity. A uniaxial pressure of 40 MPa and pulsed direct current (12 ms/on, 2 ms/off) were applied during the entire SPS process. The pulsed direct current flows through the graphite die, the punches and the powder.

Relative density values of the samples studied, the microstructure and phase analysis was performed after sintering in a vacuum under 40 MPa pressure and with temperature range of 1350°C and 1400°C for 5 min. Afterwards, microhardness and fracture toughness were measured and cell culture tests were carried out by the immersed samples in the simulated body fluid solution, nearly equal to human blood plasma.

An optical pyrometer, focused on a small hole at the surface of the graphite die, was used to measure and adjust the temperature. The current was controlled manually. Linear shrinkage of the specimens during SPS process was continuously monitored by displacement of the punch rods. The sintered specimens were in the form of pellets 50 mm in a diameter and 5 mm thick and characterized after sand-blasted in order to remove graphitic sheet.

The bulk densities of the specimens were determined by the Archimedes' method and converted to relative density using theoretical densities of Al₂O₃, YSZ and TiO₂. Fully dense composites with a relative density of approximately 99% were obtained. The value of theoretical density depends on the composition and calculated using theoretical densities and volume fractions of Al₂O₃ (3.97 Mg/m³), YSZ (6.05 Mg/m³) and TiO₂ (4.20 Mg/m³).

The crystalline phases were identified by X-ray diffractometry in the range of 20-80° with Cu K α radiation. In phase analysis, the characteristic peak of t-ZrO₂, α -Al₂O₃ were identified. A second phase, ZrTiO₄ was also identified.

The microstructure of fracture surfaces of the sintered specimens were observed by scanning electron microscopy. The grain growth of alumina was inhibited significantly by the addition of 10 vol% yttria stabilized zirconia. The presence of zirconia as a second phase could be beneficial with respect to inhibition of grain growth. Fine zirconia particles could have a pinning effect of grain boundaries of alumina which inhibited the grain boundary migration.

Vickers hardness (HV) was measured under load of 9.8 N. The hardness of Al₂O₃-YSZ composites decreased when YSZ content from 10 to 30 vol%. This effect could be associated with the lower hardness of 3 mol% yttria stabilized zirconia compared to that of alumina. The hardness of Al₂O₃-YSZ composites significantly decreased with the addition of 3 and 5 mass% TiO₂. This effect could be associated with the form of ZrTiO₄.

Fracture toughness (K_{1C}) was evaluated by a microhardness tester, under load of 19.6 from the half length of a crack formed around the indentations. The fracture toughness of Al₂O₃ increased from 2.8 MPa·m^{1/2} to 4.2 MPa·m^{1/2} with the addition of 30 vol% yttria stabilized zirconia.

Cell viability and alkaline phosphates in the presence of 85A15Z, 85A15Z3T, and 85A15Z5T samples were studied against controls. Cell viability/proliferation was not prevented by the presence of samples. Cell viability in the presence and absence of samples increased within the first 3 days and the similar increase ratio was observed when samples compared to control.

When alkaline phosphatase activities were measured at the end of the incubation period, materials did not obstruct alkaline phosphate production.

The cell culture test (cell viability and alkaline phosphatase tests) showed that Al₂O₃-YSZ ceramics containing %15 YSZ with 3 and 5 mass% TiO₂ have good biocompatibility and there was no unaccepted observation as a function of titania content. Moreover, Al₂O₃-YSZ-TiO₂ composites containing 3-5 mass% TiO₂ showed almost same cell viability and alkaline phosphatase activity compared control and also better than without TiO₂.

1. GİRİŞ

Alümina esaslı seramikler kesme takımlarında ve implant bileşenlerinde oldukça yaygın kullanılan malzemelerdir. Bu kullanım koşullarında meydana gelen başarısızlıklar genellikle alüminanın düşük kırılma tokluğu ile ilişkilendirilmektedir. Zirkonya takviyeli alumina matrisli kompozitlerin gelişimi ile daha yüksek kırılma dayanımı gerektiren uygulamalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir [1].

Bu çalışmanın amacı; yüksek sertlik ve mukavemet değerlerinin yanı sıra yüksek kırılma tokluğu değerlerine sahip, Al_2O_3 -YSZ ve Al_2O_3 -YSZ- TiO_2 kompozitlerinin spark plazma sinterleme tekniği kullanılarak üretimi ve karakterizasyonudur. Literatür taraması sonunda, çalışmalar kapsamında üretilmesi planlanan Al_2O_3 -YSZ- TiO_2 üçlü kompozitlerine ait çalışmaların yeterli olmadığı gözlenmiş ve TiO_2 ilavesinin kompozitlerin sinterleme davranışları ve mekanik özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi hedef alınmıştır.

Deneysel çalışmalar kapsamında spark plazma sinterleme sistemi kullanılarak Al_2O_3 , Al_2O_3 -YSZ ve Al_2O_3 -YSZ- TiO_2 kompozitleri üretilmiştir. Kompozitlerin densifikasyon davranışları incelenmiş, faz analizleri yapılmış, vickers mikrosertlik değerleri ile kırılma tokluğu değerleri ve mikroyapı özellikleri belirlenmiştir.

Al_2O_3 -YSZ kompozitleri uzun yıllardan beri üzerinde çalışılmakta olan bir konu olup bu kompozitlerin üretimi hava veya farklı atmosfer koşullarında, basınçsız sinterleme yöntemi ile de gerçekleştirilebilmektedir. Ancak Al_2O_3 -YSZ kompozitlerinin basınçsız sinterleme teknikleri ile üretilebilmeleri için uzun sinterleme sürelerine ihtiyaç olması, tane büyümesi ile sonuçlanarak istenilen mekanik özelliklerin sağlanamamasına sebep olmaktadır. Bu çalışmada kullanılan spark plazma sinterleme tekniği ise yüksek ısıtma hızları, düşük sinterleme sıcaklıkları ve kısa proses süresi ile tane büyümesine imkan vermeden üretimin tamamlanmasını sağlamıştır.

Deneysel çalışmalar sonunda %98,5 ile %99,9 arasında değişen relatif yoğunluk değerlerine sahip Al_2O_3 -YSZ, Al_2O_3 -YSZ- TiO_2 kompozitleri üretilmiştir. En yüksek relatif yoğunluk %99,9 olup, hacimce %10 YSZ ve ağırlıkça %3 TiO_2 içeren Al_2O_3 -YSZ- TiO_2 üçlü kompozitine aittir.

Yapılan faz analizlerinde, t- ZrO_2 ve α - Al_2O_3 karakteristik pikleri tespit edilmiş, ayrıca üçlü kompozitlere ait XRD verilerinde TiO_2 ile ZrO_2 'nin reaksiyonu sonucu oluşan ZrTiO_4 ikinci fazına rastlanmıştır.

Mikroyapı analizleri ile fazların yapı içinde homojen dağıldığı ve boşluksuz bir yapı oluşturduğu gözlenmiştir. Hacimce %10 YSZ ilavesi, tane sınırı ilerlemesini engelleyerek alümina tane büyümesinin önüne geçmiştir.

Saf alüminanın Vicker mikrosertlik değeri %10 YSZ ilavesi ile 19,7 GPa'dan 20,7 GPa'a yükselmiştir. Sertlik değerindeki bu artış, Al_2O_3 yapısına ilave edilen YSZ'nin mikroyapı üzerindeki tane boyutunu düşürücü etkisi ile açıklanabilir. YSZ miktarı hacimce %10'dan %30'a yükseltildiğinde sistemin sertliği 20,7 GPa'dan 18,7 GPa'a düşmüştür. TiO_2 ilavesi ile kompozitlerin sertlik değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş, XRD analizlerinde belirlenen ZrTiO_4 fazının oluşumuna dayandırılabilir.

Saf Al_2O_3 'ün kırılma tokluğu değeri YSZ ilavesi ile artış göstermiş, hacimce %30 YSZ ilavesi ile kırılma tokluğu $2,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'den $4,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ değerine ulaşmıştır.

2. KOMPOZİT MALZEMELER

2.1 Kompozit Malzemeler ve Sınıflandırılması

Kompozit malzemeler iki veya daha fazla malzemenin makroskobik düzeyde bileşimi şeklinde tanımlanabilir. Farklı özelliklere sahip iki ya da daha fazla malzemenin, aralarında fark edilebilir bir ara yüzey bulunan ve bu malzemelerin makroskobik kombinasyonu sonucu, orijinal malzemelerde elde edilemeyen yeni bir özelliği elde etmek için kompozit malzemeler üretilir. Kompozit malzemelerin mühendislik uygulamalarında seçilmesinin en önemli nedeni diğer malzemelere göre daha üstün olan mukavemet, yüksek sıcaklık performansı, korozyon direnci, sertlik ve iletkenlikten oluşan özelliklerin bulunmasıdır. Genel anlamda son ürün olan kompozit malzeme, kendisini oluşturan malzemelerin tek başlarına gösterdikleri yapısal davranışlardan daha iyi sonuçlar gösterir [2].

Mekanik ve fiziksel özellikleri yönünden her bir bileşenine göre daha üstün olan yarı homojen yapıdaki malzemelerdir. Örneğin metal matrisli kompozitler (MMK), istenen özellikleri sağlamak üzere en az biri metal olan iki veya daha farklı malzemenin sistematik birleşimiyle elde edilen yeni malzemelerdir [2].

Genel olarak kompozit malzemeler seramik matrisli kompozitler (SMK), metal matrisli kompozitler (MMK), polimer matrisli kompozitler (PMK), karbon-karbon kompozitler (KKK) ve intermetalik kompozitler (IMC) olarak sınıflandırılabilirler [2].

2.2 Seramik Matrisli Kompozitler (SMK)

Seramik malzemeler, yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, kimyasal kararlılık, sertlik, erozyon ve aşınmaya karşı direnç ve hafiflik gibi avantajlarından dolayı yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, seramik malzemeler gevrek olmaları nedeniyle mekanik yüklere maruz kaldıklarında düşük tokluk gösterdiklerinden çeşitli alanlarda kullanımları sınırlıdır. Bu durum, seramik matris yapının içerisine çeşitli takviye elemanları katılarak kompozit

malzeme üretilmesiyle çözülebilmektedir. Fiber takviyeli kompozit malzemelerde gevrek yapılı seramik matrisin yüksek mukavemete sahip fiberlerle desteklenmesi sonucu yüke maruz kaldığında, çatlak oluşumu ve ilerlemesi ile meydana gelebilecek ani hasarların önlenerek zaman kazanılması sağlanarak tokluk artırılmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda takviyesiz malzemelerin belirli gerilme değerlerinden sonra direkt hasara uğramasına karşın, fiber takviyeli kompozitlerde malzeme içerisinde bulunan fiberlerin tamamıyla kırılmadan önce çoklu matris kırılmaları, çatlakların geri yansımaları, köprülemesi ve arayüzey bağının gevşemesinden sonra gerçekleştiği görülmüştür. Malzemenin tamamen hasara uğraması bahsedilen mekanizmalar sonrasında kompozit malzemenin ani kırılması önlenerek gevrek malzemenin tokluğu artırılmaktadır [2].

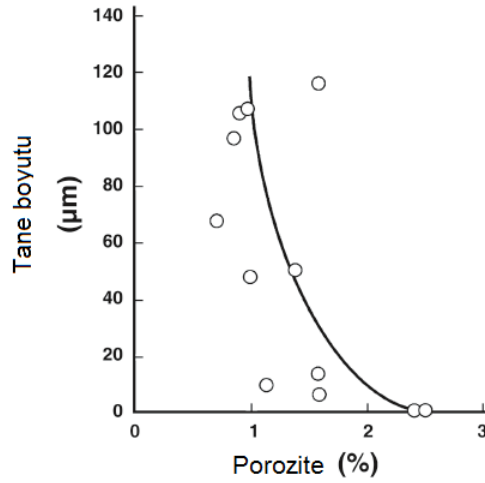
Seramik matrisli kompozitler yüksek sıcaklık dayanımları, düşük yoğunluk değerleri ile süper alaşımlara göre de daha avantajlı malzemelerdir [2].

Zirkonya takviyeli alümina esaslı seramik kompozitler kesici uçlarda ve implant bileşenlerinde oldukça yaygın kullanılan malzemelerdir. Bu kullanım koşullarında meydana gelen başarısızlıklar genellikle alüminanın düşük kırılma tokluğu ile ilişkilendirilmektedir. ZTA kompozitlerinin geliştirilmesi ile daha yüksek kırılma tokluğu gerektiren uygulamalarda alüminanın yerine kullanılacak seramiklerin üretimi amaçlanmaktadır. ZTA kompozitleri, alümina matris ve matris içine gömülü stabilize edilmiş ya da edilmemiş zirkonya partiküllerinden meydana gelmektedir. Bu şekilde ikinci faz ilaveleri matris eğme mukavemetinde, kırılma tokluğunda ve yorulma direncinde iyileşme sağlamaktadır [1].

3. ALÜMİNA (Al₂O₃)

Alüminyum oksit 1907 yılından beri araştırılmakta olup ticari ürün haline gelmesi 1930'lu yılları bulmuştur. Alüminyum taşı ve doğal korundum yüksek saflıktaki alüminanın ana kaynaklarıdır [3].

Tüm gevrek malzemelerde olduğu gibi alüminanın da mekanik özellikleri önemli ölçüde tane boyutuna, tane boyut dağılımına ve porozite miktarına bağlıdır. Şekil 3.2 yüksek yoğunluktaki alümina için tane boyutu ve porozite arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Buna göre porozite %2'nin altına düştüğünde taneler büyüyecek ve mukavemette düşüşe sebep olacaktır. Tane boyutunu 2µm ve altında tutabilmek için MgO gibi sinterleme katkıları kullanılmaktadır [3].



Şekil 3. 1 : Yüksek saflıktaki ve yoğunluktaki alüminanın porozite miktarının tane boyutu ile değişimi [3]

Çizelge 3.2’de Uluslararası Standart Organizasyonu (ISO) tarafından belirlenen, alüminanın biyomedikal uygulamalarda kullanılabilmesi için gerekli mekanik özellikler özetlenmiştir. Buna göre alüminanın saflığı sinterleme süreci sırasında sıvı faz oluşumunun önüne geçmek için %99,5’in üzerinde olmalıdır. Partikül boyutunun 7µm ve üzerinde olması durumunda mekanik özelliklerde yaklaşık % 20’lik bir düşüş gözlemlenebilir [4].

Çizelge 3. 1 : Alüminanın mekanik özellikleri [4]

Özellikler	Değerler
Saflık (%ağırlık)	$\geq 99,5$
Yoğunluk (g/cm^3)	$\geq 3,9$
Ortalama partikül boyutu (μm)	< 7
Eğme mukavemeti (MPa)	400
Basma mukavemeti (MPa)	4000
Elastisite Modülü (GPa)	380
Sertlik (GPa)	$> 19,6$

3.1 Alümina Esaslı Seramiklerin Uygulamaları

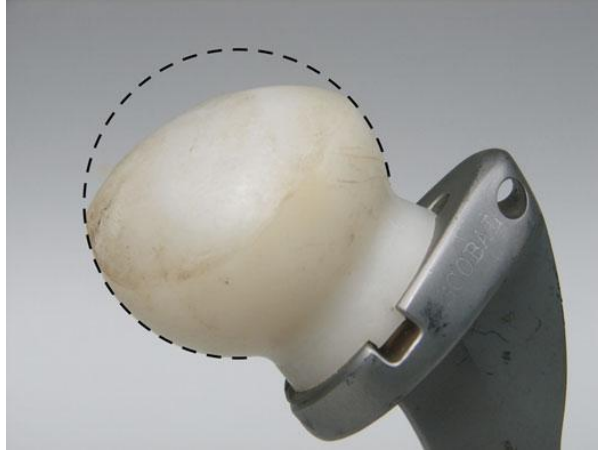
Sahip olduğu yüksek sertlik, elastik modülü, aşınma direnci ve korozif ortamlarda korozyona karşı gösterdiği yüksek dayanım sebebiyle alümina seramikleri endüstrinin birçok alanında tercih edilen bir malzeme olmuştur.

En önemli biyo inert seramiklerden olan alüminyum oksit, 1970’li yıllarda Boutin’in alüminayı yapay femur başı olarak tanıttığından sonra yük taşıyan yapay eklemlerde (kalça ve diz eklemleri), yapay kemik ve dental implantlarda kullanılmaya başlanmıştır [5].

Alüminanın birçok kristal sistemi olmasına rağmen biyoseramik uygulamalarında en kararlı form olan α - Al_2O_3 kullanılmaktadır. α - 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 özelliklerdir [5].

Çoğu kalça eklemi ultra-yüksek molekül ağırlıklı polietilen ve metal bileşiminden oluşmaktadır. Ancak bu sistemlerde polietilen ve metal etkileşimi sonucunda aşınma meydana geldiğinden, metal parçacık salınımı söz konusu olmaktadır (Şekil 3.2). Aşınma, protezin kaybına yol açmaktadır. Eklem protezinin aseptik kaybı total kalça artroplastisinin uzun zamanlı başarısını olumsuz etkileyen ciddi ortopedik problemler ile sonuçlanmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bütün sonuçlar femur başlarında polietilen – metal kullanımının alüminadan çok daha fazla aşınma problemine sebep olduğunu göstermektedir [5].



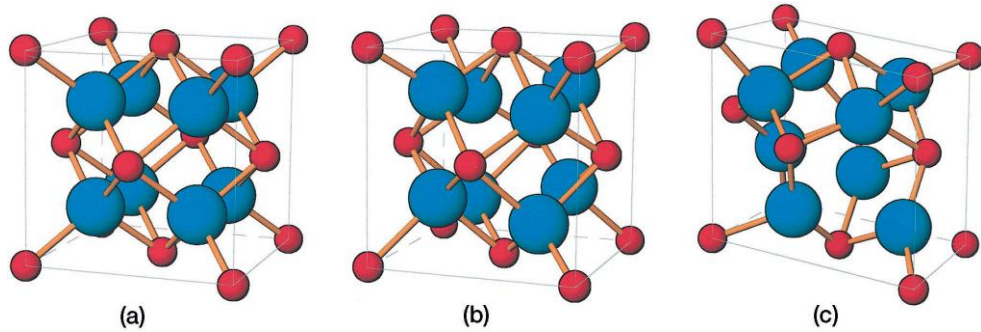
Şekil 3. 2 : Ultra-yüksek molekül ağırlıklı polietilen ve metal etkileşimi sonucunda meydana gelen aşınma

Al_2O_3 seramikleri mükemmel biyouyumluluk ve aşınma direnci göstermesine rağmen ortalama eğme mukavemetine (500 MPa) ve düşük kırılma tokluğuna ($\sim 4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) sahiptir. Bu sebeple, Al_2O_3 'ten yapılan femur başı protezlerin çapı 32 mm ile sınırlıdır [6]. Zirkonya takviyeli alümina matrisli kompozitler ile kırılma tokluğu artırılarak bu sınırlama kaldırılıp büyük boyutlarda femur başı protezleri geliştirilebilir.

4. ZİRKONYA (ZrO₂)

Zirkonyum dioksit (ZrO₂) doğada badeleyit formunda bulunur ancak daha çok zirkonyum silikat kumlarından (ZrSiO₄) zirkondan silikat bölümünü ayırmak için yapılan kimyasal ve ısı işlemler sonucunda elde edilir [7].

Şekil 4.1, zirkonyanın dönüşüm gerçekleştirdiği yapıları göstermektedir. Zirkonya 1000-1200°C'de monoklinik fazdan ($a \neq b \neq c, \alpha \neq \gamma = 90^\circ \neq \beta$) tetragonal faza ($a = b \neq c, \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$) ve 2370 °C'de kübik yapıya ($a = b = c, \alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$) dönüşüm gerçekleştirir [3]. t → m dönüşümü maksimum stres limitini aşarak malzemede çatlak oluşması ile sonlanabilecek önemli boyutsal değişikliklere (\approx %4 hacim artışı) yol açmaktadır [7].



Şekil 4.1 : Zirkonyanın kristal yapıları, a) kübik yapı (c-ZrO₂), b) tetragonal yapı (t-ZrO₂), c) monoklinik yapı (m-ZrO₂) [8]

ZrO₂, stabilizör olarak bilinen oksitler ile (M_xO_x = öncelikle CaO, Y₂O₃, MgO) bir araya getirilerek ZrO₂- M_xO_x faz diyagramı istenilen şekilde modifiye edilir ve sinterleme sıcaklığı - oda sıcaklığı aralığında faz dönüşümü meydana gelmesi engellenir [7].

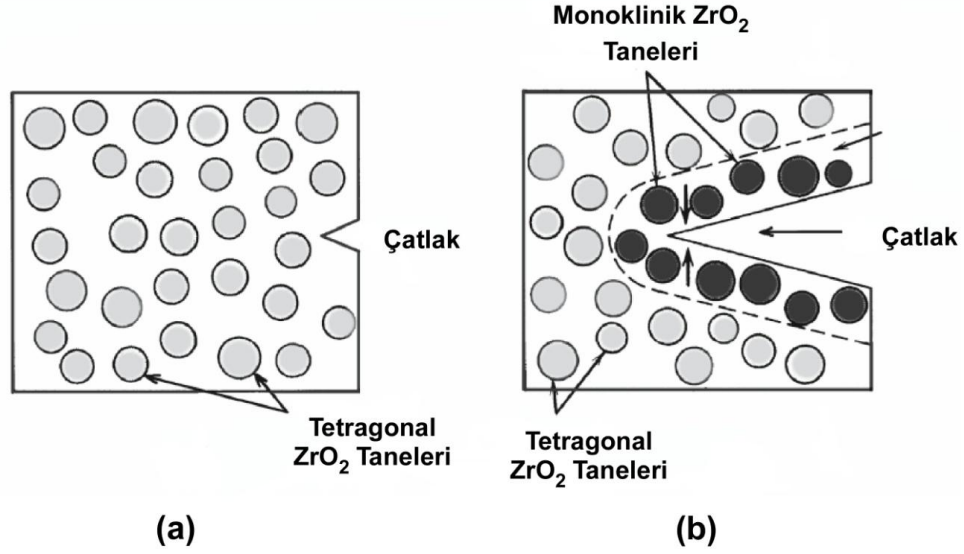
Çizelge 4.1'de farklı oksitler ile stabilize edilen zirkonya seramiklere ait mekanik özellikler verilmektedir. Buna göre, yitrium ile kısmi stabilize edilmiş zirkonya en yüksek kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti değerlerini vermektedir.

Çizelge 4. 1 : Farklı oksitler ile stabilize edilen zirkonyanın özellikleri, CSZ, kübik stabilize zirkonya; Y-Mg-PSZ, yitrium magnezyum oksit stabilize zirkonya; Y-TZP, yitrium oksit ile kısmi stabilize zirkonya [3].

Özellik	CSZ	Y-Mg-PSZ	Y-TZP
Elastisite Modülü (GPa)	210	210	210
Eğme Mukavemeti (MPa)	200	600	950
Sertlik (GPa)	12,3	12,3	12,3
Kırılma Tokluğu (MPa·m ^{1/2})	-	5,8	10,5
Yoğunluk (g/cm ³)	6,1	5,8	6

4.1 Dönüşüm Toklaşması

Mikroçatlak oluşumu ile dönüşüm toklaşması zirkonyanın çatlak çevresinde faz dönüşümüne uğrayarak yüksek bir gerilim oluşturmasını gerektirir [9]. Termodinamik olarak yarıkarrlı bir halde tutulmuş tetragonal zirkonya fazı ilerleyen bir çatlak etrafında gerilme alanında kararlı monoklinik yapıya dönüşür. Bu durum Şekil 4.2’de gösterilmiştir. TZP seramiklerinde oda sıcaklığında tetragonal faz yarı kararlıdır. Termodinamik olarak daha kararlı olan monoklinik faza dönüşüm için itici kuvvet, çevreleyen matrisin hacimde artış meydana getirerek sınırlandırılması ile olur. Eğer matris sınırlandırılması bir şekilde serbest kalırsa veya tetragonal taneler yeterli enerjiyi elde ederlerse monoklinik faza dönüşüm meydana gelir. Dönüşümle beraber hacimsel genişleme, gerilme ucunda basma gerilmesine neden olur ve çatlağın daha fazla ilerlemesi için gerekli kırılma enerjisini yükseltir [10].



Şekil 4. 2 : Zirkonya dönüşüm toklaşmasının şematik gösterimi; (a) faz dönüşümünden önce çatlak (b) faz dönüşümü ile çatlak tutulması [3]

4.2 Zirkonya Esaslı Seramiklerin Uygulamaları

Zirkonya fizyolojik ortamda biyoinert olup alümina ile kıyaslandığında daha yüksek kırılma tokluğu ve eğme mukavemetine sahiptir [6].

Zirkonya seramiklerinin cerrahi alanda kullanımı için itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) ve magnezyum oksit ile kısmi stabilize edilmiş zirkonya (Mg-PCZ) tavsiye edilmektedir [6]. YSZ ve Mg-PCZ seramiklerinin özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 4.2’de gösterilmektedir.

Zirkonyum oksit esaslı seramikler, femur protezlerinde başarıyla kullanılmakta, ancak uygulamalarında üç önemli problemle karşılaşmaktadır. Bu problemler vücut sıvısında mukavemet değerlerinin zamanla azalması, aşınma problemi ve potansiyel radyoaktivite (alfa ve gama) olarak özetlenebilir. Yapılan in vivo testler, YSZ seramikleri için iki yıldan sonra kırılma tokluğundaki ve mukavemetteki düşüşün, aynı şartlar altında test edilen alüminaya göre çok daha yüksek olduğunu göstermiştir [6].

Çizelge 4. 2: YSZ ve Mg-PCZ seramiklerin özellikleri

Özellik	YSZ	Mg-PCZ
Saflık (%)	97	96.5
Y ₂ O ₃ /MgO (%)	3 mol	3,4 ağı
Yoğunluk (g/cm ³)	6,05	5,72
Tane Boyutu (µm)	0,2 – 0,4	0,42
Eğme Mukavemeti (MPa)	1000	800
Basma Mukavemeti (MPa)	2000	1850
Elastisite Modülü (GPa)	150	208
Sertlik (GPa)	11,7	11
Kırılma Tokluğu K _{1C} (MPa·m ^{1/2})	7	8

4.3 Zirkonya Takviyeli Alümina Matrisli Kompozitler

Son zamanlarda tek fazlı alümina implantların dayanımını arttırmak amacıyla zirkonya takviyeli alümina kompozitlerinin üretimi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Bu kompozitler sadece yüksek kırılma tokluğu değil aynı zamanda çatlak ilerlemesi için gerekli minimum kritik gerilmenin de artmasını sağlar (Çizelge 4.3) [4].

Çizelge 4. 3 Al₂O₃, ZrO₂ ve ZTA seramiklerinin mekanik özellikleri

Malzeme	Kırılma Eşiği K ₁₀ (MPa·m ^{1/2})	Kırılma Tokluğu K _{1c} (MPa·m ^{1/2})	Sertlik (GPa)
Alümina (Al ₂ O ₃)	2.5	4.2	17,6
Zirkonya (3Y-TZP)	3.5	6.1	12,6
Kompozit (Al ₂ O ₃ -%10ZrO ₂)	4.0	5.9	15

Diğer taraftan, sertlik ve kimyasal kararlılık implant uygulamalarında kırılma tokluğu kadar önemlidir. $Al_2O_3-ZrO_2$ seramikleri, düşük zirkonya içeren (hacimce %10'a kadar), sertlik değerlerinde alüminaya yakın özellik gösterdiğinden bu kompozitler implant malzemeler için önemli bir alternatif olarak görölmektedir [4].

5. ZİRKONYA TAKVİYELİ ALÜMİNA ESASLI KOMPOZİTLERİN GELİŞİMİ

Zirkonya takviyeli alümina esaslı kompozitler kesici uçlarda ve implant bileşenlerinde oldukça yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Bu kullanım koşullarında meydana gelen başarısızlıklar genellikle alüminanın düşük kırılma tokluğu ile ilişkilendirilmektedir. Zirkonya takviyeli alumina esaslı kompozitlerin gelişimi ile daha yüksek kırılma tokluğu gerektiren uygulamalarda alüminanın yerine kullanılacak seramiklerin üretimi amaçlanmaktadır. ZTA kompozitleri, alümina matris ve matris içine gömülü stabilize edilmiş ya da edilmemiş zirkonya partiküllerinden meydana gelmektedir. Bu şekilde ikinci faz ilaveleri matris eğme mukavemetinde, kırılma tokluğunda ve yorulma direncinde iyileşme sağlamaktadır [1].

Rao ve çalışma grubu tarafından, 1350-1500°C sıcaklık aralığında 2 saat süre ile basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak üretilen ağırlıkça %15 ZrO₂ içeren Al₂O₃-ZrO₂ kompozitlerinin mekanik ve mikroyapı özellikleri belirlenmiştir. Mikroyapı analizleri sonucunda, Al₂O₃ tane sınırlarına yerleşen ZrO₂ partikülleri gözlenmiş ve zirkonya partiküllerinin tane sınırı hareketini engelleyerek alümina tane büyümesinin önüne geçtiği belirtilmiştir. Parlatılmış ve çatlak ilerlemeleri gözlenmiş yüzeylerin XRD verileri incelendiğinde, kırılma prosesi sırasında tetragonal ZrO₂'nin hacimce yaklaşık %20'sinin monoklinik yapıya dönüştüğü ve bu dönüşümün mekanik özellikleri iyileştirdiği rapor edilmiştir [11].

Meng ve ekibi tarafından yapılan çalışmada spark plazma sinterleme yöntemi ile ağırlıkça %5 ve %10 ZrO₂ içeren Al₂O₃-ZrO₂ kompozitler spark plazma sinterleme tekniği kullanılarak 1400°C sıcaklıkta, 100 MPa basınç altında 2 dakika süre ile üretilmiştir. Yapılan mikroyapı incelemelerinde ZrO₂ ilavesi %5'ten %10'a çıkarıldığında Al₂O₃ tane boyutunun düştüğü belirtilmiştir. %5 (ağ) ZrO₂ içeren kompozitlerde alümina tane boyutu 0,8 µm iken %10 (ağ) ZrO₂ içeren kompozitlerde bu değer 0,65 µm'ye düştüğü gözlenmiştir. Mekanik

özellikler incelendiğinde, ağırlıkça %10'a kadar ZrO_2 ilavesinin Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerlerini arttırdığı, kompozitlerin maksimum sertlik ve kırılma tokluğu değerlerine ağırlıkça %10 ZrO_2 ilavesi ile ulaştığı belirlenmiştir [12].

Sommer ve grubunun gerçekleştirdiği bir başka çalışmada ise hacimce %10-24 zirkonya içeren ZTA kompozitler sıcak pres ile 50 MPa basınç altında $1475^\circ C$ 'de sinterlenmişlerdir. Mikroyapı analizleri sonunda, zirkonya partiküllerinin alümina matris içinde homojen dağıldığı belirtilmiştir. Zirkonya oranı arttığında zirkonya partiküllerinin yapıdaki üçlü noktalara yerleştiği ve alümina tane büyümesini engellediği, en düşük Al_2O_3 tane boyutunun en yüksek ZrO_2 içeren (hacimce %24) kompozitte elde edildiği gözlenmiştir [13].

Kompozitlerin sinterlenmesi, tek fazlı yapıların sinterlenmesinden daha zordur. Sinterleme davranışlarını iyileştirmek ya da sinterleme sıcaklığını düşürmek için uygulanan iki yaklaşım mevcuttur. Birincisi ince taneli tozların kullanımı gibi toz prosesini geliştirmeye yönelik uygulamalar, diğer yaklaşım ise sinterleme katkısı kullanımındır [14].

Al_2O_3 'ün ve ZrO_2 'nin sinterleme davranışlarının ve mikroyapısının TiO_2 ilavesi ile iyileştirildiği yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir. Ancak literatürde, Al_2O_3 - ZrO_2 kompozitinin sinterlenmesi sırasında TiO_2 ilavesi ile oluşan ikinci fazların mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi üzerine yeterli bilgi bulunmamaktadır [14].

Wang ve grubu, ağırlıkça %0-4 TiO_2 ilavesinin Al_2O_3 -(ağ) %5 ZrO_2 kompozitinin sinterleme davranışı üzerine etkisini inceleyen çalışmalarının sonucunda TiO_2 'nin sinterleme sıcaklığını düşürücü etkisi olduğunu gözlemlemiş ve Al_2O_3 - ZrO_2 sinterlemesinde iyi bir katkı olduğunu belirtmişlerdir. Mekanik özelliklerin karakterizasyonu sonucunda %5 ZrO_2 içeren alüminanın sertliğinin %2 TiO_2 ilavesi 19,3 GPa'dan 18,2 GPa'a ve %4 TiO_2 ilavesi ile 17,9 GPa'a düştüğü belirtilmiştir. Sertlikteki bu düşüş, yapılan XRD analizleri ile ilişkilendirilmiş ve oluşan $ZrTiO_4$ fazının daha düşük sertlik değerlerine sahip olması nedeniyle matris sertliğini düşürdüğü belirtilmiştir [15].

Miao ve çalışma grubu, itriya ile stabilize edilmiş zirkonya matrise hacimce %10 ile %40 arasında değişen miktarlarda TiO_2 ilave ederek kompozitleri 1300, 1400 ve $1500^\circ C$ sıcaklıklarda 4 saat süre ile sinterlemişlerdir. Karakterizasyon

alıřmaları sonucunda, ZrO_2 ile TiO_2 'nin reaksiyona girerek $ZrTiO_4$ fazını oluřturduėu ve bu fazın sertliėi dūřurdūėunu rapor etmiřlerdir [16].

Tekeli ve çalıřma grubu tarafından TiO_2 ilavesinin kūbik zirkonyanın sinterleme davranıřı ve mekanik özellikleri ūzerine etkisi incelenmiřtir. Aėrılıka %10'a kadar TiO_2 içeren c- ZrO_2 numuneleri basınçsız sinterleme ile ūretilmiřtir. c- ZrO_2 matris içindeki TiO_2 miktarının artıřı, tetragonal fazda artıř meydana getirmiř ve çatlak sapmasına sebep olarak kırılma tokluėunu yūkselttiėi grūlmūřtur. Çalıřma sonunda elde edilen kırılma tokluėu deėerleri ise c- ZrO_2 için $1,2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ve %10 TiO_2 ilaveli c- ZrO_2 için $3,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ olarak hesaplanmıřtır [17].

6. SİNERLEME

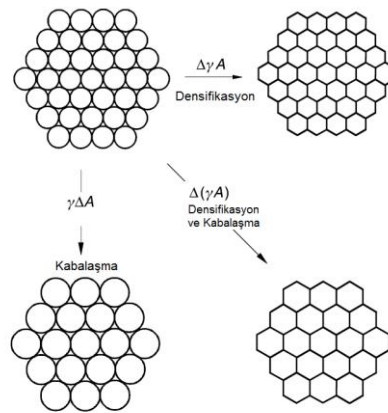
Sinterleme, birbirine temas eden parçacıkların ergime sıcaklığının $2/3$ 'ünün altındaki sıcaklıklarda bağlanmasını ve böylece kompaktlaştırılmış tanecikler arasındaki porların azaltılmasını sağlar. Bu bağlanma, ergime sıcaklığının altında katı halde atom hareketleri ile oluşabilir. Bazı durumlarda da sıvı faz oluşumu ile birlikte gerçekleşir. Mikroyapı ölçeğinde bağlanma temas eden parçacıklar arasında boyun oluşumu ile kendini gösterir [2].

Sinterlemenin gerçekleşmesi için sistemin serbest enerjisinde azalma olması gerekmektedir. Serbest yüzeylerin eğimi sinterleme için gerekli itici gücün temelini oluşturmaktadır [18].

Arayüzey enerjisi (γ) ve toplam yüzey alanı (A) ile gösterildiğinde sistemin toplam serbest enerjisi γA ile ifade edilir. Bu durumda sistemdeki toplam enerji değişimi şu şekilde açıklanabilir:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A \quad (6.1)$$

Burada arayüzey enerjisindeki azalma densifikasyon ve tane kabalaşması ile yüzey alanının değişiminden kaynaklanmaktadır (Şekil 6.1) [18].



Şekil 6. 1 : İtici güç, $\Delta(\gamma A)$, altında gerçekleşen sinterleme [18]

6.1 Sinterleme Parametreleri

Sinterlenebilirliği ve sinterleme sonrası mikroyapıyı etkileyen parametreler, malzeme ve proses parametreleri olarak ikiye ayrılabilir. Densifikasyon ve tane büyümesini etkileyen malzeme değişkenleri hammaddelerin özellikleri, toz partikül boyutu, tane boyut dağılımı, toz şekli, aglomerasyon derecesi, tozların saflık derecesi vb; proses değişkenleri (sıcaklık, bekleme süresi, ısıtma ve soğutma hızları), basınç, atmosfer vb faktörlerdir [19].

6.2 Sinterleme Aşamaları

Sinterleme aşamaları ve bu aşamalarda gerçekleşen önemli fiziksel değişimler Çizelge 6.1’de verilmiştir [2].

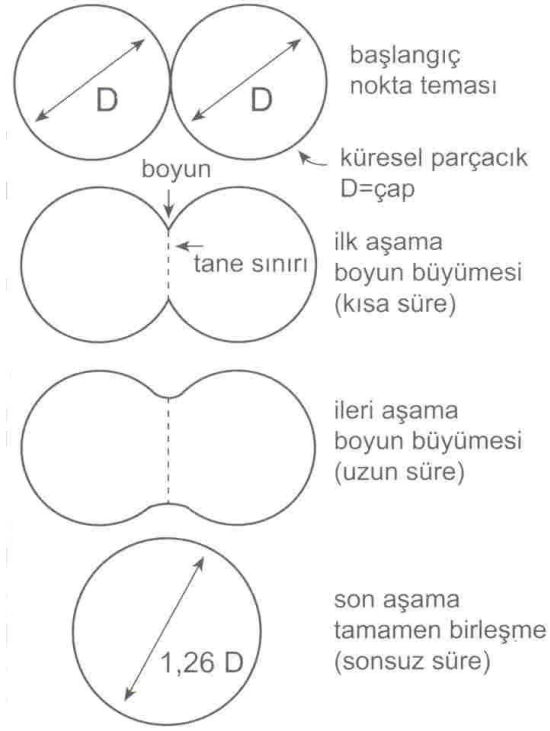
Çizelge 6. 1 : Sinterleme aşamaları ve meydana gelen değişimler

Sinterleme Aşamaları	Fiziksel Değişimler
1. Aşama (Başlangıç Aşaması)	Partiküllerin yeniden düzenlenmesi
	Partiküller arası boyun oluşumu
2. Aşama (Ara Aşama)	Boyun bölgesinin gelişimi
	Tane büyümesi
	Yüksek oranda çekilme
	Devamlı porların oluşumu
3. Aşama (Son Aşama)	Tane büyümesinin devam etmesi
	Devamsız porların oluşumu
	Tane sınırı porlarının eliminasyonu

Sinterlemenin başlangıç aşaması, her parçacık üzerinde birkaç noktada boyun büyümesi ile tanımlanır. Fakat boyunlar birbirinden bağımsız olarak büyür. Sıkıştırma olmadan parçacıklarda temas küçük noktalar ile başlar. Başlangıçta gözenekler düzensiz ve köşeli şekildedir [20].

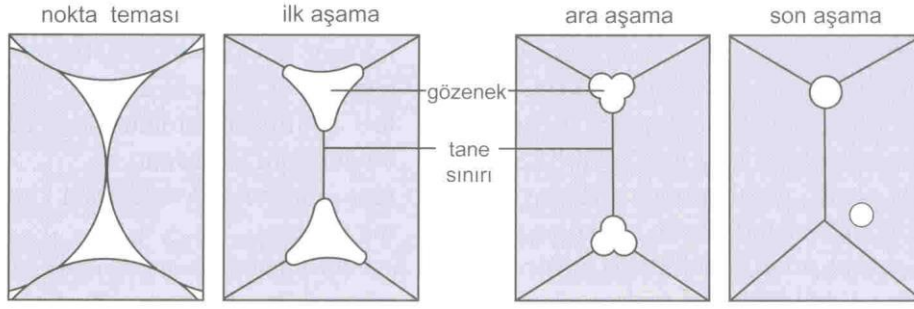
Özellik gelişiminin önemli bir bölümü sinterlemenin ara aşamasında gerçekleşir. Bu aşama gözenek yuvarlaklaşması, tane büyümesi ve genellikle yoğunluk artışı ile tanımlanır. Teorik yoğunluğun %92’sine kadar ulaşılabilir. Tane büyümesi ara aşamanın sonlarına doğru oluşur ve dolayısı ile tane boyutu ilk parçacık boyutundan daha büyüktür [20].

Sinterlemenin son aşamasında, gözenekler küresel ve kapalı olup, tane büyümesi gözlenir. Bu aşamada gözenek boyutu artar. Eğer kapalı gözenekler hareketli ise tane büyümesi sırasında tane sınırları ile birlikte hareket ederek yoğunlaşmanın sürmesini sağlar [20]. Şekil 6.2’de birbirleri ile temas halinde olan küresel iki parçacığın, sinterleme işlemi gösterilmektedir.



Şekil 6. 2 : Sinterlemede nokta teması ile başlayan ve parçacıklar arası bağ gelişimini gösteren iki küre modeli [19]

Etkili bir sinterleme için, hızlı tane büyümesi aşamasında dahi, gözeneklerin tane sınırları ile bağlantılı olmasının sağlanması önemlidir. Gözeneklerin tane sınırlarından ayrılması ulaşılabilecek son yoğunluğu sınırlar [20]. Sinterleme sırasında gözenek yapısındaki değişikliklerin kavramsal gösterimi Şekil 6.3’te verilmiştir.



Şekil 6. 3 : Parçacıkların nokta temasından başlayarak sinterleme sırasındaki gözenek yapı değişimlerinin gösterimi [19]

6.3 Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme farklı yöntemler kullanılarak birçok mekanizma ile meydana gelmektedir (Çizelge 6.2). Her mekanizma tek başına veya birbiri ile birlikte yoğun yapı oluşumunu sağlayabilir [2].

Çizelge 6. 2 : Sinterleme mekanizmaları

Sinterleme Türü	Malzeme Taşınım Mekanizması	Sinterleme İçin İtici Güç
Gaz faz sinterlemesi	Buharlaştırma-yoğunlaşma	Buhar basıncı farklılığı
Katı hal sinterlemesi	Difüzyon	Serbest enerji ve/veya kimyasal potansiyeldeki değişim
Sıvı faz sinterlemesi	Viskoz akış, difüzyon	Kapiler basınç, yüzey gerilimi
Reaktif sıvı sinterlemesi	Viskoz akış, çözelti-çökme	Kapiler basınç, yüzey gerilimi

6.3.1 Katı hal sinterlemesi

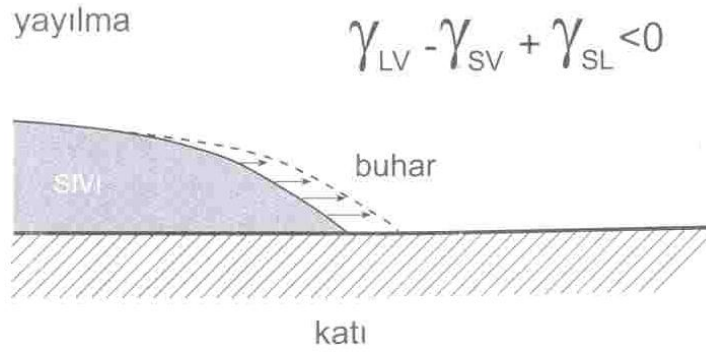
Sinterlemenin itici gücü yüzey enerjisinin azaltılmasıdır. Rastgele atom hareketleri sırasında, atomlar mikroyapıdaki boşlukları doldurur. Kavisli yüzeylerin atom yerleşmeleri üzerine etkisini göstermenin bir yolu gerilmeyi incelemektir. Laplace eşitliği (Eşitlik) kavisli yüzey ile ilgili gerilmeyi (σ) verir [2].

$$\sigma = \gamma / (1/R_1 + 1/R_2) \quad (6.2)$$

Bu denklemde γ yüzey serbest enerjisi, R_1 tanenin ve R_2 boyun bölgesinin temel yarıçaplarıdır. Düz bir yüzeyde gerilme yoktur. Sinterleme esnasında iç bükey yüzeyler basma gerilmesi altında, dış bükey yüzeyler ise çekme gerilmesi altındadır. $R_1 > R_2$ olduğundan, büyük eğrilik yarıçapına sahip bölgeden küçük eğrilik yarıçapına sahip bölgeye doğru malzeme taşınımı söz konusudur [2].

6.3.2 Sıvı faz sinterlemesi

Sinterleme esnasında sıvı faz oluşumu sinterleme hızını büyük oranda artırır. Sıvı faz, taneleri birbirine bağlayan ve içinde hızlı yayılımın olduğu bölgeyi oluşturur. Sıvı faz sinterleme için temel gereksinim ıslatmadır. Şekil 6.4'te gösterildiği gibi sıvı faz katı tanelerin üzerinde yayılmalıdır. Islatan bir sıvı, küçük temas açısına (θ) sahiptir. Temas açısı yüzey enerjilerinin dengesi ile tanımlanır (Eşitlik 6.2).

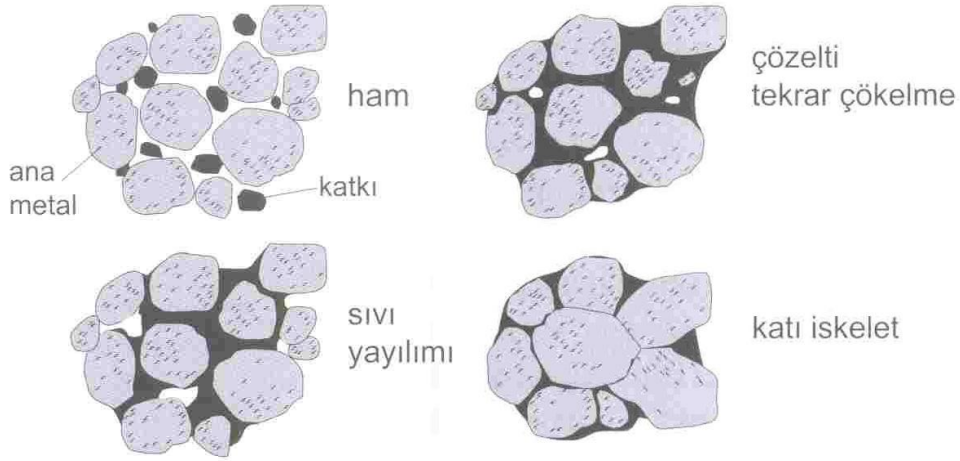


Şekil 6. 4 : Sıvı faz sinterlemede ıslatma ve yüzey enerjileri [19]

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (6.3)$$

Bu eşitlikte, γ_{SV} katı-buhar yüzey enerjisi, γ_{SL} katı-sıvı yüzey enerjisi, γ_{LV} ise sıvı-buhar yüzey enerjisidir [2].

Başlangıçta, ısıtma esnasında taneler katı hal sinterlemesi ile birbirine bağlanır. İlk sıvı oluştuğunda tanelerin yeniden düzenlenmesi ile hızlı bir yoğunluk artışı meydana gelir. Oluşan sıvı, katıyı ıslatarak oluşmuş olan katı bağlarını çözer ve yeniden düzenlenmeyi sağlar. Bundan sonra, çözelti-tekrar çökme işlemi, sıvı katı atomların taşıyıcısı olur. Bu aşamada, daha küçük taneler sıvı içinde çözünür, sıvı içinden yayılır ve daha sonra büyük tanelerin üzerine çöker [20].

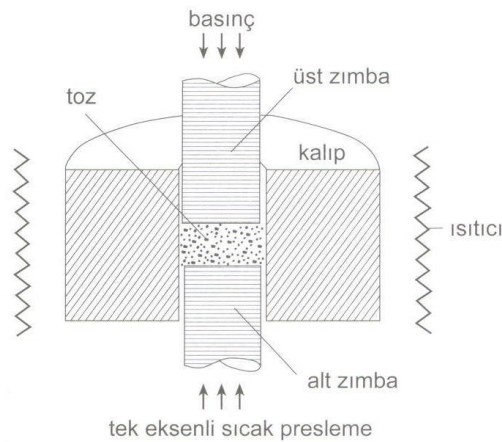


Şekil 6. 5 : İki toz karışımı kullanılarak sıvı faz sinterleminin kavramsal aşamaları [19]

6.4 Basınçlı Sinterleme

6.4.1 Tek eksenli sıcak presleme (HP)

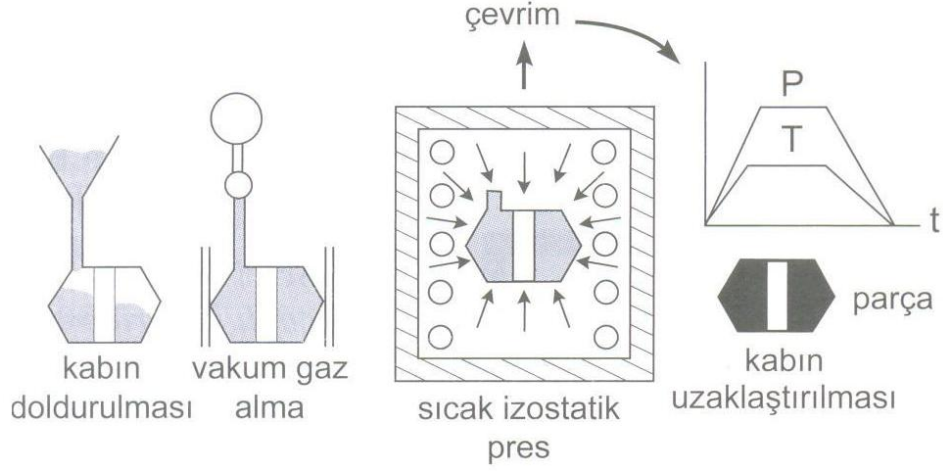
Sıcak presleme, tek eksenli sıkıştırma uygulanarak bir kalıp içinde gerçekleştirilir. İlk yoğunlaşma, parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve parçacık temas noktalarındaki plastik akış ile olur. Etkili gerilme kendiliğinden akma gerilmesinin altına düştüğünde, daha fazla yoğunlaşma tane sınırı ve hacim difüzyonuna bağlıdır. Sıcaklık kritik bir faktördür ve küçük tane boyutları yoğunlaşmaya yardımcı olur. Büyük ısıl kütlelerden dolayı döngü zamanı saatler ile ölçülür. En yüksek sıcaklık kullanılan kalıp malzemesine bağlıdır ve 2200°C'ye kadar olabilir. Uygulanan en yüksek basınç ise 50 MPa'ya kadar çıkar. Sıcak presleme sisteminin şematik gösterimi Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6. 6 : Sıcak pres sisteminin şematik gösterimi [19]

6.4.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

Sıcak izostatik presleme basıncı bütün yönlerden aynı anda uygular. Sıkıştırılan parçanın yüzeyi sıkıştırma ortamından kirlendiği için, sıcak izostatik presleme sonrası bu kirliliklerin kimyasal çözme, talaş kaldırma ve aşındırma ile giderilmesi gerekmektedir. Bu işlem sıcak izostatik preslemenin maliyetini artırır.



Şekil 6. 7 : Sıcak izostatik presleme sisteminin şematik gösterimi [19]

6.4.3 Spark plazma sinterleme (SPS)

Spark plazma sinterleme (SPS) yeni bir sinterleme ve sentezleme sistemidir. Proses, sıcak presleme, sıcak izostatik presleme ve atmosferik sinterleme sistemlerine göre yüksek sinterleme hızı, düşük sinterleme sıcaklığı, sinterleme sırasında tane büyümesinin engellenmesi gibi çok önemli avantajlara sahiptir [2]. Elektriksel aktivasyon yöntemi ile malzeme prosesi üzerine çalışmalar 1930'lu yılların sonunda Amerika'da başlamıştır. Spark sinterleme olarak bilinen ve sinterleme esnasında darbeleri akım yönteminin uygulanması esasına dayanan çalışmalar ise Japonya'da gerçekleştirilmiş ve 1960'lı yıllarda patent alınmıştır. 1986 yılında düşük basınç ve düşük darbeleri doğru akım kullanımına uygun olan plazma etkin sinterleme (Plasma Activated Sintering) sistemi ortaya çıkarılmıştır. 1989 yılında ise düşük ve yüksek basınç uygulanarak malzeme üretimine olanak sağlayan, yüksek darbeleri doğru akım geçirebilen spark plazma sinterleme (SPS) sistemi geliştirilmiştir. Söz konusu sistem ile ilgili fonksiyonellik,

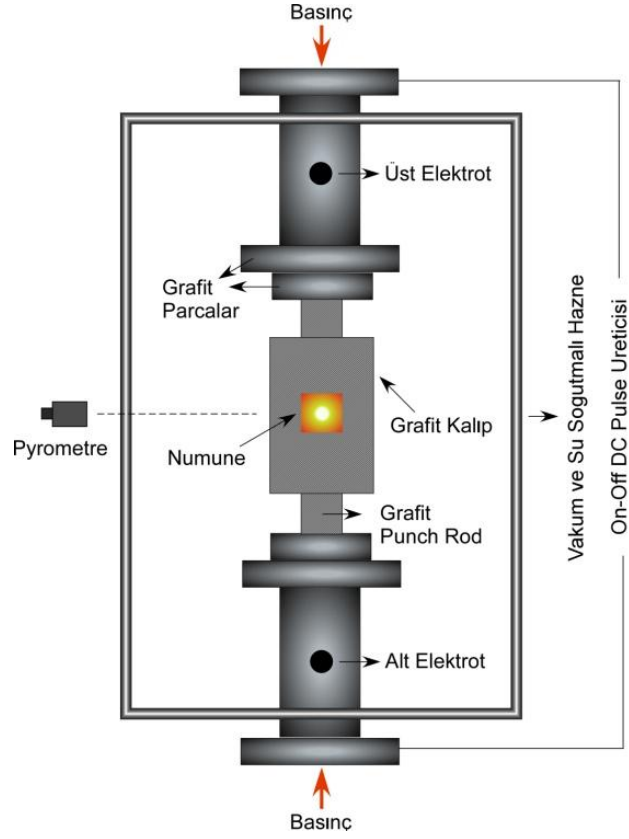
tekrarlanabilirlik ve performans iyileştirme çalışmaları halen devam etmektedir [2].

SPS sisteminde birkaç volt ve cihazın kapasitesine bağlı olarak birkaç binler mertebesinde amperden oluşan akım, doğrudan grafit kalıba ve numune üzerine uygulanır ve kalıp doğrudan ısıtma direnci gibi davranır. Numune üzerine gönderilen akım, hızlı bir yoğunlaşmaya sebep olan, toz taneleri arasında kısa devreler, arklar, kıvılcımlar ve oluşumu konusunda çeşitli fikir ayrılıklarının olduğu plazmaları oluşturur. SPS sistemiyle tane büyümesi oluşmadan birkaç dakika gibi çok kısa sürelerde tamamen yoğunlaştırılmış yapılar elde etmek mümkündür. Özellikle nano boyutlu tozların sinterlenmesi sırasında, sıcak presleme gibi geleneksel sinterleme yöntemlerinde toz boyutunun tane büyümesi sebebiyle sinterlenmiş üründe mikron seviyelerine yükselmesi, bu malzemelerden beklenen mekanik özellikleri sağlamamasına neden olmaktadır [2].

Grafit kalıp ve numune direkt olarak yüksek bir darbeli akım ile ısıtıldığından, SPS prosesinde ısı verim çok yüksektir. Isının homojen uygulanması, yüzey pürifikasyonu ve aktivasyonu sonucunda yüksek yoğunlukta ve kalitede, homojen sinterlenmiş çok çeşitli numuneler elde etmek mümkündür [2].

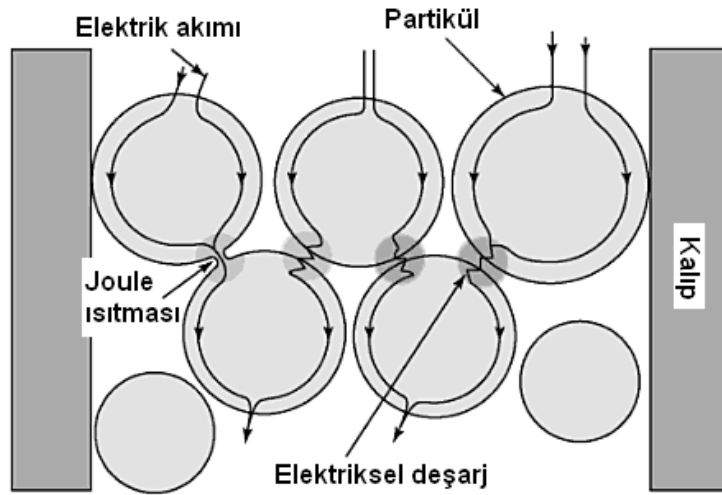
SPS sistemi (Şekil 6.8) temel olarak tek eksenli basınç uygulama sistemi, su soğutmalı üst ve alt elektrotlar, su soğutmalı vakum ünitesi, vakum/hava/gaz atmosfer kontrol ünitesi, darbeli doğru akım üreticisi, soğutma suyu ünitesi, pozisyon veya yer değiştirme miktarı belirleme ünitesi, uygulanan basınç göstergesi ve çeşitli güvenlik tertibatları ile kontrol panelinden oluşmaktadır.

SPS prosesinde toz partiküllerinin yüzeyleri, darbeli doğru akım kullanılmayan geleneksel sinterleme proseslerine oranla daha kolay aktif hale gelmektedir. Mikro ve makro düzeyde malzeme taşınımı kolaylaştığı için düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde yoğun yapıda malzeme elde edilmesi mümkündür [2].



Şekil 6.8 : Spark plazma sinterleme (SPS) sisteminin şematik gösterimi [2]

SPS prosesinde açık-kapalı darbeli doğru akım ve voltaj, özel bir güç kaynağı tarafından toz partiküllerine uygulanır. Partiküller arasında oluşan doğru akım akışı Şekil 6.9’da gösterilmektedir [2].



Şekil 6.9 : Partiküller arasında darbeli akım akışı [2]

SPS prosesi esnasında gerçekleşen ve malzeme taşınımında etkili olan parametreleri uygulanan yük, sinterleme gerilmesi (yüzey gerilimi) ve kararlı elektro-göç (steady-state electromigration) ile meydana gelen elektrik alanın difüzyona katkısı olarak sıralamak mümkündür. Elektro-göç, difüzyonun bir sonucudur ancak bu durumda elektrik alan tarafından etkin hale getirilir. Difüzyon için gerekli itici güçler malzemede yüksek seviyeli tane-porozite ve tane-tane etkileşim alanlarıdır [2].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar Şekil 7.1’de gösterilen, 20.000 A kapasiteli spark plazma sinterleme (SPS) sistemi (7.40 MK VII, SPS Syntex Inc.) ile gerçekleştirilmiştir. 50 mm çaplı Al_2O_3 , Al_2O_3 -YSZ ve Al_2O_3 -YSZ- TiO_2 kompozitleri üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin densifikasyon davranışları incelenmiş, relatif yoğunluk değerleri hesaplanmış, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiş, vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür.

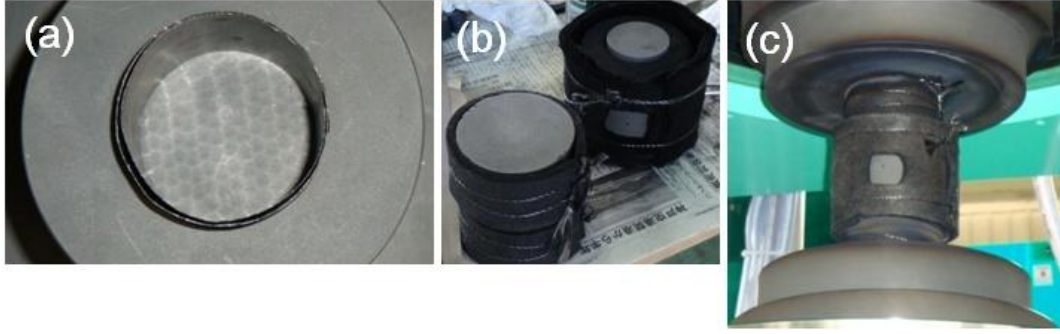
SPS sistemi ile üretim esnasında akım manuel olarak arttırılmış ve çekilme eğrisi sürekli kontrol edilmiştir. Çekilme eğrisinin sabit hale geldiği sıcaklıklarda beklenerek sinterleme işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 7. 1 : Numunelerin üretildiği SPS sistemi

Kompozit üretimi için 50 mm çapında grafit kalıplar ve punçlar kullanılmıştır. Numune hazırlama esnasında kalıp iç yüzü grafit kağıt ile kaplanmış, alt punç kalıbın yan duvarları ile boşluk kalmamasına dikkat edilerek yerleştirilmiş ve üst

punç üzerine grafit kâğıt konulmuştur. Grafit kağıt üzerine sinterlenecek toz boşaltılıp, düzleştirildikten sonra çift kat grafit kağıt yerleştirilmiştir. Punçlar eşit uzunlukta ayarlandıktan sonra el presi ile 10 MPa basınç altında sıkıştırılmıştır. Isı kaybının en aza indirilmesi için hazırlanan kalıp sisteminin etrafı grafit battaniye ile sarılmıştır. Kompozitler vakum ortamında sinterlenmiştir. Kompozit üretimlerinin gerçekleştirildiği kalıplar Şekil 7.2' de verilmektedir.



Şekil 7. 2 : (a) Kalıp içi, (b) hazırlanmış kalıp, (c) chamber içi kalıp görüntüleri

Sıcaklık ölçümleri chamber dışından pirometre ile yapılmıştır. Sinterleme esnasında çekilme miktarı, çekilme hızı, sıcaklık, vakum değeri, akım, voltaj ve basınç gibi parametrelerin kontrol edildiği program kullanılmıştır. Sinterleme esnasında 150°C/dk ısıtma hızı uygulanmıştır. Üretilen tüm kompozitlerde sinterleme sıcaklığında bekleme süresi 5 dk olarak belirlenmiştir. Toplam sinterleme prosesi ise 20 dk'dan daha kısa sürelerde tamamlanmıştır. Numune çevresindeki grafit kâğıtların uzaklaştırılması amacıyla sinterlenen tüm numuneler kumlama işlemine tabi tutulmuştur.

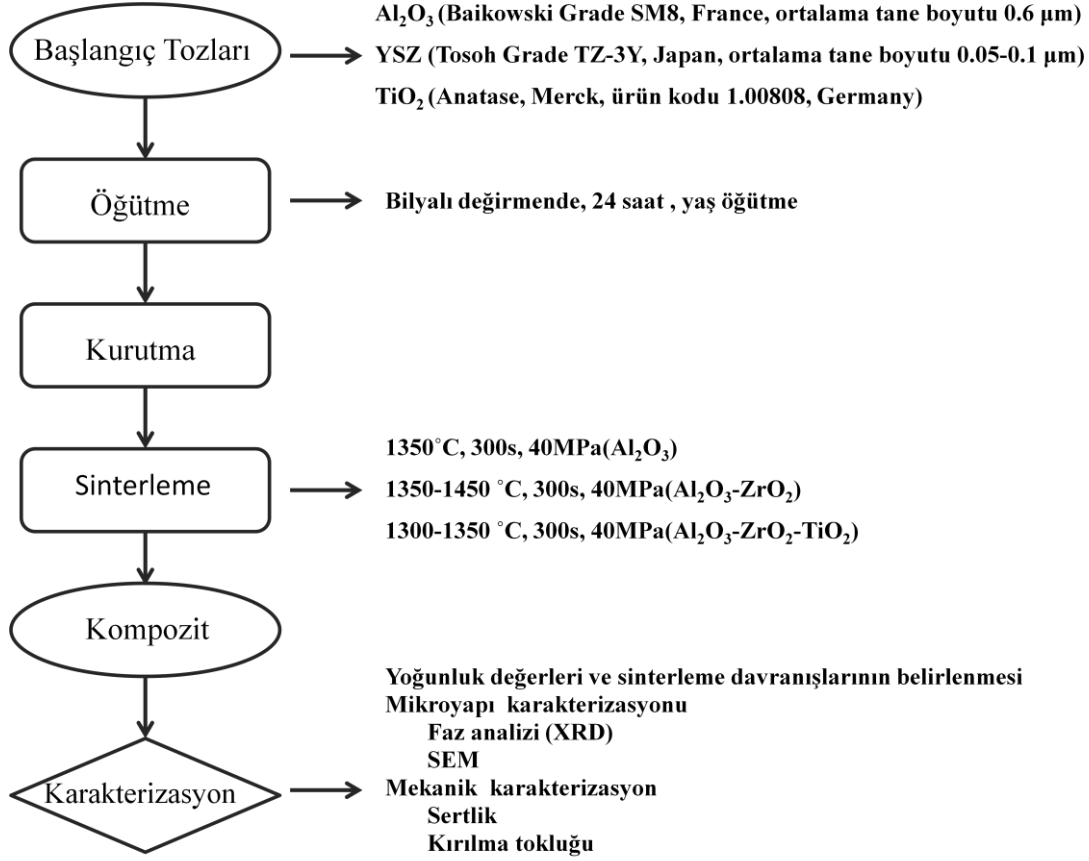
7.1 Kompozitlerin Üretimi

Kompozitler, Al₂O₃ (Baikowski Grade SM8, France, ortalama partikül boyutu 0,6 µm), ZrO₂ (Tosoh Grade TZ-3Y, Japan, 0,1 µm) ve TiO₂ (Anatase, Merck, Germany) başlangıç tozları kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimler Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7. 1 : Numunelere ait bileşimler ve sinterleme parametreleri

Bileşim			Kod	Sinterleme Süresi (dk)
Al ₂ O ₃ (%hacim)	YSZ (%hacim)	TiO ₂ (%ağırlık)		
100	-	-	100A	5
95	5	-	95A5Z	
95	5	3	95A5Z3T	
95	5	5	95A5Z5T	
90	10	-	90A10Z	
90	10	3	90A10Z3T	
90	10	5	90A10Z5T	
85	15	-	85A15Z	
85	15	3	85A15Z3T	
85	15	5	85A15Z5T	
80	20	-	80A20Z	
80	20	3	80A20Z3T	
80	20	5	80A20Z5T	
75	25	-	75A25Z	
75	25	3	75A25Z3T	
75	25	5	75A25Z5T	
70	30	-	70A30Z	
70	30	3	70A30Z3T	
70	30	5	70A30Z5T	

Her bir bileşim için gereken miktarlarda tozlar tartılarak 24 saat süre ile bilyalı değirmende etanol ilavesi ile öğütülerek homojen bir karışım elde edilmiştir. Etüvde kurutulan tozlar agat havanda öğütülmüş ve spark plazma sinterleme (SPS) tekniği kullanılarak sinterlenmiştir. Kompozitlere ait üretim akım şeması Şekil 7.3' te verilmektedir.



Şekil 7. 3 : Deneysel çalışmalar akım şeması

7.2 Kompozitlerin Karakterizasyonu

Spark plazma sinterleme sistemi kullanılarak üretilen Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ-TiO}_2$ kompozitlerin densifikasyon davranışları incelenmiş, faz analizleri yapılmış, vickers mikrosertlik değerleri ile kırılma tokluğu değerleri ve mikroyapı özellikleri belirlenmiştir.

7.2.1 Yoğunluk değerlerinin ve sinterleme davranışlarının belirlenmesi

Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Eşitlik 7.1'de verilen Arşimet Prensibi'nden yararlanılarak belirlenmiştir.

$$\rho = \rho_{su} * W_s / (W_s - W_{sa}) \quad (7.1)$$

ρ : yoğunluk (g/cm^3)

ρ_{su} : suyun yoğunluk değeri (g/cm^3)

W_s : Sinterleme sonrası numune ağırlığı (g)

W_{sa} : Sinterleme sonrası numunenin suda asılı ağırlığı (g)

Ölçülen yoğunluk değeri, karışımlar kuralı ile hesaplanan kompozitin teorik yoğunluk değerine oranlanmış ve relatif yoğunluk değeri hesaplanmıştır.

7.2.2 Mikroyapı karakterizasyonu

7.2.2.1 Kompozitlerin faz analizleri

Kompozitlerin faz analizleri, X-ışını difraktometresi ile (Rigaku Miniflex) 2θ : 20-80° arasında, 2°/dk tarama hızında Cu-K α radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

7.2.2.2 Kompozitlerin SEM analizleri

Numunelerin mikroyapı analizleri JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (Şekil 7.4) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.4 : JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu

7.2.3 Mekanik özelliklerin karakterizasyonu

3 μm ve 1 μm elmas pasta ile yüzey parlatma işlemi uygulanmış kompozit numunelerin Leica VH-MOT marka Vickers mikrosertlik ölçüm cihazları kullanılarak, 12 sn etki süresi ve 9,8 N yük uygulanarak mikrosertlik değerleri belirlenmiştir. Her numune için 15 adet ölçüm alınıp, ortalama sertlik değerleri ile standart sapmaları hesaplanmıştır.

Kırılma tokluğu değerleri ise Anstis yaklaşımı (Eşitlik 7.2) ile hesaplanmıştır [16].

$$K_{Ic} = k \times \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \times \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right) \quad (7.2)$$

k geometri sabiti ($0,016 \pm 0,004$), P uygulanan yük, E kompozitin elastisite modülü, H Vickers sertlik değeri ve c ise ortalama çatlak boyunun yarısını temsil etmektedir. Ölçümler 12 saniye etki süresi ile 19,6 N yük uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için 15 ölçüm alınıp, ortalama değerleri ile standart sapmaları hesaplanmıştır.

7.2.4 Hücre kültürü analizi

Osteoblast hücrelerinin davranışları (canlılık, çoğalma ve enzim salgılama) hücre kültürü testleriyle incelenmiştir. In vitro deneylerde, öncelikle osteoblast hücrelerinin büyümesi sağlanmıştır. Numunelerin biyoyumluluk özelliklerini inceleyebilmek için 5x5x5 boyutlarında kesilen ve sterilize edilen numuneler osteoblast hücrelerinin bulunduğu kültür ortamına [RPMI-1640 medyası (Sigma, R6504)] konularak 4 gün boyunca 37°C’de bekletilmiştir. Numunelerin varlığında osteoblast hücre canlılıkları ve gösterdikleri aktivite davranışları “MTT Testi” ve “Alkalen Fosfataz Testi” ile incelenmiştir.

Hücre canlılığının ve hücre sayısındaki değişimin saptanabilmesi için “MTT Testi” uygulanmıştır. MTT [3-(4,5-dime dimetil-tiyazolil-2,5-difeniltetrazolyum bromid)] ile canlı ve mitokondri fonksiyonu bozulmayan hücreler mor renge boyanırken, ölü veya mitokondri fonksiyonu bozulan hücrelerde renk değişimi gözlenmemiştir. MTT ilavesi ile boyanan hücrelerin oranı kolorimetrik olarak “Microplate Reader (BioRod®)” ile hesaplanarak mitokondri fonksiyonu çalışan hücreler saptanmıştır.

Hücrelerin enzim aktiviteleri “Alkalen Fosfataz Testi” ile incelenmiştir. Hücre numune etkileşimi sonucunda osteoblast hücrelerinin alkalen fosfataz enzim salgılamasındaki değişim incelenmiştir.

8. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

8.1 Yoğunluk Değerlerinin ve Sinterleme Davranışlarının Belirlenmesi

Arşimet Prensibi ile yoğunlukları belirlenen kompozitlere ait relatif yoğunluk değerleri Çizelge 8.1’de verilmiştir. Üretilen numunelerin relatif yoğunluklarının % 98,5 ile % 99,9 arasında değiştiği gözlenmiştir.

Çizelge 8. 1 : 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen numunelerin relatif yoğunluk değerleri

Bileşim			Relatif Yoğunluk (%)
Al ₂ O ₃	YSZ (% hacim)	TiO ₂	
100	-	-	99,7
95	5	-	99,3
95	5	3	99,8
95	5	5	99,5
90	10	-	98,7
90	10	3	99,9
90	10	5	99,5
85	15	-	99,7
85	15	3	99,8
85	15	5	98,5
80	20	-	99,5
80	20	3	99,6
80	20	5	99,8
75	25	-	99,0
75	25	3	98,7
75	25	5	98,6

70	30	-	99,0
70	30	3	99,2
70	30	5	98,9

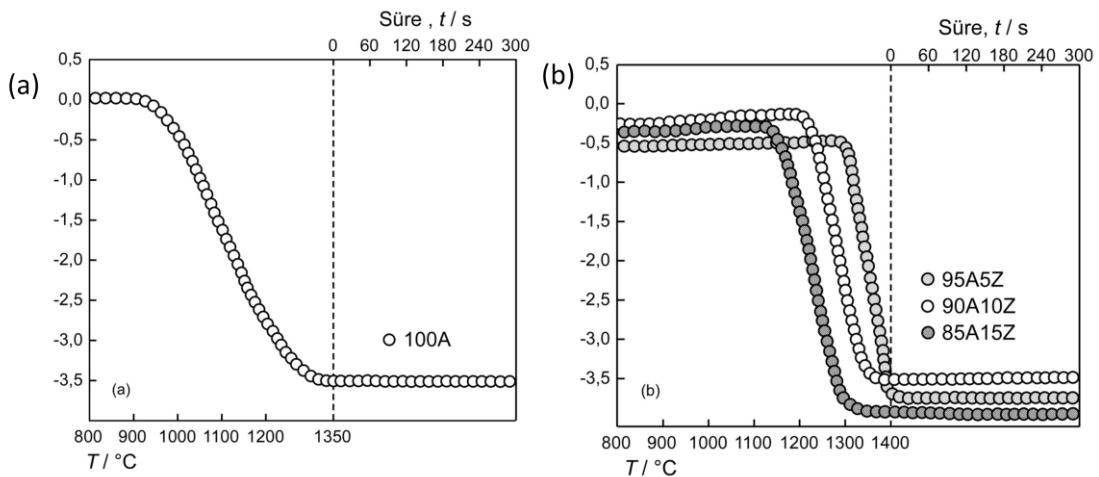
40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen saf alüminanın relatif yoğunluğu %99,7 iken hacimce %5 YSZ ilavesi ile elde edilen kompozite ait relatif yoğunluk değeri, %99,3'tür. Ağırlıkça %3 ve %5 TiO₂ ilavesi ile kompozitin relatif yoğunluk değeri artarak sırasıyla %99,8 ve %99,5'e ulaşmıştır.

Relatif yoğunluk değerleri incelendiğinde tüm kompozitler arasında en yüksek relatif yoğunluk değerine sahip kompozitler, ağırlıkça %3 TiO₂ içeren Al₂O₃-YSZ-TiO₂ üçlü kompozitleridir. En düşük relatif yoğunluk değeri %98,5 olup, 85A15Z5T üçlü kompozitine ve en yüksek relatif yoğunluk değeri %99,9 olup, 90A10Z3T üçlü kompozitine aittir.

SPS ile numune sinterlenmesi esnasında malzemede meydana gelen yoğunlaşma, çekilmeye bağlı olarak grafit punçların yerdeğiştirme miktarından belirlenmektedir [2]. Sinterleme davranışları üzerine bileşimin etkisi, YSZ'nin ve TiO₂'nin etkisi olmak üzere iki başlık altında incelenmiştir.

8.1.1 Sinterleme davranışları üzerine YSZ ilavesinin etkisi

100A, 95A5Z, 90A10Z ve 85A15Z numunelerine ait çekilme eğrileri Şekil 8.1'de verilmektedir.



Şekil 8. 1 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen 100A (a), 95A5Z, 90A10Z, 85A15Z (b) umunelerine ait çekilme eğrileri

Al_2O_3 'e ait çekilme eğrisi incelendiğinde çekilmenin $925^{\circ}C$ 'de başladığı ve $1325^{\circ}C$ 'de tamamlandığı görülmektedir.

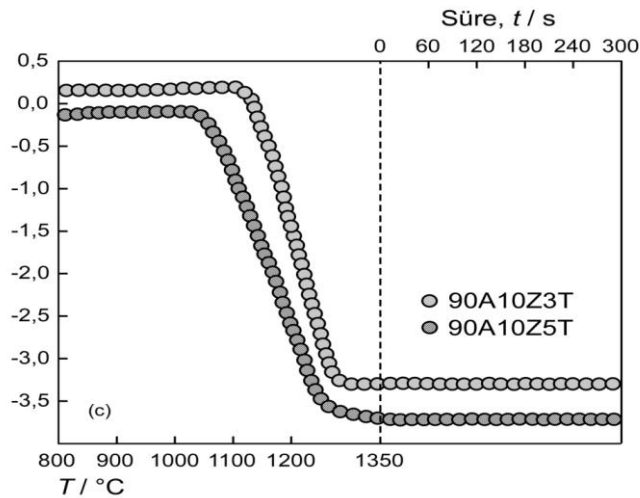
Hacimce %5 YSZ içeren 95A5Z kompozitinde çekilme $1300^{\circ}C$ 'de başlayıp $1400^{\circ}C$ 'de tamamlanmış, hacimce %10 YSZ içeren 90A10Z kompozitinde ise çekilme $1200^{\circ}C$ 'de başlamış ve $1375^{\circ}C$ 'de tamamlanmıştır. YSZ ilavesi %10'dan %15'e çıkarıldığında çekilmenin başladığı sıcaklık $1200^{\circ}C$ 'den $1150^{\circ}C$ 'ye ve çekilmenin tamamlandığı sıcaklık $1375^{\circ}C$ 'den $1290^{\circ}C$ 'ye düşmüştür.

Başka bir yaklaşımla incelersek, Al_2O_3 densifikasyon aralığı $400^{\circ}C$ 'den hacimce %5 YSZ ilavesi ile $100^{\circ}C$ 'ye düşmüştür.

Sonuç olarak, artan YSZ ilavesi ile çekilmenin başladığı ve tamamlandığı sıcaklıklarda düşüş gözlenmiş, katılaşma aralığı azalmış ve Al_2O_3 -YSZ kompozitlerinin sinterleme davranışlarının iyileştiği belirlenmiştir.

8.1.2 Sinterleme davranışları üzerine TiO_2 ilavesinin etkisi

90A10Z3T ve 90A10Z5T kompozitlerine ait çekilme eğrileri incelendiğinde (Şekil 8.2), 90A10Z kompozitinde çekilmenin başladığı sıcaklık $1200^{\circ}C$ ve çekilmenin tamamlandığı sıcaklık $1375^{\circ}C$ 'dir. Yapıya ilave edilen ağırlıkça %3 TiO_2 ile çekilme başlangıç sıcaklığı $1200^{\circ}C$ 'den $1100^{\circ}C$ 'ye ve çekilmenin tamamlandığı sıcaklık $1375^{\circ}C$ 'den $1325^{\circ}C$ 'ye düşmüştür. Ağırlıkça %5 TiO_2 içeren 90A10Z5T kompozitinde ise çekilme başlangıç sıcaklığı $1020^{\circ}C$ ve çekilmenin tamamlandığı sıcaklık $1300^{\circ}C$ olarak belirlenmiştir.



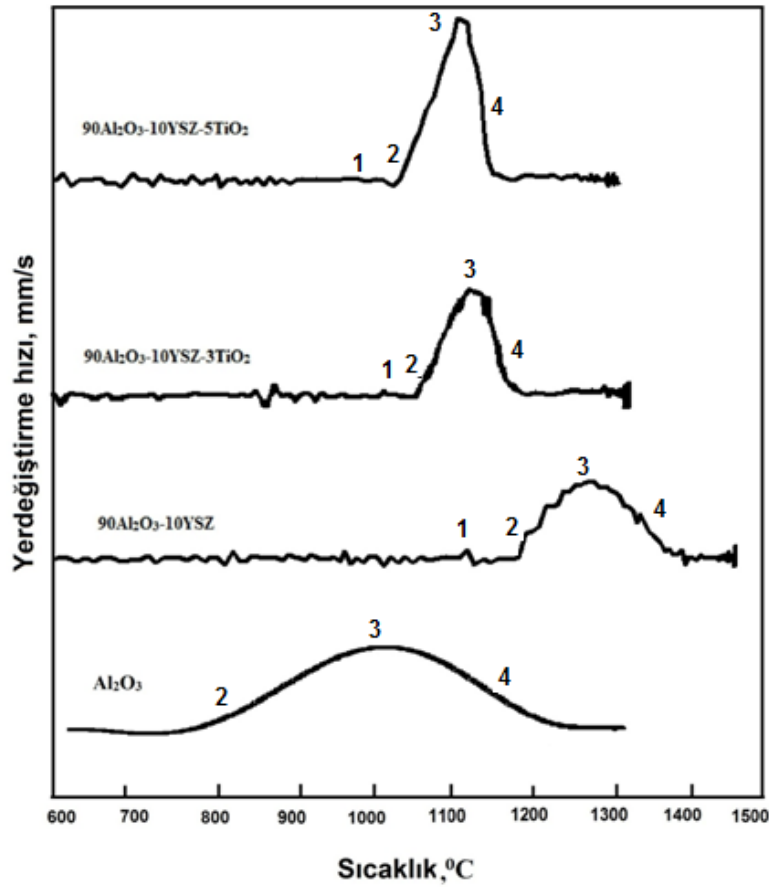
Şekil 8. 2 : 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen 90A10Z3T ve 90A10A5T kompozitlerine ait çekilme eğrileri

Wang ve grubu, TiO_2 ilavesinin alüminanın sinterleme davranışı üzerine etkisi inceleyen çalışmalarının sonucunda TiO_2 'nin sinterleme sıcaklığını düşürücü etkisi olduğunu gözlemlemiş ve $Al_2O_3-ZrO_2$ sinterlemesinde iyi bir katkı olduğunu belirtmişlerdir [15].

Kompozitlere yapılan TiO_2 ilavesi, kompozitlerin sinterleme davranışlarını iyileştirerek, çekilmeye başlama ve çekilme tamamlanma sıcaklıklarını ve densifikasyon aralıklarını düşürmüştür. Bu sonuç literatürde yer alan, TiO_2 ilavesinin sinterleme davranışını iyileştirdiği ve sinterleme sıcaklığını düşürdüğü ifadesi ile uyum içerisindedir [17,15, 14, 21].

Sonuç olarak, YSZ ve TiO_2 ilavesi kompozitlerin sinterleme davranışlarını iyileştirmiş ve densifikasyon aralıklarını düşürmüştür.

Şekil 8.3, SPS tekniği ile 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen numunelerin sıcaklık ile yerdeğiştirme hızı değişimini göstermektedir.



Şekil 8. 3 : 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen numunelere ait çekilme hızı eğrileri

Şekil 8.3'te gösterilen 90Al₂O₃-10YSZ kompozitinin yerdeğiştirme hızına ait eğride belirtilen 1. bölge, bölgesel deformasyonların meydana geldiği bölgedir. Sinterlemenin ilk aşaması, her parçacık üzerinde birkaç noktada boyun büyümesi ile tanımlanır [19]. 2. bölge, sinterlemenin ilk aşaması olan boyun oluşumunun başlangıcı olup, bu bölgede çok az sayıda boyun oluşumu gözlenebilir. Partiküller bölgesel deformasyona uğramakta ve bölgesel deformasyon, densifikasyonda az miktarda artış meydana getirmektedir [22]. 3. bölge en yüksek yoğunlaşmanın meydana geldiği, yerdeğiştirme hızının maksimum olduğu sıcaklıktır. 1325°C'de deformasyon artışıyla boyun oluşumu artmakta olup, 4. bölgede oluşan deformasyon artık bölgesel değildir. Yoğunlukta önemli ölçüde artış sağlanmasına rağmen sinterlenme tamamlanmamıştır. 1350-1400°C arası sinterlemenin son aşaması olup, bu sıcaklıklarda tane büyümesi meydana gelmektedir. Bu bölgede, yoğunlaşmanın tamamlanmaya yakın olması nedeniyle yerdeğiştirme hızında sürekli bir düşüş gözlenmektedir. 1400°C'de sinterlenmenin tamamlandığı görülmektedir.

Saf alüminaya ait eğri incelendiğinde, keskin piklerin görülmediği, yerdeğiştirmenin geniş bir sıcaklığa yayıldığı ve tane büyümesinin meydana geldiği aralığın daha geniş olduğu gözlenmiştir. Bu bilgiler ışığında, saf alüminaya ilave edilen YSZ'nin sinterleme davranışını iyileştirerek sinterleme aşamalarını hızlandırdığı ve tane büyümesini engelleyebileceği tahmin edilmiştir.

TiO₂ ilavesinin ise sinterleme aşamalarını [2] daha da hızlandırarak, sinterleme davranışlarını iyileştirdiği gözlenmiştir.

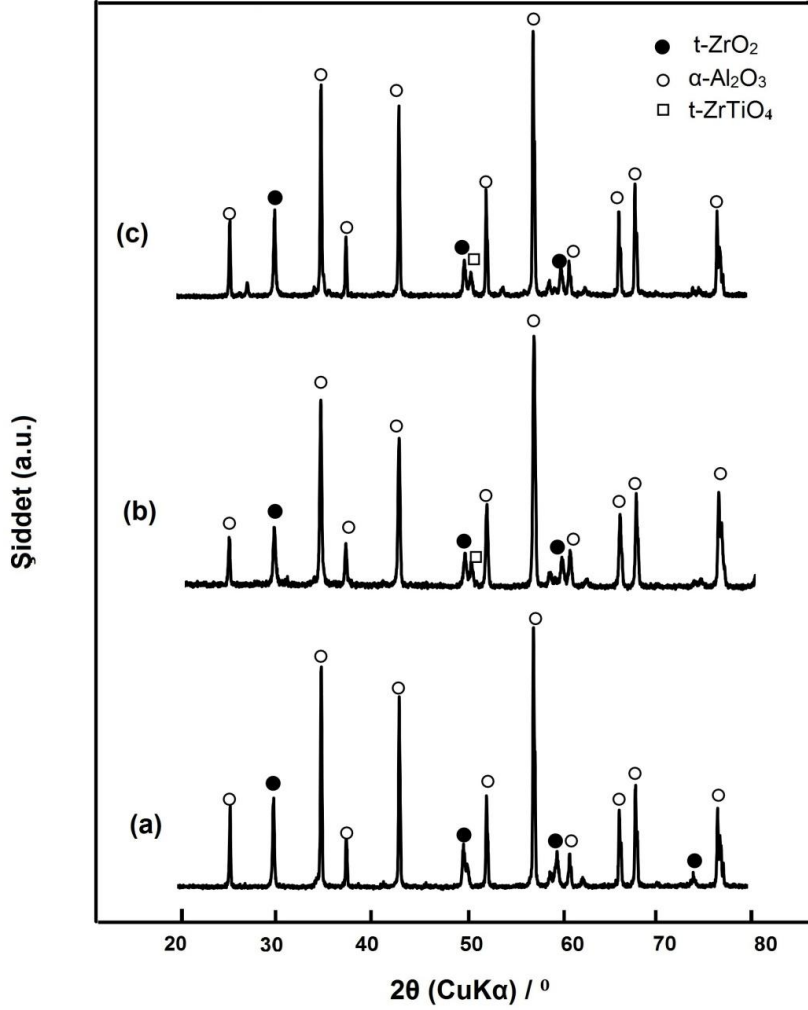
8.2 Kompozitlerin Mikroyapı Analizleri

Spark plazma sinterleme tekniği kullanılarak 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen kompozitlere ait mikroyapı özellikleri, faz analizleri ve SEM analizleri olmak üzere iki başlık altında incelenmiştir.

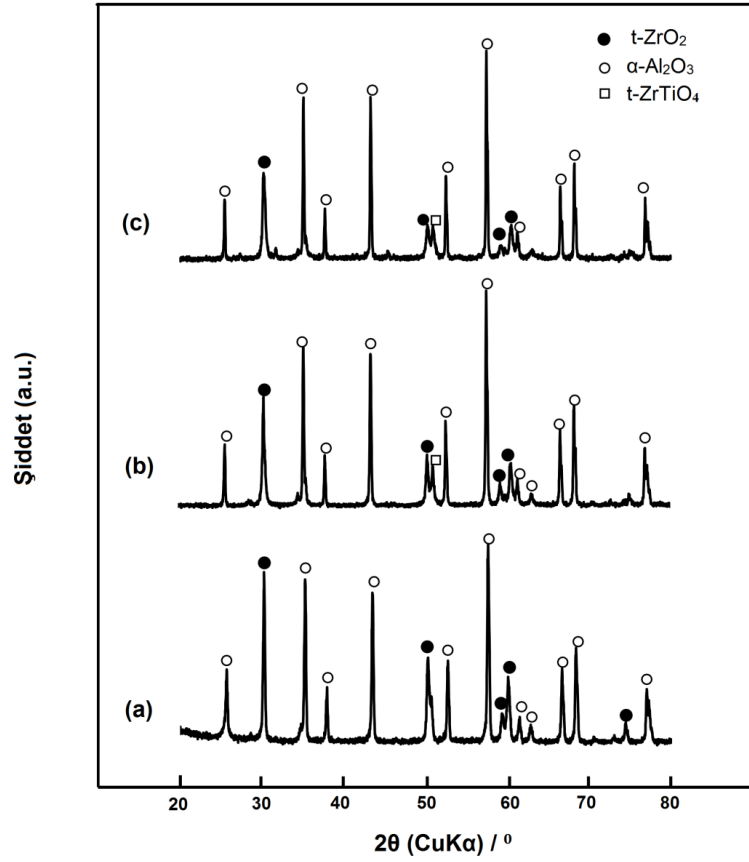
8.2.1 Kompozitlerin faz analizleri

Şekil 8.4-8.8, Al₂O₃-YSZ ikili ve Al₂O₃-YSZ-TiO₂ üçlü kompozitlerinin XRD sonuçlarını vermektedir. XRD analizleri sonucunda, yapıda α-Al₂O₃ (JCPDS: 71-1683) ve tetragonal ZrO₂ (JCPDS: 42-1164) fazlarının oluştuğu, aralarında

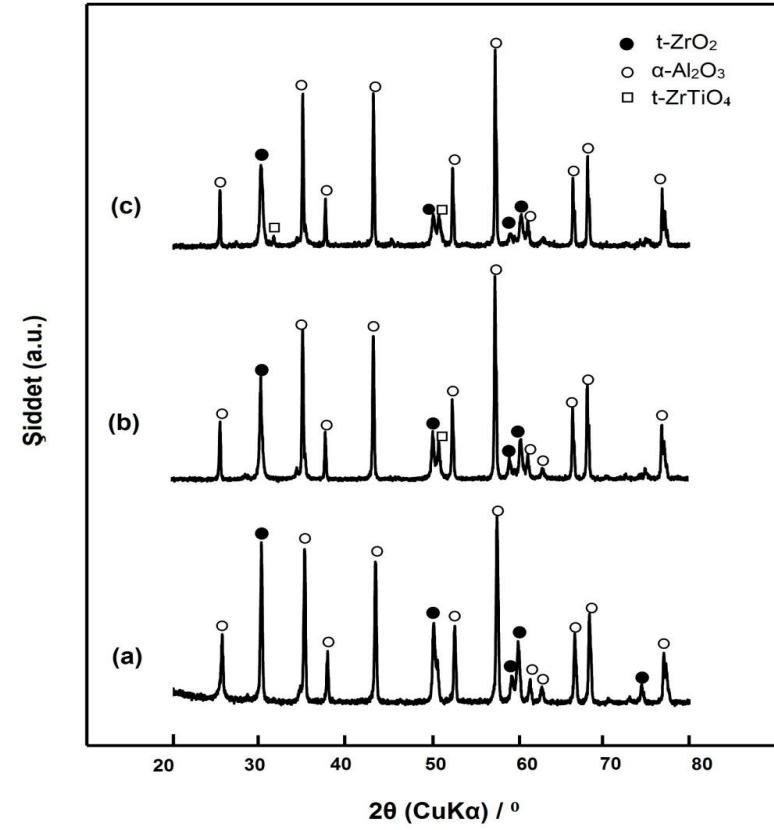
herhangi bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmediği gözlenmiştir. Sinterleme sonunda yapıda monoklinik ZrO_2 fazına rastlanmamıştır. Al_2O_3 -YSZ- TiO_2 üçlü kompozitlerinin XRD verileri incelendiğinde ise, Ti^{4+} 'ün ZrO_2 fazına difüze ederek $ZrTiO_4$ (JCPDS: 30-0415) yapısını oluşturduğu belirlenmiştir [15] (Şekil 8.4 (b) ve (c), Şekil 8.5 (b) ve (c), Şekil 8.6 (b) ve (c), Şekil 8.7 (b) ve (c), Şekil 8.8 (b) ve (c)). Bu çalışmada elde edilen XRD verileri literatür ile uyumludur [15].



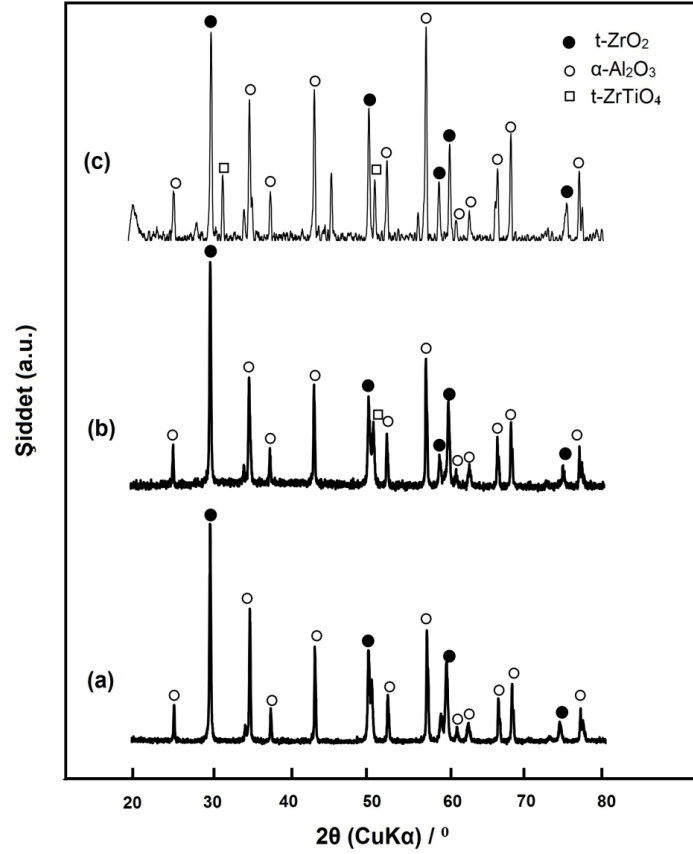
Şekil 8. 4 : Hacimce %95 Al_2O_3 içeren kompozitlere ait XRD diyagramları (a) 95A5Z, (b) 95A5Z3T, (c) 95A5Z5T



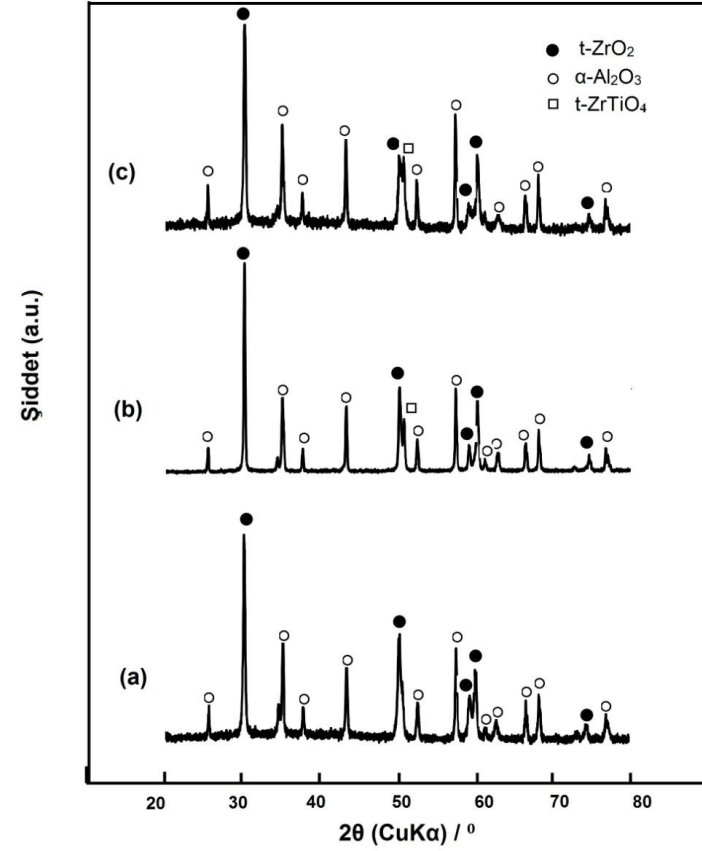
Şekil 8. 5 : Hacimce %90 Al₂O₃ içeren kompozitlere ait XRD diyagramları (a) 90A10Z, (b) 90A10Z3T, (c) 90A10Z5T



Şekil 8. 6 : Hacimce %85 Al₂O₃ içeren kompozitlere ait XRD diyagramları (a) 85A15Z, (b) 85A15Z3T, (c) 85A15Z5T



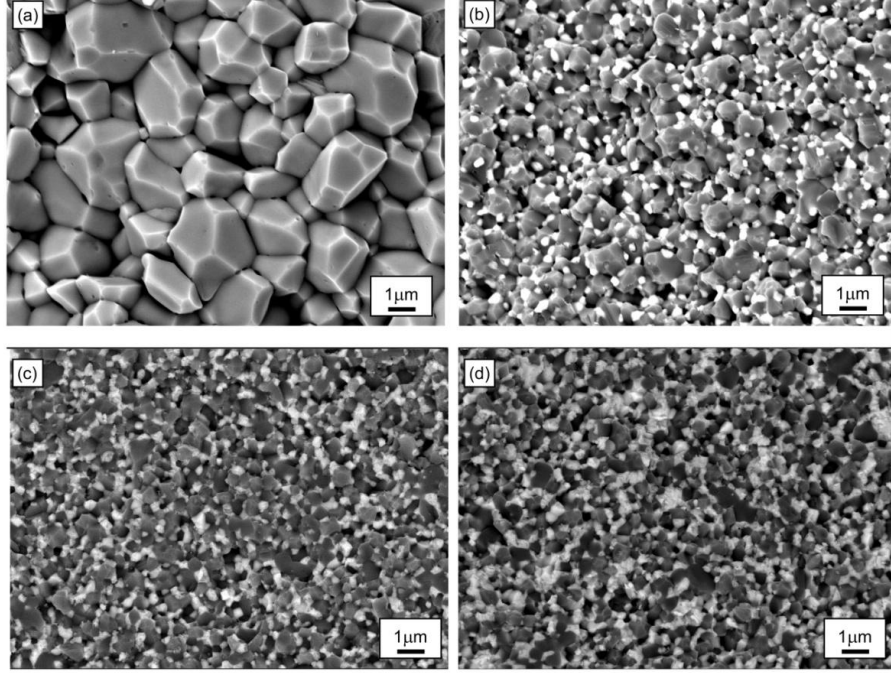
Şekil 8. 7 : Hacimce %80 Al_2O_3 içeren kompozitlere ait XRD diyagramları (a) 80A20Z, (b) 80A20Z3T, (c) 80A20Z5T



Şekil 8. 8 : Hacimce %75 Al_2O_3 içeren kompozitlere ait XRD diyagramları (a) 75A25Z, (b) 75A25Z3T, (c) 75A25Z5T

8.2.2 Kompozitlerin SEM analizleri

Numunelerin mikroyapı analizleri JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. 100A, 90A10Z, 90A10Z3T ve 90A10Z5T kompozitlerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri Şekil 8.9'da verilmiştir.



Şekil 8. 9 : 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen numunelere ait mikroyapı görüntüleri (a) Al_2O_3 , (b) 90A10Z, (c), 90A10Z3T (d) 90A10Z5T

Yapılan EDS (enerji dağılım spektroskopisi) analizleri ile beyaz bölgelerin ZrO_2 , koyu gri renkli bölgelerin Al_2O_3 fazına ait olduğu belirlenmiştir. Mikroyapı görüntüleri, hesaplanan yoğunluk değerleri ile uyumlu olup, elde edilen mikroyapılarda fazların yapı içerisinde homojen dağıldığı ve yoğun yapılar elde edildiği gözlenmiştir. Bu durum difüzyon için gerekli itici güç olan tane-porozite ve tane-tane etkileşiminin sonucudur [2].

1350°C'de 5 dakika süre ile sinterlenen Al_2O_3 'e ait mikroyapı incelendiğinde yapıda 0,5-3 µm arasında değişen eş eksenli taneler bulunduğu gözlenmiştir. 1400°C'de sinterlenen 90A10Z kompozitine ait mikroyapı incelendiğinde ise gri renkli Al_2O_3 tanelerinin 0,6-1,5µm ve beyaz renkli YSZ tanelerinin boyutlarının

0,05-0,1 μm olduğu belirlenmiştir. Hacimce %10 YSZ ilavesinin, alüminanın 0,5-3 μm arasında değişen tane boyutunu 0,6-1,5 μm değerlerine düşürerek tane büyümesini sınırladığı gözlenmiştir. Zirkonya partiküllerinin alüminanın tane sınırlarına yerleşerek tane sınırı ilerlemesini engellediği ve tane büyümesinin önüne geçtiği düşünölmektedir.

Bu sonuç, Rao ve grubu tarafından gerçekleştirilen çalışmanın sonuçlarıyla uyumlu olup, bahsedilen çalışmada Al_2O_3 tane sınırlarına yerleşen ZrO_2 partikülleri gözlenmiş ve zirkonya partiküllerinin tane sınırı hareketini engelleyerek alümina tane büyümesini sınırlandırdığı belirtilmiştir [11].

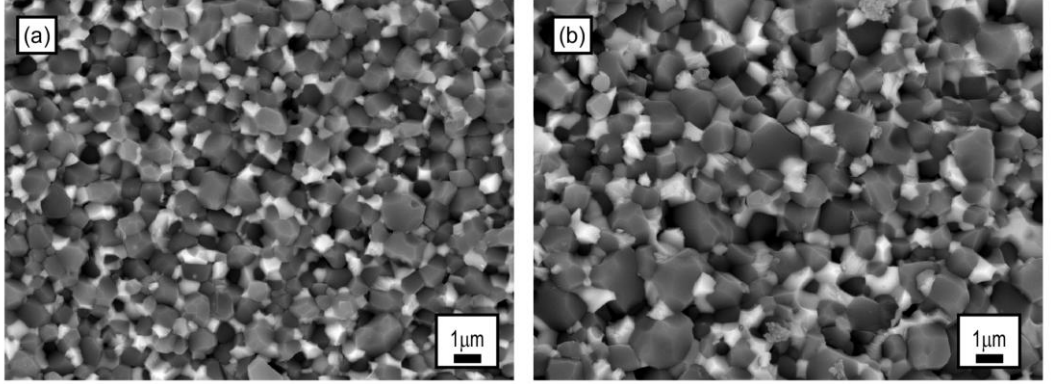
Meng ve ekibi tarafından yapılan çalışmada spark plazma sinterleme yöntemi ile ağırlıkça %5 ve %10 ZrO_2 içeren Al_2O_3 - ZrO_2 kompozitleri üretilmiş, kompozitlerin mikroyapı özellikleri incelenmiştir. Yapılan mikroyapı incelemelerinde ZrO_2 ilavesi %5'ten %10'a çıkarıldığında Al_2O_3 tane boyutunun düştüğü belirtilmiştir. %5 (ağ) ZrO_2 içeren kompozitlerde alümina tane boyutu 0,8 μm iken %10 (ağ) ZrO_2 içeren kompozitlerde bu değerin 0,65 μm 'ye düştüğü gözlenmiştir [12].

Sommer ve grubunun gerçekleştirdiği çalışmanın mikroyapı analizleri sonucunda ise zirkonya partiküllerinin alümina matris içinde homojen dağıldığı belirtilmiştir. Zirkonya oranı arttığında zirkonya partiküllerinin yapıdaki üçlü noktalara yerleştiği ve alümina tane büyümesini engellediği, en düşük Al_2O_3 tane boyutunun en yüksek ZrO_2 içeren (hacimce %24) kompozitte elde edildiği gözlenmiştir [13].

YSZ ilavesinin mikroyapı üzerindeki etkisi literatürde yer alan çalışmalar ile uyumlu olup, YSZ partikülleri alüminanın tane sınırlarına yerleşerek tane sınırı ilerlemesi ve tane büyümesini engellemektedir [11-13].

40 MPa basınçaltında 5 dakika süre ile sinterlenen 85A15Z3T ve 85A15Z5T kompozitlerinin kırık yüzey mikroyapı görüntüleri Şekil 8.10'da verilmiştir. Ağırlıkça %3 TiO_2 içeren 85A15Z3T üçlü kompozitinde tane boyutu 0,6-1,3 μm arasında olup 85A15Z5T kompozitinin tane boyutunun ise 0,8-2,2 μm arasında değiştiği belirlenmiştir.

Bu sonuç literatür ile uyumlu olup TiO_2 ilavesinin Al_2O_3 -YSZ kompozitleri üzerinde tane boyutunu arttırıcı etkisi bulunmaktadır [15].



Şekil 8. 10 : 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen numunelere ait mikroyapı görüntüleri (a) 85A15Z3T, (b) 85A15Z5T

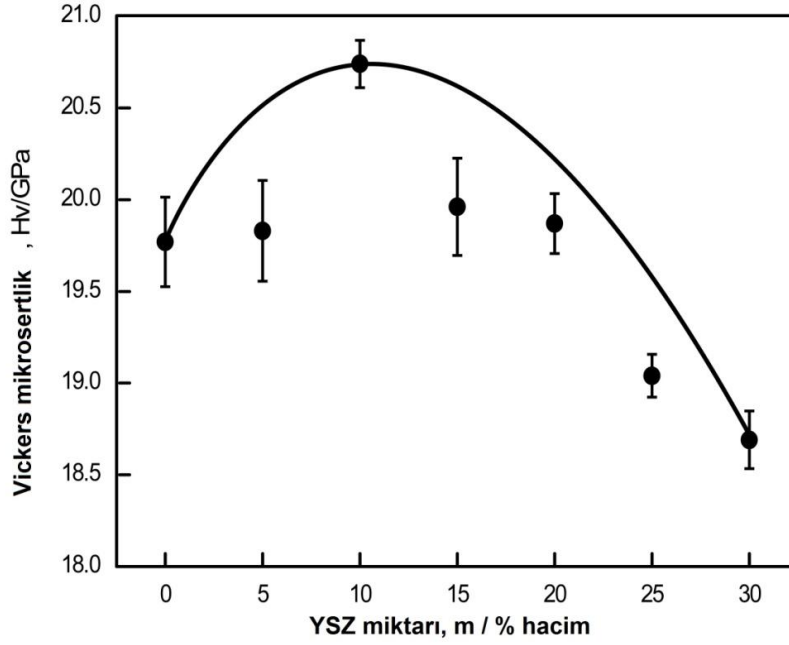
8.3 Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu

SPS tekniği kullanılarak 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen kompozitlerin mekanik özellikleri, bileşimin sertlik değerleri ve kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi olmak üzere iki başlık altında incelenmiştir.

8.3.1 YSZ ve TiO₂ ilavesinin Vickers mikrosertlik değerleri üzerine etkisi

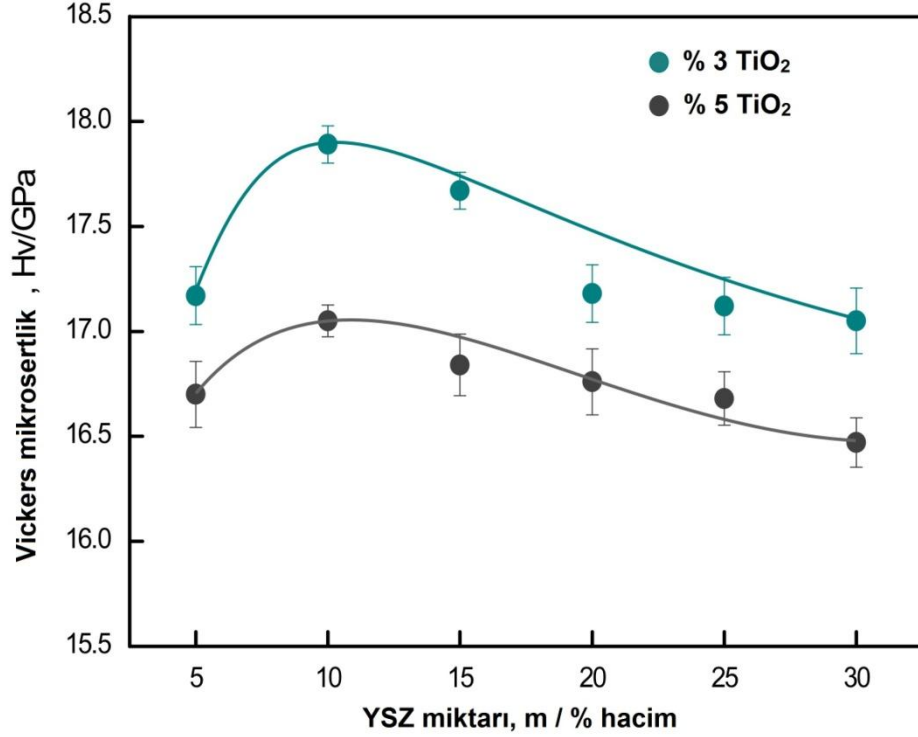
Al₂O₃-YSZ kompozitlerinin Vickers mikrosertlik değerleri üzerine YSZ miktarının etkisi Şekil 8.11’de verilmiştir.

%10 YSZ ilavesi ile Vickers mikrosertlik değeri 19,7 GPa’dan 20,7 GPa’a yükselmiştir. Sertlik değerindeki bu artış, Al₂O₃ yapısına ilave edilen YSZ’nin mikroyapı üzerindeki tane boyutunu düşürücü etkisi ile (Şekil 8.9 (b)) açıklanabilir. YSZ’nin sertliğinin (12,6 GPa) Al₂O₃’ün sertliğinden (17,6 GPa) daha düşük olması, tane boyutu etkisinin önüne geçerek YSZ miktarı daha da arttırıldığında sertlikte düşüş meydana getirmiştir [1,23]. YSZ miktarı hacimce %10’dan %30’a yükseltildiğinde sistemin sertliği 20,7 GPa’dan 18,7 GPa’a düşmüştür.



Şekil 8. 11 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen Al_2O_3 -YSZ kompozitlerinin Vickers mikrosertlik değerleri

TiO_2 ilavesinin, Vickers mikrosertlik değerleri üzerine etkisi Şekil 8.12’de verilmiştir. Al_2O_3 -YSZ- TiO_2 üçlü kompozitlerine ait sertlik değerlerinin Al_2O_3 -YSZ ikili kompozitlerine ait sertlik değerlerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir. 95A5Z ikili kompozitinin sertliği 19,8 GPa değerinde iken kompozite ilave edilen ağırlıkça %3 TiO_2 ilavesi sertlik değerini 17,2 GPa’a ve ağırlıkça %5 TiO_2 ilavesi 16,7 GPa’a düşürmüştür. Numunelere ait sertlik değerleri incelendiğinde, en yüksek sertlik değerinin hacimce %10 YSZ içeren ikili kompozite ait olduğu belirlenmiştir. Vickers mikrosertlik değeri 20,7 GPa olan 90A10Z ikili kompozitine ilave edilen ağırlıkça %3 TiO_2 , sertliği 17,8 GPa’a ve ağırlıkça %5 TiO_2 ilavesi sertliği 16,9 GPa’a düşürmüştür.



Şekil 8. 12 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiO₂ ilaveli Al₂O₃-YSZ kompozitlerinin Vickers mikrosertlik değerleri

Al₂O₃-YSZ-TiO₂ üçlü kompozitlerine ait XRD verileri incelendiğinde yapıda oluşumu gözlenen ZrTiO₄ fazının sertlik değeri, Lopez ve grubu tarafından yapılan bir çalışma ile ≈ 8 GPa olarak belirlenmiştir [24]. Üretilen Al₂O₃-YSZ kompozitlerinin sertlik değerlerinde meydana gelen düşüş, Ti⁺⁴'ün ZrO₂ fazına difüze olarak oluşturduğu ZrTiO₄ bileşiminin sertlik değerinin matrisin sertlik değerinden (8 GPa) oldukça düşük olması ile açıklanabilir.

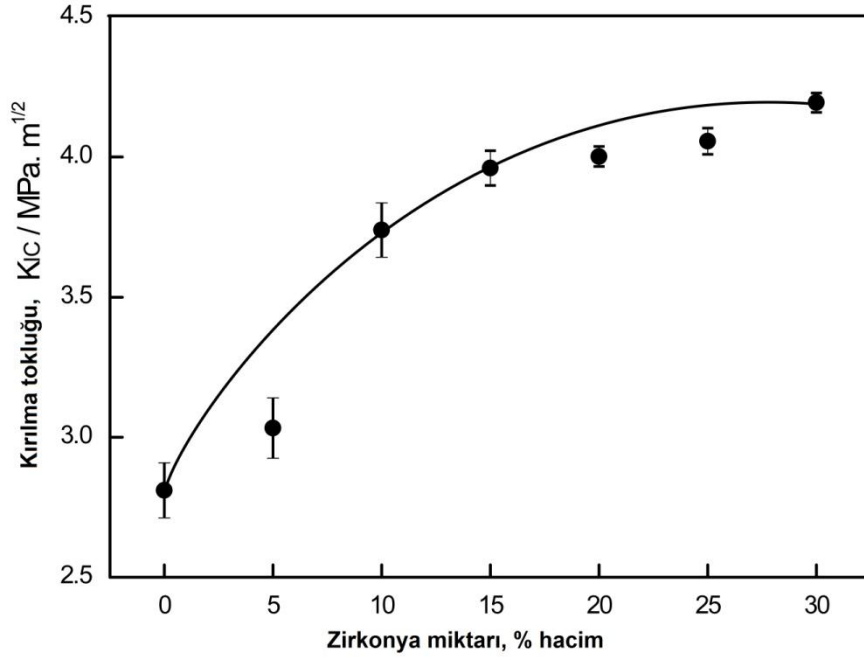
Bu sonuç, Wang ve ekibinin yaptığı çalışmalar ile uyumludur. Wang ve çalışma grubu bu düşüşü, yapılan XRD analizleri ile ilişkilendirilmiş ve oluşan ZrTiO₄ fazının daha düşük sertlik değerlerine (≈ 8 GPa) sahip olması nedeniyle matris sertliğini düşürdüğü belirtilmişlerdir [15].

Miao ve çalışma grubu, itriya ile stabilize edilmiş zirkonya matrise hacimce %10 ile %40 arasında değişen miktarlarda TiO₂ ilave etmiş ve TiO₂ ilavesinin sertliği düşürdüğünü rapor etmişlerdir [16].

Elde edilen veriler literatür ile uyumlu olup, matrise yapılan TiO_2 ilavesi yapıda ZrTiO_4 fazını oluşturarak, sertlik değerlerinde düşüşe sebep olmuştur [16, 15].

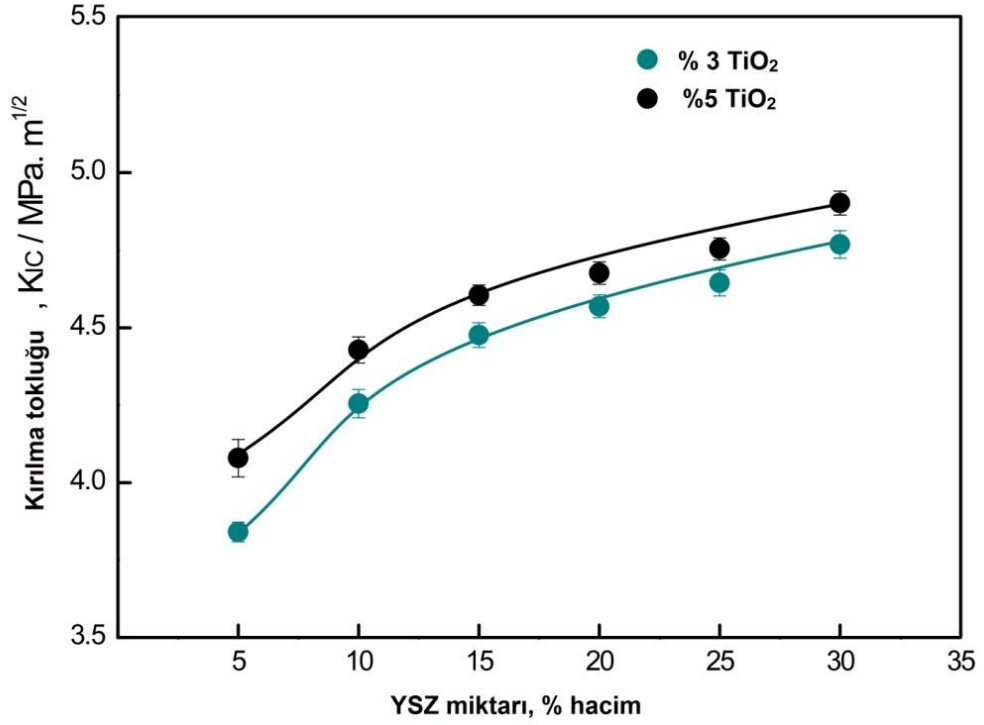
8.3.2 YSZ ve TiO_2 ilavesinin kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi

SPS tekniği ile üretilen Al_2O_3 -YSZ kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri üzerine, YSZ miktarının etkisi Şekil 8.13'te verilmiştir.



Şekil 8. 13 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen Al_2O_3 -YSZ kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri

19,6 N yük altında yapılan kırılma tokluğu ölçümleri sonucunda, saf alüminaya ilave edilen YSZ ile kırılma tokluğunda önemli ölçüde artış olduğu gözlenmiştir. 2,8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak hesaplanan Al_2O_3 kırılma tokluğu değeri %30 YSZ ilavesi ile %50'lik bir artış göstererek 4,2 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ değerine ulaşmıştır. Kırılma tokluğundaki bu artış, daha önce açıklanan zirkonyanın dönüşüm toklaşması mekanizmasına dayandırılmaktadır [10].



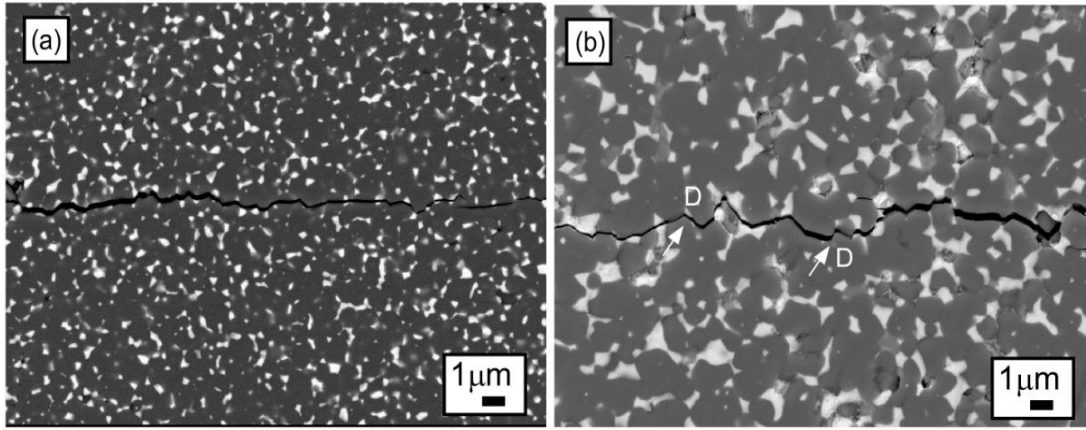
Şekil 8. 14 : 40 MPa basınç altında, 5 dakika süre ile sinterlenen TiO₂ ilaveli Al₂O₃-YSZ kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri

TiO₂ ilavesinin Al₂O₃-YSZ kompozitlerinin kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi Şekil 8.14'te verilmiştir. TiO₂ ilavesi ile kompozitlerin kırılma tokluğunda artış meydana gelmiştir. En yüksek kırılma tokluğu 70A30Z5T kompozitine ait olup 4,9 MPa.m^{1/2} olarak hesaplanmıştır.

Bu sonuç, Tekeli ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilen çalışma ile uyumlu olup, yapılan çalışma sonunda elde edilen kırılma tokluğu değerleri ise c-ZrO₂ için 1,2 MPa.m^{1/2} ve %10 TiO₂ ilaveli c-ZrO₂ için 3,3 MPa.m^{1/2} olarak hesaplanmıştır [17].

Başka bir çalışmada, TiO₂'nin kırılma tokluğunu arttırdığı görülmüş ve SEM analizleri yapılmıştır. Bu incelemeler sonucunda, TiO₂ ilaveli numunelerin daha büyük tane boyutuna sahip olduğu belirtilmiştir (Şekil 10) [15].

Şekil 15, 90A10Z ve 90A10Z5T kompozitlerine ait çatlak ilerlemelerini göstermektedir. SEM analizleri ile çatlak ilerlemeleri incelendiğinde TiO₂ ilavesinin çatlaklarda sapmalara neden olduğu gözlenmiştir.



Şekil 8. 15 : 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen numunelerin çatlak görüntüleri (a) 90A10Z, (b) 90A10Z5T

Sonuç olarak, TiO₂ ilavesi Al₂O₃-YSZ ikili kompozitlerinin kırılma tokluğunu arttırmıştır.

Üretilen tüm numunelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 8.2' de verilmektedir.

Çizelge 8. 2 : Numunelere ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri

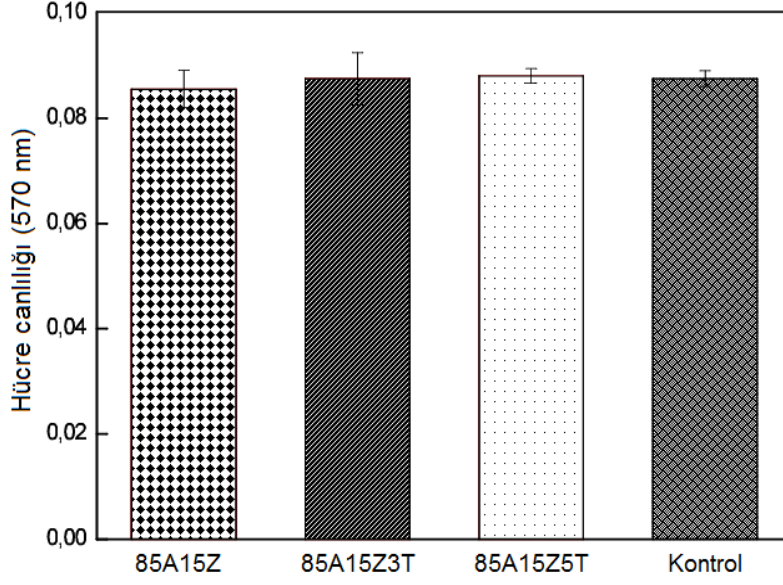
Bileşim			Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa·m ^{1/2})
Al ₂ O ₃ (%hacim)	YSZ (%hacim)	TiO ₂ (%ağırlık)		
100	-	-	19,7	2,81
95	5	-	19,8	3,03
95	5	3	17,2	3,84
95	5	5	16,7	4,08
90	10	-	20,7	3,74
90	10	3	17,8	4,25
90	10	5	16,9	4,43
85	15	-	19,9	3,96
85	15	3	17,6	4,47
85	15	5	16,8	4,60
80	20	-	19,9	4,0
80	20	3	17,3	4,57
80	20	5	16,7	4,61
75	25	-	19,0	4,05

75	25	3	17,2	4,64
75	25	5	16,6	4,75
70	30	-	18,7	4,20
70	30	3	17,1	4,77
70	30	5	16,5	4,90

8.4 Kompozitlerin hücre kültürü analizleri

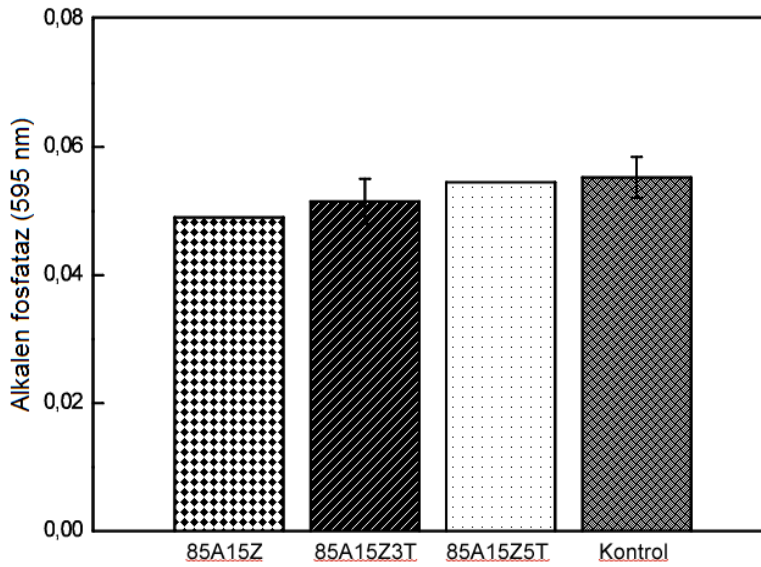
40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen hacimce %15 YSZ içeren Al_2O_3 -YSZ ikili ve ağırlıkça %3-5 TiO_2 içeren Al_2O_3 -YSZ- TiO_2 üçlü kompozitlerin bulunduğu kültür ortamında, osteoblast hücrelerinin davranışları kültür testleriyle incelenmiştir.

Osteoblast hücreleri $37^{\circ}C$ sıcaklıkta saklanan hücre kültürü üretme kaplarına alınarak, hücre canlılıkları incelenmiştir. Hücre canlılığının ve çoğalmasının incelendiği MTT testinde, osteoblast hücreleri kuyulu plakalarda RPMI-1640 besiyerinde çözülerek çoğaltılmıştır. Hücrelerin proliferasyonu %80'e ulaştığında, kuyulu plakaların bir plakası kontrol grubu olarak boş bırakılıp diğer üç plakaya 85A15Z, 85A15Z3T ve 85A15Z5T numuneleri eklenmiştir. Dört gün bekleme süresinden sonra osteoblast hücrelerin MTT ile etkileşiminden elde edilen değerler Şekil 8.15'te görülmektedir. Kontrol grubu ve numune bulunan ortamda büyüyen osteoblast hücreleri karşılaştırılmış, hücrelerin numunelerin varlığından etkilenmediği ve numunelerin bulunduğu kültür ortamında canlılığını sürdürdüğü gözlenmiştir.



Şekil 8. 16 : 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen 85A15Z, 85A15Z3T ve 85A15Z5T kompozitlerine ait hücre canlılığı değişimleri

Alkalin fosfataz testi ile 4 gün bekleme süresinden sonra numune ortamında bulunan osteoblast hücreleri ve kontrol grubu olarak belirlenen numune içermeyen ortamda bulunan osteoblast hücreleri birbirleri ile kıyaslanarak numunelerin osteoblast hücrelerinin alkalin fosfataz enzim salgılamasına olan etkileri incelenmiş ve enzim aktivitesi açısından bir fark görülmemiştir (Şekil 8.16).



Şekil 8. 17 : 40 MPa basınç altında 5 dakika süre ile sinterlenen 85A15Z, 85A15Z3T ve 85A15Z5T kompozitlerine ait alkalin fosfataz enzim aktiviteleri

9. SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar kapsamında SPS sistemi kullanılarak 50 mm çaplı Al_2O_3 -YSZ- TiO_2 kompozitleri üretilmiş, kompozitlere ait densifikasyon davranışları belirlenmiş, Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri ölçülmüş, faz ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir.

1) Artan YSZ ilavesi ile çekilmenin başladığı ve tamamlandığı sıcaklıklarda düşüş gözlenmiş ve Al_2O_3 -YSZ kompozitlerinin sinterleme davranışlarının iyileştiği belirlenmiştir.

2) Ağırlıkça %3 ve %5 TiO_2 ilavesinin kompozitlerin sinterleme davranışlarını iyileştirdiği, sinterleme sıcaklığını düşürdüğü belirlenmiştir. Kompozitlere ait en düşük relatif yoğunluk % 98,5'tir.

3) 50 mm çaplı Al_2O_3 -YSZ- TiO_2 üçlü kompozitlere ilave edilen YSZ, kompozitlerin hacimce %10'a kadar sertlik değerlerini arttırdığı gözlenmiştir. %10 YSZ ilavesi ile Vickers mikrosertlik değeri 19,7 GPa'dan 20,7 GPa'a yükselmiştir. Bu artış YSZ ilavesinin Al_2O_3 tane boyutu üzerindeki sınırlayıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu değerden sonra sertlikte meydana gelen düşüş YSZ sertliğinin Al_2O_3 sertliğinden daha düşük olması ile açıklanabilir.

4) TiO_2 ilavesi ile kompozitlerin sertlik değerleri azalmıştır. Bu azalma matrise ait sertlik değerinden düşük setrlık değerine sahip (≈ 8 GPa) $ZrTiO_4$ fazı oluşumu ile açıklanabilir.

5) Saf alüminaya ilave edilen YSZ ile kırılma tokluğunda önemli ölçüde artış olduğu gözlenmiştir. $2,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak hesaplanan Al_2O_3 kırılma tokluğu değeri %30 YSZ ilavesi ile $4,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ değerine ulaşmıştır. Bu artışın dönüşüm toklaşması mekanizması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

6) TiO_2 ilavesi kompozitlerin kırılma tokluğu değerlerini arttırmıştır. En yüksek kırılma tokluğu ($4,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) 70A30Z5T kompozitine aittir. Kırılma tokluğunun yükselmesi TiO_2 ilavesi ile tetragonal fazda artış meydana gelmesi ve çatlak sapması ile açıklanabilir.

7) Osteoblast hücre kültürü deneyleri sonucunda TiO₂ ilaveli ve ilavesiz kompozit numuneler olumsuz bir biyolojik yanıt vermemişlerdir.

KAYNAKLAR

- [1] **Casellas, D., Nagl, M.M., Llanes, L., Anglada, M.,** (2003). Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects, *J. Materials Processing Technology*, pp. 143-144.
- [2] **Akm, İ.,** (2010). ZrB₂ Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu.
- [3] **Park, J.,** (2009). *Bioceramics: Properties, Characterizations, and Applications*, Springer, USA.
- [4] **Caruta, B.M.,** (2006). *Ceramic and Composite Materials: New Research*, Nova, New York.
- [5] **Burdick, J., Mauck, R.** (2011). *Biomaterials for Tissue Engineering Applications*, Springer, USA.
- [6] **Hench, L., Wilson, J.** (1993). *An Introduction to Bioceramics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- [7] **Niepe, J., Boch, P.** (2007). *Ceramic Materials Processes, Properties, And Applications*, ISTE.
- [8] **Yılmaz, E.,** (2010). Seryum oksit ilaveli Alümina-Zirkonya Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu.
- [9] **Wachtman, J., Cannon, R., Matthewson, J.,** (2009). *Mechanical Properties of Ceramics*, Wiley, USA.
- [10] **Arın, M.,** Zirkonya Seramiklerinin ve ZrO₂-TiN Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu.
- [11] **Rao, P.G., Iwasa, M., Tanaka, T., Kondoh, I., Inoue, T.,** (2002). Preparation and mechanical properties of Al₂O₃-15wt.%ZrO₂ composites, *Scripta Materialia*, pp. 437-441
- [12] **Meng, F., Liu, C., Zhang, F., Tian, Z., Huang, W.,** (2011). Densification and mechanical properties of fine-grained Al₂O₃-ZrO₂ composites consolidated by spark plasma sintering, *J. of Alloys and Compounds*, pp.63-67
- [13] **Sommer, F., Landfried, R., Kern, F., Gadow, R.,** (2012). Mechanical properties of zirconia toughened alumina with 10–24 vol.% 1.5 mol% Y-TZP reinforcement, *J. European Ceramic Society*.
- [14] **Huang, X.W., Yu, J.C., Li, Q., Huang, X.D., Li, X.Q., Liu, X.L.,** (2005). Microstructure and mechanical properties of 3Y-TZP/Al₂O₃ composites fabricated by liquid phase sintering, *J. Materials Science* 40, pp. 1693-1697.

- [15] **Wang, C., Huang, C.,** (2008). Effect of TiO₂ addition on the sintering behavior, hardness and fracture toughness of an ultrafine alumina, *Materials Science and Engineering A*, pp. 306-310.
- [16] **Miao, X., Dan, Sun., Pui Woon, H., Jianli, L., Yifei, H., Yanming, C.,** (2004). Effect of titania addition on yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics sintered at high temperatures, *Ceramics International*, pp. 1041-1047.
- [17] **Tekeli, S., Günal, A.,** Sintering, phase stability and room temperature mechanical properties of c-ZrO₂ ceramics with TiO₂ addition, *Materials&Design*, pp. 1707-1710.
- [18] **Kang, L.,** (2005). *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, Elsevier.
- [19] **Saritas, S., Turker, M., Durlu, N.,** (2007). Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, (*Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing*, German, R. M.), Türk Toz Metalurjisi Derneği, 235-246.
- [20] **Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R., Marshall D.B.,** (1981), A critical evaluation of indentation Techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements, *J. American Ceramic Society*, **64**, pp 533- 538
- [21] **Erkalfa, H., Mısırlı, Z., Baykara, T.,** (1998). The effect of TiO₂ and MnO₂ on densification and microstructural development of alumina, *Ceramics International* 24, pp. 81-90.
- [22] **Diouf, S., Molinari, A.,** (2012). Densification mechanisms in spark plasma sintering: Effect of particle size and pressure, *Powder Technology* 221, pp. 220-227.
- [23] **Akin, I., Yilmaz, E., Sahin, F., Yucel, O., Goller, G.,** (2011). Effect of CeO₂ addition on densification and microstructure of Al₂O₃-YSZ composites, *Ceramic International* 37, pp. 3273-3280.
- [24] **Lopez, E., Baudin, C., Moreno, R., Santacruz, I., Leon-Reina, L., Aranda, M.A.G.,** (2012). Structural characterization of bulk ZrTiO₄ and its potential for thermal shock applications, *J. Eur. Ceramic Society* 32, pp. 299-306

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Özden Ormancı
Doğum Yeri ve Tarihi: Sivashı, 1985
Adres: İTÜ Kimya-Metalurji Fak. Metalurji Müh. Böl.
Maslak İSTANBUL
E-Posta: ormanciozden@gmail.com
Lisans: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Yayın Listesi:

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler:

1. Akin, I., Yilmaz, E., **Ormancı, O.**, Sahin, F., Yucel, O., Goller, G., 2009. Effect of TiO₂ addition on the properties of Al₂O₃-ZrO₂ composites prepared by spark plasma sintering, *Bioceramics 22 Proceedings*, 361-364.
2. Akin, I., **Ormancı, O.**, Yilmaz, E., Sahin, F., Yucel, O., Goller, G., 2009. Synthesis and characterization of chitosan-bioglass composites, *Bioceramics 22 Proceedings*, 691-694.

Basılan Özetler:

1. **Ormancı O**, Akin I, Sahin F, Yucel O, Goller G, “Characterization of Al₂O₃/YSZ composites prepared by spark plasma sintering”, 2nd International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress, 26-29 Nisan 2012, Antalya.
2. Yilmaz E, **Ormancı O**, Akin I, Sahin F, Yucel O, Goller G, “Densification and mechanical properties of Al₂O₃-ZrO₂-CeO₂ ceramics prepared by spark plasma sintering”, 3rd International Congress on Ceramics, 14-18 Kasım 2010, Osaka/Japonya (2010).
3. **Ormancı O**, Yilmaz E, Akin I, Sahin F, Yucel O, Goller G, “Effect of TiO₂ addition on the properties of Al₂O₃-ZrO₂ composites prepared by spark plasma sintering”, 3rd International Congress on Ceramics, 14-18 Kasım 2010, Osaka/Japonya (2010).

4. **Ormanci O**, Yilmaz E, Akin I, Sahin F, Yucel O, Goller G, “Densification of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ composites prepared by spark plasma sintering”, Materials Science & Technology 2011 Conference & Exhibition”, 17-21 Ekim 2010, Houston, Texas/ABD (2010).
5. Yilmaz E, **Ormanci O**, Akin I, Sahin F, Yucel O, Goller G, “Effect of CeO_2 addition on the mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics prepared by spark plasma sintering”, CIMTEC 2010, 12th International Ceramics Congress, 6-11 Haziran 2010, Montecatini Terme, Toskana/İtalya (2010).
6. **Ormanci O**, Menevse H, Akin I, Goller G, “Processing of hydroxyapatite-chitosan composites”, 11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, ECERS 2009, 21-25 Haziran 2009, Krakow/Polonya (2009).
7. Sen C, Alkan B, **Ormanci O**, Akin I, Sahin F, Goller G, “Microstructural characterization of spark plasma sintered Li doped KNN piezoceramics”, 11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, ECERS 2009, 21-25 Haziran 2009, Krakow/Polonya (2009).