

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİLİSYUM NİTRÜR ESASLI KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Dilan BOZKURT

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SİLİSYUM NİTRÜR ESASLI KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Dilan BOZKURT
(521161003)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI

HAZİRAN 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521161003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Dilan BOZKURT, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SİLİSYUM NİTRÜR ESASLI KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. İpek Akın KARADAYI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gültekin GÖLLER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cengiz KAYA
Sabancı Üniversitesi

Teslim Tarihi : 03 Mayıs 2019
Savunma Tarihi : 12 Haziran 2019



ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince her türlü desteği sağlayan, bilgi, tecrübe ve güler yüzü ile çalışmama ışık tutan ayrıca bana bu çalışmayı vererek kendimi geliştirmemi sağlayan değerli hocam Doç. Dr. İpek Akın Karadayı'ya,

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirdiğim laboratuvar altyapı, cihaz ve olanaklarından faydalanmamı sağlayan Prof. Dr. Gültekin Göller'e,

Başta numunelerin üretimi olmak üzere bana her türlü katkıda bulunan Arş. Gör. Barış Yavaş'a,

Karakterizasyon çalışmalarımın gerçekleşmesinde emeği geçen laboratuvar sorumlumuz Tek. Hasan Hüseyin Sezer'e,

Çalışma arkadaşlarım Yüksek Müh. Melis Kaplan'a, Yüksek Müh. Burak Çağrı Ocak'a, Araş. Gör. Fatih Kırbıyık'a, Araş. Gör. Erdem Balcı ve Müh. Mustafa Yıldız'a,

Bugüne kadar benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayıp attığım her adımda yanımda olan aileme,

Teşekkür ve saygılarımla...

Mayıs 2019

Dilan BOZKURT
(Kimya Mühendisi)
(Moleküler Biyolog)



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1 Silisyum Nitrür	1
1.1.1 Silisyum nitrür genel özellikleri	1
1.1.2 Silisyum nitrür kristal yapısı	2
1.1.3 Faz diyagramları.....	3
1.1.4 Üretim yöntemleri	6
1.1.5 Biyomalzeme olarak kullanımı	6
1.2 Hidroksiapatit (HA).....	8
1.3 Grafen Nanoplaka (GNP).....	10
2. SİNERLEME	13
2.1 Sinterlemeyi Etkileyen Faktörler	14
2.2 Sinterleme Aşamaları	14
2.3 Sinterleme Mekanizmaları	15
2.3.1 Katı hal sinterlemesi.....	16
2.3.2 Sıvı faz sinterlemesi	17
2.4 Sinterleme Metodları.....	19
2.4.1 Basınç yardımlı sinterleme.....	20
2.4.1.1 Sıcak presleme (HP).....	20
2.4.1.2 Sıcak izostatik presleme (HIP).....	21
2.4.1.3 Spark plazma sinterleme (SPS).....	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
3.1 Si ₃ N ₄ Esaslı Kompozitlerin Üretimi.....	26
3.2 Numunelerin Karakterizasyonu.....	29
3.2.1 Numunelerin yoğunluk değerlerinin ve sinterleme davranışlarının belirlenmesi	29
3.2.2 Numunelerin XRD analizleri	29
3.2.3 Numunelerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu	29
3.2.4 Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu	30
3.2.5 Biyoaktivite testleri	30
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	33
4.1 Yoğunluk ve Sinterlenme Davranışlarının Belirlenmesi	33
4.2 Faz Analizi	35
4.3 Mikroyapı Karakterizasyonu	36

4.4 Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu.....	42
4.5 Raman Analizi	50
4.6 Biyoaktivite Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi	52
5. SONUÇLAR.....	57
KAYNAKÇA	59
ÖZGEÇMİŞ	65



KISALTMALAR

SPS	: Spark Plazma Sinterleme
HIP	: Sıcak izostatik pres
HP	: Tek eksenli sıcak presleme
GNP	: Grafen Nanoplaka
HA	: Hidroksiapatit
Si₃N₄	: Silisyum Nitrür





SEMBOLLER

ρ	: Yoğunluk
ρ_{su}	: Suyun yoğunluk değeri
W_s	: Numune ağırlığı
W_{sa}	: Numunenin suda asılı ağırlığı





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Sinterlenmiş ve reaksiyon bağlanmış Si_3N_4 seramiklerinin özellikleri....	1
Çizelge 1.2: Silisyum nitrürün mekanik özelliklerinin diğer biyomalzemelerle kıyaslaması.....	9
Çizelge 3.1: Üretilen numunelerin bileşimleri ve sinterleme parametreleri.....	28
Çizelge 3.2: Yapay vücut sıvısı hazırlamak amacıyla kullanılan bileşikler	31
Çizelge 4.1: 40 MPa basınç altında 5 dakika sinterlenen monolitik ve %5 GNP içeren numunelere ait relatif yoğunluk değerleri.....	33
Çizelge 4.2: 40 MPa basınç altında 5 dakika sinterlenen Si_3N_4 -HA ve Si_3N_4 -HA-GNP numunelerine ait yoğunluk değerleri.....	34
Çizelge 4.3: 40 MPa basınç altında 5 dakika sinterlenmiş monolitik ve HA katkılı numunelerde sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.....	46
Çizelge 4.4: 40 MPa basınç altında 5 dakika sinterlenmiş ve %95 Si_3N_4 içeren kompozitlere ait Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri.....	50



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Silisyum nitrür seramiklerin gelişimindeki bazı tarihsel veriler.....	2
Şekil 1.2 (a) α -Si ₃ N ₄ , (b) β -Si ₃ N ₄ ve (c) γ -Si ₃ N ₄ kristal yapıları.....	3
Şekil 1.3 1500 K’de Si-O izobarlarını içeren potansiyel Si-N-O faz diyagramları (basınç birimi bar).	4
Şekil 1.4 Si-N-O faz diyagramında SiO ₂ ’den Si ₃ N ₄ ’e sıcaklık-konsantrasyon bölümü (izoplet) [5] 2114 K’in altında yarı-ikili sistem. G=gaz fazı; LS=oksit nitrür sıvısı; LM=metalik sıvı.	5
Şekil 1.5 SPS metodu ile sinterlenmiş Si ₃ N ₄ numunelerin kırık yüzey görüntüleri (a) monolitik Si ₃ N ₄ ; (b) %96 Si ₃ N ₄ -2.5Y ₂ O ₃ -1.5Al ₂ O ₃ ; (c) %92 Si ₃ N ₄ -5Y ₂ O ₃ -3Al ₂ O ₃ (%ağ).....	5
Şekil 1.6 Grafen nanoplaka şematik gösterimi	11
Şekil 2.1 Sinterlenen Ni partiküllerinde boyun oluşumu	13
Şekil 2.2 Densifikasyon ve kabalaşma ile arayüzey enerjisinin azalması	14
Şekil 2.3 (1) parçacıklar arası bağ oluşumu temas noktaları, (2) temas noktalarında boyun oluşumu, (3) parçacık arası gözenekler, boyut olarak küçülür, (4) boyun oluşan bölgelerde tane sınırları oluşur	16
Şekil 2.4 Çok kristalli malzemelerde birbirine temas eden üç tane için sinterleme mekanizmaları	17
Şekil 2.5 Laplace gerilmesi (a) boyun bölgesinde (a=partikül yarıçapı, x=sinterleme boyun yarıçapı, p=boyun dış kavis yarıçapı) ve (b) gözenekler çevresinde	18
Şekil 2.6 Sıvı faz sinterlemede temas açısı, ıslatma ve yüzey enerjileri	18
Şekil 2.7 Sıvı faz sinterlemesi aşamaları	19
Şekil 2.8 Sinterleme metodlarının sınıflandırılması	19
Şekil 2.9 Tek eksenli sıcak presleme şematik gösterimi	20
Şekil 2.10 Sıcak izostatik presleme sistemi	21
Şekil 2.11 Spark plazma sinterleme (SPS) sisteminin şematik gösterimi	22
Şekil 2.12 Partiküller arasında darbeli akım akışı	23
Şekil 3.1 SPS-7.40 MK VII, SPS Syntex Inc.	25
Şekil 3.2 Üretimde kullanılan 50 mm çaplı kalıp ve punçlar.....	26
Şekil 3.3 (a) Silindir kalıp, punç ve grafit kağıt (b) Grafit kağıt ile kaplanmış kalıp içi, (c) grafit battaniye ile sarılmış kalıp	26
Şekil 3.4 Aldrich HA’ya ait partikül boyut dağılımı ölçüm sonuçları.....	27
Şekil 3.5 Si ₃ N ₄ tozlarına ait partikül boyut dağılımı ölçüm sonuçları	28
Şekil 3.6 Numune boyut ve geometrisi	28
Şekil 3.7 Yapay vücut sıvısı ile biyoaktivite testi deney düzeneği	31
Şekil 4.1 (a) Sinterleme öncesi Si ₃ N ₄ tozunun, (b) 1350°C ve (c) 1550°C’de sinterlenen monolitik numunelerin ve (d) %5 GNP içeren Si ₃ N ₄ -GNP kompozitine ait faz analizleri.....	35
Şekil 4.2 (a) %15 HA, (b) %10 HA, (c) %5 HA içeren Si ₃ N ₄ -HA kompozitlerinin sinterleme sonrası ve (d) HA tozunun sinterleme öncesi faz analizleri	37

Şekil 4.3 Hacimce (a) %15, (b) %10, (c) %5 HA içeriğine sahip sinterlenmiş numunelerin $2\theta=24-38^\circ$ 'de XRD grafikleri	37
Şekil 4.4 Hacimce %3HA-2 GNP (a), %3.5 HA-1.5 GNP (b), %4 HA-1 GNP (c) ve %4.5 HA-0.5 GNP (d) numunelerinin XRD grafiklerinin üst üste kıyaslaması	38
Şekil 4.5 Hacimce %3HA-2 GNP (a), %3.5 HA-1.5 GNP (b), %4 HA-1 GNP (c) ve %4.5 HA-0.5 GNP (d) numunelerinin $24-38^\circ$ XRD grafiklerinin üst üste kıyaslaması.....	38
Şekil 4.6 1550°C 'de 5 dk süre ile sinterlenen monolitik Si_3N_4 numunesine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) genel yapı, (b) ve (c) detay mikroyapı görüntüleri	40
Şekil 4.7 1550°C 'de 5 dk süre ile sinterlenen ve hacimce %5 GNP içeren Si_3N_4 -GNP kompozitine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.	40
Şekil 4.8 (a) ve (b) %5 HA, (c) ve (d) %10 HA, (e) ve (f) %15 HA içeren Si_3N_4 -HA ikili kompozitlerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.....	41
Şekil 4.9 1500°C 'de 5 dakika sinterlenmiş hacimce %10 HA katkılı numuneye ait EDS analizi. (a) Kırık yüzey mikroyapı görüntüsü, (b) 1 ve (c) 2 no'lu bölgede bulunan elementler	42
Şekil 4.10 Hacimce %4.5 HA-0.5 GNP içeren numuneye ait kırık yüzey SEM görüntüleri	43
Şekil 4.11 Monolitik Si_3N_4 numunesi çatlak ilerlemesi SEM görüntüleri (a, b, c ve d için sırasıyla x500, 2k, 15k ve 20k büyütme)	44
Şekil 4.12 Monolitik Si_3N_4 ve Si_3N_4 -HA numunelerine ait Vickers mikrosertlik değerleri.....	45
Şekil 4.13 Monolitik Si_3N_4 ve Si_3N_4 -HA numunelerine ait indentasyon kırılma tokluğu değerleri.....	45
Şekil 4.14 Numune üzerinde SPS basıncına paralel (//SPS) ve SPS basıncına dik ($\perp$ SPS) yönlerin gösterimi.	46
Şekil 4.15 Hacimce %95 Si_3N_4 içeren Si_3N_4 -HA-GNP numunelerine ait Vickers sertlik değerleri.....	47
Şekil 4.16 Hacimce %95 Si_3N_4 içeren Si_3N_4 -HA-GNP numunelerine ait kırılma tokluğu değerleri	49
Şekil 4.17 1525°C 'de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen numunelerin çatlak mikroyapı görüntüleri (a) %0,5 GNP ve %1,5 GNP içeren numuneler	50
Şekil 4.18 Sinterleme öncesi GNP, Si_3N_4 -%4 HA-%1 GNP ve Si_3N_4 -%3HA-%2 GNP kompozitlerine ait raman analizi sonuçları	51
Şekil 4.19 Yapay vücut sıvısında (SBF) bekletilmiş hacimce %5 HA içeren numunenin yüzey mikroyapı görüntüleri; 2 hafta sonrasına ait (a) genel yüzey görüntüsü, (b) detay mikroyapı görüntüsü, 4 hafta sonrasına ait (c) genel yüzey görüntüsü, (d) detay mikroyapı görüntüsü.	52
Şekil 4.20 Hacimce (a) %5 HA, (b) %15 HA içeren ikili ve (c) %0.5 GNP, (d)%1 GNP içeren üçlü kompozitlere ait SBF'de 4 haftalık bekleme süresi sonunda oluşan yüzey mikroyapı görüntüleri ve hesaplanan Ca/P oranları	54
Şekil 4.21 Hacimce %5 HA katkılı numunenin SBF testine ait 2. hafta (alt) ve 4. hafta (üst) FTIR grafikleri	55
Şekil 4.22 Hacimce %15 HA katkılı numunenin SBF testine ait 2. hafta (alt) ve 4. hafta (üst) FTIR grafikleri	55
Şekil 4.23 Hacimce %4.5 HA-0.5 GNP katkılı numunenin SBF testine ait 2. hafta (alt) ve 4. hafta (üst) FTIR grafikleri	56

Şekil 4.24 Hacimce % 4 HA-1 GNP katkılı numunenin SBF testine ait 2. hafta (alt) ve 4. hafta (üst) FTIR grafikleri.....	56
--	-----------





SİLİSYUM NİTRÜR ESASLI KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Silisyum nitrür (Si_3N_4), yüksek sıcaklık ve aşınma dayanımı, termal şok direnci, yüksek ısı iletkenlik özelliklerinin yanı sıra hafif bir malzeme olması nedeniyle pek çok uygulamada tercih edilmektedir. Silisyum nitrür ve kompozitleri endüstride; yüksek performanslı rulmanlar, türbin bıçakları ve ateşleme bujileri gibi alanlarda (yüksek kırılma tokluğu, yüksek mukavemet ve yüksek aşınma özelliklerine sahip bir malzeme gerektiren uygulamalar) kullanılmaktadır. Tüm bu uygulamalarının yanı sıra, sitotoksikite (canlı hücredeki toksik etki) analizleri ile ilgili yeni veriler, silisyum nitrür seramiklerinin biyouyumlu olduğunu, alüminyum oksit ve zirkonyum oksit gibi bioinert seramikler ile benzer özelliklere ve kullanım alanlarına sahip olabileceğini göstermektedir.

Silisyum nitrür sahip olduğu mekanik özellikler ile biyomalzeme uygulamalarında kullanılan diğer tüm seramik malzemeler arasında öne çıkmaktadır. Silisyum nitrür, implantın bir yüzeyinin pürüzsüzken tam karşısında yer alan diğer yüzeyinin içe doğru büyümeye elverişli poroz yapıda olacak şekilde monolitik implant üretimine olanak veren tek seramik malzemedir.

Bu çalışmada monolitik silisyum nitrür ve silisyum nitrür esaslı kompozitler spark plazma sinterleme tekniği ile üretilmiş ve üretilen numunelerin karakterizasyon faaliyetleri gerçekleştirilmiştir. Silisyum nitrür yapısına grafen nanoplaka (GNP) ve hidroksiapatit (HA) katkıları yapılarak Si_3N_4 -HA ikili ve Si_3N_4 -HA-GNP üçlü kompozit yapıları oluşturulmuştur.

Grafen nanoplaka (GNP), kalınlıkları 5-10 nanometre arasında değişen ve boyutları 50 mikrona kadar ulaşabilen karbon plakalardır. Grafen nanoplaka, benzersiz boyut ve morfolojileri sayesinde katkı olarak kullanıldıkları malzemeye başta kırılma tokluğu olmak üzere geliştirilmiş mekanik özellikler kazandırmaktadır.

Hidroksiapatit (HA), klinik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan, biyoaktif, kemik dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat (CaPO_4) esaslı bir seramik olup, biyouyumluluğu nedeniyle yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, kemik hasarlarının onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanması yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Mevcut çalışmada Si_3N_4 matrisine biyoaktif özellik kazandırmak amacıyla hidroksiapatit katkısı yapılmıştır. En iyi yoğunluk, Vickers sertlik ve kırılma tokluğu özelliklerine sahip Si_3N_4 -HA ikili kompozitine değişen oranlarda GNP ilavesi yapılarak Si_3N_4 -HA-GNP üçlü kompozitleri oluşturulmuştur.

Deneyisel çalışmalarda elde edilen numuneler monolitik Si_3N_4 , Si_3N_4 -HA, Si_3N_4 -GNP ve Si_3N_4 -HA-GNP kompozitleri olacak şekilde üç farklı kompozisyonda, 50 mm çapında 4 mm kalınlığında üretilmiştir. Si_3N_4 -HA sisteminin üretiminde hacimce %5, 10 ve 15 HA katkısı kullanılırken, Si_3N_4 -GNP kompozitinde hacimce %5 GNP katkısı kullanılmıştır. Si_3N_4 -HA-GNP üçlü kompozitlerinin üretiminde ise Si_3N_4

matris oranı %95 olarak sabit tutulmuş, yapıya hacimce %0.5-2 arasında değişen oranlarda GNP ilavesi yapılmıştır.

Numunelerin üretiminde temel alınan başarı kriteri yüksek teorik yoğunluklarda sinterlemenin gerçekleştirilmesidir. Bu nedenle bileşime bağlı olarak çeşitli proses optimizasyonları yapılmıştır. Monolitik ve Si_3N_4 -GNP numuneleri 1550°C 'de üretilirken, Si_3N_4 -HA numuneleri 1450 - 1525°C 'de, Si_3N_4 -HA-GNP numuneleri ise 1525°C 'de sinterlenmiştir. Tüm numunelerin üretimi $100^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, 40 MPa basınç altında ve 5 dakika sinterleme süresiyle gerçekleştirilmiştir.

Üretilen numunelerin yoğunluk değerleri hesaplanmış, yoğunlaşma davranışları incelenmiştir. Vickers mikrosertlik ve indentasyon kırılma tokluğu değerleri ölçülmüş, Faz ve mikroyapı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. En iyi (yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu) kombinasyonuna sahip HA katkılı numunelere (%5 ve %15 HA içeren Si_3N_4 -HA ve %0.5 ve %1 GNP içeren Si_3N_4 -HA-GNP) yapay vücut sıvısı (SBF) kullanılarak in vitro biyoaktivite testleri uygulanmıştır. 4 hafta süren biyoaktivite testi sonucunda yapay vücut sıvısı içerisinde 1 gün, 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta bekleyen numunelere mikroyapı karakterizasyonu ve Fourier Transform Infrared (FTIR) tekniği ile moleküler bağ karakterizasyonu uygulanmış ve SBF'de bekleme süresi ve numune bileşimi esas alınarak yüzeyde oluşan CaPO_4 esaslı yapı karakterize edilmiştir.

DeneySEL çalışma sonuçlarına göre 1550°C 'de 5 dakika sinterlenen monolitik Si_3N_4 numunesi %99 relatif yoğunluk değerine ulaşmıştır. HA katkılı kompozitler arasında en yüksek yoğunluk değerine hacimce %5 HA katkılı numune 3.17 g/cm^3 değeri ile ulaşırken, Si_3N_4 -HA-GNP üçlü kompozitleri arasında en yüksek yoğunluk değeri hacimce %4 HA-1GNP katkılı numunede 3.16 g/cm^3 olarak elde edilmiştir. Faz analizleri sonucunda 1550°C 'de sinterlenen monolitik Si_3N_4 numunesinde α fazından β fazına geçiş olduğu, HA katkısı bulunan numunelerde ise HA'nın yüksek sinterleme sıcaklığı ($> 1300^\circ\text{C}$) nedeniyle α -TCP ve β -TCP yapılarına dönüştüğü belirlenmiştir. Bu nedenle HA katkılı ikili ve üçlü kompozitler için relatif yoğunluk değerleri hesaplanmamıştır.

Mekanik özellik ölçüm sonuçlarına göre monolitik numunenin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri sırasıyla 14,6 GPa ve $5,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'dir. HA ilavesi ile sertlik ve kırılma tokluğu değerleri azalmıştır. HA katkılı kompozitler arasında en yüksek sertlik ve kırılma tokluğu değerlerine hacimce %5 katkılı numunede ulaşılmış olup değerler sırasıyla 13,7 GPa ve $5,60 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'dir. Si_3N_4 -HA-GNP üçlü kompozitleri arasında en yüksek sertlik ve kırılma tokluğu değerleri hacimce %0,5 ve %1 GNP içeren numuneler ile elde edilmiştir ($\sim 13 \text{ GPa}$ ve $\sim 5,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Tüm numuneler içinde en yüksek kırılma tokluğu değerine ($\sim 6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) sahip numune hacimce %5 GNP içeren Si_3N_4 -GNP ikili kompozitidir. Mikroyapı karakterizasyonunda GNP içeren kompozitlerde GNP'nin toklaştırma mekanizmalarından kıvrılma (krinking), yapıdan çıkma (pull-out), köprüleme (bridging) etkilerinin baskın olduğu tespit edilmiştir.

Yapay vücut sıvısında biyoaktivite testi uygulanan numunelere ait mikroyapı ve moleküler bağ karakterizasyonu sonuçlarına göre, sinterleme sonrası HA'nın yapıda korunmaması ve α -TCP ve β -TCP fazlarına dönüşmesi sonucu, yüzeyde kararlı ve sürekli bir CaPO_4 esaslı yapı oluşumu gözlenmemiştir. Hacimce %5 ve %15 HA içeren Si_3N_4 -HA ikili kompozitlerinde, numune yüzeyinde kümelenmiş CaPO_4 esaslı yapıların oluştuğu belirlenmiştir. Daha fazla HA içeren numunede (%15) bu kümelerin boyutları daha büyüktür. GNP içeren numunelerin biyoaktivite testi sonucu yüzeylerinde sürekli bir apatit tabakası oluşumu elde edilememiştir ancak GNP içeren

numune (%0,5 ve %1) yüzeylerinde oluşan CaPO_4 esaslı tabakaların, GNP içermeyen numunelere göre daha fazla olduğu belirlenmiş, GNP katkısının numunenin biyoaktifliği üzerine olumlu bir etkisi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Enerji dağılım spektrometresi (EDS) analizi sonucu elde edilen Ca/P oranları bu yapıların apatit esaslı olduğunu ortaya koymuştur. FTIR analizi sonucu numune yüzeyinde rastlanan HPO_4^{2-} pikleri de yüzeydeki apatit benzeri yapı oluşumunu desteklemektedir.





PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SILICON NITRIDE BASED COMPOSITES

SUMMARY

Silicon nitride (Si_3N_4) is a non-oxide, high technologic ceramic material that is preferred in many different areas due to high temperature and thermal conductivity properties, strong wearing resistance, thermal shock absorption resistance as well as being a light material. Nowadays, silicon nitride has enormous application area requiring high toughness, strength and wearing characteristics. The material is used in industry such as high-performance roller bearings, turbine blades, sparks plugs. In addition to all these applications, new evidence of cytotoxicity analysis shed light on that silicon nitride ceramics may have an appropriate biocompatibility profile similar to oxide ceramics where zirconia and alumina are the two known oxide ceramics used as bioceramic material. Silicon nitride stands out among all the other ceramic materials used in biomedical application by taking into consideration its mechanical properties. Silicon nitride is the only ceramic material that allows for the monolithic implants such a production which has dense side regardless concave surface with porous behavior opposite side.

In this study, monolithic silicon nitride and silicon nitride-based composites were produced by spark plasma sintering technique and the characterization activities of the produced samples were performed. Double and triple composite structures were formed by the addition of graphene nanoplatelet (GNP) and hydroxyapatite (HA) to the silicon nitride matrix structure.

Two-dimensional graphene nanoparticulate stacks are named as graphene nanoplatelets. Properties of graphene nanoplatelets are lower than the one-dimensional graphene, but when dispersed into another material graphene nanoplatelets enhance the material properties. Graphene nanoplatelets have variable thickness between 5-10 nanometers and their size can reach up to 50 microns. The graphene nanoplatelets improve the mechanical properties of the matrix materials thanks to their unique combination of size and morphology. In many studies, it has been reported that the addition of graphene to the ceramic matrix improves fracture toughness.

Hydroxyapatite is a calcium phosphate (CaPO_4) based bioactive ceramic that is widely used in clinical applications. Hydroxyapatite naturally occur in the structure of the bone and teeth. Due to its biocompatibility, hydroxyapatite is widely used as an artificial bone in the construction of various prostheses, repair of bone damage and coating of metallic biomaterials. New tissue formation occurs between 4-8 weeks following the placement of HA particles in bone. Hydroxyapatite is used as a bone filling material in the body and in ocular implant applications. In ocular implant applications, the use of porous HA is preferred to allow the implant to attach to the eye cavity. The coating of some metallic screws with HA reduces the risk of loosening of the screws over time and ensures better bonding properties to the bone. Apart from

these, HA is used in plastic surgery to shape facial parts such as cheek, lower and upper jaw, nose and forehead. In this study hydroxyapatite additive was used to give bioactive properties to silicon nitride ceramics.

Sintering is a heat treatment in which the pore volume of the powder particles is and the surface area is reduced. This process is carried out at a temperature below the melting temperature ($< 2/3 * T_{erg}$) and can occur either by solid atomic movements or by liquid phase formation. The surface area and surface energy are created by energizing the material during powder production, while the surface energy of the particles is reduced during sintering. The main factors affecting sintering can be examined in two groups as material-dependent variables and variables related to the sintering process. Material-dependent variables consist of parameters such as particle size, particle shape, particle size distribution of the starting powder, while process-dependent variables are sintering temperature, duration, sintering atmosphere, pressure, heating and cooling rate. Sintering methods are mainly examined under two main headings as pressure-driven and pressureless. Reaction sintering, thermal plasma sintering, and atmospheric sintering are among the pressureless sintering techniques; while hot pressing (HP), hot isostatic pressing (HIP) and spark plasma sintering (SPS) are the most basic pressure-driven sintering techniques. In this study, spark plasma sintering (SPS) method, was used in the production of silicon nitride-based ceramics. The basic working principle of the method is the passing of pulsed direct electric current (DC) at high current density over the powder in the graphite mold. Thus, the sample is heated from the inside without any external heater. Sintering can be completed in minutes by reaching high heating and cooling speeds of $600^{\circ} \text{C} / \text{min}$. Sintering of metals, ceramics, composites, biomaterials and polymers is possible with this technique. SPS is a technique that enables sintering at relatively low temperatures and in a short time, by means of pulsed direct current flow into the dust particles and instant plasma formation. SPS method allow short-term sintering and short-term sintering is important for sintering in different atmospheres. Also, sintering in short term prevents unwanted phase transformations or reactions in the starting material. Thus, materials having full density or controlled porosity can be produced.

During experimental studies; monolithic Si_3N_4 , Si_3N_4 -HA, Si_3N_4 -GNP and Si_3N_4 -HA-GNP composites were produced with a diameter of 50 mm and a thickness of 4 mm. In the production of Si_3N_4 -HA system, 5%, 10 and 15% HA additive was used, while 5% GNP additive was used in Si_3N_4 -GNP composite. In the production of Si_3N_4 -HA-GNP triple composites, GNP was added to the 95% silicon nitride matrix in a volume ranging from 0.5 to 2% (vol). Success criterion, based on the production of samples is sintering at high theoretical density. Therefore, various process optimizations have been made depending on the composition.

Monolithic and Si_3N_4 -GNP samples were produced at 1550°C , Si_3N_4 -HA samples about 1450 - 1525°C and Si_3N_4 -HA-GNP samples produced at 1525°C . The production of all samples was carried out at a heating rate of $100^{\circ} \text{C}/\text{min}$, under a pressure of 40 MPa and a sintering time of 5 minutes. Densities of produced samples were calculated by using Archimedes principle, condensation behaviors were examined, Vickers micro hardness and indentation fracture toughness values were measured. X-ray Diffraction (XRD) was used for phase characterization and Scanning Electron Microscopy (SEM) microstructure characterizations were performed. In vitro bioactivity test was applied to the samples with HA additives which showed best results (Si_3N_4 -HA containing 5% and 15% HA and Si_3N_4 -HA-GNP containing 0.5% and 1% GNP) and performed by using artificial body fluid (SBF). After 4 weeks of

bioactivity test, the microstructure characterization and the Fourier Transformation Infrared (FTIR) analysis are applied to the samples which are waiting for 1 day, 1 week, 2 weeks, 3 weeks and 4 weeks in artificial body fluid. The surface CaPO_4 surface characterization of the 4-week-old samples has been performed by using Scanning Electron Microscopy (SEM).

According to the results, monolithic sample sintered at 1550°C for 5 minutes reached 99% relative density. The highest density value of samples with HA additives was found as 3.17 g/cm^3 with 5% (vol) HA sample, and density of the Si_3N_4 -5% (vol) GNP sample was 3.14 g/cm^3 . The highest density value of Si_3N_4 -HA-GNP triple composites was 3.16 g/cm^3 in 4% (vol) HA-1 GNP sample. As a result of phase analysis, it was determined that there was a transition from α phase to β phase in the monolithic sample sintered at 1550°C , whereas in samples with HA additive, HA was transformed to α -TCP and β -TCP structures due to high sintering temperature. Therefore, relative density values are not calculated for HA-doped double and triple composites. According to Vickers microhardness analysis, the hardness and fracture toughness values of the monolithic sample were $\sim 14.6\text{ GPa}$ and $\sim 5.8\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ respectively. The highest hardness and fracture values of HA additive composites were obtained in the sample with 5% (vol) HA as 13.7 GPa and $5.6\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ respectively. The highest hardness and fracture toughness values of Si_3N_4 -HA-GNP were obtained as $\sim 13\text{ GPa}$ and $\sim 5.9\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ from the samples with 0.5 vol.% and 1 vol.% GNP. In the microstructure analysis, GNP-containing composites showed kinking, pull-out and bridging mechanisms.

The SBF test results of 5% (vol) HA, 15% (vol) HA, 4.5% (vol) HA-0.5 GNP, 4% (vol) HA-1 GNP samples were analyzed by SEM, EDS and FTIR analysis. While SEM images revealed clustered structures on the surface of samples, the Ca/P ratios obtained as a result of EDS analysis revealed that these structures were apatite.

As a result of FTIR analysis, HPO_4^{2-} peaks on the sample surface, support apatite formation at the surface. According to SEM analysis, the amount of apatite on the surface of samples containing 4.5% (vol) HA-0.5 GNP and 4% (vol) HA-1 GNP is higher than the samples containing 5% (vol) HA and 15% (vol) HA, and shows that the GNP additive used has a positive effect on the bioactivity of the sample.

1. GİRİŞ

1.1 Silisyum Nitrür

1.1.1 Silisyum nitrür genel özellikleri

Silisyum nitrür (Si_3N_4) seramiklerinin sinterlenmesine yönelik ilk çalışma 1859 yılında Saint Claire Deville ve Wöhler tarafından gerçekleştirilmiştir [1]. Bu çalışmadan yaklaşık yüz yıl sonra Si_3N_4 tozlarından yüksek yoğunlukta numuneler elde edilebilmiştir. Böylece belirsiz bir kimyasal bileşik olmaktan çıkarak bir mühendislik malzemesine dönüşmeye başlamıştır [1]. Silisyum nitrürün gelişimindeki önemli aşamalar Şekil 1.1’de verilmektedir. Silisyum nitrür, yüksek sıcaklık ve aşınma dayanımı, termal şok direnci, yüksek ısıl iletkenlik özelliklerinin yanı sıra hafif bir malzeme olması nedeniyle pek çok alanda tercih edilen bir seramik olmuştur. Günümüzde, Si_3N_4 ve kompozitleri endüstride yüksek performanslı rulmanlar, türbin bıçakları ve ateşleme bujileri gibi alanlarda (yüksek kırılma tokluğu, yüksek mukavemet ve yüksek aşınma özelliklerine sahip bir malzeme gerektiren uygulamalar) kullanılmaktadır [2]. Si_3N_4 ’den üretilen seramik bilyalı rulmanlar, yüksek mukavemet ve tokluk gerektiren endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [3]. Silisyum nitrür seramiklerinin genel özellikleri Çizelge 1.1’de verilmektedir.

Çizelge 1.1 Sinterlenmiş ve reaksiyon bağlı Si_3N_4 seramiklerinin özellikleri [4].

Yoğunluk	3,17 g/cm ³
Eğme mukavemeti	690 MPa
Elastisite modülü	310 GPa
Poisson oranı	0,24
Sertlik	1450 kg/mm ²
Kırılma tokluğu	5,7 MPa·m ^{1/2}
Termal iletkenlik	29 W/m·K
Termal genleşme katsayısı	3,3x10 ⁻⁶ 1/°C

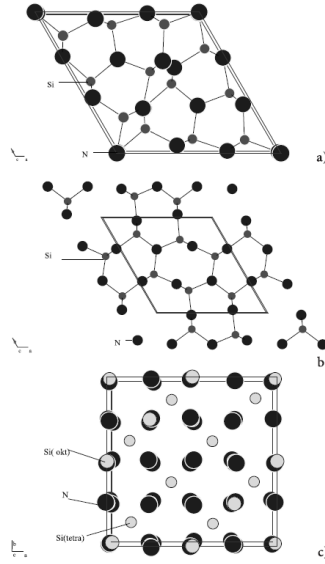
1830	Diimid Sentezi
1859	Doğrudan Nitridasyon
1896	SiO ₂ 'nin Karbotermal Redüksiyonu
1910	Kesin formül
1950	Reaksiyonla bağlanmış (Poroz)
1955	Refrakter uygulamaları
1957	Kristal Yapı
1961	Sıcak preslenmiş (yoğun, HPSN)
1971	Bss (B-SiAlON)
1975	Faz Diyagramı Çalışmaları
1976	Sıvı Faz Sinterlemesi
1977	(RBSN sonrası sinterleme)
1977	Gaz Basıncı Sinterlemesi (GPSN)
1978	ass (a-SiAlON)
1979	Kesici Aletler
1979	Aşınma Parçaları
1980	Mikroyapıyı Uygun Hale Getirme
1981	Makine Parçaları
1985	Turboşarjlı Rotorlar
1990	Nanokompozitler
1993	Valfler
1995	Sabit Gaz Türbin Testleri
1996	Uçağın Yardımcı Güç Ünitesindeki Parçalar
1996	Uzay Mekiğinde Hibrit Bilyalı Yatak
1999	γ -Si ₃ N ₄
2000	Ray Sistemleri için Valf Plakası
2001	Isıtıcı Plakalar

Şekil 1.1 Silisyum nitrür seramiklerin gelişimindeki bazı tarihsel veriler.

1.1.2 Silisyum nitrür kristal yapısı

Silisyum nitrürün α , β ve γ olmak üzere üç farklı polimorfu bulunmaktadır. α ve β Si₃N₄ normal azot basıncı altında üretilebilirken, yakın zamanda bulunan γ polimorfu yüksek basınç ve sıcaklık gerektirmektedir. Silisyum nitrürün üç farklı polimorfuna ait kristal yapısı Şekil 1.2’de görülmektedir [1]. γ -Si₃N₄ yapısı bu tez çalışması kapsamına alınmamıştır.

α ve β - Si_3N_4 , köşe paylaşımlı SiN_4 tetrahedra tarafından oluşturulan, sırasıyla trigonal ve hegzagonal yapılara sahiptir. Her iki modifikasyon da köşelerde bağlanan SiN_4 tetrahedralardan oluşur. SiN_4 tetrahedron boyutları SiO_4 'e benzer. Bu nedenle bazı oksit-nitrürler hem SiN_4 hem de SiO_4 tetrahedralarını birlikte içerir. α modifikasyonunda da tıpkı β modifikasyonunda olduğu gibi her azot üç tetrahedraya aittir. β modifikasyonunda sadece bir tabaka SiN_4 tetrahedra yapısı bulunurken, α - Si_3N_4 birbirine göre kaymış iki tabaka içerir. Bu durum α - Si_3N_4 birim hücresinde c latis parametresinin iki katına çıkmasına sebep olur [1].



Şekil 1.2 (a) α - Si_3N_4 , (b) β - Si_3N_4 ve (c) γ - Si_3N_4 kristal yapıları.

1.1.3 Faz diyagramları

Silisyum ve Si_3N_4 yüksek oksijen çekim gücüne sahiptir ve hem solüsyon hem de adsorbe edilmiş formlarında oksijen taşırlar. Analitik açıdan malzeme içerisinde ve yüzeyinde bulunan oksijen türlerini birbirinden ayırt etmek mümkündür. Si_3N_4 seramiklerin faz ilişkilerinde azot ve oksijenin önemini anlamak için Si-N-O üçlü faz diyagramlarının yanı sıra Si-N ve Si-O ikili sistemleri de önem taşımaktadır (Şekil 1.3).

Teknolojik açıdan önemli Si_3N_4 seramik sistemleri sinterleme katkıları içermektedir. Bu sebeple incelenecek faz diyagramları $n \geq 4$ bileşimden oluşan sistemlerdir (Şekil 1.4). Bu sistemlerin faz ilişkileri ve sistemlerin sıcaklık ve basınç bağımlılığı, kısıtlayıcı şartlar tanıtılarak, üç veya çok-boyutlu polihedronlarla gösterilebilir. Bundan dolayı dört bileşenli sistemlere ait faz diyagramları çok kullanışsız ve dörtten fazla bileşene sahip sistemlere ait faz diyagramları oldukça komplekstir. Bu tür çoklu

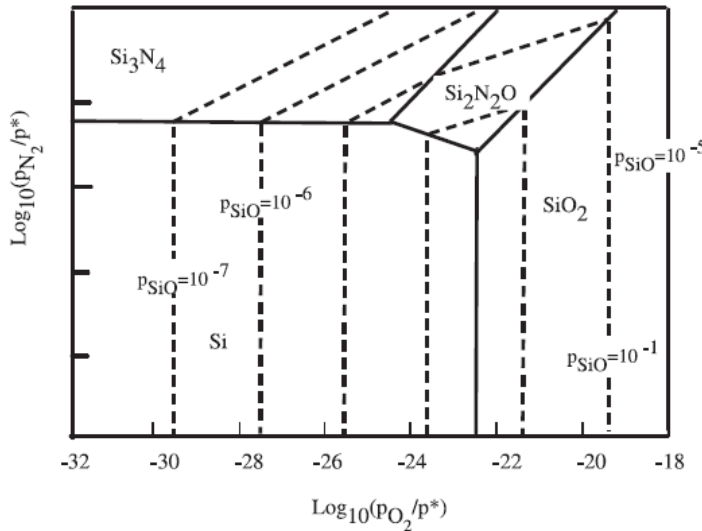
bileşenlere ait sistemlerin faz diyagramları serbestlik derecesinin düşürülmesiyle basitleştirilebilir. Bu koşul, karşılıklı dönüşüm reaksiyonlarının olduğu durumlarda kullanılabilir (Eşitlik 1.1)



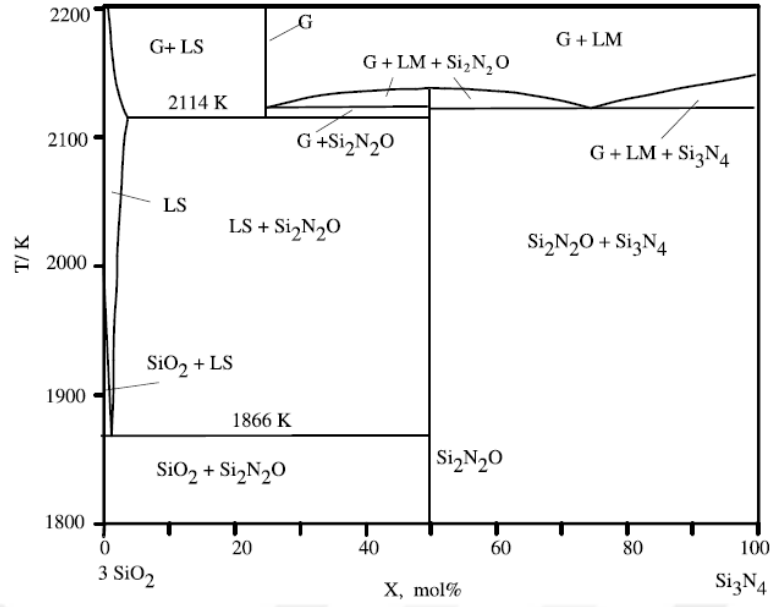
Eşitlikte A ve B katyonlar, X ve Y ise anyonları temsil etmektedir. Bu reaksiyon bağımsız bileşen sayısını üçe düşürmektedir ve böylece konsantrasyonların iki-boyutlu temsili mümkün olmaktadır.

Silisyum nitrür seramikler heterojen ve çok bileşenli malzemelerdir. α ve β -Si₃N₄ polimorflarının kendine özgü özellikleri ve sinterleme katkılarının belirgin etkisiyle karakterize edilirler. α ve β modifikasyonlarının katı α - Si₃N₄ ve β - Si₃N₄ oluşturabilme kabiliyetleri farklılık gösterir. Her grup, özel uygulamalar için önemli özelliklere sahip mühendislik malzemeleri içerir. Faz ilişkileri ve mikroyapılar özellikleri kesin olarak belirler. Fazların bileşimi, tanelerin dağılımı, boy oranı ve tane sınırı fazı belirgin mikroyapısal özelliklerdir. Mikroyapının oluşumu, bir yandan, üretim işleminin kimyası ile yakından ilgili olan Si₃N₄ başlangıç tozlarının kalitesine, diğer yandan densifikasyon yolundaki en önemli adım olarak sinterlemeyi sağlayan sıvı faza bağlıdır. [1]

α 'dan β 'ya faz dönüşümünün yaklaşık 1400⁰ C'de başladığı kabul edilmektedir. Bu dönüşüm sıcaklığı sinterlenen malzemenin yapısına ve katkıların bileşimine de bağlıdır.

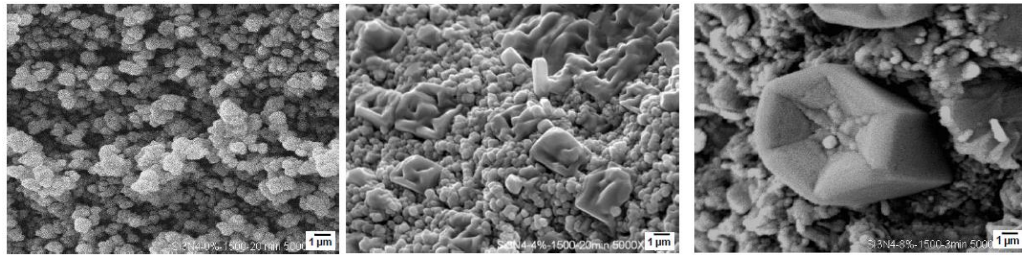


Şekil 1.3 1500 K'de Si-O izobarlarını içeren potansiyel Si-N-O faz diyagramları (basınç birimi bar).



Şekil 1.4 Si-N-O faz diyagramında SiO₂'den Si₃N₄'e sıcaklık-konsantrasyon bölümü (izople) [5] 2114 K'in altında yarı-ikili sistem. G=gaz fazı; LS=oksit nitrür sıvısı; LM=metalik sıvı.

Bu dönüşüm α -eş eksenli taneden β -çubuk benzeri taneye dönüşüme sebep olur. Büyük ölçüdeki faz dönüşümü ve beraberinde gelen β -tane büyümesi silisyum nitrür seramiklerde, kırılma tokluğu, ısı iletkenlik gibi özelliklerde iyileşme sağlar [6], [7]. Silisyum nitrür seramiklerin sinterleme süreci eşzamanlı densifikasyon, faz dönüşümü ve tane büyümesini içeren kompleks bir süreçtir. Bu durum tane büyümesi hızını tanımlayan mekanizmaların tespit edilmesini zorlaştırmakla birlikte, çalışmalar farklı miktarda katkıların kullanımıyla birlikte önemli mikroyapısal değişiklikler olduğunu göstermektedir (Şekil 1.5)



Şekil 1.5 SPS metodu ile sinterlenmiş Si₃N₄ numunelerin kırık yüzey görüntüleri (a) monolitik Si₃N₄ [8]; (b) %96 Si₃N₄-2.5Y₂O₃-1.5Al₂O₃ [9]; (c) %92 Si₃N₄-5Y₂O₃-3Al₂O₃ (%ağ).

Şekil 1.5 (a) ve (b) görsellerindeki eş-eksenli yapılar α -Si₃N₄ yapısını gösterirken, (c) görselinde yer alan hegzagonal çubuk benzeri yapı β -Si₃N₄'dür.

1.1.4 Üretim yöntemleri

Silisyum nitrür, 50 yılı aşkın bir süredir kullanılan endüstriyel bir seramiktir ve bu süre zarfında işleme yöntemlerini rafine ederek ve kompozit yapılar oluşturmak için katkı maddeleri kullanarak mekanik özellikleri önemli ölçüde geliştirilmiştir [10]. Silisyum nitrür üretmek için kullanılan yöntemler, reaksiyon-bağlama ve sıcak izostatik preslemedir (HIP). Reaksiyon-bağlama silisyum nitrür işlemi, silisyum tozlarının bir araya getirilmesi ve nitrürlenmesiyle seramik malzemenin üretilmesi için bir yöntemdir. Bu yöntem tamamen seramiklerden yapılmış sıcak bölge bileşenleri ile içten yanmalı motorların geliştirilmesi amacıyla 1950'lerde geliştirilmiştir. Elde edilen malzeme nispeten düşük yoğunluklu, yüksek gözeneklilik ve düşük mukavemete sahiptir. HIP yöntemi bu problemleri gidermek için geliştirilmiştir. Hammadde olarak silisyum nitrür tozu alınarak ve sıcak, azotlu ortamda, büyük boyutlarda bulk Si_3N_4 üretmek için çeşitli sinterleme katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu şekilde hazırlanan silisyum nitrür yüksek üretim maliyetine rağmen gelişmiş mukavemete sahiptir.

1.1.5 Biyomalzeme olarak kullanımı

In vivo uygulamalarda kullanılan bir malzemeden beklenen en temel özelliklerden biri biyouyumlu olmasıdır. Diğer bir ifade ile malzemenin partikül veya bulk halde toksik özellik göstermemesi gerekir. Sitotoksikite (canlı hücreler üzerindeki toksik etki oranı) analizi sonuçları, silisyum nitrür seramiklerinin alüminyum oksit (Al_2O_3) ve zirkonyum oksit (ZrO_2) gibi biyoinert özellik gösteren biyoseramiklere benzer uygun bir biyouyumluluk profiline sahip olabileceğini göstermektedir. Si_3N_4 'ün biyouyumlu olması [11], [12] ve düz radyograflarda kısmen radyolüsan bir malzeme olması gibi özellikleri biyomedikal alanda da kullanılabileceği yönünde yeni fikirlerin gelişmesine yol açmıştır. Diğer biyomalzemeler ile kıyaslaması Çizelge 1.2'de verilmiştir. Metalik esaslı biyomalzemelere oranla daha hafiftir. Biyoinert özellik gösteren Al_2O_3 'e göre ise daha yüksek kırılma tokluğu değerine sahiptir.

Sahip oldukları üstün malzeme özellikleri nedeniyle, Si_3N_4 esaslı malzemeler spinal füzyon implantlarında ve protez kalça ve diz eklemlerinin taşıyıcı komponentlerinde kullanılmıştır. Ayrıca cerrahi vida, plaka ve rulmanlar da silisyum nitrür kullanılarak geliştirilmiştir [13], [14]. Bunların yanı sıra klinik sonuçları henüz bildirilmemiş olmakla birlikte, servikal spacer ve spinal füzyon cihazlarının üretiminde de kullanılmaktadır.

Mevcut implant malzemeler birçok hasta için çözüm olabilse de, uzun vadedeki performansları memnuniyet verici değildir.

Seramik malzemeler son 30-40 yıldır ortopedik implantlarda kullanılmaktadır. Düşük sürtünme ve iyileştirilmiş aşınma özellikleri bakımından kobalt krom metal üzerindeki avantajları çok iyi bilinmektedir [15]. Silisyum nitrür seramik malzemeler, şu anda ortopedik cerrahide kullanılan diğer alümina bazlı seramiklerden belirgin olarak farklıdır. Alümina ve zirkonyum oksit halihazırda toplam kalça [16], [17] ve toplam diz değiştirme [18], [19] implantlarında kullanılmaktadır. Silisyum nitrür seramikleri yoğun veya gözenekli formda biyomalzeme uygulamalarında kullanılabilir. Gözenekli bir materyal olarak, silisyum nitrür, diğer poroz biyomalzemelerde olduğu gibi kemiğin doğrudan içine büyümesine izin vermektedir. Silisyum nitrür implantın bir yüzeyinin pürüzsüz ve gözeneksizken karşı yüzeyinin kemiğin içe doğru büyümeye elverişli poroz yapıda olacak şekilde implant üretimine olanak verdiği bilinmektedir. Ayrıca yüksek kırılma tokluğu değeri ($\sim 5,7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) de Al_2O_3 esaslı seramiklere göre sahip oldukları bir diğer üstün özellikleridir. Bu Bölüm'de anlatılan ve Çizelge 1.2'de verilen genel özellikleri sebebiyle iskelet üzerindeki çeşitli uygulamalarda silisyum nitrür kullanımı uygundur.

Silisyum nitrür seramikleri toksik olmamalarının yanı sıra, hücre bağlanmasını, normal proliferasyon ve farklılaşmayı da mümkün kılmaktadır. Titanyum alaşımı referans alınarak yapılan silisyum nitrür çalışmalarından elde edilen verilere göre test edilen silisyum nitrür malzemelerinin hücre yaşayabilirliği, büyümesi ve morfolojisi titanyum alaşımı ile benzer bulunmuş, parlatılmış silisyum nitrür yüzeylerinin hücre büyümesini teşvik ettiği tespit edilmiştir [21]. Endüstriyel düzeyde silisyum nitrürün alüminyum ve titanyum alaşımlarla kıyaslanması sonucu da silisyum nitrürde sitotoksikiteye rastlanmaması ve malzemenin uygun fizikokimyasal özellikler sergilemesi araştırmacıların bu malzemenin biyomedikal alanda kullanılabileceği düşüncesini desteklemiştir.

Silisyum nitrürün biyoyumluluğu insan osteoblast-benzeri MG-63 hücre dizisi kullanılan bir in vitro çalışmada da incelenmiştir [22]. Sonuçlar silisyum nitrürün biyoyumlu bir seramik yüzey olup in vitro ortamda fonksiyonel insan kemik hücresi gelişimini desteklediğini bildirmiştir. Yüksek aşınma direnci ve kemik hücresi büyümesi ve metabolizmasını desteklemesi, silisyum nitrürü klinik uygulama için aday malzeme haline getirmektedir. Mekanik test sonuçları ve hücre kültürü testleri de bu bulguları desteklemektedir [23], [24].

Tavşan iliği stromal hücrelerinde yapılan bir çalışma silisyum nitrürün in vitro ve in vivo ortamda hücre büyümesi ve farklılaşmasına etkisini incelemiştir [11]. Çalışma sonucunda malzemenin in vitro ve in vivo ortamda kemik iliği hücre büyümesine destek olduğu ve in vivo ortamda deneğin yaşadığı süre boyunca değişmeden kaldığı ve otopsi incelemelerinde implant yüzeyinde normal doku olduğu gözlenmiştir.

Seramiklerin tribolojik davranışları üzerine yapılan çalışmalar, aşınma mekanizmalarının laboratuvar testleri sırasında temas koşullarına bağlı olduğunu göstermiştir.

Silisyum nitrür gibi birçok yapısal seramikte aşınma, temas yükü o malzemeye özgü bir eşik değerini aştığında, küçük ölçekli bir yüzey kırığı işlemi vasıtasıyla gerçekleşir. Aşınmanın oluşabileceği bir diğer mekanizma, malzemenin yüzey oksidasyonudur. Saf silisyum nitrür ile yapılan laboratuvar testlerinde her iki aşınma mekanizması da teyit edilmiştir [25]. Buna göre, silisyum nitrür ortopedik yatakların kararlı, uzun süreli performansı için yüzey oksidasyona karşı dayanıklı, kimyasal olarak inert bir malzeme bileşimi zorunludur. Ham tozların ve işleme parametrelerinin hassas kontrolü, bir hastanın ömrünün geri kalanında öngörülebilir, güvenilir in vivo davranışa sahip taşıyıcı bileşenlerin üretiminde kritik öneme sahiptir.

Sonlu elemanlar analizleri kullanılarak yapılan laboratuvar araştırmaları, yük taşıyan kalça yüzey yenileme bileşenleri için, hastalıklı femur başının kesilip tamamen değiştirilmesinden ziyade protez kapak ile yüzeyinin yenilenmesini sağlayan silisyum nitrür kullanımını desteklemektedir [26]. Proksimal femur başındaki stres dağılımı sağlıklı kemiktekine benzer olmaktadır.

1.2 Hidroksiapatit (HA)

Bu tez çalışmasında Si_3N_4 matris yapısına ilave edilen fazlardan biri hidroksiapatittir. Hidroksiapatit (HA), klinik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan, biyoaktif, kemik dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat ($CaPO_4$) esaslı bir seramik olup, biyouyumluluğu nedeniyle yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, kemik hasarlarının onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [27], [28]. Hidroksiapatit sahip olduğu mükemmel biyouyumluluk özelliği nedeniyle sert dokularla direkt kimyasal bağ kurma yeteneğine sahiptir. HA partiküllerinin kemiğe yerleştirilmesini takip eden 4-8 hafta arasında yeni doku oluşumu şekillenir [29], [30].

Çizelge 1.2 Silisyum nitrürün mekanik özelliklerinin diğer biyomalzemelerle kıyaslaması [19].

Özellik	Birim	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	ZTA	YSZ	CoCr	Ti-Alaşım	Kortikal Kemik
Yoğunluk	g/cm ³	3.17	4.0	4.4	6.0	~8.5	4.4	1.9
Elastisite Modülü	GPa	310	400-450	350	210	210-250	100-115	7-30
Kırılma Tokluğu	MPa·m ^{1/2}	5.7	4-5	5.7	10.5	50-100	75	8,2
Sertlik	GPa	14	14-16	19.1	12.5	3-4	3.4	-
Basma Dayanımı	MPa	2500-3000	2000-5000	4300	2200	600-1800	950-990	130-190

Hidroksiapatit, vücutta kemik dolgu malzemesi olarak ve oküler implant uygulamalarında kullanılmaktadır. Oküler implant uygulamalarında, implantın göz boşluğuna tutunmasının sağlanabilmesi için poroz HA kullanımı tercih edilmektedir. Bazı metalik vidaların HA ile kaplanması sonucu vidaların zamanla gevşeme riskleri azaltılmakta ve kemiğe daha iyi bağlanma özelliklerine sahip olmaları sağlanmaktadır. Bunların dışında HA, plastik cerrahide, yanak, alt ve üst çene, burun, alın gibi yüz bölgesine ait kısımların şekillendirilmesinde kullanılmaktadır [29]–[31].

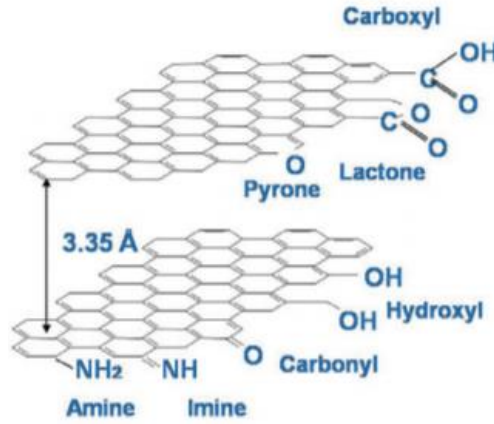
Stephenson ve ekibi, diş implantında hidroksiapatit kaplamasının kemiğin implant içerisine büyümesine olan etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda HA kaplamasının implant kemik arasındaki relatif olarak büyük boşlukların kapanmasında etkili olduğunu bildirmişlerdir [32]. Bartkowiak, titanyum üzerinde sentezlenen kristalin hidroksiapatit matrisinde farklı konsantrasyonlarda silika nanoparçacıkları içeren (HAp-SiO₂) kaplamanın biyolojik etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak kaplamanın biyoaktivitesinde artış sağladığını ve hücre adhezyonunu kolaylaştırdığını bildirmişlerdir [33].

Precnerova, silisyum nitrür-hidroksiapatit kompozitlerinin in vitro biyoaktifliğini inceledikleri çalışmalarında, mekanik özellikleri bakımından üstünlükleri bulunan silisyum nitrür seramiklere hidroksiapatit kaplama yoluyla biyoaktif özellik kazandırmayı amaçlamışlardır. Sol-jel yöntemiyle kapladıkları hidroksiapatit sonrası, kompozitin biyoaktifliğinin test edilmesi amacıyla 21 günlük SBF testi uygulanmıştır. Sonuçlar silisyum nitrür-hidroksiapatit kompozitlerin yüzeyinde kalsiyum fosfat tabakası oluştuğunu, kompozitin biyoaktif özellik kazandığını göstermiştir [34].

1.3 Grafen Nanoplaka (GNP)

Bu tez çalışmasında Si₃N₄ matris yapısına ilave edilen bir diğer faz grafen nano plakadır (GNP). Grafen, karbon atomlarının altıgenlerden oluşan bal peteği yapısında dizilmesiyle elde edilir ve karbon atomunun iki boyutlu allotropudur. Elektriksel ve ısı iletkenliği oldukça yüksek olan grafenin bu özelliklerini kazanmasında, karbon atomlarının 2s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile 120 derece açılı sp² melezleşmesi yaparken boşta kalan p orbitalleri etkilidir. Çeliğe kıyasla oldukça hafif (~1,9 g/cm³) ve 14 kat daha esnektir. Grafen mekanik ve ısı dayanım özellikleriyle dikkat çekici hale gelerek farklı alanlarda

kullanılmaya başlanmıştır [35]. Grafen nanoplakalar ise kalınlıkları 5-10 nanometre arasında değişen ve boyutları 50 mikrona kadar ulaşabilen plakalardır (Şekil 1.6)



Şekil 1.6 Grafen nanoplaka şematik gösterimi [36].

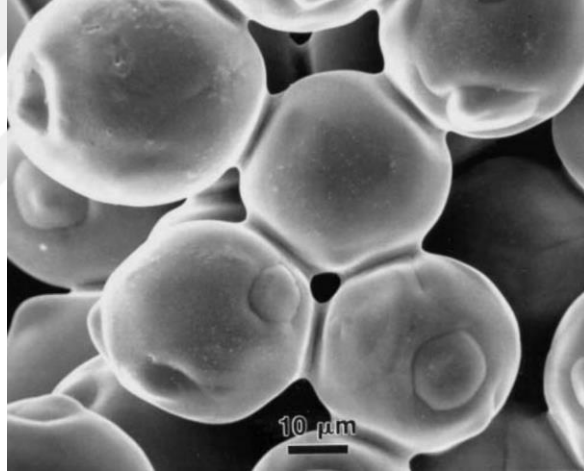
Grafen nanoplakalar; nanoelektronik, sensör uygulamaları, enerji depolayıcılar gibi alanlarda kullanımlarının yanı sıra biyouyumluluk özelliği sebebiyle doku mühendisliği gibi biyolojik amaçlı kullanım alanlarında da araştırılmaya başlanmıştır [37].

Birçok çalışmada, seramik matrise grafen katkısının kırılma tokluğunu iyileştirdiği bildirilmiştir. Chen ve grubu, grafen nanoplaka katkılı alumina kompozitleri hazırlamış ve kompozitlerin kırılma tokluğunun saf alumina ile kıyaslandığında kırılma tokluğunu %43.3 artırdığını bildirmişlerdir [38]. Dusza ve ark. silisyum nitrüre farklı grafen nanoplaka katkıları uygulamış ve grafen nanoplaka ilavesi ile kırılma tokluğunun arttığı sonucuna ulaşmışlardır. Ek olarak, en küçük boyutlara sahip grafen plakalarını içeren kompozitin en yüksek kırılma tokluğu değerine sahip olduğunu göstermişlerdir [39].



2. SİNERLEME

Sinterleme, toz parçacıklarının gözenek hacminin küçültüldüğü ve yüzey alanının azaltıldığı bir ısıtma işlemidir. Bu işlem, ergime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta ($< 2/3 \cdot T_{erg}$) gerçekleştirilmektedir ve katı halde atom hareketleri ile oluşabileceği gibi sıvı faz oluşumu ile de gerçekleşebilir. Toz parçacıkları arasındaki bağlanma ilk olarak boyun oluşumuyla başlar [40], [41]. Toz parçacıklarında boyun oluşumu Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



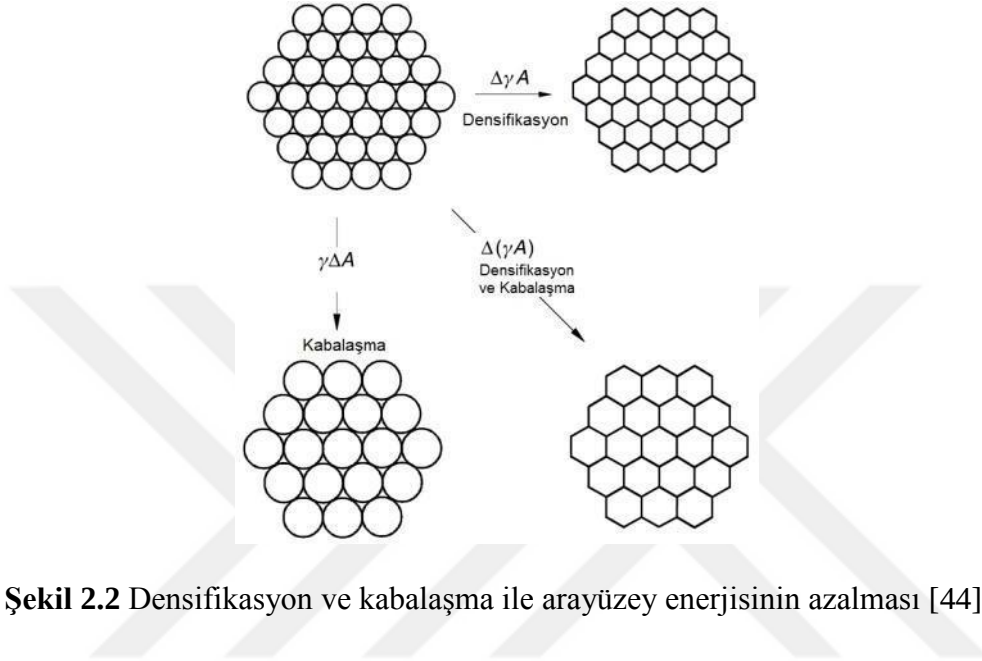
Şekil 2.1 Sinterlenen Ni partiküllerinde boyun oluşumu [42].

Toz üretimi esnasında malzemeye enerji verilerek yüzey alanı ve yüzey enerjisi yaratılırken, sinterleme işleminde parçacıkların yüzey enerjisi azaltılır. Sinterleme sırasında yüzey enerjisinin azaltılması, katı-gaz ara yüzeylerin eliminasyonu ile gerçekleştirilir. [40], [43]

Sistemdeki toplam enerji değişimi Eşitlik (3.1) ile verilmiştir. Burada γ , arayüzey enerjisi ve A toplam yüzey alanı ile gösterildiğinde sistemin toplam serbest enerjisi γA ile ifade edilir.

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma \Delta A \quad (3.1)$$

Toz yoğunlaştırılması ve tane kabalaşması yüzey alanının değişimine sebep olmaktadır ve bu durum da arayüzey enerjisinin azalmasına sebep olmaktadır (Şekil 2.2) [44].



Şekil 2.2 Densifikasyon ve kabalaşma ile arayüzey enerjisinin azalması [44].

2.1 Sinterlemeyi Etkileyen Faktörler

Sinterlemeyi etkileyen başlıca faktörler malzemeye bağlı değişkenler ve sinterleme prosesine bağlı değişkenler olmak üzere iki grupta incelenebilir. Malzemeye bağlı değişkenler başlangıç tozunun partikül boyutu, partikül şekli, partikül boyut dağılımı gibi parametrelerden oluşurken, prosese bağlı değişkenler sinterleme sıcaklığı, süresi, sinterleme atmosferi, basınç, ısıtma ve soğutma hızıdır. Ayrıca sinterleme mekanizmaları için yüzey alanı ve yüzey enerjisi de önemli parametreler arasında yer almaktadır [44], [45].

2.2 Sinterleme Aşamaları

Sinterleme prosesi kinetiğine göre 3 aşamada incelenebilir:

a) Birinci Aşama (Boyun Oluşumu): Sinterleme, temas halinde olan partiküllerin difüzyon yoluyla sınır oluşturmalarıyla başlar. Bu aşama tanelerde boyutsal bir değişikliğe sebep olmaz. Başlangıç sıkıştırma yoğunluğu ne kadar büyükse (artan partikül teması ve potansiyel tane sınır alanı), malzemedeki bir araya gelme derecesi o kadar yüksektir.

Sinterlemenin bu ilk aşamasında, bitişik partiküller arasındaki temas noktalarında boyunlar oluşmaya başlar. Bu sebeple bu aşamaya “boyun oluşumu” aşaması adı verilir. Tane boyutunda değişiklik olmadığı gibi porozite miktarında da değişim gözlenmez. Boyun oluşumu, partiküllerin ve boynun farklı kıvrımlarından kaynaklanan enerji gradyanı ile meydana gelir. Yüzey difüzyonu, boyun büyümesinin erken aşamalarında genellikle etkili kütle taşıma mekanizmasıdır [46].

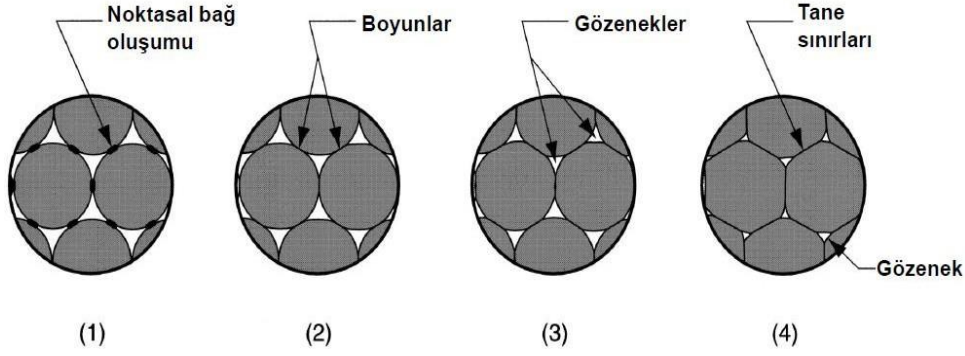
b) İkinci Aşama (Ara Aşama): Ara aşama, oluşan boyunlar birbirinden etkilenmeye başlar. Bu aşamada yoğunlaşma ve tane büyümesi meydana gelir. Boyunlar büyür, porozite azalır ve partiküller birbirine yaklaşır. Porozitenin azalması ile birlikte malzemede çekilme artar. Bütün sinterleme basamakları arasında en fazla çekilmenin görüldüğü aşamadır [40], [43].

c) Üçüncü Aşama (Son Aşama): Bu aşama sinterlemenin son aşaması olup porların büyük bölümü kapandığında başlar. Ara aşamada bağlantı oluşturan porlar, bu aşamada birbirinden izole olmaya başlar. Bu aşama, ilk ve ikinci sinterleme aşamalarından çok daha yavaş gerçekleşir. Tane boyutu arttıkça, porlar tane sınırlarından ayrılarak küresel bir şekil almaya başlar. Porların küçülmesi sinterlemedeki en önemli aşamadır. Kontrollü tane büyümesiyle birlikte tane sınırlarının hareketi porların kapanmasına yardım etmektedir. Tane büyümesinin çok hızlı gerçekleştiği durumlarda taneler arasında izole olmuş porlar kalmaktadır. Hızlı tane büyümesinin devam etmesi durumunda tane sınırlarının hızlı hareket etmesi sebebiyle porlar yapı içerisinde kalacak ve eliminasyonu mümkün olmayacaktır. Bu durum yüksek yoğunluklara ulaşamamasına sebep olmaktadır [40], [43].

İyi bir sinterleme için, hızlı tane büyüme aşamaları da dahil, gözeneklerin tane sınırı ile bağlantılı olması gereklidir. Sinterleme esnasında gözenek hacmi azalır ve gözenekler düzgünleşir. Gözenek küreselleşmesi meydana gelirken gözeneklerin yerini tane sınırları alır. Mikroskobik ölçekte sinterleme aşamalarının şematik gösterimi Şekil 2.3’te verilmiştir.

2.3 Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme işleminde yoğun yapının elde edilmesi farklı yöntemler kullanılarak bir çok farklı mekanizma ile meydana gelmektedir. Bir sinterleme prosesinin hangi yöntem ve



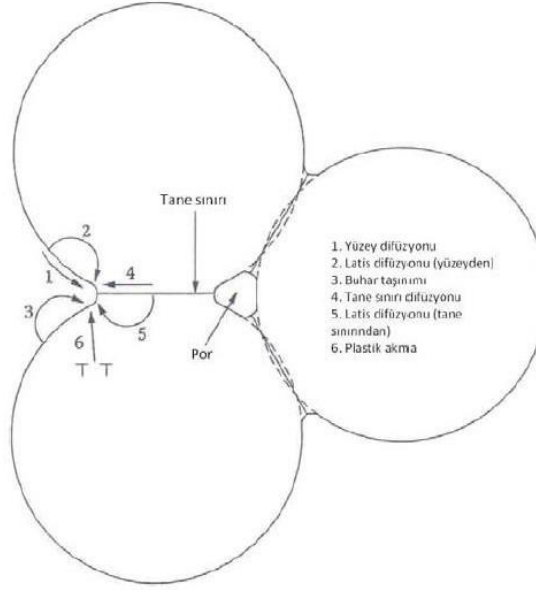
Şekil 2.3 (1) parçacıklar arası bağ oluşumu temas noktaları, (2) temas noktalarında boyun oluşumu, (3) parçacık arası gözenekler, boyut olarak küçülür, (4) boyun oluşan bölgelerde tane sınırları oluşur [47].

mekanizma ile gerçekleşeceğini belirlemek için sıcaklık, basınç, atmosfer, süre gibi üretim koşulları ve tane boyut dağılımı, tane şekli, yüzey alanı, saflık gibi kullanılan hammaddenin özellikleri gibi faktörler etkilidir. Sinterleme atomların mikroyapı içerisine difüzyonu ile gerçekleşir. Difüzyon, kimyasal potansiyeldeki farklılıkla meydana gelir. Atomlar yüksek kimyasal potansiyelden düşük kimyasal potansiyele doğru hareket eder.

Atomların bir noktadan başka bir noktaya hareketi sırasında izledikleri farklı yollar sinterleme mekanizmaları olarak adlandırılmaktadır. Çok kristalli malzemelerin sinterleme mekanizmalarından en yaygın altı tanesi; yüzey difüzyonu, yüzeyden boyun bölgesine latis difüzyonu, buhar taşınımı, tane sınırı difüzyonu, latis difüzyonu ve plastik deformasyondur. Bu mekanizmaların tamamı partiküller arası boyun oluşumu ve bağlanmayı sağladığı için mukavemetin artmasına olanak sağlamaktadır. Şekil 2.4, birbirine temas eden üç tane için sinterleme mekanizmalarını göstermektedir [43], [48]. Sinterleme mekanizmalarını katı hal ve sıvı hal olmak üzere iki grupta incelemek mümkündür.

2.3.1 Katı hal sinterlemesi

Katı faz sinterlemesi, kendi ergime sıcaklıkları altında sıkıştırılmış olan toz malzemelerin ısıya dayalı olarak aktif hale getirildiği sinterleme türüdür [49]. Sinterleme, yüzey enerjisinin azalmasıyla ortaya çıkan itici güçle gerçekleşmektedir. Yüzey enerjisindeki azalma tane temas noktasında büyüme sonucu spesifik yüzey alanı küçülmesine, por hacmini azalması ve şeklinin küreselleşmesine, toz üretim süreçlerinde oluşabilecek atom



Şekil 2.4 Çok kristalli malzemelerde birbirine temas eden üç tane için sinterleme mekanizmaları [43].

boşluk ve dislokasyon gibi kristal yapı hatalarının ortadan kaldırılmasına yardımcı olur [40], [46]. Temas halindeki iki partikül için itici güç Laplace Eşitliği ile tanımlanabilir (Eşitlik 3.2).

$$\sigma = \gamma (1/x - 1/p) \quad (3.2)$$

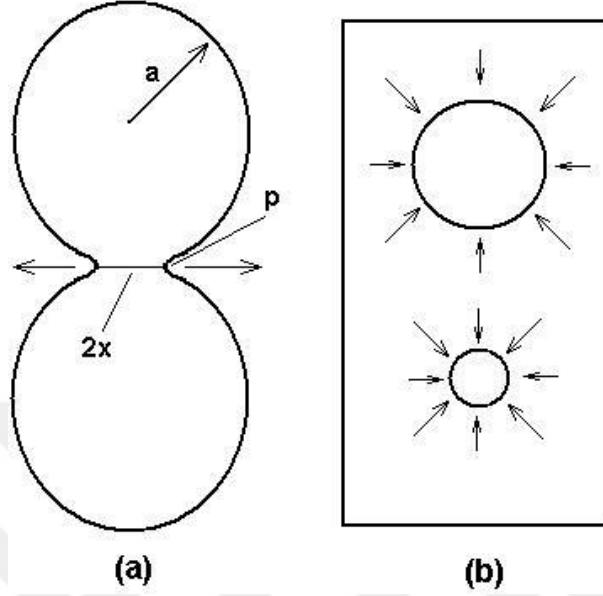
Bu formülde x tanenin, p boyun bölgesinin temel yarıçapıdır. İçbükey yüzey çekme gerilmesine (σ) maruz kalmaktadır. σ kritik stres değerini aşarsa boyun plastik ve yarı akışkan akış ile büyür. Gözeneklerin küçülmesinde;

$$\sigma = 2\gamma / r_{\text{gözenek}} \quad (3.3)$$

formülünden (Eşitlik 3.3) yararlanılır. Gözenekler basma gerilmesine (σ) maruz kalır (Şekil 2.5). Sinterleme ile amaç bu gerilmelerin ortadan kaldırılmasıdır [46].

2.3.2 Sıvı faz sinterlemesi

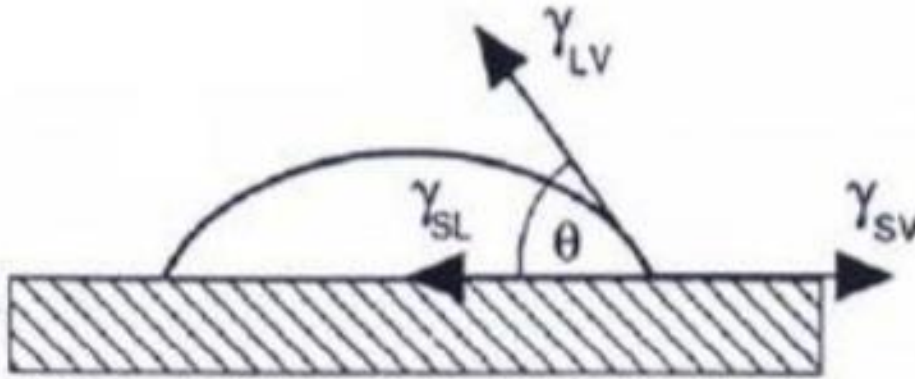
Sinterleme sıcaklığında fazlardan birisinin sıvı halde olduğu sinterleme türüdür. Bu sinterleme türünde sinterlemenin daha hızlı olmasının sebebi ıslatmadır. Islatma sıvı fazın katı tanelerinin yüzeyine yayılması olarak tanımlanabilir (Şekil 2.6). Islatan bir sıvı, küçük temas açısına (θ) sahiptir [40]. Eşitlik 3.4'de sıvı fazın temas açısının yüzey dengesi enerjileriyle tanımlanmaktadır.



Şekil 2.5 Laplace gerilmesi **(a)** boyun bölgesinde (a =partikül yarıçapı, x =sinterleme boyun yarıçapı, p =boyun dış kavis yarıçapı) ve **(b)** gözenekler çevresinde [46].

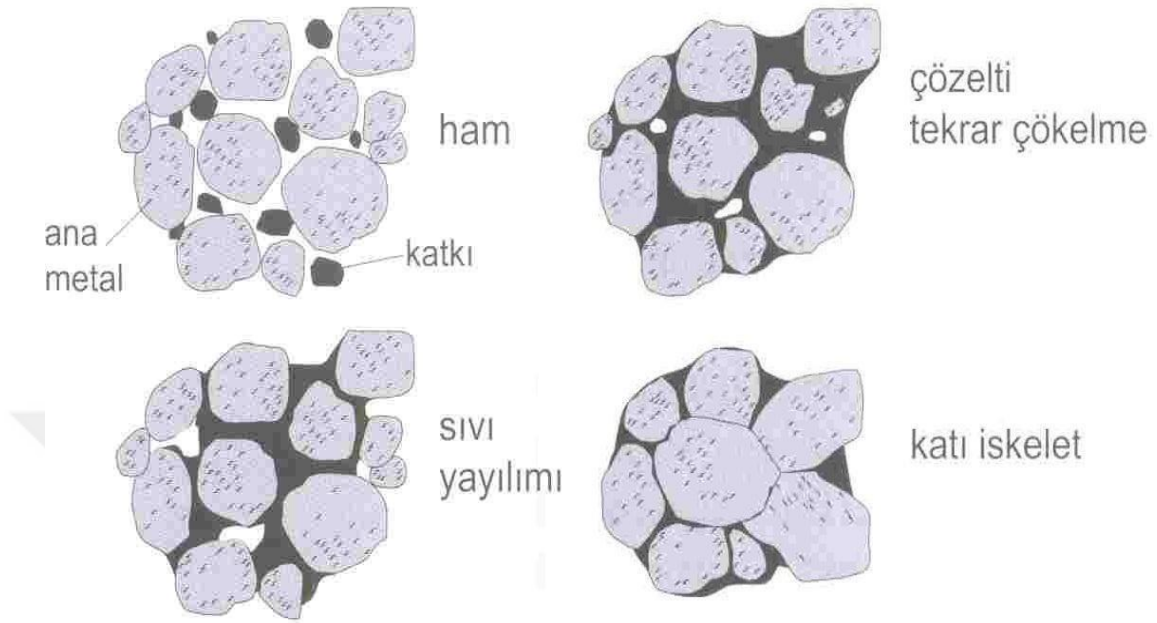
$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (3.4)$$

Sinterleme başlangıcında taneler katı olarak birbirine bağlanırlar. Sıvı faz oluşumuyla taneler yeniden düzenlenerek hızlı bir yoğunluk artışına sebep olur. Sıvının katı taneciklerin yüzeyini ıslatması katı bağlarının çözülmesini ve tekrar düzenlenmesini sağlar.



Şekil 2.6 Sıvı faz sinterlemede temas açısı, ıslatma ve yüzey enerjileri [40].

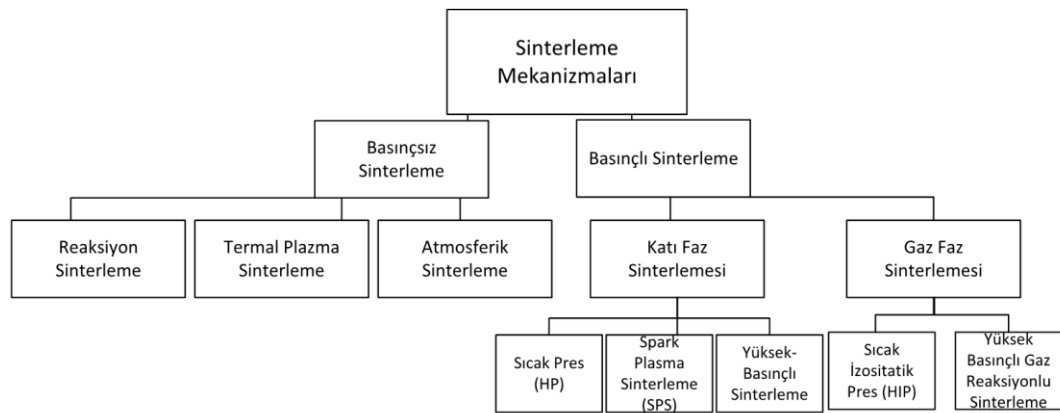
Sıvı faz, çözelti-tekrar çökeltme işleminde katı atomların taşıyıcısı olarak görev yapar [40]. Şekil 2.7 sıvı faz içeren sinterleme aşamalarını göstermektedir.



Şekil 2.7 Sıvı faz sinterlemesi aşamaları [40].

2.4 Sinterleme Metodları

Sinterleme metodları temelde basınçlı ve basınçsız olmak üzere iki ana başlıkta incelenmektedir. Bu iki başlık altında yer alan sinterleme yöntemleri Şekil 2.8’da gösterilmektedir.



Şekil 2.8 Sinterleme metodlarının sınıflandırılması [50].

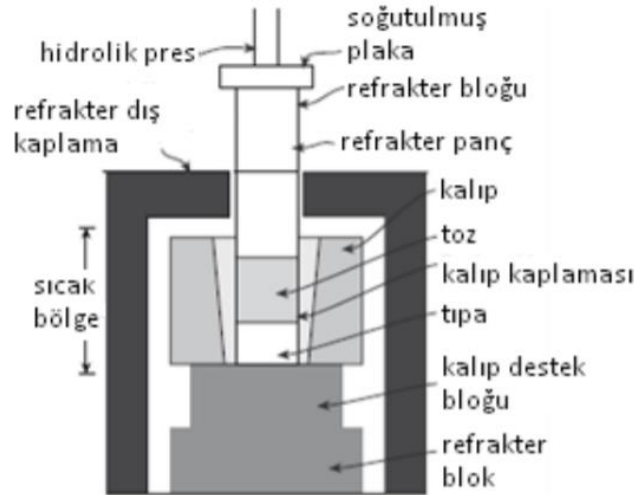
2.4.1 Basınç yardımlı sinterleme

Bu sinterleme yöntemi istenilen yoğunluğa ulaşamaması, desifikasyonun yetersiz olması gibi proses problemlerini çözmek için hem katı hem de sıvı faz sinterlemelerinde kullanılmakta olup sinterlenecek malzemeye basınç uygulanmasıdır. Bu şekilde tane büyüme hızı etkilenmeden densifikasyon için itici güçler artırılmış olur [51]. Sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP) ve tez kapsamındaki numunelerin üretimlerinde kullanılan spark plazma sinterleme (SPS) en temel basınç yardımlı sinterleme teknikleridir.

2.4.1.1 Sıcak presleme (HP)

Hızlı ve kontrollü yoğunlaşma için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde malzeme fırın içerisindeki ısı ve rijit kalıp üzerine uygulanan eksenel basınç yardımıyla sinterlenmektedir. Bu yöntemin dezavantajları arasında uygun kalıp malzemesi seçiminin ve sıcaklık kontrolünün zor oluşu, sinterleme süresinin uzun olması sayılabilir. Kirliliğin önlenmesi için sinterleme ortamı vakum seçilir. Porozitenin olmaması, fırın dirençlerinin ve sinterlenen malzemenin korunması ise vakum otamında çalışmanın getirdiği avantajlar arasındadır. [52], [53].

Sıcak presleme yöntemine ait şematik gösterim Şekil 2.9'da verilmiştir. Presleme tek eksenli sıkıştırma kullanılarak bir kalıp içerisinde yapılır.

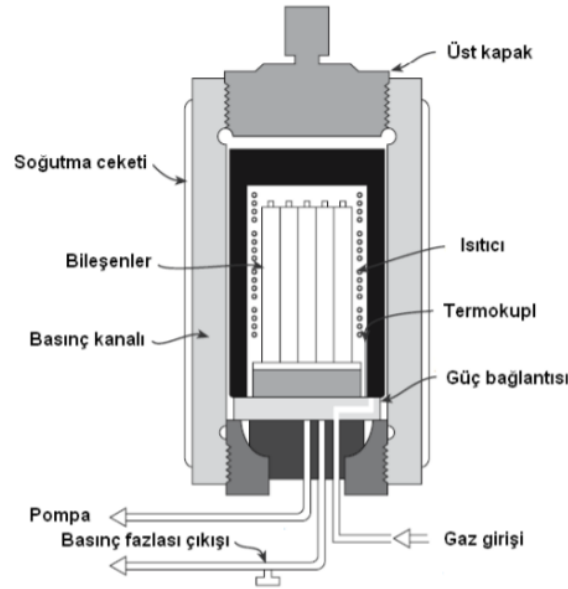


Şekil 2.9 Tek eksenli sıcak presleme şematik gösterimi [54].

2.4.1.2 Sıcak izostatik presleme (HIP)

Bu yöntemde, sinterleme işlemi yüksek gaz basıncı altında (30-100 MPa) gerçekleştirilmektedir. Başlangıçta metaller için geliştirilmiş olan bu yöntem yüksek performans türbin kanatçıkları ve kalça eklemi protezi üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır [55]. Sistem, Şekil 2.10'de gösterildiği gibi, bir basınç tankı içerisinde yerleştirilmiş bir fırından oluşmaktadır.

Sinterleme sonrası malzeme içerisinde yapıyı olumsuz etkileyebilecek parçacıkların kalabilmesi bu yöntemin olumsuz yanlarından birini oluştururken; sıkıştırılan parçanın yüzeyini sıkıştırma ortamındaki kirliliklerden temizlemek için kimyasal çözme, talaş kaldırma ve aşındırma işlemlerinin uygulanmasının getirdiği yüksek maliyet de yöntemin dezavantajları arasındadır [40], [43]



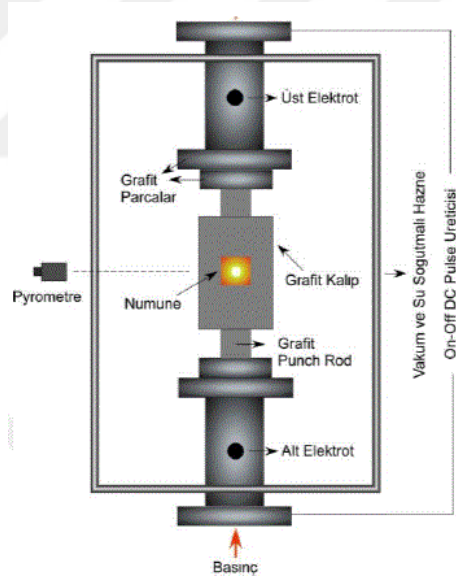
Şekil 2.10 Sıcak izostatik presleme sistemi [56].

2.4.1.3 Spark plazma sinterleme (SPS)

SPS yöntemi göreceli olarak düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede sinterlemeye olanak sağlayan, toz parçacıklarına aralıklı olarak darbeli doğru akım verilmesi ve anlık plazma oluşturulması yoluyla gerçekleştirilen bir üretim yöntemidir. Sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP) ve basınçsız sinterleme gibi geleneksel yöntemlere kıyasla işlem kolaylığı, hızlı tekrarlanabilme, güvenli çalışma ve sinterleme enerjisinin kontrolü gibi avantajlara sahiptir [57].

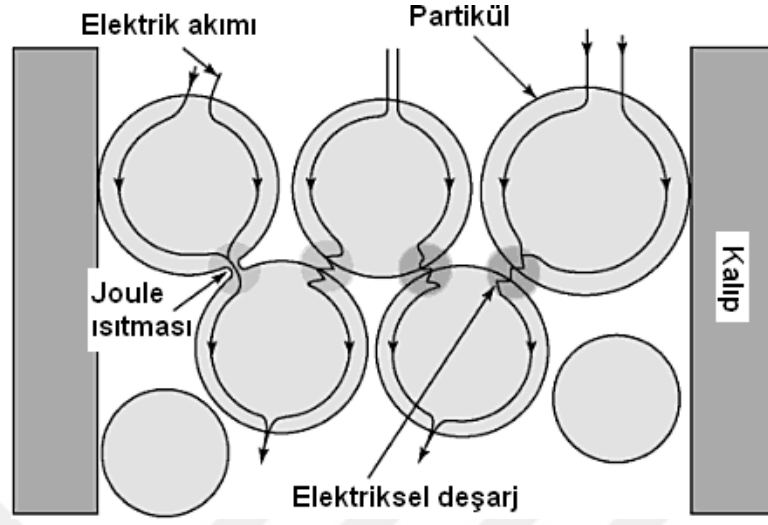
Yöntemin temel çalışma prensibi, grafit kalıp içerisindeki tozun üzerinden yüksek akım yoğunluğundaki darbeli doğru elektrik akımının (DC) geçirilmesidir. Bu sayede numune, herhangi bir harici ısıtıcı olmadan, içeriden ısınmaktadır. 600⁰ C/dk gibi yüksek ısıtma ve soğutma hızlarına çıkılarak sinterleme işlemi dakikalar içinde tamamlanabilmektedir [58]. Bu teknikle metallerin, seramiklerin, kompozitlerin, biyomalzemelerin ve polimerlerin sinterlenmesi, metallerin birleştirilmesi mümkündür [59].

Sinterlemenin düşük sıcaklıkta ve kısa sürede yapılabilmesi, yarı-kararlı tozlarda tane büyümesinin önlenerek ve yarı-kararlılıklarının korunarak teorik yoğunluğa yakın numune elde edilebilmesine olanak sağlar. Kısa süreli sinterleme yapılabilmesi ile istenmeyen faz dönüşümleri veya reaksiyonlar engellenebilir. Böylece teorik yoğunluğa ulaşmış veya kontrollü poroziteye sahip malzemeler üretilebilmektedir [59]. SPS sisteminin bileşenleri Şekil 2.11’de gösterilmektedir [43].



Şekil 2.11 Spark plazma sinterleme (SPS) sisteminin şematik gösterimi [57].

Şekil 2.12’de kalıp içerisinde darbeli akımın toz partikülleri boyunca akışı görülmektedir. Toz partiküllerinin temas noktalarında veya partiküller arası boşluklarda spark deşarjlar meydana geldiğinde, anlık yüksek sıcaklık bölgeleri oluşması, toz partiküllerinin yüzeyinde buharlaşma ve ergimeye neden olarak partiküller arasında boyun oluşumum gerçekleşmesini sağlar [57].



Şekil 2.12 Partiküller arasında darbeli akım akışı [43].



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

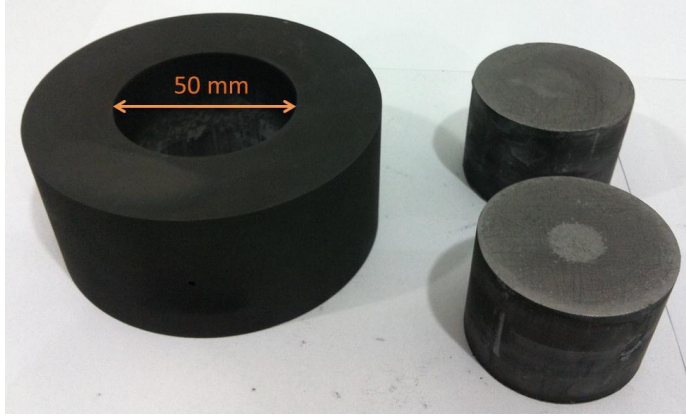
Deneyisel çalışmalar kapsamında üretim faaliyetleri Şekil 3.1’de gösterilen, 20.000 A kapasiteli spark plazma sinterleme (SPS) sistemi (7.40 MK VII, SPS Syntex Inc.) ile gerçekleştirilmiştir. 50 mm çaplı ve ~4 mm kalınlıkta monolitik Si_3N_4 ve Si_3N_4 esaslı kompozitler (Si_3N_4 -HA, Si_3N_4 -GNP ve Si_3N_4 -HA-GNP) üretilmiştir.



Şekil 3.1 SPS-7.40 MK VII, SPS Syntex Inc.

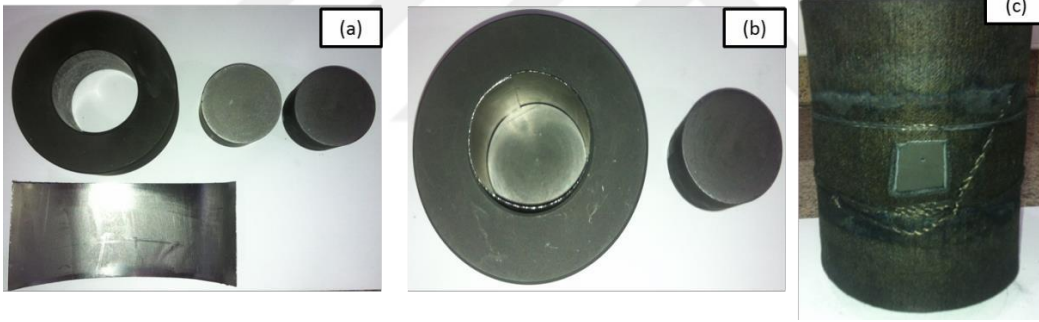
Üretimde kullanılan kalıplara ait görseller Şekil 3.2’de yer almaktadır. Numuneler hazırlanırken elektrik iletkenliğini artırmak için kalıbın iç yüzeyi tamamen grafit kağıt ile kaplanmıştır. Alt punç kalıba yerleştirildikten sonra, alt punçın kalıp içerisindeki yüzeyi de uygun boyutlarda bir grafit kağıt ile kaplanmıştır. Sinterlenecek toz kalıp içerisine dikkatli bir şekilde dökülerek tozun yüzeyi düzeltilmiştir. Punç yüzeyi boyutlarındaki bir grafit kağıt toz üzerine dikkatli bir şekilde yerleştirildikten sonra üst punç da kalıp içerisine yerleştirilmiştir.

Punçların kalıp içerisine eşit ve düzgün bir şekilde yerleştiğini kontrol ettikten sonra kalıp bir el presi yardımıyla 10 MPa basınç altında sıkıştırılmıştır. Hazırlanan kalıp sistemi SPS



Şekil 3.2 Üretimde kullanılan 50 mm çaplı kalıp ve punçlar.

cihazı içerisine yerleştirilirken ısı kaybını en aza indirebilmek için kalıp sistemi bir grafit battaniye ile sarılmıştır. Aşağıdaki şekilde (Şekil 3.3) kalıp hazırlama detayları verilmektedir. Tüm numuneler vakum ortamında sinterlenmiştir.



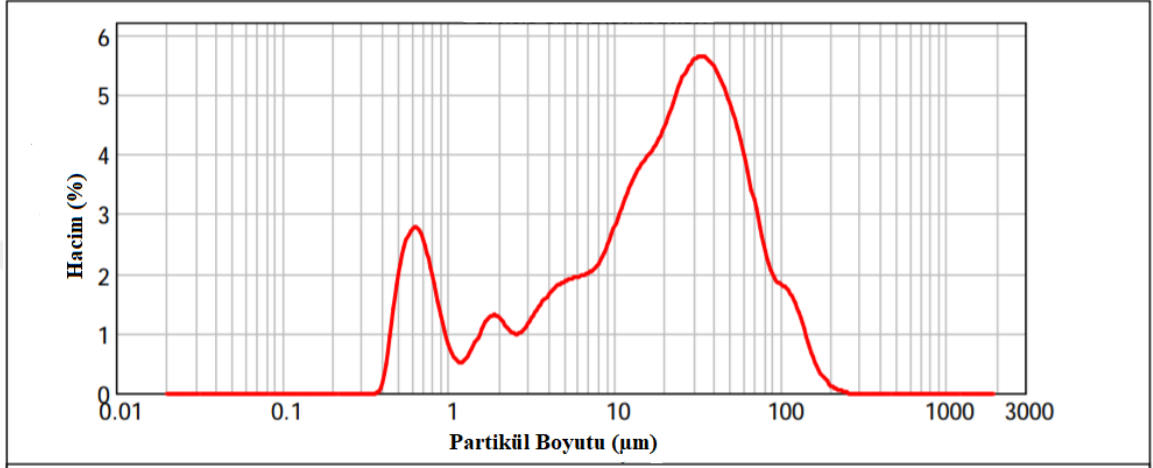
Şekil 3.3 (a) Silindir kalıp, punç ve grafit kağıt (b) Grafit kağıt ile kaplanmış kalıp içi, (c) grafit battaniye ile sarılmış kalıp.

Sinterleme işlemi süresince sıcaklık ölçümü pyrometre yardımıyla chamber dışından yapılmıştır. İşlem süresince akım manuel olarak arttırılmıştır ve ısıtma hızı 100°C/dk'dır. Sinterleme sıcaklığı çekilmenin tamamlandığı sıcaklık olarak kabul edilip, bütün numuneler sinterleme sıcaklığında 5 dakika bekletilerek üretilmiştir. Tüm proses ortalama 20 dakika sürmüştür.

3.1 Si₃N₄ Esaslı Kompozitlerin Üretimi

Numunelerin hazırlanmasında kullanılan başlangıç tozları, Si₃N₄ (H.C. Stark, Grade M11), hidroksiapatit (HA, Sigma Aldrich saflık >%97), grafen nanoplaka'dır (GNP,

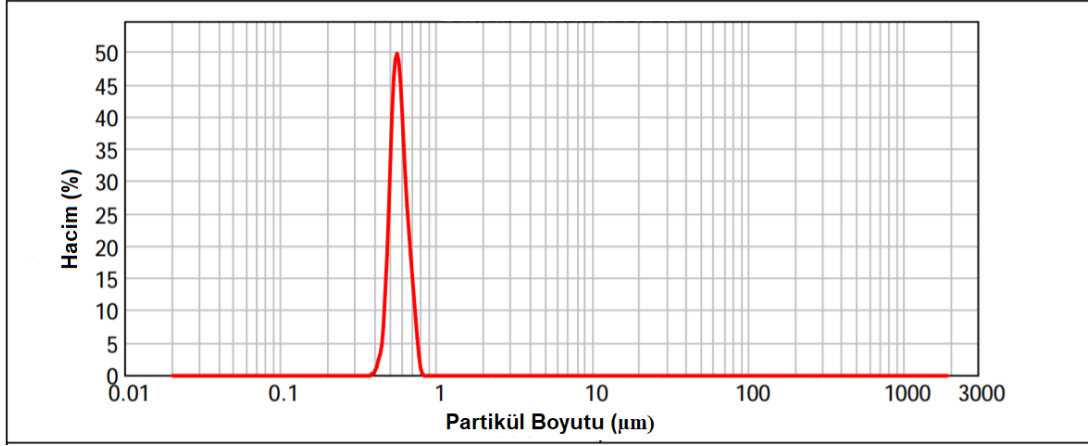
Nanokomp saflık >%97). Başlangıç tozlarının karakterizasyonunda, ortalama partikül boyutunun ve dağılımının belirlenmesi için Lazer Partikül Boyut Ölçüm Cihazı (Malvern Mastersizers) kullanılmıştır. Tozlara ait partikül boyut dağılımı Şekil 3.4 ve 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Aldrich HA'ya ait partikül boyut dağılımı ölçüm sonuçları.

Ortalama partikül boyutu HA için 20.5 µm bulunmuştur. Si₃N₄ tozu için ise 0,573 µm olarak tespit edilmiştir.

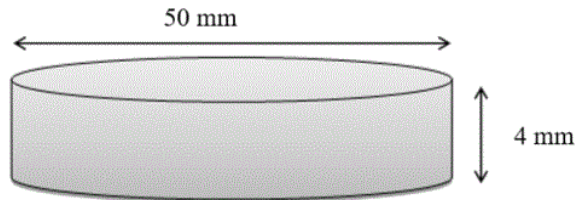
Numunelere ait bileşimler ve sinterleme koşulları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Tüm üretimler 40 MPa basınç altında, vakum ortamında gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelerin boyut ve geometrisi Şekil 3.6’da gösterilmektedir. Üretilen numuneler, (i) monolitik Si₃N₄, (ii) Si₃N₄-HA, (iii) Si₃N₄-GNP ve (iv) Si₃N₄-HA-GNP olmak üzere dört grupta incelenebilir. Monolitik Si₃N₄ ve HA katkılı toz bileşimlerinin sinterlemeye hazırlama aşamaları benzerken, GNP katkılı tozlarda diğerlerinden farklı olarak GNP’nin homojen dağılımını sağlamak için ultrasonik karıştırma (Hielscher 35 UP400S) işleminden faydalanılmıştır. GNP, önce ethanol içerisinde maksimum hızda 3 dakika, ardından Si₃N₄ veya Si₃N₄-HA içerisine eklenerek 3 dakika daha ultrasonik karıştırmaya tabi tutulmuştur. Bu aşamadan sonra etanolün uzaklaştırılması için hazırlanan karışım önce manyetik karıştırıcıda yaklaşık 6 saat karıştırılmış, daha sonra sıvı kısmı büyük oranda uçurulan karışım 24 saat etüvde bekletilerek kuruması sağlanmıştır. Kurutulan karışım agat havanda inceltilmiş ve SPS’de sinterlemeye uygun toz haline getirilmiştir.



Şekil 3.5 Si₃N₄ tozlarına ait partikül boyut dağılımı ölçüm sonuçları.

Çizelge 3.1 Üretilen numunelerin bileşimleri ve sinterleme parametreleri.

Bileşim (%hacim)			Sıcaklık (°C)	Bekleme Süresi (dk)	Isıtma Hızı (°C/dk)
Si ₃ N ₄	HA	GNP			
100	0	0	1350		
100	0	0	1550		
95	5	0	1450		
90	10	0	1500		
85	15	0	1525	5	100
95	0	5	1550		
95	4.5	0.5	1525		
95	4	1	1525		
95	3.5	1.5	1525		
95	3	2	1525		



Şekil 3.6 Numune boyut ve geometrisi.

Sinterleme işlemlerinde temel başarı kriteri yüksek yoğunluklarda (>%98) numune eldesi olarak belirlenmiştir ve proses parametrelerinden sadece sıcaklığın değiştirilmesi ile optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu nedenle bileşime bağlı olarak sinterleme

sıcaklıkları farklılıklar göstermiştir. Monolitik ve %5 GNP katkılı Si_3N_4 numuneleri 1550°C 'de yüksek yoğunluklarda sinterlenirken, HA'nın dekompozisyon sıcaklığının 1570°C olması [60] sebebiyle HA içerikli bütün numunelerin sinterlenmesi sürecinde bu sıcaklık değerinin üzerine çıkılmamıştır. Üretim sonrası numunelerin üzerindeki grafit kağıt birkaç dakika zımparaya tabi tutularak uzaklaştırılmıştır.

3.2 Numunelerin Karakterizasyonu

Üretilen numunelerin relatif yoğunluk değerleri ölçülmüş, faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Vickers mikrosertlik, kırılma tokluğu ölçümleri ve mikroyapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. HA içeren kompozitlerde en iyi özellikleri gösteren bazı numunelere yapay vücut sıvısı (SBF) ile biyoaktivite karakterizasyonu uygulanmıştır.

3.2.1 Numunelerin yoğunluk değerlerinin ve sinterleme davranışlarının belirlenmesi

Numunelerin yoğunlukları Arşimet Prensibinden faydalanılarak belirlenmiştir. Arşimet Prensibi Eşitlik 3.1'de verilmektedir.

$$\rho = \rho_{su} * W_s / (W_s - W_{sa}) \quad (3.1)$$

ρ : Seramik yoğunluğu (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)

Relatif yoğunluk değeri, ölçülen yoğunluk değerinin numunenin teorik yoğunluk değerine oranıyla hesaplanmıştır.

3.2.2 Numunelerin XRD analizleri

Faz analizi X-ışını difraksiyon tekniği (Rigaku Miniflex) kullanılarak, 2θ : $10-90^\circ$ arasında $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında ve Cu-K α radyasyonu ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Numunelerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu

Numunelerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonu Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin ölçülmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Vickers sertlik ölçümü öncesi numuneler elmas pasta ile yüzey parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Numune sertlik değerleri Leica VH-MOT Vickers mikrosertlik ölçüm cihazında 12 sn boyunca 9.8 N yük uygulanarak belirlenmiştir. Numunelerin kırılma tokluğu değerleri ise Eşitlik 3.2 ile verilen indentasyon metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K_{IC} = k \times (E/H)^{1/2} \times (P/c^{3/2}) \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.3'te, k geometri sabiti ($0,016 \pm 0,004$), P uygulanan yük, E numunenin elastisite modülü, H Vickers sertlik değeri ve c ise ortalama çatlak boyunun yarısını temsil etmektedir. Numuneler karakterize edilirken her bir numune için 10 ölçüm alınmıştır. Ölçülen değerlerin ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

3.2.4 Numunelerin mikroyapı karakterizasyonu

Mikroyapı karakterizasyonu için numuneler JEOL JSM 7000F alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelenmiştir.

3.2.5 Biyoaktivite testleri

Biyolojik aktivitenin tespit edilebilmesi için numunelere in-vitro ortamda yapay vücut sıvısı (SBF) testi uygulanmıştır. SBF hazırlanmasında kullanılan kimyasallar Çizelge 3.2'de verilmiştir ve hazırlamada takip edilen aşamalar aşağıda yer almaktadır:

- Kullanılan bütün kaplar seyreltik HCl çözeltisinde bir süre bekletildikten sonra, deiyonize su ile yıkanmış ve ardından kurumaya bırakılmıştır.
- 3 litrelik cam beher yarısına kadar deiyonize su doldurulmuştur.
- Manyetik karıştırıcı üzerinde karışmakta olan veher içerisine, Çizelge 3.2'de verilen kimyasallar sırasıyla ilave edilmiş, her ilave edilen kimyasal sonrası tam çözünme sağlanana kadar karıştırma sağlanmıştır.
- Hazırlanan çözelti sıcaklığı $36.5^{\circ} C$ 'ye getirilerek, 1 M HCL çözeltisi eklenerek çözelti pH'ı 7.4'e ayarlanmıştır.
- pH'ı ayarlandıktan sonra beher içerisindeki çözelti hacmi, deiyonize su eklenerek 3 litreye tamamlanmıştır.

- Hazırlanan SBF 4 adet 800 ml'lik behere eşit olacak şekilde paylaştırıldıktan sonra, beherler Şekil 3.7'da gösterilen düzenek içerisine yerleştirilmiştir.

Çizelge 3.2 Yapay vücut sıvısı hazırlamak amacıyla kullanılan bileşikler [61].

Sıra	Bileşik	Saflık	Miktar
1	NaCl	Min. % 99.5	23.998 g
2	NaHCO ₃	Min. % 99.5	1.05 g
3	KCl	Min. % 99.5	0.672 g
4	K ₂ HPO ₄	Min. % 99.0	0.522 g
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	Min. % 98.0	0.915 g
6	1M- HCl	—	120 ml
7	CaCl ₂ .2H ₂ O	Min. % 95.0	1.1043 g
8	Na ₂ SO ₄	Min. % 99.0	0.213 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	Min. % 99.9	18.171 g



Şekil 3.7 Yapay vücut sıvısı ile biyoaktivite testi deney düzeneği.

Biyoaktif özelliği incelenmek üzere Si₃N₄-HA ikili kompozitlerinden 2 numune: %5 ve % 15 HA içeren Si₃N₄-HA numuneleri ve Si₃N₄-HA-GNP üçlü kompozitlerinden 2 numune: %0,5 ve %1 GNP içeren Si₃N₄-HA-GNP numuneleri, yaklaşık 1x1 cm

boyutlarında hazırlanmıştır. Numuneler su banyosunda 36.5⁰ C sıcaklığa ulaşmış beherler içerisine yerleştirilmiştir. Su banyosunun sıcaklığı 4 hafta boyunca sabit tutulmuştur. Beherler içerisindeki numunelerden 1 gün, 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta süreleri sonunda birer adet incelenmek üzere çıkarılmıştır.

Tüm numuneler, yapıda oluşan kimyasal bağların belirlenmesi amacıyla Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. Yüzeyde oluşması beklenen CaPO₄ tabakasının karakterizasyonu için elektron mikroskobu ile morfolojik incelemeler ve enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile Ca ve P molar oranlarının belirlenmesine yönelik yarı-kantitatif analizler gerçekleştirilmiştir.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölümde monolitik Si_3N_4 , Si_3N_4 -HA, Si_3N_4 -GNP ve Si_3N_4 -HA-GNP numunelerine ait deneysel sonuçlar incelenmektedir.

4.1 Yoğunluk ve Sinterlenme Davranışlarının Belirlenmesi

Numunelere ait relatif yoğunluk değerleri Çizelge 4.1 ve 4.2’de verilmektedir. Hidroksiapatitin (HA) 1300°C üzerinde β -TCP’ye, 1400°C üzerinde α -TCP’ye dönüştüğü bilinmektedir. Numunelerin 1400°C üzerindeki sıcaklıklarda üretilmiş olması ve XRD analizi sonuçlarının da yapıda α -TCP ve β -TCP bulunduğu sonucunu desteklemesi sebebiyle monolitik ve GNP içerikli numunelerin yoğunluk değerleri relatif (%) olarak verilirken (Çizelge 4.1), HA içerikli numuneler için relatif yoğunluk değerleri hesaplanmamış ve ölçülen değerler (g/cm^3) Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 40 MPa basınç altında 5 dakika sinterlenen monolitik ve %5 GNP içeren numunelere ait relatif yoğunluk değerleri.

Bileşim (%hacim)			Sinterleme Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Yoğunluk (g/cm^3)
Si_3N_4	HA	GNP		
100	0	0	1350	%89.4 $\pm$ 1.00
100	0	0	1550	%99.7 $\pm$ 0.13
95	0	5	1550	%99.2 $\pm$ 0.05

Yukarıdaki tabloda verilen sonuçlara göre 1350°C ’de üretilen monolitik numunenin yoğunluk değeri %89 olarak elde edilirken, 1550°C ’de üretilen numunede %99 yoğunluğa ulaşılmıştır. Hacimce %5 GNP içeren numunede de %99 yoğunluk elde edilmiştir.

%5 ve 10 HA katkılı numuneler kıyaslandığında, aynı şartlarda sinterlenen numuneler arasında artan HA miktarının yoğunluğu hafif azalttığı görülmüştür. Hidroksiapatit ve TCP yapılarının teorik yoğunluğu literatüre göre $\sim 3,14 \text{ g/cm}^3$ ’tür. Si_3N_4 ’ün teorik yoğunluğunun $\sim 3,17 \text{ g/cm}^3$ olduğu göz önüne alındığında artan HA miktarı ile teorik yoğunluk değerinde önemli bir değişim beklenmemektedir.

Çizelge 4.2 40 MPa basınç altında 5 dakika sinterlenen Si_3N_4 -HA ve Si_3N_4 -HA-GNP numunelerine ait yoğunluk değerleri

Bileşim (%hacim)			Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)
Si_3N_4	HA	GNP		
95	5	0	1450	3.17 ± 0.001
90	10	0	1500	3.08 ± 0.001
85	15	0	1525	3.08 ± 0,001
95	4.5	0.5	1525	3.16 ± 0.003
95	4	1		3.16 ± 0.001
95	3.5	1.5		3.08 ± 0.004
95	3	2		2.97 ± 0.001

Literatürde hidroksiapatit sinterlenmesi üzerine gerçekleştirilen çalışmalar sinterleme sonrası elde edilen yoğunluk değerinin sinterleme sıcaklığına büyük ölçüde bağlı olduğunu ve 1000°C üzerinde gerçekleştirilen sinterlemenin %99'un üzerinde relatif yoğunluğa sahip numuneler elde edilmesine olanak sağlayabildiği bildirmiştir [62], [63]. Bununla birlikte Muralithan ve Ramesh gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda 1300, 1350 ve 1400°C'de sinterlenen hidroksiapatit numunelerinden 1300 ve 1400°C'de sinterlenen numunelerin relatif yoğunluk değerinin 1350°C'de sinterlenen numuneden çok az yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Bu farkın başlangıç tozunun proses edilme şekliyle ilgili olabileceğine işaret etmişlerdir [63].

Si_3N_4 -HA-GNP numuneleri için ölçülen yoğunluk değerleri ~3,16 g/cm³ ile ~2,97 g/cm³ arasında değişmektedir. Artan GNP miktarının yoğunluğu düşürmesi, GNP'nin teorik yoğunluğunun (~1,9 g/cm³) Si_3N_4 ve HA, TCP yapılarına göre daha düşük olması ile açıklanabilir. Kıyaslama yapılabilmesi için üçlü kompozitlerin relatif yoğunluk değerleri hesaplandığında en yüksek değer ~%99.5 olarak, hacimce % 1GNP katkısı içeren numunede elde edilmiştir.

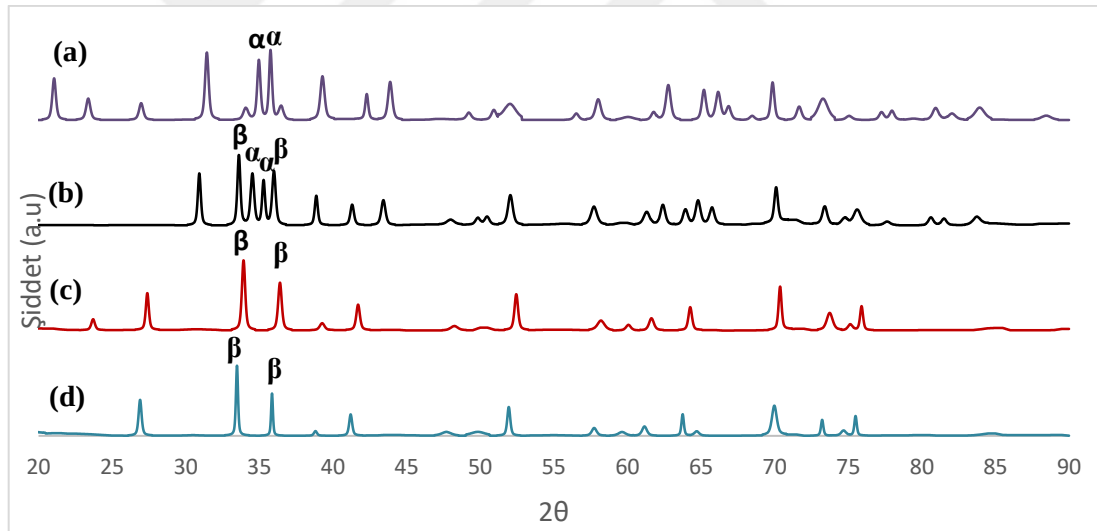
Hvizdos ve ark. grafen nanokompozit katkılı silisyum nitrür seramiklerin tribolojik özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada ağırlıkça %1-3 arası grafen eklenen kompozitlerde en yüksek yoğunluk değerine %1 GNP katkılı numunede elde ettiklerini bildirmişlerdir [64]. Çalışma sonucunda karbon fazların hacimsel fraksiyonundaki artışın, poroziteyi artırarak densifikasyonun düşmesine sebep olduğu bildirilmiştir.

Bu çalışmada hacimce %1'in üzerindeki GNP ilavesinin yoğunlukta düşüşe (%1,5 GNP için ~%97, %2 GNP için ~%94) sebep olduğu tespit edilirken %1'e kadar olan GNP

ilavesinin relatif yoğunluk üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ocak, TiC ve grafen nano plaka (GNP) takviyeli zirkonyum karbür seramiklerin spark plazma sinterleme yöntemi üzerine gerçekleştirdiği çalışmasında benzer sonuçlarla karşılaşmıştır [65]. Bu sonucun elde edilmesinde etkili olan temel mekanizmanın GNP'nin tanelerin etrafını sararak tane büyümesini engellediği ve daha yoğun bir yapı oluşumunu sağladığı düşünülmektedir. Artan GNP ilavesinin yoğunlukta düşüşe sebep olmasının ise GNP aglomerasyonu ve GNP ilavesinin tane sınırlarında katlanmaya sebep olarak yapıda boşluklar oluşturması ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir.

4.2 Faz Analizi

SPS yöntemiyle 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle sinterlenmiş numunelere ait faz analizi sonuçları Şekil 4.1- 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.1 (a) Sinterleme öncesi Si_3N_4 tozunun, (b) 1350°C ve (c) 1550°C 'de sinterlenen monolitik numunelerin ve (d) %5 GNP içeren Si_3N_4 -GNP kompozitine ait faz analizleri.

Şekil 4.1 (a)'da yer alan grafik sinterleme öncesi Si_3N_4 tozunun faz analizidir. Sinterleme öncesi toz $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ formundadır. Silisyum nitrürün α ve β olmak üzere iki polimorfu bulunmaktadır. α fazı metastabildir. β fazının oluşumu $1500\text{-}1800^\circ\text{C}$ aralığında ve enerji açısından tercih edilen yöndedir. Bu sebeple α 'dan β fazı oluşumu tersinmezdir [66]. $2\theta=35^\circ$ 'de yer alan pikler α yapısına ait karakteristik piklerdir. Şekil 4.1 (b)'de yer alan eğri ise 1350°C 'de sinterlenmiş monolitik numuneye aittir ve (a) ile kıyaslandığında β yapısına ait karakteristik pikler olan $2\theta=33^\circ$ ve $2\theta=36^\circ$ piklerinin de belirmeye başladığı

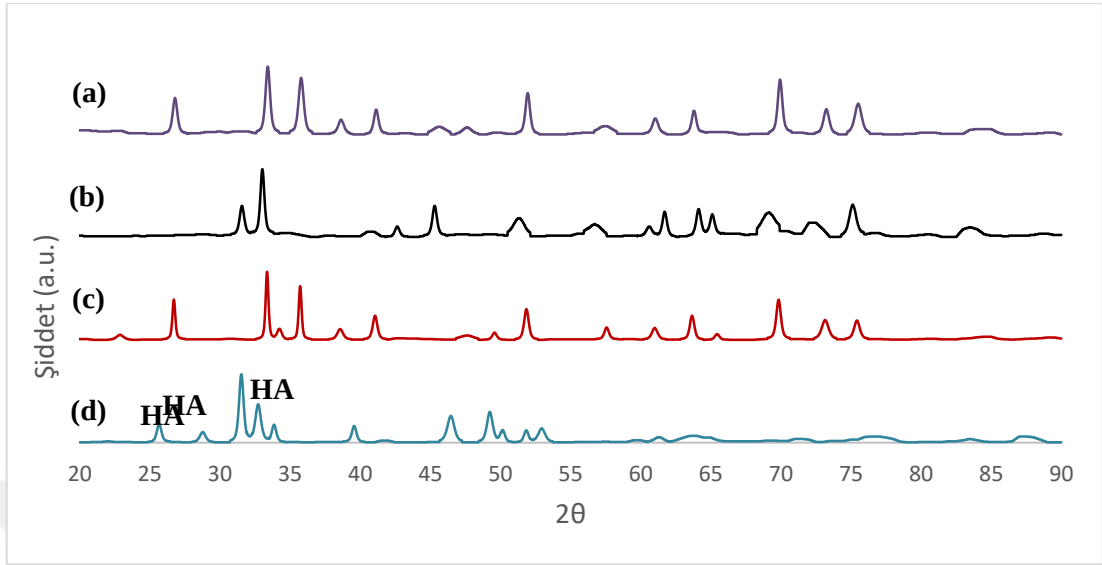
görülmektedir. α yapısından β yapısına dönüşüm başlamış olmakla birlikte yapı yüksek oranda α - Si_3N_4 içermektedir. (c) ve (a) grafikleri kıyaslandığında yaklaşık $2\theta=35^\circ$ civarında yer alan α - Si_3N_4 piklerinin kaybolduğu ve β -yapısına ait piklerin belirginleştiği görülmektedir. Bu sonuç, 1500°C üzerindeki sıcaklıklarda α fazından β fazına geçiş olduğu bilgisiyle örtüşmektedir ve (c) grafiğinde yer alan silisyum nitrür yapısının β fazına geçmiş olduğu söylenebilir. (c) ve (d) grafikleri kıyaslandığında ise silisyum nitrür matris yapısına ilave edilen hacimce %5 GNP katkısının XRD grafiği üzerinde değişime sebep olmadığı görülmektedir.

Şekil 4.2 sinterleme öncesi HA tozu ile sinterleme sonrası hacimce %5, %10 ve %15 HA içeren numunelere ait faz analizi sonuçlarını göstermektedir. Sinterleme öncesi HA tozuna ait XRD grafiğinde işaretlenmiş ve HA'ya ait olduğu bilinen [67] piklerin, hacimce %5, 10 ve 15 HA katkısı içeren numunelerde bulunmadığı görülmüştür. Literatürde HA'nın 900°C üzerinde dehidroksilasyona uğradığı ve 1300°C civarında ayrışarak β -TCP oluşturduğu belirtilmektedir [60]. Numunelerin sinterlenme sıcaklığından dolayı HA katkılı numunelerde HA'dan TCP'ye dönüşüm olduğu düşünülmektedir ve bu sonuç faz analizleri ile doğrulanmıştır. Bu durumda Si_3N_4 -HA ikili kompozitleri aslında HA yerine TCP içeren yapılar halini almıştır. Şekil 4.3'te hacimce %5, 10 ve 15 HA katkılı numunelere ait $2\theta=24-38^\circ$ arası çekilen XRD grafikleri incelendiğinde, 27, 28, 31 ve 34.5° 'de yer alan ve β -TCP'ye ait olduğu bilinen [67], [68] piklerinin yapı içerisinde bulunduğu tespit edilmiştir.

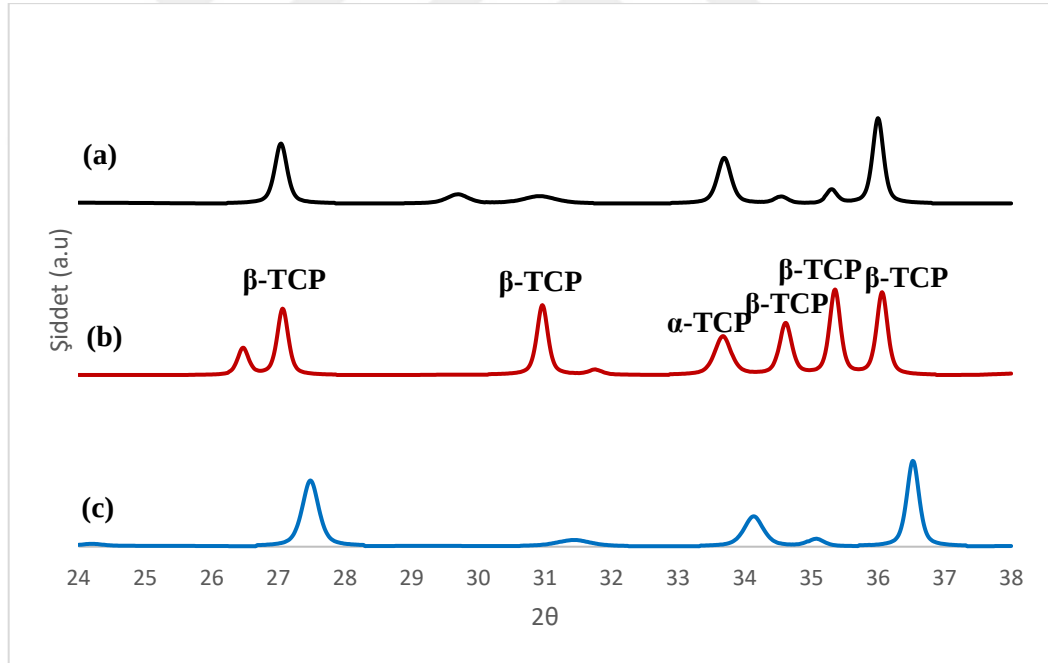
Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de, 1525°C 'de, 40 MPa basınç altında 5 dk süreyle sinterlenen Si_3N_4 -HA-GNP kompozitlerine ait faz analizleri verilmektedir. Şekiller incelendiğinde yapı içerisinde $2\theta=34.5^\circ$ 'de yer alan α -TCP pikinin [67] Şekil 4.5 (d)'den (a) ya doğru belirginleştiği görülmektedir.

4.3 Mikroyapı Karakterizasyonu

Numunelerin mikroyapı karakterizasyonları JEOL JSM 7000F marka alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde SPS yöntemiyle 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle sinterlenen numunelere ait mikroyapı görüntüleri incelenmektedir.



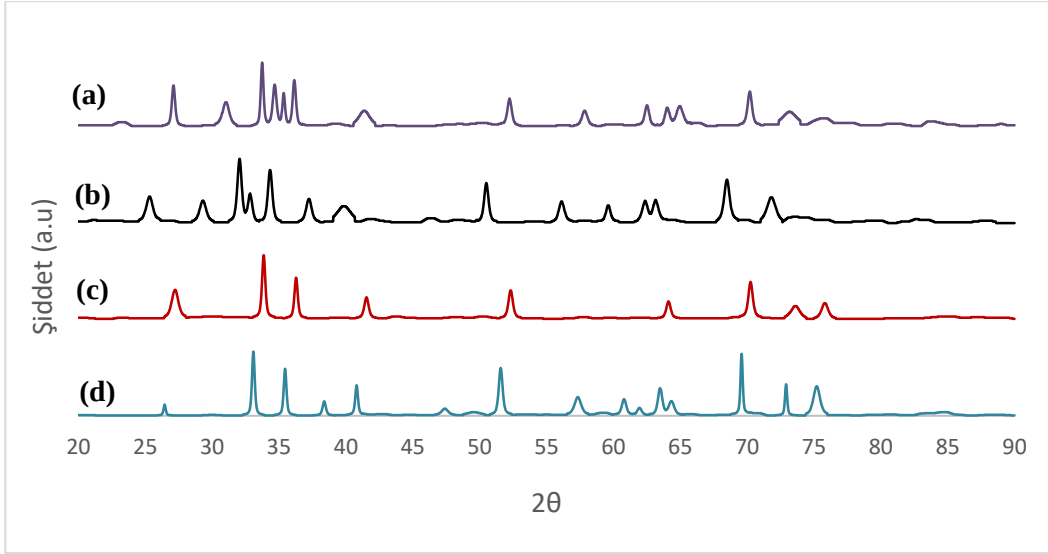
Şekil 4.2 (a) %15 HA, (b) %10 HA, (c) %5 HA içeren Si_3N_4 -HA kompozitlerinin sinterleme sonrası ve (d) HA tozunun sinterleme öncesi faz analizleri.



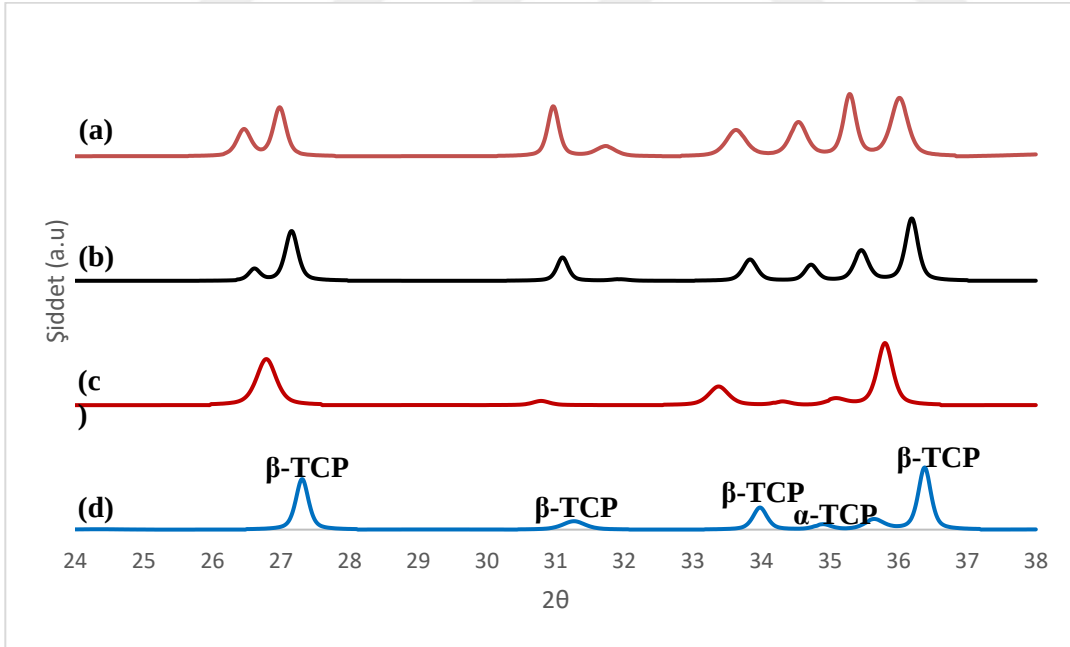
Şekil 4.3 Hacimce (a) %15, (b) %10, (c) %5 HA içeriğine sahip sinterlenmiş numunelerin $2\theta=24-38^\circ$ 'de XRD grafikleri.

Şekil 4.6'da, 40 MPa basınç altında 1550°C 'de 5 dk süre ile sinterlenen monolitik Si_3N_4 numunesine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmektedir. Monolitik Si_3N_4 numunesine ait kırık yüzey mikroyapı incelemesinde poroziteye rastlanmadığı, elde edilen gözeneksiz yapının ölçülen yoğunluk değerleri (Çizelge 4.1) ile uyumlu olduğu

belirlenmiştir. Monolitik Si_3N_4 için baskın olan kırılma türünün taneler arası olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.4 Hacimce %3HA-2 GNP (a), %3.5 HA-1.5 GNP (b), %4 HA-1 GNP (c) ve %4.5 HA-0.5 GNP (d) numunelerinin XRD grafiklerinin üst üste kıyaslaması.



Şekil 4.5 Hacimce %3HA-2 GNP (a), %3.5 HA-1.5 GNP (b), %4 HA-1 GNP (c) ve %4.5 HA-0.5 GNP (d) numunelerinin 24-38° XRD grafiklerinin üst üste kıyaslaması.

Yapıda eş-eksenli taneler ile uzamış tanelerin bir arada bulunduğu belirlenmiştir. Şekil 4.1’de verilen XRD verilerine göre, 1550°C’de 5 dk sinterleme sonrası yapıda α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 fazları bir arada bulunmaktadır ve uzamış taneler (Şekil 4.6(b), sarı dikdörtgen)

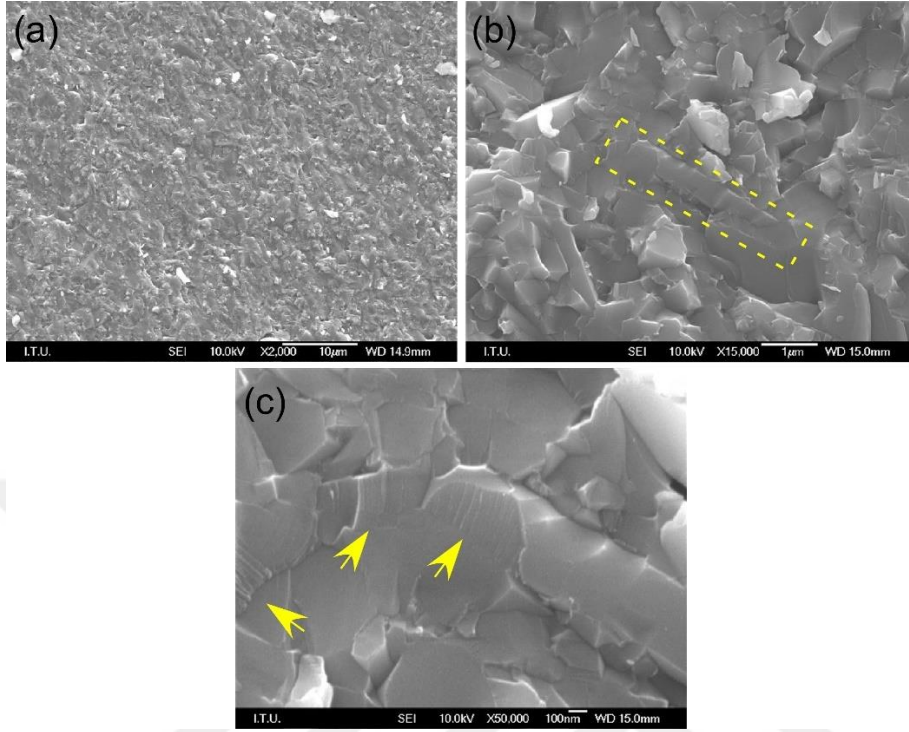
β - Si_3N_4 'ü, eş-eksenli taneler ise α - Si_3N_4 'ü temsil etmektedir [66]. Sinterlenmiş monolitik Si_3N_4 yapısındaki klivaj düzlemleri Şekil 4.6(c)'de sarı oklar ile işaretlenmiştir.

Şekil 4.7'de 40 MPa basınç altında 1550°C 'de 5 dk süre ile sinterlenen ve hacimce %5 GNP içeren Si_3N_4 -GNP ikili kompozitine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmektedir. Genel mikroyapı görüntüsü incelendiğinde GNP'lerin yapı içerisinde belirli bir doğrultuda yönlendiği belirlenmiştir (Şekil 4.7.a). Kırılma modu monolitik Si_3N_4 için taneler arası iken (Şekil 4.6), GNP ilavesi ile kırılma modunun değiştiği ve tane içi kırılmanın baskın hale geldiği belirlenmiştir. α - Si_3N_4 ve β - Si_3N_4 'e ait olan eş-eksenli ve uzamış tane yapıları GNP içeren kompozitte de gözlenmiştir (Şekil 4.7.c). GNP'lerin yapıda homojen dağıldığı ancak tabakaların üstüste gelerek (overlapped) kalınlığı ~ 400 nm'ye varan yapılar (Şekil 4.7.b'deki yeşil oklar) oluşturduğu belirlenmiştir. GNP'lerin matris tanelerinin etrafını sararak (wrapping) tane büyümesini engelledikleri bilinmektedir [70]. Si_3N_4 yapısına ilave edilen GNP'lerin de matris tanelerinin etrafını sardığı ve tane sınırlarının şeklini aldığı belirlenmiştir (Şekil 4.7.b ve Şekil 4.7.c'deki kırmızı işaretlemeler).

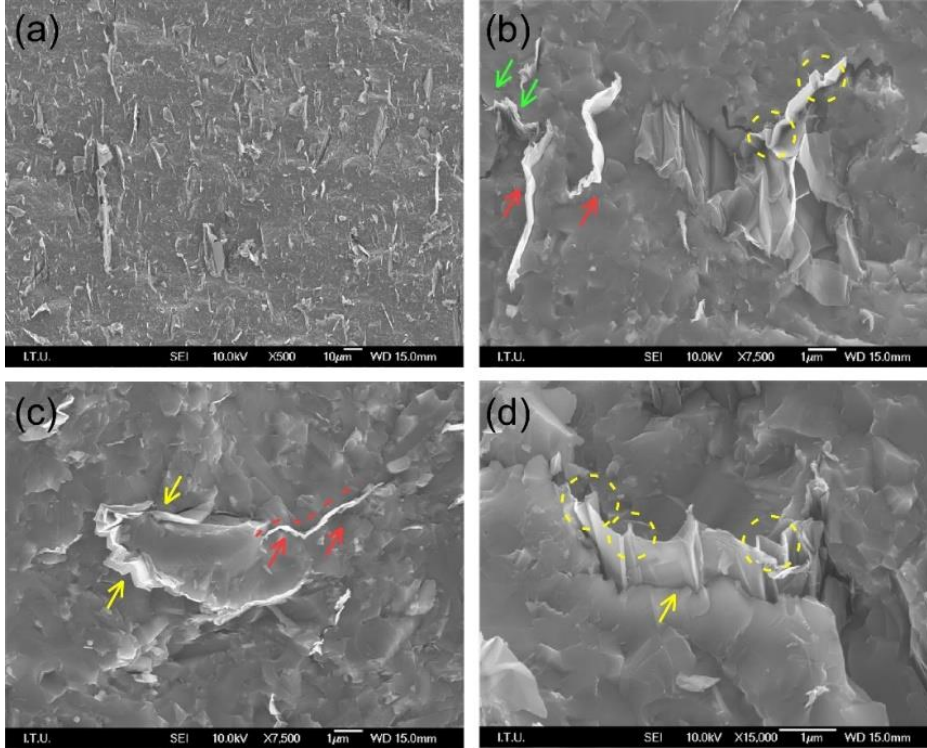
Kırık yüzey mikroyapı incelemelerinde grafen tabakalarının yapıda kıvrıldığı (kinking) ve yapıdan çıktığı (pull-out) da belirlenmiştir (Şekil 4.7'deki sarı işaretlemeler). Kırılma tokluğu ölçüm sonuçlarında (Bölüm 4.4) detaylandırılacak olan bu oluşumlar çatlak enerjisinin sönümlenmesi açısından önemlidir ve grafenin toklaştırma etkisini oluşturan temel mekanizmalardır [70].

Şekil 4.8'da hacimce %5, 10 ve 15 hidroksiapatit (HA) içeren Si_3N_4 -HA ikili kompozitlerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmektedir. Artan HA miktarı ile mikroyapının daha küçük tanelerden oluştuğu belirlenmiştir. Şekil 4.8.b'de verilen detay mikroyapı görüntülerinden matris tanelerinin çoğunluğunun çubuksu yapıdaki β - Si_3N_4 'e ait olduğu belirlenmiştir.

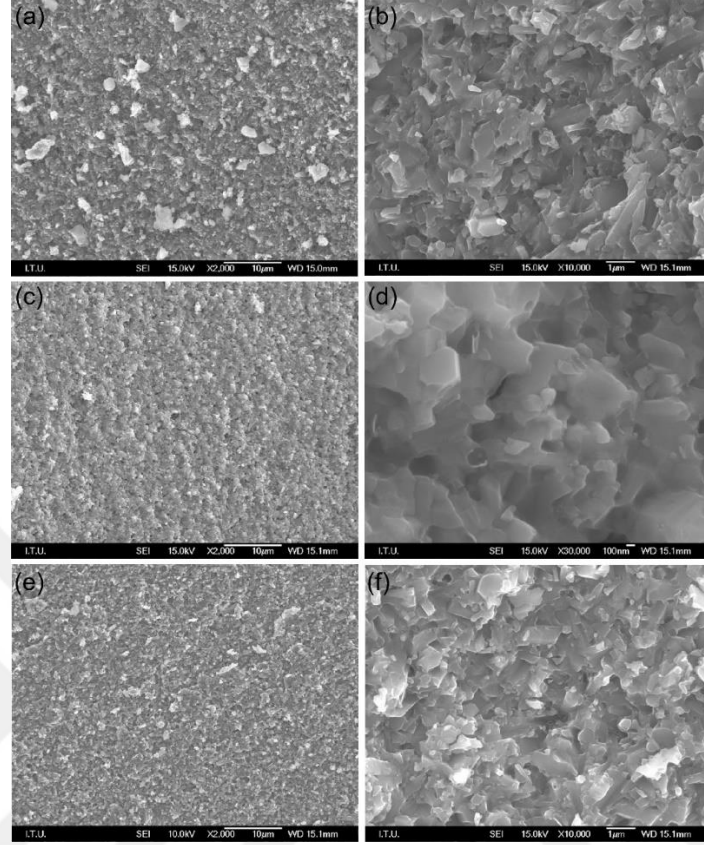
Mikroyapıda uzamış β - Si_3N_4 taneleri ve eş eksenli α - Si_3N_4 tanelerinin yanı sıra daha açık renkli (beyaz) küçük taneler olarak tespit edilen HA taneleri de yer almaktadır (Şekil 4.8.b, d ve f). Yapı içerisindeki HA tanelerini tespit edebilmek amacıyla hacimce %10 HA katkılı numuneye EDS analizi de uygulanmıştır (Şekil 4.9).



Şekil 4.6 1550°C’de 5 dk süre ile sinterlenen monolitik Si_3N_4 numunesine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri (a) genel yapı, (b) ve (c) detay mikroyapı görüntüleri.



Şekil 4.7 1550°C’de 5 dk süre ile sinterlenen ve hacimce %5 GNP içeren Si_3N_4 -GNP kompozitine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.

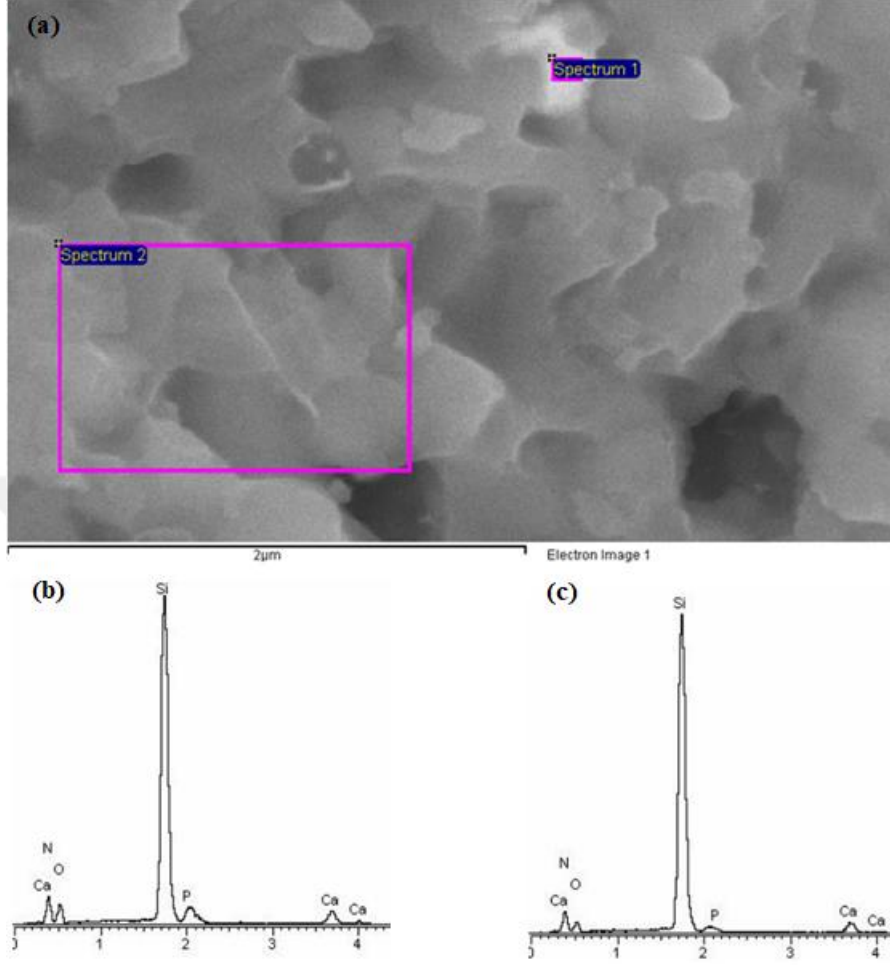


Şekil 4.8 (a) ve (b) %5 HA, (c) ve (d) %10 HA, (e) ve (f) %15 HA içeren Si_3N_4 -HA ikili kompozitlerine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri.

Gerçekleştirilen EDS analizi sonucu Şekil 4.9 (a)'da spektrum 1 olarak gösterilen bölgede Ca/P oranının ~ 1.52 olduğu tespit edilmiştir. $\text{Ca/P} < 1.67$ oranına sahip hidroksiapatitler kalsiyumca fakir hidroksitapatitler olarak adlandırılmaktadır [69]. $\text{Ca/P} < 1,67$ olduğu durumda yapıda HA ile birlikte TCP fazlarının da bulunduğu bilinmektedir. Bu durum faz analizleri ile de doğrulanmıştır (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4).

Şekil 4.10'da 1525°C 'de sinterlenmiş hacimce %4,5 HA ve 0,5 GNP içeren Si_3N_4 -HA-GNP üçlü kompozitine ait kırık yüzey mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.10.b'de yer alan kırık yüzey görüntüsünde yine GNP katkısından kaynaklanan tane içi kırılma modunun baskın olduğu görülmektedir.

Bu görüntüde aynı zamanda kırılma tokluğunun artırılmasında çatlak enerjisinin sönmülmesi açısından önemli olabilecek, GNP'ler arasında boşluk oluşumu ve köprüleme mekanizması görülmektedir. Köprülemenin detaylı görüntüsü Şekil 4.10.d'de



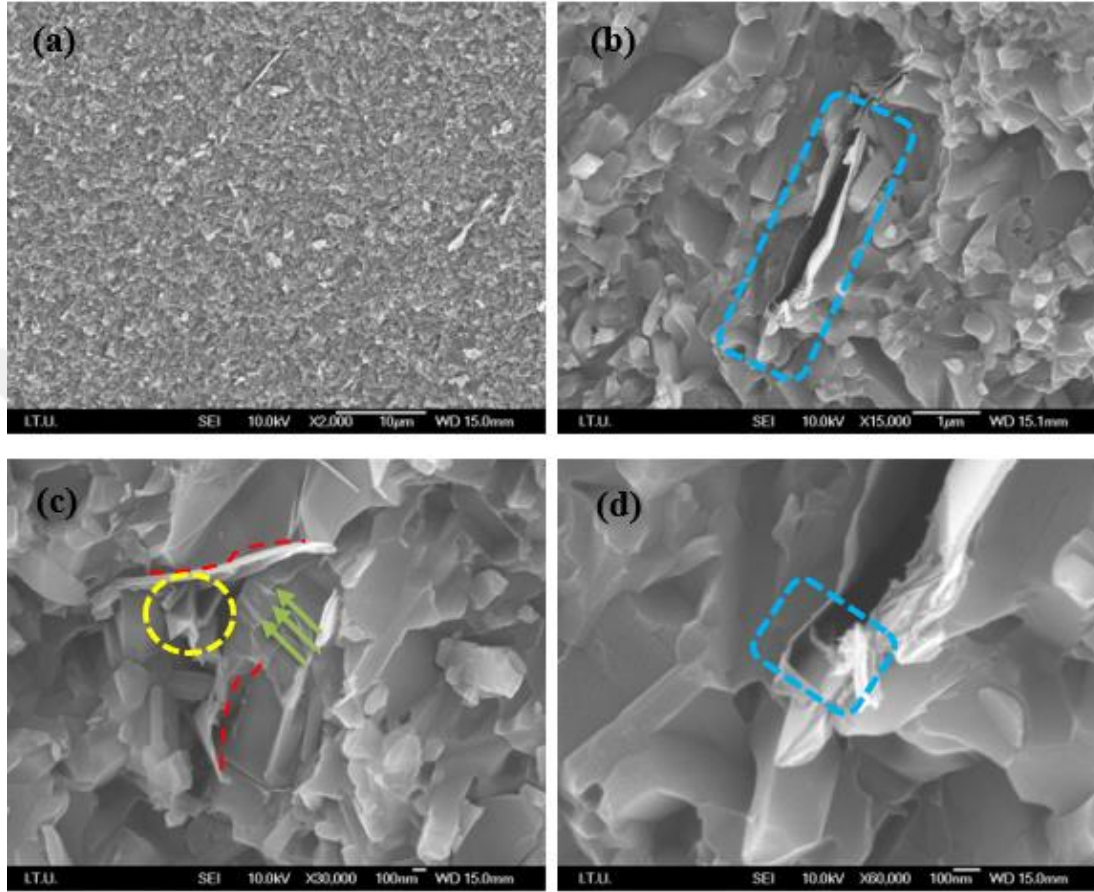
Şekil 4.9 1500⁰ C’de 5 dakika sinterlenmiş hacimce %10 HA katkılı numuneye ait EDS analizi. (a) Kırık yüzey mikroyapı görüntüsü, (b) 1 ve (c) 2 no’lu bölgede bulunan elementler.

mavi işaretli olarak gösterilmiştir. Şekil 4.10.c’de GNP’nin taneler etrafını sardığı bölgeler kırmızı ile işaretlenmiştir. Aynı şekil üzerinde yapıda katlanma yapan GNP (sarı ile işaretli) ve bir tane yüzeyini kaplayan GNP (yeşil oklar) de görülmektedir.

4.4 Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu

Bu bölümde monolitik Si₃N₄’ün ve HA ve GNP ilaveleri ile oluşturulan ikili ve üçlü kompozitlerin Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu sonuçları incelenmiştir. 1550°C’de 40 MPa basınç altında, 5 dk bekleme süresiyle üretilen monolitik Si₃N₄’ün ölçülen Vickers mikrosertlik ve indentasyon kırılma tokluğu değerleri sırasıyla ~14.6 GPa ve ~5.8 MPa·m^{1/2}’dir. Monolitik Si₃N₄’ün teorik Vickers sertlik değerinin ~16,7 GPa civarında olduğu düşünüldüğünde, hesaplanan sertlik değerinin literatür ile uyumlu olduğu

söylenbilir. Monolitik numuneye ait indentasyon kırılma tokluğu ölçümleri ile oluşturulan çatlak morfolojileri Şekil 4.11’de verilmiştir.

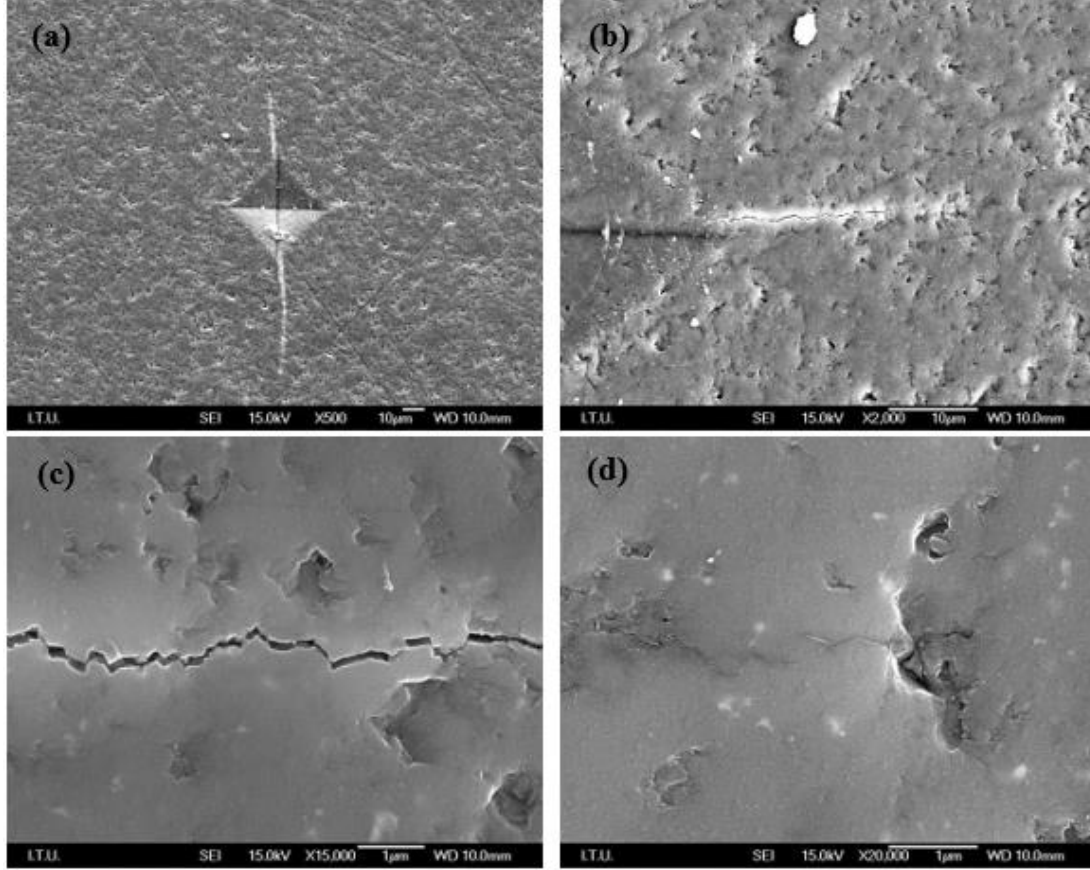


Şekil 4.10 Hacimce %4.5 HA-0.5 GNP içeren numuneye ait kırık yüzey SEM görüntüleri.

Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde gözeneksiz bir yapının elde edildiği belirlenmiştir. Bu sonuç numunenin yoğunluk değeri ile uyumludur. Monolitik Si_3N_4 için çatlakın pek çok noktada saptığı (deflection), zig-zaglı bir şekilde ilerlediği belirlenmiştir (Şekil 4.11.c). Bu durum çatlakın uzayan yol ile enerjisinin azalmasını sağlamıştır. Böylelikle yüksek kırılma tokluğu değeri elde edilebilmiştir. Literatürde SPS yöntemi ile sinterlenmiş Si_3N_4 (%4 Al_2O_3 , %6 Y_2O_3 içeren) için rapor edilen Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri sırasıyla $\sim 15,4$ GPa ve $6,9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ’dir [39].

SPS yöntemiyle 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle 1450-1525°C arasında sinterlenen Si_3N_4 -HA kompozitleri için HA ilavesinin Vickers sertlik üzerine etkisi Şekil 4.12’de verilmiştir. HA ilavesi ile Vickers sertlik değerlerinin azaldığı belirlenmiştir.

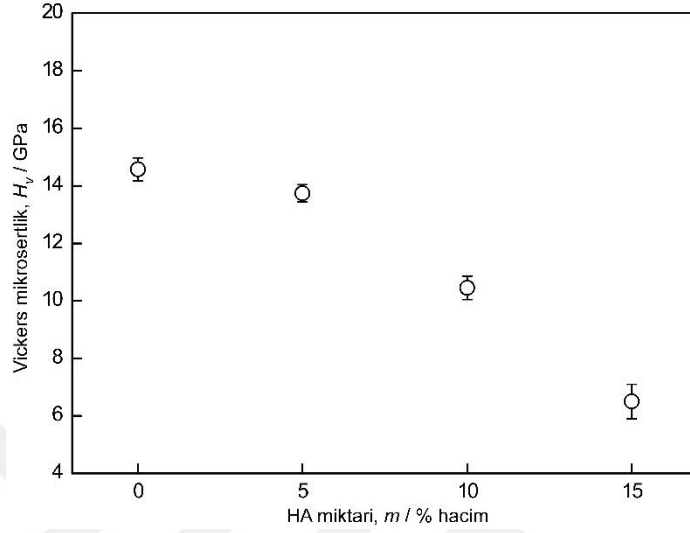
Hidroksiapatitin teorik sertlik değeri ~4,5 GPa'dır. Si_3N_4 matrisine göre daha düşük sertlikte bir fazın yapıya eklenmesi ile kompozitin sertliğinin düşmesi beklenen bir durumdur. Hacimce %5 HA ilavesi ile Vickers sertlik değeri ~%6 azalarak ~13,7 GPa'ya düşmüştür. Artan HA ilavesi Vickers sertlik değerini daha fazla düşürmüş ve hacimce %10 ve %15 HA ilaveleri ile elde edilen değerler sırasıyla ~10,5 GPa ve ~6,5 GPa olarak ölçülmüştür.



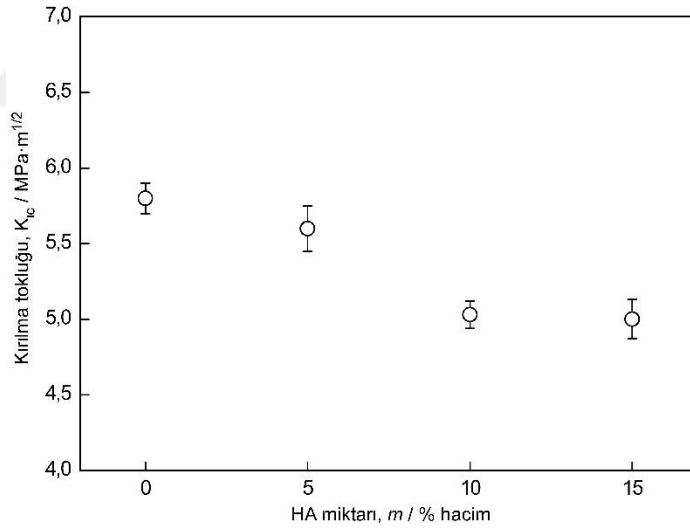
Şekil 4.11 Monolitik Si_3N_4 numunesi çatlak ilerlemesi SEM görüntüleri (a, b, c ve d için sırasıyla x500, 2k, 15k ve 20k büyütme).

SPS yöntemiyle 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle sinterlenen monolitik ve Si_3N_4 -HA numuneleri için HA ilavesinin kırılma tokluğu üzerine etkisi Şekil 4.13'de verilmiştir. Şekil 4.13 incelendiğinde numunelere ait kırılma tokluğu değerlerinin de sertlik değerleriyle paralel olarak artan HA miktarı ile azalma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir ancak bu azalma Vickers sertlik değerlerindeki azalmadan daha azdır. Monolitik Si_3N_4 için kırılma tokluğu değeri ~5,8 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ iken hacimce %5 HA ilavesi ile kırılma tokluğu değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. % 10 ve %15 HA ilaveleri ile kırılma

tokluğu değeriinde monolitik Si_3N_4 'e göre $\sim 14\%$ 'lük bir azalma meydana gelmiş ve kırılma tokluğu değeri $\sim 5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'ye düşmüştür.



Şekil 4.12 Monolitik Si_3N_4 ve Si_3N_4 -HA numunelerine ait Vickers mikrosertlik değerleri



Şekil 4.13 Monolitik Si_3N_4 ve Si_3N_4 -HA numunelerine ait indentasyon kırılma tokluğu değerleri.

Hidroksiapatitin 1300°C üzerinde β -TCP'ye, 1400°C üzerinde α -TCP'ye dönüştüğü bilinmektedir. β -TCP seramikler için ise 1300°C altındaki sıcaklıklarda artan sıcaklıkla birlikte artan Young modülü değerine ulaşılırken, bu sıcaklığın üzerinde artan sıcaklıkla birlikte Young modülünde düşüş olduğu bildirilmiştir. 1400°C üzerinde β -TCP'nin bir kısmının α -TCP'ye dönüştüğü ve bu dönüşümün Young modülü değerindeki düşüşü artırdığı bildirilmiştir. Raynaud ve ark. (1999) Ca/P oranının hassas tespitinin seramiğin

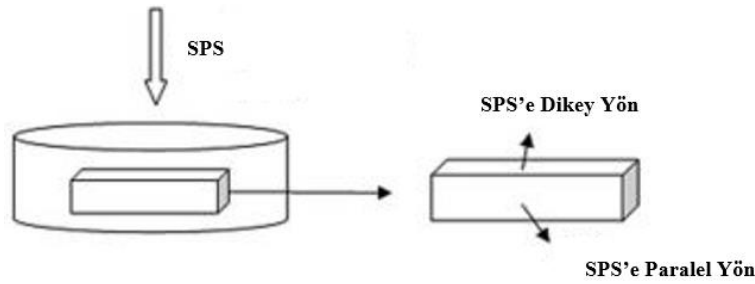
kırılma dayanımını kontrol etmeye olan etkisine dikkat çekmiştir. Varma ve Sureshabu (2001) sinterlenmiş gövde üzerinde β -TCP kristallerinin yönlü büyümesine ve yüzeylenumune içi arasında tane boyutu farklılığı olduğunu bildirmişlerdir [72]. Bütün bu veriler numune içerisinde bir miktar β -TCP ve α -TCP de bulunduğunu önermektedir. Fakat yapıda yüksek miktarda bulunması malzemenin mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebilmektedir [73]. Bu sebeple malzemenin istenilen mekanik özelliklere sahip olması için yapıdaki TCP miktarı kontrol altında tutulmalıdır.

Monolitik Si_3N_4 ve Si_3N_4 -HA kompozitlerine ait Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Bu tez çalışmasında GNP katkılı numunelerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri sinterleme yönüne paralel ve dikey olmak üzere iki şekilde incelenmiştir. Şekil 4.14 numune üzerinde sinterlemeye paralel ve dikey yönleri göstermektedir.

Çizelge 4.3 40 MPa basınç altında 5 dakika sinterlenmiş monolitik ve HA katkılı numunelerde sertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

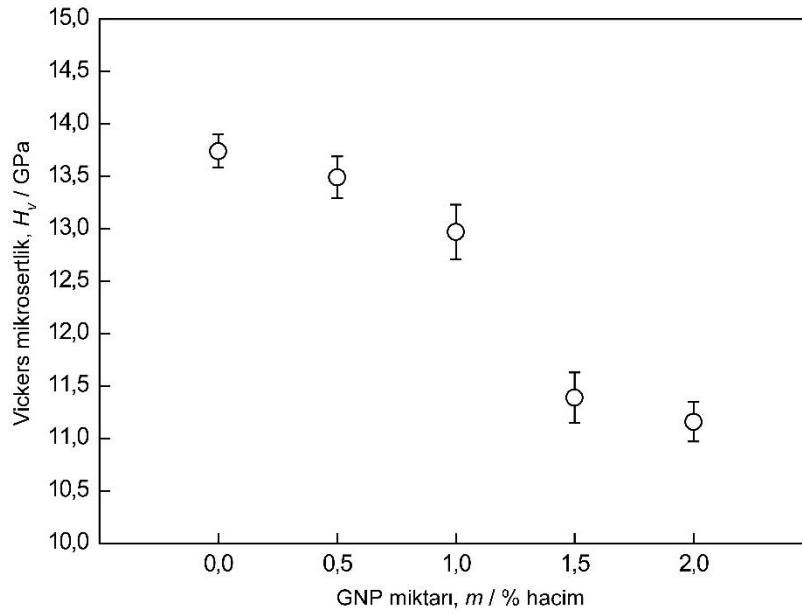
HA miktarı (% hacim)	Vickers mikrosertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa·m ^{1/2})
0	17,57 ± 0,4	5,80 ± 0,10
5	13,74 ± 0,3	5,60 ± 0,15
10	10,45 ± 0,4	5,03 ± 0,09
15	6,50 ± 0,6	5,00 ± 0,13



Şekil 4.14 Numune üzerinde SPS basıncına paralel (//SPS) ve SPS basıncına dik (⊥ SPS) yönlerin gösterimi.

SPS yöntemiyle 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle 1550°C’de sinterlenen ve %5 GNP içeren Si_3N_4 -GNP kompoziti için ölçülen Vickers mikrosertlik ve indentasyon

kırılma tokluğu değerleri sırasıyla $\sim 14,3$ GPa ve $3,7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (//SPS) ve $6,04 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ($\perp$ SPS) olarak hesaplanmıştır. GNP'lerin yapı içerisinde belirli bir doğrultuda yönlendiği mikroyapı incelemelerinde belirlenmiştir (Şekil 4.7.a). Bu durum SPS basıncına dik ve paralele yönde yapılan kırılma tokluğu ölçüm sonuçlarının farklı olmasını açıklamaktadır. Monolitik Si_3N_4 'e hacimce %5 GNP ilavesi Vickers sertlik değerlerini çok az düşürmüş, kırılma tokluğu değerini ise %5 oranında arttırmıştır. Aynı oranda yapılan HA ilavesi ile sonuçlar karşılaştırıldığında GNP'nin etkin toklaştırma mekanizmaları (Şekil 4.7, yapıdan çıkma, köprüleme, vb.) ile kırılma tokluğu değerini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Si_3N_4 -HA-GNP üçlü kompozitleri oluşturulurken, en iyi sonucu veren Si_3N_4 -HA kompozitleri esas alınmıştır. Buna göre en iyi (yoğunluk, Vickers mikrosertlik, kırılma tokluğu) kombinasyonuna sahip bileşim hacimce %5 HA içeren Si_3N_4 -HA kompoziti ile sağlandığından, farklı oranlarda GNP ilavesi (hacimce %0,5-%2 arasında) matris olarak %95 Si_3N_4 bileşimine yapılmıştır. Si_3N_4 -HA-GNP üçlü kompozitleri için ölçülen Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. GNP ilavesi ile oluşturulan Si_3N_4 -HA-GNP üçlü kompozitlerinin Vickers mikrosertlik değerlerinin $\sim 13,7$ GPa ile $\sim 11,2$ GPa arasında değiştiği belirlenmiştir. Artan GNP oranı ile sertlik değerlerinde bir miktar düşüş gözlenmiştir. %2 GNP ilavesi ile %19'luk bir azalma meydana gelmiş ve sertlik $\sim 11,2$ GPa'ya düşmüştür.



Şekil 4.15 Hacimce %95 Si_3N_4 içeren Si_3N_4 -HA-GNP numunelerine ait Vickers sertlik değerleri.

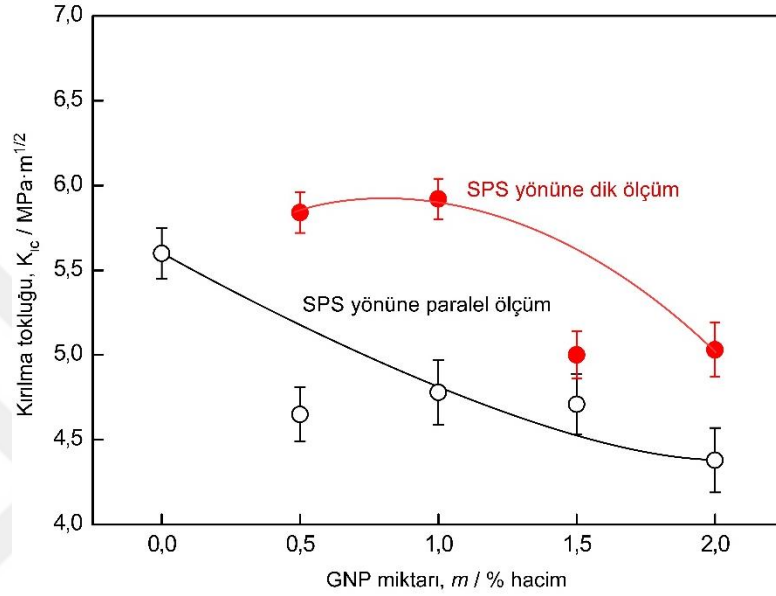
Sonuçlar incelendiğinde hacimce %0,5'in üstünde GNP ilavesinin malzemenin sertliğini az da olsa düşürdüğü gözlenmiştir. %1'in altındaki GNP ilavelerinde sertlik değerinde büyük bir düşüş gözlenmezken, bu değer üzerinde sertlik değerindeki düşüşün yüksek olması artan GNP miktarı ile birlikte kompozitin sertlik değerinin düşmeye eğilimli olduğunu göstermektedir. GNP ilavesinin sertlik değerini azaltmasının temel sebebinin aglomerasyon oluşumu ile taneler arası boşluğun artış göstermesi olduğu düşünülmektedir.

Belmont ve ark. SPS'de sinterlenmiş %3 GNP katkılı Si_3N_4 seramiklerinde sertlik, kırılma tokluğu ve elastisite modülü değerlerinin monolitiğe göre hafifçe düştüğünü bildirmiştir. Tapazsto ve ark. tarafından yapılan çalışmada da SPS yöntemiyle 1700°C 'de 10 dakika sinterlenen %3 GNP ilaveli Si_3N_4 kompozitlerinin sertlik değerinde hafif düşüş gözlemlenirken kırılma tokluğu değerinde yaklaşık %12 artış olduğu bildirilmiştir. Bu sonuç %3 FL-GNP ve %5 FL-GNP (FL-GNP-az katmanlı GNP) ile karşılaştırıldığında en iyi özelliklerin %5 FL-GNP ilaveli kompozitte olduğu görülmüştür. Bu örnekte en iyi özelliklerin elde edilmesi, daha az katman içeren katkının kompozit içerisinde daha homojen dağılmasından kaynaklı olarak yorumlanmıştır [74]. Agarwal ve ekibi de tantalyum karbür içerisine GNP ilavesi ile gerçekleştirdikleri çalışma sonucu olarak sertlik değerinin artan grafen ilavesi ile birlikte azaldığı bildirilmiştir.

SPS yöntemiyle 40 MPa basınç altında 5 dakika süreyle sinterlenen Si_3N_4 -HA-GNP numuneleri için GNP ilavesinin kırılma tokluğu üzerine etkisi Şekil 4.16'da verilmiştir. Üçlü kompozitlerin kırılma tokluğu değerlerinin SPS basıncına dik yönde yapılan ölçümlerde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. GNP içermeyen Si_3N_4 -HA kompozitinin kırılma tokluğu değeri $\sim 5,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ iken %0,5 GNP ilavesi ile bu değer $\sim 5,84 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'ye yükselmiştir. %1 GNP ilavesi ile kırılma tokluğunda artış devam etmiş ve $\sim 5,92 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 'ye ulaşılmıştır. Artan GNP ilavesi ile kırılma tokluğunda azalma eğilimi gözlenmiş ve GNP içermeyen kompozite oranla daha düşük kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir.

Yapılan literatür araştırmasına göre GNP ilavesinin ana matris yapısının kırılma mekanizmasını değiştirerek, kırılma tokluğu değerini artırması beklenmektedir [39]. Şekil 4.16'da ise artan GNP miktarının kırılma tokluğunu düşürdüğü görülmektedir. Bu sonuç literatüre göre beklenmeyen bir sonuçtur [39], [74] ve numunelerin GNP ilavesi dışında

HA ilavesi de içermesinin bu sonuç üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Üretimi yapılan numuneler içerisinde en yüksek kırılma tokluğu değerine ($\sim 6,04 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) sahip numunenin Si_3N_4 -GNP ikili kompozitine olması bu yorumu güçlendirmektedir.



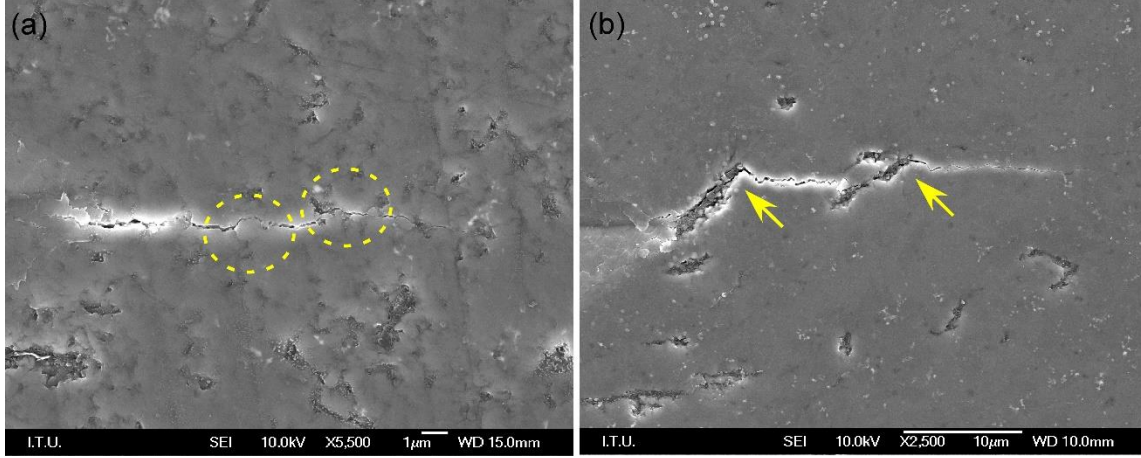
Şekil 4.16 Hacimce %95 Si_3N_4 içeren Si_3N_4 -HA-GNP numunelerine ait kırılma tokluğu değerleri.

Şekil 4.16’da görüldüğü üzere HA ve GNP katkılı numuneler arasında en yüksek kırılma tokluğu değerine sahip numune hacimce %4 HA-%1 GNP katkılı numunedir. Bu sonuç yine artan GNP miktarının aglomerasyonu ve tane sınırlarında birikmesiyle açıklanabilir. GNP katkılı numunelerde kırılma tokluğu değerleri, yüzey ve kesitte farklılık göstermektedir. Bu farkın temel sebebi plaka yapısındaki grafenin numune kesit ve yüzeyinde farklı dağılımıdır. Bu sebeple GNP katkılı numunelerde kırılma tokluğu değerleri hem yüzey hem de kesit için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Çizelge 4.4, GNP içerikli numunelerde yüzey ve kesit için sertlik ve kırılma tokluğu değerlerini göstermektedir.

Çizelge 4.4’de verilen değerler incelendiğinde SPS basıncına paralel yönden yani numunenin yüzeyinden yapılan kırılma tokluğu ölçümlerinin, SPS basıncına dik yönde yani numunenin parlatılmış kesitinden alınan ölçümlere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. İki ölçüm arasındaki fark 0,29 ile 1,19 arasında değişmektedir. İndentasyon kırılma tokluğu ölçümleri esnasında numune yüzeyinde oluşan çatlak morfolojileri %0,5 ve %1,5 GNP içeren kompozitleri için Şekil 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 40 MPa basınç altında 5 dakika sinterlenmiş ve %95 Si₃N₄ içeren kompozitlere ait Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri.

Numune Bileşimi (% hacim)		Vickers Sertlik (GPa)	Kırılma Tokluğu (//SPS, MPa·m ^{1/2})	Kırılma Tokluğu (⊥ SPS, MPa·m ^{1/2})
HA	GNP			
5	0	13,74 ± 0,16	5,60 ± 0,15	-
4,5	0,5	13,49 ± 0,20	4,65 ± 0,16	5,84 ± 0,12
4	1	12,97 ± 0,26	4,78 ± 0,19	5,92 ± 0,12
3,5	1,5	11,39 ± 0,24	4,71 ± 0,18	5,00 ± 0,19
3	2	11,16 ± 0,19	4,38 ± 0,21	5,03 ± 0,16
0	5	14,30 ± 0,12	3,70 ± 0,16	6,04 ± 0,19



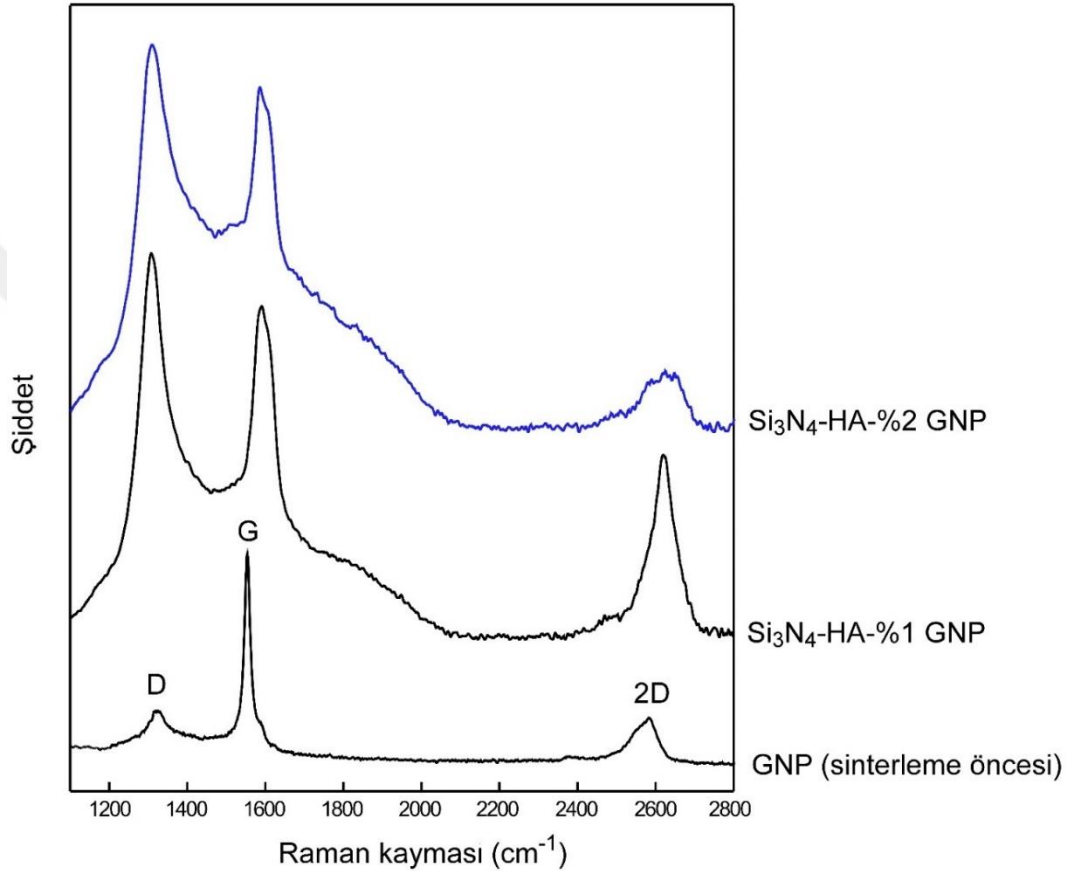
Şekil 4.17 1525°C’de, 40 MPa basınç altında, 5 dk süre ile sinterlenen numunelerin çatlak mikroyapı görüntüleri (a) %0,5 GNP ve %1,5 GNP içeren numuneler.

Çatlak ilerlemeleri incelendiğinde çatlakın tane sınırlarını takip ederek ilerlediği (Şekil 4.17.a’da sarı işaretlemeler), grafen ile karşılaştığında saptığı (Şekil 4.17.b’deki sarı oklar) gözlenmiştir. GNP içeren kompozitler için etkin olan toklaştırma mekanizmasının, çatlakın GNP ile karşılaştığında yön değiştirmesi (deflection) olduğunu söylemek mümkündür. Çatlakın yön değiştirmesi, çatlak ilerlemesi için frenleyici kuvvet oluşmasını sağlar. Bunun sonucu olarak daha fazla kırılma enerjisi harcanır, çatlakın daha fazla ilerlemesi engellenir ve kırılma tokluğu değeri artar.

4.5 Raman Analizi

Raman analizi numunenin güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanması ve saçılan ışığın belirli açıdan ölçümüne dayanan bir çalışma prensibine sahiptir. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığinkine göre oluşan fazlalık veya azlık

ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu sebeple Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Şekil 4.18’de sinterleme öncesi GNP, Si_3N_4 -%4 HA-%1 GNP ve Si_3N_4 -%3HA-%2 GNP raman analizi sonuçları verilmektedir.

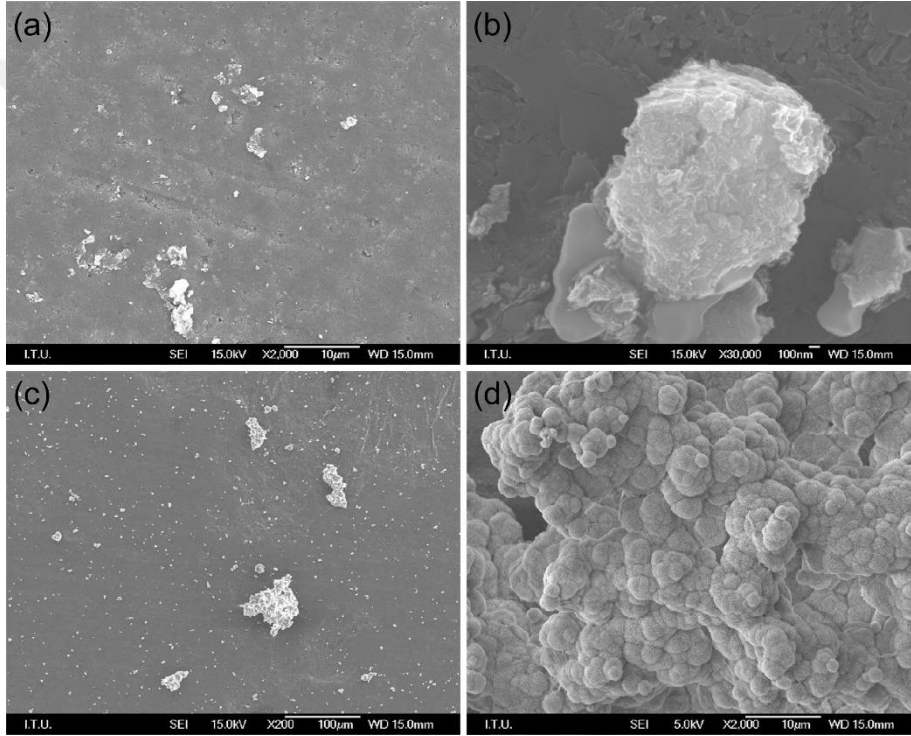


Şekil 4.18 Sinterleme öncesi GNP, Si_3N_4 -%4 HA-%1 GNP ve Si_3N_4 -%3HA-%2 GNP kompozitlerine ait raman analizi sonuçları.

Yaklaşık 1350 cm^{-1} ’de yer alan D piki, 1575 cm^{-1} ’de yer alan G piki ve 2700 cm^{-1} ’de 2D piki sırasıyla; defektif yapı, sp^2 hibritleşmesi ve tabakalı yapı ile ilişkilidir. D ve G piklerinin bütünleşik yoğunlukları arasındaki ilişki (ID/IG), yapıdaki düzensizliğin tespit edilmesine yardımcı olurken, 2D bandı yapıdaki tabaka sayısı hakkında bilgi vermektedir. Şekil 4.18 incelendiğinde 2D pikinin varlığından dolayı %1 ve %2 GNP içeren kompozitlerde GNP’nin tabakalı yapısı korunduğu görülmektedir. Ancak ID/IG oranının %2 ve %2 GNP içeren numunelerde sinterleme öncesi GNP’ye göre şiddetinin artmış olması defektif yapı olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar SPS sonrası GNP’nin hata (defekt) içerse de yapıda korunduğunu göstermektedir.

4.6 Biyoaktivite Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Üretilen numuneler içinde en iyi yoğunluk, Vickers sertlik ve kırılma tokluğu kombinasyonuna sahip ve HA içeren dört numuneye yapay vücut sıvısı içerisinde in vitro biyoaktivite testi uygulanmıştır. Bu numuneler Si_3N_4 -HA ikili kompozitlerinden hacimce %5 ve %15 HA içeren numuneler Si_3N_4 -HA-GNP üçlü kompozitlerinden hacimce %0,5 ve %1 GNP içeren numunelerdir. 4 haftalık test süresince SBF’den 1. gün, 1. hafta, 2. hafta, 3. hafta, 4. hafta sonunda alınan numunelere FTIR ile moleküler bağ karakterizasyonu ve mikroyapı incelemeleri uygulanmıştır.



Şekil 4.19 Yapay vücut sıvısında (SBF) bekletilmiş hacimce %5 HA içeren numunenin yüzey mikroyapı görüntüleri; 2 hafta sonrasına ait (a) genel yüzey görüntüsü, (b) detay mikroyapı görüntüsü, 4 hafta sonrasına ait (c) genel yüzey görüntüsü, (d) detay mikroyapı görüntüsü.

Yukarıda belirtildiği gibi Si_3N_4 yapısına ilave edilen ve biyoaktif özellik gösteren hidroksiapatitin, ikili kompozitlerin biyoaktifliğine olan etkisini incelemek üzere yapay vücut sıvısı kullanılarak 4 hafta süresince biyoaktivite özellikleri karakterize edilmiştir. Şekil 4.19’da hacimce %5 HA içeren Si_3N_4 -HA ikili kompozitine ait 2 hafta ve 4 hafta sonundaki yüzey mikroyapı görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.19.(a)’da verilen genel mikroyapı görüntüsüne göre 2 hafta sonunda yüzeyde kemiğe benzer yapının birkaç μm ’lik boyutlarda bölgesel birikme şeklinde olduğu, yüzeyi kaplamadığı belirlenmiştir. 4 hafta sonunda ise boyutların arttığı (10-50 μm), tüm yüzeyde bölgesel olarak yer aldığı

ancak homojen, tüm yüzeyi kaplayan bir yapı oluşturmamış belirlenmiştir. Şekil 4.19.(b) ve (d)'de verilen detay mikroyapı görüntüleri arasında da bazı farklılıklar mevcuttur. 4 hafta sonunda oluşan yapının küresel morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu morfoloji literatür ile uyumludur ve Ca ve P için yüksek çekirdeklenme hızını ifade etmektedir. In vitro biyoaktivite testine tabi tutulmuş tüm numunelere ait mikroyapı görüntüleri ve EDS verileri ile yaklaşık olarak hesaplanan Ca/P molar oranları Şekil 4.20'de verilmektedir.

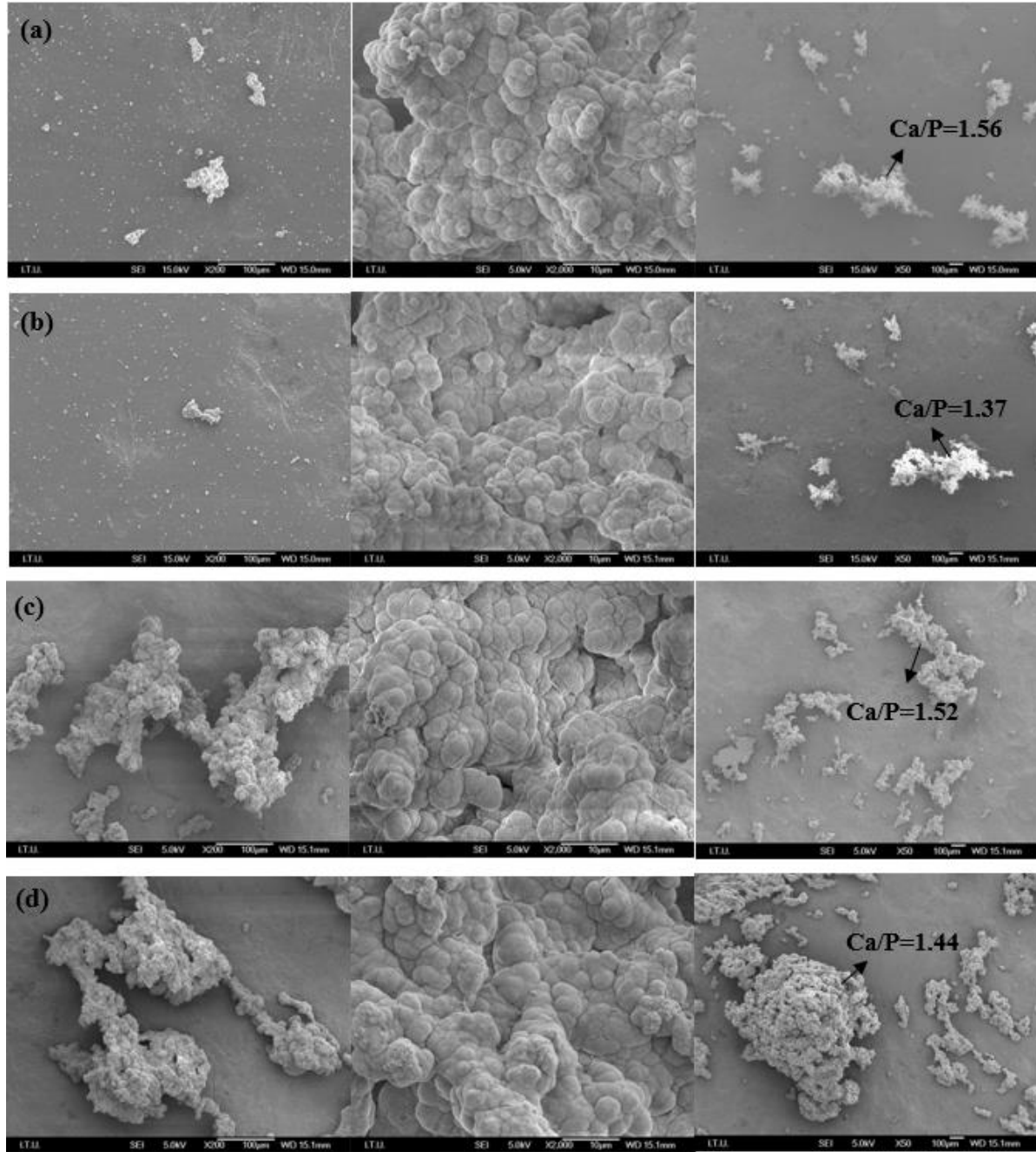
Daha yüksek oranda HA içeren bileşimde de benzer şekilde yüzeyi kaplayan, sürekli bir CaPO_4 esaslı yapı oluşumu gözlenmemiştir (Şekil 4.20.b). Bölgesel oluşumlar, %5 HA içeren bileşimin yüzeyinde oluşan yapılarla benzer morfolojidedir.

Şekil 4.20 incelendiğinde GNP içeren kompozitlerde (Şekil 4.20.c ve d), 4 hafta SBF çözeltisi içerisinde bekletildiklerinde yüzeyde oluşan CaPO_4 esaslı yapının sürekli bir tabaka oluşturmamış ancak GNP içermeyen numune yüzeylerinde oluşan kümelerden daha büyük oldukları belirlenmiştir (Şekil 4.20.c ve d). Bu durum kullanılan GNP katkısının numunenin biyoaktifliği üzerine olumlu bir etkisi olduğunu göstermektedir.

EDS analizi sonuçlarına göre Ca/P oranı bütün numunelerde <1.67 olarak hesaplanmıştır. Bu oran, kalsiyumu azalmış bir hidroksiapatit formu olan karbonatlı hidroksiapatit ($\text{Ca/P} < 1.67$) formuna işaret etmektedir ve yapıda HA ile birlikte TCP yapılarının oluştuğunu göstermektedir. [75]. Yüzeyde sürekli bir tabaka oluşumu gerçekleşmediğinden ince film XRD ile analiz gerçekleştirilememiştir.

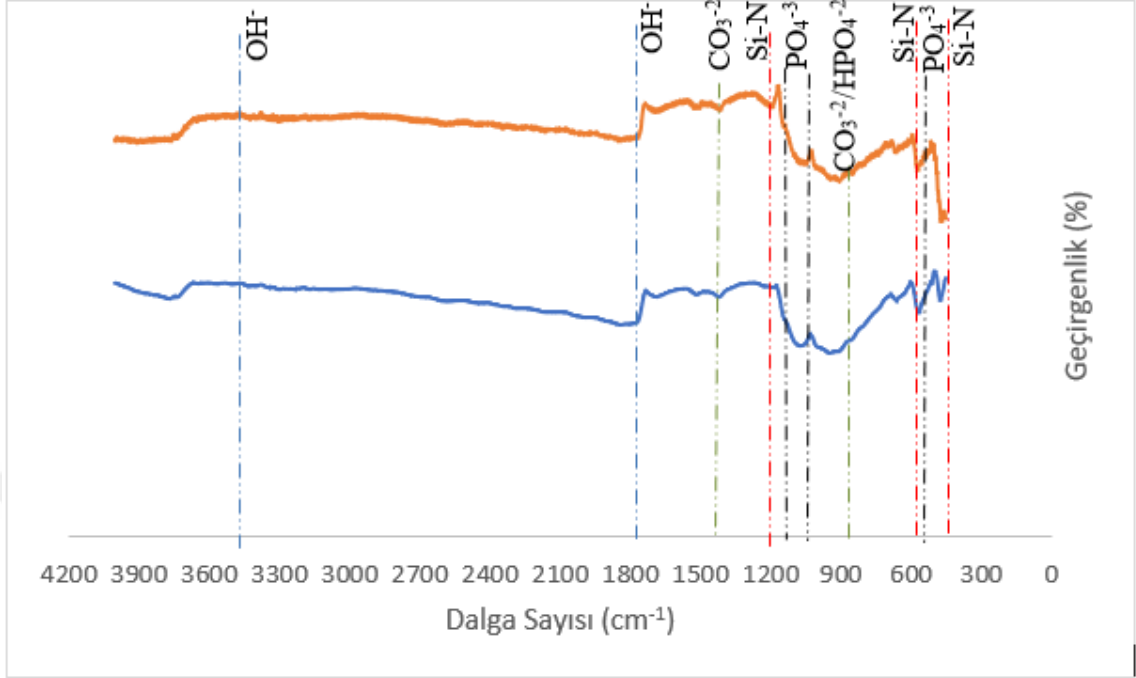
FTIR analiz sonuçlarına göre, 3600 ve 1800 cm^{-1} 'de tipik OH^- pikleri bulunmaktadır. 585 , 1100 ve 1140 cm^{-1} 'de PO_4^{3-} pikleri tespit edilmiştir. Bu pikler numune yüzeyinde çöken kalsiyum fosfatın HA kristallerine dönüştüğünü göstermektedir [76]. 873 cm^{-1} de bulunan pikler, SBF içerisindeki fosfatların hidrolizi ile oluşan CO_3^{2-} veya HPO_4^{2-} 'a aittir [77] Bu piklerin 4. hafta numunelerinde 2. haftaya kıyasla biraz daha yoğun olması yüzeydeki apatit çekirdeklenmesinin artışı olarak yorumlanabilir. 1400 cm^{-1} 'de yer alan CO_3^{2-} pikleri yüzeyde karbonatlı hidroksiapatit ($\text{Ca/P} < 1.67$) bulunduğunu göstermektedir [78], [79].

Bu sonuçlar, Şekil 4.17'de verilen SEM görüntülerinde de görülmekte olan, numune yüzeyinde apatit benzeri, kalsiyum fosfat esaslı yapı oluşumu bulgusunu desteklemektedir.

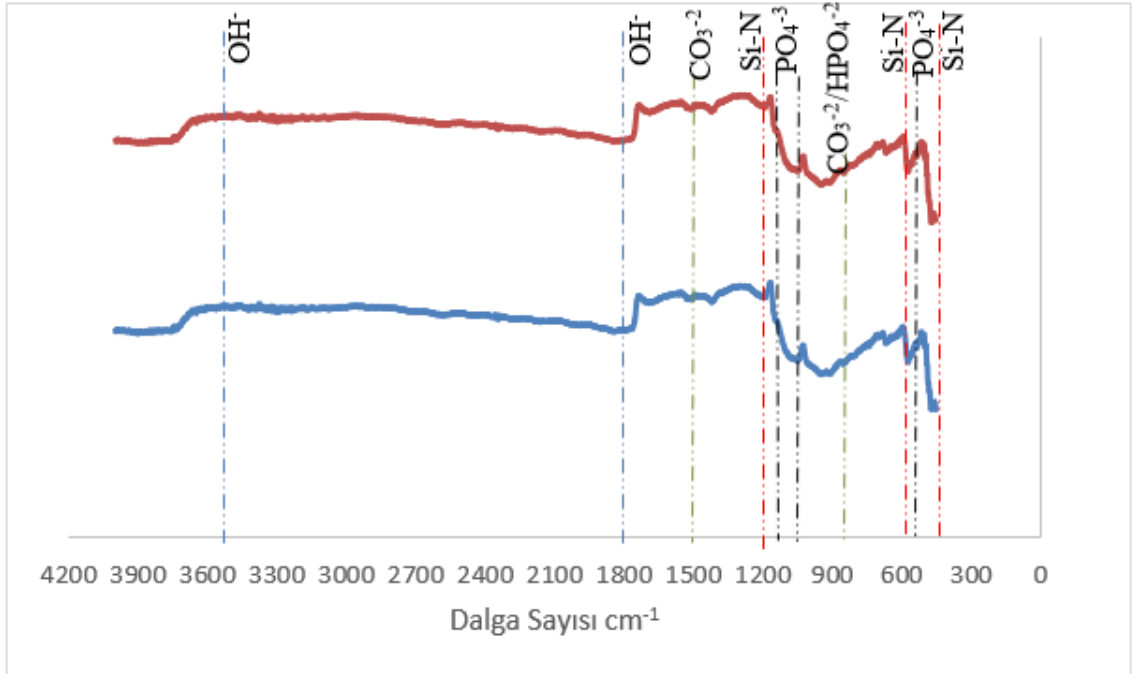


Şekil 4.20 Hacimce (a) %5 HA, (b) %15 HA içeren ikili ve (c) %0.5 GNP, (d)%1 GNP içeren üçlü kompozitlere ait SBF’de 4 haftalık bekleme süresi sonunda oluşan yüzey mikroyapı görüntüleri ve hesaplanan Ca/P oranları.

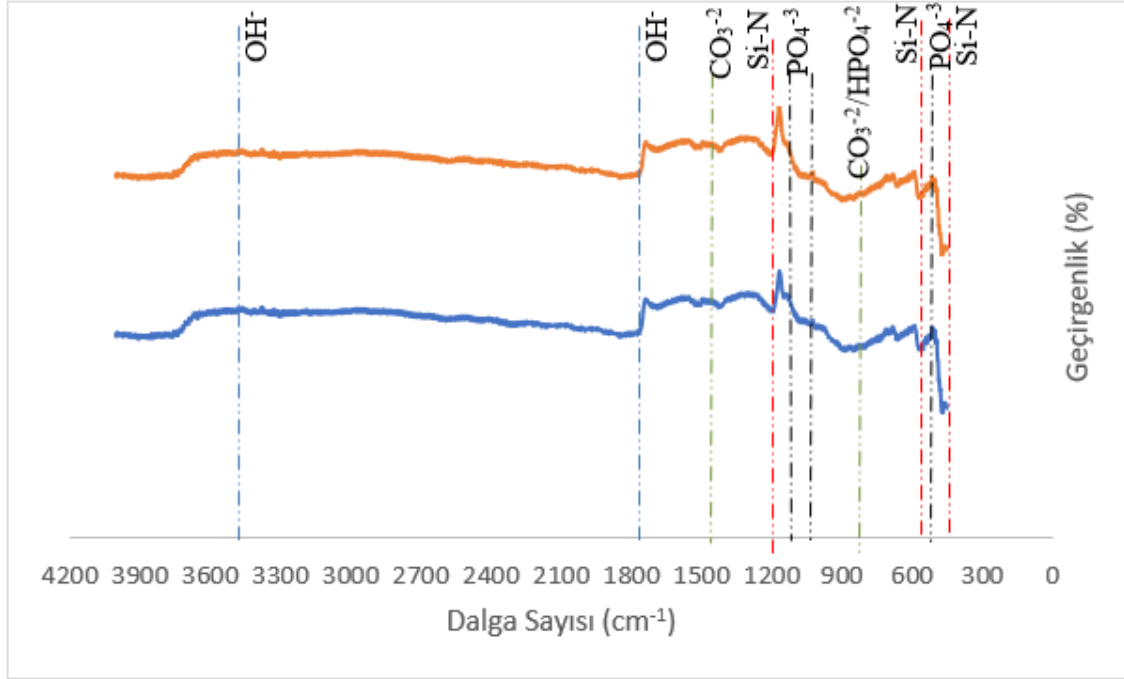
SBF’de bekletilen numunelere ait FTIR grafikleri Şekil 4.21-4.24’te verilmektedir.



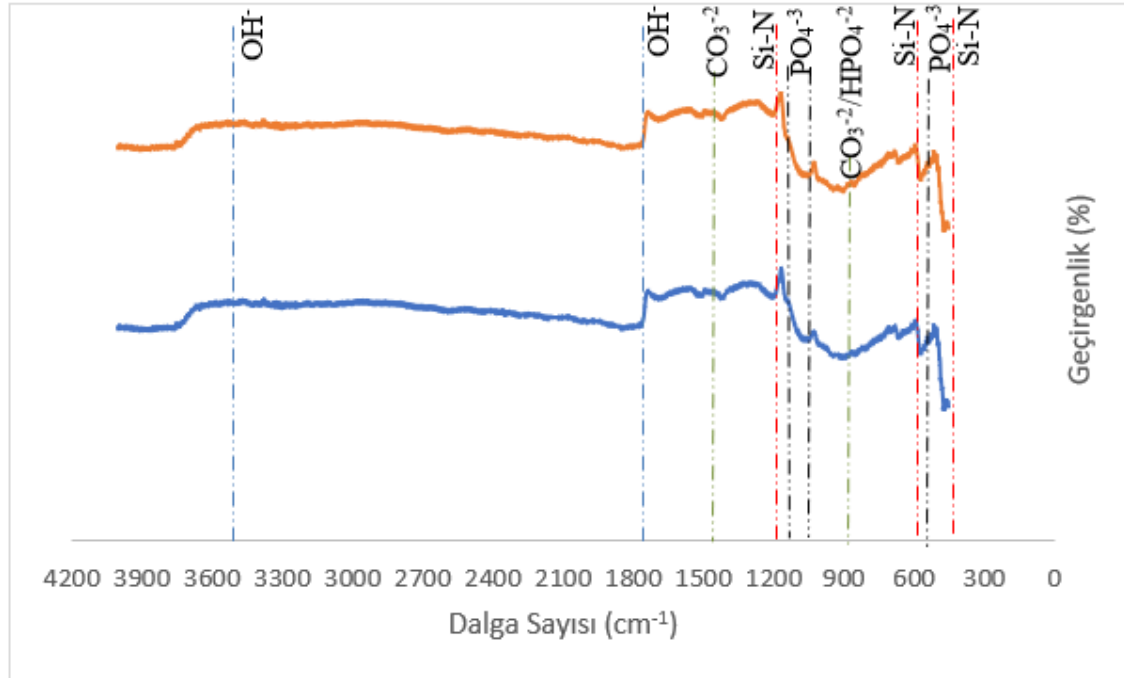
Şekil 4.21 Hacimce %5 HA katkılı numunenin SBF testine ait 2. hafta (alt) ve 4. hafta (üst) FTIR grafikleri.



Şekil 4.22 Hacimce %15 HA katkılı numunenin SBF testine ait 2. hafta (alt) ve 4. hafta (üst) FTIR grafikleri.



Şekil 4.23 Hacimce %4.5 HA-0.5 GNP katkılı numunenin SBF testine ait 2. hafta (alt) ve 4. hafta (üst) FTIR grafikleri.



Şekil 4.24 Hacimce % 4 HA-1 GNP katkılı numunenin SBF testine ait 2. hafta (alt) ve 4. hafta (üst) FTIR grafikleri.

5. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında spark plazma sinterleme (SPS) metodu kullanılarak 50 mm çaplı monolitik Si_3N_4 , Si_3N_4 -HA, Si_3N_4 -GNP ve Si_3N_4 -HA-GNP seramikleri üretilmiştir. Numunelerin karakterizasyonunda yoğunluk ölçümü yapılmış, Vickers mikrosertlik ve kırılma tokluğu değerleri hesaplanmış, faz analizi (XRD) ve mikroyapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. HA içeren numunelerin bazılarında yapay vücut sıvısı kullanılarak in vitro biyoaktivite testi uygulanmıştır.

Numuneler vakum ortamında, 40 MPa basınç altında, $100^\circ/\text{dk}$ ısıtma hızında 5 dakika süreyle sinterlenmiştir. Monolitik Si_3N_4 , hacimce %5, 10 ve 15 HA içeren Si_3N_4 -HA ikili kompozitleri, %5 GNP içeren Si_3N_4 -GNP ikili kompoziti üretilmiştir. Si_3N_4 -HA ikili kompozitlerinden en iyi (yoğunluk, Vickers sertlik, kırılma tokluğu) kombinasyonuna sahip numunenin %5 HA içeren numune olduğu belirlenmiş ve Si_3N_4 -HA-GNP üçlü kompozitleri Si_3N_4 oranı %95 sabit tutularak oluşturulmuştur. %0,5-2 arasında değişen oranlarda GNP içeren üçlü kompozitler 1525°C 'de sinterlenmişler ve karakterize edilmişlerdir.

- 1) 1550°C 'de 5 dakika sinterlenen monolitik Si_3N_4 numunesi %99 relatif yoğunluk değerine ulaşmıştır. HA katkılı kompozitler arasında en yüksek yoğunluk değerine hacimce %5 HA katkılı numune 3.17 g/cm^3 değeri ile ulaşırken, Si_3N_4 -HA-GNP üçlü kompozitleri arasında en yüksek yoğunluk değeri hacimce %4 HA-1GNP katkılı numunede 3.16 g/cm^3 olarak elde edilmiştir.
- 2) Faz analizleri sonucunda 1550°C 'de sinterlenen monolitik numunede α fazından β fazına geçiş olduğu, HA katkısı bulunan numunelerde 1500°C 'nin üzerinde gerçekleştirilen sinterleme nedeniyle HA'nın α -TCP ve β -TCP yapılarına dönüşümünün başladığı tespit edilmiştir.
- 3) Monolitik Si_3N_4 için ölçülen Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerlerinin sırasıyla $\sim 14,6 \text{ GPa}$ ve $\sim 5,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olduğu ve HA ilavesi ile mekanik özelliklerin azaldığı belirlenmiştir.
- 4) GNP içeren numuneler arasında en yüksek kırılma tokluğu değeri %5 GNP içeren Si_3N_4 -GNP kompoziti ile elde edilmiştir ($\sim 6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Si_3N_4 -HA-GNP üçlü kompozitlerinde ise GNP oranı %1'in üzerine çıktığında az da olsa kırılma tokluğu ve sertlik değerlerinde düşme gözlenmiştir. GNP'nin etkili toklaştırma

mekanizmalarının çatlağı saptırma, kıvrılma (krinking), yapıdan çıkma (pull-out) ve köprüleme (bridging) olduğu belirlenmiştir.

- 5) Yapay vücut sıvısı kullanılarak gerçekleştirilen in vitro biyoaktivite testi sonucunda, 4 hafta sonunda sürekli bir apatit tabakası oluşumu gözlenmemiştir. CaPO_4 esaslı yapıların yüzeyde kümeler şeklinde olduğu belirlenmiştir ancak GNP içeren numune yüzeylerinde sürekli tabaka oluşumu gerçekleşmese de oluşan apatit kümelerinin boyutlarının daha büyük olduğu gözlenmiştir. GNP içeriğinin apatit oluşumuna bir miktar katkı sağladığını söylemek mümkündür ancak daha detaylı analizlerin yapılması zorunludur.



KAYNAKÇA

- [1] **Petzow, G., Herrmann, M.,** (2002).Silicon Nitride Ceramics, In *High Performance Non-Oxide Ceramics II, Structure and Bonding.* (47-167). Berlin, Springer.
- [2] **Brook, R.J.** (1991). *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials.* Pergamon Press:Oxford.
- [3] **Supancic, P., Danzer, R. et al.** (2009). Strength tests on silicon nitride balls, *Key Engineering Materials*, 409, 193-200
- [4] **URL-1** < <https://www.ceramicindustry.com/ext/resources/pdfs/2013-CCD-Material-Charts.pdf> >, alındığı tarih 28.04.2019
- [5] **Kata, D., Lis, J.** (2005) Silicon Nitride Rapid Decomposition for Ceramic Nanopowder Manufacturing, *Glass Physics and Chemistry*, 31(3), 364-369.
- [6] **Wei, P., Chen, L., Okubo, A., Hirai, T.,** (2001). Tough multilayered α - β Si_3N_4 ceramics prepared by spark plasma sintering, *Materials Letters*, 49(3-4), 239-243.
- [7] **Krämer, M.; Hoffmann, M. J.; Petzow, G.**(1993) Grain Growth Kinetics of Si_3N_4 During α/β -Transformation, *Acta metall. mater.* 41(10), 2939–2947.
- [8] **Ceja-Cardenas, L., Lemus-Ruiz, D., de la Torre, S., Bedolla-Becerril, E.,** (2012). Grain Growth of β - Si_3N_4 using Y_2O_3 and Al_2O_3 as Sintering Aids, In *Advances in Sintering Science and Technology II: Ceramic Transactions.* (232). Wiley.
- [9] **Ceja-Cardenas, L., Lemus-Ruiz, J., Jaramillo-Vigueras, D., de la Torre, S.** (2010). Spark plasma sintering of α - Si_3N_4 ceramics with Al_2O_3 and Y_2O_3 as additives and its morphology transformation. *Journal of Alloys and Compounds.* 501(2), 345-351.
- [10] **Riley, F.** (2000). Silicon Nitride and Related Materials. *J. Am. Ceram. Soc.* 83(2), 245-265
- [11] **Howlett, C., McCartney, E., Ching,W.** (1989) The Effect of Silicon Nitride Ceramic on Rabbit Skeletal Cells and Tissue. An In Vitro and In Vivo Investigation. *Clin. Othopaedics Relat. Res.* 244, 293-304.

- [12] **Neumann, A., Jahnke, K., Maier, H., Ragoss, C.** (2004). Biocompatibility of silicon nitride ceramics in vitro. A comparative fluorescence-microscopic and scanning electron-microscopic study. Biokompatibilit von siliziumnitrit-keramik in der zellkultur. Eine vergleichende fluoreszenzmikroskopische und resterelek. *Laryngorhinootologie*.83(12), 845-851.
- [13] **Neumann, A., Unkel, C., Werry, C.** (2006). Silicon nitride ceramic as material. Osteosynthese im gesichtsschädelbereich. Siliziumnitritkeramik als werkstoff. 54(12), 937-942.
- [14] **Bal, B., Khandkar, R., Lakshminarayanan, R., Clarke, I., Hoffmann, A., Rhaman, M.** (2008). Testing of silicon nitride ceramic bearings for total hip arthroplasty, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*87(2), 447-454.
- [15] **Bal, B., Garino, J., Rahaman, M.** (2006). Ceramic Materials in Total Joint Arthroplasty, *Semin. Arthroplasty*. 17(3-4), 94-101.
- [16] **Lewis, P., Al-Belooshi, A., Olsen, M., Schemitch, E. Waddell, J.** (2010). Prospective randomized trial comparing alumina ceramic-on-ceramic with ceramic-on-conventional polyethylene bearings in total hip arthroplasty, *J. Arthroplasty*. 25(3), 392-397.
- [17] **Good, V., Ries, M., Barrack, R., Widding, K., Hunter, G., Heuer, D.** (2003). Reduced wear with oxidized zirconium femoral heads., *J. Bone Jt. Surg. – Am. Vol.* 85-A(4), 105-110.
- [18] **Koshino, T., Okamoto, R., Takagi, T., Yamamoto, K., Saito, T.** (2012). Cemented ceramic YMCK total knee arthroplasty in patients with severe rheumatoid arthritis,” *J. Arthroplasty*, 17(8), 1009-1015.
- [19] **Tsukamoto, R., Chen, S., Asano, T.** (2006). Improved wear performance with crosslinked UHMWPE and zirconia implants in knee simulation, *Acta Orthop.*, 77(3), 505-511.
- [20] **Mazzochi, M., Bellosi, A.** (2008). On the possibility of silicon nitride as a ceramic for structural orthopaedic implants. Part I: Processing, microstructure, mechanical properties, cytotoxicity, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 19(8), 2881-2887.
- [21] **Neumann, A., Reske, T., Held, M., Jahnke, K., Regoss, C., Maier, H.** (2004). Comparative investigation of the biocompatibility of various silicon nitride ceramic qualities in vitro,” *J. Mater. Sci. Med.*, 15(10), 1135-1140.
- [22] **Kue, R., Sohrabi, A., Nagle, D., Frondoza, C., Hungerford, D.** (1999). Enhanced proliferation and osteocalcin production by human osteoblast-like MG63 cells on silicon nitride ceramic discs, *Biomaterials*, 20(13), 1195-1201.

- [23] **Cappi, B., Neuss, S., Salber, J., Telle, R., Knüchel, R., Fischer, H.** (2010). Cytocompatibility of high strength non-oxide ceramics, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, 93(1), 67-76.
- [24] **Guedes et. al.** (2008). Tissue response around silicon nitride implants in rabbits,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, 84(2), 337-343.
- [25] **Jahanmir, S.** (2002). Wear transitions and tribochemical reactions in ceramics,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.*, 216(6), 376-381.
- [26] **Zhang, W., Titze, M., Cappi, B., Wirtz, D., Telle, R., Fischer, H.** (2010). Improved mechanical longterm reliability of hip resurfacing prostheses by using silicon nitride,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 21(11), 3049-3057.
- [27] **Akin, I., Goller, G.** (2012). Vücutta kullanılan seramikler,” *Stand. ve Tek. Dergi*, 598, 62-66.
- [28] **URL-2** <<http://biopol.free.fr/index.php/biomaterials-for-biomedical-applications-a-market-study>>, alındığı tarih 01.05.2019
- [29] **Hench, L., Wilson, J.** (1993). An Introduction to Bioceramics. *In Advanced eries in Ceramics: Volume 1*. World Scientific.
- [30] **Hench, L.** (1991). Bioceramics: From concept to clinic,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(7), 1487-1510.
- [31] **ASM International** (2003). Handbook of Materials for Medical Devices, *Davis, J,R (Ed)*.
- [32] **Sthephenson, P.K., Freeman, M.A.R., Revell, P.A., Germain, J., Tuke, M. Pirie, C.J.** (1991). The effect of hydroxyapatite coating on ingrowth of bone into cavities in an implant, *J. Arthroplasty*, 6(1), 51-58.
- [33] **Bartkowiaka, A. et al.** (2018). Biological effect of hydrothermally synthesized silica nanoparticles within crystalline hydroxyapatite coatings for titanium implants, *Mater. Sci. Eng. C*, 92, 88-95.
- [34] **Precnerovaa, M. et al.** (2015). In vitro bioactivity of silicon nitride–hydroxyapatite composites, *Ceram. Int.*, 41, 8100-8108.
- [35] **Nieto, A., Lahiri, D., Agarwal, A.** (2013). Graphene nanoplatelets reinforced tantalum carbide consolidated by spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. A*, 338-346.
- [36] **URL-3** <https://www.strem.com/uploads/resources/documents/graphene_nanoplatelets_copy1.pdf>, alındığı tarih 25.04.2019.
- [37] **Mitran, V., Dinca, V., Ion, R., Neacsu, P.** (2018). Graphene nanoplatelets-sericin surface-modified Gum alloy for improved biological response, *R. Soc. Chem.*, 8, 18492-18501.
- [38] **Chen, G., Bi, Y.F., Yin, J.Q., You, C.L.** (2014). Microstructure and fracture toughness of graphene nanosheets/alumina composites, *Ceram. Int.*, 40, 13883-13889.

- [39] **Dusza et al.** (2012). Microstructure and fracture toughness of Si_3N_4 + graphene platelet composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32(12), 3389-3397.
- [40] **Kang, S.J.**, (2005). Sintering, densification, grain growth and microstructure. *Butterworth Heinemann Elsevier*.
- [41] **Aktop, S.** (2010). Mikron Altı Bor Karbür Katkısının ve Reaksiyon Sinterlemesinin Bor Karbür-Titanyum Diborür Kompozitlerine Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- [42] **German, R.** (2010). Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 35(4), 263-305.
- [43] **Zahariev, Z., Radev, D.** (1988). Properties of polycrystalline boron carbide sintered in the presence of W2B5 without pressing, *J. Mater. Sci. Lett.*, 7(7), 695-696.
- [44] **Zeren, M.** (2011). Toz Metalurjisi-MMT423 Ders Notları, Kocaeli Üniversitesi.
- [45] **Ormancı, Ö.** (2012). Titanyum Oksit İlaveli Alümina Zirkonya Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. İTÜ, İstanbul.
- [46] **Carter, B.C., Norton, M.** (2007). Ceramic Materials. *Springer-NewYork*.
- [47] **Çelik, Y.** (2010). Bor Karbür'ün Spark Plazma Yöntemiyle Sinterlenmesi, Çeşitli Sinterleme Katkılarının Sinterleme ve Malzeme Özelliklerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- [48] **Kurt, A.O.** (2010). Toz Metalurjisi Üretim Yöntemleri ve Sinterleme Ders Notları, Sakarya Üniversitesi.
- [49] **Çalışkan, F., Demir, A.** (2010). Seramik Malzemeler Dersi Ders Notları, Sakarya Üniversitesi.
- [50] **Rahaman, M.R.** (2008). Sintering of Ceramics. *CRC press Taylor&Francis Group*.
- [51] **Weimer, A.W.** (1997). Thermochemistry and Kinetics in Carbide, Nitride and Boride Materials: Synthesis and Processing. *Chapman & Hall, London*.
- [52] **Haglund, S., Argen, J.** (1998). Solid state sintering of cemented carbides; an experimental study, *Zeitschrift fur Met.*, 89(5), 316-322.
- [53] **Upadhyaya, G.S.** (2000). Sintered Metallic and Ceramic Materials: Preparation, Properties and Applications. *John Wiley and Sons, Inc., New York*.
- [54] **Rahaman, M.R.** (2003). Ceramic Processing and Sintering. *G. Marcel Dekker Inc.*
- [55] **Moulson, A., Herbert, J.M.** (2003). Electroceramics: Materials, Properties, Applications. *John Wiley and Sons Ltd., Chichester, West Sussex, England*.

- [56] **Liu, X., Song, X., Zhao, S., Zhang, J.** (2010). Spark plasma sintering densification mechanism for cemented carbides with different WC particle sizes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93(10), 3153-3158.
- [57] **Tokita, M.** (2013). Mechanism of spark plasma sintering.
- [58] **Orru, R., Licheri, R., Locci, A.M., Cincotti, A., Cao, G.** (2009). Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 63(4-6), 127-287.
- [59] **Salamon, D., Shen, Z., Sajgalik, P.** (2007). Rapid formation of α -sialon during spark plasma sintering: Its origin and implications, 27(6), 2541-2547.
- [60] **Tonsuaadu, K. et al.** (2012). A review on the thermal stability of calcium apatites, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 110(2), 647-659.
- [61] **URL-4** < <http://mswebs.naist.jp/LABs/tanihara/ohtsuki/SBF/index.html> >, alındığı tarih 25.04.2019.
- [62] **Gua, Y.W., Loha, N.H., Khor, N.H., Tora, S.B., Cheang, P.** (2002). Spark plasma sintering of hydroxyapatite powders, *Biomaterials*, 23, 37-43.
- [63] **Muralithan, G., Ramesh, S.** (2000). The effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite, *Ceram. Int.*, 26, 221-230.
- [64] **Hvizdos, P., Dusza, J., Balaszi, C.** (2013). Tribological properties of Si₃N₄-graphene nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33, 2359-2364.
- [65] **Ocak, B. C.** (2016). Titanyum karbür ve grafen nano plaka (GNP) takviyeli zirkonyum karbür seramiklerin spark plazma sinterleme yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- [66] **Hierro, J.E., Salazar, A.** (2012). Silicon Nitride: synthesis, properties and applications. *New York: Nova Science Publishers Inc.*
- [67] **Galnietti, S., Canal, C., Ginebra, M. P.** (2014). Development and Characterization of Biphasic Hydroxyapatite/ β -TCP Cements, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97(4), 1065-1073.
- [68] **Sopyan, L., Singh, R., Hamdi, M.** (2008). Synthesis of nano sized hydroxyapatite powder using sol-gel technique to dense and porous bodies, *Indian J. Chem.*, 47A, 1626-1631.
- [69] **Singh, R., Tan, C., Shukor, M. H. A., Teng, W., Sopyan, L.** (2007). The influence of Ca/P ratio on the properties of hydroxyapatite bioceramics,” *Int. Conf. Smart Mater. Nanotechnol. Eng.*, 6423.
- [70] **Nieto, A., Lahiri, D., Agarwal, A.** (2013). Graphene Nano Platelets in forced tantalum carbide consolidated by spark plasma sintering, Yüksek Lisans Tezi, Florida International University, Florida.
- [71] **Song, J., Liu, Y., Zhang, Y., Jiao, L.** (2011). Mechanical properties of hydroxyapatite ceramics sintered from powders with different morphologies, *Mater. Sci. Eng.*, 528, 5421-5427.

- [72] **Kokubo T.** (2008). Bioceramics and their Clinical Applications,
- [73] **Ong, K., Yun, M., White, J.** (2015). New biomaterials for orthopedic implants, *Orthop. Res. Rev.*, 7, 107-130.
- [74] **Tapazsto, O.** (2017). Highly wear-resistant and low-friction Si₃N₄ composites by addition of graphene nanoplatelets approaching the 2D limit., *Nature-Scientific Reports*, 1-7.
- [75] **Wang, H., Lee, J., Moursi, A., Lannutti, L.** (2003). Ca/P ratio effects on the degradation of hydroxyapatite in vitro,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, 67(2), 599-608.
- [76] **Kükürtcü, B.** (2008). Biyoaktif Cam Ve Cam-seramik Malzemelerin Üretimi Ve Yapay Vücut Sıvısı İçerisindeki Davranımlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ , İstanbul.
- [77] **SilvaEliana Guedes, E., Rigo, C., Marchi, J., Bressiani, C.** (2008). Hydroxyapatite Coating on Silicon Nitride Surfaces Using the Biomimetic Method, *Mater. Res.*, 11(1), 47-50.
- [78] **Kokubo, T.** (1990). Surface chemistry of bioactive glass-ceramics,” *J. Non. Cryst. Solids*, 120(1-3), 138-151.
- [79] **Stoch, A., Jastrzębski, W., Brozek, A., Trybalska, B., Cichocinska, M., Szarawara, E.** (1999). FTIR monitoring of the growth of the carbonate containing apatite layers from simulated and natural body fluid,” *J. Mol. Struct.*, 511, 287-294.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad :Dilan BOZKURT
Doğum Tarihi ve Yeri :03.02.1992 K. Maraş
E-posta : bozkurtdi@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, İTÜ, Fen Edebiyat Fakültesi,
Moleküler Biyoloji ve Genetik
- **Lisans** : 2016, İTÜ, Kimya Metalurji Fakültesi,
Kimya Mühendisliği

