

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HİDROKSİAPATİT VE YARI KARARLI
ZİRKONYA KOMPOZİTLERİNE İTRİYUM
FLORÜR (YF_3) İLAVESİNİN İÇYAPI VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Anıl AYKUL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2013

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROKSİAPATİT VE YARI KARARLI
ZİRKONYA KOMPOZİTLERİNE İTRİYUM
FLORÜR (YF₃) İLAVESİNİN İÇYAPI VE
MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ

Anıl AYKUL
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN : Prof. Dr. Metin USTA
EŞ DANIŞMAN: Doç. Dr. Zafer EVİS

GEBZE

2013



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21.01.2013 tarih ve 2013/3 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 31.01.2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Anıl Aykul'un tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Prof. Dr. Metin USTA
(TEZ DANIŞMANI)

ÜYE : Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE : Doç. Dr. Zafer EVİS
(TEZ İKİNCİ DANIŞMANI)

ÜYE : Doç Dr. Mehmet Ali ARSLAN

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: HİDROKSİAPATİT VE YARI KARARLI ZİRKONYA KOMPOZİTLERİNE İTRİYUM FLORÜR İLAVESİNİN İÇYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YAZAR ADI: Anıl AYKUL

Bu tezin amacı; itriyum florür ilavesinin, hidroksiapatit (HA) ve yarı kararlı zirkonya kompozitlerinin içyapı ve mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesidir. Saf HA, HA-yarı kararlı zirkonya kompoziti ve %0,5, %1, %2,5 gibi değişik oranlarda YF_3 içeren HA-yarı kararlı zirkonya kompozitleri $800^{\circ}C$ ve $1400^{\circ}C$ arasında değişen sıcaklıklarda basınçsız olarak 1 saat süre ile sinterlenmiştir. Bu çalışmada, sinterlenebilirlik ve mekanik özellikleri belirlemek için bütün numuneler taramalı elektron mikroskopisi (SEM), x-ışınları kırınımı (XRD), zayıflatılmış dahili yansımali-fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (ATR-FTIR) ile karakterize edilmiş, yoğunluğu, mikrosertliği ölçülmüş ve kırılma tokluğu hesaplanmıştır.

HA-zirkonya kompozitlerinin ve saf HA'nın $1200^{\circ}C$ 'nin altında arzulanan ısıl kararlılığı gösterdiği ve bozunmanın meydana gelmediği tespit edilmiştir. Diğer taraftan, $1200^{\circ}C$ 'nin üstünde ki sinterleme sıcaklıklarında değişik oranlarda YF_3 içeren HA-ZrO₂ kompozitleri saf HA ve YF_3 içermeyen HA-ZrO₂ kompozitlerine göre daha yüksek ısıl kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir. Uygun miktarda ki YF_3 ilavesinin HA-ZrO₂ kompozitlerinin ısıl kararlılığını artırmasına rağmen fazla miktarda ki YF_3 ilavesinin HA-ZrO₂ kompozitlerinin ısıl kararlılığına ve mekanik özelliklerine olumsuz etkisi olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, HA-ZrO₂ kompozitleri arasında, 5ZHA1F kompozitinin en yüksek ısıl kararlılığa sahip olduğu ve en az bozunmaya uğradığı, 10ZHA0,5F kompozitinin en yüksek mikrosertlik değerine sahip olduğu, en yüksek kırılma tokluğuna sahip kompozitinde 20ZHA1F olduğu tespit edilmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: INVESTIGATION OF EFFECT OF YTTRIUM FLUORIDE ON MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HYDROXYAPATITE AND PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA COMPOSITES

AUTHOR: Anıl AYKUL

The aim of this study is to investigate the effect of yttrium fluoride addition on microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite (HA) and partially stabilized zirconia composites. Pure HA, HA-partially stabilized zirconia composite and HA- partially stabilized zirconia composites with several percentage of YF_3 such as %0,5, %1 and %2,5 were pressureless sintered between 800°C and 1400°C for 1h. In this study, all of samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Attenuated Total Internal Reflectance-Fourier Transform Infrared spectroscopy (ATR-FTIR), measured density, micro-hardness and calculated fracture toughness in order to determine sinterability and mechanical properties.

It was determined that HA- ZrO_2 composites and pure HA showed desired thermal stability below 1200°C and no decomposition was observed. On the other hand, it was determined that above about 1200°C , HA- ZrO_2 composites with various percentage of YF_3 showed higher thermal stability than the pure HA and HA- ZrO_2 composites without YF_3 . Although adequate amount YF_3 addition enhances the thermal stability of HA- ZrO_2 composites, it was found that excess proportion of YF_3 addition has a negative effect for thermal stability and mechanical properties of HA- ZrO_2 composites. Eventually, it was concluded that 5ZHA1F composite had the highest thermal stability and showed the lowest decomposition, 10ZHA0,5F had the highest micro-hardness value, 20ZHA1F composite had the highest fracture toughness value among all of the HA- ZrO_2 composites.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince tüm görüşlerini, bilgi ve deneyimleriyle benimle paylaşan, danışmanım Prof. Dr. Metin USTA'ya ve ikinci danışmanım Doç. Dr. Zafer EVİS'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında gerek deneysel çalışmalarda gerekse kaynak temini ve tezin yazım aşamasında, deneyimlerini paylaşan Dr. Işıl KUTBAY'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam için gerekli olan deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan Arş. Gör. Levent Salim AKTUĞ, Adem ŞEN, Ahmet NAZIM, Uzman Ömer Faruk DENİZ, Arş. Gör. Salih DURDU ve Arş. Gör. Sezgin CENGİZ'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince benden gerekli yardım ve deneyimlerini esirgemeyen Brisa A.Ş. çalışanı Uzman yüksek mühendis Attila ALKAN'a teşekkür ederim.

Maddi manevi hiçbir desteğini benden esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	6
ŞEKİLLER DİZİNİ	9
TABLolar DİZİNİ	15
1. GİRİŞ	15
1.1 Kemik	15
1.1.1 Kemiğin Kompozisyonu	15
1.1.2 Kemiğin İhtiva Ettiği Mineraller	15
1.2 Hidroksiapatit	16
1.2.1 Hidroksiapatitin Üretim Yöntemleri	17
1.2.2 Hidroksiapatitin İç Yapısı	20
1.2.3 Hidroksiapatitin Faz Dönüşümleri	21
1.2.4 Hidroksiapatitin Biyolojik Özellikleri	21
1.2.5 Hidroksiapatitin Mekanik Özellikleri	22
1.3 Zirkonya	23
1.3.1 Zirkonya Üretim Yöntemleri	24
1.3.2 Zirkonya Fazları	25
1.3.3 Tetragonal (Yarı-kararlı) Zirkonyanın İçyapısı	26
1.3.4 Tetragonal Zirkonyanın Faz Dönüşümleri	27
1.3.5 Tetragonal Zirkonyanın Biyolojik Özellikleri	27
1.3.6 Tetragonal Zirkonyanın Mekanik Özellikleri	28

1.4 Hidroksiapatit ve Zirkonya Kompozitleri	29
1.4.1 Hidroksiapatit ve Zirkonya Kompozitlerinin Faz Dönüşümleri	30
1.4.2 Hidroksiapatit ve Zirkonya Kompozitlerinin Biyolojik Özellikleri	31
1.4.3 Hidroksiapatit ve Zirkonya Kompozitlerinin Yoğunlaşma ve Mekanik Özellikleri	32
1.5 Tezin Amacı	35
2. DENEYSEL METOTLAR	31
2.1 Deneyde Kullanılan Malzemeler	36
2.2 Hidroksiapatitin Üretilmesi	36
2.3 Hidroksiapatit ve Yarı–Kararlı Zirkonya Kompozitlerinin Hazırlanması	37
2.4 Karakterizasyon Yöntemleri	39
2.4.1 Yoğunluk Ölçümleri	39
2.4.2 XRD Analizi	39
2.4.3 FTIR Analizi	40
2.4.4 SEM Analizi	41
2.4.5 Mekanik Özelliklerin Tayini	41
2.4.5.1 Mikrosertlik Ölçümleri – Vickers	41
2.4.5.2 Mikrosertlik Yöntemiyle Kırılma Tokluğu Belirleme	42
3. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELENMESİ	44
3.1 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları	44
3.2 XRD Analiz Sonuçları	50
3.2.1 Kafes Parametresi ve Birim Hücre Hacim Sonuçları	64
3.3 FTIR Analiz Sonuçları	70
3.4 SEM Analiz Sonuçları	81
3.5 Mekanik Özelliklerin İncelenmesi	94
3.5.1 Mikrosertlik Sonuçları	94
3.5.2 Kırılma Tokluğu Sonuçları	99

4. GENEL SONUÇLAR	106
KAYNAKLAR	110
ÖZGEÇMİŞ	116

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Vickers mikro-sertlik testinde oluşan Palmqvist ve Halfpenny şekilli çatlakların üstten ve yandan görünüşleri.	41
3.1 Sinterleme sıcaklığının HA'nın göreceli yoğunluğuna etkisi.	43
3.2 Sinterleme sıcaklığının 5ZHA kompozisyonlarda % YF ₃ ağırlık oranının göreceli yoğunluğuna etkisi.	45
3.3 Sinterleme sıcaklığının 10ZHA kompozisyonlarda % YF ₃ ağırlık oranının göreceli yoğunluğuna etkisi.	46
3.4 Sinterleme sıcaklığının 20ZHA kompozisyonlarda % YF ₃ ağırlık oranının göreceli yoğunluğuna etkisi.	47
3.5 600°C Kalsine edilmiş saf HA'ya ait XRD analizi.	49
3.6 Saf YF ₃ ' e ait XRD analizi.	50
3.7 TZP'ye ait XRD analizi.	50
3.8 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C'lerde sinterlenmiş HA'ya ait XRD analizleri.	51
3.9 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C'lerde sinterlenmiş 5ZHA'ya ait XRD analizleri.	52
3.10 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 5ZHA0,5F'ye ait XRD analizleri.	53
3.11 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 5ZHA1F'ye ait XRD analizleri.	54
3.12 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 5ZHA2,5F'ye ait XRD analizleri.	56
3.13 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 10ZHA0,5F'ye ait XRD analizleri.	57
3.14 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 10ZHA1F'ye ait XRD analizleri.	57
3.15 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 10ZHA2,5F'ye ait XRD analizleri.	58

- 3.16** 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 20ZHA0,5F'ye ait XRD analizleri. 60
- 3.17** 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 20ZHA1F'ye ait XRD analizleri. 61
- 3.18** 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 20ZHA2,5F'ye ait XRD analizleri. 61
- 3.19** Saf HA, 5ZHA ve değişik oranlarda YF₃ içeren 5ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen kafes parametresi, a (Å). 63
- 3.20** Saf HA ve değişik oranlarda YF₃ içeren 10ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen kafes parametresi, a (Å). 63
- 3.21** Saf HA ve değişik oranlarda YF₃ içeren 20ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen kafes parametresi, a (Å). 64
- 3.22** Saf HA, 5ZHA ve değişik oranlarda YF₃ içeren 5ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen latis parametresi, c (Å). 64
- 3.23** Saf HA ve değişik oranlarda YF₃ içeren 10ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen kafes parametresi, c (Å). 65
- 3.24** Saf HA, 5ZHA ve değişik oranlarda YF₃ içeren 5ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen kafes parametresi, c (Å). 65
- 3.25** Saf HA, 5ZHA ve değişik oranlarda YF₃ içeren 5ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen birim hücre hacimleri (Å³). 66
- 3.26** Saf HA ve değişik oranlarda YF₃ içeren 10ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen birim hücre hacimleri (Å³). 66
- 3.27** Saf HA ve değişik oranlarda YF₃ içeren 20ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen birim hücre hacimleri (Å³). 67
- 3.28** (a) HA, (b) TZP ve (c) YF₃'ün FTIR analiz sonucu. 70
- 3.29** HA'nın (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri. 71
- 3.30** 5ZHA'nın (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri. 72

- 3.31** 5ZHA0,5F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri. 73
- 3.32** 5ZHA1F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri. 73
- 3.33** 5ZHA2,5F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri. 74
- 3.34** 10ZHA0,5F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri. 75
- 3.35** 10ZHA1F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri. 75
- 3.36** 10ZHA2,5F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri. 76
- 3.37** 20ZHA0,5F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri. 77
- 3.38** 20ZHA1F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri. 77
- 3.39** 20ZHA2,5F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri. 78
- 3.40** (a) 900°C, (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş saf HA'nın SEM görüntüleri. 80
- 3.41** (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 5ZHA'nın SEM görüntüleri. 81
- 3.42** (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 5ZHA0,5F'nin SEM görüntüleri. 82
- 3.43** (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 5ZHA1F'nin SEM görüntüleri. 83
- 3.44** (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 5ZHA2,5F'nin SEM görüntüleri. 84
- 3.45** (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 10ZHA0,5F'nin SEM görüntüleri. 85

- 3.46** (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 10ZHA1F'nin SEM görüntüleri. 86
- 3.47** (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 10ZHA2,5F'nin SEM görüntüleri. 87
- 3.48** (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 20ZHA0,5F'nin SEM görüntüleri. 88
- 3.49** (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 20ZHA1F'nin SEM görüntüleri. 89
- 3.50** (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 20ZHA2,5F'nin SEM görüntüleri. 90
- 3.51** Mikrosertlik ölçümleri yapılan 1100°C'de sinterlenmiş 20ZHA2,5F kompozit örnek numunesinin 500X büyütmede ki SEM görüntüsü. 92
- 3.52** Sinterleme sıcaklığının HA'nın mikrosertlik değerlerine etkisi. 93
- 3.53** Sinterleme sıcaklığının 5ZHA kompozisyonlarda % YF₃ ağırlık oranının mikro-sertlik değerlerine etkisi. 94
- 3.54** Sinterleme sıcaklığının 10ZHA kompozisyonlarda % YF₃ ağırlık oranının mikro-sertlik değerlerine etkisi. 95
- 3.55** Sinterleme sıcaklığının 20ZHA kompozisyonlarda % YF₃ ağırlık oranının mikro-sertlik değerlerine etkisi. 96
- 3.56** Mikrosertlik yöntemi ile kırılma tokluğu hesabı için çatlak boyutu tespiti yapılan 1100°C'de sinterlenmiş 10ZHA2,5F kompozitinde örnek (a) 2000X büyütmede mikrosertlik izi ve (b) 4000X büyütmede ise çatlak boyutu SEM görüntüleri. 97
- 3.57** Sinterleme sıcaklığının HA'nın kırılma tokluğu değerlerine etkisi. 98
- 3.58** Sinterleme sıcaklığının 5ZHA kompozisyonlarda % YF₃ ağırlık oranının kırılma tokluğu değerlerine etkisi. 99
- 3.59** Sinterleme sıcaklığının 10ZHA kompozisyonlarda YF₃ % ağırlık oranının kırılma tokluğu değerlerine etkisi. 100
- 3.60** Sinterleme sıcaklığının 20ZHA kompozisyonlarda % YF₃ ağırlık oranının kırılma tokluğu değerlerine etkisi. 101

3.61 1100°C’de sinterlenmiş (a) 20ZHA0,5F ile (b) 20ZHA2,5F numunelerine çatlak boyu ölçümü için 1000g yük uygulanması sonucu oluşan Vickers sertlik izleri. 102

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Saf HA'nın mekanik özellikleri [12].	21
1.2 Tetragonal zirkonyaya ait belli başlı mekanik özellikler [24].	27
2.1 Yarı-kararlı Zirkonyaya ait özellikler (Zirconia Sales Inc.)	34
2.2 YF ₃ tozuna ait özellikler (Sigma-Aldrich)	34
2.3 Kompozit hazırlamada kullanılan tozların gösterimi	36
2.4 Hidroksiapatit ve Yarı kararlı Zirkonya Kompozitleri	36
3.1 Kompozitlerin sinterleme öncesi ham ve görünür yoğunlukları	42
3.2 FTIR analizlerinde gösterilen fonksiyonel grupların; bağ çeşitleri, bağların dalga sayıları ve faz kaynakları.	68

1. GİRİŞ

1.1 Kemik

Kemikler, organizmanın kalsiyum depolarıdır. Ayrıca, vücudu oluşturan dokular arasında en sert olanlarıdır. Kemiklerin bu denli sert olmalarına bağlı olarak organizmada gerçek anlamda destek görevi yapan doku özelliğindedirler. Sert olmalarına rağmen kıkırdak dokusundan farklı olarak kan damarları içerirler. Kemik dokusunu oluşturan çeşitli tipte hücreler (osteosit, osteoblast, osteoklast) ve hücrelerarası madde (matriks) mevcuttur [1].

1.1.1 Kemiğin Kompozisyonu

Kemikler; organik proteinler ve inorganik mineraller ile sentezlenen bağlayıcı dokulardır. Kemik dokunun içeriği; kollojen, apatit ve amino asitlerden oluşmaktadır. Kemik dokunun %30' u organik bileşenlerden bu organik bileşenlerin de %90-95'i de kemiğe esneklik kazandıran fiber yapıda ki kollojen proteinden oluşmaktadır [1].

Kemik dokunun %70' i; kalsiyum fosfat, kalsiyum karbonat, kalsiyum florid, kalsiyum hidroksit gibi mineralleri içeren saf olmayan inorganik hidroksiapatit yapısından oluşmaktadır [2]. Bu inorganik bileşen baskın olarak kristalin formda bulunmasına rağmen amorf yapıda da olabilmektedir.

1.1.2 Kemiğin İhtiva Ettiği Mineraller

Kemik dokunun %70' i inorganik yapıdan oluşmaktadır ve bu inorganik kısım kristalin ve amorf yapıda bulunmaktadır [3].

Kristalin formda bulunan kemiğin inorganik kısmı, hidroksiapatit kristallerinden oluşmaktadır. Kemiğin kristalin formda bulunmayan inorganik kısmı ise; sodyum, magnezyum, kalsiyum, fosfat gibi minerallerden oluşmaktadır.

1.2 Hidroksiapatit

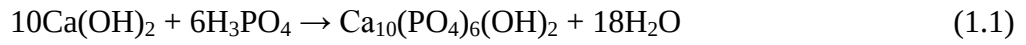
Hidroksiapatit (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), apatit ve hidroksil gruplarını içerir ve kemik mineral yapısının büyük bir kısmını oluşturur. Biyolojik HA yapısında OH^- iyonları, florit, klorit ve karbonat gibi gruplarla yer değiştirerek floroapatit ve kloroapatit gibi değişik kimyasal bileşenlerde inorganik malzemeler oluşturabilirler. HA kemiğin hemen hemen % 50'sini oluşturur ve kemik için yapıtaşlarının en başında gelmektedir. HA bioaktifliğe sahip ender malzemelerden biridir. Bu özelliği ile kemik yapısında meydana gelen hasarların giderilmesinde ve kemik dokunun kendi kendini onarmasında önemli rol oynamaktadır [4].

HA'nın bu özelliği tıbbi anlamda kullanılmasını da mümkün kılmıştır. HA'nın kullanım alanlarının başında; metalik implantlarda kaplama ve kemik yapısında herhangi bir nedenden dolayı hasar görmüş noktada, kemiğin kendi kendini onarmasının mümkün olmadığı durumlarda takviye malzemesi olarak kullanılmasıdır [5]. Metalik implantların kaplanmasında amaç; insan vücudunun implant malzemesini yabancı madde olarak algılaması ve buna karşı bağışıklık sisteminin etkinlik kazanmasıdır. Bu durumun bertaraf edilmesi implant malzeme yüzeyinin HA ile kaplanmasıyla mümkündür. Bu noktada HA'nın biyo-uyumluluğunun yüksek olması karşılaşılabilecek sorunları ortadan kaldırmaktadır. HA'nın kullanım alanlarından bir diğeri de hasar görmüş kemik yapısında dolgu malzemesi ve onarıcı olarak kullanılmasıdır. HA'nın başlı başına yüke maruz kalan alanlarda kullanılamamasının nedeni ise yüksek kırılmalığa sahip olmasıdır. Bu durumda kemikte herhangi bir sebepten oluşmuş boşluklar ve hasarlı bölgede HA; toz, gözenekli bloklar şeklinde kullanılabilir [6]. HA'nın böyle bir durumda kullanılması ile HA'nın yüksek biyo-aktifliği neticesinde; kemiğin kendini yenileme sürecinde önemli bir gelişim ve iyileşme süresinde de önemli derecede azalma elde edilmiştir [6].

1.2.1 Hidroksiapatitin Üretim Yöntemleri

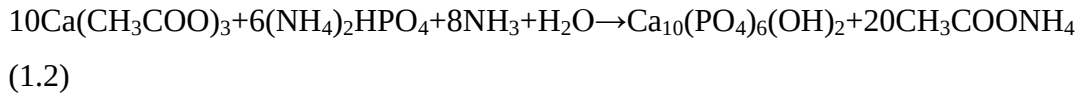
HA'nın üretim yöntemleri; çöktürme, sol-jel, hidrotermal ve doğal malzemelerden kazanım olmak üzere 4 başlık altında incelenebilir.

Çöktürme Yöntemiyle: Çöktürme yöntemiyle HA tozları elde etmede kullanılan belli başlı üç yaş yöntem bulunmaktadır. Bunlardan ilki asitli ortamda çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde kalsiyum hidroksit ile fosforik asit kimyasallarının nötralizasyon tepkimesinden faydalanılır. Bu yöntemde gerçekleşen kimyasal reaksiyon ise şu şekildedir [7];



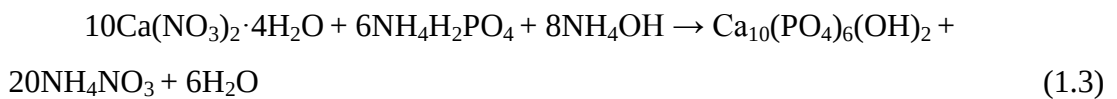
Asitli ortamda çöktürme yönteminde öncelikle belirli oranlarda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve saf su karıştırılarak solüsyon elde edilir. Daha sonraki aşamada bu solüsyona kontrollü olarak ve pH değeri gözlemlenerek yavaş yavaş H_3PO_4 ilavesi yapılır. Bu işlemler sonrası HA çökeltileri solüsyondan alınarak tekrarlı olarak üç kere banyo edilir.

Çöktürme yöntemiyle HA tozları elde etmede kullanılan bir diğer yöntem ise kalsiyum asetat yöntemidir. Bu yöntemin kimyasal reaksiyonu ise şu şekildedir [7];



Bu yöntemde öncelikle belirli oranlarda $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve saf su ile karıştırılarak solüsyon oluşturulur. Diğer taraftan aynı yöntemle karıştırmak kaydıyla $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ve saf su solüsyonu hazırlanır ve bu solüsyona NH_3 ilave edilir. Hazırlanan bu solüsyona, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solüsyonu kontrollü ve yavaş yavaş ilave edilir. Son işlem olarak en son elde edilen solüsyon belli sıcaklık ve süre de karıştırılarak tutulur ve HA çökeltileri solüsyondan alınarak yıkanır ve kullanıma hazır hale gelir.

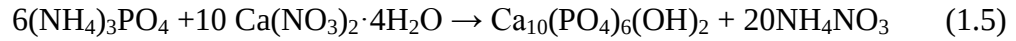
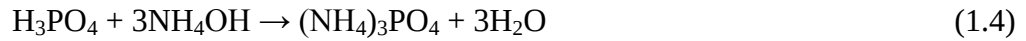
Üçüncü yöntem ise metathesis yöntemidir. Bu yöntemin kimyasal reaksiyonu ise şu şekildedir [7];



Bu yöntemde ilk önce belirli oranlarda $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve NH_4OH saf su ile karıştırılarak solüsyon elde edilir. Daha sonra belirli oranlarda $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ve NH_4OH saf su ile karıştırılarak ikinci bir solüsyon elde edilir. Son olarak elde edilen ikinci solüsyon kontrollü ve yavaş yavaş ilk solüsyon ilave edilir ve belirli sıcaklıkta bir süre bekletilir. Son aşamada karışımdan HA çökeltileri alınır, banyo edilir ve kullanıma hazır hale gelir.

Sol-Jel yöntemi ile üretim: HA'nın sol-jel yöntemi ile üretimi yönteminde uygun kimyasallar çözeltiye alındıktan sonra jelleştirme işlemine bırakılırlar ve sonrasında kurutma, kalsine etme gibi işlem basamaklarından sonra HA toz halde elde edilmektedir. Sol-jel üretim yönteminin en büyük avantajı düşük sıcaklıklarda yüksek saflıkta HA tozu üretilmesidir.

Bu yöntemde kullanılan bileşenler kalsiyum nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), fosforik asit (H_3PO_4) ve NH_4OH 'tır. Bu yöntemde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Sol-jel yöntemiyle HA üretim aşamasında ilk basamak saf su ile fosforik asit solüsyonunun hazırlanmasıdır. Bu aşamadan sonra pH'ı gözlemlenerek bu solüsyona yavaş yavaş amonyak ilave edilir. Belirli miktar kalsiyum nitrat, saf suda çözündürülür daha sonra bu solüsyon amonyum-fosforik asit çözeltisine yavaş yavaş ilave edilir. Sonraki aşamada elde edilen karışım belirli bir süre karıştırılarak daha sonra oda sıcaklığında yaşılandırılır. Yaşılandırma sonrası karışım yaklaşık 65°C gibi bir sıcaklıkta 24 saat kuru fırında kurutulularak jel elde edilir. Son aşamada elde edilen HA tozları $10^\circ\text{C}/\text{dak.}$ gibi ısıtma hızında $200\text{--}800^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında yarım saat kadar kalsine edildikten sonra HA tozları elde edilir [8].

Hidrotermal yöntemle üretim: HA; sol-jel, çöktürme, katı hal reaksiyonu gibi birçok yöntemle üretilmesine karşın yalnızca birkaç yöntem de morfoloji kontrollü üretim söz konusudur.

Diğer üretim yöntemlerinin aksine hidrotermal yöntemle üretimde, üretilcek HA tozlarının morfolojisinin kontrolü mümkündür. Hidrotermal yöntemle HA

tozlarının üretimi yönteminde arzulanan toz morfolojisinin elde edilmesinde, pH ve uygulanan sıcaklık önemli parametrelerdir.

Bu yöntemde $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ belirli miktarda saf suda çözüldükten sonra, fırında yaklaşık 140°C gibi bir sıcaklıkta 24 saat kadar ısıtılır ve oda sıcaklığına kendiliğinden soğumaya bırakılır. Son aşamada çökeltiler alınarak yıkanır, kurutulur ve HA elde edilmiş olur. Bu yöntemde meydana gelen kimyasal reaksiyon ise aşağıda ki gibidir [9].



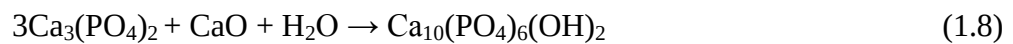
Doğal malzemelerden kazanım: HA; kemik ve diş gibi doğal kaynaklardan doğrudan elde edilebileceği gibi midye kabuğu, yumurta kabuğu ve kalsiyum içeren diğer doğal olmayan materyallerin fosfat bileşikleriyle reaksiyonu yoluyla da elde edilebilmektedir [10].

HA'nın elde edilmesinde kullanılan kemik doğal malzemelerden kazanım yönteminde kullanılabilmesi için öncelikle bazı aşamalardan geçirilmelidir. Kemik ilk aşama olarak ilik ve yumuşak dokularından ayrılır. Daha sonra kemik numuneleri uygun kimyasallar içerisinde belirli sürelerde bekletilerek yağından arındırılır. Bir sonraki aşamada kemik organik fazlarından ayrılmak üzere farklı derişiklikte ki belirli sayıdaki NaOH çözeltilerinde ayrı ayrı kademeli olarak bekletilir. Her türlü organik kısımdan ayrılmış kemik dokusu belirli sıcaklıkta kalsine edilerek HA elde edilir [10].

HA'nın doğal materyallerden kazanımında ki diğer bir yöntemde yumurta kabuğundan elde etme yöntemidir. Bu yöntemde yumurta kabuğu yaklaşık olarak 900°C sıcaklıkta belirli bir süre tutularak CaCO_3 yapısı aşağıdaki kimyasal eşitlikteki gibi CaO ve CO_2 'ye ayrışır.



Daha sonraki aşamada yumurta kabuğundan yukarıda bahsi geçen yöntemlerle elde edilen CaO , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ solüsyonuna ilave edilerek yaklaşık 1050°C sıcaklıkta sinterlenir ve aşağıda belirtilen kimyasal reaksiyon ile HA elde edilmiş olur [11].



1.2.2 Hidroksiapatitin İç Yapısı

Doku ve implant etkileşiminde gözeneklilik; dokunun gelişimi ve büyümesi açısından önemlidir. Gözenekli biyo-malzemeler yüksek alan/hacim oranına sahiptirler. Gözenekli biyo-malzemelerin bu özellikleri yüksek biyo-uyumluluk getirir. Gözenekli biyo-malzemelerin en büyük avantajı; kemik, seramik malzemenin gözenekleri içerisinde büyüdüğünde oluşan arayüzeyin mekanik açıdan oldukça yüksek kararlılığa sahip olmasıdır.

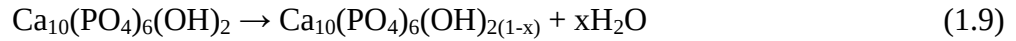
HA; kemik yapısının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. HA; hegzagonal kafes yapısında olup, birim hücre boyutları; $a=b=9,432\text{\AA}$ ve $c=6,881\text{\AA}$ 'dur. İdeal Ca/P oranı 10/6 ve hesaplanan yoğunluğu $3,156\text{ g/cm}^3$ 'tür [12]. Kalsiyum-fosfat seramiklerinin arasında en yüksek biyo-uyumluluğa sahip olanı HA'dır. HA'nın yüksek biyo-uyumluluğa sahip olmasından dolayı, kemiğe nazaran daha yumuşak dokularla herhangi bir sorun çıkmaksızın uyum gösterebilmektedir. Sentetik HA; implant olarak kullanılması durumunda yüksek gözeneklilik oranı sayesinde yaşayan kemik dokuları sentetik HA yapısındaki gözeneklerde büyüyerek kemik dokuyla birebir uyum gösterebilmektedir. Kemik dokularının, HA'nın gözeneklerinde büyüme hızlarını etkileyen; gözenek büyüklüğü, gözenek büyüklüğü dağılımı gibi parametreler vardır. Örneğin kemik-HA etkileşimi için gerekli en düşük gözenek büyüklüğü $100\mu\text{m}$ olarak ifade edilirken gözenek büyüklüğünün $200\mu\text{m}$ 'den daha büyük olması durumunda da en uygun etkileşim hızları elde edilmiştir [13].

HA'nın mekanik özelliklerinin beklenen değeri verebilmesi için gözenek miktarının yeterince düşük olması beklenirken, yüksek HA-kemik dokusu etkileşimi içinde yüksek gözenek miktarı ve boyutu hedeflenmektedir. Sonuç olarak HA implantından optimum mekanik özellik ve biyo-uyumluluk eldesi için HA iç yapısında ki gözenek miktarı ve boyutu gibi önemli iki parametrenin dikkatli kontrolü olmazsa olmaz koşullardan biridir.

1.2.3 Hidroksiapatitin Faz Dönüşümleri

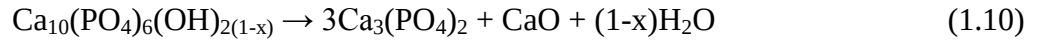
HA; yüksek biyo–uyumluluğa, yüksek biyo–aktifliğe sahip olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda ki ısı kararlılığı o derece iyi değildir. HA; sinterlenmesi esnasında çıkılan yüksek sıcaklıklarda üç-kalsiyum fosfat (TCP), kalsiyum oksit (CaO) ve su gibi bileşenlere ayrışır.

HA yaklaşık olarak 800°C gibi sıcaklıkta aşağıdaki kimyasal eşitlikte gözüktüğü üzere su kaybetmeye başlar [14].



$$(0 \leq x \leq 1).$$

Önemli ölçüde su kaybetmiş HA yaklaşık 1300 °C’de aşağıdaki kimyasal eşitlikte görüldüğü gibi TCP ve CaO bileşenlerine ayrışır [14].



$$(0 \leq x \leq 1).$$

HA yapısında yüksek sıcaklıklarda meydana gelen faz dönüşümleri ile TCP ve CaO gibi bileşenleri yanı sıra su açığa çıkardığı için, açığa çıkan su yüksek sıcaklıklarda buharlaşacağından implant yapısında büyük boşluklar oluşturacaktır. Bu boşlukların oluşması ile HA yapısında yüksek gerinimler oluşacak ve böylelikle kendisinden beklenen mekanik özellikleri karşılayamayacaktır. Sonuç olarak; HA’nın yüksek sıcaklıklarda gösterdiği bu davranış neticesinde açığa çıkan TCP ve CaO gibi biyo–uyumluluğu ve biyo–aktifliği yüksek olmayan bileşenlerin açığa çıkması ile istenilen biyo–aktiviteye ulaşamaması ve açığa çıkan su ile de implantın zarar görmesi ve mekanik özelliklerinde kaybın yaşanmasından dolayı, HA’nın yüksek sıcaklıklarda göstermiş olduğu faz dönüşümü önemli bir sorundur.

1.2.4 Hidroksiapatitin Biyolojik Özellikleri

HA’nın en önemli özellikleri arasında mükemmel biyolojik uyumluluğu önde gelir. HA, sert dokularla direkt kimyasal bağ kurar bu özelliğinden dolayı HA partiküllerinin ya da gözenekli blokların kemiğe yerleştirilmesinden yaklaşık 4–8

hafta gibi kısa bir sürede yeni doku şekillenebilmektedir [12]. HA gözenekli yapısı; hücrelerin, gözeneklerin içine doğru büyümesinden dolayı, dokuların yerleştirilen implanta nüfuz etmesi gerçekleşmiş olur. HA yapısında ki gözeneklerin bu önemli özelliğinin yanında, kanallar sistemi gibi davranıp kemik yapıya kanın ve diğer önemli vücut sıvılarının ulaşmasını sağlar. HA'nın emilimi yılda yaklaşık olarak % 5–10 hızıyla gerçekleşmektedir [12]. Yapılan araştırmalarda HA implantların, öncelikle fibrovasküler doku ile kaplandığı ve zamanla bu dokudaki olgun lamellerin, kemik formunu aldığı tespit edilmiştir. HA'nın lokal büyüme faktörlerine, özellikle kemik proteinlerine karşı kuvvetli kimyasal bağlanma eğilimi olduğu saptanmıştır. HA toksik olmayan özelliklere sahip olması sayesinde, implant malzeme ile vücut arasında meydana gelebilecek olumsuz etkilerde en düşük seviyededir [12].

1.2.5 Hidroksiapatitin Mekanik Özellikleri

HA'nın mekanik özellikleri; tane boyutuna, tane boyut dağılımına, HA yapısında bulunan gözeneklere ve diğer mikroyapısal hatalara bağlıdır. Saf HA'nın mekanik özelliklerinin; HA'nın yüksek mekanik yükler altında herhangi bir hasara uğramadan bütünlüğünü koruyabilmesi yeterince iyi olmadığından dolayı, yüksek biyo–uyumluluğa ve biyo–aktifliğe sahip olmasına rağmen implant malzemesi olarak kullanım alanları kısıtlanmıştır [15]. Tablo 1.1'de saf HA'ya ait mekanik özellikleri belirtilmiştir.

Tablo 1.1 Saf HA'nın mekanik özellikleri [12].

Saf HA'nın Mekanik Özellikleri	
Elastisite Modülü (GPa)	40-100
Basma Mukavemeti (MPa)	294
Eğme Mukavemeti (MPa)	147
Sertlik (Vickers, GPa)	6.08
Poisson Oranı	0.27
Yoğunluk (teorik, g/cm ³)	3.156

HA'nın mekanik özelliklerinin yeterince iyi olmaması nedeniyle implant uygulamalarında kullanım alanları sınırlı kalmıştır. Bu durumu bertaraf etmek için;

HA'nın mekanik özelliklerinin geliştirilmesi adına birçok araştırma ve çalışma yapılmıştır. HA'nın mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde; HA esaslı kompozit malzeme uygulamaları, önemli aşama kaydedilmesini sağlamıştır. Bu kompozit uygulamalarına ise takviye fazı olarak zirkonya kullanımı örnek verilebilir.

1.3 Zirkonya

Zirkonyum ve oksit bileşiği olan zirkonya, mekanik özellikler açısından birçok metalik malzemeye benzerlik göstermektedir. Zirkonyanın kristalin yapısı; değişik sıcaklık aralıklarına bağlı olarak monoklinik (M), kübik (C) ve tetragonal (T) olmak üzere üç değişik faz yapısında bulunabilir. Zirkonya; MgO, CaO veya Y_2O_3 gibi oksitlerle karıştırılması ile yüksek moleküler kararlılık gösterebilmektedir. Üzerinde en çok çalışılan kombinasyon, ZrO_2 'nin Y_2O_3 bileşeni ile karıştırılmasıyla elde edilen kombinasyondur. Bu kombinasyon ile elde edilen ZrO_2 'ye de itriyum stabilize edilmiş zirkonya denir ayrıca tetragonal–zirkonya (TZP) olarak da bilinir. Y_2O_3 ile kararlı hale getirilmiş ZrO_2 ; diğer metal oksitlerle oluşturulan kombinasyonlara nazaran daha iyi mekanik özellikler sergilemektedir. Ancak mekanik özelliklerinin bu denli iyi olmasına karşın ZrO_2 - Y_2O_3 kombinasyonunun sinterlenme özelliği yeterince iyi değildir ve bu durum da medikal uygulamalar açısından önemli sorun teşkil etmektedir.

Zirkonyanın mekanik özellikleri paslanmaz çeliklerinkine oldukça benzerlik göstermektedir. Örneğin, çekme dayanımı 900–1200 MPa gibi değerlere ulaşabilirken, basma dayancı da 2000 MPa gibi oldukça yüksek değerlere ulaşmıştır. Yüzey uygulamaları, zirkonyanın fiziksel özelliklerinde önemli değişimlerin açığa çıktığını göstermiştir. Örneğin, zirkonyanın yüzeyinin uzun sürelerde neme maruz kalması fiziksel özelliklerini kötü yönde etkilemiştir. Bu durum zirkonyanın yaşlanması olarak da bilinmektedir. Bu örneğe ek olarak zirkonyanın yüzeyinin zımparalanması sonucu tokluğunda düşüşün meydana geldiği gözlemlenmiştir [16].

1.3.1 Zirkonya Üretim Yöntemleri

Sol–Jel yöntemiyle üretim: Zirkonyanın sol–gel yöntemi ile üretimi; homojen solüsyon oluşturmak için metal alkoksitler gibi öncü maddelerin hidrolizi, kristal olmayan jelleşmeyi oluşturmak için solüsyonun yoğunlaşması, aşırıcı çözücü ve reaksiyona girmemiş öncü maddelerin birkaç adımda uzaklaştırılması, kurutma ve nihai ürün olan zirkonyum–oksit yapısını oluşturmak için kalsinasyon uygulamasını kapsamaktadır. Zirkonya üretiminin ilk kademesinde öncü madde olarak kullanılan zirkonyum n–propoksit, n–propanol ve nitrik asit ile karıştırılır. Bir sonraki aşamada elde edilen birinci solüsyon, n–propanol ve su içeren diğer bir karışıma ilave edilerek karıştırılmaya devam edilir. Daha sonra birinci ve ikinci solüsyonun karıştırılması ile jelleşme elde edilmeye çalışılır. Bundan sonraki aşamada elde edilen jel yapısı; çözücünün alkol olması sebebiyle alkol içeriklidir ve oda sıcaklığında yaklaşık 2 saat kadar yaşlandırılmaya bırakılır. Yaşlandırma sonrası yaklaşık 70°C gibi bir sıcaklıkta kurutma ile alkol uzaklaştırılır ve son olarak elde edilen zirkonya kalsine edilerek kullanılabilir hale gelir [17].

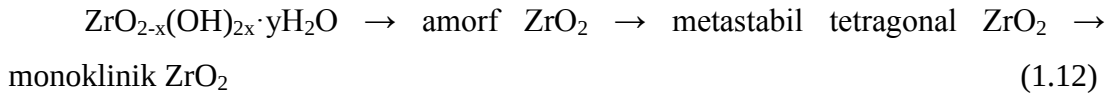
Zirkonyum tetra–tert–bütoksitin (ZTBO) bozunumu yöntemiyle üretim: Zirkonyanın üretim yöntemlerinden bir tanesi de ZTBO’nun bozunumu ile üretim yöntemidir. Burada ZTBO’nun bozunumu ısı ve hidrotermal olarak gerçekleşebilir. ZTBO’nun bozunumu; inert gaz atmosferinde ısı olarak gerçekleştiğinde piroliz, öncü maddelerin su buharı emdirilmiş taşıyıcı gaz atmosferinde gerçekleştiğinde de hidroliz veya hidrotermal bozunum olarak adlandırılmaktadır. ZTBO’nun piroliz veya hidroliz yöntemiyle bozunumunda gerçekleşen kimyasal reaksiyonun denkliği aşağıda gösterilmektedir.



Yukarıda ki kimyasal denklemden de anlaşılabileceği gibi ZTBO’nun ısı bozunmasında dahi reaksiyon ürünü olarak su buharı oluşabilmektedir. Bu durumda bize açıkça göstermektedir ki sistemde gerçekleşen piroliz olayı bütünüyle piroliz olarak adlandırılmaz. ZTBO’nun hidrotermal bozunumunda başlangıçta su buharı bulunduğundan doğal olarak, yukarıda gösterilen reaksiyon neticesinde su buharı oluşması kaçınılmazdır ve bu durum da bize hidrotermal bozunma ile piroliz arasında ki ilişkiyi göstermektedir.

ZTBO'nun bozunumu yöntemiyle üretim yönteminin ilk kademesi ZTBO buharının taşıyıcı gaz olarak kullanılacak, yüksek saflıkta ve kurulukta azot gazına emdirilmesidir. ZTBO'nun bozunum süreci dışarıdan yaklaşık 300–500°C sıcaklık aralığına ısıtılan uzun tubular akış reaktöründe gerçekleşmektedir. Taşıyıcı azot gazına ZTBO buharının emdirilmesiyle oluşturulan birincil malzemeler; kanallı reaktör içine eşeksenli azot gazı akışı yardımıyla beslenir. Bu işlem sonrası tubular reaktörün çıkışında katı halde elde edilen ZrO_2 ve taşıyıcı gazlar diğer bir azot gazı akısıyla soğutulur. ZTBO'nun hidrotermal olarak bozunumunun yukarıda belirtildiği gibi gerçekleşen piroliz olayından tek farkı, taşıyıcı gaz–ZTBO karışımına laboratuvar ortamında su buharı emdirilmesidir [18].

Zirkonyum Oksihidroksitin ısıl bozunumu ile üretim yöntemi: Zirkonyum oksihidroksitin bozunumu ile zirkonya üretim yönteminde ilk aşama; zirkonyum–oksiklorit yapısından zirkonyum–oksihidroksit çökeltisinin elde edilmesidir. Zirkonyum – oksihidroksit çökeltilerinin elde edilmesi; hidroklorik asit zirkonyum–oksiklorit çözeltisine amonyak veya sodyum–hidroksit çözeltisinin ilave edilmesiyle gerçekleşmektedir. Yukarıda bahsedilen çöktürme yöntemiyle elde edilen zirkonyum–oksihidroksit çökeltileri; ilk aşama olarak çözeltiden ayrılır, daha sonra çökeltiler alkali metallerden ve anyonlardan ayrılmak üzere birkaç kere saf su ile yıkanır ve son olarak aseton ile kurutulur. Daha sonra zirkonyum–oksihidroksitin ısıl bozunumunun gerçekleşmesi için dakikada 5°C gibi ısıtma hızlarında ısıtılarak belli bir sıcaklıkta yaklaşık olarak 1 saat kadar bekletilerek ısıl bozunma gerçekleştirilir. Bu aşamada zirkonyum–oksihidroksitin bozunumu aşağıdaki proses ile gerçekleşmektedir [19].



$$(x \leq 2, 1 \leq y < 2)$$

1.3.2 Zirkonya Fazları

Saf zirkonya değişik sıcaklıklar üç farklı faz yapısında bulunabilmektedir. Zirkonya; 2370°C gibi yüksek sıcaklıklarda kübik, 1170-2370°C sıcaklık aralığında

tetragonal ve 1170°C sıcaklığın altındada monoklinik faz yapısında bulunmaktadır [20].

Zirkonyanın tetragonal faz yapısından monoklinik faz yapısına dönüşümü oldukça hızlı olmaktadır. Bu hızlı dönüşüm ile malzeme yapısında oldukça büyük çatlaklar meydana getirebilecek nitelikte hacim artışı da meydana gelmektedir. Zirkonyanın bu davranışı; zirkonyanın üretiminde soğuma kademesinde mekanik özelliklerinin oldukça düşmesine neden olmaktadır ve bu durum neticesinde saf zirkonya herhangi yapısal ve mekanik uygulamalarda işlevsiz hale gelmektedir. MgO, CaO ve Y₂O₃ gibi zirkonyanın kristalin yapısında çözünebilen oksitlerin ilavesi, zirkonyanın mekanik özellikleri üstünde olumsuz etkiye sahip kristal yapı değişimini yavaşlatabilir veya elimine edebilir. Zirkonyaya MgO, CaO ve Y₂O₃ gibi oksitli bileşenlerin yeterli miktarlarında ilavesi ile ancak yüksek sıcaklıklarda gözlemlenen kübik ve tetragonal kristal yapısı aynen oda sıcaklığında da elde edilebilmektedir. Kübik zirkonya; ısıtma ve soğutma esnasında yıkıcı faz dönüşümüne maruz kalmadığı için, ideal refrakter malzemesi olarak kullanılmaktadır. Zirkonya; tetragonal faz yapısından monoklinik faz yapısına dönüşümünde kontrollü yüke maruz bırakılarak hacimsel genişlemenin sağlanmasıyla zirkonyanın sertlik ve mukavemetinde artış elde edilebilmektedir [20].

1.3.3 Tetragonal (Yarı–kararlı) Zirkonyanın İçyapısı

Saf zirkonya değişik sıcaklık aralıklarında değişik polimorfik davranış gösterebilmektedir. Örneğin zirkonya; 1170°C sıcaklığa kadar monoklinik, 1170–2370°C sıcaklık aralığında tetragonal, 2370°C sıcaklığından zirkonyanın erime sıcaklığına kadar olan sıcaklık aralığında da kübik kafes yapısına sahip olmaktadır. Fakat zirkonyanın göstermiş olduğu bu polimorfik dönüşüm, zirkonyanın saf olarak yapısal ve mekanik olarak kullanımında ciddi sıkıntılar yaratmıştır. Bu nedenle bu olumsuz etkiyi ortadan kaldırmak için zirkonya; MgO, CaO ve Y₂O₃ gibi oksitlerle kararlı hale getirilmeye çalışılmıştır.

Esas olarak stabilizasyon terimi k–ZrO₂ fazını kararlı hale getirmek için kullanılır. Zirkonyanın; MgO, CaO ve Y₂O₃ gibi oksitlerle kararlı hale getirilmesiyle düşük sıcaklık dönüşümü olan tetragonal faz yapısından monoklinik faz yapısına

dönüşüm elimine edilmiş ve yüksek sıcaklıkta kararlı olan tetragonal–kübik ikili faz yapısı oda sıcaklığında da elde edilmiştir. Bu tip kararlı hale getirilmiş ikili faz yapısına sahip zirkonyaya yarı kararlı hale getirilmiş (tetragonal) zirkonya da denilmektedir. Yarı kararlı hale getirilmiş zirkonya mikroyapısı genel olarak; kübik zirkonya matriks ve bu matrikste ince dağılmış tetragonal zirkonyadan oluşmaktadır. %6,5–9 kütlece Y_2O_3 stabilizatörü ihtiva eden zirkonya yapısı tamamen kararlı hale getirilmiş olup sadece kübik faz içermektedir ve bu yapı tetragonal–kübik ikili faz yapısına nazaran daha düşük ısı şok direncine sahiptir. Yarı kararlı hale getirilmiş zirkonya; sinterleme sıcaklığından yavaş soğutma, hemen sonrasında yaşlandırma işlemleri ile difüzyonun gerçekleşmesi sonucu tetragonal zirkonyanın kübik matrikste çökmesi ile elde edilir. Matrikste elde edilen tetragonal çökeltilerin morfolojisi yaşlandırma sıcaklığı ve süresiyle doğrudan bağlantılıdır. Sinterleme sıcaklığından hızlı soğutma ile kübik faz ile aynı yitria miktarına sahip, normal tetragonal faz yapısından daha düşük c/a oranına sahip bir başka tetragonal faz elde edilebilmektedir. Bu işlem ile elde edilen tetragonal faz yapısı metastabil tetragonal olarak bilinmektedir [21].

1.3.4 Tetragonal Zirkonyanın Faz Dönüşümleri

Stabilize edilmiş tetragonal zirkonya yüksek sertlik ve tokluğa sahiptir. Tetragonal zirkonyanın bu denli iyi mekanik özelliklere sahip olmasının nedeni; tetragonal fazın monoklinik faza martenzitik olarak dönüşmesi gösterilmektedir. Burada faz dönüşümü atermal olarak, yani difüzyonsuz gerçekleşmektedir. Ancak bu dönüşüm ısı olarak aktive edilebilmektedir. Yarı kararlı hale getirilmiş zirkonyanın görece düşük sıcaklıklarda tavlama ve metastabil tetragonal zirkonyanın faz dönüşümü, ısı aktive edilmiş faz dönüşümüne örnek olarak verilebilmektedir [22].

1.3.5 Tetragonal Zirkonyanın Biyolojik Özellikleri

Tetragonal zirkonya üzerinde ki çeşitli araştırmalar göstermiştir ki; özellikle radyoaktif bileşenlerinden ayrılmış tetragonal zirkonya yüksek biyo–uyumluluğa sahiptir. Tetragonal zirkonya kimyasal olarak inert malzemedir ve ne yerel ne de vücut sisteminin bütününde olumsuz reaksiyonlar meydana getirmemiştir. Tetragonal

zirkonya alumina ile eşdeğerde sitotoksiteye sahiptir ve sitotoksite değeri titanyum–dioksitin olduğundan daha da düşüktür. Tetragonal zirkonyanın bu özelliği sebebiyle; tetragonal zirkonya fibroblastlar ve kan hücreleri üstünde sitotoksik, onkojenik veya mutajenik herhangi bir olumsuz etkiye sahip olmaması yüksek biyo–uyumluluk açısından önemli bir özelliktir. Tetragonal zirkonya alumina ile karşılaştırıldığında, kemik yapısı ile etkileşim açısından herhangi bir farklılık gözlemlenmemiştir. Ancak bu karşılaştırma tetragonal zirkonya ile titanyum dioksit arasında yapıldığında önemli sonuçlar açığa çıkmış ve tetragonal zirkonyanın en az titanyum dioksit kadar kemikle uyum sağlayabileceği gözlemlenmiştir. Kısmi kararlı hale getirilmiş zirkonya implantları, herhangi bir biyo–mekanik sorun açığa çıkarmaksızın uzun süre kararlı olarak kemik yapısı ile uyum içinde varlığını sürdürebilmektedir [23].

1.3.6 Tetragonal Zirkonyanın Mekanik Özellikleri

Ortalama %3 itriyum ihtiva eden zirkonya–itriyum karışımları genel olarak tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP) olarak adlandırılmaktadırlar. Tetragonal zirkonya polikristalleri oldukça küçük tane yapısına sahiptirler ve bu özelliklerinden dolayı, oda sıcaklığında oldukça yüksek dayanıklılık gösterirler. Zirkonya; diğer seramik malzemeler arasında tokluk–sertlik optimizasyonunun oda sıcaklığında en iyi elde edildiği seramik malzemelerin başında gelmektedir. Bu özelliğine ek olarak oldukça küçük tane boyutuna sahip olması nedeniyle mükemmel yüzey özellikleri elde edilebilmektedir [24].

Zirkonya yaygın olarak CaO, MgO, Y_2O_3 gibi oksitli bileşiklerle karıştırılarak dönüşüm sertleştirilmesinin elde edilmesinde stabilizatör olarak kullanılmaktadırlar. Dönüşüm sertleşmesinde; kübik zirkonya yapısı soğuma ile birlikte tamamen tetragonal zirkonyaya dönüşmek yerine kübik matriks içinde tetragonal çökeltieler elde edilir. Stabilizatörler sayesinde yüksek sıcaklıkta kararlılığa sahip olan bu iki faz oda sıcaklığında da aynen elde edilir. Bu esnada tetragonal zirkonyanın kübik matriks içinde çökmesi belirli oranda gerilim oluşturacak ve bu durumda malzemeye oldukça yüksek dayanım kazandıracaktır. Tablo 1.2’de tetragonal zirkonyaya ait belli başlı mekanik özellikler listelenmektedir [24].

Tablo 1.2 Tetragonal zirkonyaya ait belli başlı mekanik özellikler [24].

Tetragonal Zirkonyanın Mekanik Özellikleri	
Elastik Modül (GPa)	201
Sertlik (GPa)	13,7
Eğme Mukavemeti (MPa)	900
Poisson Oranı	0,23-0,32
Yoğunluk (g/cm ³)	6,04
Kırılma Tokluğu (MPa·m ^{1/2})	7,0-13,0

1.4 Hidroksiapatit ve Zirkonya Kompozitleri

HA, kemiğin doğal yapısına ve kimyasal yapısına oldukça benzemesi sebebiyle diğer kalsiyum fosfatlı seramikler arasında biyo-uyumluluğu ve biyoaktifliği en yüksek biyoseramiktir. HA'nın yüksek biyouyumluluğa ve biyoaktifliğe sahip olmasına karşın mekanik özelliklerinin iyi olmaması nedeniyle yüke maruz kalan bölgelerde ki yapay kemik uygulamalarında kullanımı kısıtlıdır. Bundan dolayı, HA'nın mekanik özelliklerini iyileştirecek bir takım teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır. HA yapısına, mekanik özellikler açısından HA'dan daha iyi olan takviye fazı (ZrO₂, TiO₂ vb.) ilave edilerek HA kompoziti oluşturmak bu tekniklerin en yaygın kullanılanlarından bir tanesidir. HA'nın bu tip takviye fazı ile kompozit oluşumunda dikkat edilecek en önemli ölçü takviye fazı ile HA'nın herhangi bir sıcaklık değerinde birbiriyle reaksiyona girmemesi ve takviye fazının biyo-inert olmasıdır [25]. Aksi takdirde mekanik özelliklerde istenildiği kadar iyileşmenin elde edilmesi HA'nın kullanılmasında ki en önemli ölçüt olan biyo-uyumluluğu tamamen ortadan kaldıracaktır [26]. Bu sebeple oldukça yüksek kırılma tokluğu ve sertlik değerlerinin elde edildiği, biyolojik olarak insan bünyesi ile olumsuz anlamda etkileşmeyen zirkonya (ZrO₂) yaygın olarak HA ile kompozit oluşturmak üzere kullanılmaktadır [25, 27- 30].

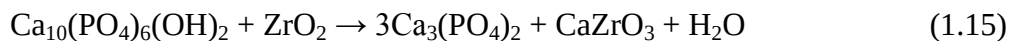
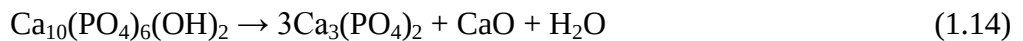
1.4.1 Hidroksiapatit ve Zirkonya Kompozitlerinin Faz Dönüşümleri

HA ve zirkonyanın kullanılmasıyla üretilen kompozit yapıda oluşabilecek en önemli sorun; sinterleme işlemi esnasında HA ile ZrO_2 arasında meydana gelebilecek iyon değişimi ($Ca^{+2}-ZrO^{+2}$) sonucu [31] HA'nın yüksek sıcaklıklarda ki ısı kararlılığını düşürerek, biyo-uyumluluğunu olumsuz etkileyebilecek reaksiyon ürünlerinin oluşmasını sağlayan faz dönüşümlerinin meydana gelmesidir. HA ile zirkonya arasındaki iyon değişimi aynı zamanda, yüksek kırılma tokluğu-sertlik optimizasyonu sağlanmış yarı kararlı zirkonyanın tam kararlı hale gelmesiyle kompozitin mekanik özelliklerinin olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır.

HA ile zirkonya, yüksek sıcaklık sinterlemelerinde TCP ve/veya $CaZrO_3$ dönüşür. HA'ya zirkonya ilavesinin artmasıyla birlikte aşağıdaki kimyasal denklemde gözüktüğü gibi HA'nın bozunumuda dolayısıyla artmaktadır. Bunun nedeni ise zirkonyanın varlığında HA yapısından CaO'nun daha hızlı çekilmesi ve bunun sonucu olarak HA bozunmasıdır. Ortamda bulunan zirkonyanın artması ile HA'nın bozunması hızı da o oranda artış gösterecektir [34]. Başlangıçta açığa çıkan CaO yarı kararlı zirkonya ile katı eriyik oluşturur. Ancak, daha sonra zirkonyanın çözüdürebileceğinden daha fazla CaO salınımı olması halinde zirkonya ile Eşitlik 1.13'te ki gibi $CaZrO_3$ oluşturmaya başlar. Bu noktada artık yarı kararlı zirkonyadan bahsetmek söz konusu değildir.



HA, sinterleme esnasında önce β -TCP' a daha sonra bu sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda da α -TCP' a dönüşür. Ancak bu dönüşüm zirkonya varlığında $1300^\circ C$ gibi bir sıcaklığın altında gerçekleşir. Bu durumda bize zirkonya ilavesinin, HA'nın bozunmasına olan etkisini açıkça göstermektedir. Aşağıdaki kimyasal reaksiyon denkleğinde ise HA'nın zirkonya ihtiva etmediği durumda (Eşitlik 1.14) ve zirkonya ihtiva ettiği (Eşitlik 1.15) durumdaki oluşabilecek reaksiyon ürünlerini göstermektedir [31].



HA-ZrO₂ kompozitlerinde, faz dönüşümleri açısından HA olumsuz etkilenebildiği gibi aynı durum zirkonya içinde geçerlidir. HA ile ZrO₂ etkileşiminde HA fazı bu etkileşimden biyo-uyumluluk ve biyo-aktiflik açısından zarar görürken, ZrO₂ fazı ise kompozit yapısındaki asli görevi olan mekanik özelliklerin geliştirilmesi yönünden zarar görmektedir. Bilindiği gibi ZrO₂ oda sıcaklığında kararlı olarak monoklinik ve daha yüksek sıcaklıklarda sırasıyla tetragonal ve kübik yapıda bulunmaktadır. Saf haldeki ZrO₂ fazı ısınıp soğuması esnasındaki faz dönüşümlerinin etkisi ile mekanik açıdan oldukça işlevsiz hale gelmektedir. Dolayısıyla ZrO₂ fazı Y₂O₃, MgO ve CaO gibi katışkılarla kararlı hale getirilerek bu faz dönüşümü önlenmeye çalışılmıştır. Ancak yarı kararlı ZrO₂ yapısı kırılma tokluğu-sertlik gibi mekanik özelliklerinin en iyi dengelendiği yapı olarak bilinmektedir. Zirkonyanın varlığında CaO; (1.14) no.lu eşitlikte gösterildiği gibi başlı başına, zirkonya içinde çözünerek kalsiyum kararlı edilmiş zirkonya veya zirkonyanın çözebileceği CaO miktarının aşılması durumunda ise zirkonya ile reaksiyona girerek kalsiyum zirkonat oluşturabilir. Bu durumda CaO, zirkonya fazını tam kararlı yaparak mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir.

1.4.2 Hidroksiapatit ve Zirkonya Kompozitlerinin Biyolojik Özellikleri

HA-zirkonya kompozitlerde; HA yüksek biyo-uyumluluğu ve biyo-aktifliği sayesinde implantın canlı bünyesine, herhangi bir kötü etkileşim olmaksızın uygulanabilmesini sağlamaktadır. Genel olarak HA-zirkonya kompozitinin biyo-uyumluluk özelliği; toksisite, kanserli hücre oluşumunu tetikleyici etkisi olup olmadığı, kimyasal inertliği ve canlı vücudunda ki kararlılığı gibi değişkenlere bağlıdır [35, 36]. Zirkonya biyo-inert olması sebebiyle canlı vücudunda herhangi bir dokuyla iyi ya da kötü anlamda etkileşime girmemektedir. Zirkonyanın bu özelliği biyolojik uygulamalarda takviye malzemesi olarak seçilmesinde oldukça belirleyicidir. Ancak mekanik olarak HA'ya takviye olarak kullanılması ve biyo-inert olması gibi avantajlarının yanında en önemli dezavantajı; sinterleme esnasında biyolojik açıdan kompozitin biyo-uyumluluğunu düşüren TCP ve kalsiyum zirkonat gibi yan ürünlerin oluşumuyla sonuçlanan, HA'nın kimyasal bozunumunun gerçekleşmesini hızlandıran etkisinin olmasıdır [37]. HA-zirkonya kompozitinin

bozunumu ile oluşan yan ürünler, canlı dokulara ve kan hücrelerine hasar verici etkisinin olmasından dolayı ciddi sonuçlar doğurabilir. HA-zirkonya kompozitlerinin implant uygulamalarında ki kullanımı ancak HA çözünmesinin ve ikincil fazlara bozunmasının belirli seviyede tutulması ile başarılı olabilmektedir [38]. Ancak diğer taraftan kompozit yapısında ki gözenekler ve mikro-çatlaklar canlı hücrelerin gelişip çoğalabilmesi için kritik bölgelerdir. Dolayısıyla kompozitin biyo-aktiflik özelliği yapıdaki gözenek ve mikroçatlaklara bağlıdır. Zirkonya varlığında HA'nın su salınımı hız kazanır ve herhangi bir sinterleştirici bulunmadığı durumlarda zirkonya miktarı gözeneklilik seviyesini artırıcı bir etkindir. Ancak zirkonya miktarının artması aynı zamanda HA'nın; CaO, CaZrO₃ ve TCP gibi biyo-uyumluluğu düşürecek ikincil fazlara bozunma hızını artırır ve CaO, TCP gibi fazlara bozunum sıcaklığını düşürür.

1.4.3 Hidroksiapatit ve Zirkonya Kompozitlerinin Yoğunlaşma ve Mekanik Özellikleri

HA'nın vücut içerisinde kullanımını kısıtlayan bir faktör; HA'nın sinterleme esnasında üstün yoğunluk artışının sağlanamamasıdır. Bu nedenledir ki HA'nın insan vücudunda kullanım alanını artıracak, bu eksik yönlerini giderecek katışkılara ihtiyaç duyulmuştur. Bu katışkıların HA'ya ilavesi esnasında sinterleme özelliğini artıracak, gerektiği yerde tane boyut kontrolünde stabilizatör görevi üstlenecek fakat biyo-uyumluluğu, biyo-aktifliği düşürmeyecek ve bu özellikleri olumsuz yönde etkileyecek oluşumların gözlemlenmesini engelleyecek nitelikte olmalıdır.

Bu amaçla sinterleştirici, stabilizatör görevi gören katışkıların başlıcaları; Na-Li-Mg-Ca floritler, Li-Na fosfatlar, Na-Mg-Al-Li-Si oksitler, K-Mg-Na karbonatlar ve Si gibidir. Bu katışkı malzemelerinden birçoğu (NaF ve AlF₃ dışındakiler) HA'nın sıvı faz sinterlemesi esnasında yoğunlaşabilirlik (sinterleme esnasındaki yoğunluk artışı) kabiliyetini artırmış veya difüzyon katsayısını artırmışlardır. Bunun yanı sıra, bu katışkılardan beklentilerimiz sinterleme kabiliyetinin artırılmasının yanında biyo-aktifliği düşürmemesi ve biyo-uyumluluğu düşük yapıların oluşmasının önüne geçilmesidir. Ancak bu katışkılarının birçoğu HA'nın sinter kabiliyetini artırması yanında biyo-aktifliği ve biyo-uyumluluğu

düşürücü etkide bulunan α veya β TCP ve/veya CaO oluşumlarının gözlemlenmesini tetiklemiştir. TCP'nin biyolojik açıdan parçalanabilirliği artırması ve CaO'nunda malzemenin dekohezyonuna yol açmasından dolayı, bunlara ek olarak biyo-uyumluluklarının bulunmaması nedeniyle kesinlikle oluşmaması amaçlanmaktadır. Bu veriler ışığında sonuç olarak HA'ya ilave edilecek katışkılardan; sinter kabiliyetini artırması, HA'da herhangi bir ayrışmanın meydana gelmemesi ve biyo-uyumluluğu düşük malzemelerin oluşumunun engellenmesi istenmektedir [35].

Saf HA'nın mekanik özelliklerini artırıcı yöntemler arasında zirkonyanın kullanılması; takviye fazı olarak HA yapısında kullanıldığında yüksek mekanik özelliklerin yakalanması ve saf HA'nın biyo-uyumluluğunda herhangi bir olumsuz etkiye neden olmaması nedeniyle oldukça ilgi görmüştür. Ancak bu gibi olumlu etkilerinin yanında zirkonyanın HA'nın yapısında takviye fazı olarak kullanılmasıyla birlikte; HA'nın TCP, CaO ve kalsiyum zirkonat (CaZrO_3) gibi bileşenlere bozunma sıcaklıkları $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığından, $1000\text{--}1150^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığına gerilediği tespit edilmiştir [39]. HA'nın bozunma prosesi; ikincil faz ve su buharı oluşumuyla sonuçlanması sebebiyle, sinterlenmesi esnasında yoğunlaşabilme özelliğine olumsuz etkisi bulunmaktadır ve bu durumun sonucu olarak sinterleme ile en yüksek yoğunlaşma elde edilemediğinden mekanik özelliklerde istenilen nitelikler yakalanamamaktadır. TCP gibi oluşan ikincil fazlar ayrıca HA'nın; çatlak büyüme ve biyo-uyumsuzluğunun artışına daha duyarlı hale gelmesine neden olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle üstün mekanik özellikler elde edebilmek için HA-ZrO₂ kompozitleri; herhangi bir bozunma prosesi gerçekleşmeksizin, mümkün olan en yüksek yoğunlaşma değerleriyle sonuçlanabilecek sinterleme işleminden geçirilmelidirler. Ancak şu ana kadar basınçsız, hava atmosferinde gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde en yüksek yoğunlaşmayı elde etmek, HA-ZrO₂ kompozitlerinin bozunma probleminden dolayı mümkün olamamıştır. Bu nedenle sıcak presleme, sıcak izostatik presleme yüksek yoğunluğa ulaşabilmek amacıyla ve nemli atmosferde sinterleme ile de HA'nın bozunumunu azaltıcı etkisi olduğundan kullanılabilecek alternatif yöntemler olarak karşımıza çıkmaktadırlar [39].

Sonuç olarak seramikler gibi gevrek malzemelerde tokluk, sertlik, mukavemet, elastisite modülü gibi mekanik özellikler; doğrudan doğruya yapıda bulunan gözenek miktarı ve dağılımıyla alakalıdır. Dolayısıyla HA-ZrO₂ kompozitlerinin mekanik özelliklerinin en yüksek değerlere ulaşabilmesinde sinterleme aşamasının oldukça

önemi vardır. Başarılı bir sinterleme prosesi ile kompozit yapısında; hem gözenekliliğe neden olan HA'nın bozunumu yavaşlatılacak hem de var olan gözeneklilik miktarının ve dağılımının en düşük seviyeye indirilmesiyle mekanik özellikler oldukça iyi olacaktır.

1.5 Tezin Amacı

Bu tezin amacı HA ve yarı kararlı hale getirilmiş zirkonya kompozitlerine, itriyum florür ilavesinin içyapı ve mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesidir. HA-TZP kompozitleri biyolojik ve mekanik özelliklerin en iyi elde edildiği biyoseramiklerden biri olması nedeniyle, yapay kemik uygulamalarında oldukça ilgi gören malzemelerdendir. Ancak, HA-TZP kompozitlerinde HA'nın üstün biyolojik özelliği ve TZP'nin yüksek mekanik özelliklerinin kombinasyonu elde edilmesine rağmen, kompozitin herhangi bir sinterleştirici ilavesi olmadığı durumda sinterlenmesi esnasında HA'nın bozunumunun hız kazanması biyolojik ve mekanik özellikler açısından önemli sorun oluşturmaktadır. Bu nedenden dolayı kompozitin sinterlenebilirlik özelliğini iyileştirmek adına mevcut çalışmada HA-TZP kompozitlerine itriyum florür ilave edilmiştir. TZP ve YF_3 belirli oranlarda HA ile karışım haline getirilerek 11 farklı kompozisyon elde edilmiştir. Hazırlanan karışımlardan elde edilen peletler 800°C'den 1400°C sıcaklığa kadar, 7 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş ve üretim kademesi sonrası sinterlenen peletler karakterize edilmiştir. İlk kompozisyon tamamen HA'dan oluşurken, ikinci kompozisyon yalnızca HA-TZP tozlarını ihtiva etmektedir. Diğer karışımlarda ise YF_3 ve TZP miktarı değiştirilerek farklı kombinasyonlar elde edilmiştir. Deneysel parametrelerin değişimiyle birlikte; YF_3 takviyeli HA-TZP kompozitlerinin sinterlenebilirlik özelliklerindeki değişimleri ve mekanik özelliklerinin yorumlanabilmesi için, gelişen mikroyapı (X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM)), fonksiyonel grupların belirlenmesi (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)), yoğunluk ölçümü, mikrosertlik ölçümü ve kırılma tokluğu hesabının yapılması amaçlanmıştır.

2. DENEYSEL YÖNTEMLER

2.1 Deneyde Kullanılan Malzemeler

Yarı-kararlı zirkonyaya ait özellikleri firma tarafından belirtilen (Tablo 2.1), oda sıcaklığında yüksek tokluğa sahip olan tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP) Zirconia Sales Inc. firmasından temin edilmiştir.

Tablo 2.1 Yarı-kararlı zirkonyaya ait özellikler (Zirconia Sales Inc.).

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Isıl Genleşme Katsayısı (1/°C)	Çalışma Sıcaklığı (max. °C)
TZP	6,04	$5,7-11 \times 10^{-6}$	2400

Tablo 2.2’de belirtilen özelliklere sahip YF₃ tozu Sigma–Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Tablo 2.2 YF₃ tozuna ait özellikler (Sigma–Aldrich).

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Safılık (%)
YF ₃	4,01	99,99

Hidroksiapatit (HA) ise çöktürme yöntemi ile laboratuarda üretilmiştir.

2.2 Hidroksiapatitin Üretilmesi

Laboratuar çalışmalarında kullanılan saf HA çöktürme yöntemiyle üretilmiştir [31-33]. Çöktürme yönteminde; Kalsiyum nitrat–tetra hidrat (Ca(NO₃)₂)·4H₂O ve di–amonyum hidrojen fosfat ((NH₄)₂HPO₄) kimyasalları birbirleriyle karıştırılarak saf

HA elde edilmesi amaçlanmıştır. Öncelikle distile su kullanılarak 0,5M $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 0,3M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. HA'nın doğru sitokiyometrisinin olabilmesi için Ca/P oranı 1,67 olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. İşlem sırasında hazırlanan her iki çözeltinin 11–12 pH değerlerini sağlamak amacıyla her iki çözeltiye de amonyum çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra karıştırılmakta olan di–amonyum hidrojen fosfat çözeltisine, hazırlanan kalsiyum nitrat çözeltisi damla yöntemiyle ilave edilmiştir. Karıştırma esnasında; hazırlanan çözelti karışımı ilk önce reaksiyon hızını artırmak amacıyla kaynama noktasına kadar ısıtılmıştır, daha sonra çözelti karışımı oda sıcaklığında bir gün boyunca karıştırılmıştır. Bir günlük karıştırma sonrası elde edilen çökelti ürünü; ince filtre kağıtlarıyla filtre edilmiştir. Daha sonra elde edilen nihai ürün 200°C 'de bir gece etüvde kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen HA kristalleri agat havanda dövülerek topaklanması giderilmiştir. HA tane boyut dağılımı $75\mu\text{m}$ ve daha küçük boyutta olacak şekilde elekten geçirilmiştir. Elenen saf HA tozları 600°C 'de 10 dakika süreyle kalsine edilmiştir. XRD analizi yapılarak HA üretiminin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

2.3 Hidroksiapatit ve Yarı–Kararlı Zirkonya Kompozitlerinin Hazırlanması

HA–TZP kompozitlerinin hazırlanmasında; Tablo 2.3'te içeriği belirtilen HA, TZP ve YF_3 tozları kullanılmıştır. Kompozisyon reçeteleri Tablo 2.4' te belirtilen ağırlıkça % değerleri belirtilen kompozisyonlar, HA, TZP ve YF_3 tozlarından üretilmiştir. Bilyalı değirmende bu kompozisyonlar alumina bilyeler kullanılarak etanol ortamında seramik potada 1 saat kadar sulu karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemi sonrası elde edilen karışım manyetik karıştırıcıya konularak etanolu uçurulmuştur. Etanolu uçurulan karışım 60°C 'de ki etüvde yaklaşık olarak 1 gün kadar bekletilmiş ve agat havanda kompozisyonların topaklanması giderilmiştir. Etüvde 150°C 'de kompozisyonlar kurutulmuştur. Her bir kompozisyon 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C 'de 1'er saatlik sinterlemeye tabi tutulmuştur.

Tablo 2.3 Kompozit hazırlamada kullanılan tozların gösterimi.

Malzeme	Gösterimi	Kimyasal Formülü
Hidroksiapatit	HA	%100 HA
Yarı-kararlı Zirkonya	TZP	%3 Y_2O_3 + %97 ZrO_2
Yttrium Florür	YF_3	%99,99 YF_3

Tablo 2.4 Hidroksiapatit ve yarı-kararlı zirkonya kompozitleri.

Numune No.	Numune Gösterimi	Kompozisyon Reçeteleri (%ağırlık)
1	HA	%100HA
2	5ZHA	%5TZP + %95HA
3	5ZHA0,5F	%5TZP + %94,5HA + %0,5 YF_3
4	5ZHA1F	%5TZP + %94HA + %1 YF_3
5	5ZHA2,5F	%5TZP + %92,5HA + %2,5 YF_3
6	10ZHA0,5F	%10TZP + %89,5HA + %0,5 YF_3
7	10ZHA1F	%10TZP + %89HA + %1 YF_3
8	10ZHA2,5F	%10TZP + %87,5HA + %2,5 YF_3
9	20ZHA0,5F	%20TZP + %79,5HA + %0,5 YF_3
10	20ZHA1F	%20TZP + %79HA + %1 YF_3
11	20ZHA2,5F	%20TZP + %77,5HA + %2,5 YF_3

2.4 Karakterizasyon Yöntemleri

2.4.1 Yoğunluk Ölçümleri

Peletlerin kompakt yoğunlukları; peletlerin geometrik verilerinden yola çıkılarak hesaplandı. Saf HA'nın 600°C'de 10 dakika kalsine edilmesi sonrası TZP ve YF₃ ile çeşitli oranlarda hazırlanan peletler basınçsız presleme ile üretildi. Peletlerin sinterleme öncesi ham yoğunlukları ve 7 farklı sıcaklıkta ki sinterleme sonrası yoğunlukları geometrik yöntemle hesaplandı.

$$V = \left(\pi \cdot D^2 / 4 \right) \cdot h \quad (2.1)$$

$$d = w / V \quad (2.2)$$

Peletlerin ham ve sinterleme sonrası yoğunluk ve hacim ölçümleri yukarıda ki (2.1) ve (2.2) denklemler kullanılarak hesaplandı. Denkliklerde ki V= pelet hacmini, D=pelet çapını, h= pelet yüksekliğini, d=kütle (yığın) pelet yoğunluğunu, w= pelet ağırlığını ifade etmektedir. HA'nın teorik yoğunluğu 3,156 g/cm³, TZP'ün teorik yoğunluğu 6,04 g/cm³, YF₃'ün teorik yoğunluğu 4,01 g/cm³ olarak literatürden edinildi [12, 24]. Üretilen HA-TZP kompozitlerinin görünür yoğunlukları % ağırlıklarından faydalanılarak aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplandı.

$$\rho = \frac{1}{\frac{w_{HA}}{3,156} + \frac{w_{HSY3}}{6,04} + \frac{w_{YF3}}{4,01}} \quad (2.3)$$

Peletlerin göreceli yoğunlukları; kompakt yoğunluklarının görünür yoğunluğa oranıyla elde edildi.

2.4.2 XRD Analizi

XRD analizi; deneyde kullanılan HA'nın üretildiğini tespit edebilmek, hem de 11 farklı kompozitin 7 farklı sinterleme sıcaklığında oluşacak fazların varlığını tayin edebilmek için uygulandı. 40kV/40mA'de Cu-Kα radyasyon ile her bir numune 3°/dak. tarama hızında ve 2θ 20-70° açı aralığında, BRUKER-ADVANCE D8 cihazı kullanılarak tayin edilen fazları tanımlamak için analiz sonuçları JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) değerleri ile karşılaştırıldı.

2.4.2.1 Kafes Parametresi ve Birim Hücre Hesaplaması

Saf HA ve HA-ZrO₂ kompozitlerine ait numunelerinin kafes parametreleri XRD analiz sonuçları ve eşitlik (2.4) ve (2.5) kullanılarak hesaplandı. HA, HA-ZrO₂ numunelerine ait hekzagonal kafes parametrelerini hesaplamada kullanılan eşitlikler;

$$a_0 = \left(\frac{\lambda}{2\sin\theta} \right) \sqrt{\left(\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c} \right)^2 l^2 \right)} \quad (2.4)$$

$$c_0 = \left(\frac{\lambda}{2\sin\theta} \right) \sqrt{\left(\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a} \right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2 \right)} \quad (2.5)$$

Eşitlikler (2.4) ve (2.5)'te ki a_0 ve c_0 : hesaplanan kafes parametrelerini; λ : X-Işınları dalga boyunu; θ : ilgili (hkl) düzlemlerine denk gelen Bragg açısını; a/c oranı ise: hesaplanan oranı temsil etmektedir. “ $\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)$ ” değerinin “ $\left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2$ ” değerinden büyük olduğu durumlarda “ a ” değerinin hesaplanmasında eşitlik (2.4), “ $h^2 + hk + k^2$ ” değerinin “ l^2 ” değerinden düşük olduğu durumlarda “ c ” değerinin hesaplamasında ise eşitlik (2.5) kullanılmaktadır.

Saf HA ve HA-ZrO₂’ ya ait numunelerin kafes parametrelerine bağlı olarak birim hücrelerine ait hacim değerleri aşağıda ki eşitlik yardımıyla hesaplandı. Eşitlik (2.6)’da V (Å³) birim hücrenin hacmini, a ve c Angstrom cinsinden hekzagonal kafes parametrelerini temsil etmektedir [40].

$$V = 2,589 \times a^2 \times c \quad (2.6)$$

2.4.3 FTIR Analizi

FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) analizi ile amaçlanan; deneyde kullanılan hammaddelere ait fonksiyonel grupların (OH⁻, PO₄³⁻, F⁻ vb.) bağları, numunelerin sinterlenmeleri sonrası iyonlar arası değişim (F⁻ ve OH⁻) ve bu değişimlerin kompozitlerin yoğunlaşabilirliğine, yüksek sıcaklık kararlılığına ve mekanik özelliklerine olan etkisine ışık tutmaktır. Bu amaçla FTIR analizi için 3 farklı ham tozlarda, HA-TZP kompozitlerinin özellikle ağırlıkça %0,5, %1 ve %2,5 YF₃ ilavesinin, 3 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numuneleri tercih edildi. FTIR analizi; PERKIN ELMER SPECTRUM 100 DTGS dedektörlü tek yansımali elmas kristal ile

4000cm⁻¹ ile 650cm⁻¹ aralığında kompozisyonların önceden sinterlenmiş pelet numunelerine ortalama 4 kez uygulandı. FTIR analizine göre deneysel numunelerde var olan bağlar ve dalga sayısına göre geçirgenlik oranı tespit edildi.

2.4.4 SEM Analizi

SEM analizi; çeşitli kompozisyon reçetelerine sahip HA-TPZ kompozitlerinin sinterlenebilirlik özelliğine, sinterleme sıcaklığının etkisini gözlemleyebilmek, hemde Vickers sertlik izlerinin ve çatlak boyutlarının görüntüsünü alabilmek amacıyla uygulandı. Analiz; PHILIPS XL30 SFEG mikroskobu kullanılarak 15kV voltajda ve 32000X büyütmede gerçekleştirildi. Öncelikle HA-TZP pelet kompozitlerinin yüzeyleri 1200 No'lu zımpara kullanılarak zımparalandı. Bu işlem sonrası her bir kompozit numunesi için 0,3µm'luk alumina ile parlatma işlemi yapıldı. Parlatılan numuneler yüzeyleri iyice temizlendi. Bu işlem sonrasında hazırlanan numuneler vakum ortamında saçılım yöntemiyle Polaron SC7610 cihazı kullanılarak yüzeyi altın kaplandıktan sonra SEM analizi gerçekleştirildi. Metalografik olarak hazırlanan HA-TZP kompozitlerine ait kompozisyonlara çeşitli yükler uygulanarak oluşturulan Vickers sertlik izlerinin ve çatlak boyutlarının tespiti SEM görüntüleri yardımıyla gerçekleştirildi. Mikrosertlik ve çatlak boyu için birkaç SEM görüntüsü örnek olarak gösterildi.

2.4.5 Mekanik Özelliklerin Tayini

2.4.5.1 Mikrosertlik Ölçümleri – Vickers

Malzemelerin mikro-sertlikleri Vickers mikro-sertlik INSTRON WOLPERT TESTOR 2100 model test cihazı kullanılarak belirlendi. Sinterlenen peletlerin mikro-sertlikleri ölçülmeden önce yüzey pürüzlülüklerini minimize edebilmek için yukarıdaki bölümde belirtilen parlatma işlemi uygulanmıştır. Elmas uçlu bir iğne ile disklerin üzerine 200 g yük 10 saniye boyunca basıldı. Baskı işleminden sonra oluşan şeklin köşegen uzunluğu ölçülerek hesaplandı. Ölçülen her numunenin her birinden 10 adet ölçüm alındı.

2.4.5.2 Mikrosertlik Yöntemiyle Kırılma Tokluğu Belirleme

Mikrosertlik testi sonucunda oluşan hasarın köşegenlerinden oluşan çentiklerden dolayı meydana gelen çatlakların uzunluklarına göre malzemelerin kırılma tokluğu belirlendi. Kırılma tokluklarının hesaplanması için iki denklem kullanılmaktadır. Çentiklerin oluşturduğu çatlakların şekillerine bağlı olarak hangi denklemin kullanılacağı belirlenmektedir.

Çatlakların şekilleri ile a (çentik izinin merkezinden köşesine olan mesafesi), c (çentik izinin merkezinden oluşan çatlak boyunun sonuna kadar olan mesafe) ölçüleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Buna göre ” c/a ” oranı 3’ten büyük ise Halfpenny şekli oluşmaktadır. Ama c/a oranı 3’ten küçük olursa Palmqvist şekli çatlaklar gözlemlenmektedir. Halfpenny şekilli çatlaklar oluştuğunda Evans ve Charles denklemini hesaplamalarda kullanıldı [41]:

$$K_{1c} = 0.0824 \frac{P}{C^{1.5}} \quad (2.8)$$

P: uygulanan yük (N);

C: çatlak uzunluğu (mm).

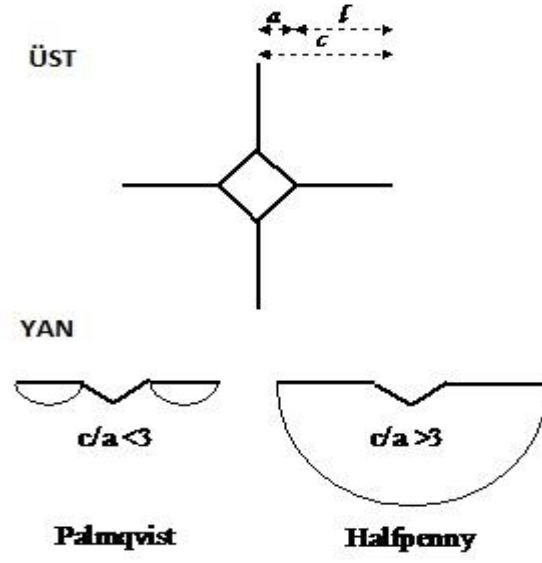
c/a oranı 3’ten küçük olunca Palmqvist şekilli çatlaklar görülür. Bu durumda Palmqvist eşitliği hesaplamalarda kullanıldı [42]:

$$K_{1c} = 0.035 \left(\frac{H^{0.6} E^{0.4}}{\phi^{0.6}} \right) \left(\frac{a}{(c-a)^{0.5}} \right) \quad (2.9)$$

H: Sertlik;

E: Elastisite modülü;

ϕ : Malzeme sabiti ($\phi \cong 3$).



Şekil 2.1 Vickers mikro-sertlik testinde oluşan Palmqvist ve Halfpenny şekilli çatlakların üstten ve yandan görünüşleri [43].

3. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELENMESİ

3.1 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

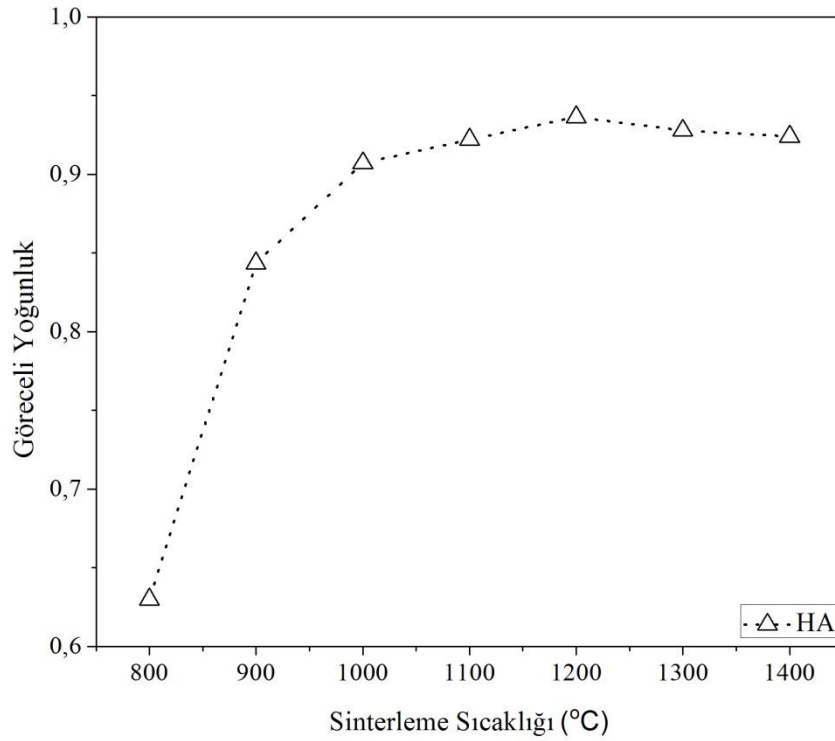
Üretilen HA-TZP kompozitlerinin (2.1), (2.2) ve (2.3) denklemlerinden yararlanılarak hesaplanan, sinterlenme öncesi görünür yoğunluğu ve ham yoğunluğu Tablo 3.1’de sunulmuştur. Kompozitlerin sıcaklıkla göreceli yoğunlukları ilişkilendirilerek grafikleri oluşturuldu (Şekiller 3.1-3.4). Genel olarak sıcaklıkla kompozitlerin göreceli yoğunluğunun arttığı tespit edildi.

Tablo 3.1 Kompozitlerin sinterleme öncesi ham ve görünür yoğunlukları.

Kompozitler	Sinterleme Öncesi	
	Ham Yoğunluk (d^* ,g/cm ³)	Görünür Yoğunluk (ρ ,g/cm ³)
HA	1,28	3,156
5ZHA	1,41	3,233
5ZHA0,5F	1,40	3,237
5ZHA1F	1,44	3,24
5ZHA2,5F	1,44	3,251
10ZHA0,5F	1,54	3,318
10ZHA1F	1,55	3,322
10ZHA2,5F	1,53	3,333
20ZHA0,5F	1,68	3,493
20ZHA1F	1,68	3,497
20ZHA2,5F	1,64	3,51

Not: d^* sinterleme öncesi numunelerin ham yoğunluğunu simgelemektedir.

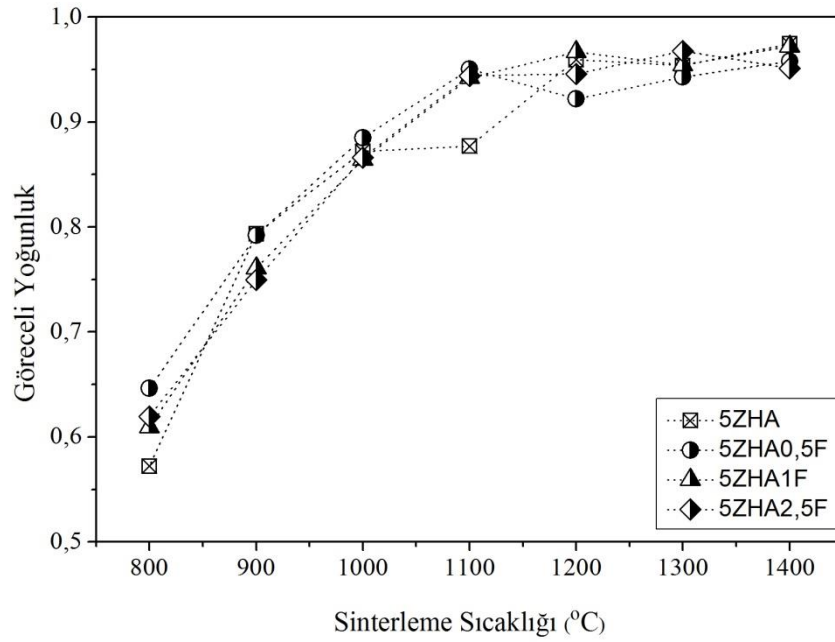
Şekil 3.1’de görüldüğü gibi saf HA’nın artan sinterleme sıcaklıklarıyla genel olarak göreceli yoğunluğunda artış görüldü. Saf HA’nın göreceli yoğunluğu 1200°C sıcaklık değerine kadar sıcaklıkla artış gösterirken bu sıcaklık değerinden sonra göreceli yoğunluğunda düşüş meydana geldiği gözlemlendi. HA’nın göreceli yoğunluğunda ki bu düşüş; HA’nın 1200°C sinterleme sıcaklığı üstünde TCP gibi ikincil fazlara bozunumu esnasında su açığa çıkması ve boşlukların artması ile açıklanabilir [31, 34, 44- 46].



Şekil 3.1 Sinterleme sıcaklığının HA’nın göreceli yoğunluğuna etkisi.

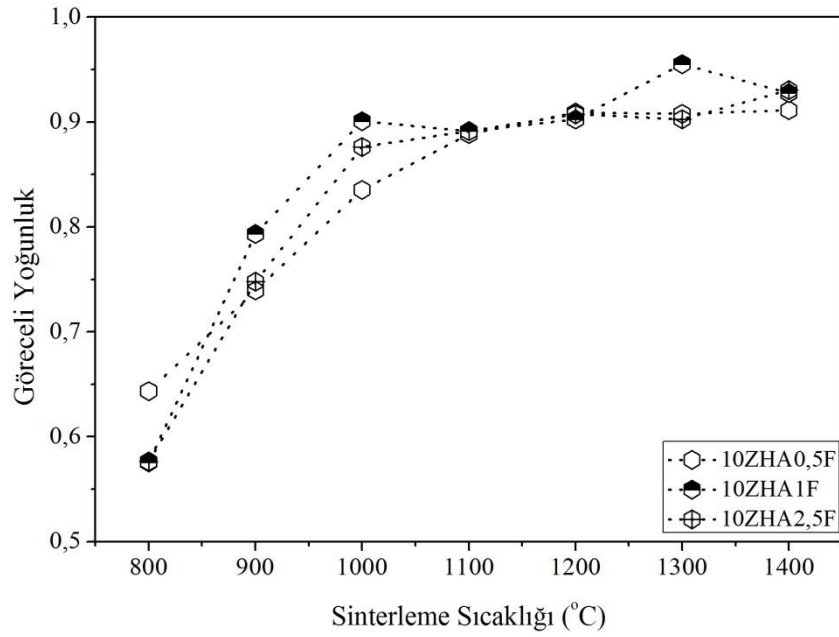
Şekil 3.2’de %5 yarı kararlı zirkonya içeren HA-TZP kompozitlerinde, sinterleme sıcaklığı ve ağırlıkça % YF₃ parametrelerinin göreceli yoğunluklarına etkisi gözlemlendi. Şekil 3.2’de 5ZHA’nın sinterleme sıcaklıklarıyla ilişkilendirilen göreceli yoğunluklarının 1000°C’ye kadar diğer YF₃ içeren 5ZHA kompozitlerle aynı oranda artış gösterdiği tespit edildi. Ancak 1000°C’den sonra göreceli yoğunluk değerinde ki artış YF₃ içeren kompozitlere göre daha az olmuştur. Bu durum

literatürde [47, 48] de belirtildiği gibi, YF_3 ilavesinin HA- ZrO_2 kompozitlerinin yoğunlaşabilirliğine olan olumlu etkisiyle örtüşmektedir. Şekil 3.2’de ki grafiğe göre; $1100^\circ C$ sinterleme sıcaklığında üç kompozitte hemen hemen aynı göreceli yoğunluk değerine ulaşmıştır ve bu sıcaklık değerine kadar sinterleme sıcaklığıyla göreceli yoğunluklarının doğru orantılı olarak arttığı gözlemlendi. $1200^\circ C$ ’de göreceli yoğunluk değerinin; %1 ağırlıkça YF_3 katkısında arttığı, %0,5 ağırlıkça YF_3 katkısında azaldığı ve %2,5 ağırlıkça YF_3 ilavesinde sabit kaldığı gözlemlendi. YF_3 ilavesi ile kompozit yapısında meydana gelen en önemli olay, Y^{+3} - Ca^{+2} ve F^- - OH^- iyon değişimleridir. Bu iyon değişimi ile birlikte HA yapısında ki Ca^{+2} ve OH^- iyonları yerini iyonik çapı daha küçük Y^{+3} ve F^- iyonlarının yer almasıyla kafes gerilmelerinin azalması sonucu daha kararlı yapı oluşmaktadır [49]. 5ZHA kompozitlerine YF_3 katkısının göreceli yoğunluğuna etkisi Şekil 3.2’de ki grafikte iki şekilde görülmektedir: katılan YF_3 miktarının optimum değerden düşük olması durumunda OH^- iyonları ile F^- iyon değişimi yeterli miktarda olamamaktadır ve yüksek sıcaklıklarda daha kararlı HA yapısı oluşturulamamaktadır. Bu durum sonucu HA’nın bozunumu gerçekleşmekte bozunum ürünü olan CaO ve H_2O oluşumları ile boşluk miktarı artmakta ve göreceli yoğunlukta düşüş gözlemlenmektedir. Ancak optimum değer aşılması durumunda ise bu sefer Ca^{+2} iyonları ile yer değiştirebilen Y^{3+} iyonlarının fazlalığı HA’nın bozunumunu tetiklemekte ve göreceli yoğunluğun tekrardan düşüşüne neden olmaktadır [50].



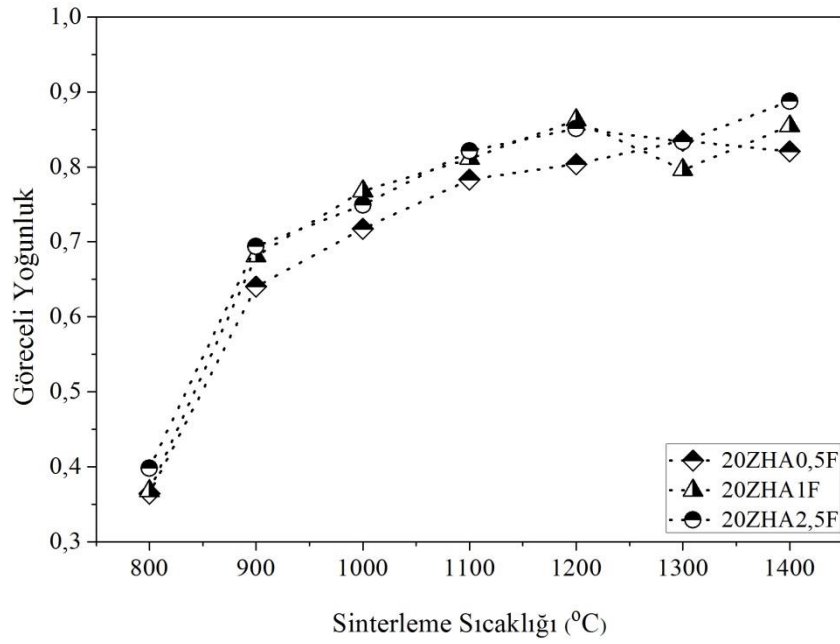
Şekil 3.2 Sinterleme sıcaklığının 5ZHA kompozisyonlarda % YF_3 ağırlık oranının göreceli yoğunluğuna etkisi.

Şekil 3.3'te gösterilen göreceli yoğunluk–sinterleme sıcaklığı grafiğinden de anlaşılabacağı gibi 10ZHA0,5F kompozitinin göreceli yoğunluğu sinterleme sıcaklığıyla doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Şekil 3.2 belirtilen kompozitlerde; 1100°C sıcaklıktan sonra meydana gelen düşüşün aksine Şekil 3.3'te gösterilen 10ZHA0,5F kompozitinde 1100°C sıcaklıktan sonra göreceli yoğunluğunda önemli bir düşüş meydana gelmediği gözlemlendi. Bu durumda: artan zirkonya miktarları ile HA'nın yapıda ağırlıkça azalması sonucu; daha yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıda bulunan FA yapısının oluşması için gerekli F^- iyonun azalması ile ağırlıkça %0,5 YF_3 içeren kompozisyon miktarında, Şekil 3.2'de ki grafikte gözlemlenen göreceli yoğunluktaki düşüşü önemli ölçüde elimine edebilecek yeterli oranda FHA katı çözeltisinin oluşumuna olanak sağlamasıyla açıklanabilir [39].



Şekil 3.3 Sinterleme sıcaklığının 10ZHA kompozisyonlarda % YF_3 ağırlık oranının göreceli yoğunluğuna etkisi.

Şekil 3.4'te göreceli yoğunluğu-sinterleme sıcaklığı ilişkilendirilen 20ZHA0,5F kompozitinin yoğunlaşabilirlik karakteristiği; Şekil 3.3'te 10ZHA0,5F kompozitinin göreceli yoğunluk ve sinterleme sıcaklığı ilişkisine benzerlik gösterdiği tespit edildi. 20ZHA grubu kompozitlerde etkin katışkının zirkonya olduğu ve zirkonyanın bu bozundurucu etkisinin ancak ağırlıkça %2,5 YF_3 ilavesi ile bir miktar önleyebildiği söylenebilir. Artan ağırlıkça % YF_3 miktarı ile FHA katı çözelti miktarı artmakta ve yüksek sıcaklıklarda zirkonyanın HA'nın bozunumunu tetiklemesi özelliğinin bu şekilde elimine edilebildiği grafikte görülmektedir. Ancak ulaşılan en yüksek göreceli yoğunluklarının diğer kompozisyon gruplarına nazaran düşük olması, literatürde [25, 31] bahsedildiği gibi zirkonyanın yoğunlaşma hızını olumsuz etkilemesi ile açıklanabilir.

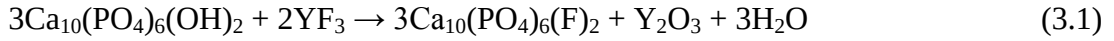


Şekil 3.4 Sinterleme sıcaklığının 20ZHA kompozisyonlarda % YF₃ ağırlık oranının göreceli yoğunluğuna etkisi.

Kompozit yapısında ki zirkonya miktarının artması ile HA'nın bozunumunun hız kazanması 20ZHA grubu kompozitlerde ulaşılan en yüksek göreceli yoğunluk değeri ile açıklanabilmektedir.

Şekiller 3.1–3.4'te ki göreceli yoğunluk sinterleme sıcaklığı grafikleri göz önüne alındığında yapıya YF₃ ilave edilmeksizin katılan zirkonya ile birlikte göreceli yoğunluk değerlerinde düşüşün meydana geldiği literatür de yapılan çalışmalarla paralellik gösterdiği tespit edildi [39, 44]. Bu durum literatürde belirtildiği gibi herhangi bir sinterleştirici olmadığı durumda (CaF₂, YF₃, MgF₂, ZrF₄ vb.) eşitlik 3.1'de belirtilen reaksiyonla TZP yapıdan daha fazla CaO çekerek HA'nın bozunumu hızlandırması ve açığa çıkan suyun yüksek sıcaklıklarda buharlaşması ile daha gözenekli bir yapının oluşmasına neden olmasıyla açıklanabilir. Bu durumun sonucu olarakta göreceli yoğunluk düşüş göstermektedir. Ancak yapıya YF₃ ilave edilmesi ile F⁻ ile OH⁻ iyon değişimi gerçekleşmekte, yapı daha kararlı hale geçerek suyun salınımını düşürmekte ve daha yüksek göreceli yoğunlukların elde edilmesine olanak sağlamaktadır [39, 45, 51]. Ancak bu çalışmalardan farklı olarak; yapıda takviyeli %3 Y₂O₃ ilaveli yarı kararlı zirkonya partikülleri kullanıldığında, belirli optimum değer üzerinde ki YF₃ ilavesinin göreceli yoğunluk değerlerinde düşüşe neden

olduğu tespit edildi [47]. Örneğin 5ZHA0,5F-1F-2,5F kompozitlerinde göreceli yoğunluk değerleri 20ZHA0,5F-1F-2,5F kompozitlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu noktada YF_3 ilavesinin göreceli yoğunluk üzerinde iki önemli rolü bulunmaktadır: bunlardan ilki HA yapısını, F-OH iyon değişimi ile daha kararlı hale getirerek zirkonyanın bozundurucu etkisini azaltmak, ikinci rolü ise Y^{+3} iyonlarının fazlalığı ile Eşitlik 3.1’de belirtilen reaksiyon ile açığa çıkan su miktarını artırarak göreceli yoğunluğunda düşüşün meydana gelmesine neden olmasıdır. Eşitlik 3.2’de ki reaksiyonla zirkonya miktarının artması ile, YF_3 miktarının yapıda optimum değer üzerinde bulunması durumunda, denklik sağ tarafa doğru işleyecek ve suyun salınımı hızlanarak göreceli yoğunluğun düşmesine neden olacaktır.

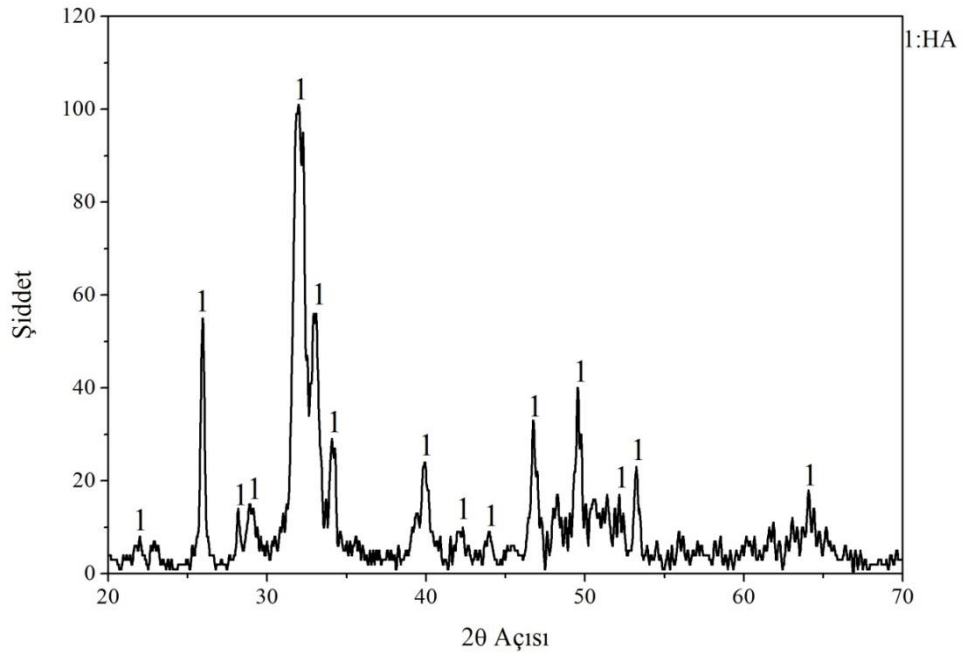


Bu etki 10ZHA grubu kompozitlerde açıkça görülmektedir. 5ZHA ve 20ZHA grubu kompozitlerde YF_3 ilavesinin etkin olduğu 5ZHA grubu kompozitler ve YF_3 ilavesinin yetersiz olduğu 20ZHA grubu kompozitlerde bu etki görülememektedir. Çünkü 5ZHA grubu kompozitlerde yapıda toplam Y^{+3} iyonun diğer kompozit gruplarına nazaran fazla olmaması ve 20ZHA grubu kompozitlerde de YF_3 ilavesinin yetersiz olması ile TZP’nin bozundurucu etkisinin ağır basması nedeniyle bu etki ideal olarak 10ZHA grubu kompozitlerde gözlemlenmektedir. 10ZHA grubu kompozitlerde 10ZHA0,5F kompoziti 10ZHA1F-2,5F kompozitlerine nazaran yeterli derecede F^- iyon kaynağı sağlayamadığından göreceli yoğunluğu düşük değerlerde gözlemlenmektedir. Fakat 10ZHA2,5F kompozitinde ise artan Y^{+3} miktarı ile yapıdan daha fazla suyun çekilmesi ile göreceli yoğunluğunda diğer YF_3 ilave oranlarına nazaran düşüşün meydana geldiği gözlemlendi.

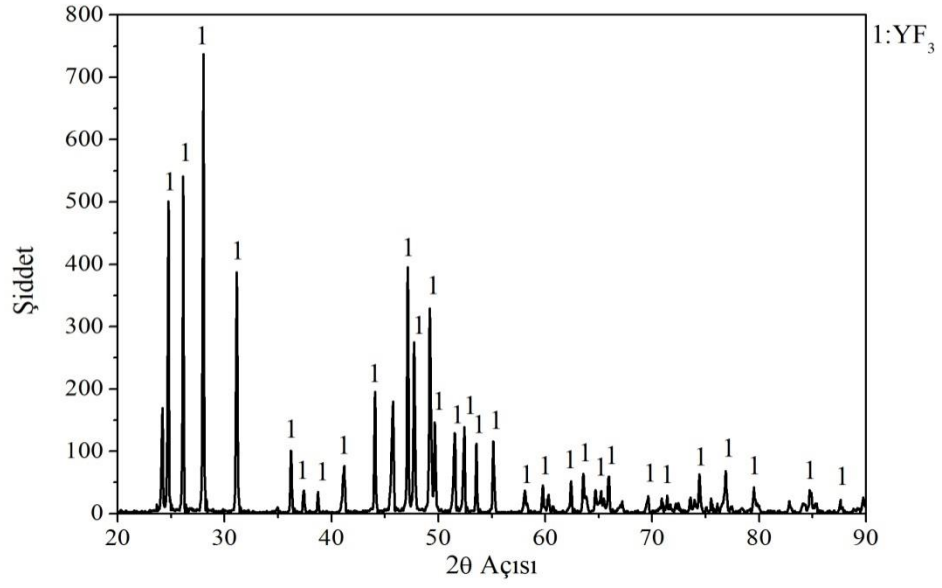
3.2 XRD Analiz Sonuçları

XRD analizi sonuçlarına göre; deneyde kullanılan ham malzemelerin ve sinterleme sıcaklığının etkisiyle HA-ZrO₂ kompozitlerinin yapısında meydana gelen faz dönüşümleri ve oluşan yeni fazlar, söz konusu fazlara ait standart (JCPDS) değerleri ile karşılaştırılarak tespit edildi. XRD analiz sonuçlarına göre; deneyde

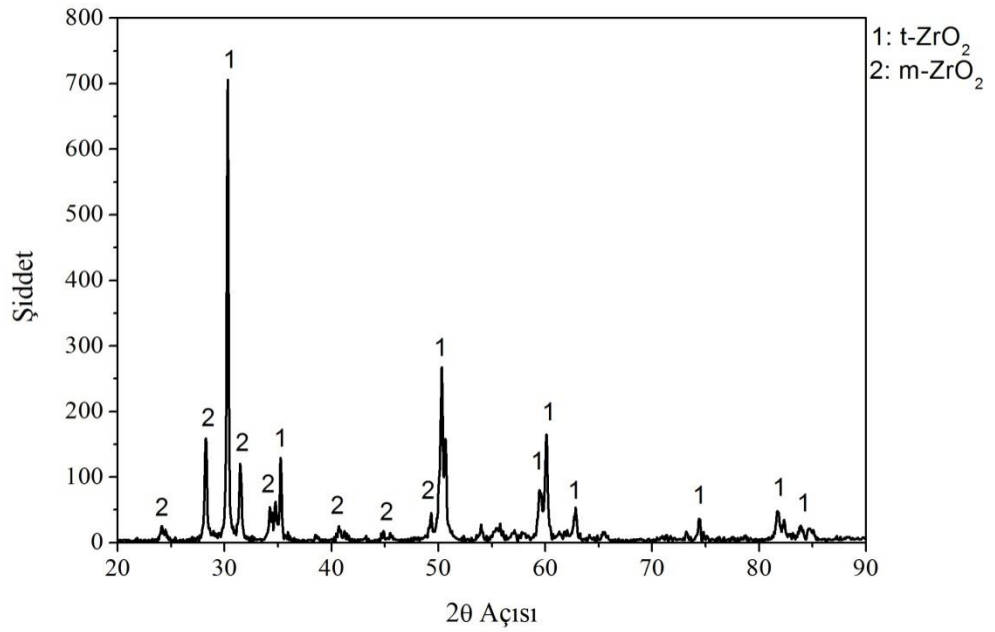
kullanılan ham malzemelerden Şekil 3.5'te HA'nın üretim sonucu elde edilen ürünün saf HA (JCPDS (# 09-0432)), Şekil 3.6'da YF_3 (JCPDS (# 32-1431)), Şekil 3.7'de ki TZP'nin $t-ZrO_2$ (JCPDS (# 50-1089)) ve $m-ZrO_2$ (JCPDS (#37-1484)) fazlarından oluştuğu tespit edildi. Her bir sıcaklıkta kompozitlerin XRD analizi ile oluşan fazlar; α -TCP (JCPDS (# 09-348)), β -TCP (JCPDS (# 9-169)), $CaZrO_3$ (JCPDS (# 35-0790)) ve CaO (JCPDS (# 48-1467)) olduğu tespit edildi (Şekiller 3.8-3.19).



Şekil 3.5 $600^\circ C$ 'de kalsine edilmiş saf HA'ya ait XRD analizi.



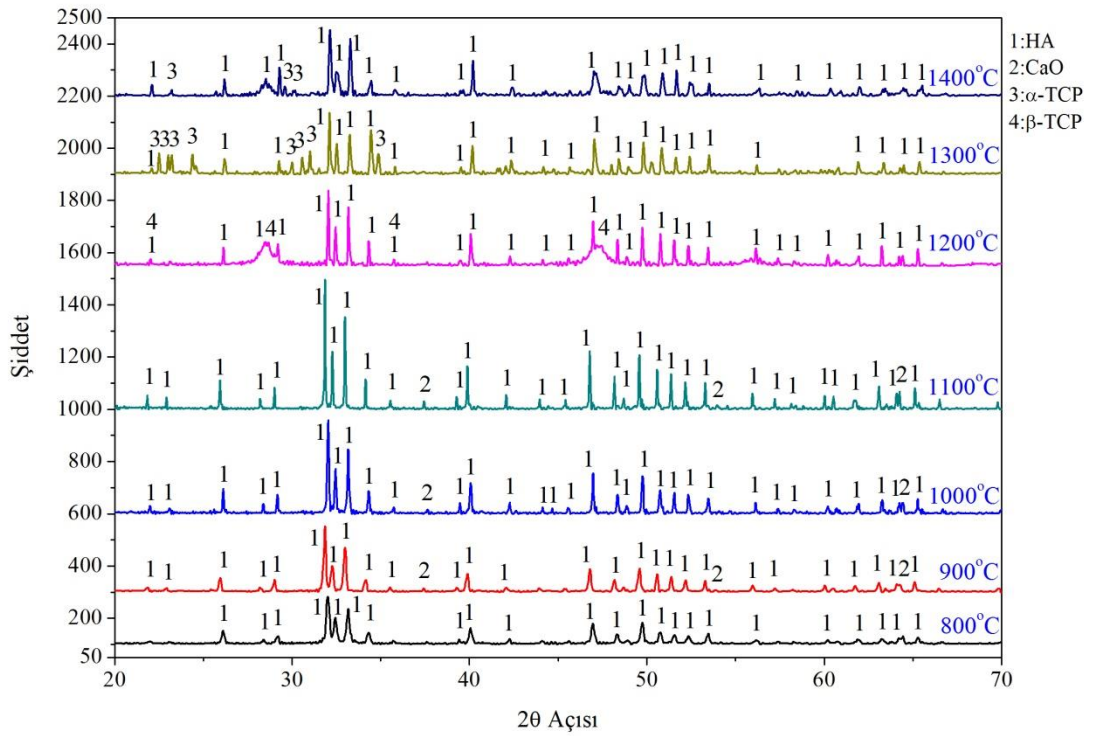
Şekil 3.6 Saf YF_3 'e ait XRD analizi.



Şekil 3.7 TZP'ye ait XRD analizi.

Şekil 3.8'de HA'nın çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerine ait XRD paternleri gösterilmektedir. 1100°C sinterleme sıcaklığına kadar HA'nın ana piki dahil diğer pik şiddetlerindede artış gözlemlendi. Bu durumun nedeni bir önceki

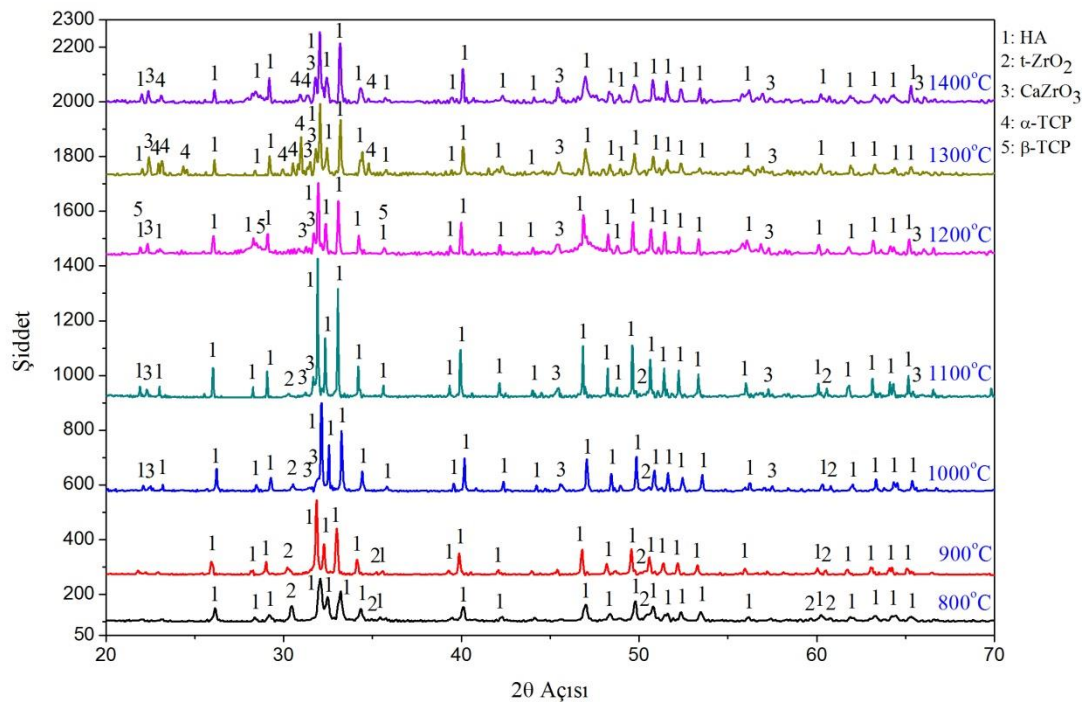
grafikte de açıkça görüldüğü gibi yapıda bulunması muhtemel amorf yapıdaki HA'nın artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte kristalize olması ile açıklanabilir [52]. Düşük sinterleme sıcaklıklarında (800-1100°C) yalnızca CaO yapısına rastlanırken, önce 1200 °C'de β -TCP ve daha sonra artan sıcaklıklarla bu fazın kararsız hale gelmesiyle 1300°C ve 1400°C gibi görece yüksek sinterleme sıcaklıklarında ise β -TCP'nin yerini alan α -TCP fazına rastlandı.



Şekil 3.8 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C'lerde sinterlenmiş HA'ya ait XRD analizleri.

Şekil 3.8'den farklı olarak Şekil 3.9'da 900 °C'den 1100°C'ye kadar olan sinterleme sıcaklıklarında CaO fazı görülmemektedir. CaO fazının yerine Şekil 3.9'da gösterilen XRD analizinde 1000 °C'den itibaren CaZrO_3 fazına rastlandı. Artan sinterleme sıcaklıklarıyla birlikte, özellikle 1100 °C'den sonra CaZrO_3 fazına ait pik şiddetlerinde artış, HA ve ZrO_2 fazlarına ait pik şiddetlerinde ise azalma görüldü. Bu durum, CaZrO_3 fazının oluşumu; yapıda mevcut ZrO_2 fazının HA'nın bozunum ürünü olan CaO ile kimyasal Eşitlik 1.13'deki gibi tepkimeye girmesiyle gerçekleşmektedir. Bunun nedeni ise CaO fazının ZrO_2 fazı ile katı eriyik

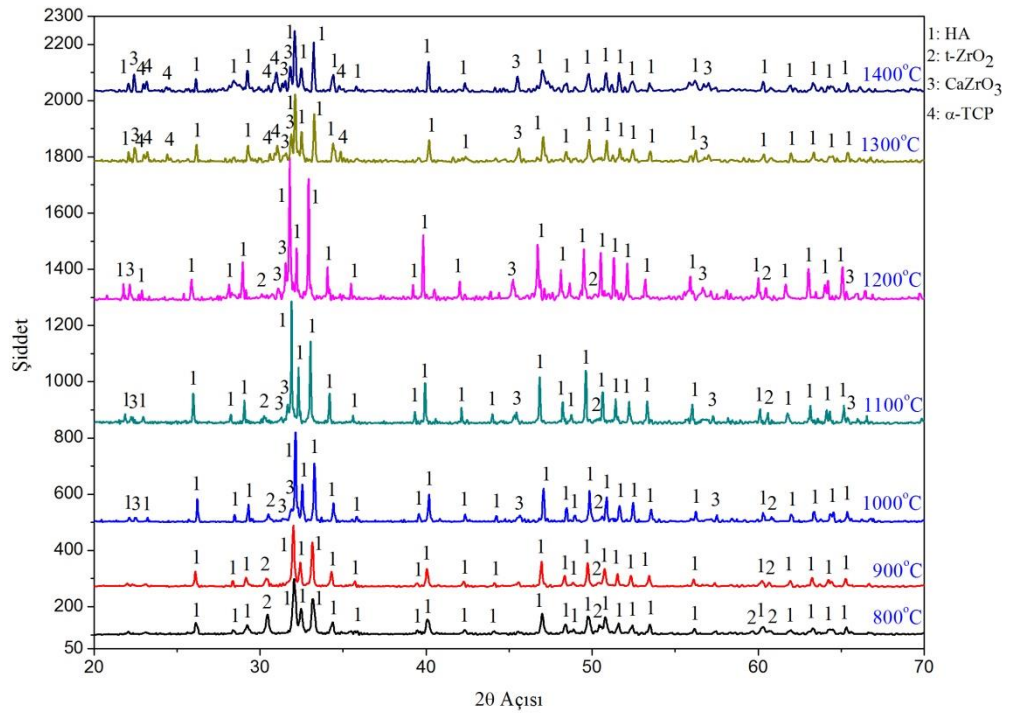
oluşturmasından kaynaklanmaktadır. 1100 °C’de bu fazın görülmemesi ise HA’nın bozunum ürünü olan CaO’nun, ZrO₂ çözündürebileceği miktarını aşması sonucu CaZrO₃ fazını oluşturmasıdır [45]. 1200 °C’de ise HA’nın bozunumunun hız kazanması ile önce, bu sıcaklıkta kararlı olan β -TCP, daha sonra artan sinterleme sıcaklıkları ile (1300 ve 1400 °C’de) bu sıcaklıklarda kararlı olan α -TCP fazına rastlandı [45, 46].



Şekil 3.9 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C’lerde sinterlenmiş 5ZHA’ya ait XRD analizleri.

Şekil 3.10’da gösterilen XRD analizinin Şekil 3.9’da ki XRD analizi ile benzer karakteristik gösterdiği görüldü. Ancak Şekil 3.9’dan farklı olarak, yapıya YF_3 ilavesi ile CaZrO_3 oluşum hızının azaldığı görüldü. Bu durum; 1100 °C’de sinterlenmiş 5ZHA ve 5ZHA0,5F’ye ait XRD paternlerinde her iki kompozisyon için ZrO_2 ve CaZrO_3 pik şiddetleri karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir. Söz konusu sinterleme sıcaklığında; 5ZHA’ya ait ZrO_2 pik şiddeti 5ZHA0,5F’ye ait ZrO_2 pik şiddetinden daha düşüktür ve aksine 5ZHA’ya ait CaZrO_3 pik şiddeti 5ZHA0,5F’ye ait CaZrO_3 pik şiddetinden daha yüksektir. Bu durum YF_3 katkısının HA- ZrO_2

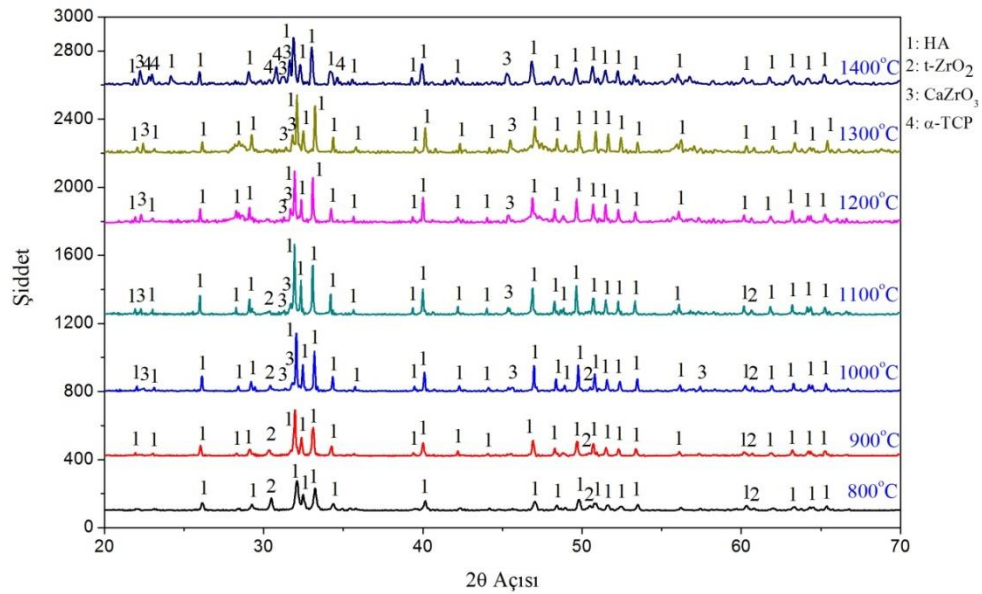
kompozitinin yüksek sıcaklık kararlılığına olumlu etkisini açıkça göstermektedir. YF_3 ile HA arasında iyon değişimi sonucu HA'ya nazaran yüksek sıcaklıklarda daha kararlı FHA yapısı oluşmakta ve HA'nın bozunumu ile oluşan CaO'nun oluşum hızını, dolayısıyla eşitlik 3.3'te ki reaksiyon ile $CaZrO_3$ oluşum hızını düşürmektedir. Bir başka çalışmada [45]; F^- iyon kaynağı olarak MgF_2 kullanıldığı durumlarda HA'nın bozunum hızının azaldığı, dolayısıyla Eşitlik 1.13'te gösterilen $CaZrO_3$ 'nin oluşum mekanizmasının yavaşladığı, mevcut çalışmada YF_3 'ün sinterleştirici olduğu durumda ki XRD analiz sonuçları ve kompozitin sinterleme karakteristiği ile benzer olduğu tespit edildi. Şekil 3.10'da ki bir başka göze çarpan farklılıkta Şekil 3.9'da ki 5ZHA kompozitinin aksine $1200^\circ C$ 'de β -TCP fazına rastlanmamasıdır. Bu durumda bize yapıya %0,5 YF_3 ilavesi ile kompozitin yüksek sıcaklık kararlılığına olumlu etkisine bir başka örnektir.



Şekil 3.10 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, $1400^\circ C$ 'lerde sinterlenmiş 5ZHA0,5F'ye ait XRD analizleri.

5ZHA1F kompozitine ait XRD analizi Şekil 3.11'de gösterilmektedir. 5ZHA ve 5ZHA0,5F kompozitinden farklı olarak, 5ZHA1F kompozitinin $1300^\circ C$ sinterleme sıcaklığında daha kararlı olduğu gözlemlenmektedir. Bu özellik $1300^\circ C$

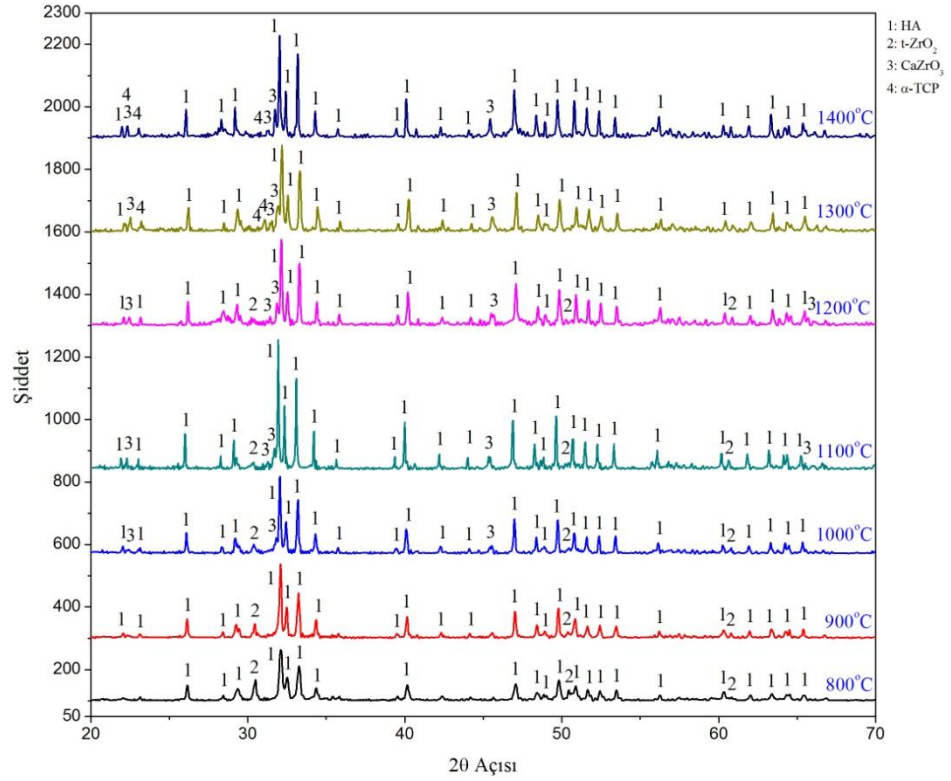
sinterleme sıcaklığında, XRD analizinde gözlemlenebilecek yeterlilikte α veya β TCP bozunum ürünlerine rastlanamaması ile teyit edilir. Diğer taraftan $\text{CaZrO}_3\text{-ZrO}_2$ bakacak olursak 5ZHA1F kompozitinin 5ZHA0,5F kompoziti ile benzer özelliği gösterdiği görülmektedir. Her iki kompozitin 1200°C 'de sinterlenmiş numunelerine ait XRD analiz sonuçlarında, ZrO_2 fazına ait pik görülmemektedir. CaZrO_3 fazına her iki kompozit içinde ilk olarak 1000°C 'de rastlanmıştır, ancak 5ZHA0,5F kompozitinde CaZrO_3 fazına ait pik şiddetlerinin 5ZHA1F kompozitinden daha yüksek olduğu, YF_3 ilavesinin artması ile CaZrO_3 fazının oluşum hızının bir miktar yavaşladığı gözlemlendi. Sonuç olarak YF_3 ilavesinin %0,5'ten %1'e artması ile ZrO_2 fazının HA'nın bozunumunu artırıcı etkisi tamamen elimine edilememiş ancak HA'nın yüksek sıcaklık kararlılığı 5ZHA0,5F kompozitine nazaran artış göstermiştir. Bu durumun en önemli kanıtı ise 1300°C 'de 5ZHA0,5F kompozitinde α -TCP fazına rastlanırken aynı sıcaklıkta 5ZHA1F kompozitinde α -TCP fazına rastlanmamasıdır. Literatürde [31], ağırlıkça %5,8 ZrO_2 içeren HA- ZrO_2 kompozitinde ise yapıda YF_3 veya herhangi bir sinterleştirici bulunmadığı durumda 1300°C 'de α -TCP fazı görülmesi bu durumu desteklemektedir.



Şekil 3.11 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C’lerde sinterlenmiş 5ZHA1F’ye ait XRD analizleri.

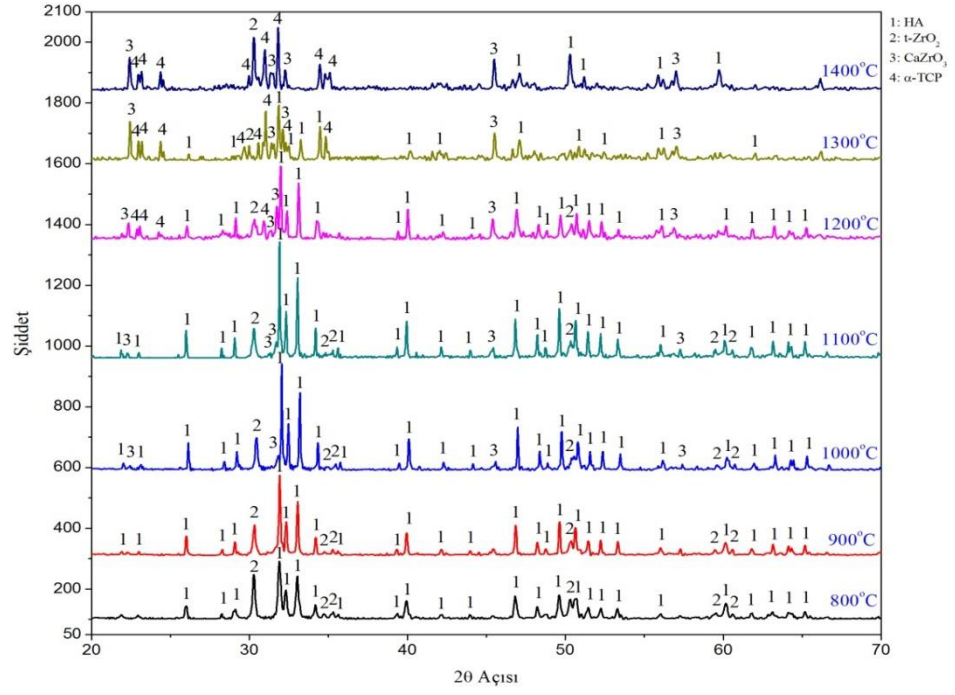
Şekil 3.12’de gösterilen XRD analizleri diğer kompozitlerde gözlemlenen XRD analizi ile benzer karakteristik göstermesine rağmen 1300°C sinterleme

sıcaklığında az da olsa HA'nın bozunum ürünü olan α -TCP'ye rastlandı. Bu durumda yapıya YF_3 ilavesinin miktarsal olarak ne kadar önemli rol oynadığı açıkça görülmektedir. Yapıya ilave edilen miktarın az olması etkin FHA katı çözelti oluşumunu sağlayamamasından dolayı yüksek sıcaklıklarda gerekli ısı kararlılığı sağlayamazken, optimum değer üstündeki YF_3 ilavesinin ise, Eşitlik 3.1'de gösterilen şekliyle, OH^- ile F^- iyon değişimi HA'nın bozunumunu suyun salınımını da hızlandırmıştır. HA ile YF_3 arasındaki iyon değişimi literatürde de ele alınmıştır [47]. Literatürde ağırlıkça % 25 ZrO_2 içeren HA- ZrO_2 kompozitine 5'te 1'i oranında, %5 YF_3 ilave edilmiş ve 1100 ve 1200°C sinterleme sıcaklıklarında HA'nın β -TCP ve α -TCP'ye bozunmadığını yani HA'nın ısı kararlılığının arttığını ortaya koymuş, bu çalışmada da YF_3 ilavesinin benzer etki yarattığı ancak YF_3 ilavesinin optimum değeri aşması ile, 5ZHA2,5F kompozitinde HA'nın 1300°C'de α -TCP'ye bozunduğu gözlemlendi. 5ZHA grubu kompozitlerinin XRD analiz sonuçları; 5ZHA ve saf HA'ya ait XRD analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında yapıya YF_3 ilavesinin HA'nın 1100 ve 1200°C gibi sinterleme sıcaklıklarında ısı kararlılıklarını artırdığı ancak YF_3 için kompozit yapısında bulunması gereken en uygun miktarın aşılması durumunda yüksek sıcaklıklarda ısı kararlılığın olumsuz etkilendiği görüldü. Dolayısıyla yukarıda ki veriler değerlendirildiğinde 5ZHA kompozisyon grubu için yapıya ağırlıkça %1 YF_3 ilavesinin en uygun olduğu söylenebilir.

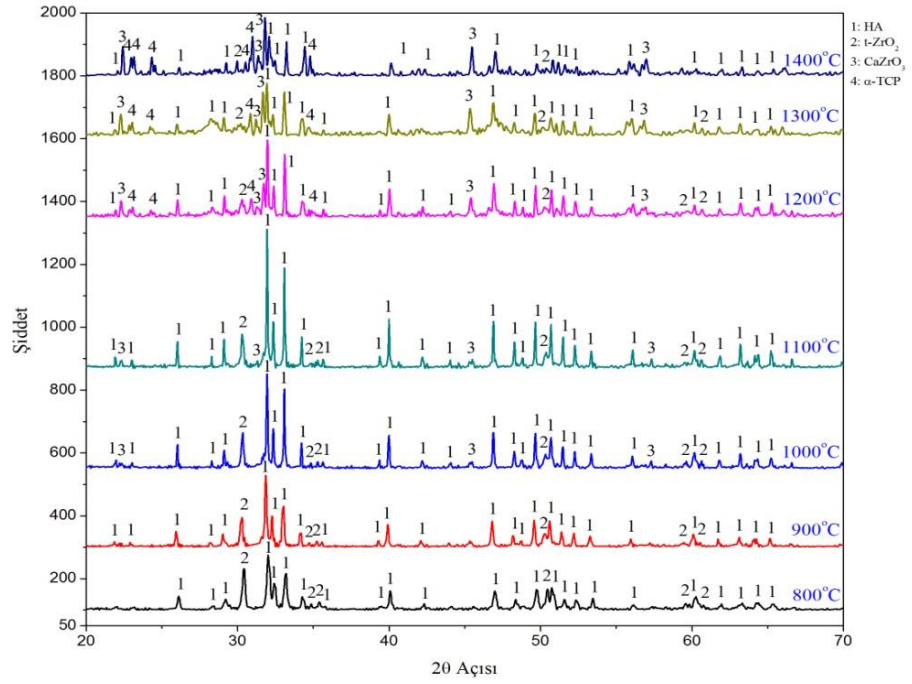


Şekil 3.12 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C’lerde sinterlenmiş 5ZHA2,5F’ye ait XRD analizleri.

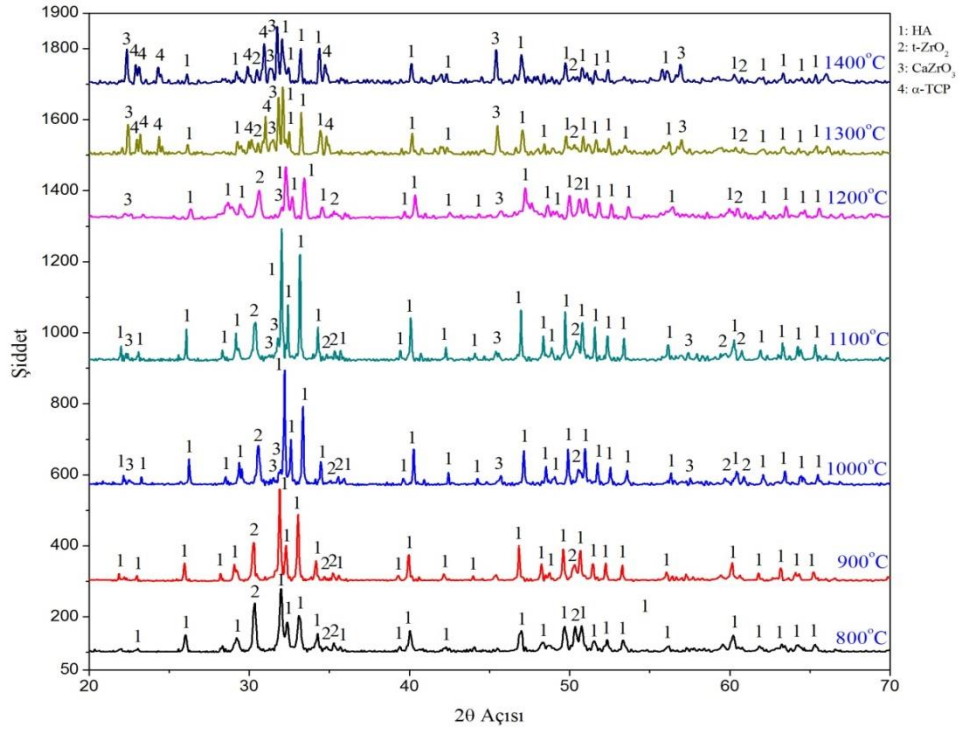
Şekiller 3.13-3.15’te 10ZHA kompozit gruplarına ait çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerinin XRD analizleri görülmektedir. Yukarıda ki XRD analizlerinde 5ZHA grubu kompozitlerin 1200°C’de sinterlenmiş numunelerinden farklı olarak söz konusu sıcaklıkta 10ZHA0,5F ve 10ZHA1F kompozitlerinde α -TCP fazına rastlandı. HA’nın bozunuma uğradığını gösteren iki önemli faz yapısı vardır: bu faz yapılarından ilki TCP, ikincisi ise CaZrO_3 ’dur. CaZrO_3 , CaO ’in ZrO_2 ’nin yapısında çözünebileceği maksimum miktarı aşması durumunda Eşitlik 3.3’te gösterildiği şekliyle oluşur [39, 45, 47]. 10ZHA grubu kompozitlerin 1300°C’de sinterlenmiş YF_3 ilaveli üç ayrı numune incelendiğinde bu sıcaklıkta ki en yüksek ısı kararlılığı sağlayacak en uygun miktarın ağırlıkça %1 YF_3 olduğu görülmektedir.



Şekil 3.13 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 10ZHA0,5F'ye ait XRD analizleri.



Şekil 3.14 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 10ZHA1F'ye ait XRD analizleri.



Şekil 3.15 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 10ZHA2,5F'ye ait XRD analizleri.

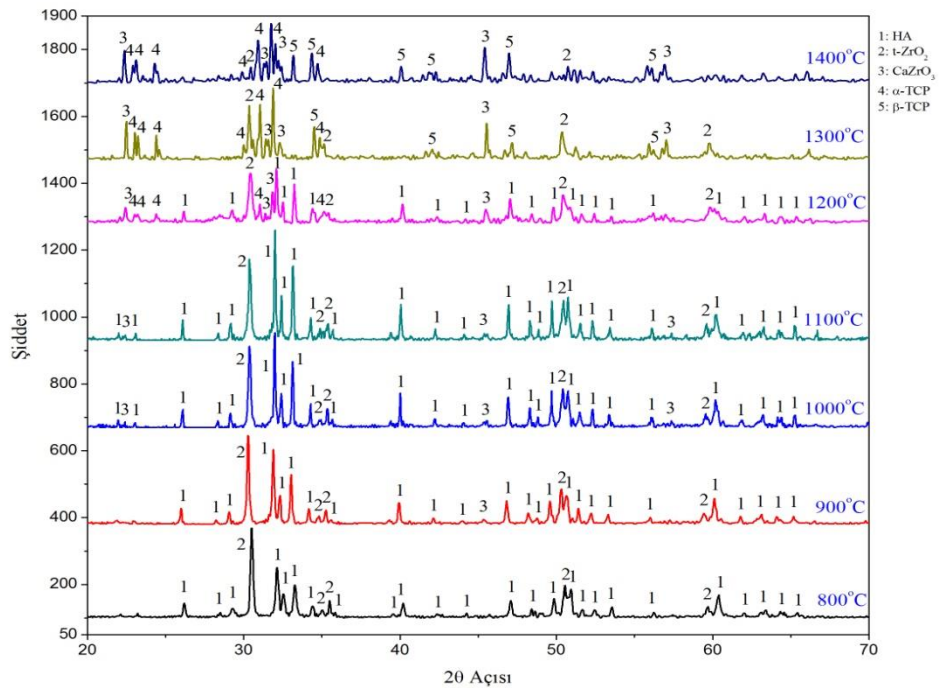
5ZHA ve 10ZHA grubu kompozitlere ait XRD analiz sonuçları incelendiğinde HA'nın bozunumunu etkileyen faktör ZrO_2 miktarındaki artıştır. İlk aşamada ZrO_2 , HA'nın Eşitlik 1.14'te ki gibi bozunması ile oluşan CaO yapısını ortamdaki ZrO_2 -CaO katı eriyiğini oluşturur. Ortamdaki CaO'nin ZrO_2 'nin çözündürebileceği maksimum miktarı aşması durumunda ise $CaZrO_3$ fazının oluşumuna sebebiyet verir. Diğer taraftan ortamda YF_3 bulunması durumunda ise Eşitlik 3.1'de ki Y_2O_3 fazı oluşmaktadır. Kompozit yapısında ZrO_2 'in çözündürebileceği maksimum Y_2O_3 miktarının aşılması durumunda da HA'nın bozunumu ile ortama salınan CaO'nin ZrO_2 ile yine $CaZrO_3$ oluşturması beklenir. Sonuç olarak 10ZHA grubu kompozitlerinde ağırlıkça % YF_3 ilavesinin ısı kararlılığına iki farklı etkisi bulunmaktadır. Bu etkilerden ilki; ortamda yeterli YF_3 bulunmadığı durumlarda HA'nın yüksek sıcaklıklarda ısı kararlılığı yeterli seviyelere ulaşamadığından CaO'nin salınımı fazla olmakta ve kompozit yapısındaki ZrO_2 -CaO katı eriyik doygunluğunu sağlayan bileşen olmaktadır. İkinci etkisi ise; kompozit yapısında bulunan YF_3 'ün olması gerekenden fazla olması durumunda ise bu sefer gereğinden

fazla F^-OH^- iyon değişiminin olması ile $ZrO_2-Y_2O_3$ katı eriyiğinin doygunluğunu sağlayan Y_2O_3 fazının Eşitlik 3.1’de ki gibi oluşmasıdır.

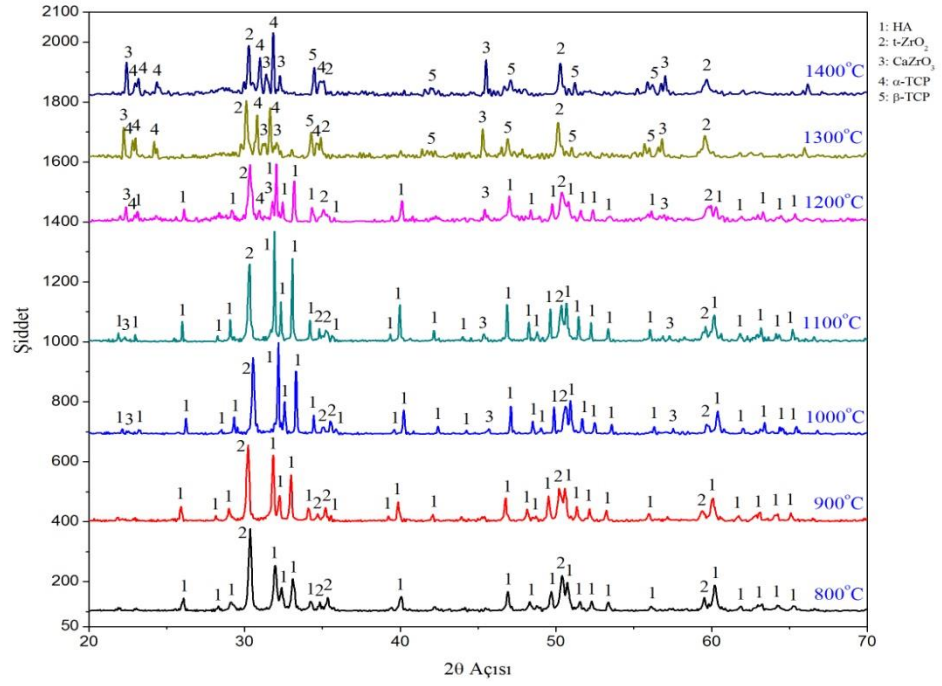
Gereğinden fazla YF_3 ilavesi ilk aşamada kompozite FHA yapısının oluşmasından dolayı daha fazla ısı kararlılık kazandırması sebebiyle ZrO_2 ’nin bozundurucu etkisini azaltmıştır. Ancak sıcaklığın artması ve daha fazla F^-OH^- iyon değişiminin olması ile ZrO_2 ’nin bozundurucu etkisi tekrar etkili hale gelmiştir. Bu yüzden 10ZHA0,5F-1F kompozitleri $1200^\circ C$ ’de bozunurken 10ZHA2,5F kompoziti ısı kararlılığını korumuş ve bozunmamıştır. $1300^\circ C$ ’de ise en kararlı kompozitin 5ZHA1F olduğu $CaZrO_3$ ve α -TCP fazlarına ait pikler incelendiğinde açıkça görülmektedir.

5ZHA2,5F ile 10ZHA2,5F kompozitlerinin $1300^\circ C$ ’de sinterlenmiş numuneleri karşılaştırıldığında ve YF_3 ’ün olması gereken miktardan fazla olduğu durumlardaki etkisi göz önüne alındığında, kompozit yapısında artan zirkonya ilavesi ile yüksek sıcaklıklarda etkin ısı kararlılık elde edilebilmesi için gerekli YF_3 miktarının azaldığı gözlemlendi [39]. Bu durum $1300^\circ C$ ’de 10ZHA2,5F’nin 5ZHA2,5F’ye göre daha fazla bozunmasıyla açıkça görülmektedir. $1300^\circ C$ ’de 10ZHA0,5F ile 10ZHA2,5F kompozitleri karşılaştırıldığında ise 10ZHA0,5F kompozitinin 10ZHA2,5F kompozitine nazaran HA yapısının $CaZrO_3$ ve α -TCP’ye daha fazla bozunduğu görülürken, 10ZHA1F kompozitin bu sıcaklıkta daha kararlı olduğu tespit edildi. Literatürde yapılan bir başka çalışmada ağırlıkça %10 ZrO_2 içeren HA- ZrO_2 kompozitine ağırlıkça %5 CaF_2 ilave edilmiş numunenin $1150^\circ C$ ’de sinterlenmesiyle elde edilen XRD analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında söz konusu çalışmada β -TCP fazına rastlanmaktadır [39]. Ancak bu çalışmada 10ZHA2,5F kompozitinin $1100^\circ C$ ve $1200^\circ C$ ’de sinterlenmiş numunelerine ait XRD analiz sonuçlarında β -TCP fazına rastlanmadı. Bu durumun nedeni çalışmada kullanılan CaF_2 miktarının YF_3 miktarından fazla olması gösterilebilir. Literatürde ki bir başka çalışmada %10 ZrO_2 içeren HA- ZrO_2 kompozitine ağırlıkça %5 MgF_2 ilave edilmiş ve $1200^\circ C$ ’de bu çalışmadan farklı olarak, ağırlıkça %5 CaF_2 içeren kompozitlerde gözlemlendiği gibi TCP fazına rastlanmıştır [45]. Mevcut çalışmada yapıya %2,5 YF_3 ilavesiyle düşük sıcaklıklarda ($1200^\circ C$) daha yüksek ısı kararlılık elde edilmiştir. Diğer taraftan ağırlıkça %1 YF_3 içeren kompozitte ise yüksek sıcaklıklarda ($1300^\circ C$) literatürde ki %5 MgF_2 içeren kompozitlerin söz konusu sıcaklıktaki sinterlenmiş numunelerinden daha kararlı olduğu görüldü [45].

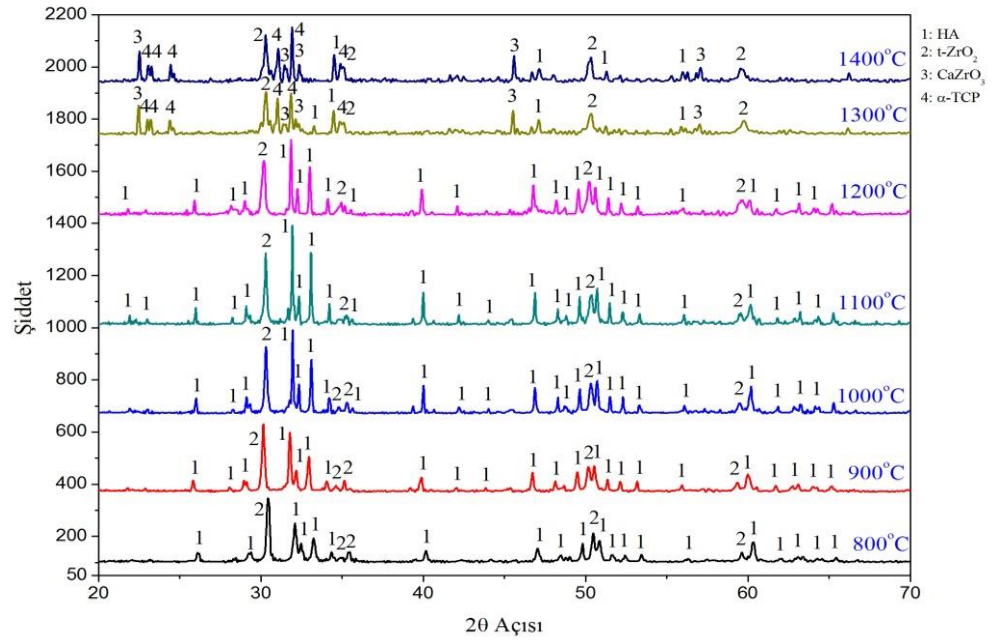
Şekiller 3.16-3.18’de ki XRD analizlerinde; her üç kompozitte ilave edilen YF_3 ’ün etkisi 10ZHA grubu kompozitlerde ki etkisiyle aynı olduğu söylenebilir. 10ZHA grubundan farklı olarak TCP ve CaZrO_3 fazlarına ait pik şiddetlerinde, artan ZrO_2 miktarıyla orantılı olarak arttığı görüldü. Diğer taraftan her üç kompozitin de kararlılığını ancak 1200°C ’ye kadar koruyabildiği 1300 ve 1400°C sinterleme sıcaklıklarında her üç kompozitinde (20ZHA0,5F–1F–2,5F) önemli ölçüde bozunduğu literatürde [45] ki çalışmayla paralellik gösterdiği, bu durum HA ana pik şiddetlerinin azalması ve oluşan α -TCP, β -TCP, CaZrO_3 pik şiddetlerinin artması ile desteklenebilir. 20ZHA2,5F kompozitinin 1200°C ’de sinterlenmiş numunesine ait XRD analiz sonucu 10ZHA2,5F kompozitinin aynı sıcaklıkta ki sinterlenmiş numunesine ait XRD analiz sonucu ile karşılaştırıldığında, 20ZHA2,5F numunesine ait XRD analiz sonucunda CaZrO_3 fazının oluşmadığı gözlemlendi. Bu durumun nedeni de ZrO_2 ’nin miktarının artması ile çözümlenebileceği CaO miktarının artmasıdır.



Şekil 3.16 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 20ZHA0,5F’ye ait XRD analizleri.



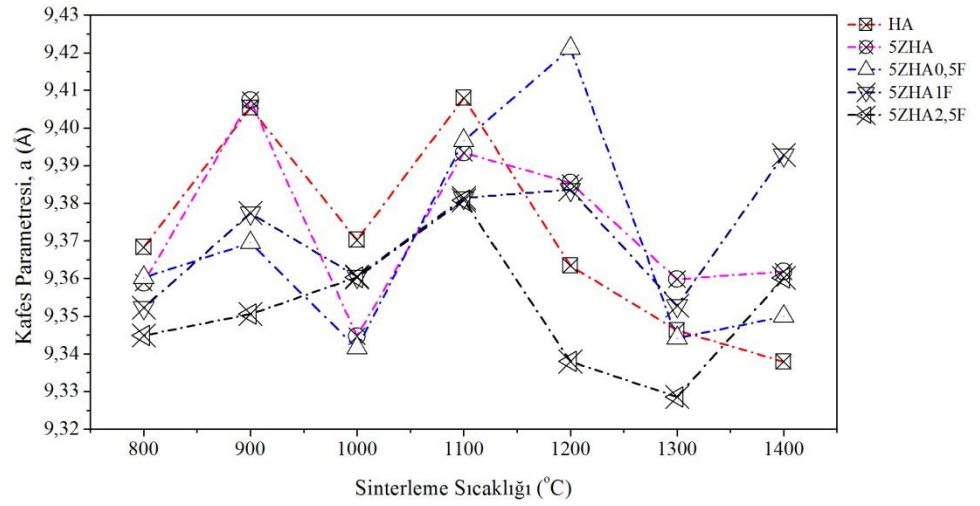
Şekil 3.17 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 20ZHA1F'ye ait XRD analizleri.



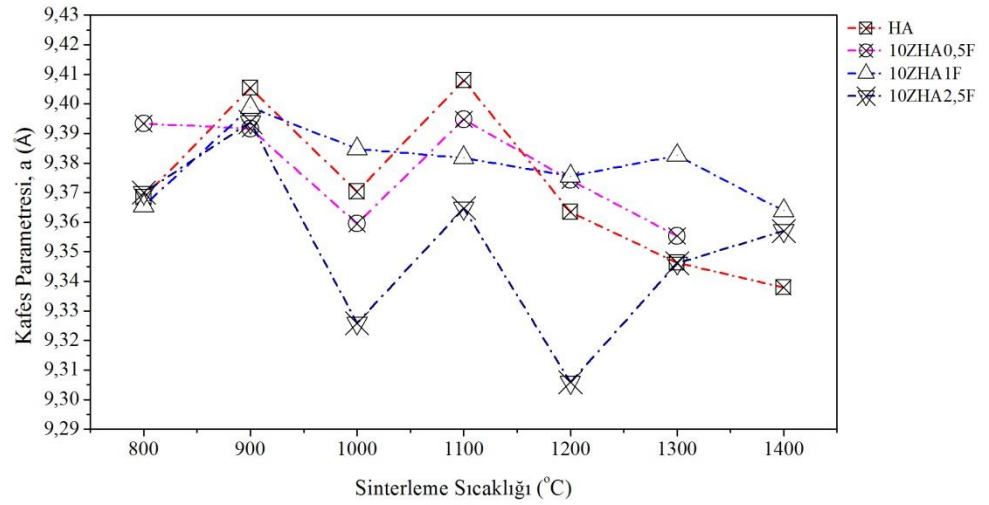
Şekil 3.18 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400°C sinterlenmiş 20ZHA2,5F'ye ait XRD analizleri.

3.2.1 Kafes Parametresi ve Birim Hücre Hacim Sonuçları

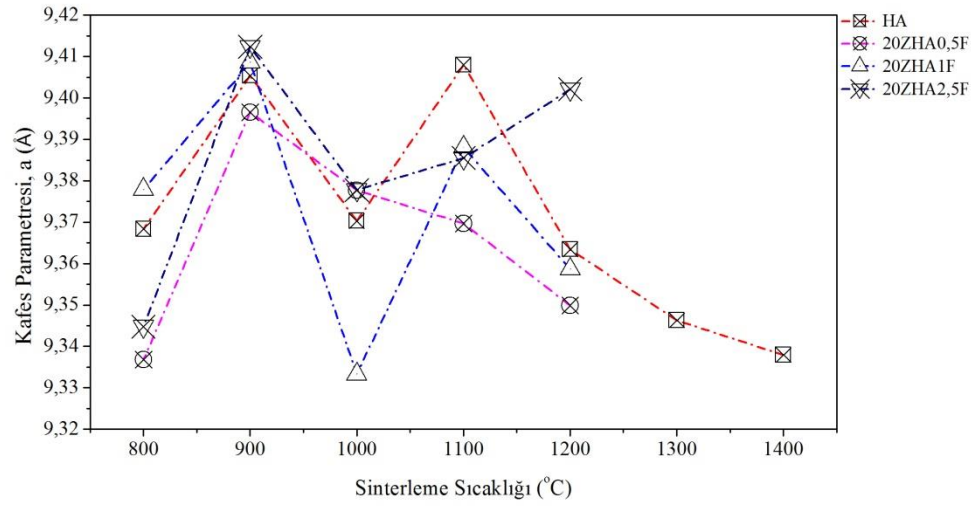
Saf HA, 5ZHA grubu, 10ZHA grubu ve 20ZHA grubu kompozitlerine ait kafes parametresi, a (Å)'nın değişik sinterleme sıcaklıklarında ki değişimini gösteren analiz sonuçları Şekiller 3.19-3.21'de, kafes parametresi, c (Å)'nin değişik sinterleme sıcaklıklarında ki değişimini gösteren analiz sonuçları Şekiller 3.22-3.24'te ve birim hücre hacimlerinin değişik sinterleme sıcaklıklarında meydana gelen değişimleri ise Şekiller 3.25-3.27'de verilmiştir. Kafes parametresi, a (Å)'ya ait analiz sonuçlarında genel olarak artan YF_3 ilavesi ile kafes parametresi, a (Å)'nın azaldığı tespit edildi. Ancak yüksek zirkonya ilavesine sahip 20ZHA grubu kompozitlerine ait analiz sonuçlarında ise YF_3 miktarında ki artış 5ZHA grubu ve 10ZHA grubu kompozitlerdekinin aksine, kafes parametresi a 'nın artmasına neden olduğu tespit edildi. Literatürde bu durum; HA- ZrO_2 kompozitlerine sinterleştirici olarak YF_3 ilave edildiği durumlarda, HA ile YF_3 arasında F^- , OH^- iyon değişimi meydana geldiği ve F^- iyonunun OH^- iyonununa nazaran daha düşük atomik çapa sahip olması nedeniyle kafes parametresi a 'nın ve birim hücre hacminin azalmasına neden olmasıyla açıklanmaktadır. Sonuç olarak YF_3 ilavesi ile kafes parametresi a 'da meydana gelen bu azalma birim hücrede ki gerilimi düşürmesi sebebiyle kompozite yüksek ısı kararlılık kazandırmaktadır [39, 47, 52]. Diğer taraftan HA- ZrO_2 kompozitinin sinterlenmesi esnasında HA ile ZrO_2 arasında ZrO^{+2} - Ca^{+2} iyon değişimi de meydana gelebilmektedir. Ancak F^- - OH^- iyon değişiminin aksine HA yapısına bu sefer atomik çapı Ca^{+2} 'dan daha büyük olan ZrO^{+2} difüze olmakta ve bu sebeple kafes parametresi a 'da ve birim hücre hacminde artış meydana getirmektedir [31]. Genel olarak artan YF_3 ilavesi ile kafes parametresi (a) ve birim hücre hacminin azaldığı tespit edildi. Ancak 5ZHA ve 10ZHA grubu kompozitlerin bu davranışı sergilemesinin aksine 20ZHA grubu kompozitlerinin tam tersi davranış sergilemesi ise yüksek ZrO_2 miktarlarında F^- - OH^- iyon değişiminin aksine ZrO^{+2} - Ca^{+2} iyon değişiminin baskın olduğu ve artan YF_3 ilavesi ile 20ZHA grubu kompozitlerde kafes parametresi (a) ve birim hücre hacminin arttığı gözlemlendi.



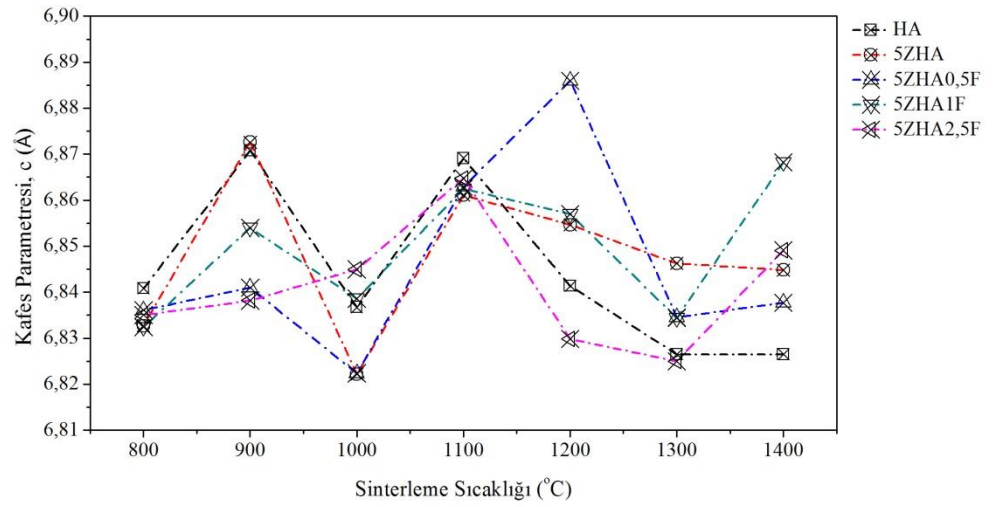
Şekil 3.19 Saf HA, 5ZHA ve değişik oranlarda YF_3 içeren 5ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen kafes parametresi, a (Å).



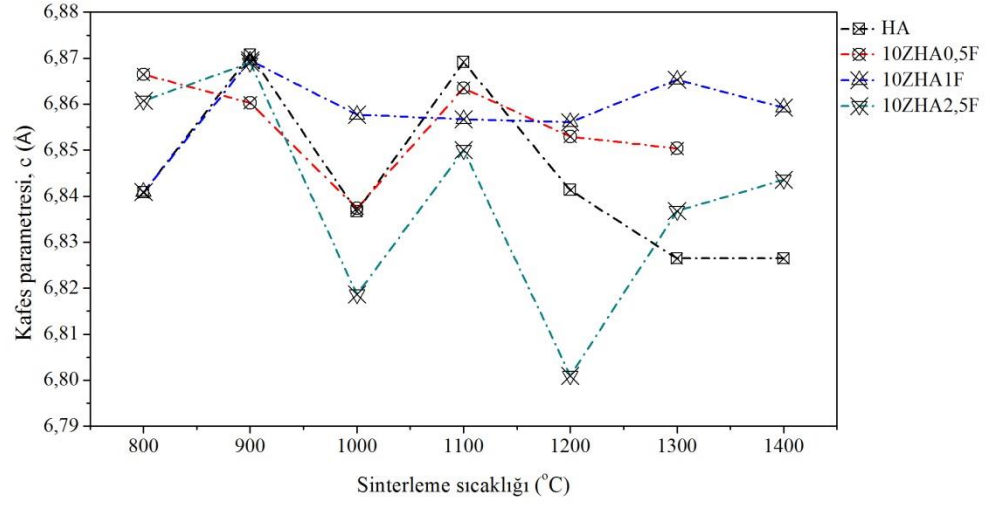
Şekil 3.20 Saf HA ve değişik oranlarda YF_3 içeren 10ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen kafes parametresi, a (Å).



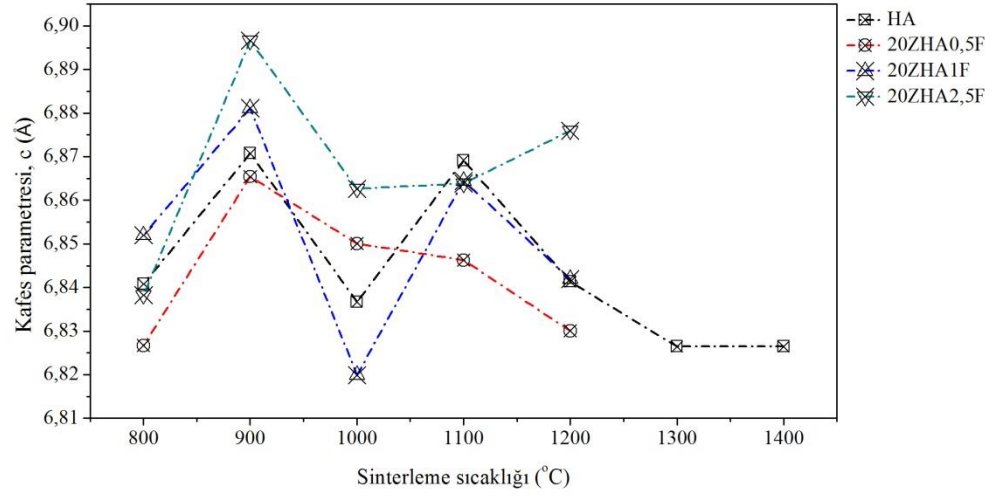
Şekil 3.21 Saf HA ve değişik oranlarda YF_3 içeren 20ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen kafes parametresi, a (Å).



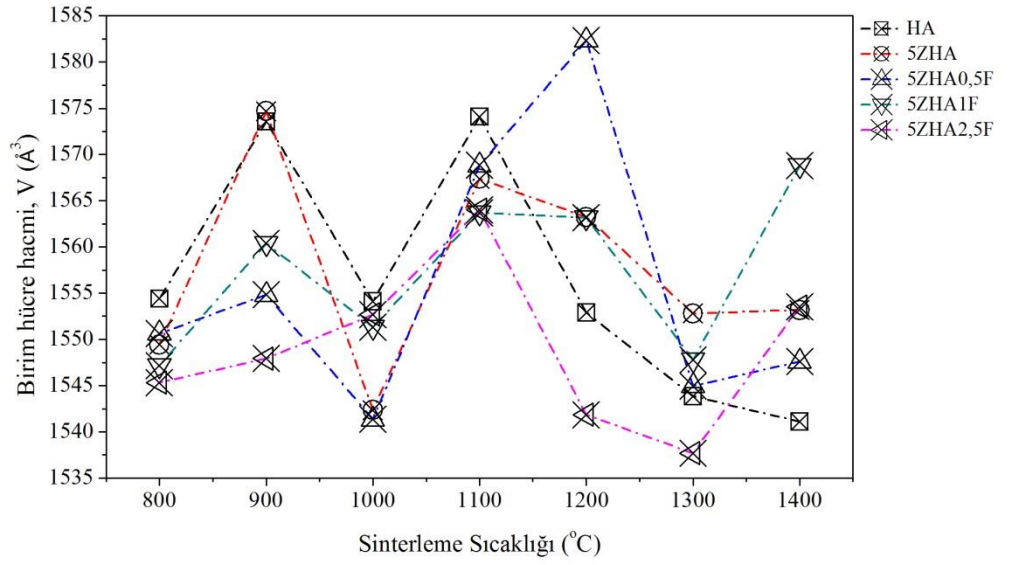
Şekil 3.22 Saf HA, 5ZHA ve değişik oranlarda YF_3 içeren 5ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen kafes parametresi, c (Å).



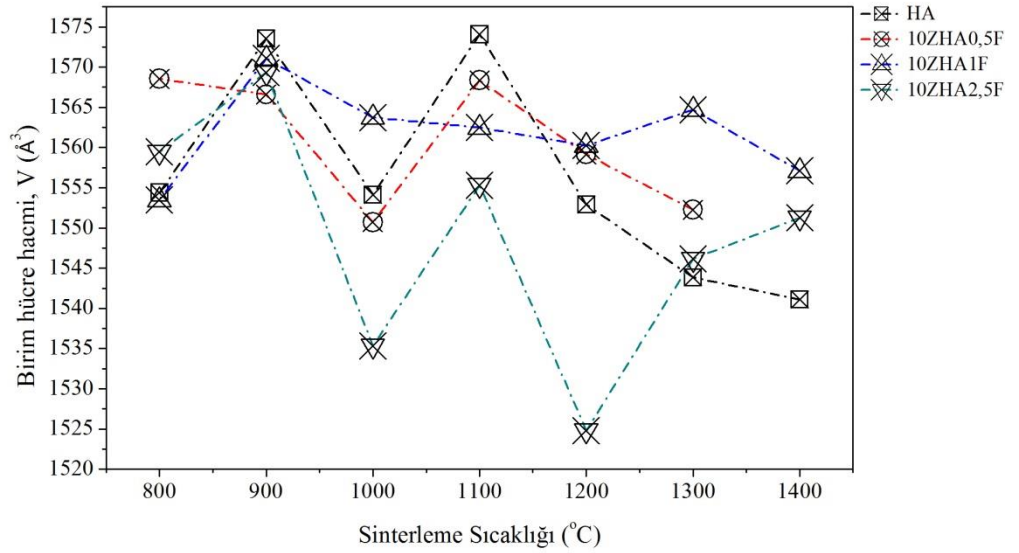
Şekil 3.23 Saf HA ve değişik oranlarda YF_3 içeren 10ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen kafes parametresi, c (Å).



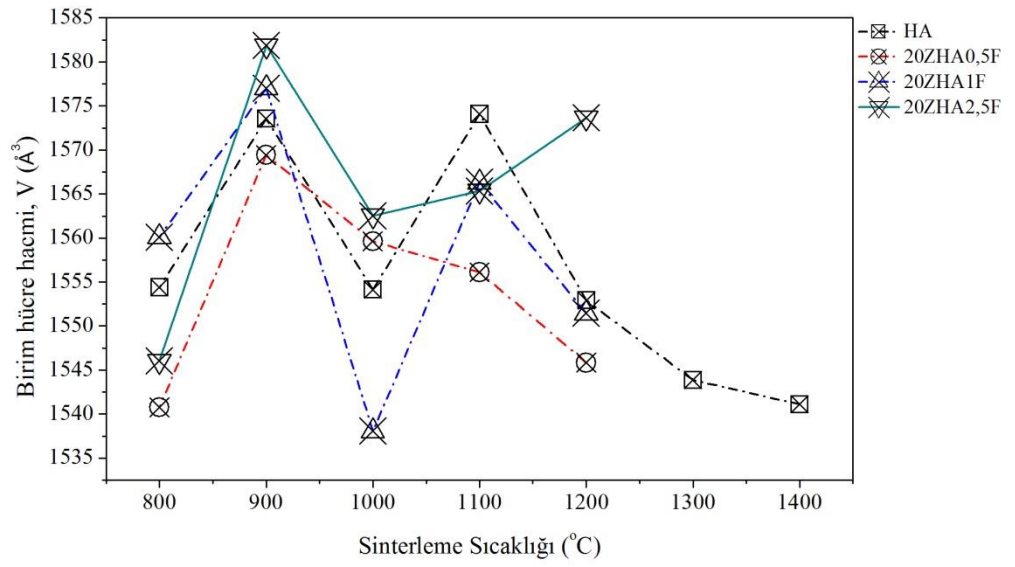
Şekil 3.24 Saf HA ve değişik oranlarda YF_3 içeren 20ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen kafes parametresi, c (Å).



Şekil 3.25 Saf HA, 5ZHA ve değişik oranlarda YF_3 içeren 5ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen birim hücre hacimleri ($\text{\AA}^3$).



Şekil 3.26 Saf HA ve değişik oranlarda YF_3 içeren 10ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen birim hücre hacimleri ($\text{\AA}^3$).



Şekil 3.27 Saf HA ve değişik oranlarda YF_3 içeren 20ZHA grubu kompozitlerine ait artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişen birim hücre hacimleri ($\text{\AA}^3$).

3.3 FTIR Analiz Sonuçları

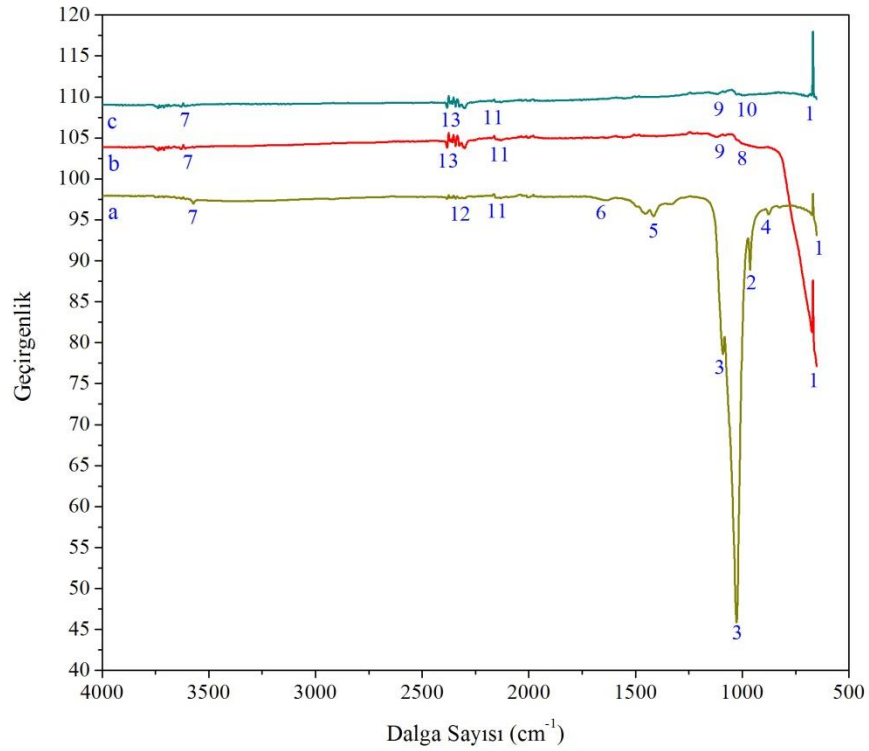
Tablo 3.2’de FTIR analizi sonuçlarında belirlenen fonksiyonel gruplara ait piklerin belirlendiği dalga sayıları (cm^{-1}), bağ çeşitleri ve muhtemel bulundukları faz yapıları gösterilmektedir. FTIR analiz sonuçlarında 1-14 arasında ki pik numaraları Tablo 3.2’de belirtilen fonksiyonel gruplara karşılık gelmektedir.

Tablo 3.2 FTIR analizlerinde gösterilen fonksiyonel grupların; bağ çeşitleri, bağların dalga sayıları ve faz kaynakları.

Pik No.	Dalga Sayıları (cm^{-1})	Bağ Çeşidi	Faz	Referans
1	650	$\nu_{\text{L}}(\text{OH}^-)$	HA, ZrO_2 , YF_3	[39, 53]
2	962	$\nu_1(\text{PO}_4^{-3})$	HA, TCP	[39, 49, 53, 55]
3	1026–1050	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	HA, TCP	[39, 49, 53, 55]
4	873	$\nu_3(\text{CO}_3^{-2})$	CaCO_3 , Hava	[58, 59, 60]
5	1417–1453	$\nu_3(\text{CO}_3^{-2})$	CaCO_3 , Hava	[58, 59, 60]
6	1623	$\delta(\text{OH}^-)$	HA	[39, 54, 56]
7	3573	$\nu_{\text{s}}(\text{OH}^-)$	HA, ZrO_2 , YF_3	[39, 49, 53, 55, 56, 57]
8	878	$\nu_3(\text{ZrO}_4^{-4})$	ZrO_2	[39]
9	1046	$\nu_3(\text{O}_3)$	ZrO_2 , Y_2O_3	[39]
10	1028	$(\text{F}^- - \text{O})$	YF_3	[39]
11	2150	$\nu(\text{CO})$	Hava	[39, 57]
12	2234–2381	$\nu_3(\text{CO}_2)$	Hava	[39, 49, 53]
13	2342–2383	(P-H)	HA	[58, 59]
14	3547	(F^-) , $\nu_{\text{s}}(\text{OH}^-)$	HA, YF_3	[39, 49, 53]
15	2848-2930	(CH^{-3}) , (CH_2^{-2})	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	[58, 59]

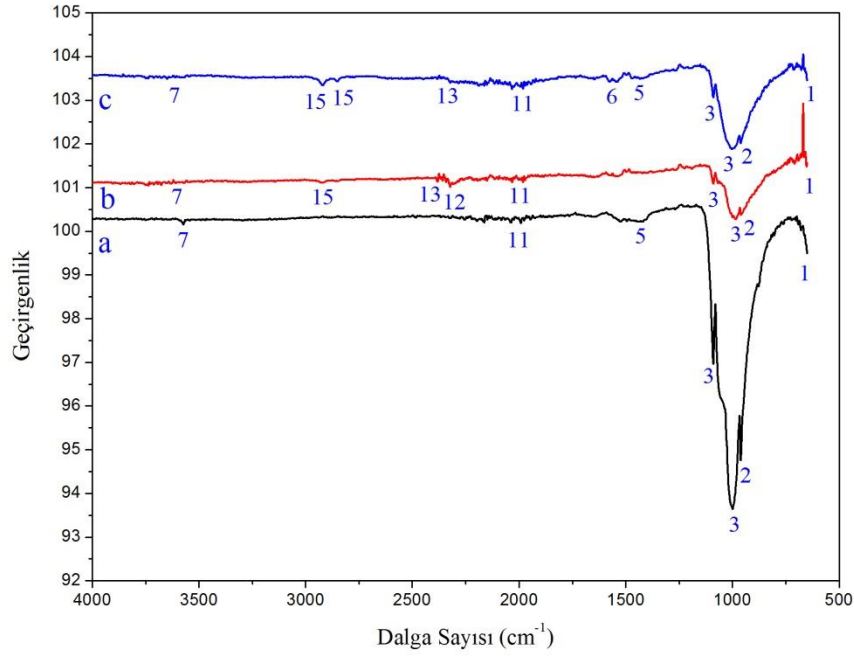
Kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan HA, TZP, YF₃ ham malzemelerin (Şekil 3.28) ve sinterlenen kompozit malzemelerin (Şekiller 3.29–3.39) FTIR analiz sonuçları grafik oluşturularak gösterildi. Bu sonuçlara göre; 650, 1623, 3547-3573 cm⁻¹ dalga sayılarında $\nu_L(\text{OH}^-)$, $\delta(\text{OH}^-)$, $\nu_s(\text{OH}^-)$ bandları tespit edilmiştir. 962, 1026–1050 cm⁻¹ dalga sayılarında $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$, $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ bandı belirlenmiştir. 873, 1417–1453, 2234–2381, 2150 cm⁻¹ dalga sayılarında $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$, $\nu_3(\text{CO}_2)$, $\nu(\text{CO})$ bandları gözlemlenmektedir. 878 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_3(\text{ZrO}_4^{4-})$ bandı gözlemlenirken, 1046 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_3(\text{O}_3)$ gözlemlenmektedir. 1028 cm⁻¹ dalga sayısında (F⁻-O) bandına rastlanırken 3547 cm⁻¹'de sadece (F⁻) bandı tespit edildi. 2342-2383 cm⁻¹ dalga sayılarında (P-H) bandına sadece HA ve kompozitlerinde rastlandı. 2848-2930 cm⁻¹ dalga sayılarında (CH₃), (CH₂)⁻² etanolden kaynaklanan bandlar tespit edildi.

Saf HA, TZP ve YF₃'e ait FTIR analizinde (Şekil 3.28) pik numarası 1 ile gösterilen 650 cm⁻¹ dalga sayısında $\nu_L(\text{OH}^-)$ bandı ve pik numarası 7 ile gösterilen 3573 cm⁻¹ dalga sayısında bulunan $\nu_s(\text{OH}^-)$ bandı hava atmosferinden adsorbe edilen nemden, saf HA'da ise $\nu_s(\text{OH}^-)$ bandı hem havadaki nemden hemde yapısında ki OH gruplarından kaynaklanmaktadır. Şekil 3.28'de pik numarası 11 ve 12 olan; 2150 cm⁻¹ dalga sayısında ki $\tilde{\nu}(\text{CO})$ bandı ve 2234–2381 dalga sayılarında ki $\nu_3(\text{CO}_2)$ bandı, her üç tozda da gözlemlenmiştir ve bu bandlar hava atmosferinden adsorbe edilen CO ve CO₂'den kaynaklanmaktadır. YF₃ ve TZP tozuna ait FTIR analizinde ise pik numarası 9 ile belirtilen; 1046 cm⁻¹ dalga sayısında bulunan $\nu_3(\text{O}_3)$ bandı ise metal–oksijen bağlarıdır. 962 cm⁻¹ dalga sayısında gözlemlenen $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ bandı (pik no.2) ile 1026–1050 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlemlenen $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ bandı (pik no.3) saf HA'dan gelmektedir. 873 cm⁻¹ dalga sayısında (pik no.4) ve 1457–1453 cm⁻¹ dalga sayısında (pik no.5) $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ bandı gözlemlenmektedir. Bu bandın görülmesinde ki neden HA'nın üretimi aşamasında 600°C'de ki kalsinasyon işleminde, tozun havadan adsorbe edilen CO, CO₂'in HA'nın bozunumu sonucu oluşan CaO ile reaksiyona girerek CaCO₃ yapısını oluşturmasından gelmektedir. 1623 cm⁻¹ dalga sayısında bulunan pik numarası 6 ile gösterilen $\delta(\text{OH}^-)$ zayıf bandı HA'dan gelmektedir. TZP tozuna ait FTIR analizinde ise pik numarası 8 ile belirtilmiş olan $\nu_3(\text{ZrO}_4^{4-})$ bandı 878 cm⁻¹ dalga sayısında bulunmaktadır. Pik numarası 10 ile belirtilen; 1028 cm⁻¹ dalga sayısında bulunan (F–O) bandı ise YF₃ yapısından gelmektedir.



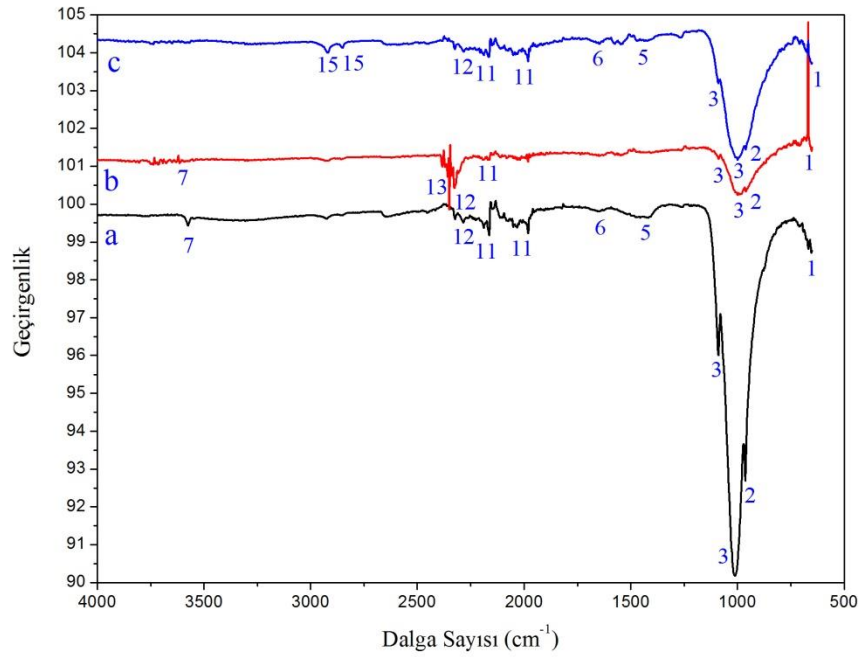
Şekil 3.28 (a) HA, (b) TzP ve (c) YF₃'ün FTIR analiz sonucu.

Şekil 3.29'da HA'nın üç farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin dalga sayısına göre geçirgenlik değişimi FTIR grafik ile gösterilmiştir. Bu üç sinterleme sıcaklığında meydana gelen en belirgin değişiklik 962, 1026-1050 cm⁻¹ dalga sayılarında ki fosfat grubuna ait $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ (pik no.2), $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ (pik no.3), bandlarının artan sıcaklıkla geçirgenlik değerinin azalmasıdır. 1100°C sinterleme sıcaklığında fosfat grubuna ait geçirgenlik değerinin azaldığı ve pik aralığının genişlediği gözlemlendi. 1300°C sinterleme sıcaklığında ise bu banda ait geçirgenlik değerinin arttığı gözlemlendi. Bunun nedeni ise yüksek sıcaklıkta HA'nın TCP'ye bozunması ile fosfat grubuna ait geçirgenlik değerinin tekrar artış göstermesidir. 2848-2930 cm⁻¹ dalga sayılarında tespit edilen (CH₃), (CH₂⁻²) bandları HA'nın yüksek sıcaklıklarda bozunması esnasında etanolden kaynaklanan muhtemelen karbonun fosforla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkmaktadır. 1300°C'de (CH₃), (CH₂⁻²) bandlarının geçirgenlik değerinin arttığıdır.



Şekil 3.29 HA'nın (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri.

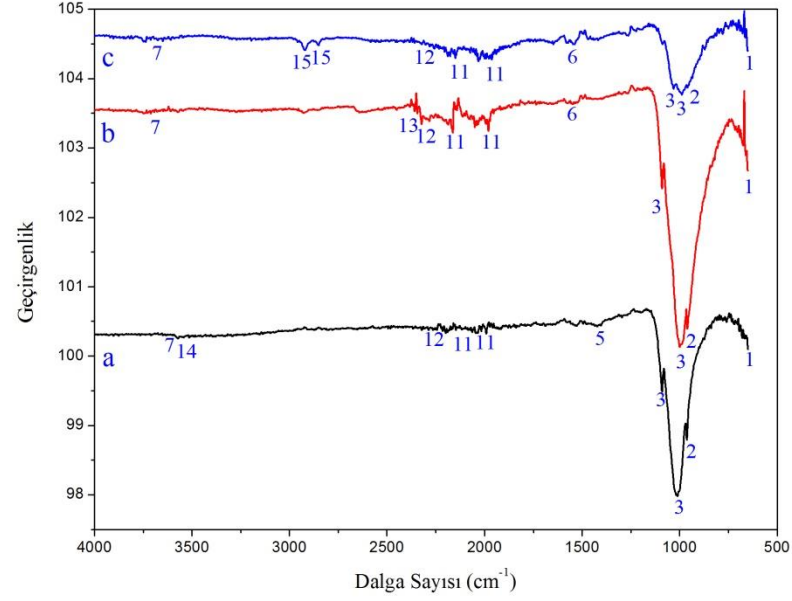
5ZHA kompozitine ait 900 ve 1100°C sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizlerinin aynı davranışı gösterdiği fakat 1300°C'de sinterlenmiş numuneye ait FTIR analizinde fosfat grubuna ait geçirgenlik oranı hemen hemen aynı olmasına rağmen benzer üçlü fonksiyonel grup (triplet) yapısının belirginliğini kaybettiği gözlemlendi (Şekil 3.30). Bu durum bu sıcaklık değerinde, yapıda zirkonya bulunması durumunda HA'nın TCP'ye daha fazla bozunmasıyla ilişkilendirilebilir.



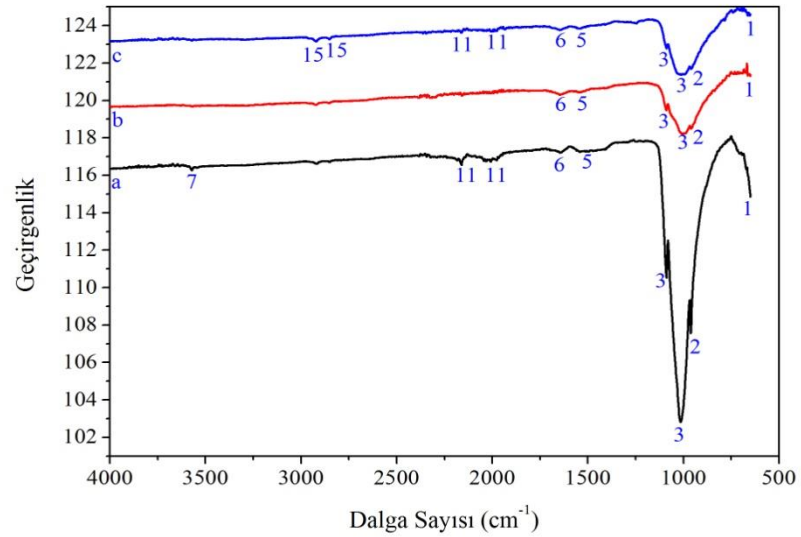
Şekil 3.30 5ZHA'nın (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri.

Şekiller 3.31-3.33'te 5ZHA0,5F, 5ZHA1F, 5ZHA2,5F kompozitlerine ait FTIR analizleri verilmiştir. Yapıya YF_3 ilavesi ile birlikte en belirgin farklılık; 3547 cm^{-1} dalga sayısında bulunan 14 ile gösterilen ve YF_3 yapısından gelen F^- ile HA yapısında bulunan OH^- iyonlarının değişiminin en önemli kanıtı olan $F-OH$ bandının gözlemlenmesidir. Ayrıca bu iyon değişiminin artması ve HA yapısının OH^- iyonu kaybetmesi ile 3573 cm^{-1} dalga sayısında bulunan $\nu_s(OH^-)$ bandının (7) kaybolması da F^-OH^- iyon değişimine diğer bir kanıt olarak literatürde de belirtilmiştir [39]. 5ZHA0,5F numunesinin 1100°C sıcaklık değerinde HA ve 5ZHA numunelerine nazaran daha kararlı olduğu fosfat grubu geçirgenlik oranının yüksek ve triplet yapısının oldukça belirgin olmasıyla açıklanabilir [39, 61]. Ancak 1300°C sinterleme sıcaklığında 5ZHA0,5F kompoziti ısıl kararlılığı yeterince iyi değerlere ulaşamadığından ya da diğer bir deyişle kompozite bu kararlılığı kazandıracak yeterli F^- ile OH^- iyon değişiminin gerçekleşmemesinden dolayı fosfat grubuna ait geçirgenlik oranının azaldığı gözlemlenmektedir. 5ZHA2,5F kompozitinde ise bu etki daha belirgin olarak görülmektedir; zira fosfat grubuna ait triplet yapısının şiddetinin 1300°C sinterleme sıcaklığında dahi azalmadığı ve triplet yapısının hala

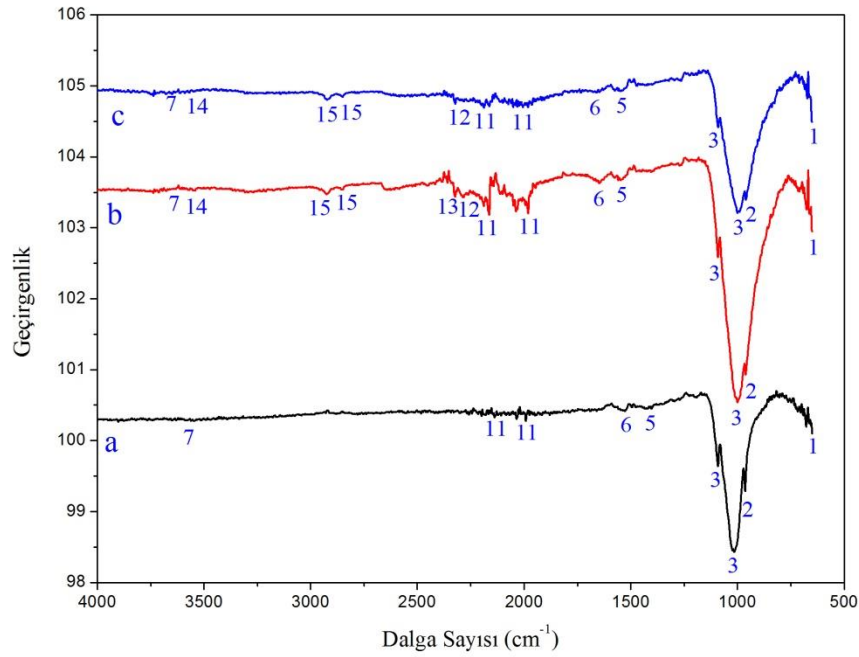
belirgin olması etkin F^- ile OH^- iyon değişiminin gerçekleştirildiğinin yani yüksek sıcaklıklarda daha kararlı olan FHA katı çözeltisinin elde edildiği söylenebilir.



Şekil 3.31 5ZHA0,5F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri.

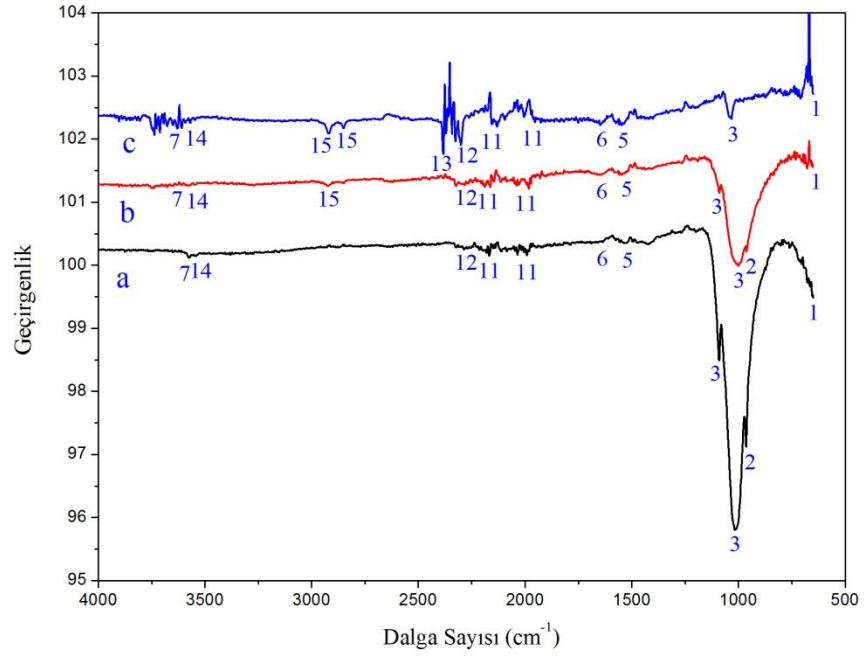


Şekil 3.32 5ZHA1F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri.

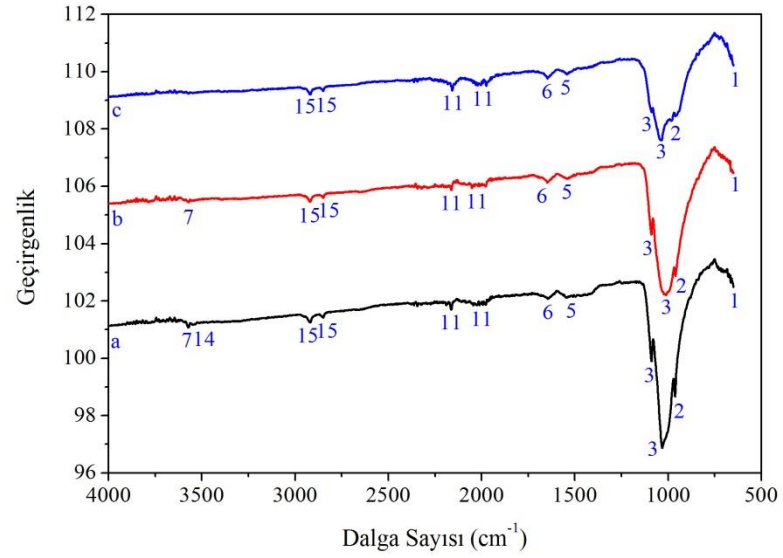


Şekil 3.33 5ZHA2,5F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri.

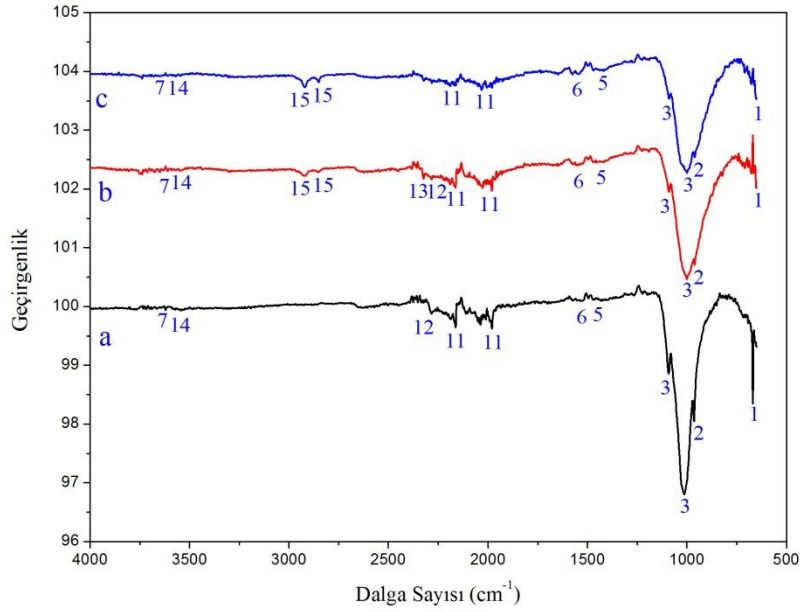
10ZHA grubu kompozitlerde YF_3 etkisi yüksek sıcaklıklarda daha belirgin olarak görülmektedir. 10ZHA0,5F kompozitinde 1300°C sinterleme sıcaklığında ki fosfat grubuna ait $962\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında gözlemlenen $\nu_3(PO_4^{3-})$ ve $\nu_1(PO_4^{3-})$ bağlarına ait geçirgenlik oranının oldukça azaldığı görülmektedir (Şekil 3.34). Ancak yapıya ilave edilen YF_3 ile aynı sinterleme sıcaklığında fosfat grubuna ait triplet yapısının geçirgenlik oranının değişmediği gözlemlendi (Şekil 3.36). Bu durum; yapıya ilave edilen YF_3 miktarının artması ile etkin F^- ile OH^- iyon değişiminin gerçekleştiğinin ve bunun sonucu olarak yüksek sıcaklıklarda daha kararlı olan FHA katı çözeltisinin elde edildiğinin göstergesidir. F^- ile OH^- iyon değişiminin gerçekleştiğinin en önemli göstergesi ise 3547 cm^{-1} dalga sayısında bulunan F-OH bağlarının gözlemlenmesidir.



Şekil 3.34 10ZHA0,5F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri.



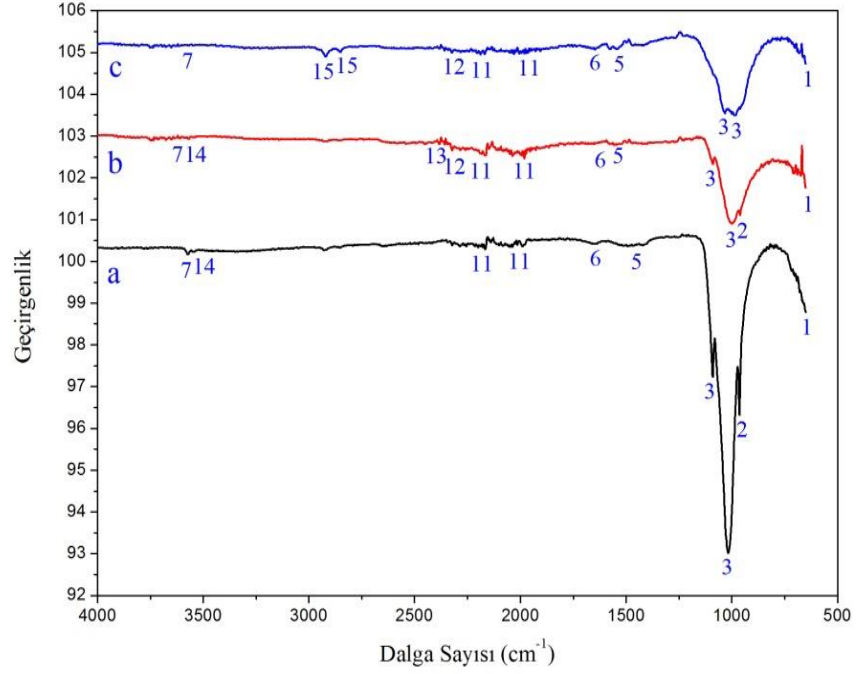
Şekil 3.35 10ZHA1F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri.



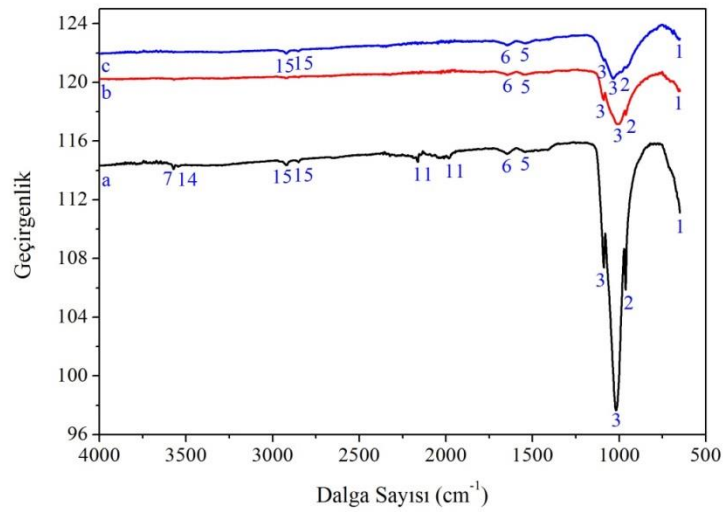
Şekil 3.36 10ZHA2,5F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri.

20ZHA0,5F kompozitinde 900°C sinterleme sıcaklığında 962–1050 cm^{-1} dalga sayısında bulunan fosfat grubuna ait geçirgenlik oranının 1100 ve 1300°C sinterleme sıcaklıklarında da 10ZHA0,5F kompozitinde olduğu kadar bir düşüşün olmadığı gözlemlendi (Şekil 3.37). Ancak iki kompozit grubunun FTIR analizleri arasındaki en önemli farklılık 1300°C sinterleme sıcaklığında ki fosfat grubuna ait geçirgenlik oranı triplet yapısının 20ZHA0,5F ve 20ZHA2,5F grubu kompozitinde 10ZHA2,5F kompozitinde olduğundan daha belirsiz olması, burada görülen piklerin kaynağının farklılığını açıkça göstermektedir. 20ZHA0,5F kompozitinde aynı dalga sayılarında gözlemlenen fosfat grubuna ait bandın kaynağı TCP iken 10ZHA2,5F kompozitinde triplet yapısının daha belirgin olması kaynağının HA/FHA olduğunu göstermektedir [61, 62]. 20ZHA0,5F ile 20ZHA2,5F kompozitleri arasında YF_3 'ün miktarsal olarak ilavesinin etkisini karşılaştıracak olursak belirleyici noktamız fosfat grubunun pikinin triplet yapısıdır. 20ZHA2,5F kompozitinin her ne kadar triplet yapısının 10ZHA2,5F'de olduğu kadar belirgin olmadığı gözlemlense de 20ZHA0,5F kompozitine nazaran daha belirgin bir hal aldığı ve yüksek sıcaklıklarda 20ZHA0,5F kompozitinden daha kararlı yapıya sahip olduğu rahatlıkla söylenebilir (Şekil 3.38).

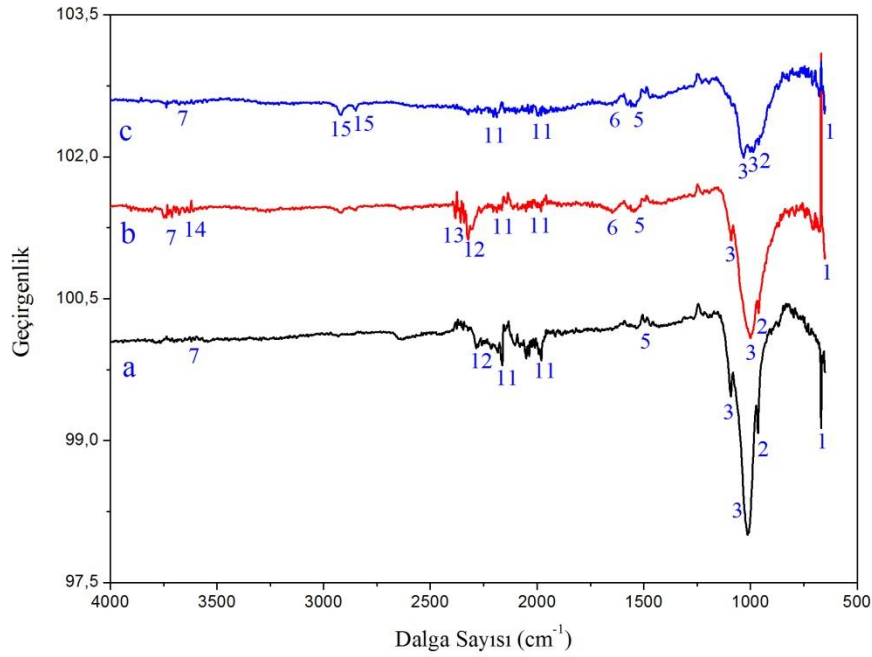
13 ile gösterilen 3547cm^{-1} dalga sayısında ki F–OH bağlarına ait olduğu geçirgenlik piki bize F^- ile OH^- iyon değişiminin meydana geldiğini gösteren en önemli veridir.



Şekil 3.37 20ZHA0,5F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri.



Şekil 3.38 20ZHA1F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri.



Şekil 3.39 20ZHA2,5F'nin (a) 900, (b) 1100, (c) 1300°C'de sinterlenmiş numunelerine ait FTIR analizleri.

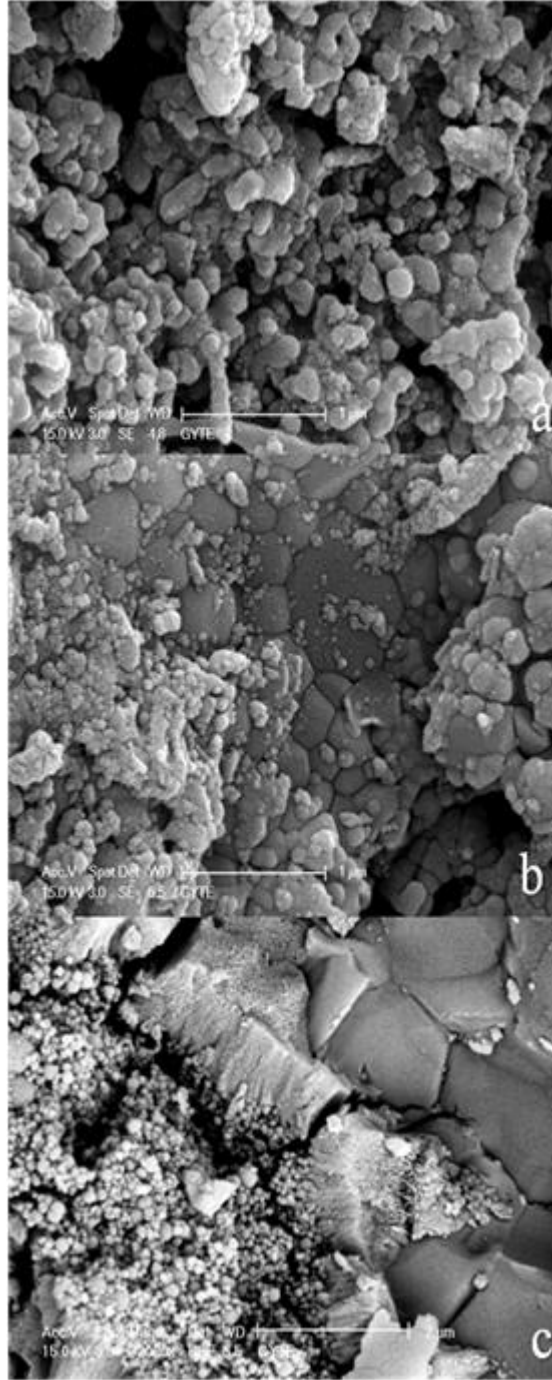
Tez çalışmasında kullanılan FT-IR analizi ile amaçlanan $3480\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında meydana gelmesi muhtemel F-OH iyon değişimini gözlemleyebilmek ve bu sayede FHA yapısının varlığını ispatlayabilmektir. Saf HA'ya ve 5ZHA'ya ait FT-IR analiz sonuçlarından farklı olarak yapıya ilave edilmesi ile birlikte yaklaşık olarak $3570\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında bulunan OH iyonlarına ait pikinin yanında 3547 cm^{-1} dalga sayısında ikincil bir pik belirlediği ve F-OH iyon değişiminin artması ile $3400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında bulunan OH iyonuna ait pikin kaybolduğu tespit edildi. Bu durum önceki çalışmalarda da tespit edildiği gibi [39, 49, 52] F^- iyon kaynağının yapıya ilave edilmesi ile bu iyon değişiminin gerçekleştiğini bize gösteren en önemli kanıttır. Tez çalışmasında uygulanan FT-IR analizi ile diğer dikkate değer gözlem ise 962 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ bağı ile $1026\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında gözlemlenen $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ bağına ait triplet yapısında sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen değişimdir. Triplet yapısının kaynağı Tablo 3.2'de gösterildiği gibi ve literatür ile de desteklendiği gibi kaynağı HA ve TCP olabilmektedir [61, 62]. Fakat iki triplet yapısı arasında ki en önemli farklılık TCP'ye ait olan triplet yapısında pik

çözünürlüğünün yani üçlü yapının görülebilirliğinin, HA kaynağından elde edilen triplet yapısına nazaran düşük olmasıdır. Bu durum 20ZHA0,5F kompozitinin 1300°C’de ki FT–IR analizinde açıkça görülebilmektedir.

3.4 SEM Analiz Sonuçları

HA, 5ZHA, 5ZHA0,5F, 5ZHA1F, 5ZHA2,5F, 10ZHA0,5F, 10ZHA1F, 10ZHA2,5F, 20ZHA0,5F, 20ZHA1F ve 20ZHA2,5F’nin numunelerinin 900, 1100 ve 1300°C sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri gösterildi (Şekiller 3.40-3.47). SEM görüntüleriyle sinterleme sıcaklıklarında, yoğunlaşması, gözenekliliği ve yüzey morfolojisi gözlemlendi.

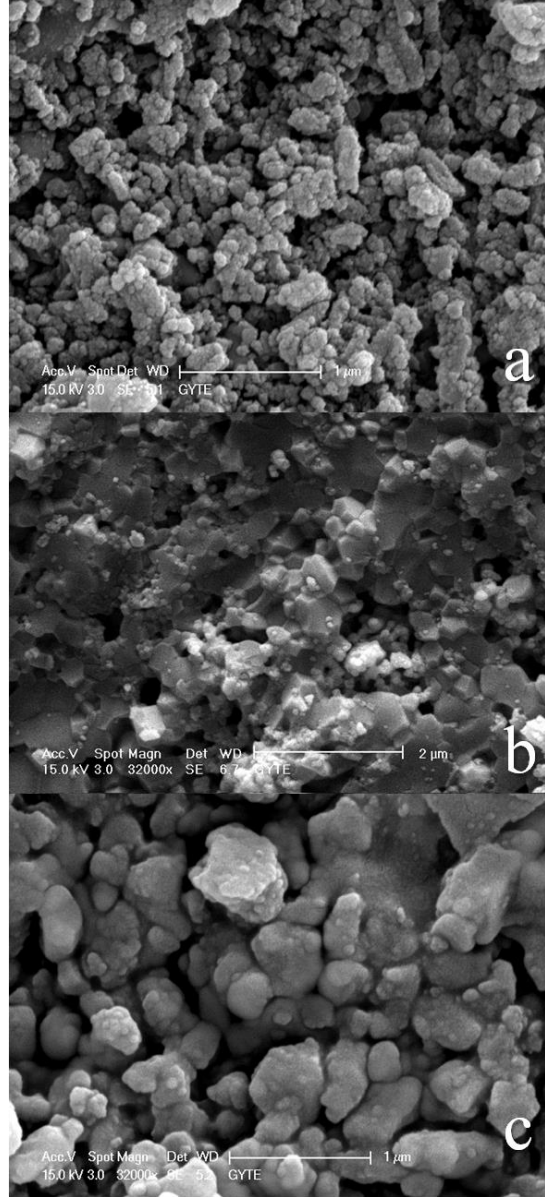
Şekil 3.40’ta saf HA’nın 1100 ve 1300°C’de sinterlenmesi ile mikroyapısında meydana gelen değişiklikler gözlemlendi. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere 1100°C’de nispeten diğer sinterleme sıcaklıklarına göre gözenek miktarı dağılımının daha az ve daha homojen bir yapının elde edildiği gözlemlendi. Ancak sinterleme sıcaklığının 1300°C gibi bir değere ulaşması ile gözenekliliğin arttığı, muhtemel faz dönüşümleri sonucu yapının homojenliğini kaybettiği ve tane kabalaşmasının meydana geldiği gözlemlendi. Verilen üç farklı sinterleme sıcaklığı arasında etkin sinterlemenin elde edildiği sinterleme sıcaklığı 1100°C’dir.



Şekil 3.40 (a) 900°C, (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş saf HA'nın SEM görüntüleri.

Şekil 3.41'de ki SEM görüntüsünde ise Şekil 3.40'a göre artan sinterleme sıcaklığı ile belirgin tane boyut büyümesinin meydana geldiği söylenemez. Ancak 900 °C'de toz tanelerinin tam yoğunlaşma gösteremediği gözenekli yapının hakim olduğu görülmektedir. 1100 °C'de ise yapıda difüzyonun yeterince gerçekleştiği ve daha yoğun bir yapının elde edildiği görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının 1300

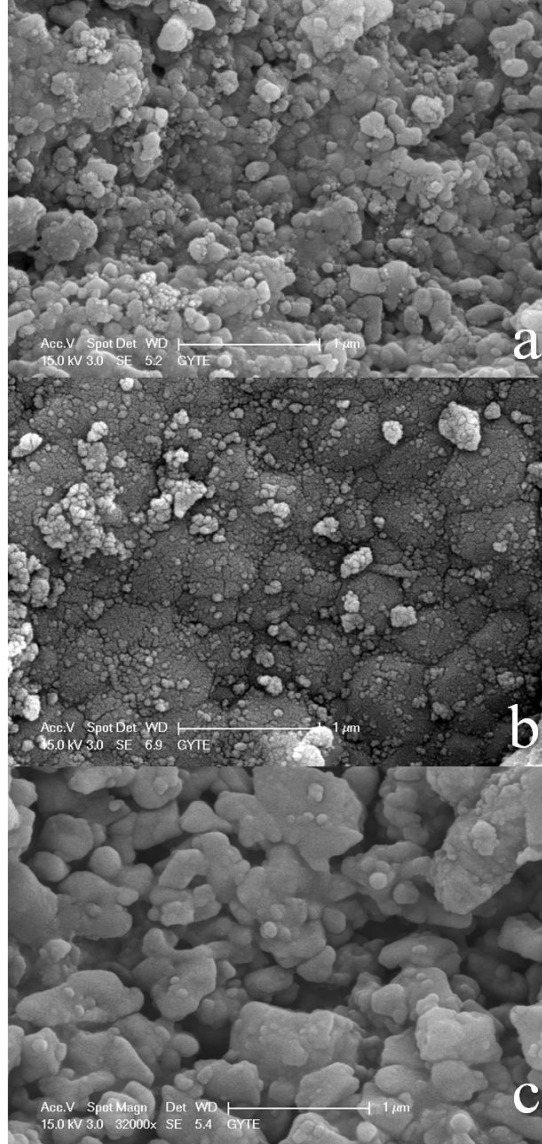
$^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşması ile bir miktar tane kabalaşması ve yapıda ZrO_2 'nin bulunması kompozitin yüksek sıcaklık kararlılığın düşmesi ile gözenekli yapının oluştuğu görülmektedir.



Şekil 3.41 (a) 900 $^{\circ}\text{C}$ (b) 1100 $^{\circ}\text{C}$ ve (c) 1300 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda sinterlenmiş 5ZHA'nın SEM görüntüleri.

5ZHA0,5F kompozitinde artan sinterleme sıcaklığıyla 1100 $^{\circ}\text{C}$ 'de bir miktar tane kabalaşmasının meydana geldiği fakat 900 $^{\circ}\text{C}$ 'deki mikroyapısına nazaran daha yoğun olduğu ve sinterlemenin büyük oranda gerçekleştiği görüldü (Şekil 3.42). 1300 $^{\circ}\text{C}$ sinterleme sıcaklığında da yapıya gözenekliliğin hakim olduğu görülmektedir. 1300 $^{\circ}\text{C}$ 'de ki gözenekliliğin artmasının temel sebebi artan sinterleme

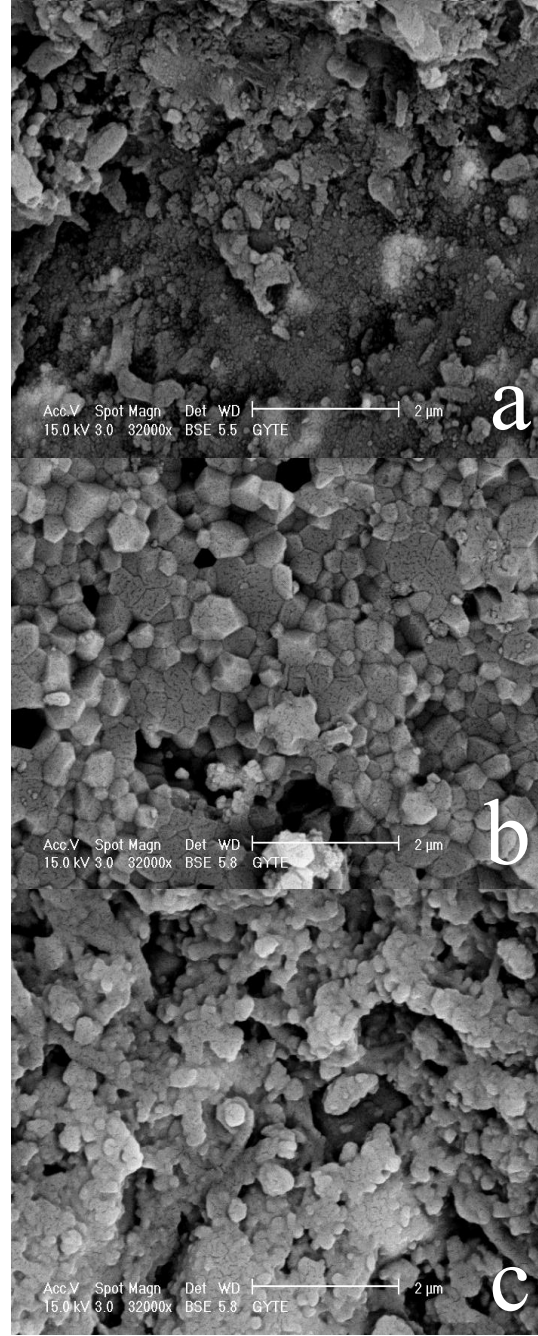
sıcaklığı ile kompozit yapısından suyun salınımının artmasıdır. Diğer taraftan gözenekliliğin artması tane kabalaşmasını önleyici etkisi ile de önemli rol oynamıştır [63]. Dolayısıyla 5ZHA0,5F kompoziti için 1300°C sinterleme sıcaklığında gözenekliliğin artması biyo-aktiflik açısından önemli bir özellik iken, mekanik özelliklerin düşüş gösterebileceği önemli bir eksiştir.



Şekil 3.42 (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 5ZHA0,5F'nin SEM görüntüleri.

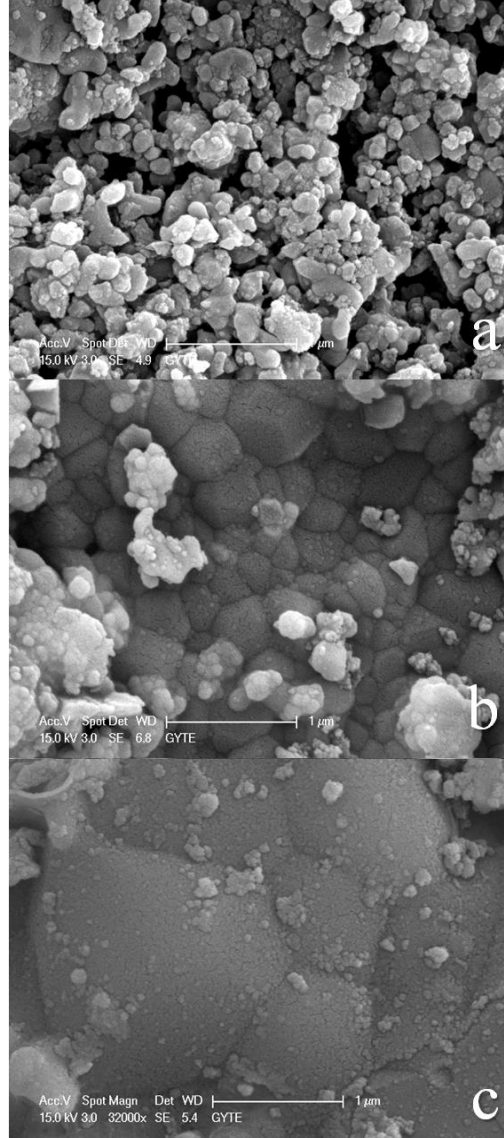
Şekil 3.43'te göze çarpan en önemli özellik artan sinterleme sıcaklığı ile tane kabalaşmasının meydana gelmemesidir. 5ZHA1F kompozitinde YF_3 ilavesinin tane boyut kontrolünde önemli rol oynadığı artan sinterleme sıcaklıkları ile tane boyutunda belirgin artışların görülmemesinden çıkarılabilir. Diğer taraftan 1100

$^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüsünde oldukça yoğun mikroyapının olduğu ve yüksek kristaliniteye sahip tanelerin mikroyapıya hakim olduğu görüldü. Bu durumda ağırlıkça %1 YF_3 ilavesinin 5ZHA1F kompozitinde mikroyapı üzerinde etkin rol oynadığı görülmektedir. 1300°C 'de ise tane kabalaşmasının engellenmesi önemli artıyken, kompozitin mikroyapısında gözenekliliğin artması mekanik özellikler açısından olumsuz etki oluşturmaktadır.



Şekil 3.43 (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 5ZHA1F'nin SEM görüntüleri.

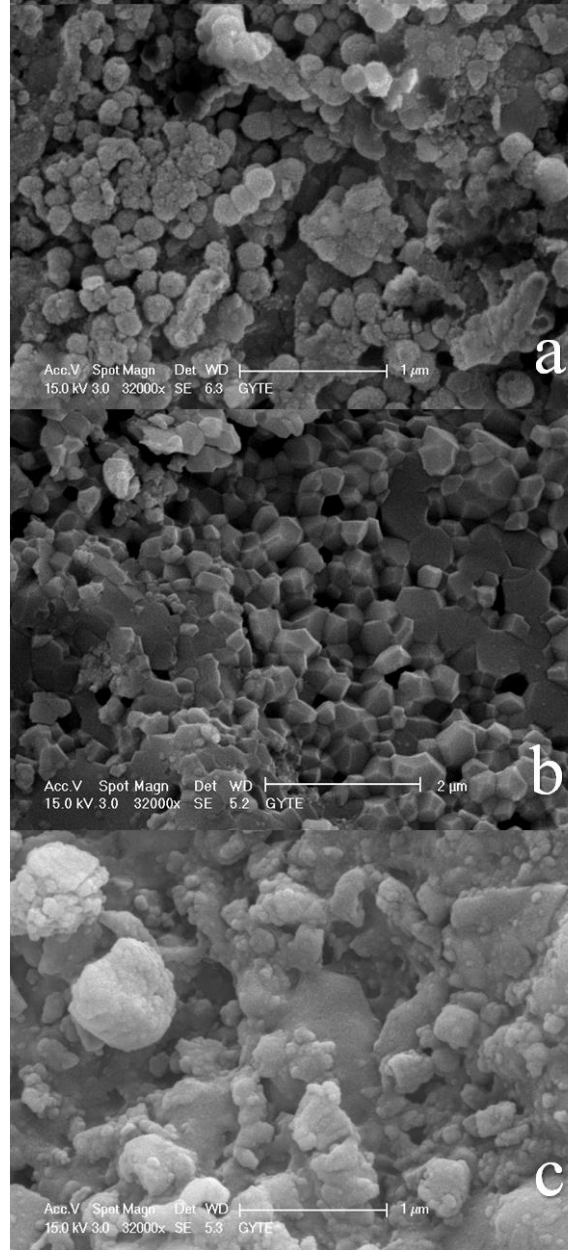
5ZHA2,5F kompozitinde YF_3 'ün tane boyut kontrolünde etkin rol oynayamadığı her üç SEM görüntüsünden açıkça görülmektedir (Şekil 3.44). Artan sinterleme sıcaklıkları ile tane kabalaşması meydana gelmiştir. Ancak sinterleme sıcaklığının artması ile 5ZHA1F kompozitinin $1300^{\circ}C$ 'de ki numunesine göre gözenekliliğin artmadığı görüldü. Artan YF_3 miktarı tane boyut kontrolü açısından etkin rol oynayamasada gözenekliliğin azalmasında, yani yüksek sinterleme sıcaklığında ($1300^{\circ}C$) su salınımının kontrolünde etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 3.44 (a) $900^{\circ}C$ (b) $1100^{\circ}C$ ve (c) $1300^{\circ}C$ sıcaklıklarda sinterlenmiş 5ZHA2,5F'nin SEM görüntüleri.

Şekil 3.45'te artan sinterleme sıcaklıkları ile 10ZHA0,5F kompozitinde tane kabalaşmasının engellenemediği ancak belirli oranda kaldığı görüldü. Düşük

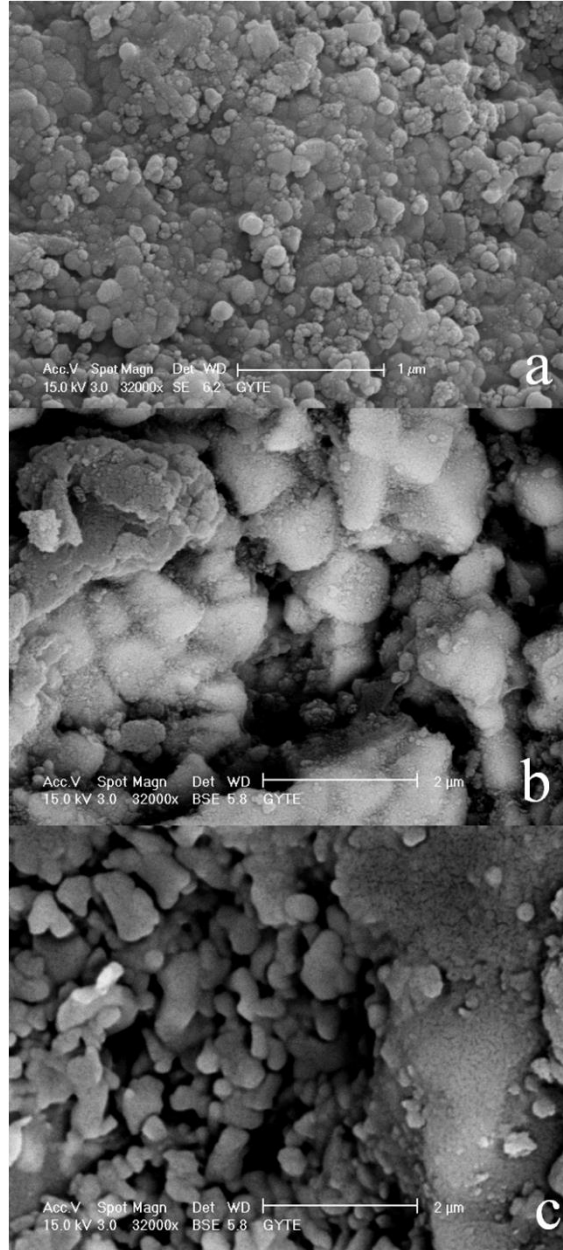
sinterleme sıcaklığında (900°C) tanelerin daha küresel yapıdayken sinterleme sıcaklığının 1100°C çıkması ile tanelerin daha kristalin yapıya döndüğü ve taneler arası gözeneklerin oluştuğu görüldü. 1300°C’de sinterlenmiş 10ZHA0,5F numunesine ait SEM görüntüsünde ise bir miktar tane kabalaşmasının meydana geldiği ve mevcut taneler arası gözenekliliğin azaldığı tespit edildi.



Şekil 3.45 (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 10ZHA0,5F’nin SEM görüntüleri.

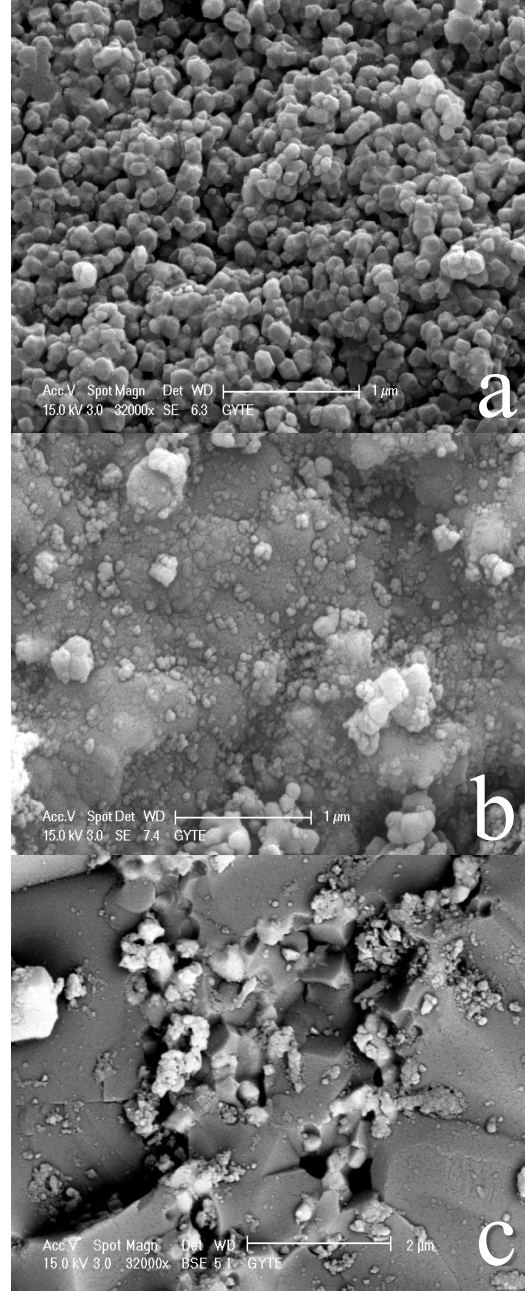
10ZHA1F kompozitinin üç ayrı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde YF_3 ilavesinin tane kabalaşmasının belirli seviyede

tuttuğu görüldü. Ancak yapıya %1 YF_3 ilavesinin yüksek sinterleme sıcaklıklarında gözenekliliğin artmasını engelleyemediği gözlemlendi (Şekil 3.46). 10ZHA1F kompozitinin 10ZHA0,5F ve 10ZHA2,5F kompozitlerinin 900°C’de sinterlenmiş numunelerine ait SEM görüntüleriyle karşılaştırıldığında ise, söz konusu sinterleme sıcaklığında 10ZHA1F kompozitinin sinterlenebilirliğinin daha yüksek olduğu görüldü.



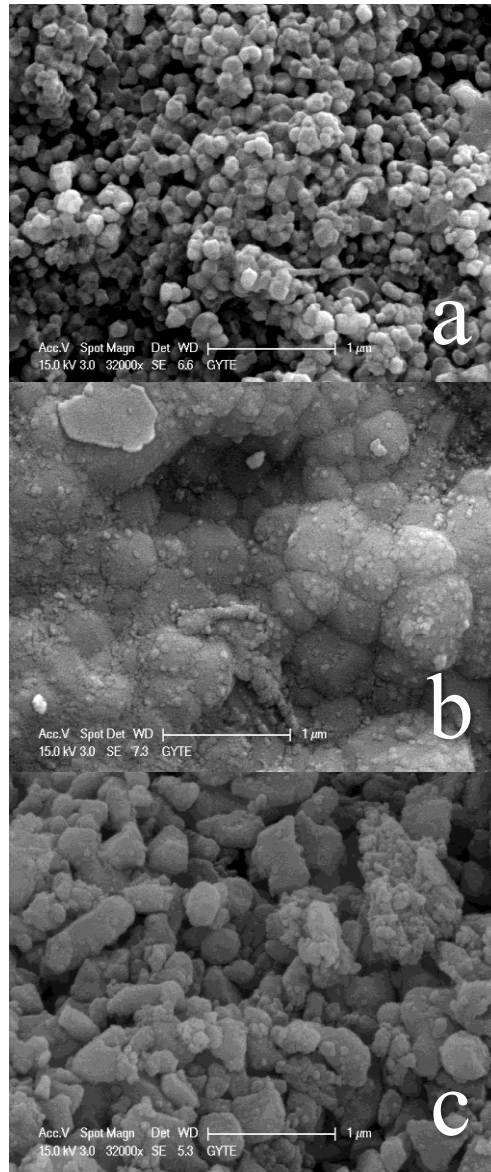
Şekil 3.46 (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 10ZHA1F’nin SEM görüntüleri.

10ZHA2,5F kompoziti de 5ZHA2,5F kompoziti ile benzer karakteristiği sergilediği görüldü. Genel olarak 900°C’de sinterlenebilirliğinin 10ZHA1F’de ki kadar yüksek olmadığı bu özelliğin yanında artan sinterleme sıcaklığıyla tane boyut kontrolünün kompozit yapısında etkin rol alamadığı görüldü ancak 10ZHA1F kompozitine nazaran gözenekliliğin aşırı miktarda artmadığı ve taneler arası olarak bulunduğu yüksek sıcaklık sinterlenebilirliği açısından önemli farklılık olarak göze çarptı (Şekil 3.47).

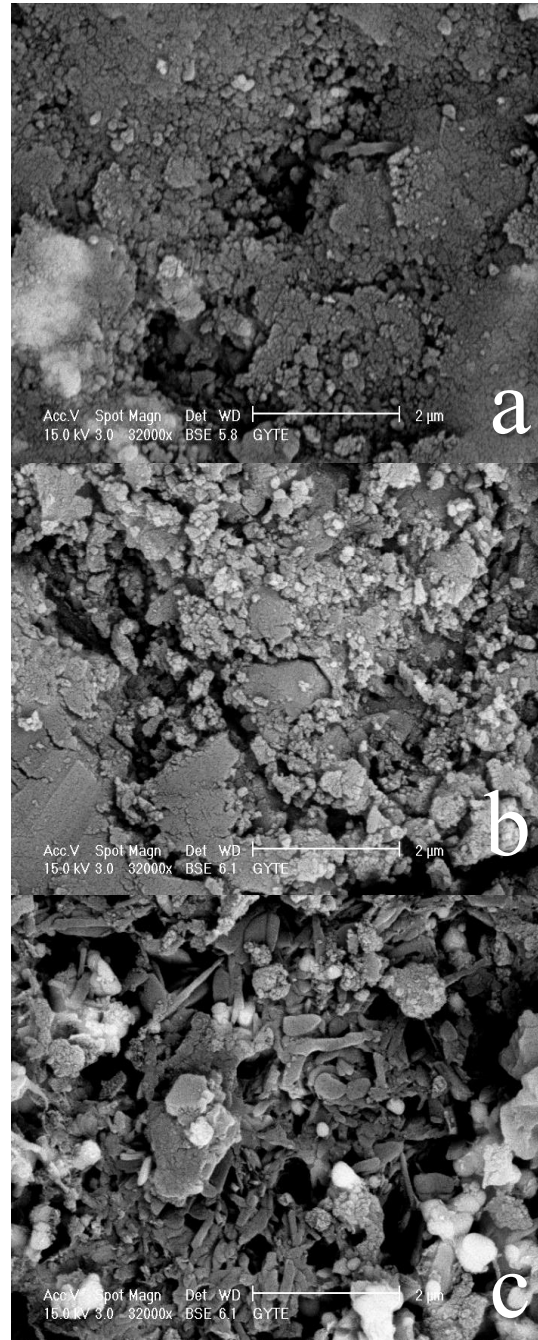


Şekil 3.47 (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 10ZHA2,5F’nin SEM görüntüleri.

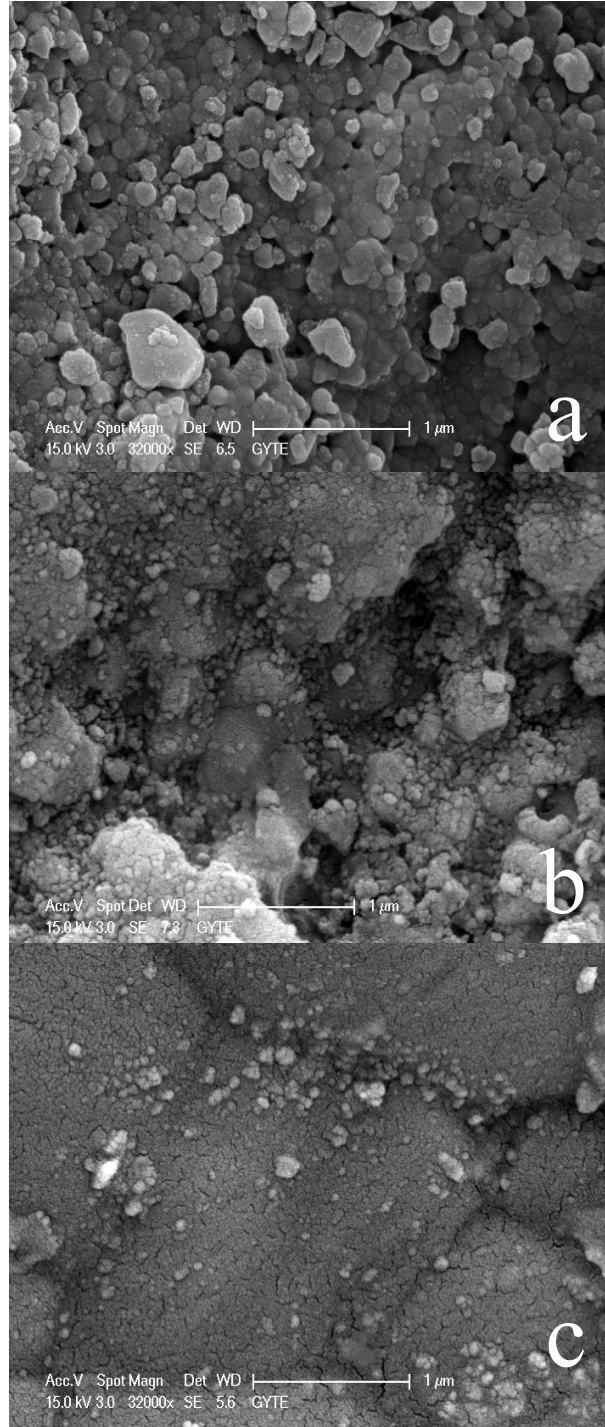
20ZHA grubu kompozitlerde de 10ZHA ve 5ZHA grubu kompozitlerde gözlemlenen benzer sinterlenebilirlik özellikleri gözlemlendi. 20ZHA0,5F (Şekil 3.48) ile 20ZHA2,5F (Şekil 3.50) kompozitlerinde YF_3 ilavesinin, artan sinterleme sıcaklıkları ile tane boyut kontrolünü sağlayamadığı ve tane kabalaşmasının meydana geldiği gözlemlendi. 20ZHA1F (Şekil 3.49) kompozitinde ise YF_3 ilavesinin tane boyut kabalaşmasını önemli oranda önlediği görüldü. Diğer taraftan 20ZHA1F kompozitinin 900°C 'de sinterlenebilirlik özelliğinin 20ZHA0,5F ve 20ZHA2,5F kompozitlerine nazaran daha iyi olduğu tespit edildi. 1300°C sinterleme sıcaklığında ise en düşük gözeneklilik oranına sahip kompozitin 20ZHA2,5F olduğu görüldü.



Şekil 3.48 (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 20ZHA0,5F'nin SEM görüntüleri.



Şekil 3.49 (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 20ZHA1F'nin SEM görüntüleri.



Şekil 3.50 (a) 900°C (b) 1100°C ve (c) 1300°C sıcaklıklarda sinterlenmiş 20ZHA2,5F'nin SEM görüntüleri.

Kompozitlerin 900°C, 1100 °C ve 1300 °C'ler de sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, YF_3 'ün HA-ZrO₂ kompozitlerinde sinterlenebilirliği önemli ölçüde artırdığı görüldü. Ancak YF_3 ilave miktarının değişmesiyle tane boyut kontrolü, gözeneklilik miktarı gibi özelliklerin değişen

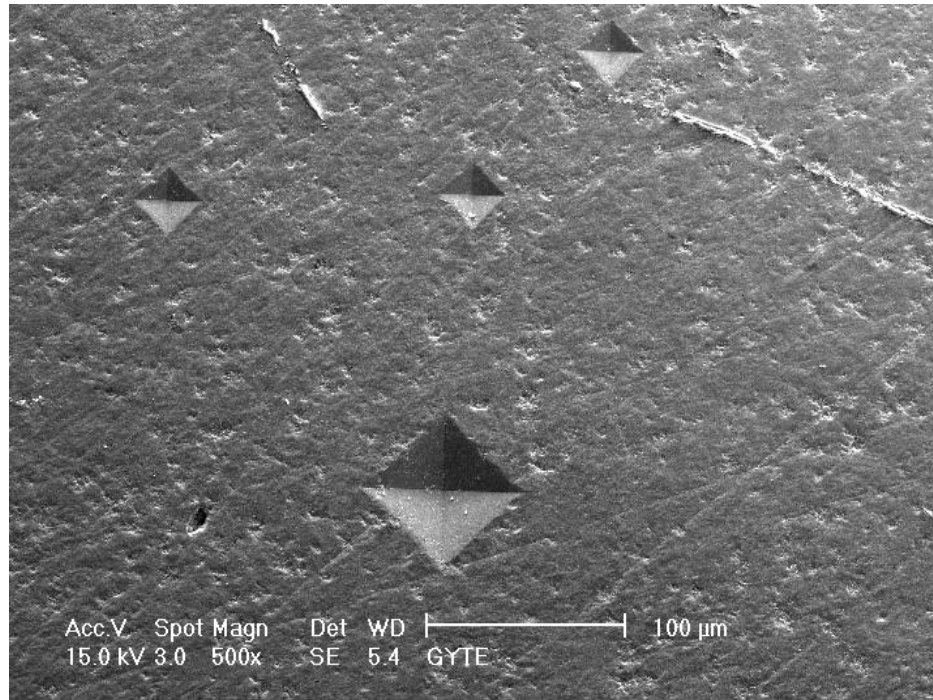
sinterleme sıcaklıklarıyla birlikte değişim gösterdiği görüldü. Genel olarak 900 °C gibi düşük sinterleme sıcaklıklarında en yüksek sinterlenebilirliği, ağırlıkça %1 YF₃ ilaveli kompozitler, 1300°C gibi yüksek sinterleme sıcaklığında ise ağırlıkça %2,5 YF₃ göstermiştir. Bu durumun nedeni literatürde [49] belirtildiği gibi, artan YF₃ miktarı ile dolayısıyla Y³⁺ miktarının artması ile 900°C gibi düşük sinterleme sıcaklıklarında yeterli itici güç olmadığından dolayı ağırlıkça %2,5 YF₃ içeren kompozitlerde difüzyon hızının düşmesi, ancak sinterleme sıcaklığının artması ile 1300 °C gibi yüksek sinterleme sıcaklıklarında ise difüzyon için itici gücün artması sonucu sinterlemenin ağırlıkça %2,5 YF₃ içeren kompozitlerde daha etkin olarak gerçekleşmesiyle açıklanabilir. Tane boyut kontrolünde ise yapıya ağırlıkça %1 YF₃ ilavesinin, ağırlıkça %0,5 ve %2,5 YF₃ ilave edilmiş kompozitlere nazaran daha etkili olduğu, ilgili kompozitlerin 900 °C, 1100 °C ve 1300 °C’de ki sinterlenmiş numunelerine ait SEM görüntüleri karşılaştırılarak tespit edildi.

Literatürde ki benzer çalışmada ağırlıkça %10 yarı kararlı zirkonya içeren HA-ZrO₂ içeren kompozite yine ağırlıkça %5 MgF₂ ilave edilmiş numunelerin değişik sinterleme sıcaklıklarında ki tane boyut değişimi ele alınmış [45, 46]. İlgili çalışmada 1100 °C ve 1300 °C’de sinterlenmiş numunelerin tane boyut ölçümleri yapılmış ve tane kabalaşması tespit edilmiş. Ancak bu çalışmada ağırlıkça %1 YF₃ ilave edilmiş ve ağırlıkça aynı TZP içeren 10ZHA1F kompozitinde ise tane kabalaşmasının önemli ölçüde elimine edildiği tespit edildi. YF₃ söz konusu çalışmada sinterleştirici olarak kullanılan MgF₂ ile karşılaştırıldığında, yapıya ağırlıkça %1 eklendiği durumda tane boyut kontrolünde daha etkili olduğu açıktır. Ancak 10ZHA kompozitlerine ağırlıkça %2,5 YF₃ ilavesinde tane kabalaşmasının görülmesi nedeniyle MgF₂ ve YF₃’ün eşit miktarlarda ilave edilmiş numunelerinin karşılaştırılmalı incelenmesi iki sinterleştiricinin kompozitin sinterlenebilirliğine etkisini anlamak açısından daha açıklayıcı olacaktır.

3.5 Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

3.5.1 Mikrosertlik Sonuçları

Vickers mikro sertlik hesaplanmasında kullanılan SEM görüntüsü örneği Şekil 3.51’de gösterildi. Hesaplanan bu değerlere göre mikro sertlik değerleri sinterleme sıcaklığı baz alınarak grafikleri oluşturuldu. Elde edilen verilere göre genel olarak artan sıcaklıkla mikrosertlik değerlerinin arttığı gözlemlendi.

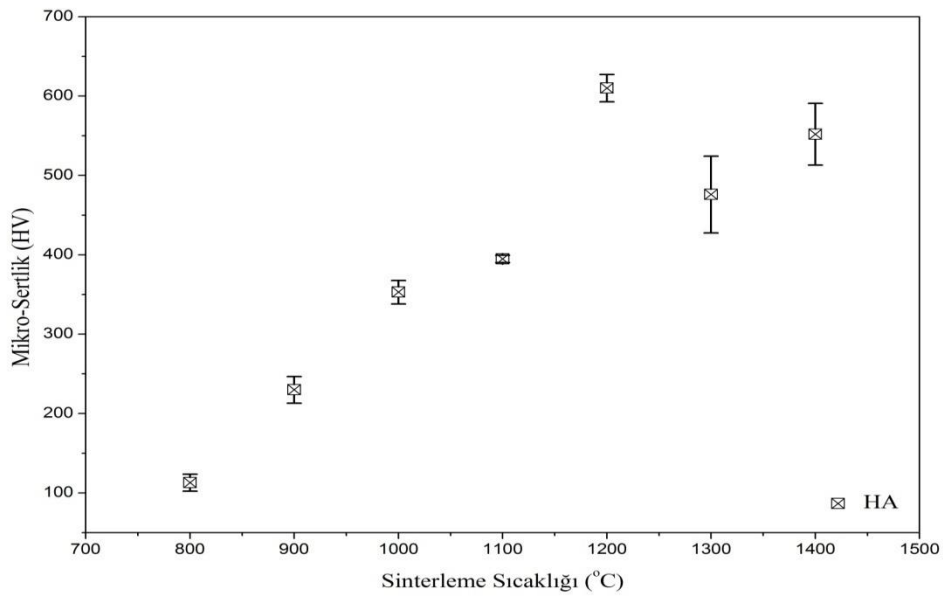


Şekil 3.51 Mikrosertlik ölçümleri yapılan 1100°C’de sinterlenmiş 20ZHA2,5F kompozit örnek numunesinin 500X büyütmede ki SEM görüntüsü.

Şekil 3.52’de saf HA’nın artan sinterleme sıcaklıklarıyla birlikte 1300°C sıcaklık değerine kadar mikrosertlik değerlerinde artışın meydana geldiği gözlemlendi. Bu sıcaklık değerinden sonra saf HA’nın mikrosertlik değerinde düşüşün meydana geldiği gösterilmektedir. Şekil 3.40’ta ki saf HA’ya ait SEM görüntülerinden de anlaşılabacağı gibi yapı 1100°C sinterleme sıcaklığında oldukça ince taneli ve gözeneklilik miktarı düşük olduğu gözlemlenirken, mikrosertlik değerinin düşüş gösterdiği 1300°C sinterleme sıcaklığında gözeneklilik miktarının

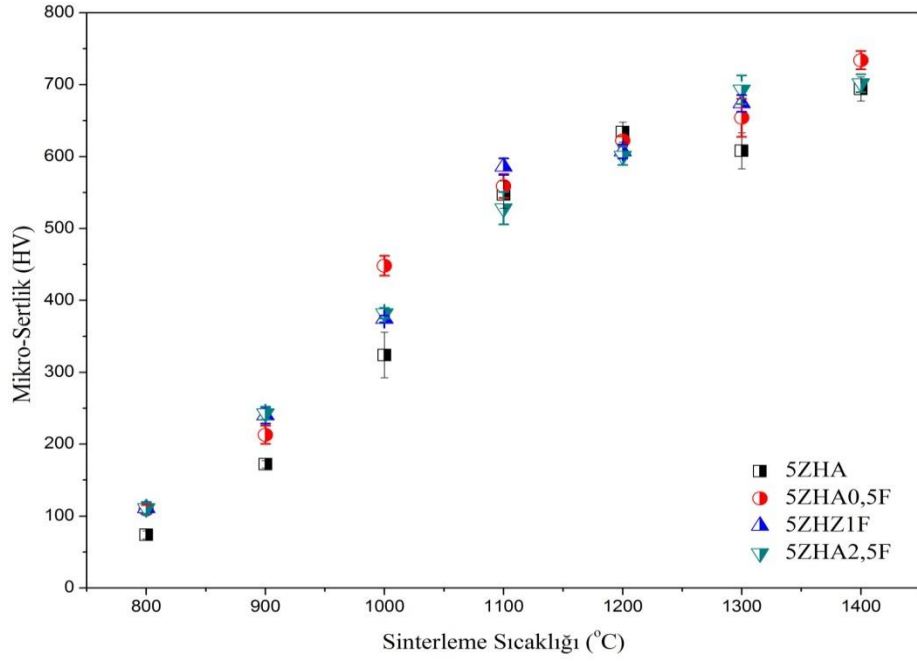
arttığı ve HA'nın bozunumunun gerçekleştiği tane büyümesinin meydana geldiği görülmektedir.

Yapıya ağırlıkça %5 yarı kararlı zirkonya katılması ile birlikte ulaşılan en yüksek mikrosertlik değerinde artış olduğu gözlemlendi. 1200°C sinterleme sıcaklığına kadar 5ZHA kompozitinin mikro sertliğinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı fakat bu sıcaklıktan sonra mikro sertlik değerinde azda olsa düşüşün meydana geldiği gözlemlendi. Bu durumun nedeni yapıya zirkonya ilavesi ile HA'nın bozunmasının hız kazanması gösterilebilir.



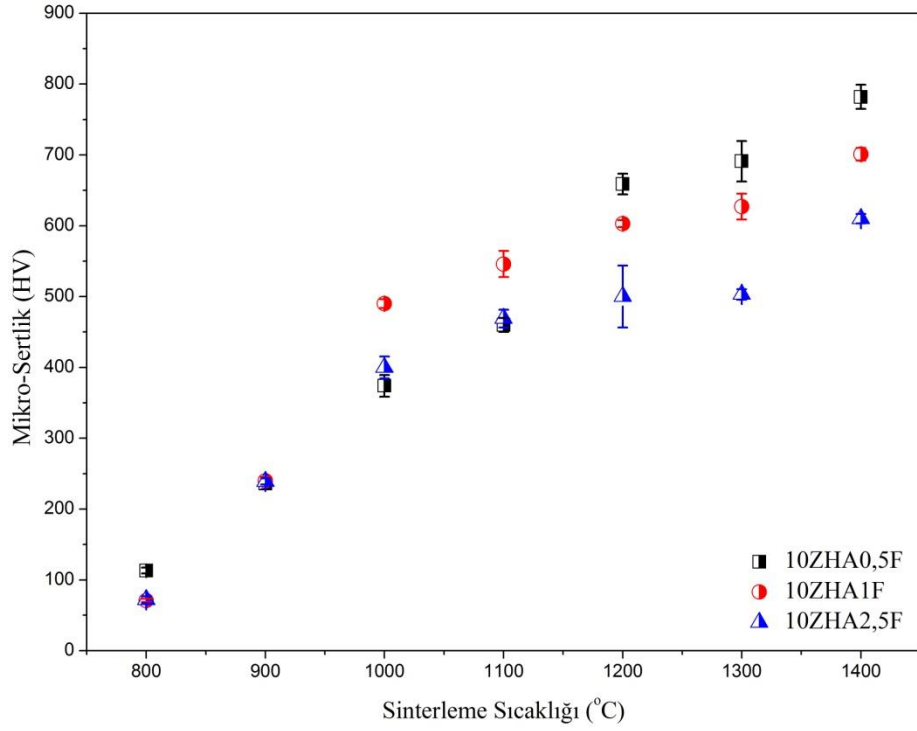
Şekil 3.52 Sinterleme sıcaklığının HA'nın mikrosertlik değerlerine etkisi.

Şekil 3.53'te 5ZHA, 5ZHA0,5F, 5ZHA1F, 5ZHA2,5F kompozitlerinin 1200°C sıcaklıkta hemen hemen aynı mikro sertlik değerlerine ulaştığı gözlemlendi, bu sıcaklık değerinden sonra ise ağırlıkça %YF₃ miktarında ki değişimler mikro sertlik değerlerinde değişime neden olmuştur. Daha düşük ağırlıkça %YF₃ miktarına sahip 5ZHA0,5F kompozitinin mikro sertlik değeri 1300°C ve 1400°C sinterleme sıcaklığında diğer iki kompozite nazaran daha düşük olduğu gözlemlendi. Ancak yapıya YF₃ ilavesinin 5ZHA kompozite nazaran 1300°C sıcaklıkta azda olsa ısıl kararlılık kazandırdığı bunun sonucu olarak bu sıcaklıkta YF₃ ilaveli kompozitlerin mikrosertlik değerlerinin bu sıcaklık değerinde azda olsa yüksek olduğu gözlemlendi.



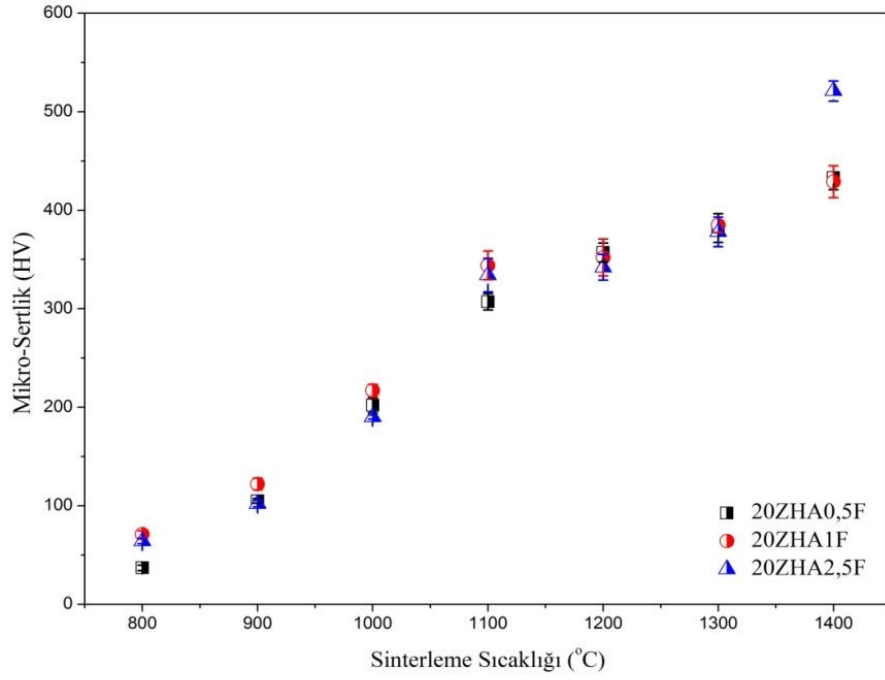
Şekil 3.53 Sinterleme sıcaklığının 5ZHA kompozisyonlarda % YF_3 ağırlık oranının mikro-sertlik değerlerine etkisi.

Şekil 3.54'te yapıya ilave edilen yarı kararlı zirkonyanın ağırlıkça % değerinin artması ile ulaşılan en yüksek mikrosertlik değerin arttığı gözlemlendi. Genel olarak her üç kompozitinde ısı kararlılığının, mikrosertlik değerlerinin artan sinterleme sıcaklıklarıyla doğrusal olarak artış göstermesiyle açıklanabilir. Ancak grafikten açıkça görüldüğü gibi artan YF_3 miktarı ile ulaşılan en yüksek mikrosertlik değerinin düşüş gösterdiği gözlemlenmektedir.



Şekil 3.54 Sinterleme sıcaklığının 10ZHA kompozisyonlarda % YF_3 ağırlık oranının mikro-sertlik değerlerine etkisi.

Şekil 3.55'te 20ZHA grubu kompozitlerin mikrosertlik değerleri artan sinterleme sıcaklığıyla birlikte artış gösterdiği tespit edildi. Ancak diğer mikro sertlik–sinterleme sıcaklığı grafiklerinden en önemli farkının yapıya ilave edilen yarı kararlı zirkonyanın ağırlıkça % değerinin artması ile ulaşılan en yüksek mikro sertlik değerinin düşüş göstermesidir. Bu durumun nedeni zirkonyanın HA'nın yoğunlaşmasını olumsuz yönde etkilemesidir. Bu durum ulaşılan en yüksek göreceli yoğunluk değerinin diğer kompozit gruplarına (5ZHA, 10ZHA) nazaran düşük olmasıyla da desteklenebilir.



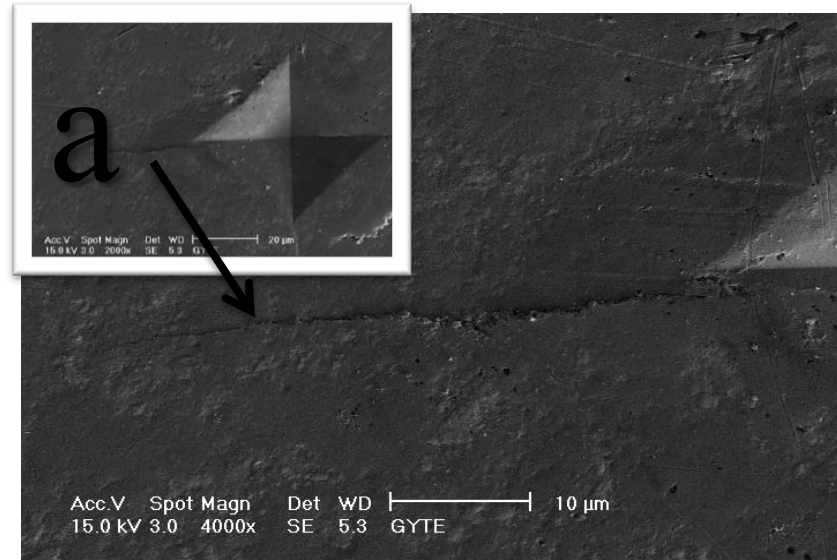
Şekil 3.55 Sinterleme sıcaklığının 20ZHA kompozisyonlarda % YF_3 ağırlık oranının mikro-sertlik değerlerine etkisi.

En yüksek mikrosertlik değerlerine 10ZHA grubu kompozitlerde ulaşıldığı tespit edildi. 20ZHA grubu kompozitler ise en düşük mikrosertlik değerlerine sahip kompozit grubu olduğu gözlemlendi. 20ZHA grubu kompozitlerde ulaşılan en yüksek mikrosertlik değerinin en yüksek YF_3 değerine sahip 20ZHA2,5F kompozitinde ulaşılması, yapıya ilave edilen YF_3 miktarının artması ile 20ZHA grubu kompozitlerde mikrosertlik değerlerini artırdığı görülmüştür. 5ZHA grubu kompozitlerde ise YF_3 ilavesinin, önceki çalışmalara paralel olarak, mikrosertlik değerlerinin artmasına olan etkisi açıkça görülmektedir. 5ZHA grubu kompozitlerde yapıda bulunan zirkonya miktarının nispeten literatürdeki diğer çalışmalara göre az olmasına rağmen ulaşılan mikrosertlik değerleri hemen hemen aynı olması ve bazılarında da yüksek olması kısmi kararlı hale getirilmiş zirkonya kullanımı ve YF_3 'ün diğer sinterleştirici katışkılarına nazaran daha etkin olduğunun en önemli göstergesidir [45, 46, 47, 51]. 10ZHA grubu kompozitlerde ise, yapıya mekanik özellikleri geliştirme için ilave edilen TZP takviye fazının miktarının artması ile mikrosertlik değerleri 5ZHA grubuna nazaran artış göstermiştir. 20ZHA grubu kompozitleri ise YF_3 ilavesinin yapıda etkin yoğunlaşmayı ve su salınımını önemli

ölçüde engelleyecek miktarlarda bulunamaması mikrosertlik değerlerini de etkilemiştir ve bu nedenle diğer kompozit gruplarına (5ZHA0,5F-1F-2,5F, 10ZHA0,5F-1F-2,5F) nazaran mikrosertlik değerleri düşüş göstermiştir. Ancak 20ZHA grubu kompozitlerin mikrosertlik değerlerinde bu denli düşüş dahi literatürde daha önceden çalışılan benzer kompozitlerle hemen hemen aynı mikrosertlik değerlerine sahip olması YF_3 'ün zirkonyanın bozundurucu etkisini azaltmasına iyi bir örnektir [45, 46]. Öyle ki, önceki çalışmada yapıda ağırlıkça %10 yarı kararlı zirkonya bulunmasına ve sinterleştirici katkısı olarak MgF_2 kullanılmasına rağmen ulaşılan mikrosertlik değerleri, tez çalışmasında ki en düşük mikrosertlik değerlerine sahip 20ZHA grubu kompozitlerle aynı olması YF_3 'ün sinterleştirici olarak mikrosertlik değerlerine olan iyileştirici etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

3.5.2 Kırılma Tokluğu Sonuçları

Her bir kompozisyona ait sıcaklıklarla değişen kırılma tokluk değerleri, mikrosertlik cihazı ile Şekil 3.56'da ki gibi oluşturulan çatlaklar yardımıyla hesaplandı. Kompozitler için sinterleme sıcaklıkları baz alınarak kırılma tokluk değerleri grafik haline getirildi. Grafiklere göre kırılma tokluğunun arttığı ve azaldığı değerlerde faz değişiminin etkileri görüldü.

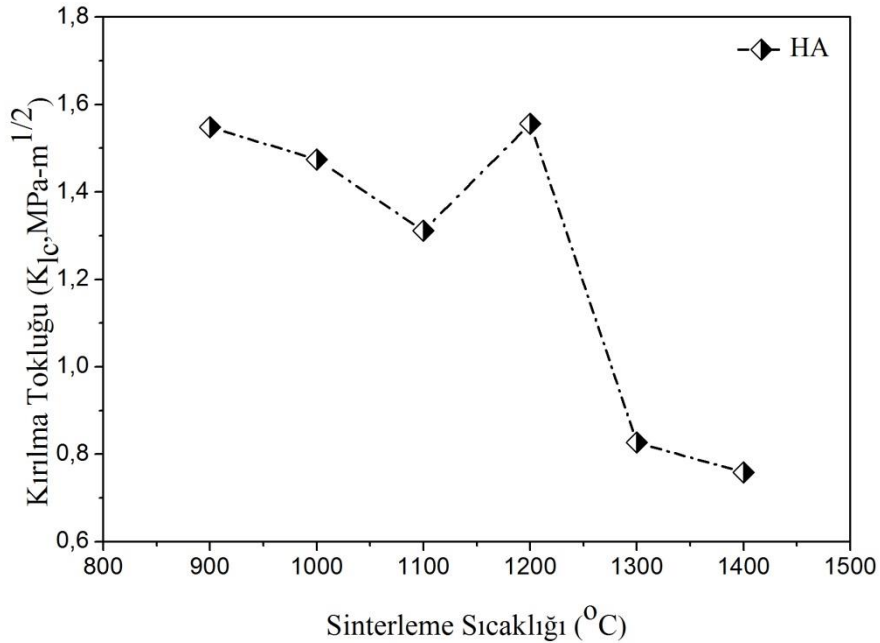


Şekil 3.56 Mikrosertlik yöntemi ile kırılma tokluğu hesabı için çatlak boyutu tespiti yapılan 1100°C'de sinterlenmiş 10ZHA2,5F kompozitinde örnek (a) 2000X büyütmede mikrosertlik izi ve (b) 4000X büyütmede ise çatlak boyutu SEM görüntüleri.

Şekil 3.57’de 1200°C’de saf HA’nın kırılma tokluğu en yüksek değere ulaşmış ancak 1300°C sinterleme sıcaklığında; gerek HA’nın TCP’ye bozunumu gerekse tane büyümesi nedeniyle kırılma tokluğunda düşüş meydana geldiği tespit edildi. Bu oluşumlar XRD paternleri ve SEM görüntülerinde gözlemlendi.

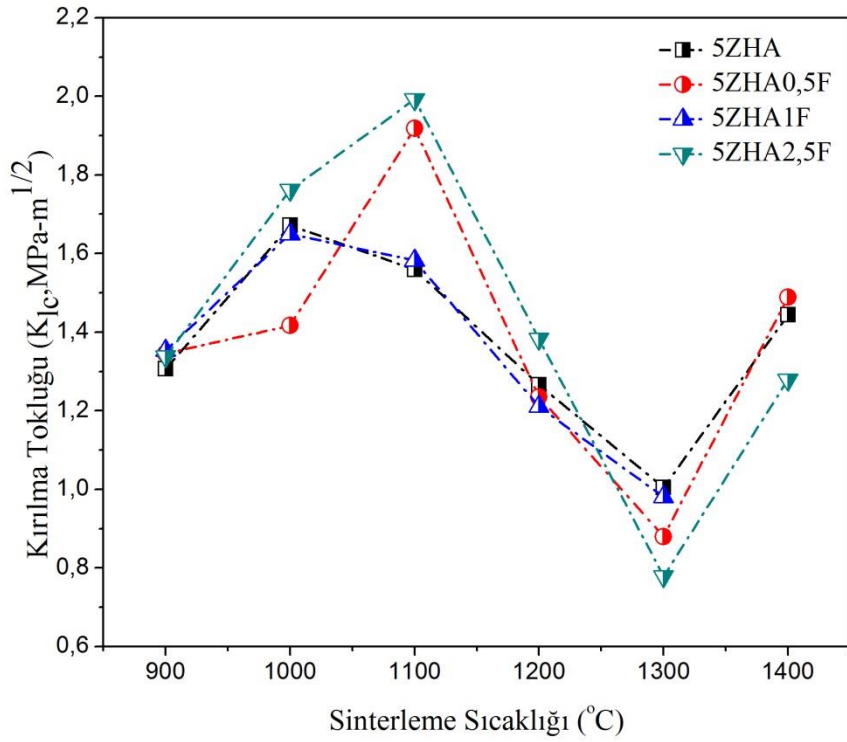
Saf HA’ya yarı-kararlı zirkonyanın %5 oranında ilavesi ulaşılan en yüksek kırılma tokluğu değerini artırırken; saf HA’nın bozunma hızını artırdığı gözlemlendi. Yarı-kararlı zirkonyanın saf HA üzerindeki bu olumsuz etkisi saf HA’da en yüksek kırılma tokluğu 1200 °C sıcaklıkta elde edilirken %5 yarı-kararlı zirkonya ilavesi ile bu sıcaklık 1000 °C sıcaklığa gerilediği görüldü. Bu durumda zirkonya varlığında HA’nın bozunma hızının artması ve gözeneklilik miktarının artışı ile açıklanabilir.

Yapıya yarı-kararlı zirkonyanın yanında %0,5 YF₃ ilavesi grafikte gözüktüğü gibi zirkonyanın, HA’nın faz dönüşümüne neden olan etkisini minimize ederek en yüksek kırılma tokluğu elde edilen sıcaklığı 1000 °C’den 1100 °C sıcaklık değerine yükseltmiştir. Ayrıca ulaşılan en yüksek kırılma tokluğu değeri de HA–TZP kompozitine nazaran artış göstermiştir.



Şekil 3.57 Sinterleme sıcaklığının HA’nın kırılma tokluğu değerlerine etkisi.

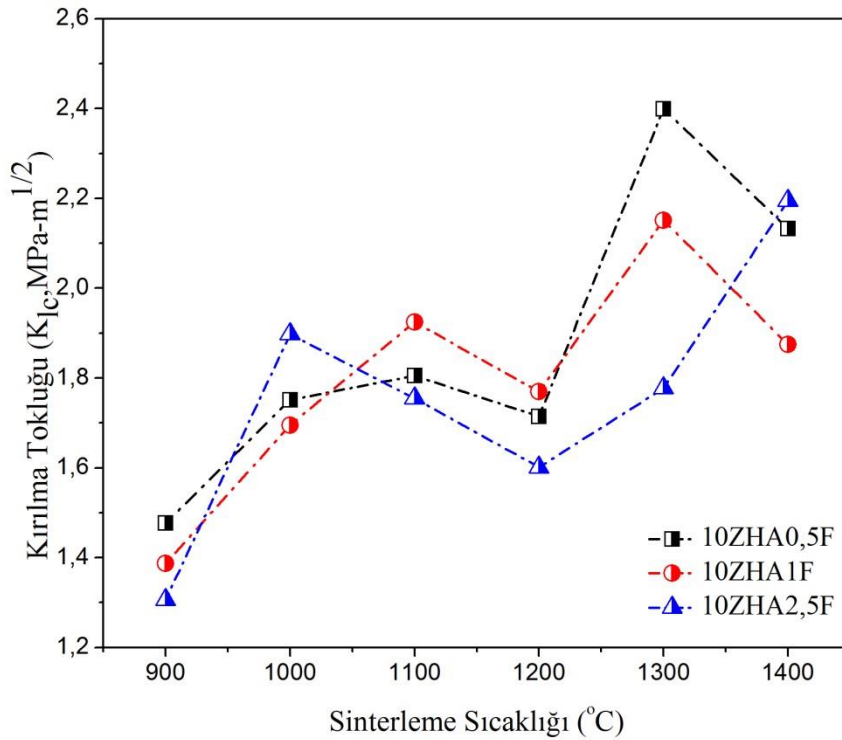
Şekil 3.58’de gösterilen kırılma tokluğu–sinterleme sıcaklığı grafiğinden anlaşılacağı gibi en yüksek kırılma tokluğu değerine 1100°C sinterleme sıcaklığında 5ZHA2,5F kompozitinde elde edilmiştir. Bu sinterleme sıcaklığından sonra her üç kompozitin kırılma tokluğunda da önemli ölçüde düşüş görüldü. Bu durum TZP/HA oranına bağlı olarak, bu oranın azalması ile etkin F-OH iyon değişimi için gerekli YF_3 miktarı gereksinimi artacağından en iyi yoğunluk eldesi sağlanamaması ve tokluk değerinin istenilen düzeyde olmaması ile bağlantılıdır.



Şekil 3.58 Sinterleme sıcaklığının 5ZHA kompozisyonlarda % YF_3 ağırlık oranının kırılma tokluğu değerlerine etkisi.

Şekil 3.59’da 10ZHA0,5F-1F grubu kompozitlerinin 1300°C sıcaklık değerine kadar kırılma tokluklarında artışın meydana geldiği, bu sıcaklık değerinde en yüksek değerine ulaştığı gözlemlendi. Artan YF_3 miktarı ile ulaşılan en yüksek kırılma tokluğunun düşüş gösterdiği gözlemlendi. Bu durumun nedeni HA yapısındaki OH^- iyonları ile F^- iyon değişimi neticesinde oluşan Y_2O_3 yarı kararlı zirkonya yapısında ki azda olsa bulunan monoklinik yapıyı stabilize ederek, kısmi stabilize zirkonyanın

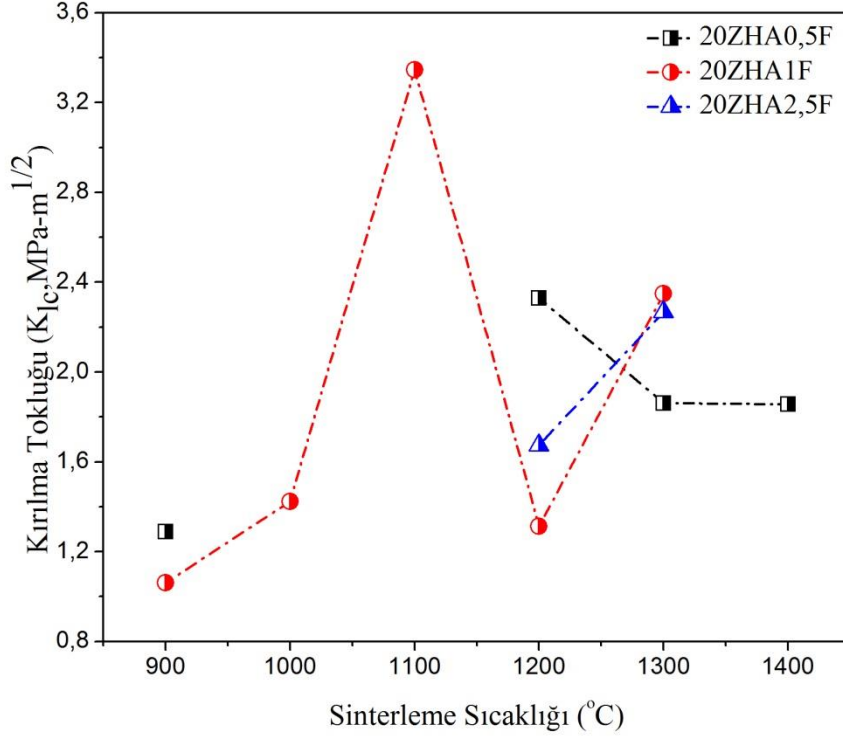
martenzitik dönüşüm esnasında ki toklaşması mekanizmasını elimine etmesi ile bağlantılıdır. Ancak her ne kadar artan YF_3 miktarı ile kırılma tokluğu düşüş gösterebilir; 10ZHA grubu kompozitlerin ulaştığı en yüksek kırılma tokluk değerlerinin, 5ZHA grubu kompozitlerde ulaşılan en yüksek kırılma tokluk değerlerinden yüksek olması 10ZHA grubu kompozitlerinin yapıya zirkonya ilavesinin artması ile tokluk değerlerinde artışın olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 3.59 Sinterleme sıcaklığının 10ZHA kompozisyonlarda YF_3 % ağırlık oranının kırılma tokluğu değerlerine etkisi.

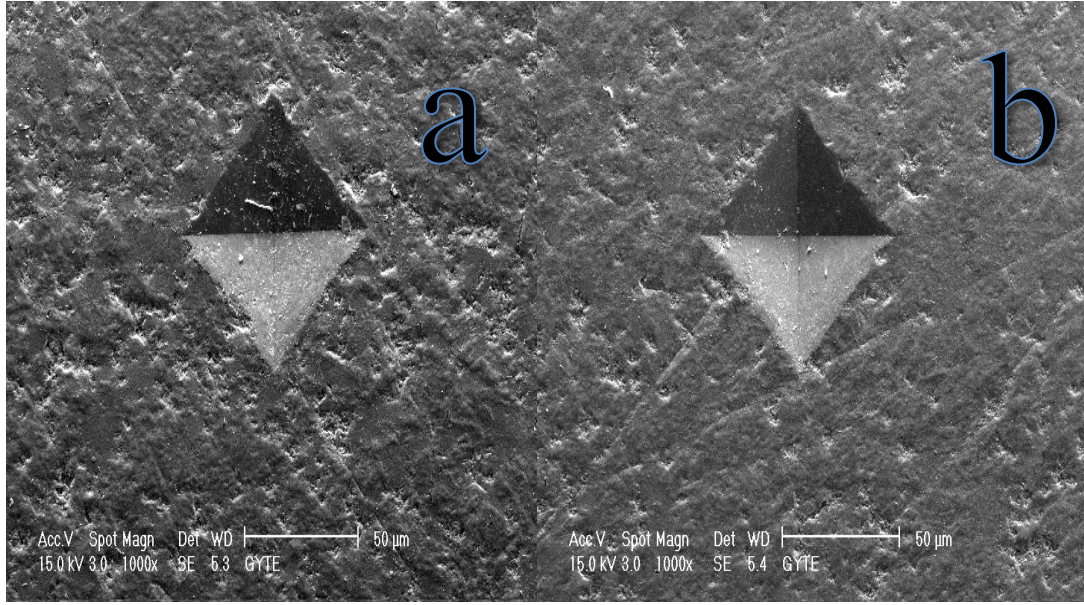
20ZHA grubu kompozitlere ait Şekil 3.60'da 20ZHA1F kompozitinin 1100°C'ye kadar kırılma tokluğunun arttığı ancak bu sinterleme sıcaklığından sonra düşüş gösterdiği tespit edildi. 20ZHA0,5F kompozitinin kırılma tokluğu testleri esnasında; 1000°C ve 1100°C sıcaklık değerlerinde, 20ZHA2,5F kompozitinin 900, 1000, 1100, 1400°C'de sinterlenmiş sıcaklıklarında ve 20ZHA1F kompozitinin 1400°C'de sinterlenmiş numunesinde çatlak tespit edilemediği gözlemlendi. Diğer bir dikkati çeken durum ise 10ZHA0,5F kompozitinde en yüksek kırılma tokluğu değerine 1300°C sıcaklık değerinde ulaşılırken 20ZHA0,5F kompozitinde bu sıcaklık

değeri yapıya ilave edilen yarı kararlı zirkonya ağırlıkça % değerinin artması ile 1200°C sıcaklığa gerilediği gözlemlenmiştir.



Şekil 3.60 Sinterleme sıcaklığının 20ZHA kompozisyonlarda % YF₃ ağırlık oranının kırılma tokluğu değerlerine etkisi.

20ZHA1F kompozitinin 1100°C sıcaklıkta sinterlenen numunesinde en yüksek kırılma tokluğuna ulaşıldığı gözlemlenirken diğer bütün grup kompozitler içindede en yüksek kırılma tokluğuna sahip numune olduğu gözlemlendi. 20ZHA1F kompozitinin bu sıcaklık değerinden sonraki sıcaklık değerinde kırılma tokluğunun düşüş gösterdiği tespit edildi. 20ZHA grubu kompozitlerin yoğunluk, mikrosertlik sonuçları karşılaştırıldığında bu üç özelliğinde 10ZHA grubu kompozitin mikrosertlik, relatif yoğunluk değerlerinden düşük olduğu gözlemlendi. 20ZHA grubu kompozitlerin bazı numunelerinin uygulanan çeşitli yüklerde (200g, 500g, 1000g) çatlak tespit edilememesinin nedeni kırılma tokluğunun oldukça yüksek olmasıyla yorumlanabilir. Şekil 3.61’de 1100°C sinterlenmiş 20ZHA0,5F ile 20ZHA2,5F’nin kırılma tokluğu için uygulanan izde herhangi bir çatlğa rastlanmadığı görülmektedir.



Şekil 3.61 1100°C’de sinterlenmiş (a) 20ZHA0,5F ile (b) 20ZHA2,5F numunelerine çatlak boyu ölçümü için 1000g yük uygulanması sonucu oluşan Vickers sertlik izleri.

Öncelikle HA-ZrO₂ kompozitlerinde tokluk mekanizmasının nasıl işlediği 20ZHA grubu kompozitlerinin gösterdiği relatif yoğunluk-kırılma tokluğu ilişkisi açısından önemlidir. HA-ZrO₂ arayüzeyinin karakteristiği kırılma tokluğu açısından oldukça önemlidir. HA matriksten ilerleyen bir çatlak, HA matrikste dağılmış zirkonya partiküllerine ulaştığında iki farklı davranış gösterir: bu karakteristiklerden ilki çatlakların saptırılması (crack deflection), ikincisi ise köprülemedir (bridging). Ancak çatlakların saptırılması yöntemiyle tokluk artışı toplam tokluk artışının yalnızca %22-35 oluşturmaktadır dolayısıyla köprüleme davranışı kompozitin sahip kırılma tokluğunun en önemli unsuru olarak kabul edilmektedir [50]. Köprüleme davranışında matriks içinde ilerleyen çatlak zirkonya partiküllerine ulaştığında, zirkonya partikülü ile HA matriks arayüzeyinde var olan boşluktan zirkonya partikülünü köprüleme yaparak enerjisini kaybeder ve önemli ölçüde tokluk kazancı sağlar. Ancak bu iki davranışın da en önemli özelliği HA-zirkonya arayüzeyinin boşluklu olması gerçeğine dayanır ve zirkonya ile HA’nın değişik sinterlenebilirlik oranlarına sahip olması, HA-zirkonya arayüzeyinin bu karakteristiği göstermesinde önemli rol oynar. Bu durum bu açıdan değerlendirildiğinde 20ZHA grubu kompozitlerin; diğer kompozit gruplarına nazaran (5ZHA, 10ZHA) düşük göreceli yoğunluğa sahip olması, fakat yüksek tokluğa sahip olması ile açıklanabilir, yani diğer bir deyişle artan TZP miktarı ile önceki çalışmalarda [39, 64, 65] da tespit

edildiği gibi, artış göstermiştir. Yapıda monoklinik zirkonya kullanımı yerine yarı kararlı zirkonya kullanımı diğer çalışmaların aksine kompozitin kırılma tokluğunu önemli ölçüde artırmıştır [47]. Bu durum ise yarı kararlı tetragonal zirkonyanın martenzitik dönüşüm ile monoklinik faza geçişi ile matriksin oluşturduğu gerilmelerin çatlağın büyüüp ilerlemesini engelleyici etkisiyle açıklanabilir. Diğer taraftan 5ZHA grubu kompozitlerine YF_3 ilave edilmesi ile birlikte, yapıda F^- iyon kaynağının bulunması ile kırılma tokluğunda artışın olduğu diğer çalışmalara paralel olarak tespit edildi [39, 47]. Ancak 20ZHA grubu kompozitlerde yüksek kırılma tokluğuna ulaşılmasının temel nedeni ise yapının oldukça boşluklu olması ve zirkonya–HA matriks arayüzeyinin, iki farklı fazın farklı sinterlenebilirlik özelliklerine sahip olmasına bağlı olarak yapısal kusurlar içermesi ile açıklanabilir. 20ZHA grubu kompozitlerin nispeten diğer kompozit gruplarına nazaran düşük mikrosertlik değerlerine sahip olmasında göreceli yoğunluğunun düşük olması ile desteklenebilir.

4. GENEL SONUÇLAR

Kompozisyon reçeteleri Tablo 2.4'te belirtilen kompozitler, HA, TZP ve YF₃ tozlarından üretilmiştir. Üretilen kompozitler 800–1400°C aralığında değişen 7 farklı sıcaklıkta hava atmosferinde sinterlenerek karakterizasyonları tamamlanmıştır. Tez çalışmasında 10 farklı kompozit grubunun ve saf HA'nın 7 farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerine; kompozitlerin sinterleme sonrası yoğunluklarında meydana gelen değişimleri gözlemleyebilmek ve irdeleyebilmek amacıyla yoğunluk ölçümleri, sinterleme esnasında sinterleme sıcaklığına bağlı olarak faz yapısında meydana gelen değişimler hakkında fikir yürütebilmek amacıyla XRD analizi, yapıya ilave edilen YF₃ miktarı ile sinterleme sıcaklığının değişmesi sonucu kompozit yapısında meydana gelen iyon değişimleri ve fonksiyonel gruplarda meydana gelen değişimlerin mekanik, içyapı özelliklerine olan etkisi hakkında yorum yapabilmek amacıyla FTIR analizi, sinterleme sıcaklığıyla kompozit iç yapısında meydana gelen değişimleri gözlemleyebilmek amacıyla SEM analizi ve mekanik özelliklerin sinterleme sıcaklığı ile nasıl davranış gösterdiğini gözlemleyebilmek amacıyla mikrosertlik, kırılma tokluğu ölçümleri uygulandı. Uygulanan analizler sonucu elde edilen genel sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

1. Yapıda ağırlıkça %5, %10 ve %20 TZP içeren kompozit gruplarında ve saf HA'da artan sinterleme sıcaklıklarıyla genel olarak göreceli yoğunluk değerlerinde artışın olduğu gözlemlendi.
2. 11 farklı kompozisyonun sinterleme sıcaklıklarıyla değişen göreceli yoğunluk değerleri göz önüne alındığında; en yüksek göreceli yoğunluk değerlerine düşük miktarda TZP içeren (%5 TZP) YF₃ ilaveli kompozitlerde gözlemlendi. Ağırlıkça %5 TZP içeren kompozit gruplarında YF₃ ilavesinin bulunmadığı durumlarda aynı kompozit grupları içerisinde yüksek göreceli yoğunluklarına ancak daha yüksek sinterleme sıcaklıklarında ulaşabildiği gözlemlendi. Yapıda artan TZP ilavesi ile ulaşılan en yüksek göreceli yoğunluk değerlerinde düşüşün meydana geldiği gözlemlendi.
3. Genel olarak 11 kompozisyon da 1300°C sinterleme sıcaklığında faz dönüşümüne uğrayarak α -TCP oluşturduğu, XRD analizlerinde

- gözlemlendi. α -TCP oluşumunun en az gözlemlendiği kompozitlerin 5ZHA1F ile 5ZHA2,5F olduğu XRD analizleriyle belirlendi.
4. FTIR analizleri ile YF₃ ilaveli kompozit gruplarında F-OH iyonlarının yer değiştirdiği FTIR grafikleri yardımıyla gözlemlendi. F-OH iyon değişimine ait FTIR grafiklerinde belirlenen bölgelerin, yapıya ilave edilen YF₃ miktarının artması ile daha belirgin hale geldiği tespit edildi. Bu iyonların karşılıklı yer değiştirmeleri ile HA yapısının yüksek sıcaklıklarda daha kararlı olduğu FTIR analizlerine ait FTIR grafikleriyle belirlendi.
 5. SEM analizleri ile 900, 1100 ve 1300°C sinterleme sıcaklıklarında içyapıda meydana gelen değişimler gözlemlendi. SEM analizi neticesinde genel olarak gözeneklilik dağılımı göz önüne alındığında; 900°C gibi düşük sinterleme sıcaklıklarında en yüksek sinterlenebilirliği ağırlıkça %1 YF₃ içeren kompozitlerin, 1300°C gibi yüksek sinterleme sıcaklıklarında ise ağırlıkça %2,5 YF₃ içeren kompozitlerin gösterdiği tespit edildi. Kompozitlerin tamamında; her üç sinterleme sıcaklığında sinterlenmiş numunelerine ait SEM görüntüleri değerlendirildiğinde ise tane boyut kontrolünde etkin biçimde rol oynayacak YF₃ ilave miktarının ağırlıkça %1 olduğu tespit edildi.
 6. Mekanik özelliklerinin tayini için uygulanan mikrosertlik analizi sonucu artan sinterleme sıcaklıkları ile 11 kompozisyonunda mikrosertlik değerlerinin genel olarak artış gösterdiği ve en yüksek mikrosertlik değerine 1400°C sinterleme sıcaklığında 10ZHA0,5F kompozitinde ulaşıldığı tespit edildi. En düşük mikrosertlik değerlerinin gözlemlendiği kompozit grubu ise ağırlıkça %20TZP içeren 20ZHA0,5F-1F-2,5F kompozitleri olarak belirlendi.
 7. Kırılma tokluğu değerleri ise; yapıda artan TZP miktarı ile kırılma tokluğunun artış gösterdiği ve en yüksek kırılma tokluk değerlerine ağırlıkça %20TZP içeren 20ZHA grubu kompozitlerde ulaşıldığı belirlendi. 20ZHA grubu kompozitlerde ise en yüksek kırılma tokluğu 20ZHA1F kompozitinde gözlemlendi. 20ZHA0,5F ile 20ZHA2,5F kompozitlerinin bazı sıcaklıklarda (20ZHA0,5F: 1000, 1100°C, 20ZHA2,5F: 900, 1000, 1100, 1400°C) çatlak oluşumu gözlenmemiştir, bu durum bu kompozitlerin uygulanan yükler (200g, 500g, 1000g)

neticesinde çatlak oluşumunu göstermediği diğer bir deyişle kırılma tokluğunun oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

Yukarıda ki genel sonuçlardan yola çıkılarak ve doğal insan kemiğinin; kırılma tokluğu ($1,73-2,28 K_{IC}$, $MPa \cdot m^{1/2}$), mikrosertlik değeri ($0,48-0,59 GPa$) ve ortalama yoğunluk değeri ($1,29-1,35 g/cm^3$) göz önüne alındığında [64] tez çalışmasında elde edilen sonuçlardan, biyomedikal uygulamalar açısından en uygun kompozit grubunun 10ZHA0,5F-1F-2,5F olduğu tespit edilmiştir. Biyomalzemeler kullanım alanlarına göre çeşitli özellikleri barındırmaları gerekmektedir. Yüke maruz kalmayan sert dokularda kullanılacak biyomedikal malzemelerde aranılan öncelikli özellik biyo-uyumluluk iken yüke maruz kalan bölgelerde kullanılacak biyomedikal malzemelerde biyo-uyumluluğun yanında mekanik özelliklerinin istenilen düzeyde olması beklenir. HA'nın biyoyumluluk ve biyoaktiflik özelliklerinin en önemli parametresi gözenekli yapıya sahip olabilme kabiliyetidir. Ancak bu sayede canlı organizma HA yapısında gelişip büyüebilmektedir. Tez çalışmasında en düşük göreceli yoğunluk değerlerinin saptandığı kompozit grubu 20ZHA0,5F-1F-2,5F'dir. En yüksek göreceli yoğunluk değerlerine ise 5ZHA0,5F-1F-2,5F kompozit gruplarında rastlandı. 20ZHA0,5F-1F-2,5F kompozit grubunun düşük göreceli yoğunluk değerleri oldukça gözenekli olduğunun bir işaretidir ve biyolojik açıdan kompozit grubunun kullanımını oldukça cazip kılmaktadır. Biyomedikal malzemelerde yüke maruz bölgelerde ki kullanımında en önemli ölçüt yüksek kırılma tokluğuna sahip olmasıdır. Tez çalışmasında elde edilen verilerden yola çıkarak kırılma tokluğunun en yüksek olduğu malzeme grubunun yine 20ZHA0,5F-1F-2,5F kompozit grubunun olduğu açıkça görülmektedir. Ancak bu kompozit grubunun mikrosertlik değerleri diğer kompozit gruplarına ve saf HA'ya nazaran düşüktür.

Sonuç olarak; fazla yüke maruz kalmayacak bölgedeki biyomedikal uygulamalar açısından 20ZHA0,5F-1F-2,5F grubu kompozitin kullanımı, yüksek biyoyumluluk ve biyoaktiflik gösterebilmesi açısından oldukça umut vericidir. Ancak daha fazla yüke maruz kalabilecek bölgedeki biyomedikal uygulamalar açısından en uygun kompozit grubu 10ZHA0,5F-1F-2,5F'dur. Tez çalışmasında bu iki kompozit grubu içerisinde ise en dikkati çeken sonuçları veren kompozisyonlar ise kırılma tokluğu-mikrosertlik optimizasyonunun en iyi yakalandığı 10ZHA0,5F kompozisyonu, ölçülebilen en yüksek kırılma tokluğunun ve düşük göreceli

yoğunluk dolayısıyla yüksek gözeneklilik miktarı ile ilişkilendirilebilecek olan 20ZHA1F kompozisyonudur, yüksek gözeneklilik oranı ise biyoaktiflik açısından oldukça önemli parametredir. Bu iki kompozisyon için uygulanacak biyouyumululuk ve biyoaktiflik özelliklerini belirlemek amaçlı testler, bu kompozisyonların biyomedikal açıdan kullanılabilirliğine ışık tutmada önemli rol oynayacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] J.S. Bauer, T.M. Link, A. Burghardt, T.D. Henning, D. Mueller, S. Majumdar, S. Prevrhal, “Analysis of trabecular bone structure with multidetector spiral computed tomography in a simulated soft – tissue environment”, *Calcified Tissue International* 80 (2007) 366–373.
- [2] Q. Li, Q. Lu, L. Li, C. Zhou, “A new preparation process of natural bone material and its characterization”, *Journal of Biomedical Engineering* 24 (2007) 332–353.
- [3] R.A. Robinson, “An electron–microscopic study of crystalline inorganic component of bone and its relationship to the organic matrix”, *The Journal of Bone and Joint Surgery* 34 (1952) 389–435.
- [4] S. Miyatake, Y. Hara, K. Maeda, A. Akamine, M. Eto, K. Yamada, M. Aono, “Hydroxyapatite implant for human periodontal osseous defects”, *Journal of The Japanese Society of Periodontology* 31 (1989) 318–326.
- [5] H.R. Siebert, K. Wagner, J.M. Rueger, “Biological value of various bone substitutes in the treatment of bone defects. Animal experiment studies”, *Unfallchirurgie* 12 (1986) 98–100.
- [6] K. Morita, S. Ebisu, H. Toda, Y. Shimabukuro, H. Okada, H. Gotou, F. Nishimura, T. Nakamura, S. Takashiba, Y. Nomura, “Application of synthetic hydroxyapatite to periodontal therapy”, *Journal of The Japanese Society of Periodontology* 31 (1989) 249–255.
- [7] M. Wei, A.J. Ruys, M.K. Milthorpe, C.C. Sorrell, “Precipitation of hydroxyapatite nanoparticles: Effects of precipitation method on electrophoretic deposition”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 16 (2005) 319–324.
- [8] K.P. Sanosh, M.C. Chu, A. Balakrishnan, T.N. Kim, S.J. Cho, “Preparation and characterization of nano–hydroxyapatite powder using sol – gel technique”, *Bulletin of Material Science* 32 (2009) 465–470.
- [9] J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang, H. Yan, “The influence of pH and temperature on morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method”, *Ceramics International* 29 (2003) 629–633.
- [10] M. İpekoğlu, Ş. Gören, M. İpek, S. Gümüşpala, S. Altıntaş, “Hidroksiapatit üretiminde farklı yöntemlerin karşılaştırılması”, *Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı* (2004).

- [11] M.E. Bahrololoom, M. Javidi, S. Javadpour, J. Ma, "Characterisation of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash", *Journal of Ceramic Processing Research* 10 (2009) 129–138.
- [12] A. Pasinli, R.S. Aksoy, "Yapay kemik uygulamaları için hidroksiapatit", *Biyoteknoloji Elektronik Dergisi* 1 (2010) 41–51.
- [13] J. Tian, J. Tian, "Preparation of porous hydroxyapatite", *Journal of Materials Science* 36 (2001) 3061–3066.
- [14] A. Finoli, D. McKeel, J. Gerlach, I. Nettleship, "Phase transformation behaviour of hydroxyapatite foams subject to heat treatment", *Biomedical Materials* 5 (2010) 1 – 5.
- [15] S. Pramanik, A.K. Agarwal, K.N. Rai, "Development of high strength hydroxyapatite for hard tissue replacement", *Trends in Biomaterials and Artificial Organs* 19 (2005) 46–51.
- [16] P.F. Manicone, P.R. Iommetti, L. Raffaelli, "An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications", *Journal of Dentistry* 35 (2007) 819–826.
- [17] M. Akarsu, H. Sayılkan, Ş. Şener, F. Sayılkan, E. Arpaç, "Synthesis characterization and application of sol – gel derived zirconium oxide adsorbent powder: Removal from aqueous solution of phenol and p - chlorophenol", *Turkish Journal of Chemistry* 27 (2003) 477–486.
- [18] P. Moravec, J. Smolik, H. Keskinen, J.M. Makela, V. V. Leviansky, "Vapor phase synthesis of fine zirconia particles from zirconia tetra – tert – butoxide", *Aerosol and Air Quality Research* 7 (2007) 563–577.
- [19] T. Sato, "The thermal decomposition of zirconium oxyhydroxide", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 69 (2002) 255–265.
- [20] X.M. Liu, Z.F. Yan, "Phase transformation of nanosized zirconia", *Chinese Journal of Structural Chemistry* 25 (2006) 424–432.
- [21] R.H.J. Hannink, "Growth morphology the tetragonal phase in partially stabilized zirconia", *Journal of Materials Science* 13 (1978) 2487–2496.
- [22] N. Igawa, T. Nagasaki, Y. Ishii, K. Noda, H. Ohno, Y. Morii, "Phase–transformation study of metastable tetragonal zirconia powder", *Journal of Materials Science* 33 (1988) 4747–4758.
- [23] T. Vagkopoulou, S.O. Koutayas, P. Koidis, J.R. Strub, "Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic", *The European Journal of Esthetic Dentistry* 4 (2009) 130–151.

- [24] J. Munoz, H. Balmori, T. Iga, G. Schneider, D. Jaramillo, "Mechanical properties and low temperature aging of tetragonal zirconia polycrystals processed by hot isostatic pressing", *Journal of Materials Research* 18 (2003) 2415–2426.
- [25] V.V. Silva, F.S. Lamerias, R.Z. Domingues, "Microstructural and mechanical study of zirconia–hydroxyapatite (ZH) composite ceramics for biomedical applications", *Composites Science and Technology* 61 (2001) 301–310.
- [26] C.Y. Chiu, H.C. Hsu, W.H. Tuan, "Effect of zirconia addition on the microstructural evolution of porous hydroxyapatite", *Ceramics International* 33 (2007) 715–718.
- [27] P. Christel, A. Meunier, M. Heller, J.P. Torre, C.N. Peille, "Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttriumoxide-partially stabilized zirconia", *Journal of Biomedical Materials Research* 23 (1989) 45-61.
- [28] R.C. Garvie, D. Urban, D.R. Kennedy, J.C. McMeuer, "Biocompatibility of magnesium partially stabilized zirconia (Mg-PSZ ceramics)", *Journal of Materials Science* 19 (1984) 24-32.
- [29] D. L. Porter, A.H. Heuer, "Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ)", *Journal of the American Ceramic Society* 60 (1977) 183-187.
- [30] W. Burger, H.G. Richter, C. Piconi, R. Vatteroni, A. Cittadini, M. Boccalari, "New Y-TZP powders for medical grade zirconia", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 8 (1997) 113-121.
- [31] Z. Evis, "Reactions in hydroxyapatite–zirconia composites", *Ceramics International* 33 (2007) 987–991.
- [32] M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay, R.H. Doremus, "Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form", *Journal of Materials Science* 11 (1976) 2027-2035.
- [33] Z. Evis, "Al³⁺ doped nano-hydroxyapatites and their sintering characteristics", *Journal of the Ceramic Society of Japan* 114 (2006) 1001-1004.
- [34] A.R. Kmita, A. Slosarczyk, Z. Pazskiewicz, C. Paluszkiewicz, "Phase stability of hydroxyapatite–zirconia (HAp–ZrO₂) composites for bone replacement", *Journal of Molecular Structure* 704 (2004) 333–340.
- [35] W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, "Hydroxyapatite ceramics with selected sintering additives", *Biomaterials* 18 (1997) 923–933.
- [36] R. Quan, D. Yang, X. Miao, X. Wu, H. Wang, W. Li, "Preparation of graded zirconia hydroxyapatite composite bioceramic and its immunocompatibility in vitro", *Journal of Biomaterials Applications* 22 (2007) 123-144.

- [37] M. Takashi, M. Masafumi, W. Ken'ichi, "Evaluation of biocompatibility of hydroxyapatite–zirconia composite ceramics", *Journal of the Chemical Society of Japan* 80 (2001) 314–317.
- [38] R. Quan, D. Yang, X. Wu, H. Wang, X. Miao, W. Li, "In-vitro and in-vivo biocompatibility of graded hydroxyapatite- zirconia composite", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19 (2008) 183-187.
- [39] H.W. Kim, Y.J. Noh, Y.H. Koh, H.E. Kim, H.M. Kim, "Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite–zirconia composites for bio-medical applications", *Biomaterials* 23 (2002) 4113–4121.
- [40] Cullity B.D., "Elements of X-ray Diffraction", 2nd edn., Addison-Wesley Publishing company, Massachusetts, ABD (1978).
- [41] C.B. Ponton, R.D. Rawlings, "Vickers indentation fracture toughness test part I: Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equation", *Materials Science and Technology* 5 (1989) 865-872.
- [42] A. Slosarczyk, J. Bialoskorski, "Hardness and fracture toughness of dense calcium phosphate-based materials", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 9 (1998) 103-108.
- [43] K. Niihara, "A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics", *Journal of Materials Science Letters* 2 (1983) 221-223.
- [44] R.R. Rao, T.S. Kannan, "Synthesis and sintering of hydroxyapatite–zirconia composites", *Materials Science and Engineering* 20 (2002) 187–193.
- [45] Z. Evis, M. Usta, I. Kutbay, "Improvement in sinterability and phase stability of hydroxyapatite and partially stabilized zirconia composites", *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 621–628.
- [46] Z. Evis, M. Usta, I. Kutbay, "Hydroxyapatite and zirconia composites: Effect of MgO and MgF_2 on the stability of phases and sinterability", *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 68–75.
- [47] Z. Evis, R.H. Doremus, "Effect of YF_3 on hot-pressed hydroxyapatite and monoclinic zirconia composites", *Materials Chemistry and Physics* 105 (2007) 76–79.
- [48] C. Ergun, "Enhanced phase stability in hydroxylapatite/zirconia composites with hot isostatic pressing ", *Ceramics International* 37 (2011) 935-942.
- [49] B. Basar, A. Tezcaner, D. Keskin, Z. Evis, "Improvements in microstructural, mechanical, and biocompatibility properties of nano-sized hydroxyapatites doped with yttrium and fluoride", *Ceramics International* 36 (2010) 1633–1643.

- [50] C. Chu, X. Xue, J. Zhu, “Mechanical and biological properties of hydroxyapatite reinforced with 40 vol. % titanium particle for use as hard tissue replacement”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 15 (2004) 665–670.
- [51] Z. Evis, R.H. Doremus, “Effect of ZrF_4 on hot-pressed hydroxyapatite/monoclinic zirconia composites”, *Scripta Materialia* 56 (2007) 53–56.
- [52] I. Manjubala, M. Sivakumar, S.N. Nikkath, “Synthesis and characterisation of hydroxy / fluoroapatite solid solution”, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 5481–5486.
- [53] L. Rintoul, E. W. Byrne, S. Suzuki, L. Grondahl, “FT–IR spectroscopy fluoro–substituted hydroxyapatite: Strengths and limitations”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 18 (2007) 1701–1709.
- [54] T.M. Mejean, P. Barberis, S.B. Othmane, F. Nardou, P.E. Quintard, “Chemical forms of hydroxyls on/in zirconia: An FT–IR study”, *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998) 1579–1586.
- [55] Y. Nayak, R.P. Rana, S.K. Pratihari, S. Bhattacharyya, “Low temperature processing of dense hydroxyapatite–zirconia composites”, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 5 (2008) 29–36.
- [56] M. Theunissen, A. Winnubst, A.J. Burggraaf, “Effect of dopants on the sintering behaviour and stability of tetragonal zirconia ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society* 9 (1992) 251–263.
- [57] S. Farhikhteh, A. Maghsoudipour, B. Raissi, B. Mozaffari, “Synthesis of high specific surface area YSZ (ZrO_2 - %8 Y_2O_3) nanocrystalline powder by modified polymerized complex method”, *Journal of Sol–Gel Science and Technology* 49 (2009) 60–65.
- [58] B. H. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, John Wiley, pp.67-95 , (2004).
- [59] E. Erdik, *Organik kimyada spektreskopi yöntemler*, Gazi Kitabevi, pp.82-132, (2007).
- [60] R. I. Gibson, W. Bonfield, “Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite”, *Journal of Biomedical Materials Research* 59 (2002) 697-708.

- [61] S. Salehi, M.H. Fathi, “Fabrication and characterization of sol–gel derived hydroxyapatite – zirconia composite nanopowders with various yttria content”, *Ceramics International* 36 (2010) 1659–1667.
- [62] R. Kumar, P. Cheang, K.A. Khor, “Radio frequency (RF) suspension plasma sprayed ultra–fine hydroxyapatite (HA) / zirconia composite powders”, *Biomaterials* 24 (2003) 2611–2621.
- [63] F.B. Ayed, J. Bouaziz, “Sintering of tricalcium phosphate-fluorapatite composites with zirconia”, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1995–2002.
- [64] X.D. Wang, N.S. Masilamani, J.D. Mabrey, M.E. Alder, C.M. Aglawar, “Changes in fracture toughness of bone may not be reflected in its mineral density, porosity and tensile properties”, *Bone* 23 (1998) 67–72.
- [65] N. Kawashima, K. Soetanto, K.I. Watanabe, K. Ono, T. Matsuno, “The surface characteristics of the sintered body of hydroxyapatite–zirconia composite particles”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 10 (1997) 23–27.

ÖZGEÇMİŞ

06/11/1987 tarihinde Kocaeli’de doğdum. 1993 yılında eğitimime Özel Seymen İlköğretim Okulu’nda başladım. 2001 yılında; zamanında ismi Mehmet Akif Ersoy Anadolu Lisesi fakat şimdi Cahit Elginkan Anadolu Lisesi olan okulda eğitimimi devam ettirdim. Liseden 2004 yılında mezun olarak 2005 yılında Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü kazandım. Lisans eğitimim süresince Anadolu Döküm Sanayi A.Ş. ve Brisa A.Ş.’de stajlarımı tamamladım. 2009 yılında lisans eğitimimi tamamlayarak aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü; Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimime başladım ve bu süreç içerisinde yüksek lisans eğitimine devam etmekteyim.