

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYO UYGULAMALAR İÇİN SU BAZLI SİLİSYUM NİTRÜR
ESASLI ŞERİT DÖKÜM SÜSPANSİYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU

BEYZA KASAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2022

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYO UYGULAMALAR İÇİN SU BAZLI
SİLİSYUM NİTRÜR ESASLI ŞERİT DÖKÜM
SÜSPANSİYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU**

**BEYZA KASAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI
PROF. DR. METİN USTA
II. DANIŞMANI
DR. YASEMİN TABAK**

**GEBZE
2022**

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEVELOPMENT AND
CHARACTERIZATION OF SILICON
NITRIDE BASED AQUEOUS TAPE CASTING
SUSPENSIONS FOR BIO APPLICATIONS

BEYZA KASAL
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. METİN USTA
II. THESIS SUPERVISOR
DR. YASEMİN TABAK

GEBZE

2022



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30/06/2022 tarih ve 2022/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/07/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Beyza KASAL'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Metin USTA

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Salim Levent AKTUĞ

ÜYE

: Doç. Dr. Salih DURDU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/.....sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Silisyum nitrür seramikler, sitotoksik olmamaları, yüksek kırılma tokluğu, yüksek aşınma direnci ve düşük sürünme katsayısı gibi üstün özellikler sergilemeleri, uzun ömürlü olmaları nedeniyle biyo uygulamalarda gün geçtikçe daha fazla kullanım alanı bulmaktadır. Yüksek lisans tezimin amacı; geleceğin potansiyel biyo malzemelerinden biri olan Si_3N_4 malzemesinin kemiğe benzer morfolojiye sahip ve fonksiyonel olarak derecelendirilmiş şekilde porozite içeren süspansiyonlarının şerit döküm yöntemi ile şekillendirilmesi için su bazlı (çevre dostu olması amacıyla) seramik süspansiyon hazırlanması, farklı dispersiyon özelliklerinin incelenmesi ve üretimi yapılan numunelerin Sol-Jel prosesinde daldırma yöntemiyle Trikalsiyum Fosfat (TCP) ve Chitosan kaplanmasıdır. Şerit döküm yöntemi ile üretimi yapılacak olan “kemik benzeri” mikro ve makro porlar içeren poroz Si_3N_4 seramik malzemelerin su bazlı süspansiyonunun pH değeri, dispersan oranı, farklı dispersant ortamları, bağlayıcı ve plastikleştirici, por oluşturucu ajanların miktarı ile diğer reolojik parametreler kullanılarak reolojik davranışın optimizasyonu için reçeteler geliştirilmiştir. Farklı oranlarda katkılanan por oluşturucu ajanlar ile farklı reçeteler geliştirilmiş ve fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme oluşturulması amacıyla şerit döküm yöntemiyle üretilen şeritler kademeli geçişe izin verecek şekilde lamine edilmiştir. Lamine edilen numuneler soğuk izostatik pres (CIP) ile preslenmiş ardından bağlayıcı giderme yapılmış ve farklı sıcaklıklarda hava ve azot atmosferlerinde sinterlenmiştir. Poroz silisyum nitrür malzemelere sol-jel yöntemiyle TCP ve Chitosan kaplanmış ardından SEM-EDS, XRD, XRF ve biyolojik testler karakterize edilerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Sonuç olarak kemik benzeri mikroyapıya sahip silisyum nitrür esaslı biyoseramik malzeme mikro ve makro porlar içerecek şekilde elde edilmiştir. Elde edilen ürünün ortopedik ve omurga cerrahisi için kişiye özel ihtiyaçlara cevap vermesi beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Silisyum Nitrür Seramikleri, Şerit Döküm, Sinterleme, Biyo malzeme.

SUMMARY

Silicon nitride ceramics find out more usage in bio application areas cause of superior properties such as non-cytotoxic, high fracture toughness, high abrasion resistance and low coefficient of creep, long life day by day. My master thesis purpose; preparing based on aqueous and including high porosity as similar to bone tissue morphology and functionally graded silicon nitride, which is one of the future potential materials, ceramic suspensions (friendly environmental) via tape casting, researching on different dispersion agent properties effect on rheology and Tricalcium Phosphate (TCP) and Chitosan coating on produced samples by sol-gel process, especially dip-coating method. Different recipes are developed, which will be produced silicon nitride materials involving porosity similar to bone's morphology and pores by tape casting, for optimization based on aqueous suspension's pH value, dispersion value, different dispersions environments, binder and plasticizer, pore-maker agents amount furthermore will be analyzed rheological behavior with using different rheological parameters. Different recipes are developed by adding different ratios of pore-maker agent and produced tapes are laminated as can be allowed to transition from graded for aimed to the creation of functionally graded materials. Laminated tapes are pressed via Cold Isostatic Press (CIP) after burn-out (binder removal) done and sintered at different temperatures in the air and nitrogen atmosphere. After TCP and Chitosan are coated on porous silicon nitride materials by the sol-gel method, the results have been evaluated by applied SEM-EDS, XRD, XRF, and characterized biological test. As a result, obtained based on silicon nitride materials, which have microstructure similar to bone, as involve micro and macropores. Expected to supply special on person's needs of orthopedic and spine surgery.

Anahtar Kelimeler: Silicon Nitride Ceramics, Tape Casting, Sintering, Biomaterial.

TEŞEKKÜR

Birleşmek başlangıçtır, birliği sürdürmek gelişmedir; birlikte çalışmak başarıdır. Bu yolculuğumda bana yol gösteren, olumlu tavırlarıyla beni cesaretlendiren, bilgi birikimiyle çalışmama farklı açılardan bakmamı sağlayan beraber çalışmaktan ve öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Metin USTA'ya ve maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni yüreklendiren, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyacağım saygıdeğer eş danışman hocam Dr. Yasemin TABAK'a akademik kariyerime yaptıkları paha biçilemez katkılarından dolayı minnet ve şükranlarımı sunarım.

Deneyisel çalışmalarındaki destek ve katkılarından dolayı Yüksek Kimyager Deniz Kutlu TAŞKIN'a, Başteknisyen Cem ALİM'e, Uzman Araştırmacı Dr. Engin AÇIKALIN'a, Yüksek Kimyager Kerim ÇOBAN'a, Teknisyen Emre KARABEYOĞLU'na, Teknisyen Cem BERK'e, Yüksek Kimyager Kevser ÖZTÜRK YAVUZ'a, Öğretim Görevlisi Ahmet NAZİM'a, Metalurji ve Malzeme Mühendisi Cemalettin ÇAMYURDU'na, Teknisyen Âdem ŞEN'e, Başteknisyen Erbay KELEŞ'e, meslektaşlarım Muhammed DOĞRU ve Kerem GÜNGÖR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni destekleyen ve haklarını asla ödeyemeyeceğim sevgili annem Hale BURGAN KASAL, babam Veli KASAL, kardeşlerim Ceren KASAL, Hamit Alp KASAL ve evcil hayvanım Limon'a bilim yolundaki adımlarımda her daim en büyük destekçilerim oldukları, dualarını eksik etmedikleri, bana ve işime duydukları saygı, güven, sabır ve takdirleri için sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunuyorum. Eğitim yaşamımda bir dönemi kapatıp, yeni döneme Yüksek Mühendis unvanıyla girdiğim bugünüme sayenizde ulaşabilmenin gururunu ve mutluluğunu yaşamaktayım. Bilimin her gün yeniden inşa edilen literatür evine bir tuğla ekleyebilmeme ve bu çalışmayı gerçekleştirebilmeme olanak sağlayan TÜBİTAK MAM'a, Slovakya Bilimler Akademisi (SAS) ile uluslararası ikili iş birliği projesi olan "120N266" kodlu projeye ve beni bugünlere erdiren, umduğum şeyleri ummadığım yollarla bana nasip eden Allah'ıma sonsuz şükürlerle...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Silisyum Nitrür (Si ₃ N ₄) Seramikleri	4
2.1.1. Silisyum Nitrür (Si ₃ N ₄) Kristal Yapısı ve Poroz Silisyum Nitrür (Si ₃ N ₄) Seramik Malzemeleri	5
2.1.2. Fonksiyonel Olarak Derecelendirilmiş Malzeme- lerin (FDM) Sınıflandırılması ve Kullanım Alanları	18
2.2. Şerit Döküm Yöntemi	27
2.2.1. Şerit Döküm Aşamaları ve Kullanılan Bileşenler	42
2.2.1.1. Öğütme ve Karıştırma	42
2.2.1.2. Soğuk İzostatik Presleme (CIP) ile Şekillendirme	43
2.2.1.3. Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme	44
2.2.2. Su Bazlı Şerit Dökümde Kullanılan Bileşenler ve Özellikleri	47
2.2.2.1. Toz Özellikleri	53
2.2.2.2. Çözücü Özellikleri	54
2.2.2.3. Dispersantlar	56
2.2.2.4. Bağlayıcı ve Plastikleştiriciler	60
2.2.2.5. Diğer Katkılar	64
2.3. Seramik Süspansiyonlarda Viskozite ve Reolojik Özellikleri	64

2.3.1. Viskozite Tanımı	64
2.3.2. Kayma Gerilimi	64
2.3.3. Kayma Hızı	65
2.3.4. Akma Gerilimi	65
2.3.5. Reoloji Tanımı	65
2.3.6. Newton Akış	66
2.3.7. Newton Olmayan Akış	66
2.3.8. Zamandan Bağımsız Newton Olmayan Akış	68
2.3.9. Psödoplastik Akış	68
2.4. Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Seramiklerinin Sol-Jel Yöntemiyle Kaplanması	69
2.4.1. Sol-Jel Yöntemi (Daldırma Yöntemi)	69
2.4.2. Sol-Jel Yöntemi ile Trikalsiyum Fosfat (TCP) ve Chitosan Kaplama	76
3. TEZİN AMACI	78
4. SAYISAL ve DENEYSEL SONUÇLAR	79
4.1. Malzeme ve Yöntem	79
4.1.1. Malzeme	79
4.1.2. Hammadde ve Şerit Döküm Numunelerine Yapılan Test ve Analizler	80
4.1.2.1. XRD ve XRF Analizi	80
4.1.2.2. SEM Analizleri	81
4.1.3. Süspansiyon Optimizasyonu için Yapılan Test ve Analizler	82
4.1.3.1. Öğütme İşlemi	82
4.1.3.2. Zeta Potansiyel Ölçümü	82
4.1.3.3. Viskozite Ölçümleri	83
4.1.4. Şerit Döküm Sistemi	83
4.1.5. Soğuk İzostatik Presleme (CIP)	84
4.1.6. Bağlayıcı Giderme İşlemi	85
4.1.7. Azotlu ve Açık Hava Ortamında Sinterleme	85
4.1.8. Sol-Jel Yöntemi ile Trikalsiyum Fosfat (TCP) ve Chitosan Kaplama	86

4.1.9. Yapay Vücut Sıvısı'nda (SBF) Numunelerin Test Edilmesi	87
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	88
5.1. Silisyum Nitrür Seramiklerinin (Si_3N_4) Şerit Döküm Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu	89
5.2. Şerit Döküm Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeli ve Reolojik Ölçümleri	121
5.3. Şerit Döküm için Uygun Sistemlerin Belirlenmesi	124
5.4. Şerit Döküm Yöntemiyle Üretilen Si_3N_4 Seramiklerinin Biyoaktivitesinin Belirlenmesi	130
6. GENEL SONUÇLAR	143
KAYNAKLAR	145
ÖZGEÇMİŞ	153
EKLER	154

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
Ti	: Titanyum
Al	: Alüminyum
V	: Vanadyum
O	: Oksijen
°C	: Selsiyus Derece
Si	: Silisyum
N	: Nitrojen/Azot
α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama
μ	: Mikron
μm	: Mikrometre
cm	: Santimetre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
g	: Gram
kg	: Kilogram
MPa	: Mega Pascal
GPa	: Giga Pascal
W	: Watt
δ	: Delta
°	: Derece
E	: Elastik Modül
d	: Yoğunluk
P	: Fosfat
Y	: İtiryum
Ca	: Kalsiyum
P	: Fosfat
dk	: Dakika

h	: Saat
K	: Kelvin
g/cm ³	: Gram/Santimetreküp
g.mol ⁻¹	: Molar Kütle
mm ²	: Milimetre kare
n_D	: Refraktif İndeks
τ	: Kayma Gerilimi
γ	: Kayma Hızı
cP	: Santipoise
η	: Sabit Kayma Oranı (Viskozite)
ζ	: Zeta Potansiyeli
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
mV	: Milivolt
pH	: Potansiyel Hidrojen
CIP	: Soğuk İzostatik Pres
CT	: Bilgisayarlı Tomografi
HA	: Hidroksiapatit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Ray Difraksiyonu
XRF	: X-ray Floresan
SBF	: Yapay Vücut Sıvısı (Simulated Body Fluid)
FDM	: Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzeme
Si ₃ N ₄	: Silisyum Nitrür
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit
ZrO ₂	: Zirkonyum Dioksit
TCP	: Trikalsiyum Fosfat
PMMA	: Polimetil Metakrilit
PLA	: Polilaktik Asit
SiO ₂	: Silisyum Dioksit
SiC	: Silisyum Karbür
SiN ₄	: Tetrahedra
SiN ₆	: Oktahedra
PEEK	: Polieter Eter Keton

TiO ₂	: Titanyum Dioksit
ZnO	: Çinko Oksit
CaSiO ₃	: Kalsiyum Silikat
NaCMC	: Sodyum Karboksi Metil
PEG	: Polietilen Glikol
PPG	: Polipropilen Glikol
DBP	: Dibütil Fitalat
BBP	: Benzil Bütil Fitalat
PVA	: Polivinil Alkol
SiOH	: Silanol
YSZ	: İttriya Stabilize Zirkonya
MEK	: Metil Etil Keton
AlN	: Alüminyum Nitrit
MgO	: Magnezyum Oksit
MC	: Metil
HEC	: Hidroksietil
HBMC	: Hidroksi Bütil Metil
NaCl	: Sodyum Klorür
NaHCO ₃	: Sodyum Bikarbonat
KCl	: Potasyum Klorür
Na ₂ HPO ₄	: Disodyum Fosfat
MgCl ₂ .6H ₂ O	: Magnezyum Klorür Hekzahidrat
HCl	: Hidroklorik Asit
CaCl ₂ .2H ₂ O	: Kalsiyum Klorür Dihidrat
Na ₂ SO ₄	: Sodyum Sülfat
C ₄ H ₁₁ NO ₃	: Tris (Hidroksimetil) Aminometan
NaOH	: Sodyum Hidroksit
STPP	: Sodyum Tripolifosfat
DARVAN C-N	: Amonyum Poliakrilat
IEP	: İzoelektrik Noktası
PEI	: Polietilenimin
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
Cp	: Ticari Saflıkta

SPS	: Spark Plazma Sinterleme
FDS	: Fonksiyonel Derecelendirilmiş Seramik
MRI	: Manyetik Rezonans Görüntülemesi
PSD	: Parçacık Boyutu Dağılımı
MLCC	: Çok Katmanlı Seramik Kapasitörler
MLCP	: Düşük Sıcaklık Seramik Paketleri
SOFC	: Katı Oksi Yakıt Hücresi



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: α ve β Silisyum Nitrür Kristal Yapısı ve Dizilimi.	7
2.2: α ve β Silisyum Nitrür Fazlarının Kristal Yapısı.	14
2.3: Silisyum Nitrür Esaslı Biyomalzemeler.	15
2.4: Seramik İmplant Malzemesinin İnsan Vücudundaki Kullanım Alanları.	18
2.5: Kemiğin Yapısı.	20
2.6: Gözeneklilik Açısından Fonksiyonel Olarak Derecelendirilmiş Bir Yapının Görüntüsü.	24
2.7: Şerit Döküm Prosesinin Ana Prensibinin Gösterimi.	29
2.8: Sistemli Doktor Bıçaklarıyla Çok Katmanlı Malzeme Üretim Şeması.	29
2.9: Tipik Doktor Bıçağı Gösterimi.	30
2.10: Şerit Döküm Seramik Numuneleri Üretim Akış Şeması.	31
2.11: Şerit Döküm Makinesi Bileşenleri.	33
2.12: Şerit Döküm Prosesi Gösterimi.	36
2.13: (a) Tek Eksenli Laminasyon, (b) Çift Plakalı İzostatik Laminasyon, (c) Tek Plakalı İzostatik Laminasyon, (d) Bir Şerit Transfer/Ekleme İşlemi Gösterimi.	41
2.14: Buji İzolatörleri İçin Islak Torba Yolundaki İzostatik Presleme Prosesi İşlem Sırası.	43
2.15: Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN Sisteminin 1700°C 'deki Faz Diyagramı.	44
2.16: Yoğun Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Yapısı.	45
2.17: Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Sinterleme Aşamaları.	45
2.18: Silisyum Nitrür'ün (Si_3N_4) Sıvı Faz Sinteri.	46
2.19: Selüloz Türevlerinin Yapısal Formülü.	50
2.20: (a) Bir Yüzey Aktif Madde Molekülünün Şeması, (b) Koordinat Bağlama Yoluyla Bir Oksit Partikül Yüzeyine Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonunun Gösterimi, (c) Yüzey Aktif Madde Moleküllerinin Organik Kuyukları Arasındaki Sterik İtme İle Stabilizasyon.	57
2.21: Nevtonyen Olmayan Sıvıların Zamana Bağlı ve Zamandan Bağımsız	67

Akış Tipleri.		
2.22:	Zamandan Bağımsız Nevtonyen Olmayan Akış Tipleri.	68
2.23:	Kayma İncelmesi Davranışının Diyagramları.	69
2.24:	Sol-Jel Daldırma Yöntemi Şematik Gösterimi.	73
2.25:	Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Kaplama İşleminin Şematik Gösterimi.	74
2.26:	Sol-Jel Daldırma Yönteminin Şematik Gösterimi.	75
4.1:	(a) Shimadzu XRD-6000 X-ışını Difraktometresi, (b) Philips PW2404 X-ışını Floresans Spektrometresi.	81
4.2:	(a) JEOL JSM 6335F (SEM), (b) FEI (PHILIPS) XL30 SFEG, (c) VEGA3 TESCAN Model Taramalı Elektron Mikroskopları (SEM) Görüntüleri.	81
4.3:	Glenn Mills Inc. Marka Bilyalı Değirmen.	82
4.4:	ZETASIZER NANO-ZS Markalı Zeta Potansiyel Ölçüm Cihazı.	83
4.5:	Brookfield DVIII ULTRA Marka Reometre Cihazı.	83
4.6:	MSE TC-0901AL Marka Şerit Döküm Cihazı.	84
4.7:	Quintus Technologies Marka Soğuk İzostatik Presleme (CIP) Cihazı.	84
4.8:	Protherm Marka Bağlayıcı Giderme Fırını.	85
4.9:	(a) Nabertherm Marka Sinterleme Fırını, (b) Protherm Marka Sinterleme Fırını.	86
4.10:	Ebtro Marka Sol-Jel Makinesi.	86
4.11:	(a) Heidolph MR Hei-Standard Marka Manyetik Karıştırıcı, (b) HANNA Marka pH-Ölçer.	87
5.1:	Si ₃ N ₄ Tozuna Ait XRD Analizi.	88
5.2:	Si ₃ N ₄ Tozuna Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 2000x, b) 20000x.	89
5.3:	DARVAN C-N Dispersanı Esaslı Şerit Dökümü Fotoğrafları.	91
5.4:	PEI Dispersanı Esaslı Şerit Dökümü Fotoğrafları.	92
5.5:	Hidroksipropil Metil Selüloz (HPMC) Bağlayıcısının Hazırlanışı.	92
5.6:	PEI Dispersanı Esaslı Numunelerin Kesim, Laminasyon, Soğuk İzostatik Presleme İşlemleriyle Ham Şerit Haline Dönüştürülmesi.	93
5.7:	Ham Şeritlerin Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme İşlemleri.	94
5.8:	PEI Esaslı Ham Şeritlerin Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 35x, b) 100x, c) 250x, d) 500.	94

5.9:	PEI Esaslı Numunelerin 900°C'de Bağlayıcı Giderme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 332x, b) 500x, c) 1000x, d) 125x.	95
5.10:	PEI Esaslı Numunelerin 900°C'de Bağlayıcı Giderme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.	96
5.11:	DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1500°C'de Hava Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 50x, b) 50x, c) 150x, d) 500x.	97
5.12:	DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1500°C'de Hava Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.	98
5.13:	PEI Esaslı Numunelerin 1500°C'de Hava Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 50x, b) 150x, c) 150x, d) 50x.	99
5.14:	PEI Esaslı Numunelerin 1500°C'de Hava Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.	100
5.15:	DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1500°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 35x, b) 500x, c) 100x, d) 250x.	101
5.16:	DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1500°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.	102
5.17:	PEI Esaslı Numunelerin 1500°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 250x, b) 35x, c) 100x, d) 250x.	103
5.18:	PEI Esaslı Numunelerin 1500°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.	104
5.19:	DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1550°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 35x, b) 500x, c) 100x, d) 250x.	105
5.20:	DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1550°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.	106
5.21:	PEI Esaslı Numunelerin 1550°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 100x, b) 250x, c) 100x, d) 250x.	107
5.22:	PEI Esaslı Numunelerin 1550°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme	108

İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.	
5.23: DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1600°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 30x, b) 250x, c) 35x, d) 100x.	109
5.24: DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1600°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.	110
5.25: PEI Esaslı Numunelerin 1600°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 250x, b) 35x, c) 100x, d) 500x.	111
5.26: PEI Esaslı Numunelerin 1600°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.	112
5.27: PEI Esaslı Numunelerin 1650°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 84x, b) 66x, c) 100x, d) 500x, e) 41x, f) 28x.	113
5.28: PEI Esaslı Numunelerin 1650°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.	114
5.29: Numunelerin Dağlama İşlemi.	116
5.30: Sol-Jel Süspansiyonunun Hazırlanması.	118
5.31: Sol-Jel Prosesi Akış Şeması.	118
5.32: Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Kaplama İşlemi.	119
5.33: Sol-Jel Kaplama İşleminde Sonra Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 50x, b) 100x, c) 250x, d) 500x.	120
5.34: Sol-Jel Kaplama İşleminde Sonra XRD Analiz Grafiği.	121
5.35: PEI Dispersan İlaveli ve İlavesiz Zeta Potansiyeli Ölçümü Analizi.	122
5.36: (a) PEI Dispersan İlaveli Seramik Süspansiyonunun Reolojik Ölçümü, (b) PEI Dispersan İlavesiz Seramik Süspansiyonunun Reolojik Ölçümü.	123
5.37: B-09, B-10, B-11 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.	125
5.38: B-12 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.	126
5.39: B-13 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.	126
5.40: B-14 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.	127
5.41: B-15 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.	127
5.42: B-16 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.	128
5.43: B-17 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.	128

5.44:	B-18 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.	129
5.45:	B-19 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.	130
5.46:	1.5X Hızlandırılmış SBF (Yapay Vücut Sıvısı) Hazırlama Akış Şeması.	131
5.47:	1.5X Hızlandırılmış SBF (Yapay Vücut Sıvısı) Hazırlama Görüntüleri.	132
5.48:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 7 Gün Bekletilmiş Numune Görüntüleri.	132
5.49:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 14 Gün Bekletilmiş Numune Görüntüleri.	133
5.50:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 21 Gün Bekletilmiş Numune Görüntüleri.	133
5.51:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 7 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 250x, b) 2000x, c) 10000x, d) 20000x.	134
5.52:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 7 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye Ait XRD Analiz Grafiği.	135
5.53:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 7 Gün Bekletilmiş Kaplanmamış Numuneye Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 250x, b) 500x, c) 1000x, d) 2000x.	135
5.54:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 7 Gün Bekletilmiş Kaplanmamış Numuneye Ait XRD Analiz Grafiği.	136
5.55:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 14 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 500x, b) 1000x, c) 10000x, d) 20000x.	137
5.56:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 14 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye Ait XRD Analiz Grafiği.	137
5.57:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 14 Gün Bekletilmiş Kaplanmamış Numuneye Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 250x, b) 2000x, c) 10000x, d) 20000x.	138
5.58:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 14 Gün Bekletilmiş Kaplanmamış Numuneye Ait XRD Analiz Grafiği.	138

5.59:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 21 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 50x, b) 100x, c) 500x, d) 1000x.	139
5.60:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 21 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye Ait XRD Analiz Grafiği.	140
5.61:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 21 Gün Bekletilmiş Kaplanmamış Numuneye Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 50x, b) 100x, c) 250x, d) 500x.	140
5.62:	SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 21 Gün Bekletilmiş Kaplanmamış Numuneye Ait XRD Analiz Grafiği.	141
5.63:	Kaplanmış Numunelerin SBF Testi Sonrası XRD Faz Şiddetlerinin Karşılaştırılması	141

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Biyomalzeme Türleri, Avantajları ve Dezavantajları.	1
2.1: Silisyum Nitrür'ün Kristalografik Modifikasyonları ve Latis Parametreleri.	6
2.2: Silisyum Nitrür'ün Fazlarının Özellikleri.	8
2.3: Silisyum Nitrür Kovalent Bağlarının Yapısı ve Silisyum Nitrür Genel Özellikleri.	10
2.4: Silisyum Nitrür, Titanyum ve PEEK Biyomalzemelerinin Özellikler.	12
2.5: Su Bazlı ve Su Bazsız Solvent (Çözücü) Sistemleri.	37
2.6: Yoğun Silisyum Nitrür'ün Mikroyapısal Karakteristik Özellikleri.	47
2.7: Seramik Süspansiyonlarda Yaygın Olarak Kullanılan Dağıtıcı Listesi.	48
2.8: Su Bazlı Şerit Döküm Süspansiyonları için Kullanılan Selülozik Bağlayıcı Çeşitleri.	50
2.9: Su Bazlı Solvent Sistemlerinde Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Plastikleştiriciler.	51
5.1: Silisyum Nitrür Tozuna Ait XRF Sonuçları.	88
5.2: Şerit Dökümde Kullanılan Reçeteler.	89
5.3: Sol-Jel Kaplama İşleminde Kullanılan Reçete Malzemeleri ve Oranları.	117
5.4: Şerit Döküm Prosesi'nde Denenen Farklı Reçeteler ve Oranları.	124
5.5: 1.5X Hızlandırılmış SBF (Yapay Vücut Sıvısı) Reçetesi.	131

1. GİRİŞ

Biyomalzemeler; canlı sistemlerle etkileşimler yoluyla, herhangi bir terapötik veya teşhis prosedürünün seyrini yönlendirebilecek bir form almak üzere tasarlanmış malzemelerdir. Biyomalzemeler metalik, seramik veya polimerik olabilirler. Bu tür malzemelerin kendi aralarında kıyaslamalarıyla ilgili olarak avantaj ve dezavantajları Tablo 1.1’de verilmiştir [1].

Tablo 1.1: Biyomalzeme Türleri, Avantajları ve Dezavantajları.

Malzeme Türü	Avantajları	Dezavantajları
Polimerler	Esneklik, tokluk, üretim kolaylığı, düşük yoğunluk	Zayıf, düşük E, genellikle biyoaktif değildir, emilebilir değildir
Metaller	Mukavemetli, aşınma direnci, tokluk, üretim kolaylığı	Fizyolojik çevrede korozyona uğrayabilirler, yüksek E, yüksek yoğunluk, genellikle biyoaktif değildir, emilebilir değildir
Seramikler	Biyouyumluluk, aşınma direnci, bazı kompozisyonları hafif	Düşük çekme mukavemeti, üretim zorluğu, düşük tokluk, esnek değildir

Biyoseramikler, insan vücudu uzuvlarının onarımı ve yeniden yapılandırılması için kullanılan seramik grubudur. Bunun yanında, biyoaktif malzemeler doğrudan kemiğe bağlanma yeteneğine sahiptir. Avantajları; implantın erken stabilizasyonu, daha uzun fonksiyonel ömür olarak sıralanabilir.

Bir biyomalzemenin genel tanımı, Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Biyomalzemelerin Klinik Uygulamalarına İlişkin Ulusal Sağlık Enstitüleri (NIH) Konsensüs Geliştirme Konferansı'nda açıklanmıştır: “*Biyomalzeme, herhangi bir süre boyunca bir bütün olarak veya vücudun dokusu, organı veya işlevi gibi bir sistemin parçası olarak kullanılabilen, herhangi bir maddeyi tedavi eden, artıran veya yerini alan, sentetik veya doğal kaynaklı, ilaç veya madde kombinasyonları dışındaki herhangi bir maddedir.*” Bu tanım, 1986'da Avrupa Biyomalzemeler Konsensüs Konferansı'nda önemli ölçüde basitleştirilmiştir: “*Biyomalzeme, biyolojik sistemlerle etkileşime girmesi amaçlanan, tıbbi cihazda kullanılan ve canlı olmayan bir malzemedir.*” Biyoseramikler, biyomalzeme sınıfında kullanılan bir seramik türü olarak açıklanmaktadır. Biyoseramik kavramı 1970'lere kadar yoktu bu nedenle nispeten yeni bir araştırma alanı olmaktadır. Bununla birlikte, birçok biyoseramik yeni malzemeler sınıfına dahil değildir. En önemlilerinden biri de geleneksel seramik bileşeni olarak karşımıza çıkan Al_2O_3 'tür. Vücuda neredeyse inert bir malzeme implante edilirse, yaklaşık 1 μm kalınlığında bir koruyucu tepki başlatarak implantın izolasyonuna yol açar. Metaller ve polimerler implante edildiğinde de benzer bir tepki oluşur. Biyoaktif seramiklerde ise vücudun doğal onarım sürecini taklit eden implant-doku arayüzü boyunca bir bağ oluşur. Önemli bir biyoaktif seramik olarak hidroksiapatittir (HA) genellikle alt arayüzün mekanik mukavemetine ve tokluğuna bağlı olarak kaplama amaçlı kullanılır. Doğal kemik, HA parçacıklarının organik kolajen lifleri ile takviyeli olduğu bir kompozittir. HA gibi biyoaktif seramikler; istif halinde, bir kompozitin parçası olarak veya bir kaplama olarak kullanılabilir. Trikalsiyum fosfat (TCP) gibi vücut tarafından emilebilir biyoseramikler, vücutta çözünüp çevresindeki canlı doku yapısı etkisiyle değiştirilirler. Çözünme ürünlerinin toksik olmaması çok önemli bir gerekliliktir. HA durumunda olduğu gibi, TCP genellikle bir kaplama ve doğal kemikteki boşluk hatalarını doldurmak için toz halinde de kullanılmaktadır. İnert biyoseramiklere örnek olarak; Al_2O_3 , düşük sıcaklık izotropik (LTI) carbon, ultra LTI carbon, vitreous carbon, ZrO_2 verilebilir. Biyoaktif seramiklere örnek olarak; hidroksiapatit (HA), biyoaktif camlar, biyoaktif cam-seramikler verilebilir. Emilebilir biyoseramiklere örnek olarak; trikalsiyum fosfat (TCP), kalsiyum sülfat, trisodyum fosfat verilebilir. Son olarak dokuların yerine kullanılabilen kompozitlere örnek verilecek olursa; HA/autogenous kemik, yüzey aktif cam seramikleri/poli(metil metakrilat) (PMMA), yüzey aktif camlar/metal fiberleri,

polilaktik asit (PLA)/karbon fiberler, PLA/HA, PLA/kalsiyum/fosfor bazlı cam fiberler verilebilir. Kalp kapakçıkları için pirolitik karbon kaplamalar ve belirli tümörlerin tedavisi için özel radyoaktif cam formülasyonları dahil olmak üzere biyoseramiklerin birçok başka uygulaması vardır. Al_2O_3 ve ZrO_2 , neredeyse inert iki biyoseramiktir. Vücut sıvılarına uzun süre maruz kaldıklarında çok az kimyasal değişime uğrarlar veya hiç kimyasal değişime uğramazlar. Yüksek yoğunluklu ve yüksek saflıkta (>%99,5) alümina, özellikle yük taşıyan kalça protezleri ve diş implantları olarak kullanılır. ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), 1982'de alümina kullanımını implant kullanımı bakımından onayladı. Bazı alümina diş implantları tek kristallerden yapılmış olsa da çoğu alümina implantı çok ince taneli polikristal Al_2O_3 'tür. Bunlar genellikle presleme ve ardından 1600–1800 °C aralığındaki sıcaklıklarda sinterleme yoluyla yapılır. Herhangi bir implant malzemesi için en önemli bir gereklilik, hastanın yaşam süresinden daha uzun süre dayanabilecek bir yapıda olmasıdır. İmplant malzemesi için yapılan yaşlanma ve yorulma testi çalışmalarından elde edilen sonuçlarda, Al_2O_3 implantlarının özellikle genç hastalarda ortopedik protez olarak kullanılacaksa mümkün olan en yüksek kalite güvence standartlarıyla üretilmesinin şart olduğunu vurgulamaktadır. Alümina seramikler, mükemmel biyoyumluluk performansını ve olağanüstü aşınma direnci kabiliyetine sahip olmalarına rağmen yalnızca orta derecede eğilme mukavemeti ve düşük tokluk gösterirler. Bu durum, çoğu alümina femur başı kemiği için üretilen protezlerin çapını 32 mm ile sınırlamaktadır. Zirkonya seramikler, alümina seramiklerden daha yüksek kırılma tokluğuna, daha yüksek eğilme mukavemetine ve daha düşük Elastik Modül'e (E) sahiptir. Ancak ZrO_2 ile ilgili bazı handikaplar mevcuttur. Bunlar ise vücut sıvılarına maruz kalan zirkonya seramiklerin eğilme mukavemetinde ve tokluğunda azalma görülmüştür. Bu durumun nedeni ise tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşümü (martenzitik dönüşümü) ile ilişkilidir. Sulu ortamlarda da benzer bir dönüşümün meydana geldiği gözlemlenmiştir. Zirkonyanın aşınma direnci alüminadan daha düşüktür. Seramik/seramik kombinasyonlarında zirkonyanın aşınma oranı alüminanın oranından önemli ölçüde daha yüksek olabilir [1].

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Seramikleri

Silisyum nitrür (Si_3N_4) yüz yıllık geçmişinin yanı sıra doğal olarak bulunabilen tek Si_3N_4 malzemesi meteorit taşların analizi sonucu ortaya çıkarılmıştır. İncelenen taşlarda Si_3N_4 'ün $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ olarak çekirdeklendiği saptanmış ve “nierite” olarak isimlendirilmiştir. İlk sentetik Si_3N_4 malzemesi, 1896 yılında SiO_2 'nin karbotermal redüksiyonu ile elde edilmiştir. 1950'li yıllarda Si_3N_4 'ün refrakter malzeme olarak kullanılabilirliği belirlenmiş ve 1955'te SiC ve farklı oksit refrakter malzeme ilaveleri ile kullanımı başlamıştır. Daha sonraki yıllarda kompozit malzemelerde Si_3N_4 tanelerinin metal sistemler içerisine ilave edilerek jet ve roketlerde yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımı gerçekleştirilmiştir. 1970'li yıllarda Amerika Birleşik Devletinde birçok firmanın katılımı ile Si_3N_4 'ün seramik içeren gaz türbin motorlarında kullanımı üzerine çalışmalar yapılmıştır. Uzun yıllar süren araştırmalar ve çalışmalar sonucunda hammadde olarak Si_3N_4 'ün çok pahalı olması, karmaşık şekil üretiminin zorluğu ve pahalılığı tamamen Si_3N_4 'ten oluşan bir motor üretimini negatif yönde etkilemiştir. Bu nedenle çalışmalar otomotiv endüstrisi için farklı parçaların üretimine doğru değişmiştir. Si_3N_4 esaslı seramik malzemeler, otomotiv endüstrisi dışında da birçok endüstriyel sektörde uygulama alanı bulmuştur. Alümina'nın (Al_2O_3) içerisine Si_3N_4 katkılanmasıyla birlikte, Al ve O atomlarının Si ve N atomlarıyla kısmi yer değiştirmesi sonucu oluşan katı çözelti “SiAlON” olarak adlandırılmıştır. SiAlON seramikleri 1971 yılında birbirinden bağımsız olarak Japonya ve İngiltere'de yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir. Atomların yer değiştirmesi esnasında temel Si_3N_4 kristal yapısında çok büyük bir değişim olmadığı için SiAlON ve Si_3N_4 seramikleri benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. SiAlON'un Si_3N_4 'e göre en büyük avantajı üretiminin (sinterleme vb.) daha kolay olmasıdır [2]. Silikon nitrür ilk olarak 1986'da Avustralya'da farklı yıl parametrelerinde yıllık takibi yapılarak anterior intervertebral ayırıcılarda kullanıldı. 5 hastanın Bilgisayarlı Tomografisi ve Radyografisi'ndeki 30 yıllık takibi sonucu hastaların %100'ünde kemik füzyonu ve çevre doku ile osseointegrasyonun sağlandığını kanıtlamıştır.

Genel olarak bu uzun vadeli klinik çalışma, silisyum nitrürün biyoyumluluğunu, osseointegrasyonunu ve osteojenik kabiliyetini göstermektedir [3]. Silisyum nitrürün şiddetli termal şok dayanımı performansı nedeniyle birçok yüksek sıcaklıktaki endüstriyel uygulamaya sahiptir. Silisyum nitrür, yüksek sıcaklık uygulamasında ilk olarak NASA'nın roket ısı motorunda kullanılmıştır [4]. Silisyum nitrür geçtiğimiz yıllar boyunca esas olarak uzay mekiği motorları gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmış ancak Si_3N_4 'ün biyolojik etkilerine ilişkin verilerin yetersiz olması nedeniyle tıp alanında kullanılmamıştır [5]. Silisyum nitrür gibi oksit olmayan seramikler ağırlıklı olarak gelişmiş gaz türbinlerinin parçaları, yüksek performanslı otomotiv motorları için turbo şarj rotorları ve roket iticileri dahil olmak üzere yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılıyor olsa da çeşitli biyomedikal uygulamalarda silisyum nitrür'ün kullanımını artırmıştır [6]. Daha yakın zamanlarda, dental ve ortopedik implant uygulamaları için giderek artan bir şekilde ortaya çıkan bir malzeme olarak tanımlanmıştır. Si_3N_4 'ün antibakteriyel özellikleri ve osteoiletkenliği hakkında bugüne kadar birkaç rapor yayınlanmış olmasına rağmen kemik dokusu mühendisliği için Si_3N_4 bazlı yapı iskeleleri ile ilgili sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır [5]. İdeal ve istenen kemik dokusu yerine geçebilen bir implant malzemesinde istenmeyen doku reaksiyonlarını önlemek için biyoyumlu bir kimyasal bileşime, fizyolojik engeller içinde üstün korozyon direncine, kemik mukavemeti değerine yakın veya aynı mukavemete, aşınmaya karşı yüksek dirence ve kemiğe benzer bir elastisite modülüne sahip olmalıdır. Ortopedi alanında, yüksek biyoyumluluğu ve ortama uygun aşınma direnci sebebiyle silisyum nitrür malzemeleri implant olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır [4].

2.1.1. Silisyum Nitür (Si_3N_4) Kristal Yapısı ve Poroz Silisyum Nitür Seramik Malzeme

Silisyum nitür; mukavemet, kırılma tokluğu ve osteo-iletkenlik gibi çeşitli mükemmel özelliklere ve ayrıca bir antibakteriyel etkiye sahip bir malzemedir. Bunlar spinal implant gelişimi için gerekli olan malzeme özellikleridir [3]. Silisyum nitür seramikleri tane sınırları ve tanelerinden oluşan polikristal malzemelerdir. Silisyum nitür taneleri α , β ve γ birindeki kristalografik modifikasyonundan meydana gelmektedirler. Tane sınır fazları ise sıvı faz sinteri sonucunda oluşan amorf ya da yarı kristal fazlardır. Düşük kütle yoğunluğu, düşük termal genişleme katsayısı, yüksek

sıcaklıklarda iyi mekanik özellikler, yüksek termal şok direnci ve kimyasal etkilere karşı direnç ve tribolojik özellikler gibi mükemmel kabiliyetlerin kombinasyonu sonucunda silisyum nitür; otomotiv parçaları, kesici aletler, ısı eşanjörleri, pompa conta parçaları, bilyalı rulmanlar, seramik zırhlar, ortopedik, elektronik ve biyolojik olarak farklı alanlarda kullanılabilir. Silisyum nitür; α Silisyum nitür ve β Silisyum nitür olmak üzere iki hegzagonal polimorfтан oluşur fakat farklı istifleme dizileri vardır. α -Silisyum nitür'ün istif dizisi ABCD şeklinde, β Silisyum nitür'ün istif dizisi ABAB şeklinde Si-N tabaka dizilimine sahiptir. Her iki modifikasyonda Si'un ortasında ve N'un dört köşesine yer aldığı Silisyum Nitür tetrahedrası'ndan oluşur. Tek kristallerin birim hücre boyutları Tablo 2.1'de gösterilmiştir [2], [7].

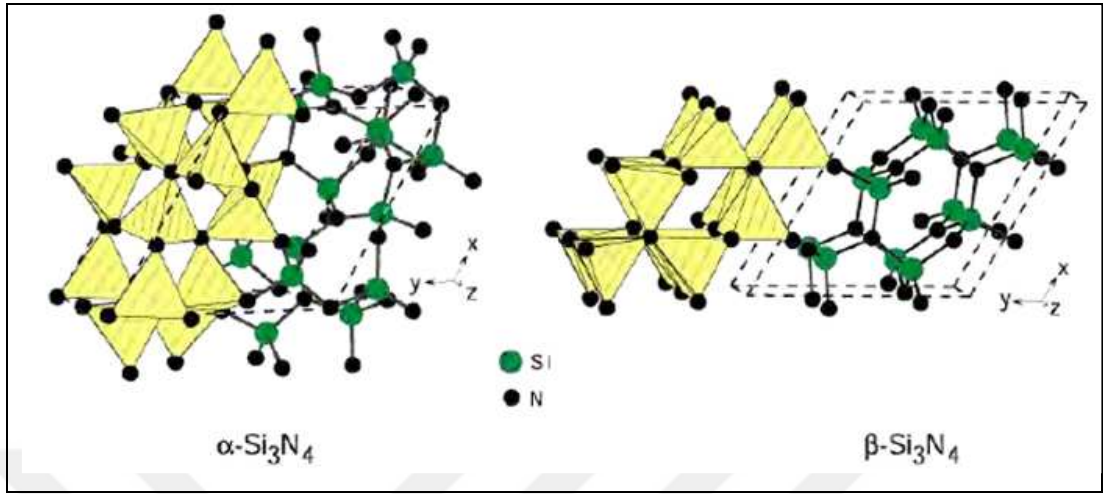
Tablo 2.1: Silisyum Nitür'ün Kristalografik Modifikasyonları ve Latis Parametreleri.

Si₃N₄'ün Kristalografik Modifikasyonu	a-latis parametresi (Å)	c-latis parametresi (Å)
α - Si ₃ N ₄	7.81	5.59
β - Si ₃ N ₄	7.59	2.90
γ - Si ₃ N ₄	7.73	-

α fazı, yüksek sıcaklıklarda her zaman β fazına (yüksek sıcaklık modifikasyonu) dönüşen silisyum nitürün yarı kararlı (düşük sıcaklık) bir modifikasyonudur. Bu dönüşüm 1400 °C'nin üstünde çözelti-çökelme işlemi ya da 1600°C'nin üzerinde buhar fazı işlemiyle gerçekleşebilen bir kafes yeniden yapılandırması gerektirir [7]. α -Si₃N₄ ve β -Si₃N₄ normal azot basıncı altında elde edilebilirken, γ -Si₃N₄ yapısı çok yüksek basınç ve sıcaklık altında elde edilebilmektedir ve α ve β kadar yaygın bir yapı değildir. α ve β -Si₃N₄ hegzagonal kristal yapıya sahipken, γ -Si₃N₄ kübik spinel yapıdadır [2]. β fazından α fazına dönüşüm (tersine dönüşüm) hiç gözlenmemiştir. Bu sebepler nedeniyle β -Silisyum nitür fazı, silisyum nitür seramiklerde kullanılan ana form olarak kabul görmektedir.

Silisyum nitür'ün üçüncü polimorfu olan spinel yapıdaki γ fazı (kübik faz), 1999'da 15 GPa'ın üzerindeki basınçlarda ve 1700°C'yi aşan sıcaklıklardaki sentezi ile keşfedilmiştir. Bu kübik Si₃N₄ spinel fazı, 1:2 oranında SiN₄ tetrahedra ve SiN₆

oktahedra içerir. Bu nedenle kübik faz Si_3N_4 yerine $\text{Si}[\text{Si}_2\text{N}_4]$ olarak daha iyi kavranmaktadır [7].



Şekil 2.1: α ve β Silisyum Nitrür Kristal Yapısı ve Dizilimi.

Şekil 2.1’de Silisyum Nitrür kristal yapısı ve dizilimi verilmektedir. Her köşe üç tetrahedra birimine aittir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ’ün düşük sıcaklık polimorfu olduğu ve yüksek sıcaklıklarda geri dönüşümsüz olarak $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fazına dönüştüğü kabul edilmektedir. SiAlON seramikleri de daha önce belirtildiği üzere Si_3N_4 ile aynı kristal yapıya sahiptir. Si_3N_4 ile benzer olarak $\alpha\text{-SiAlON}$, $\beta\text{-SiAlON}$ ve O-SiAlON polimorfları vardır [2]. Si_3N_4 esaslı seramikler diğer ileri teknoloji seramikleriyle karşılaştırıldığında çok ilgi çekici özelliklere sahiptir. Genel olarak;

- Hafiftirler ($d: 3,20 - 3,25 \text{ g/cm}^3$).
- Üstün oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık mekanik özelliklerine sahiptirler.
- Aşınma ve korozyon dirençleri yüksektir.
- Birçok metalle uyumludur.
- Bu malzemelerin özellikleri önemli ölçüde, seçilen kompozisyon, tane sınırı fazı, tane boyutu ve şekli gibi parametrelere bağlıdır [2].

Silisyum nitrür tek kristalin özellikleri aşağıdaki Tablo 2.2’de verilmiştir [7].

Tablo 2.2: Silisyum Nitrür'ün Fazlarının Özellikleri.

Özellik	α - Si ₃ N ₄	β - Si ₃ N ₄	γ - Si ₃ N ₄
Yoğunluk (Hesaplanmış) [g.cm ⁻³]	3.15-3.17	3.21-3.21	3.93
Sertlik; Prizmatik Düzlem (c-eksenine yönü) [GPa]	51.76 (HV0.1) -33.06 (HV0.5)	36.96 (HV0.1) -21.36 (HV0.5)	30-43 (HV0.5)
Sertlik; Bazal Düzlem (c eksenine \perp yönü) [GPa]	38.59 (HV0.1) -25.55 (HV0.5)	23.43 (HV0.1) -14.45 (HV0.5)	
Çekme Dayanımı (Hesaplanmış)	~51'e kadar	~57'e kadar	~45
Toplu Modül (Hesaplanmış) [GPa]	257-263	225-292	290
Kesme Modülü (Hesaplanmış) [GPa]	132	112-116	258-261
Termal İletkenlik (Hesaplanan) (c eksenine yönü) [W.m ⁻¹ . K ⁻¹]	170	225	80
Termal İletkenlik (Hesaplanan) (c eksenine \perp yönü) [K ⁻¹]	105	450	
Termal Genleşme Katsayısı (c eksenine yönü) [K ⁻¹]	3.61×10^{-6}	3.72×10^{-6}	3.89×10^{-6}
Termal Genleşme Katsayısı (c eksenine \perp yönü) [K ⁻¹]	3.70×10^{-6}	3.23×10^{-6}	

γ – Silisyum Nitrür'ün daha yakın atomik paketlenmesi nedeniyle hegzagonal yapıların yoğunluğunu %20 oranında daha fazladır. α – Silisyum nitrür'deki daha uzun istiflenme dizisi, β – Silisyum Nitrür ile karşılaştırıldığında daha yüksek sertlik ile sonuçlanır ancak kübik γ – Silisyum Nitrür'ün sertliği, hegzagonal fazlardan önemli ölçüde daha yüksektir. Hem α hemde β Silisyum nitrür'ün sertliği anizotropiktir. Sertliğin aksine kırılma tokluğu izotropiktir ancak her ikisinde artan sıcaklıkla önemli ölçüde azalır. β – Silisyum nitrür kristalinin gerilme mukavemeti değeri diğer iki modifikasyondan daha yüksektir. α ve β fazlarının termal iletkenlik ve termal genleşme katsayısı anizotropiktir ancak anizotropi, β fazı durumunda daha önemlidir. γ fazının termal genleşme katsayısı üç modifikasyonun arasında en yüksek olanıdır. β – Silisyum nitrür'ün içsel ısı iletkenliği en yüksektir fakat α ve γ fazlarınınki ise birbirine yakındır ve β fazından düşüktür. Silisyum nitrür'ün mekanik özellikleri oda sıcaklığında mikroyapısına (α / β oranı, tane boyutu, tane sınırı fazlarının miktarı ve kimyası), sinter katkı maddelerinin miktarı, türü, şekillendirme ve sinterleme koşullarına bağlıdır. Silisyum nitrür farklı sıcaklıklarda sinterlendikten sonra nihai mikroyapıda farklı α / β oranı görülür. Silisyum nitrür'ün sertliği faz dönüşümüne bağlı olarak değişir çünkü α ve β fazları arasında sertlik farklılıkları vardır. Genelde daha yüksek oranda α fazı içeren silisyum nitrür malzeme, daha yüksek β fazı içeren silisyum nitrür malzemeye göre daha yüksek sertlik sergiler. Silisyum nitrür'ün sertliği tane sınırındaki fazların varlığından ve özelliklerinden de etkilenmektedir. Fonksiyonel özelliklerinde ise; kovalent bir bileşik olan silisyum nitrür ısıyı oda sıcaklığında öncelikle fononlar aracılığıyla taşır.

Sinterlenmiş polikristal silisyum nitrürün deneysel olarak ölçülen termal iletkenliği tahmin edilen değerlerden çok daha düşüktür ve çoğu durumunda 60-90 W.m⁻¹ arasındadır. Bunun nedeni oldukça düşük termal iletkenliğe sahip olan tane sınırı fazlarının ve silisyum nitrür tanelerindeki kafes kusurlarının (safsızlık atomları, boşluklar, dislokasyonlar, istifleme hataları vb.) termal iletkenliği azaltmasıdır. Biyolojik özelliklerine bakılırsa, silisyum nitrür günümüzde biyomedikal alanlarda yoğun şekilde kullanım bulmaktadır. Günümüzde protez kalça ve diz eklemlerinin taşıyıcı bileşenleri olarak, omurga yeniden yapılandırma cihazları olarak ve diş implantlarının iç parçaları olarak kullanılmak üzere silisyum nitrür bazlı malzemeler geliştirilmektedir. Silisyum nitrür biyoinert, sitotoksik olmayan bir malzemedir ve biyouyumluluğu deneysel olarak kanıtlanmıştır. Manyetik değildir, bu özelliği onun

radıyografilerde ve manyetik rezonans görüntüleme de bir implant olarak doğru şekilde görünmesini sağlar. Silisyum nitrür, PEEK (polieter eter keton) ve Titanyum ile karşılaştırıldığında bakteriyel biyofilm oluşumuna, kolonizasyona ve büyümesine karşı daha dirençlidir, daha iyi osseointegrasyona sahiptir [7]. Tablo 2.3'te Silisyum Nitrür'ün genel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.3: Silisyum Nitrür Kovalent Bağlarının Yapısı ve Silisyum Nitrür Genel Özellikleri.

Özellik	Açıklama
Molar Kütle	140.28 g.mol ⁻¹
Dış Görünüş	Kokusuz toz; gri renkli
Yoğunluk	3.17 g/cm ³
Sertlik	1580 kg/mm ²
Elastisite Modülü	310 GPa
Erime Noktası	1900 °C (ayırıştır)
Refraktif İndeksi (<i>n_D</i>)	2.016
Suda Çözünürlüğü	Çözünmez
Tehlikeler	Termal bozunma üzerine toksik buharlar (amonyak ve ozon) salabilir; ek olarak asitlere maruz kalmasıyla yanıcı hidrojen gazı üretebilir.

Si₃N₄ ve SiAlON esaslı seramiklerin sertlik ve kırılma tokluğu özellikleri seçilen kompozisyondaki α ve β faz miktarına, bu fazların tane boyutuna, şekline ve mikroyapı içerisindeki dağılımına bağlıdır. Monolitik olarak α -Si₃N₄ ve α -SiAlON seramikleri sahip oldukları eş eksenli tane yapısı nedeniyle çubuksu visker yapıya sahip β -Si₃N₄ ve β -SiAlON fazına göre daha yüksek sertliğe sahiptir (>20 GPa). Sertlik tane büyüklüğüne ve tane sınırı fazının miktarına ve dağılımına bağlı olarak değişmektedir. Çubuksu visker şeklinde tane yapısına bağlı β fazının kırılma tokluğu (5-7 MPa.m^{1/2}) davranışı tane kilitlenmelerinden dolayı eş eksenli α fazına (3-3,5 MPa.m^{1/2}) göre daha yüksektir. Yüksek boy/en oranına sahip β taneleri daha yüksek kırılma tokluğu davranışı göstermekte ve genellikle çatlak saptırma, çatlak köprüleme ve tane çıkması mekanizmalarıyla bulunduğu sistemin kırılma tokluğunu arttırmaktadır. α fazının

termal iletkenliği β fazına göre daha düşüktür. Bilindiği üzere ısı iletkenlik seramik sistemlerde fonon hareketiyle sağlanmaktadır. Tanenin kristal yapısındaki karmaşıklığa, hatalara ve tane sınırlarının miktarına bağlı olarak fononlar saçınımına uğrayarak ısı taşınımının azalmasına neden olmaktadır. α fazının kristal yapısının β fazına göre daha karmaşık olması ve yapı içinde hatalar barındırması nedeniyle bu fazın ısı iletkenliği β fazına göre düşüktür. β fazının termal iletkenliği ise özellikle yapıdaki Al atomlarının ve sinterleme ilavelerinin miktarına bağlıdır. β yapısı içerisine Al ve/veya O atomlarının girmesi veya tane sınırındaki ince film tabakasının kalınlığının artması fononların serbest yolunu düşürdüğü için termal iletkenliğin azalmasına yol açmaktadır. Oda sıcaklığında β fazının termal iletkenliği tane boyutuyla doğru orantılıdır [2]. Silisyum nitrür, çevresi ile reaksiyona girdiğinde (kuru veya nemli) yüzeyde pasifleştirici bir katman oluşturma yeteneğine sahiptir. Si_3N_4 'n kütlesi tamamen Si-N'dir, pasifleşme (katman oluşturma) nedeniyle bu fazdan Si-N-O'ya ve yüzeyde saf Si-O'ya geçiş yapar. Bu nedenle silisyum nitrürün yüzey kimyası, yüklü SiNH_3^+ , SiOH_2^+ , SiO^- ve nötr SiNH_2 ve SiOH gruplarının bileşimini ortaya çıkarır. Bu kimya hücresel, bakteriyel ve doku aktivitelerini daha yoğun bir şekilde etkiler. Silisyum nitrür artan süneklik, kırılma tokluğu, aşınma ve korozyon direnci, sertlik, basınç ve çekme dayanımları gibi daha iyi mekanik özellikleri nedeniyle umut verici bir implant malzemesi olarak nitelendirilmiştir. Aantimikrobiyal ve yüksek oranda biyoyumluluk sağlayan silisyum nitrürün ortaya çıkması, implantoloji için yeni bir ağ başlatmıştır.

Yakın tarihli bir çalışmada Si_3N_4 , zirkonya ile sertleştirilmiştir ve alümina ile karşılaştırıldığında daha yüksek yüzey tokluğu değerini göstermiştir. Kemik, silisyum nitrür, PEEK ve Ti'nin elastik modülü sırasıyla 10–30 GPa, 310 GPa, 10 GPa ve 110 GPa'dır. Kemiğin elastik modülü ile silisyum nitrür arasındaki uyumsuzluk, implant hatasına yol açan stres bariyeri etkisine neden olabilir. Bu problemi ortadan kaldırmak için bir çalışmada PEEK, Si_3N_4 dahil edilerek geliştirilmiş mekanik özelliklere ve biyoyumluluğa sahip bir kompozit üretilmiştir [4]. Tablo 2.4'te Silisyum Nitrür, Titanyum ve PEEK biyomalzemelerinin özellikleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.4: Silisyum Nitrür, Titanyum ve PEEK Biyomalzemelerinin Özellikleri.

Özellik	Si ₃ N ₄	Titanyum	PEEK
Kompozisyon	Si ₃ N ₄ , Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	Cp	Cp
Yüzey Kompozisyonu	SiOH/SiNH ₂	TiO ₂	-OH group
Yüzey Pürüzlülüğü (nm)	25.3 ^a , 10.1 ^b	3.06	1
Izoelektrik Noktası	9	~4.5	~4.5
pH = 7'de Yüzey Yüğü	+	-	-
Islanma Açısı	39°	76°	95°

^a Pişmiş yüzey, ^b Parlatılmış yüzey, Cp (ticari olarak saf).

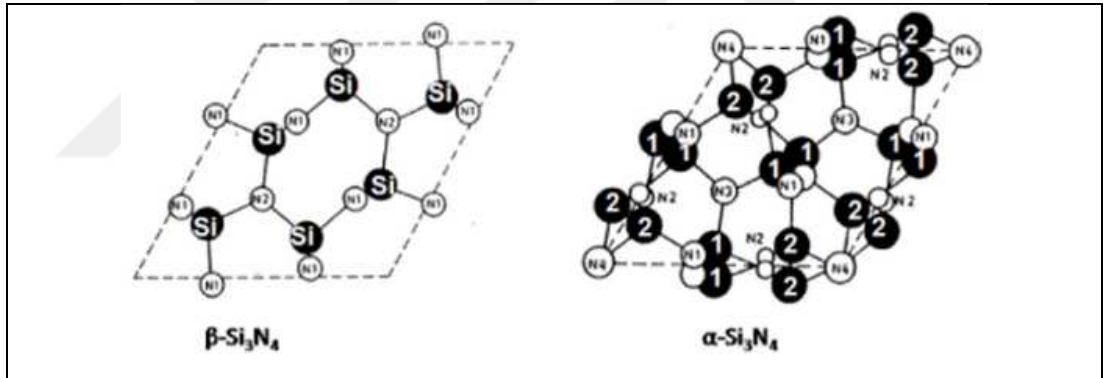
Si₃N₄ yüzey dokulu olabilen veya talep edilen in-vivo veya in-vitro kullanıma göre kristalografik oryantasyona tabi tutulabilen, oksit olmayan bir seramik implant malzemesidir. Bu malzemenin metal içermeyen yapısı, metalik parçacıklar malzemenin dışına sızabileceği ve vücudun herhangi bir bölümünü işgal edebileceği için diş uygulamaları için daha umut verici bir aday olmasını sağlar. Daha yüksek estetik, daha iyi osseointegrasyon, biyoyumlu yapı, antibakteriyel özelliğin yanı sıra yüksek aşınma direnci ve metal içermeyen korozif ürünler, Si₃N₄'ü dental implantlar için iyi bir potansiyel aday yapmaktadır [4].

Günümüzde metalik, seramik, polimerik ve kompozit biyomalzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi, yüksek düzeyde katılım ve gelişmişlik düzeyine ulaşmıştır. Bu, dünya nüfusunun giderek artan bir bölümünün, diş kökleri ve dişler, göz içi lensler, kalp pilleri gibi vücudun işlevsiz veya hasarlı kısımlarının onarımına veya değiştirilmesine ihtiyaç duymasıyla alakalıdır. Biyoseramikler biyoinert ve biyoaktif olmak üzere iki çeşitte görülmektedir. Günümüzde klinik kullanımda tipik biyoinert seramikler alüminyum oksit, kısmen stabilize edilmiş zirkonyum oksit ve pirolitik karbon iken biyoaktif seramikler bir dizi kalsiyum fosfat ve yüzey aktif biyocam içerir. Biyoinert seramikler, örneğin femur başları ve kalça endoprotezlerinin

asetabular kapları gibi mekanik olarak güçlü ve esnek, aşınmaya ve korozyona dayanıklı malzemeler gerektiren uygulamalarda ayrıca intervertebral parçalar olarak diz artroplastisinde ve dişçilik sektöründe fazlasıyla kullanılmaktadır. Bu özellikler yük taşıyan implantların parçaları için alüminyum oksit, zirkonyum oksit, titanyum dioksit, silisyum nitrür, pirolitik grafit ve elmasımsı karbonu önemli rakipler haline getirmiştir. Hidroksilapatit, tri- ve tetrakalsiyum fosfatlar ve biyocamlar dahil olmak üzere biyoaktif seramikler ağırlıklı olarak osseointegrasyonları nedeniyle ve doku büyümesini destekleyen kollajenöz olmayan proteinler ve glikozaminoglikanlarla kombinasyon halinde, olgunlaşmamış kök hücrelerin toplanmasını ve bunların uyarılmasını içeren osseoindüktif özellikleri nedeniyle kullanılır. Hidroksilapatit esas olarak bir osseoletken yani osteoblastların yüzeye ve implantların iç kısmına bağlanmasını destekleyen kalça ve diş kökü implantları için kemik büyümesini destekleyen kaplama olarak kullanılırken, biyo-çözünür trikalsiyum fosfat dolgu maddesi olarak uygulanır. Kemik boşluk hataları için malzemeler ve kemik değiştirme malzemesi, tetrakalsiyum fosfat ise diş ve kemik çamurlarında kullanılır. Son zamanlarda yüksek basınç ve eğilme dayanımları, nispeten yüksek kırılma tokluğu, çok düşük sürtünme katsayısı, güçlü korozyon direnci, görünür ve yakın çevrede radyolüsenliğe dayalı gelişmiş tıbbi görüntüleme yeteneği (kızılötesi bölge), gelişmiş biyoyumluluk, antimikrobiyal aktivite, kimyasal ve optik unsurlarla birlikte entegre etmeye elverişli mikro mühendislik yeteneği ile öne çıkan gelişmiş bir seramik malzeme olan silisyum nitrüre olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Bu özelliklerden dolayı silisyum nitrür şimdi çok sayıda tıbbi uygulama için yeni ve gelecek vaat eden bir biyoseramik malzeme olarak ortaya çıkıyor.

Bu uygulamalar arasında kalça ve diz endoprotez implantları için aşınmaya dayanıklı yataklar, yeni diş implantları, spinal intervertebral aralayıcılar, doku mühendisliği skafoldları, antibakteriyel ve antiviral kaplamalar, tıbbi teşhis için dalga kılavuzları, akıllı sinir devreleri için mikrotüpler, mikro spektroskopik görüntüleme cihazları, fotonik yer alır. Ek olarak, son zamanlarda silisyum nitrürün, SARS-CoV-2 virüsü dahil olmak üzere tek sarmallı RNA (ssRNA) virüslerinin güçlü bir katı hal biyoseramik deaktivatörü olduğu bulunmuştur. COVID-19 pandemisine karşı koruma sağlamak için silisyum nitrür kaplı polipropilen lifler içeren antimikrobiyal "yakala ve öldür" yüz maskelerini ticarileştirmek için geliştirmeler devam etmektedir. Silisyum nitrür; üç polimorfik yapıda, iki altıgen α ve β Si_3N_4 modifikasyonunda ve spinel yapı

ile bir kübik yapı (γ - Si_3N_4) yüksek basınç/yüksek sıcaklık modifikasyonunda meydana gelir. Şekilde gösterildiği gibi altıgen silisyum nitür yapıları, köşeleri paylaşarak α - Si_3N_4 için istiflenme dizilimi ABCD ile katmanlar halinde düzenlenmiş çarpık altıgen halkalar oluşturan, bozulmuş Si_3N_4 tetrahedralarından oluşur. β - Si_3N_4 için istiflenme dizilimi ise ABAB şeklindedir. Temel AB katmanı hem α hem β 'da aynı olmasına rağmen α -fazında ikinci CD katman, bir c-kayma düzlemi ile yani birinci (AB) katman ile ilişkilidir. α - Si_3N_4 'teki çift katman, bir β - Si_3N_4 ($Z=2$) katmanının bir süper pozisyonu olarak kabul edilebileceğinden ve bunun tersi (180 derece ile ters çevrilmiş) karşılaştırıldığında α - Si_3N_4 'te ($Z=4$) birim hücre başına iki kat daha fazla atom vardır. β - Si_3N_4 'te birbirine bağlı SiN_4 tetrahedra yüksek sıcaklıklarda kolay sinterlemeye yardımcı olan kafes boyunca gelişmiş iyon difüzyonuna izin veren geniş kanallar oluşturur. Sonuç olarak, yoğun biyomedikal parçaların üretiminin β - Si_3N_4 ile başlanması avantaj sağlar [6]. Şekil 2.2'de α ve β Silisyum Nitür fazlarının kristal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.2: α ve β Silisyum Nitür Fazlarının Kristal Yapısı.

Silisyum nitür, mekanik ve yüzey kimyasal özelliklerinin benzersiz bir kombinasyonu ile öne çıkar ve böylece onu ortopedik implantlar için ideal biyomateryal haline getirir. Halihazırda interbody spinal füzyon kafesleri için bolca kullanılmaktadır ve total eklem artroplastisi için geliştirilmektedir. Yüzey dokusu ve kimyasının her ikisi de son derece ayarlanabilir, gelişmiş osseointegrasyona, bakteriyel ve viral dirence yol açabilecek özelliklerin fizikokimyasal kombinasyonlarını desteklemektedir. Silisyum nitür'ün kemik rejenerasyonuna yadsınamaz katkısı, kemik büyümesine aracılık eden kollajen olmayan proteinler açısından zengin hücre dışı sıvıyı çeken, osteoblastları açan ve osteoklastları

baskılayan belirgin hidrofiliğine dayanmaktadır. Sonuç olarak silisyum nitrür kemik iyileşmesini, kemik füzyonunu ve dolayısıyla implant entegrasyonunu hızlandırır. Bu durum, malzemeyi diz ve kalça endoprotezleri ve eklemli uygulamalar için ideal hale getirir. Rulman uygulamalarını desteklemeye yardımcı olan göze çarpan malzeme özellikleri; faz stabilitesi, aşınma direnci, dayanıklılık ve kırılma tokluğu, hidrofiliklik, uygun tıbbi görüntüleme kapasitesi ve muhteşem bakteri direncidir [6]. Şekil 2.3'te örnek Silisyum Nitrür esaslı biyomalzeme görüntüleri verilmektedir.



Şekil 2.3: Silisyum Nitrür Esaslı Biyomalzemeler.

Yüksek derecede kovalent bağa sahip silisyum nitrürün, ağırlıklı olarak iyonik bağlara sahip Al_2O_3 veya ZrO_2 gibi oksit seramiklere kıyasla önemli ölçüde daha yüksek mekanik mukavemete sahip olduğu bilinmektedir. Yüksek mekanik dayanıklılığa sahip silisyum nitrür gibi oksit olmayan seramiklerin düşük aşınma oranları, düşük sürtünme katsayıları, belirgin biyouyumluluk ve antibakteriyel özellikleri temelinde yüksek yüklü seramik kalça yüzey yenileme (HR) endoprotezleri için gelecekteki biyomalzeme adayları olabileceğini düşünülmektedir.

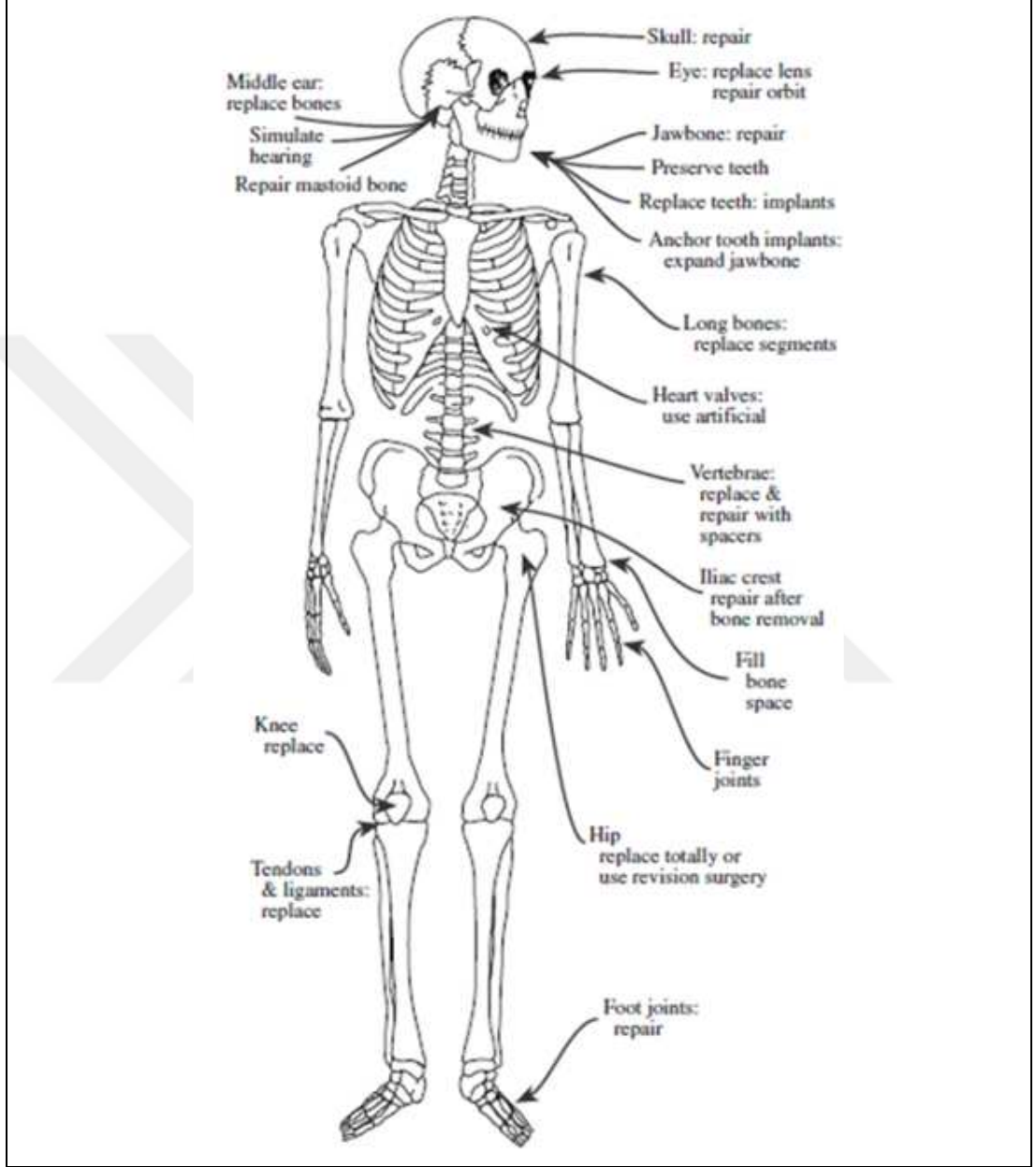
Silisyum nitrür kemik skafoldları ve kemik füzyon cihazları, hidroksiapatite benzer bir kemik iyileşme sekansı ile sonuçlanan yüksek ve güvenilir mekanik dayanıklılık, biyouyumluluk ve antibiyotik kapasitesi ile öne çıkmaktadır. Büyük ölçüde azaltılmış modül ile kemik rejenerasyonu için oldukça gözenekli Si_3N_4 yapıları elde etme arayışında, son zamanlarda stereolitografi, seçici lazer sinterleme (SLS) veya robocasting gibi eklemeli imalat teknikleri önerilmiştir. Silisyum nitrür, diş restorasyonu ve diş implantı uygulaması için gelişmekte olan bir malzemedir.

Mükemmel yapısal, mekanik, termal, tribolojik ve biyouyumlu özelliklerine ek olarak güçlü bir antibakteriyel malzemedir. Bu seramik, potansiyel olarak antimikrobiyal özelliklerde bir yüzeye sahip olduğundan ve metal içermediğinden dolayı ağız içi implantlarda büyük ilgi uyandıracığı düşünülmektedir. Si_3N_4 'ün iğnemsiz polikristal mikroyapısı nedeniyle negatif yük ve yüzey alanı artışı, SBF'de apatit oluşumunu ve daha hızlı kemik oluşumuna yol açacak protein adsorpsiyon kapasitesini artırır. Çalışmalara göre Si_3N_4 'ün biyouyumluluk, hidrofilitiklik, kararlı mekanik özellikler ve bilgisayarlı tomografi (CT) ve manyetik rezonans görüntüleme (MRI) gibi tüm modalitelerde mükemmel görüntüleme gibi birçok önemli avantajı vardır [5]. Biyomedikal uygulamalar için farklı tipte seramik malzemeler kullanılmaktadır. Al_2O_3 ve İttriya Stabilize ZrO_2 (YSZ) gibi biyo inert seramikler; yüksek mukavemet, sertlik ve aşınma direnci ile karakterize edilir ancak neredeyse inerttir yani çevredeki canlı dokularla ihmal edilebilir bir etkileşim gösterirler. Esas olarak ortopedi ve diş implantları ve restorasyonlar için kalça protezleri gibi yüksek yük taşıyan uygulamalar için kullanılırlar. Biyoaktif seramikler ise biyolojik süreçlerde aktif rol oynayabilir. Örneğin; canlı doku ile kimyasal bağlanmayı indüklemek, doku rejenerasyonunu teşvik etmek veya biyolojik yolları aktive etmek (örn., hücre aktivitesini desteklemek veya yönlendirmek) olarak verilebilir. Mikroyapı dereceli malzemeler, mikro yapının farklı işlevler ve özellikler elde etmek için uyarlandığı bir türdür. Si_3N_4 , biyomedikal dereceli bir seramik olarak artan bir ilgi görmektedir. Yüksek mukavemet ve kırılma tokluğunun yanı sıra biyouyumludur, in vivo olarak stabildir ve X-ışını radyografilerinde görülebilir. Halihazırda klinik olarak spinal füzyon implantları için kullanılmaktadır ve kalça ve diz artroplastisindeki yataklar ve diş implantları gibi diğer biyomedikal uygulamalar için geliştirilmektedir. Si_3N_4 seramiklerinin önemli bir avantajı, yüksek sıcaklıkta sinterleme sırasında meydana gelen $\alpha \rightarrow \beta$ faz dönüşümünü kontrol ederek mikro yapılarını ve dolayısıyla özelliklerini uyarlama imkanıdır.

Aslında yüksek en-boy oranına sahip büyük, uzun β - Si_3N_4 tanelerinin büyümesi daha ince, eş eksenli α - Si_3N_4 tanelerinden başlayarak yerinde toklaştırma mekanizması üretir ancak malzeme azalan faz içeriği nedeniyle daha az sert hale gelir. Numunelerde faz gradyanlarına yol açan bu faz dönüşümünün kontrolü, tek bir numunede yüksek tokluk ve sertlik değerleri gibi büyük teknolojik olanaklar açacaktır [8]. Silisyum nitrid seramik kalça implantı yapımında; yüksek mukavemet, yüksek sertlik, mükemmel kırılma tokluğu, daha düşük yoğunluk, daha iyi aşınma direnci, iyi biyouyumluluk,

korozyon direnci ve biyoaktiviteye doğal stabilite, kemik entegrasyon kabiliyetine sahip olduğundan dolayı öncelikli adaydır. Takdir edilen mükemmel biyolojik davranış, metal iyon salınımı olmaması, partiküllere karşı bilinen patojenik reaksiyon olmaması, mükemmel ıslanabilirlik, aşınmaya dayanıklı vb. göz önüne alındığında potansiyeli yüksek bir malzemedir [9]. Silisyum nitrür (Si_3N_4), hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda mükemmel özellikleri nedeniyle öne çıkan bir mühendislik malzemesidir. Bununla birlikte silisyum ve nitrojen atomları arasındaki güçlü kovalent bağ, sıvı sinterleme mekanizması ile yoğunlaştırmayı desteklemek için sinterleme katkı maddelerini gerektirir [10]. Si_3N_4 implantlar şu anda geleneksel seramik işleme teknikleri kullanılarak oluşturulurken, eklemeli üretim, gerekli anatomik şekle, hassas boyutlara ve iyi kontrol edilen mikro yapıya sahip özel implantlar oluşturma kapasitesi sağlar. Si_3N_4 implantları in vivo olarak çekici osseointegrasyon ve antimikrobiyal aktivite gösterirken, Si_3N_4 rulmanlar kendisine veya polietilene karşı eklemlendiğinde düşük aşınma oranları göstermiştir. Seramik işleme çalışmaları üç boyutlu (3D) baskı olarak da adlandırılan, eklemeli imalat kullanılarak ortopedik cerrahide özel implantlar olarak kullanım için gerekli anatomik şekil, hassas boyutlar ve iyi kontrol edilen mikro yapı için Si_3N_4 seramikleri oluşturma yeteneğini göstermiştir. Bir implantın kimya, topografya (pürüzlülük) ve biyofiziksel özellikler (ör. yüzey enerjisi; yüzey yükü) hücrelerin, dokuların ve bakterilerin tepkisi üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Sonuç olarak, yüzey özellikleri bir implantın in vivo performansını güçlü bir şekilde etkileyebilir. Si_3N_4 implantların gerekli şekle, mimariye ve kesin boyutlara sahip net şekle yakın üretimi, özel ortopedik ve dişçilik uygulamaları için özellikle arzu edilir. Bazı spinal füzyon implantları, yoğun bir kompozit tasarımı veya bölgede fizyolojik yükleri destekleyecek mukavemet ve osseointegrasyon (kemik infiltrasyonu ve konakçı kemik ile entegrasyon) için gerekli porozite ve gözenek boyutuna sahip gözenekli (iç) bir bölge gerektirebilir [11].

2.1.2. Fonksiyonel Olarak Derecelendirilmiş Malzemelerin (FDM) Sınıflandırılması ve Kullanım Alanları



Şekil 2.4: Seramik İmplant Malzemesinin İnsan Vücudundaki Kullanım Alanları.

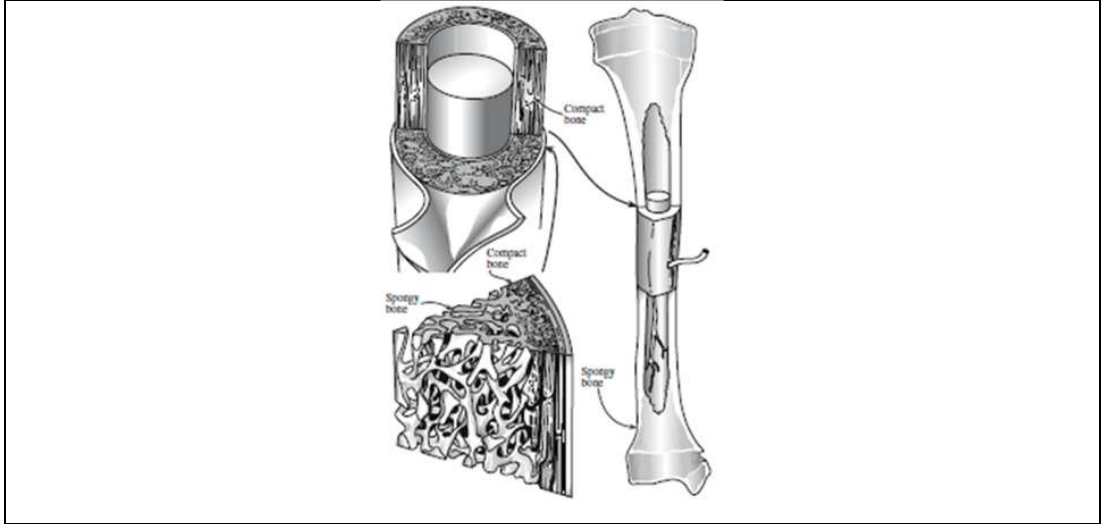
Şekil 2.4'te seramik implant malzemelerinin insan vücudundaki kullanım alanları gösterilmektedir. Bir seramik implantın özellikleri, vücuttaki kullanım alanına göre değişmektedir ve genel olarak şu istekler sağlanmalıdır:

- Seramik fizyolojik ortam ile uyumlu olmalıdır.
- Mekanik özellikleri, implante olan dokunun özellikleriyle eşleşmelidir.

Biyoseramik implantların çoğu kemik dokusuyla temas halinde çalışır. Kemik, hücrelerden ve güçlü bir kompozit yapı içinde bir kan kaynağından oluşan canlı bir malzemedir. Kemik, esnek ve çok sert olan kolajenden, kalsiyum hidroksiapatite benzeyen bir kalsiyum ve fosfat apatit kristallerinden oluşur. Kemiğe sertliğini veren HA bileşenidir. Biyoseramiklerin kullanımında en çok endişe duyulan çeşitli kemik türlerinden ikisi şunlardır:

- Süngerimsi (süngerimsi kemik)
- Kortikal (kompakt kemik)

Süngerimsi kemik kortikal kemikten daha az yoğundur. İskeletin her kemiği, süngerimsi kemiği kaplayan yoğun bir dış kompakt kemik tabakasına sahiptir; bu tabaka trabekül adı verilen küçük iğne benzeri veya yassı parçalardan oluşan bir petek biçimindedir. Şekil 2.5'te kemik yapısı gösterilmektedir. Trabeküller arasındaki açık alanlar, canlı kemiklerde kırmızı veya sarı kemik iliği ile doldurulur. Daha düşük yoğunluğu nedeniyle süngerimsi kemik, kortikal kemiğe göre daha düşük E'ye ve daha yüksek gerilme oranına sahiptir. Her iki kemik türü de tendonlar ve bağlar gibi yumuşak bağ dokularından daha yüksek E'ye sahiptir. Çeşitli bağ dokuları arasındaki E'deki fark, bir kemik boyunca, kemikler arasında ve kaslar ile kemikler arasında mekanik strese düzgün bir gradyan sağlar.



Şekil 2.5: Kemiğin Yapısı.

İmplant, değiştirildiği kemikten çok daha yüksek bir E değerine sahipse stres kalkanı adı verilen bir sorun ortaya çıkabilir. Stres kalkanı, uygulanan yükün en düşük olduğu veya yükün yüklendiği bölgede kemiği zayıflatır. Yüksüz veya basınçla yüklenen kemik, rezorpsiyona yol açan biyolojik bir değişime uğrayacaktır. E'yi azaltarak stres kalkanını ortadan kaldırmak, biyoseramik kompozitlerin geliştirilmesi için birincil hedeflerden biridir [1]. Çok katmanlı ve dereceli malzemeler insan vücudunda önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin insan derisi, epidermis, dermis ve alttaki hipodermisten oluşan, her bir katmanın farklı mekanik özelliklere sahip olduğu karmaşık, çok katmanlı bir sistemdir. Kemiğin kendisi fonksiyonel olarak derecelendirilmiş bir sistem olarak kabul edilebilir verilir. Kortikal kemik adı verilen uzun kemikler tarafından temel bir ikili yapıdan oluşan dış tabaka düzgün, sürekli ve yoğundur (yaklaşık 1.85 g/cm^3). İç kısım (süngerimsi kemik) petek yapılı, kan damarları ve kemik iliği ile dolu, ortalama gözenekliliği %75-95 ve cm^3 ortalama yoğunluğu $0,3 \text{ g/cm}^3$ olan gözenekli bir yapıya sahiptir. Enine kesiti boyunca gözlemlendiğinde, insan kemiği, gözenek boyutu ve gözeneklilik dağılımını değiştiren dereceli bir yapı gösterir. Normal kemikteki gözeneklerin boyutu ağırlıklı olarak 1-100 mikron aralığındadır. Sadece daha küçük kanaliküller ve vaskülatür kanalları 1-5 mikron aralığındadır. Osteosit boşlukları ve Volkmann kanallarının çapı tipik olarak 5-15 mikron, daha büyük Havers kanallarının çapı ise 50-100 mikrondur. Böylece kemik, yoğun bir dış sert yapıdan gözenekli bir iç yapıya doğru bir değişiklik gösterir. Doğal dereceli yapıların son bir örneği, benzersiz bir hiyerarşik mimariye sahip dişler tarafından sağlanır. Bu, çiğneme işlemi sırasında gereken olağanüstü mekanik

özelliklerden sorumludur. İnsan dişinin yapısal kısımları, mine, dentin ve dentin-mine birleşiminden (DEJ) oluşur. Bu ikili yapının bir sonucu olarak, dişlerin yüzeyi sert ve kırılımandır ve aşınmaya son derece dirençliken, iç kısım (dentin) daha yumuşak, esnek ve dayanıklıdır. Aralarında, mekanik katmanın yumuşak geçişine izin veren işlevsel olarak derecelendirilmiş bir bağlantı (DEJ) mevcuttur [8].

Diş minesini bölgesinden dentine doğru sertlik azalırken tokluk artar. Böyle bir arayüz, çatlakların mineden dentine yayılmasını engeller, böylece çiğneme eylemleri sırasında diş bütünlüğünü destekler. Bu doğal doku örneklerinden esinlenerek, kademeli yapılara ve işlevselliklere sahip yapay implantların gelişimi günümüzde artmaktadır [8].

Hücreli seramikler olarak da bilinen gözenekli seramikler, 1970'lerde geliştirilmeye ve araştırılmaya başlanmıştır. Gözenek boyutları çoğunlukla angstrom-milimetre seviyeleri arasında değişir ve gözeneklilik genellikle %20 ila %95 arasındadır. Servis sıcaklığı oda sıcaklığından 1600 °C'ye kadar değişir [12].

İmplant malzemeleri, insan vücudundaki diğer bölümlerden (kendi kendine transplantasyon) veya diğer insanlardan (allograftasyon) ve diğer canlı veya cansız hayvanlardan (ksenograftasyon) bağış aracılığıyla sağlanmaktadır. Bağış kaynakları çok sınırlıdır ve ilgili operasyonların karmaşıklığı bu prosedürler sırasında bulaşıcı hastalık riski nedeniyle daha da kısıtlıdır. Bu nedenle fonksiyonel ve biyolojik uyumluluk esaslı dizayn edilen ve üretilen sentetik implant malzemelerine büyük ilgi ve istek vardır. Bu malzemelerdeki biyoaktivite düzeyi, yüzeyde kristal bir hidroksiapatit tabakasının oluşumu ile ilgilidir ve hidroksiapatitin yapısı, vücut sıvısı ile temas eden kemiğin inorganik bölgesiyle benzerlik göstermektedir. 100 µm'den büyük gözenek boyutlarına sahip seramikler, kemiğin iç kısmına doğru büyümesine destek olmakta iyi bir potansiyele sahiptir. Biyomedikal uygulamalarda bir kemik implantı olarak bu amaç için gerekli olan gözenekli seramiklerin fiziksel özellikleri; gözenek hacmine, ortalama gözenek boyutuna ve kanal boyutuna bağlıdır. Geleneksel biyoseramiklerden geliştirilen gözenekli biyoseramikler iyi biyouyumluluğa, kararlı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasının yanısıra hiçbir zehirlilik veya yan etkiye sahip değildir. Klinik uygulamalarda dişlerin ve diğer implantların yerine kullanılırlar. Dokuların canlılığını sürdürebilmesi için gözenek boyutları 100-150 µm'den büyük olmalıdır. Daha büyük gözenekler sadece temas yüzeyini arttırmakla kalmaz aynı zamanda implante edilen materyaldeki dokulara kanın ulaşmasını da

sağlar. Gereksinimlere bağlı olarak implantların gözenek boyutları değişir ve biyouyumluluk düzeyi ile mekanik mukavemet artar. Gözenekli implantlar çevresindeki dokularla elastik uyumsuzluğu etkili bir şekilde azaltabilir ve farklı gözenekler kullanılarak elastik özelliği ayarlanabilir [12].

Fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemeler (FDM'ler), malzeme özelliklerinin konumuyla geçişli/kademeli olarak değiştiği ilginç ve önemli bir malzeme sınıfı olarak açıklanmaktadır. Özellik gradyanı, konuma bağlı kimyasal bileşim, mikro yapı veya atomik sıra ile elde edilir. Mikro yapılarındaki sürekli değişiklikler, FDM'leri geleneksel kompozit malzemelerden ayırır.

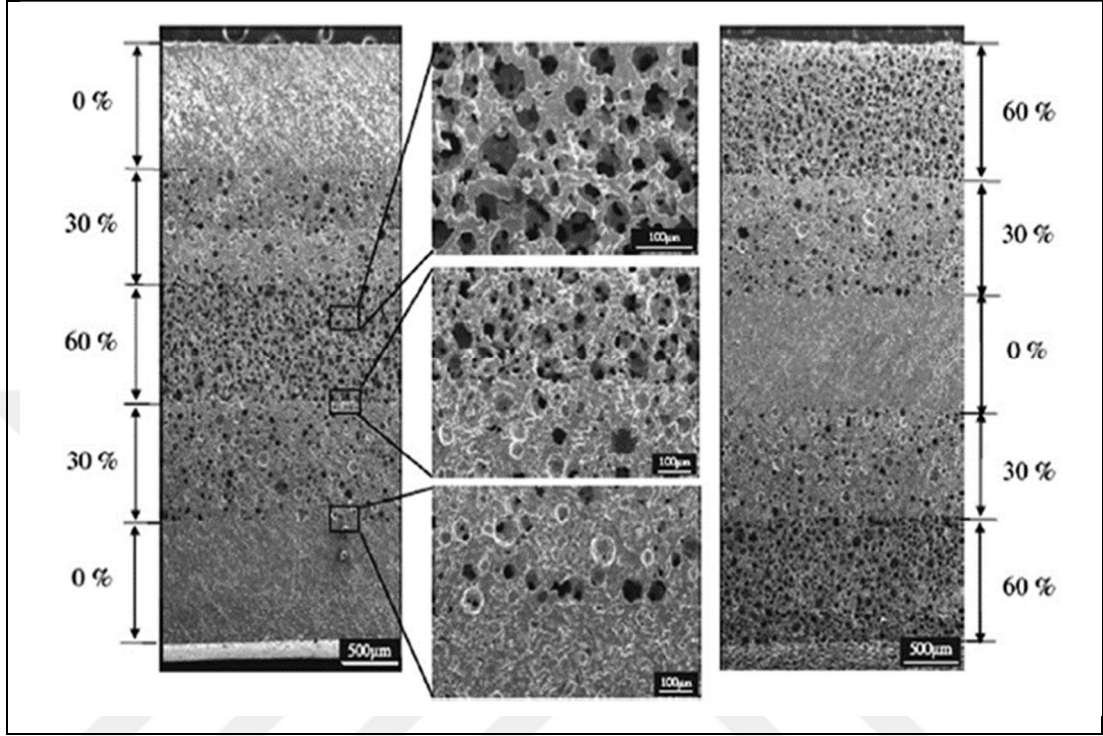
FDM'lerin üretimi, gradyanın büyük ölçeklere genişletilmesinde teknolojik bir zorluk sunar ve ayrıntılı işleme prosesleri istemektedir [14]. FDM'ler kompozisyonlarında, yapılarında ve sonuç olarak özelliklerinde kademeli alan değişiklikleri ile karakterize edilmiştir [15]. Her ne kadar benzer olsa da iki benzer malzeme birleştirildiğinde, yüksek stres geçişleri bu iki malzeme arasındaki arayüzeyine yerleşerek, nihai üründe delaminasyona ve zayıf bağlanma performansına sebebiyet verebilir. Fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemeler (FDM'ler), şerit dökümden elde edilen şeridin kalınlığı boyunca bileşimde veya mikro yapıda kademeli tasarıma izin verdikleri için bu soruna mükemmel bir çözümdür. Fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemeler (FDM'ler), malzeme içindeki mikro yapıyı veya bileşimi artırarak/azaltarak veya sürekli/sürekli olarak değiştirerek oluşturulan gelişmiş kompozit malzemeler kategorisine aittir. FDM'deki bu değişiklikler nedeniyle, yapının bir bölümünün ve diğerinin özellikleri birbirinden farklı olabilir. Örneğin, bir FDM numunesinin bir tarafı yüksek sıcaklık direncine ve yüksek mekanik özelliklere sahipse diğer tarafı bu özelliklerde farklılık göstermektedir. Kimyasal bileşime bağlı olarak mikro yapı veya atomların düzeni, malzeme içindeki kademeli olarak değişen özellikleri etkilemektedir. FDM performansını iyileştirmeye yönelik tasarımlar ve çalışmalar üzerine yapılan teorik çalışmaların çoğu 1970'lerden beri raporlanmıştır ancak yetersiz FDM üretimi nedeniyle bugün elde edilen bilgiler hala yetersizdir. Her FDM üretim yönteminin bazı dezavantajları ve avantajları olduğundan FDM üretimi için en uygun yöntemi belirlemek zordur. FDM hazırlarken ve üretim metodunu seçerken bakılması gereken iki adım vardır: ilk adım kademelendirme, ikincisi adım ise konsolidasyon yani sertleştirme/sağlamlaştırma. FDM'yi hazırlamaktaki ilk adım kademe yapmaktır ve kademelendirme prosesi olarak bilinir.

Kademelendirme prosesi kimyasal kompozisyon veya elemental toz, gözeneklilik ve gözenek boyutu, fazların hacim oranı ve partikül boyut temelli olabilir. FDM üretim prosesi olarak şerit döküm prosesinde; başlangıç toz malzemesi, viskozitesi 500 ile 6000 MPa arasında değişen bir döküm çamuru oluşturmak için uygun bağlayıcılar, plastikleştiriciler ve organik bir çözücüye karıştırılır. Bulamaç daha sonra birkaç µm ila mm kalınlıkta bir şerit oluşturmak için film şeklinde döküm altlığına dökülür. Şeritte arta kalan solventi çıkartmak için kurutma işleminin ardından laminasyon işlemi yapılmaktadır. Bu işlem malzemeye göre seçilebilen soğuk ya da sıcak laminasyon olmak üzere iki farklı tür şeklindedir. Sıcak preslenme, organik bağlayıcıyı çıkartmak için yüksek sıcaklıkta ısıtmayı ve filmi tam yoğunluğa kadar sıcak preslemeyi sağlar.

Soğuk preslemeden sonra ise numuneler bağlayıcı giderme işlemine tabii tutulur ve buna ön sinterleme işlemi denir. Organik bağlayıcı giderildikten sonra nihai sinterleme işlemi uygulanarak malzemenin eldesi gerçekleşir [13]. Literatürdeki bir çalışmada Alüminyum-Silisyum Nitrür (Al/Si_3N_4) sistemi, piston ve fren rotor disklerinde uygulama için fonksiyonel olarak derecelendirilmiş otomotiv bileşenleri olarak üretilmeye uygun bir kompozit malzemeler olduğu saptanmıştır. FDM yapılarının, karıştırmalı döküm ve toz metalurjisi dahil olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılarak üretimi yapılabilmektedir. FDM'lerle ilgili araştırmaların ana amacı malzeme bileşimindeki mikroyapısal özellikleri kontrol ederek istenen performansları elde etmekle ilgilidir.

Basıncsız sinterleme işlemi yoluyla çeşitli kompozitlerin ve FDM sistemlerinin yoğunlaştırılmasını ve özelliklerini iyileştirmeye yönelik bazı yaklaşımlar arasında toz partikül boyutlarının ve şekillerinin değiştirilmesi, proses parametrelerinin (sinterleme sıcaklığı ve süresi) kontrol edilmesi ve ayrıca sinterleme profilleri de büyük rol oynamaktadır [16]. Ayrıca biyominerallerin fonksiyonel derecelendirilmiş seramik malzeme üretilmesine katkıları ve etkileri literatürde mevcuttur [17]. İşlevsel olarak derecelendirilmiş malzemeler (FDM'ler), yeniden kullanılabilir roket motorları için geliştirilmiş metalik seramik kompozitlerde yapışmayı artırmak ve termal stresleri en aza indirmek için bu yeni malzeme konseptinin önerildiği Japonya'da 1980'lerin başında önemli ölçüde ilerlemiştir. FDM'ler genel anlamda kompozitlerdir ancak dereceli yapılar, bir tür malzeme işleme sırasında oluşan çeşitli mikro yapılar temelinde geleneksel ve monolitik malzemelerde de elde edilebilir. Yapılar homojen

değildir ancak heterojenlikleri genellikle bir malzemenin tüm hacmi için bir yöne doğru karakteristiktir. FDM'leri elde etmek için sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri spark plazma sinterlemedir (SPS) [18].



Şekil 2.6: Gözeneklilik Açısından Fonksiyonel Derecelendirilmiş Bir Yapının Görüntüsü.

Fonksiyonel Dereceli Malzemeler (FDM'ler), geleneksel homojen malzemelerin gerçekleştiremeyeceği yenilikçi özelliklerin veya işlevlerin gerçekleştirilmesi için yeni bir yaklaşımı temsil eder. Konvansiyonel malzemelerde bileşim veya yapı, hacim üzerinde tekdüzedir; aksine FDM'lerde bu tür özellikler, hacim üzerinde özelliklerin derecelendirilmesini gerçekleştirmek ve bir dizi belirli işlevi yerine getirmek amacıyla kademeli bir şekilde tabakadan tabakaya değişim göstermektedir. FDM'ler arasında yüksek sıcaklıklar, aşındırıcı ortamlar, aşınma, mekanik ve termal kaynaklı stresler dahil olmak üzere çeşitli ciddi çalışma koşullarına dayanacak şekilde tasarlanmış ve geliştirilen Fonksiyonel Dereceli Seramiklere (FDS'ler) bugün büyük bir ilgi gösterilmektedir. FDS'lerin önemli bir uygulama alanı ise kademeli yapılara sahip çeşitli canlı doku örneklerinden ilham alan tıbbi protez cihazları ve yapay dokulardır. Fonksiyonel Dereceli Seramikler (FDS'ler), yüksek sıcaklıklar, aşındırıcı ortamlar, aşınma, mekanik ve termal kaynaklı stresler dahil olmak üzere çeşitli ciddi çalışma

koşullarına dayanacak şekilde tasarlanır. Bugün geliştirilen FDS'lerin üç ana tipolojisinin (örneğin, kompozisyon, gözeneklilik ve mikro yapısal dereceli seramikler) mevcuttur. Şekil 2.6'da fonksiyonel derecelendirilmiş bir malzeme örneği gösterilmektedir.

FDM'lerin farklı örnekleri literatürde mevcuttur ve bileşim, mikro/nano yapı (tane boyutu, tane şekli, dokulaştırma seviyesi, vb.), yoğunluk ve diğer fiziko-kimyasal özelliklerde derecelenmeyi gösterir. FDM'leri iki ana temel özellik karakterize eder; mekansal olarak değişen özellik, tüm hacim boyunca istenen bir performansı optimize etmek için tasarlanır. İkinci olarak geleneksel kompozit malzemelerde var olan ve genellikle arızanın başladığı yer olan keskin arayüzlerde bu durumda yok edilmiştir. Bu nedenlerle FDM'lerin temel (monolitik) ve kompozit yapılara kıyasla üstün mekanik özellikler sergiledikleri bildirilmektedir [8]. Geçmişte FDM'lerin bileşimleri tipik olarak en az bir metalik faz içeriyordu. Son zamanlarda muazzam potansiyelleri nedeniyle dikkatler seramik-seramik ve cam-seramik sistemlere odaklandı. Kemik rejenerasyonu için yapı iskeleleri ile ilgili olarak hem makroskopik hem de mikroskobik düzeyde gözenekliliğin miktarı ve boyut dağılımı önemli morfolojik özelliklerdir. Kemik büyüme mekanizmaları biyomateryalin kendisine bağlı olmasına rağmen genellikle nispeten daha büyük gözeneklerin doğrudan osteogenezi (vaskülarizasyon ve yüksek oksijenasyon yoluyla) ve osteointegrasyona, daha küçük gözeneklerin ise osteokondral ossifikasyona neden olduğu kabul edilmektedir.

Bu nedenle iyi tasarlanmış bir yapı, hücrelerin çoğalmasını ve büyümesini daha iyi karşılamak için belirli hücrelerin ihtiyaçlarına göre uygun gözenek özelliklerine göre tasarlanmalıdır. Gözeneklilik için dereceli malzemelerde gözeneklerin hacmi, şekli ve boyutu gibi özellikleriyle birlikte tasarlanır. FDS'lerin istenen özelliklerine göre kademeli olarak değiştirilir. Kemikğin iki modlu yapısını (sırasıyla kortikal ve süngerimsi) taklit etmek için biyomedikal implant; iç katmanlardan dış katmanlara doğru bir gözeneklilik gradyanı ile tasarlanmalıdır. Belirli bir boyut ve morfolojiye sahip gözenekler, osteokondüksiyon için temel gereksinimdir oysa dayanıklılık, makro-gözeneklilik hacmine ters olarak bağlıdır. Birçok gözeneklilik dereceli yapı, genellikle gözenekli malzemeler için kullanılan geleneksel işlemler uyarlanarak üretilir. Örneğin; dondurarak kurutma, porojenlerin kullanımı, bir süspansiyonun köpüklendirilmesi, bir süngerin replikasının kullanılması gibi yöntemler mevcuttur.

Porojenlerin kullanımı, gözenek oluşturunucuların farklı hacim fraksiyonlarını ve/veya partikül boyutunu içeren farklı katmanların istiflenmesini içerir.

Çevre dokularla daha iyi entegrasyon sağlamak, mekanik gücü biyolojik işlevlerle birleştirmek, farklı hücrelerin aktivitesini teşvik etmek ve yönlendirmek, rejenerasyonu sağlamak için yenilikçi çok katmanlı ve kademeli yapıların potansiyeli kemik dokusu ile ilgili olarak çalışmaların çoğunun iç katmandan dış katmanlara (örn. kemik yapısı) doğru fonksiyonel olarak derecelendirilmesi gereklidir. Bu yeni yaklaşımların klinik uygulamalarda yer bulabilmesi için muhtemelen daha büyük hayvan modelleriyle, uzun vadeli klinik takiple ilgili önemli araştırmalara ihtiyaç vardır. Yeni CAD-CAM odaklı teknolojiler, FDS'ler için büyük bir potansiyel göstererek protez cihazların hasta odaklı tasarımına ayrıca bunların yüksek derecede karmaşıklık ve hassasiyetle üretilmesine olanak tanır. Ayrıca 3D baskı tekniklerindeki son gelişmeler, kontrollü mikro ve makro mimari özelliklere sahip bileşenlerin elde edilmesini ve yapıların farklı katmanları üzerinde derecelendirilmesini yardımcı olmaktadır. Ayrıca farklı malzemelerin dinamik olarak karıştırılmasına, derecelendirilmesine ve oranlarının değiştirilmesine izin vererek, malzemelerin verimli kullanımı, israfın azaltılması ve son derece özelleştirilebilir özelliklerin üretimi ile sürekli gradyanlar ve yapısal olarak optimize edilmiş tasarımlarla sonuçlanır [8].

Gözenekli Si_3N_4 üretmek için kullanılan ana işlemler reaksiyon bağlama, karbotermal indirgeme-nitrürleme ve kısmi sinterlemedir. Bu işlemlerle ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur [10]. Bu işlemlerle son derece gözenekli seramikler (%80'e kadar gözenekli seramikler) üretilebilse de uzatılmış $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün sınırlı çapının bir sonucu olarak sınırlı gözenek boyutu (yaklaşık 1 mm) elde edilir. Nişasta, fenol formaldehit ve üre gibi gözenek oluşturucu katkı maddelerinin eklenmesi maksimum gözenek boyutunu 50 mm'ye yükseltebilmiştir [19]. Gözenek morfolojisi, parçacık boyutu, gözden kaçan gözenek oluşturunucular, sinterleme koşulları ve kombinasyonlu tekniklerle ayarlanarak tasarlanabilir. Bununla birlikte kimyasal, termal ve yapısal kararlılığa sahip gözenekli malzemelere yönelik endüstriyel ve bilimsel arzla ilişkili olarak seramik parçacıkların işleme teknolojisindeki gelişmeler; gözenekli seramik malzemelere olan ilginin artmasına sebebiyet vermiştir. Diğerlerinin yanı sıra katalizör destekleri, filtrasyon işlemleri için membranlar, elektrokimyasal sistem elektrotları için altlıklar gibi gözenekli yapıların gerekli olduğu birçok uygulama bulunmaktadır.

Malzeme içerisindeki gözenek/porların boyutuna göre gözenekli seramikler şu sıraya göre sınıflandırılabilir: (a) mikro gözenekli (<2 nm), mezo gözenekli (2–50 nm) ve makro gözenekli (> 50 nm). Hammaddelerin ve işleme tekniklerinin uygun işbirliği ile uygun gözenek/por boyutu ve gözenekliliğe sahip gözenekli seramik yapılar elde edilebilir. Yalnızca başlangıç parçacık boyutu değil aynı zamanda parçacık boyutu dağılımı (PSD) da gözenek boyutu üzerinde etkilidir. Bununla birlikte başlangıçta geniş bir parçacık boyutu aralığının kullanılması, parçacıkların daha yüksek paketleme kapasitesinin bir sonucu olarak yoğunlaşmadaki artıştan dolayı gözenekliliği azaltabilir [20].

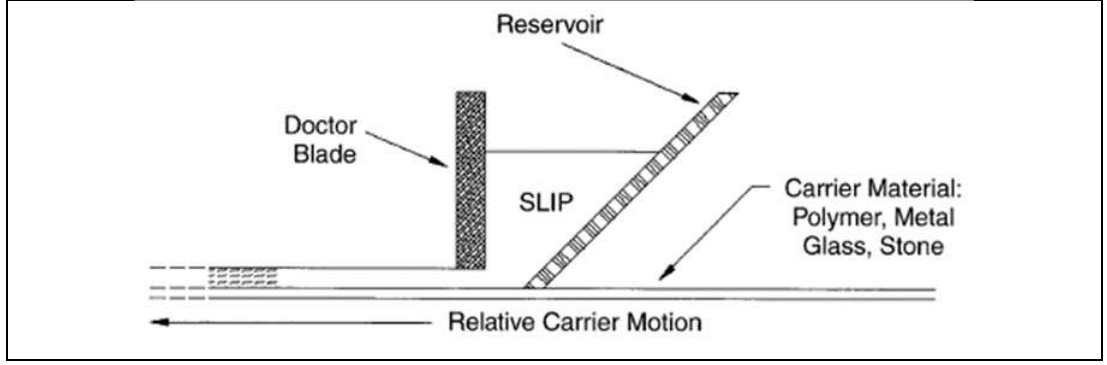
2.2. Şerit Döküm Yöntemi

Şerit döküm, şerit kalınlığının yakından kontrolünün önemli olduğu tek katmanlı veya istiflenmiş ve lamine çok katmanlı yapıların eldesi için ince malzeme katmanlarının üretimi işlemidir. Katmanlar arasındaki bileşimlerdeki farklılıklar nispeten küçük olduğundan malzeme sürekli bir bileşime yaklaşır ve arayüzlerdeki stres konsantrasyonları pratik olarak önemsiz değerlere düşürülebilir [14]. Şerit döküm, 1940'ların ortalarında ince piezoelektrik malzemeler üretmek için geliştirilmiş köklü bir tekniktir.

O zamandan beri bahsedilen üretim süreci geliştirilmiş ve yoğun seramik altlıkları ve çok katmanlı malzemeleri büyük ölçekte üretmek için çokça uygulanmıştır. Bununla birlikte istenilen kalınlıkta düz seramik bileşenler üretebilen bu yöntem gözenekli seramik malzemelerin üretiminde bir miktar ilgi görmüştür. Ayrıca kalınlık kontrolü, membran prosesinde ayırma performansında da önemli bir rol oynar. Şerit döküm metodu genellikle elektronik uygulamalarda altlıklar üretmek için uygulanmıştır ancak son zamanlarda gözenekli döküm şeritlerinin üretimi ile ilgili artan ilgi ve çalışmalar mevcuttur. Ayrıca şerit dökümü, membranlar ve uyarlanabilir yapıya sahip destek malzemeleri kullanan ayırma uygulamalarında önemli bir özellik olan ürünün kalınlığının ayarlanmasını sağlar. Modern seramik akımının başlamasıyla birlikte özellikle 2. Dünya Savaşı'ndan sonra ileri seramik alanında birçok teknolojik gelişmeler yaşanmıştır. Bunlardan en yenisi şerit döküm alanında seramik şeritler üretmek olmuştur. Süreç ilk olarak 1940'larda Glenn Howatt tarafından şerit dökümün en önemli uygulamalarından biri olan kapasitör dielektrikleri üretmek için geliştirildi

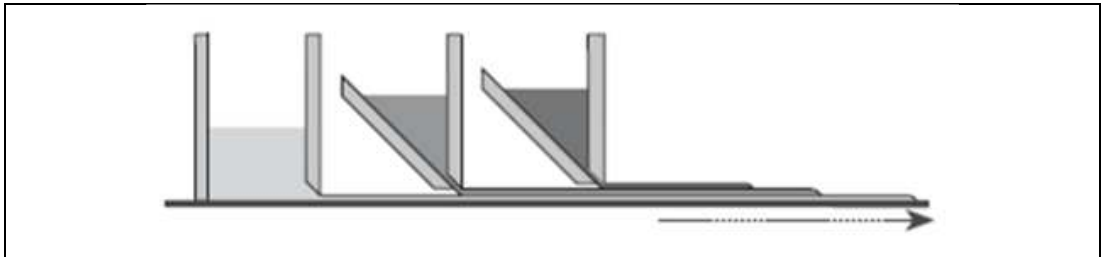
[20]. Glenn Howatt, şerit döküm hakkındaki ilk yayını yayınladıktan ve patentini aldıktan sonra şerit dökümün “babası” olarak nitelendirilmiştir. Şerit döküm ayrıca “doktor bıçağı” ya da “bıçaklı kaplama” şeklinde bilinmektedir ve bu proses kağıt, plastik ve boya üretimi gibi endüstrilerde iyi bilinmektedir. Doktor bıçağı silindir şeklinde olan ve cam altlığı süspansiyonu kaplayan bir bıçaktır. Bu teknik boya endüstrisinde sıkça kullanılmaktadır. Howatt'ın patenti, bu tekniğin seramik oluşturmak için belgelenmiş ilk kullanımıydı. Patenti özellikle elektrik ve radyo alanlarında yararlı olan seramik malzemeleri düz plakalara dönüştürmek içindi. Bu, 1952'de öngörülen kullanımların çok ötesine geçse de bugün hala ana uygulamadır. Şerit döküm işleminin başlıca avantajı; geniş alanlı, ince, düz seramik veya metalik parçalar oluşturmanın en iyi yolu olmasıdır. İnce seramik levhalar, x ve y yönlerinde büyük, z boyutunda ise çok ince olduklarından dolayı esasen iki boyutlu yapılardır. Günümüz teknolojisinde çok ince, mikron cinsinden tanımlanır ve ekipman üreticisi tarafından 5 mikrona kadar ince şeritler üretilmektedir. Literatürde standart bir şerit döküm makinesinde ince tarafta 12 mikrondan 3 mm'ye kadar değişen şerit kalınlığı bulunmaktadır. Şerit döküm için birincil kuru kalınlık aralığı genellikle 0,025 mm ila 1,27 mm olarak kabul edilir. Seramik endüstrisinde şerit dökümü, geleneksel slip döküme en çok benzerdir. Her ikisi de başlangıç noktası olarak seramik veya metalik parçacıkların sıvı bir süspansiyonunu kullandığından işlemler benzerdir.

Ancak küçük farklılıklar vardır. Şerit dökümü genellikle sıvı sistem olarak su bazsız bir çözücüye dayanır. Son yıllarda su bazlı şerit döküm sistemleri ile bazı mükemmel başarılar elde edilmiştir ancak çoğu şerit döküm prosesinde kurutma prosesi parçanın bir sıvasına absorbe etmek yerine yüzeyden buharlaştığından dolayı çoğu şerit döküm prosesinde su bazsız solventler gereklidir. Howatt'nin şerit döküm yüzeyi olarak gözenekli alçı keçelerin kullandığını ve çözücü olarak suyu kullandığını bilmek ilgi çekicidir. Gözenekli bir döküm yüzeyinin kullanımı, modern şerit teknolojisinde emici olmayan bir taşıyıcının kullanılmasıyla değiştirilmiştir. 1950'lerde American Lava Corporation; teknolojideki bu ilerlemeyi geliştirdi ve sonunda patentini aldı. Bu çığır açıcı patentte döküm yüzeyi olarak hareketli bir polimer taşıyıcının kullanımı bulunuyordu.

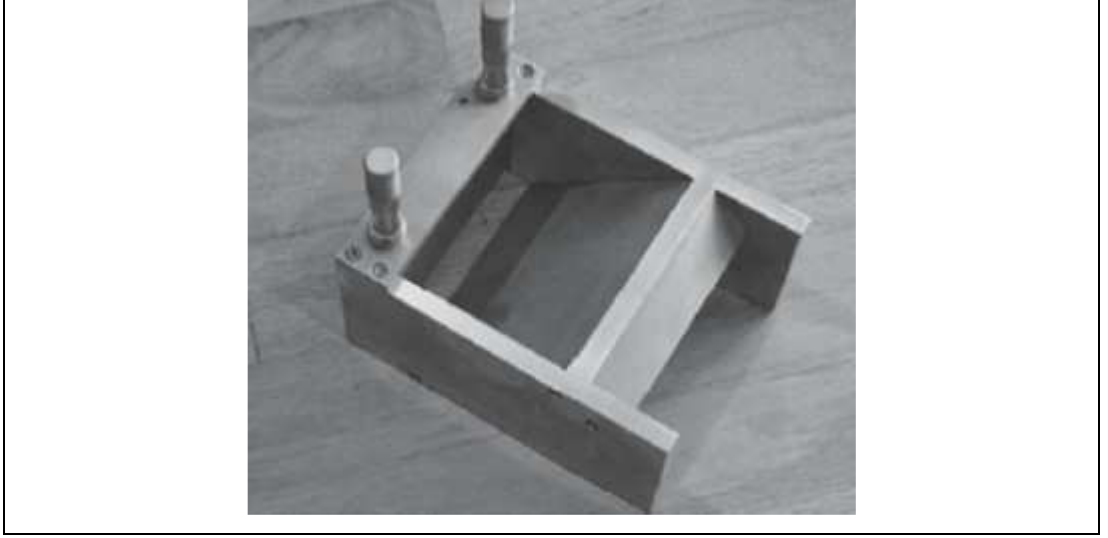


Şekil 2.7: Şerit Dökümün Prosesinin Ana Prensibinin Gösterimi.

Şerit döküm işleminin temel ilkesi Şekil 2.7’de gösterilmektedir. Sabit bir doktor bıçağı, hareketli bir taşıyıcı ve bir tür kurutma bölgesi bulunmaktadır. Proses çok karmaşık olmasa da doktor bıçaklarının ve döküm makinelerinin tasarımı ve döküm formülasyonlarını hazırlamak görüldüğü kadar basit değildir. Tipik bir şerit döküm işleminde döküm süspansiyonu, doktor bıçağının arkasındaki besleme stoğuna dökülür ve üzerine dökülecek altlık harekete geçirilir. Bıçak ve altlık arasındaki doktor bıçağı boşluğu, dökülen şeridin ıslak kalınlığını tanımlar. Prosesle dahil olan diğer değişkenler arasında besleme stoğu derinliği, taşıyıcı hareket hızı, süspansiyonun viskozitesi ve doktor bıçağının şekli sayılabilir. Islak şerit bir tür kurutma odasına geçer ve çözücüler yüzeyden buharlaşarak taşıyıcı yüzeyde kuru bir şerit bırakır [21]. Şerit dökümde, karmaşık bir çözücü ve bağlayıcı karışımı ile toz haline getirilmiş bir seramik içeren koloidal süspansiyon şeklinde gösterildiği gibi hareketli bir polimer veya cam altlık üzerine yayılır(kaplanır). Şerit dökümün ilk tasarımında koloidal süspansiyon hareketli paris alçı altlığına yayılmıştır. Polimer altlık kullanımı 1961’de patentlenmiştir ve o zamandan beri proses önemli ölçüde değişime uğramamıştır.

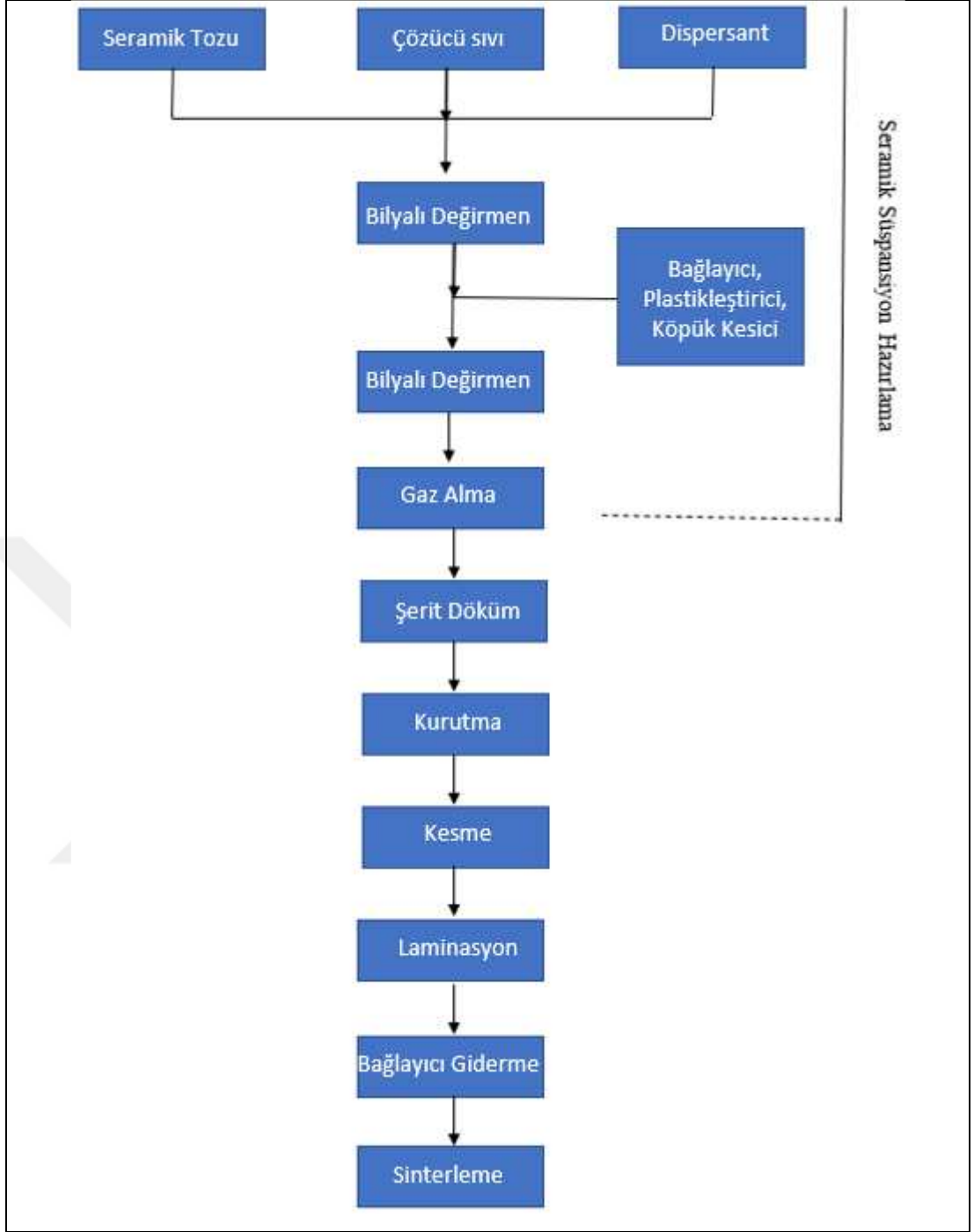


Şekil 2.8: Üçlü Sistemli Doktor Bıçaklarıyla Çok Katmanlı Malzeme Üretim Şeması.



Şekil 2.9: Tipik Doktor Bıçağı Gösterimi.

Şerit boyutu, üretilebileceği hızı da belirler. Tipik döküm hızları 0.15 m/dak civarındadır. Hızlı kuruyan bileşimler için döküm hızı 2 m/dak kadar yüksek olabilir [1]. Şerit döküm ile üretilen şerit kalınlık aralığı 10 μm ile 1 mm arasında değişir. Şekil 2.8 ve 2.9'da doktor bıçağı örnekleri gösterilmektedir.



Şekil 2.10: Şerit Döküm Seramik Numuneleri Üretim Akış Şeması.

Basitçe bu yöntem çamur olarak da bilinen psödoplastik yapıya sahip bir süspansiyondan bir şeridin dökülmesine dayanan ıslak şekillendirme yönteminden oluşur. Şerit dökümle üretilcek seramik çamuru, organik katkı maddeleri (dağıtıcılar, plastikleştiriciler ve bağlayıcılar) için bir çözücü/solvent ve seramik partiküller için bir dağılım ortamı olarak işlev gören bir sıvı (su veya organik) içinde dağılmış inorganik

bir tozdan meydana gelmektedir. Şekil 2.10'da şerit döküm seramik numuneleri üretim akış şeması gösterilmektedir.

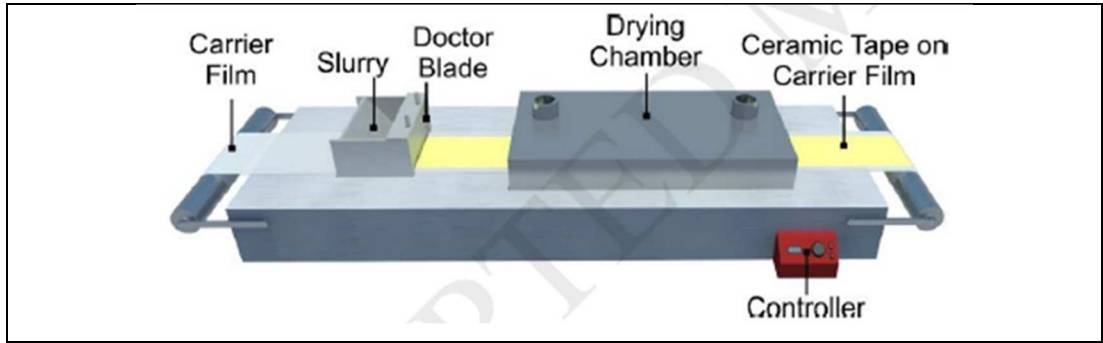
Carter ve Norton, temel çamur bileşenlerinin işlevinin kısa bir tanımını sağlar:

- Sıvı (literatürde çözücü olarak da anılır), taşıyıcı film (genellikle bir polimer) üzerine yayılmasını sağlayan bulamacın viskozitesini kontrol ederek katkı maddelerini ve seramik tozunu homojen bir şekilde dağıtmak için bir araç sağlar.
- Dağıtıcılar (aynı zamanda deflokülanlar olarak da bilinirler), toz parçacıklarının çökmesini önler.
- Bağlayıcılar, şekillendirme sonrası seramik partiküllerini şerit sinterlenene kadar bir arada tutar, daha sonrasında bu bağlayıcıların ısı ile yapıdan arındırılması gerekir.
- Plastikleştiriciler, yeşil şerit gövdenin esnekliğini artırır.

Kurutma sırasında kusur olmaması; mikroyapısal homojenlik, iyi termopresleme (laminyasyon) yeteneği; kolay piroliz (bağ çözücü); ve sinterlemeden sonra yüksek mekanik mukavemet beklenir. Bu, çamurun hazırlanmasını kritik bir adım haline getiren birçok işleme parametresinin hassas kontrolü ile çamur katkı maddelerinin dikkatli bir şekilde seçilmesini gerektiren bir aşamadır. Diğer proses parametrelerinin yanı sıra katı madde konsantrasyonuna, katkı maddelerinin ilave edilme sırasına, bağlayıcı miktarına ve özelliklerine bağlıdır. Tüm bu parametreler yoğunluk, kalınlık, gözeneklilik, yüzey kalitesi ve mekanik davranış gibi seramik şeritlerin ana özelliklerini değiştirmektedir. İyi dağılmış toz içeren bir bulamaç üretmek için hazırlama işlemi genellikle iki aşamada gerçekleştirilir. İlk adımda toz, uygun bir dağıtıcı kullanılarak sıvı içinde dağıtılır. İkinci olarak bağlayıcı, plastikleştirici ve köpük kesici gibi katkı maddeleri süspansiyon içine eklenir. Homojen şeritlerin üretimini sağlamak için süspansiyonun psödoplastik davranış göstermesi istenir. Bu durumda döküm sırasında doktor bıçağı ve altlık arasındaki kesme kuvvetleri sebebiyle viskozite düşmektedir. Dökümden hemen sonra, kontrolsüz akışı engellemek ve seramik parçacıkların çökmesini önlemek için viskozite hızla yükselir.

Hazırlanan çamur bir hazneye boşaltılır ve dökümü yapılan şerit, hareketli bir polimer altlık üzerinde meydana getirilir. Burada genellikle "doktor bıçağı" olarak

adlandırılan bir tesviye bıçağı yeşil şerit gövdenin kalınlığını kontrol eder [20]. Şekil 2.11’de şerit döküm makinesi bileşenleri verilmektedir.



Şekil 2.11: Şerit Döküm Makinesi Bileşenleri.

Yeşil şerit gövde kurutulur ve daha sonrasında mekanik stabiliteyi sağlamak ve daha kalın parçalar elde etmek için lamine edilebilen parçalara bölünür. Lamine edilen parçalar daha sonra organik katkıları uzaklaştırmak ve istenen yoğunlaştırmayı desteklemek için sinterlenir. Kurutma aşaması sırasında çamur çözücünün çıkarılmasından sonra yarı sert, esnek bir şeride dönüştürülür.

Bu aşama oda sıcaklığında kurutulur veya çözücünün kaynama noktasının altında bir sıcaklık sağlamak için yardımcı bir kurutucu veya ısı kaynağı kullanılarak gerçekleştirilebilir, bu da kurutma hızını artırır [20]. Çamur bileşimine bağlı olarak, kurutulmuş yeşil şerit gövdenin kalınlığı, doktor bıçağında orijinal olarak tanımlanan boşluğun yaklaşık %50'sinden az olabilir. Şerit kalınlığını ve yapısal stabiliteyi arttırmak için laminasyona kurutulmuş şeritler ile devam edilir. Laminasyona alternatif olarak çamurların hafifçe kurutulmuş yeşil bir şerit üzerine döküldüğü şerit sürfilesi (sıralı şerit dökümü olarak da bilinir) verilebilir. Son adımda şekillendirilmiş yeşil gövdenin pişirilmesini içerir. İlk adımda, organik katkı maddeleri içeren (dağıtıcı, plastikleştirici, köpük önleyici, bağlayıcı) şeritler veya laminatlar bağlayıcı giderme işlemine tabii tutulur. Bu adım oksit seramikte havada gerçekleştirilir ve buharlaşma, ayrışma, depolimerizasyon ve oksidasyonu içeren kompleks proseslere çok dikkat etmek gerekmektedir. Bu nedenle laminantların delaminasyonu gibi bozulmaları önlemek için organik katkı maddelerinin şeritlerden yavaşça çıkarılması gerekir.

Daha sonra sinterleme işlemi, termal enerji uygulaması yoluyla toz kompaktların birleştirilmesiyle gerçekleşir. Bu durumda termodinamik itici güç, sistemin toplam arayüzey enerjisindeki azalmadır. Faz inversiyonu ve dondurarak döküm, tek yönlü

gözenekli seramikler üretmek için şerit döküm ile kolayca birleştirilir. Şerit döküm, ayırma uygulamalarında çok önemli bir rol oynayan ürünün kalınlığının ayarlanmasını sağladığından diğer yaklaşımlarla birlikte bu teknik, membranların veya uyarlanabilir yapıya sahip destek malzemelerinin üretilmesi için büyük bir potansiyel sunar. Şerit döküm, yüksek kaliteli yüzey özellikleri sunar ve bu yöntemle üretilen numuneler herhangi bir yüzey işlemi gerektirmez. Ayrıca döküm seramik şeritlerin laminasyonu ile çeşitli ebatlarda numunelerin çıkarılmasında yardımcı olur. Son çalışmalar, silisyum nitrürün benzersiz bir yüzeye sahip olduğunu ve bunun osteoprogenitör hücre büyümesine ve insan osteoblast hücreleri tarafından kemikli hidroksiapatit oluşumuna yardımcı olduğunu göstermiştir. Seramiklerin şekillendirme tekniklerinden şerit döküm, son derece düzgün ve düz bir yüzeyin üretilmesini sağlar ve ekstra cilalama aşamasına gerek kalmayabilir [22]. Birçok hızlı prototipleme tekniğinde bulunan katmanlı yapı; düzenli aralıklarla zayıf arayüzler, yönlendirilmiş mikro yapılar ve işlevsel olarak derecelendirilmiş bileşimler sağlayarak malzeme özelliklerini geliştirmek için kullanılabilir.

Bu değişkenlerin tasarımı ve kontrolü ile yapısal seramiklerden üretilen bileşenlerin mukavemetini, tokluğunu ve performansını artırmak mümkündür. Yapının laminasyonu yoluyla önemli ölçüde iyileştirilebilir. Bu şekilde yapı seramiklerinin birincil kusur boyutunu azalttığı ve dikkatli bir şekilde tasarlanırsa mikroyapısal gelişmeyi ve malzeme özelliklerini etkileyebilecektir. Seramik şeritlerin manuel laminasyonu ile optimum özellikleri elde etmek için normalde plastikleştiricinin yumuşama sıcaklığında (50°C - 100°C) gerçekleşen termo sıkıştırma yoluyla ayrı şeritler arasındaki arayüzleri geliştirmek gerekir. Lamine edilmiş Si_3N_4 yapıları, tabakaların her biri arasında yakın bir bağın sağlanması şartıyla kuru preslenmiş Si_3N_4 'e göre daha üstündür [23]. Literatürde çeşitli solvent, dispersant ve bağlayıcılarla şerit döküm formülleri mevcuttur [24]. Şerit döküm yönteminde kullanılan süspansiyon seramik çamurunun içeriğinde çözücü (organik veya su bazlı), dağıtıcılar, bağlayıcılar ve plastikleştiriciler gibi katkıları bulunur. Bu yöntemin ardındaki prosesleri laminasyon, bağlayıcı giderme ve sinterleme işlemleri takip eder. Bu yöntemle üretilen malzemeler kapasitörlerde, elektrik devre altlıklarında, piezoseramiklerde ve katı oksijen yakıt hücrelerinin bileşenlerinde kullanılır. Son gelişmelerde şerit döküm proses ve uygulamaları 3-B laminasyonlar, fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler ve gözenekli membranlarda kullanılır. Doğa dostu

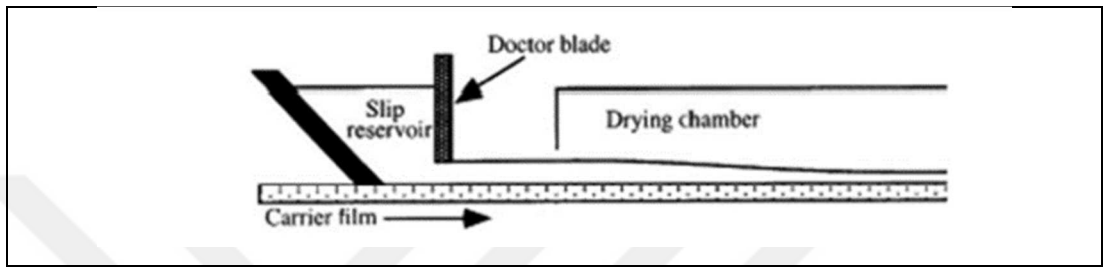
olması ve koruma tedbirleri kapsamında su bazlı prosesler de günden güne gelişmeleri ve araştırmaları artmaktadır.

Organik çözücü yerine su bazlı çözücü sistemleri kullanılması bazı reolojik ve kurutma proseslerinde zorluklar yaratmaktadır. Bundan dolayı endüstriyel uygulamalarda organik bazlı çözücüler kullanılmaktadır. Kristal/amorf, oksit/oksit olmayan, tek kristal/kompozit, zirkonyum ve alümina şerit döküm yöntemiyle çok sık kullanılan oksitlerdir. Silisyum karbür ve alüminyum nitrit, yaygın olarak şerit dökümle şekillendirilebilen oksit olmayan seramiklerdendir. Bunların yanında silisyum bazlı polimerleri (polisiloksanlar, polisilazanlar gibi) öncü olarak kullanarak polimerden türetilen seramikler de (diğer adıyla preseramik polimerler) bu yöntemle geliştirilip üretilmektedir [25]. Bir doktor bıçağı tipik olarak şekillendirme işleminde yer alan birincil alettir bundan dolayı şerit dökümü “doktor bıçağı” veya “bıçak kaplama” işlemi olarak da bilinir. Ticari şerit üretiminin büyük kısmı 0,025 mm ile 1.27 mm kuru kalınlık arasında ve çoğu 50 ila 250 mm arasındadır.

Tipik olarak 0,1-1,0 mm kalınlığındaki sinterlenmiş şerit katmanları; elektronik substratlar, gözenekli membranlar, monolitik kapasitörler, aşınmaya dayanıklı plakalar ve elektrolit destekli yakıt hücreleri gibi uygulamalarda kullanılır. Çok katmanlı seramik kapasitörler (MLCC), hem yüksek sıcaklık hem de düşük sıcaklık seramiklerinden paketler (MLCP), seramik çok çipli modüller, fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemeler ve seramik yakıt hücreleri (SOFC) gibi üç boyutlu kompozit ürünler, çoklu şerit katmanlarının lamine edilmesiyle üretilir. Şerit döküm işlemi şekillendirme ortamı olarak seramik veya metal parçacıkların sıvı süspansiyonunu kullanan bir imalat tekniği olması bakımından slip döküm (asıltı döküm) işlemine benzerdir. Bununla birlikte iki süreç arasında önemli farklılıklar vardır. Modern şerit dökümünde kurutma işlemi bir alçı kalıba emdirmek yerine buharlaşma olduğundan genellikle yüksek uçuculukta susuz çözücü kullanılır. Dikkat edilmesi gereken husus; daha düşük enerji gereksinimlerine karşı daha düşük maliyetli ve çevre dostu çözücü su, artan buharlaşma hızı ve sulu olmayan organik çözücüler tarafından sunulan diğer organiklerin artan çözünürlüğüdür. Son yıllarda su bazlı şerit dökümün kapasitesini ve faydasını arttırmaya yönelik araştırmalar yapılmıştır. Howatt patentinin, şerit döküm yüzeyi olarak alçı keçelerin kullanıldığını ve suyun birincil sıvı araç olduğunu bildirmesi dikkate değerdir. Polimerler, metaller ve cam dahil olmak

üzere emici olmayan altlıklar, sulu veya sulu olmayan modern şerit dökümün çoğunluğu için kullanılır.

Şekilde gösterilen yatay şerit döküm işlemi; yükseliği ayarlanabilir bir doktor bıçağı, hareketli bir taşıyıcı yüzey altlık ve bir kurutma odasından oluşur. Şerit döküm işleminde bıçakların tasarımı, döküm makineleri ve sürecin işlemlerini sağlayan döküm süspansiyonu formülasyonları, kapsamlı araştırma ve geliştirme konuları olmaya devam etmektedir.



Şekil 2.12: Şerit Döküm Prosesi Gösterimi.

Şekil 2.12’de şerit döküm prosesi gösterilmektedir. Dökümü yapılacak olan malzeme, gerekli malzeme özellikleri temelinde önceden belirlendiğinden organik katkı maddeleri, seçilen tozlara bağlı olarak genellikle tozlar için ihtiyaç duyulan sinterleme atmosferine göre seçilir. Bu aşamada en önemli seçim, sinterlemeden sonra nihai özelliklere zarar vermeden güçlü, esnek bir şerit verecek bir bağlayıcı/plastikleştirici kombinasyonudur. Bağlayıcı ve plastikleştirici istenen parçanın oluşumunu kolaylaştırmalı ancak ön sinterleme işlemi sırasında kolaylıkla bağlayıcı giderilmelidir. Seçilen bağlayıcı sistemlerinin çoğu uzun zincirli film oluşturan termoplastik polimerlerdir. Pek çok organik sistem sinterleme nispeten yüksek sıcaklıklarda yani 650 °C’nin üzerinde oksitleyici bir atmosfer yapıldığından ön sinterleme kriterlerini sağlamaktadır. Bununla birlikte birçok modern seramik ve metalik sistem, oksijenin yokluğunda ve bazı durumlarda sıcaklıklarda giderilebilen organik sistemlerin kullanılmasını gerektiren nitrürler, karbürler, düşük erime noktalı camlar ve reaktif sert lehim malzemelerini bulundurmaktadır. Buharlaşan veya akrilik ve polikarbonat bağlayıcılar genellikle inert/indükleyici sinterleme atmosferi gerektiren şerit döküm sistemlerinde kullanılır. Yaygın olarak kullanılan bağlayıcılar oksitleyici sinterleme poli(vinil)butiral, poli(etil metakrilat), poli(metil metakrilat) ve çeşitli diğer akrilik ve vinil kopolimerlerdir. Bağlayıcı/plastikleştirici seçiminde dikkat

edilmesi gereken diğer hususlar ise dökülecek şeridin kalınlığı üzerine dökümün yapılacağı yüzey ve istenen solventlerdir.

Bazı bağlayıcılar daha büyük bir afiniteye sahiptir ve bu nedenle döküm yüzeyine daha kolay yapışır. Sistem su bazlı değil ise aseton veya metil etil keton gibi yüksek uçuculuktaki çözücüler genellikle ince şeritleri (0,25 mm'nin altında) dökmek için kullanılırken daha kalın şeritler için tipik olarak daha az uçucu solventler kurutma esnasında hata oluşumunun önlenmesi için kullanılır.

Kullanılan solvent(ler)in türü kullanılabilen (veya tam tersi) bağlayıcı/plastikleştirici sistemleri sınırlar çünkü birbiri içinde tamamen çözünmelilerdir. Birçok laboratuvara ve üretim tesisinde su bazlı bağlayıcılara yönelik gösterilen büyük ilgi, sağlık ve güvenlik açısından tedbir almaya yönelik olarak devam etmektedir. Su bazlı şerit dökümünde suda çözünür polimerler ve çözünmeyen emülsiyon bağlayıcılar kullanılır. Aşağıdaki listede yayınlanmış kapsamlı solventler ve organik katkı madde listesi mevcuttur [26]. Tablo 2.5'te su bazlı ve su bazsız solvent sistemleri gösterilmektedir.

Tablo 2.5: Su Bazlı ve Su Bazsız Solvent (Çözücü) Sistemleri.

Su Bazsız Solvent Sistemleri			
Çözücüler (Solventler)	Bağlayıcılar	Plastikleştiriciler	Dağıtıcılar(Dispersantlar/Deflokülanlar)
MEK/Toluen	Poli(propilen karbonat)	Butil benzil ftalat	Menhaden Balık Yağı
MEK/Etanol	Poli(vinil butiral)	Dibütil ftalat/polialkilen glikol	Sentetik Mumsu Ester
MEK/Etanol/Sikloheksanon	Poli(etil metakrilat)	Dibütil ftalat	Menhaden Balık Yağı
Su Bazlı Solvent Sistemler			
Bağlayıcı	Çapraz Bağlayıcı	Plastikleştiriciler	Dağıtıcılar(Dispersantlar/Deflokülanlar)
Hidroksipropil metilselüloz	-	Poli(etilen glikol)/gliserol	Amonyum poliakrilat
Akrilik emülsiyon	Poli(oksialkilen-diamin)	-	Amonyum poliakrilat

Şerit döküm bağlayıcıları genellikle termo-plastik polimerin Tg'sini(camsı geçiş sıcaklığı) düşürerek oda sıcaklığı esnekliğini sağlamak için ikili plastikleştirici sistemi gerektirir.

Bu plastikleştiricilerden biri polimeri yumuşatmak için ikincisi ise şerit matrisini yağlamak için ikili plastikleştiriciler (özellikle daha kalın şeritler için) kullanmak faydalıdır. Birincil plastikleştirici, bağlayıcı polimer için düşük uçuculukta bir çözücü görevi görür. İkincil plastikleştirici ise çözünmeyen bir plastikleştirici olup döküm yapılan altlığı yağlama görevi görür böylece dökülen şeritler kolaylıkla altlıktan ayrılabilir. Yaygın plastikleştiriciler arasında çeşitli ftalat kum glikolleri bulunur. Organiklerin katkıları tamamen karışmaz veya diğeriyle çözünür değil ise birbirleriyle uyumlu olmalıdır çünkü dağıtıcı öğütme esnasında dağıtma görevini gördükten sonra ayrı parçacıkların yeniden topaklaşmasını önler. Bir dispersan/deflokülantın doğru kullanımı üretim maliyetini düşürmenin yanı sıra çamurda daha yüksek katı madde bulunmasına izin vererek şerit dökümün nihai numunesinde kurumayı ve daha homojen bir ham/kuru şerit eldesini mümkün kılar. Şerit döküm işlemi için çamurların hazırlanması, standart seramik işleme tekniklerine benzerdir. Bir öğütme ortamı yüklü boncuklu öğütme (ball-milling), ultrasonik teknikler gibi opsiyonları içerir. Şerit yoğunluğunun optimizasyonu ve homojenizasyonu için genel olarak bağlayıcı ve plastikleştirici ilavesinden önce bir toz dispersiyon aşaması bulunmaktadır.

Bir dispersiyon öğütme aşamasının amacı aglomeraları ve agregaları parçalamak ve bağlayıcı ilavesinden önce yeniden aglomerasyon olmasını önlemektir. Çözücü(ler), dağıtıcı madde ve toz yaklaşık olarak öğütme kabının üçte birini doldurmaktadır. Hazırlanan çamur, partikül yüzeyleri üzerinde dağıtıcının aktivitesinden dolayı genellikle bu aşama esnasında oldukça akışkan hale gelir. Bağlayıcı(lar) ve plastikleştirici(ler), dispersiyonlu öğütmeden sonra çamur içinde karıştırılır. Bağlayıcı dahil çamur genellikle nispeten yüksek moleküler ağırlıklı bağlayıcılar kullanıldığından viskozitesi artar. Sulu bir emülsiyon bağlayıcının herhangi bir ilavesi, su nedeniyle süspansiyon viskozitesini emülsiyon bağlayıcının içeriği nedeniyle azaltır. Bağlayıcının organik bazlı olarak çözünmesi tipik olarak 12-48 saat içinde tamamlanır. Sulu muadilleri ise bir saatten daha az düşük enerjili karıştırma ile sağlanmaktadır. Şerit döküm süspansiyonu, tüm bileşenlerin dahil edilme işleminden sonra psödoplastik bir reolojiye sahip olma eğilimindedir. Şerit döküm işleminin ana mantığı, sıyırıcı/doktor bıçağı takımıdır. Süspansiyonu altlığa

kaplamak ve dökümünü gerçekleştirmek için bir hazneye sahip ayarlanabilir bir ölçüm bıçağından (doktor bıçağı) oluşur. Doktor bıçağı adı verilen bu bıçak dökümünün iki varyasyonu mevcuttur; hareketli bıçak veya sabit bıçak dökümüdür.

Hareketli bıçak ve sabit altlık makinelerin çoğu laboratuvarlarda veya çok küçük ölçekli üretim tesislerinde kullanılırken daha yaygın olan sabit bıçak ve hareketli altlık sistemleri daha büyük üretim süreçlerinde kullanılmaktadır [26]. Sabit doktor bıçağı kombinasyonu, otomatik taşıyıcı sistemlerini kullanarak rulodan ruloya sürekli üretime olanak sağlar. Rulodan ruloya işleme daha sonra istenirse sonraki şekillendirme işlemlerinde kullanılabilir. Doktor bıçağı ister hareketli ister sabit olsun, mikrometreler veya hassas altlık kullanılarak döküm yüzeyinin üzerinde belirli bir yüksekliğe ayarlanır. Çok ince şeritleri veya büyük miktarlarda tek bir şerit kalınlığını dökmek için hassas işlenmiş, sabit yükseklikte bir doktor bıçağı kullanılabilir. Doktor bıçağı yüksekliği/boşluğu, ıslak şerit kalınlığını belirleyen dört ana faktörden biridir. Bu kalınlığı ayarlayan ve dolayısıyla kontrol gerektiren diğer faktörler ise viskozite ve döküm hızıdır. Makine operatörü, bu parametrelerin mümkün olduğunca çoğunu kontrol etmektedir, ardından bıçak aralığını kalınlık kontrolünün son ölçüsü olarak ayarlamaktadır. Doktor bıçağı yüksekliğinin kuru şerit kalınlığına oranı 1 - 2,5 arası değişebildiğinden dolayı deneme yanılma genellikle istenen nihai kalınlığa ulaşmanın tek yoludur.

Bir şeridin ıslak kalınlığı; lazer veya optik yansıma, gama geri saçılım ekipmanı veya diğer temassız yöntemler kullanılarak takip edilebilir. Tipik doktor bıçağı gereçleri (tipik olarak alüminyum veya plastik) bir çerçeveye monte edilmiş bir veya daha fazla sert bıçaktan oluşur. Çerçeve gereçleri, şerit çamurunu muhafaza eden hazneyi de kapsamaktadır. Doktor bıçağının birçok farklı şekilde olan yapısı (yuvarlak veyahut kare) literatürde bildirilmiştir. Köşeli ve parabolik bıçak altları, esas olarak laboratuvar işlemlerinde kullanılmaktadır. Pratik açıdan bakıldığında diğer bıçak şekillerine göre boyutsal bütünlüğünü daha uzun süre koruduğu için düz tabanlı bıçak kullanımı tercih edilmiştir. Bıçak tasarımını etkileyen bazı önemli hususlar şunları içerir: ağırlık, kullanım ömrü, besleme yüksekliğindeki dalgalanmalara aracılık etme yeteneği ve tamir maliyetidir. Döküm yapılacak altlık, döküm çamuruyla reaksiyona girmeme, yüzey kalitesi, maliyet, sertlik, kurutma koşulları altında çekme özellikleri ve kuru şerit bırakma kolaylığı gibi çeşitli faktörlere dayalı olarak tercih edilmektedir. Yaygın taşıyıcı malzemeler arasında düz, florlu veya silikon kaplı mylar, düz veya

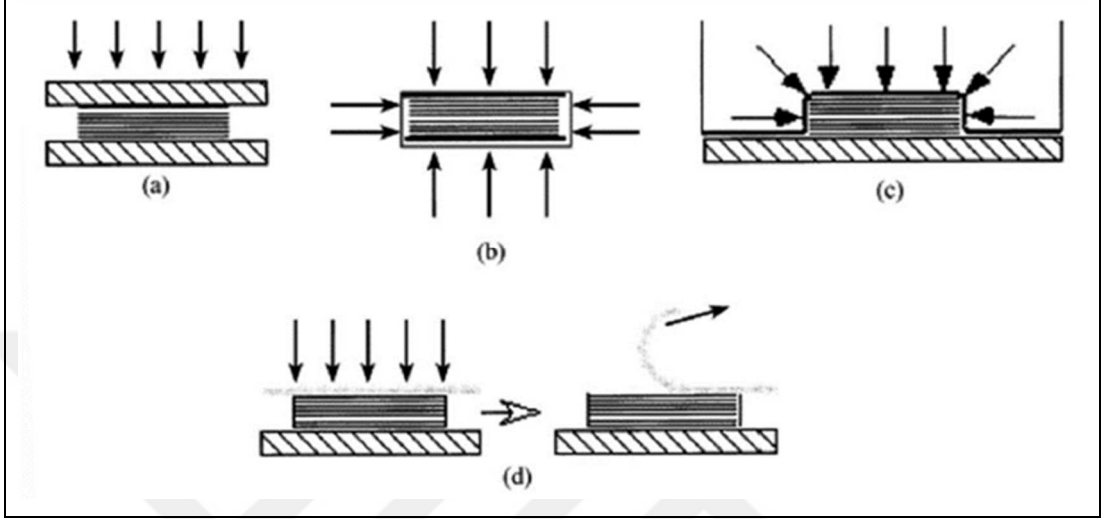
silikon kaplı polipropilen, teflon, karbon çeliği, paslanmaz veya valf çeliği veya polimer veya reçine kaplı kâğıt bulunur.

Döküm altlığı; döküm şeridinin istenen özelliklerini bozmadan, yükseltilmiş sıcaklıklar gibi kurutma koşullarına dayanması gerekir. Örneğin; çok ince termoplastik taşıyıcılar, yüksek kurutma sıcaklıkları altında aşırı gerilme verimi sergileyebilir ve dolayısıyla şerit kalitesini bozabilir. Döküm hızı tipik olarak kurutma odasının uzunluğu (veya tersi), sisteminin uçuculuğu dökülen şerit kalınlığı ve kullanılan solvent ile belirlenir. Döküm için tipik hızlar 15 cm/dk ile 5 m/dk arasında değişebilir. Son derece ince şeritler daha hızlı kurur ve bu nedenle 10 m/dk'yi aşan hızlarda ve hatta saniyede bir metreden daha yüksek hızlarda döküm gerçekleştirilebilmektedir. Taşıyıcı film üzerine ince, düzgün bir çamur tabakası döküldükten sonra solvent(ler)i çıkarmak için dökümü yapılan şerit kurutulur. Kayma, geçirimsiz bir taşıyıcı üzerinde desteklendiğinden dolayı buharlaşma şeridin sadece bir tarafından meydana gelir ve potansiyel olarak katı yükleme, gözeneklilik ve organik bileşenlerde gradyanlara sebebiyet vermektedir. Bu gradyanlar, işlemin sonraki aşamalarında yoğunlaştırmayı önemli ölçüde etkileyebilir. Şerit döküm işleminde bulunan tek taraflı kurutma, şerit kalınlığı boyunca gradyan oluşumunu da olası hale getirir. Hava akışı, kurutma odası içinde hem bir solvent buharı gradyanı hemde bir sıcaklık gradyanı oluşturmak için tipik olarak döküm yönünde ters akış olarak döküm yapılan altlık üzerine verilmektedir.

Isıtılmış hava kullanılıyorsa kurutma odasının sonundaki bir sıcak hava girişi, kalan solventleri uzaklaştırmak için kurutma işleminin sonunda maksimum bir sıcaklık sağlarken; çatlamayı en aza indirmek için kurutma işleminin başlangıcında daha düşük bir sıcaklığa izin verir. Kurutma, ıslak altlığı ısıtmak için alttan ısıtma veya üstten radyan ısıtma kullanılarak da hızlandırılabilir. Altlık altından ısıtma çok yaygındır, hava akışı ile ısıtma/kurutma ise diğerine nazaran daha nadirdir. Yeşil seramik şerit gövde; kuruduktan sonra seramik, metalik veya diğer tozlarla doldurulmuş güçlü, esnek bir termoplastik polimer tabakasıdır. Kurutma işlemi nedeniyle yeşil şeritler ayrıca %5-25 veya daha fazla gözeneklilik içerir. Hem seramik hemde metal tozları için teorik olarak %50-65'lik yeşil seramik şerit gövdeler rutin olarak elde edilir. Bu yeşil şerit gövdenin presleme yoluyla gözenekliliği azaltılarak yoğunluğu artırılabilir. Düşük sıcaklıkta bir laminasyon işlemi birden fazla şerit katmanını tek bir kompozit

yapı haline getirmektedir. Laminasyon yöntemleri hem şerit özelliklerine hemde nihai parça gereksinimlerine bağlı olarak değişir.

En yaygın dört yaklaşım tek eksenli, tek plaka izostatik (ıslak torba), çift plaka izostatik (ıslak torba) ve şerit transfer/ekleme işlemidir.



Şekil 2.13: (a) Tek Eksenli Laminasyon, (b) Çift Plakalı İzostatik Laminasyon, (c) Tek Plakalı İzostatik Laminasyon, (d) Bir Şerit Transfer/Ekleme İşlemi Gösterimi.

Şekil 2.13'te farklı laminasyon yöntemleri gösterilmektedir. Laminasyon basınçları 3 MPa ile 50 MPa arasındayken sıcaklıklar genellikle 60°C ile 90°C arasında değişmektedir. Laminasyonun en ideal hali lamine edilen şerit katmanların artık fark edilemeyecek olmasıdır. En basit laminasyon yöntemi olan tek eksenli laminasyon da birbirine zıt iki ısıtılmış plaka aracılığıyla basınç ve ısı uygulayarak katmanlarını birleştirerek bir bütünlük sağlar. İzostatik laminasyon, ısıtılmış bir sıvı banyolu ıslak torba izostatik pres aracılığıyla şerit istifinin tüm yüzeylerine eşit sıcaklık ve basınç uygular. İzostatik laminasyon prosesinde tek tip basınç uygulanması ve bunun sonucunda laminant tek düzeliğinde artış nedeniyle üretim ortamlarında tek eksenli laminasyondan daha yaygın olarak kullanılır. Şerit katmanları; koruyucu olarak vakumla kapatılmış vakum torbası içinde sıvı banyosundan ıslanmaması için korunur. Torbaların vakumla kapatılması ayrıca şerit katmanları arasında hava boşluklarını önler ve bir katmanın diğeriyle örtüşmesini sağlar. İzostatik laminasyonda bir sıvı banyosunun kullanılması aynı zamanda tek bir preste birden fazla numunenin laminasyonuna da izin verir. Sıvı banyosunda lamine edildikten sonra yığının

düzlüğünü korumak için sert bir arka plaka kullanmak izostatik laminasyon için tipiktir. İzostatik laminasyon işleminde şerit istifinin üstü ve altı olmak üzere iki sert plakanın kullanılması genellikle “çift plaka laminasyonu” olarak bilinir; tek eksenli ve izostatik laminasyonun bir karışımıdır. Bu yöntem, katmanlar arasında sıkışmış hava kabarcıklarını vakum torbasını kullanarak önler ancak basıncın stabilitesini değiştirir. Tipik olarak son laminasyondan daha düşük bir sıcaklık ve basınçta preslenir. Presle lamine edilen şerit istifleri, artan kalınlık ve iç gözenekliliğin azalması nedeniyle tekli şerit katmanlarından önemli ölçüde daha serttir [26].

2.2.1. Şerit Döküm Aşamaları ve Kullanılan Bileşenler

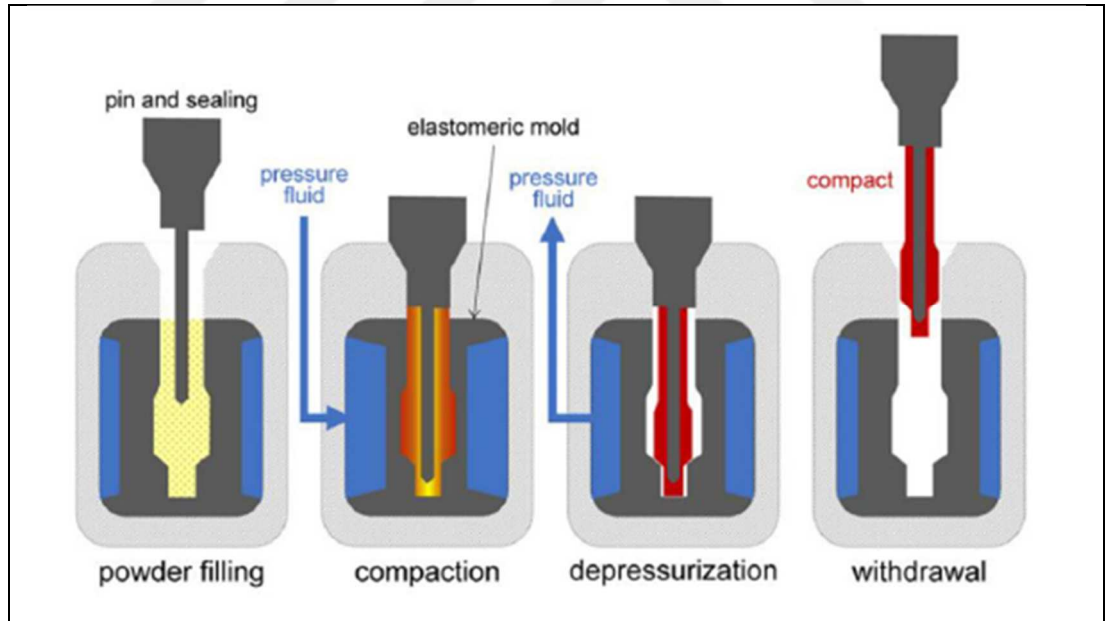
2.2.1.1. Öğütme ve Karıştırma

Öncelikle seramik tozları, çözücü ve dispersan maddelerinin birleşimiyle öğütme işlemine tabii tutulur. Elde edilen karışıma plastikleştirici ve bağlayıcı konfigürasyonunun ilavesiyle karıştırma işlemi yapılarak kolloidal süspansiyon elde edilir. Karıştırma prosesi bilyalı öğütme değirmeninde ve kullanılacak seramik toza göre istenen boyutta öğütme bilyaları kullanılarak yapılabilir. Hazırlanan kolloidal süspansiyon cam altlık üzerine istenilen şerit kalınlığına göre doktor bıçağıyla belirlenen hızda kaplanarak dökülür. Şerit döküm işleminde süspansiyon hazırlanırken solvent(çözücü) miktarı, homojenleştirmek ve kolay kuruma sağlanması için en az miktarda olmalıdır. Dağıtıcı miktarı, kolloidal süspansiyonun stabilitesini sağlayabilecek ve dağıtıcı özelliğini en yüksek seviyede gösterebilecek derecede tutulmalıdır. Kolloidal süspansiyon; toz, dispersan ve solvent homojen bir şekilde bilyalı değirmende öğütülerek ve karıştırılarak seramik tozunun sıvı çözücü içerisinde dağıtıcının etkisiyle dağıtılmasına olanak tanır. İkinci aşamada plastikleştirici ve bağlayıcı katkıları tekrar bilyalı değirmende karıştırma prosesine tabii tutulur. Dağıtıcı, seramik toz partiküllerinin aglomera olmadan dağıtılmalarını sağlamak için organik bileşenlerden önce süspansiyona eklenmelidir. Organik bileşenler mümkün olduğunca düşük miktarlarda olmalı ve plastikleştirici-bağlayıcı oranı seramik şeritlerde yeterli esneklik ve mukavemeti sağlayacak şekilde sabit tutulmalıdır [27]-[30]

2.2.1.2. Soğuk İzostatik Pres (CIP) ile Şekillendirme

Soğuk izostatik presleme, kuru veya yarı kuru bir tozun basınçlı bir sıvıya daldırılmış elastomerik bir kalıpta sıkıştırılmasından ibarettir. Rijitliği sağlamak için genellikle esnek elastomerik kalıp içinde preslenir. Seramik için tipik şekillendirme basınçları 20-200 MPa aralığındadır. İzostatik presleme, ıslak vakum torbalı veya kuru vakum torbalı olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilir. Islak vakum torbalı yöntemi bir tozun tamamen basınçlı bir sıvıya daldırılmış sızdırmaz bir elastomerik kalıp içinde sıkıştırılmasını içerir.

Bu yöntem prototipleme ve araştırma-geliştirme için özel parçaların düşük hacimli üretiminde tercih edilir ve uygulanan basınç çoğunlukla çift ekselidir. Bununla birlikte yüksek hacimli bir kuru vakum torbalı izostatik preslemenin avantajı, yüksek hacimli üretim için seri üretime elverişli olmasından kaynaklanmaktadır [31]. Şekil 2.14'te ıslak torba yolundaki izostatik presleme prosesi işlem sırasına göre gösterilmektedir.

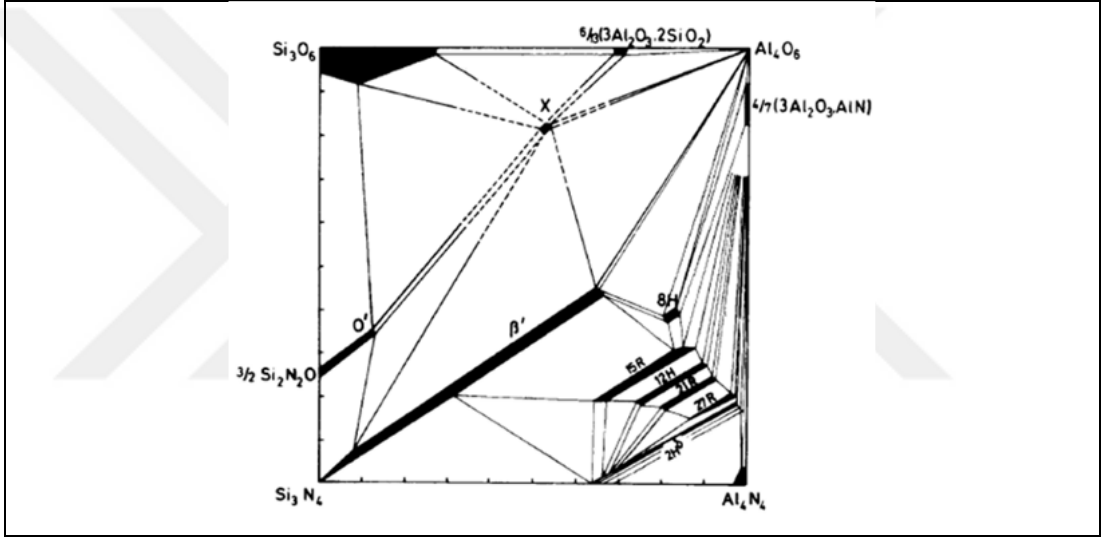


Şekil 2.14: Buji İzolatörleri için Islak Torba Yolundaki İzostatik Presleme Prosesi İşlem Sırası.

2.2.1.3. Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme

Sinterleme, paketlenmiş tanelerin yüksek sıcaklıklarda difüzyon ve/veya malzeme taşınımıyla birbirlerine bağlanarak monolitik bir yapı oluşturulması olarak tanımlanmaktadır. Sinterlemenin sağlanabilmesi için iki önemli koşul gerekmektedir. Bunlar:

- Atomların difüzyon hızlarının yüksek olması,
- Sistemin serbest enerjisini düşürmek için sinterleme esnasında oluşan tane sınırlarının enerjilerinin düşük olmasıdır [2].

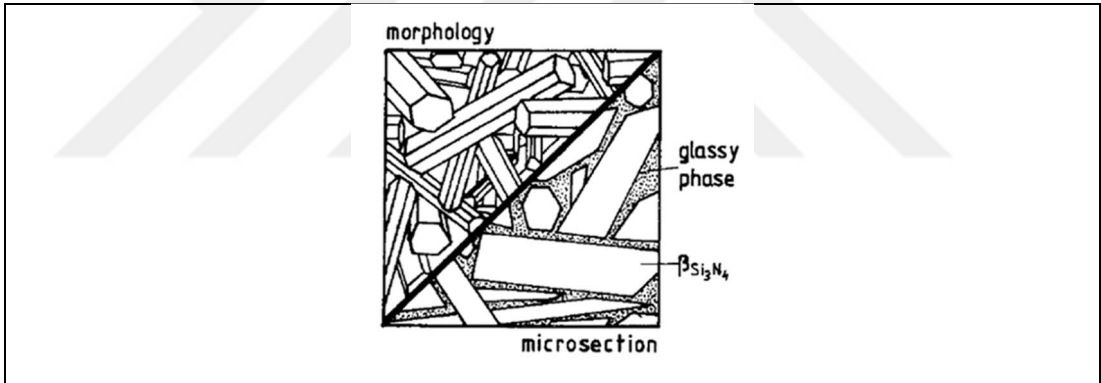


Şekil 2.15: $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$ sisteminin 1700°C 'deki faz diyagramı.

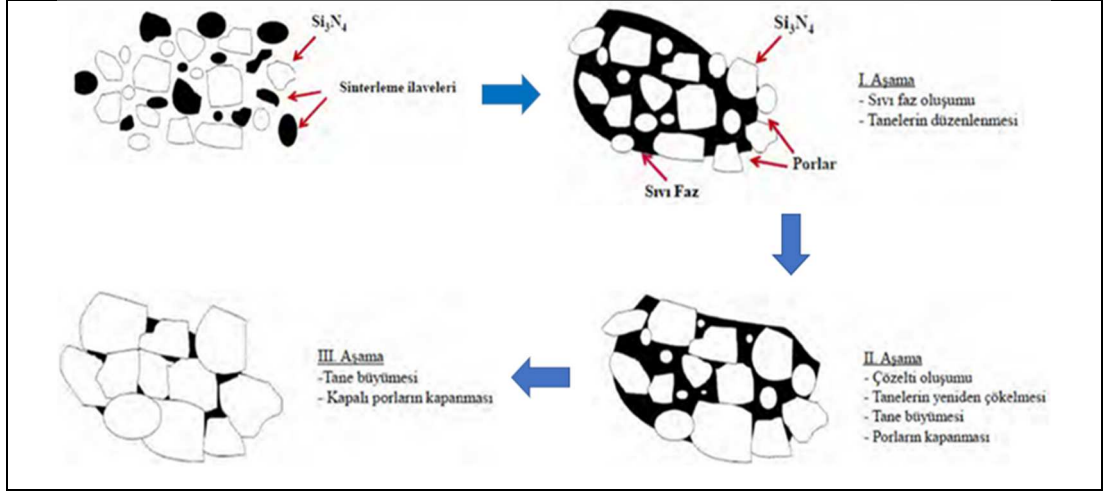
Şekil 2.15'te $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$ sisteminin 1700°C 'deki faz diyagramı gösterilmektedir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ kovalent bağ yapısına sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda latis difüzyonu çok yavaştır. $1200\text{-}1600^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'de Si ve N' un difüzyon katsayıları sırasıyla $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ve $10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ olarak tespit edilmiştir. Bahsedilen düşük difüzyon değerleri nedeniyle sıvı faz olmadan Si_3N_4 'ü tamamen yoğunlaştırmak çok zordur.

Difüzyonun hızlandırılması için 1850°C gibi yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmekte fakat bu sıcaklıklarda da Si_3N_4 sinterlenmeden bileşenlerine bozunmaktadır. Bu nedenle sinterleme yönteminden bağımsız olarak sinterleme esnasında oksit esaslı (genellikle MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 ve nadir toprak elementi oksitleri)

sıvı faz oluşturuıcı ilaveler olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra sıvı faz oluşumu için ve Si_3N_4 'ün sıvı faz içerisinde çözünebilmesi için yüksek sinterleme sıcaklıkları uygulanmalıdır. Si_3N_4 'ün sinterlenmesi esnasında genel olarak 3 temel aşamanın gerçekleştiği kabul edilmektedir. İlk aşamada oluşan sıvı faz içerisinde taneler yeniden düzenlenmektedir. Yeniden düzenlenme esnasında paketleme artmakta ve dışsal bir basınç durumunda kapiler kuvvetler artarak yoğunlaşma prosesini başlatmaktadır. Bu aşama tane şeklinde, büyüklüğünde ve kristal fazlarda herhangi bir değişikliğe yol açmadan devam eder. Aşamanın süresi oluşan sıvı fazın miktarıyla doğru orantılıdır. İkinci aşama çözelti/difüzyon/yeniden çökeltme olarak adlandırılmaktadır. Bu aşamada sıvı faz içerisinde küçük taneler çözünmesi, sıvı faz içerisinde difüzyon ve büyük taneler üzerinde yeniden çökeltme meydana gelmektedir. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'ün $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 'e dönüşmesi bu aşamada gerçekleşmektedir. Üçüncü ve son aşamada ise yapı içerisinde bulunan kapalı gözenekler kapanmakta ve yuvarlak köşeli tanelerin oluşumu gerçekleşmektedir [2]. Şekil 2.16'da yoğun silisyum nitrür yapısı gösterilmektedir.

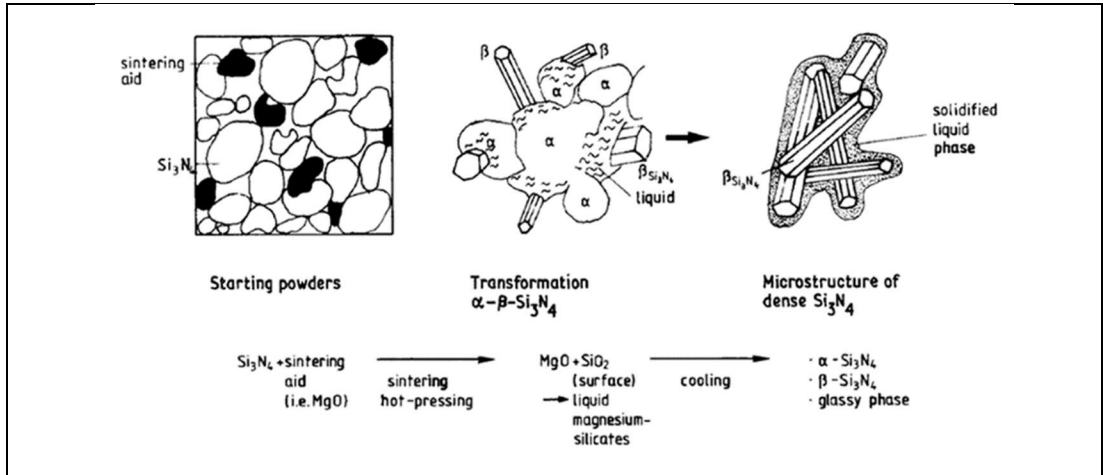


Şekil 2.16: Yoğun Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Yapısı.



Şekil 2.17: Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Sinterleme Aşamaları.

Şekil 2.17’de Silisyum Nitrür’ün sinterleme aşamaları gösterilmektedir. Azot/Nitrojen (N_2) ortamında sinterlenmiş silisyum nitrür seramiklerinde, N-boşluklarının çoğu ve pozitif yüklü N-N bağları yüzeyde mevcuttur. Bu bağlar ve boşluklar, fizyolojik pH’ta amfoterik SiAlON ’lar tarafından üretilen negatif yüzey yükünü azaltır. Bu benzersiz yüzey özellikleri, silikon nitrürü antibakteriyel hale getirir [22].



Şekil 2.18: Silisyum Nitrür’ün (Si_3N_4) Sıvı Faz Sinteri.

Şekil 2.18’de Silisyum Nitrür’ün sıvı faz sinteriyle oluşturduğu geçiş fazları gösterilmektedir. Yaygın olarak kullanılan sinterleme katkı maddeleri (Y_2O_3 ve Al_2O_3) ile üretilen Si_3N_4 için optimum mekanik özelliklerin (esneme mukavemeti, kırılma tokluğu ve Weibull modülü gibi) yerinde sertleştirilmiş bir mikro yapı ile elde edildiği

iyi bilinmektedir [11]. Şekil 2.6'da yoğun Silisyum Nitrür'ün mikroyapısal karakteristik özellikleri verilmektedir.

Tablo 2.6: Yoğun Silisyum Nitrür'ün Mikroyapısal Karakteristik Özellikleri.

Oluşum Mekanizması:	Sıvı-Faz Sinterlemesi
Yoğunluk:	Camsı fazın miktarına ve bileşimine bağlı olarak yaklaşık teorik yoğunluk (saf Si ₃ N ₄ 'ün teorik yoğunluğu 3.20 g.cm ⁻¹)
Faz Kompozisyonu:	
$\beta/(\alpha+\beta)$	0.8 → 1.0
Camsı Faz	~5-20 hacimce % 1 ila 5 nm kalınlığında katmanlar halinde veya üçlü noktalarda düzenlenir. Bileşim ve kimyasal yapı, sinterleme yardımcılarının tipine ve bileşimine bağlıdır. (MgO, Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂)
Tane Yapısı:	
α -fazı	Eş Eksenli ~ 0.1-2 µm
β -fazı	Çubuk Benzeri ~ 5-10 µm En Boy Oranı 5-10

2.2.2. Su Bazlı Şerit Dökümde Kullanılan Bileşenler ve Özellikleri

Seramikler diğer malzemelerin çoğunun da sınırlarını aşan, yüksek erime sıcaklıklarına sahiptir. Bu nedenle tipik olarak metaller ve polimerler gibi eriyikler yoluyla işlenemezler. Bunun yerine seramik ürünlerin %90'ı toz halinde işlenmeye başlar. Seramik tozları sıvılara eklendikten sonra dağıtılır, şekillendirilir/dökülür, kurutulur ve sinterlenir. Neredeyse tüm seramikler toz halinde prosese dahil olmaya başlar ve bugün üreticiler onları neredeyse sonsuz konfigürasyonlu inceliklerde üretebilirler. Gerçekten de gelişmiş seramik tozları mikron altı hatta nanometre boyutunda parçacıklar içerir. Genellikle ilk işleme adımı, seramik döküm çamuru

oluşturmak için tozu bir sıvıya eklemektir. Kimyasal olarak seramik döküm çamurları, parçacıkların sıvı içinde çözünmediği karışımlara benzerlik gösterir.

Fiziksel olarak seramik partiküller sıvı boyunca homojen olarak dağılır. Bu tür sistemlerde parçacıklar ve sıvı ayrı varlıklar olarak kalır. Sıvı içinde dağılmış küçük parçacıklar ya süspansiyonlar ya da kolloidler şeklinde tanımlanır. Süspansiyonlar 1 mm'den büyük partiküller içerir ve kolloidler 1 nm ila 1 mm boyutunda partiküller içerir. Ayrıca teknik olarak bir süspansiyondaki partiküller çökebilir ve bir kolloiddeki partiküller çökmemelidir. Kolloid terimi, yapıştırıcı anlamına gelen Yunanca “kolla” kelimesinden gelir. Parçacıkların çapı 100 nm'den küçük olduğunda yüzey kuvvetleri davranışlarını yönetir. Dolayısıyla kolloid teriminde yerçekimi kuvvetlerinden farklı olarak yüzey kuvvetleri parçacıkları birbirine yapıştırır. Seramik işlemede bu yapışkan yüzey kuvvetleri kontrol edilmelidir. Stabilite bir seramik kolloidde en çok istenen özelliktir ve partiküller arası kuvvetler stabilizasyonda önemli bir rol oynar. Sıvı bir ortamda dağılan küçük parçacıklar, çekici yüzey kuvvetleri nedeniyle kendiliğinden kümelenir. Bu nedenle parçacık yüzeyleri, çekici potansiyellere karşı koyan itici potansiyeller üretecek şekilde değiştirilmelidir. Bu itici kuvvetler süspansiyonlara bir dizi işleme birlikte bir dispersan(dağıtıcı) eklenerek sağlanır. Seramik süspansiyonlarda yaygın olarak kullanılan dispersanlar Tablo 2.2.2.1’de listelenmiştir [33]. Tablo 2.7’de seramik süspansiyonlarda yaygın olarak kullanılan dağıtıcı listesi verilmektedir.

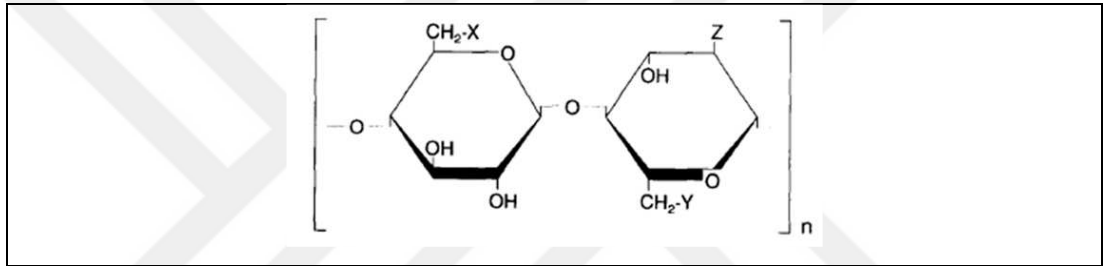
Tablo 2.7: Seramik Süspansiyonlarda Yaygın Olarak Kullanılan Dağıtıcı Listesi.

Düşük moleküler ağırlık	Büyük moleküler ağırlık
Sodium pyrophosphate	Poly (acrylic acid) (PAA)
Ammonium citrate	Poly (methacrylic acid) (PMAA)
Sodium citrate	Ammonium polyacrylate
Sodium tartrate	Sodium polyacrylate
Sodium succinate	Sodium polysulfonate
Glyceryl trioleate	Poly (ethylene imine)
Phosphate ester	Menhaden Fish Oil
	Random copolymers
	Comb polymers

Organik solventleri satın alma, işleme, geri dönüştürme, elden çıkarma ve çalışanları organik solventlerden korumanın artan maliyetleri şerit döküm ürünlerinde çevreye zararsız işleme yöntemlerini keşfetmek için muazzam bir motivasyon kaynağı olmuştur. Organik solvent bazlı şeritler ve su bazlı şeritler arasında bir karşılaştırmada, organik solventlerin işlenmesi daha kolaydır ve yeşil seramik şerit gövde özellikleri belirli bir üretimin özel ihtiyaçlarına göre uyarlanması daha kolay olan üstün performansa sahip daha yüksek kaliteli şeritler yapmak su bazlı sisteme nispeten daha kolaydır. Suyun her türlü materyali (bir dereceye kadar) çözme yeteneği, belki de en büyük gücü ve en büyük zayıflığıdır. Su, içinde asılı duran seramik tozlarından iyonları çözer; asidik ve bazik türlere ayrıştırır ve bu şekilde süspansiyon halindeki tozların yüzey kimyasını değiştirir. Partiküller arasında partikülleri çeken veya ayıran çoğu organik sıvıdan daha kuvvetli elektrostatik kuvvetler oluşturabilir. Ayrıca etanol, metil etil keton, aseton veya toluen ile karşılaştırıldığında son derece yüksek bir yüzey enerjisine (yüzey gerilimi) sahiptir. Bu faktörler, su bazlı işlemeyi organik sıvılarda işlemeye göre biraz daha zorlu hale getirme eğilimindedir. Su bazlı alanda aynı yaklaşım belirli selülozlar, viniller ve asitler dahil suda çözünür film oluşturucuların kullanımına yol açar. İkinci yaklaşım, iyi bildiğimiz polimer ailelerine (akrilatlar ve viniller) bağlı kalmak ve bu reçinelerin su bazlı emülsiyonlarını oluşturmaktır.

Bir emülsiyon, temel tanımına göre bir maddenin içinde çözünmediği bir sıvı içindeki süspansiyonudur. Bir bütün olarak emülsiyon başka bir sıvı içinde çözülebilir olarak kabul edilebilir ancak su bazlı şerit dökümü için bağlayıcılar söz konusu olduğunda suda çözünür bağlayıcılar ve emülsiyon bağlayıcılar arasında ayırım iyi yapılmalıdır. Spesifik olarak suda çözünür bir bağlayıcı suda çözünen bir polimerdir ve bir emülsiyon bağlayıcı, suda asılı kalan çözünmeyen polimer parçacıkları yani damlacıklar topluluğudur. Su bazlı geliştirmenin iki dalı arasındaki ana ayırım, bağlayıcı türleridir. Organik bazlı ve su bazlı arasındaki ayırım da bağlayıcı seçimiyle yapılmaktadır. Sudaki seramik ve diğer parçacıkların dağılımı, organik araçlarda olduğu gibi suda da hemen hemen aynıdır. Tek ek değişken, pH'a çok daha güçlü bir duyarlılıktır. Parçacık türlerinin çeşitleri, çeşitli dağıtıcılar, çökticiler, ıslatıcı maddeler, köpük giderici maddeler vb. için dağılma mekanizmaları bulunabilir. Su bazlı seramik süspansiyon geliştirmekteki ana zorluklar; öğütme sırasında köpürme, kırılma, hava alma sırasında köpürme, çatlama, kayma işleme sırasında köpürme, ıslanma, yüksek kayma viskozitesi ve şeritte arta kalan hava kabarcıklarıdır.

Literatürde su bazlı ve solvent bazlı şerit döküm süspansiyon formülleri de mevcuttur [21]. Katkı maddeleri arasında selüloz eterler, vinil veya akrilik tipi polimerler gibi bağlayıcılar; glikoller gibi plastikleştiriciler; ve poli(akrilik asitlerin amonyum tuzları gibi) dağıtıcılar bulunur. Seramik tozlarının hidrofoblanması, alüminyum nitrür, silisyum nitrür gibi suyla reaktif/hidrofilik tozların bile su bazlı işlenmesine izin verir. Su bazlı sistemlerin toksik olmaması ve alev almaması, organik solvent bazlı sistemlere bir alternatif oluşturmaktadır. Su bazlı süspansiyonlar ise karmaşık çok fazlı sistemlerdir ve proses varyasyonlarına karşı çok hassastır [34]. Şekil 2.19’da selüloz türevlerinin yapısal formülü, Tablo 2.8’de su bazlı şerit döküm prosesinde kullanılan selülozik bağlayıcı listesi verilmektedir. Tablo 2.9’da su bazlı sistemde yaygın kullanılan plastikleştirici listesi verilmektedir.



Şekil 2.19: Selüloz Türevlerinin Yapısal Formülü.

Tablo 2.8: Su Bazlı Şerit Döküm Süspansiyonları İçin Kullanılan Selülozik Bağlayıcı Çeşitleri.

Bileşen		Yan Gruplar		
		X	Y	Z
	Cellulose	-OH	-OH	-OH
MC	Methyl	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃
HEC	Hydroxyethyl	- OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH	-OC ₂ H ₄ OH	- OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH
HPMC	Hydroxypropyl methyl	-OC ₃ H ₆ OH	-OCH ₃	-OCH ₃
HBMC	Hydroxybutyl methyl	-OC ₄ H ₈ OH	-OCH ₃	-OCH ₃
NaCMC	Sodium carboxymethyl	-OCH ₂ COONa	- OCH ₂ COONa	-OH

Tablo 2.9: Su Bazlı Solvent Sistemlerinde Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Plastikleştiriciler.

Bileşen		Formül
	Glycerol	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH
PEG	Poly (ethylene glycol)	HO-(CH ₂ CH ₂ O) _n -H
PPG	Poly(propylene glycol)	HO-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) _n -H
DBP	Dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
BBP	Benzyl butyl phthalate	C ₁₅ H ₂₀ O ₄

Döküm işlemi için hazırlanan karışımdan sonraki adım, öğütme ve karıştırma işlemi sırasında oluşmuş olabilecek havayı çıkarmak için döküm süspansiyonunun havasını almaktır. Hava kabarcıkları, şerit dökümde kusurlara neden olur. İğne delikleri (hava kabarcıklarının bıraktığı küçük delikler) en yaygın kusurdur ve bunlar kuruduktan sonra "kaz ayağı" çatlmasına (iğne deliğinden yayılan çatlaklar) yol açabilir. Özellikle ince şeritlerdeki hava kabarcıklarının neden olduğu diğer kusurlar döküm yönünde şeritte oluşturduğu uzun çizgiler veya ince noktalar. Bu nedenle oluşan havanın döküm işleminden önce çıkarılması önemlidir.

Hava alma işlemi için çeşitli teknikler kullanılır. Şerit dökümde bir süspansiyonun havasını almak için bugüne kadarki en yaygın teknik, hafif karıştırma veya çalkalama eşliğinde kısmi vakum kullanmaktır. Çalkalama, psödoplastik bir kaymada viskoziteyi düşürme eğilimindedir ve bu nedenle havanın çıkarılmasını kolaylaştırır. Hava alma işlemi sırasında süspansiyon yüzeyinin kabarcıklanma hareketinin dikkatle görsel olarak gözlemlenmesi, genellikle işlemin tamamlandığının bir göstergesi olarak kullanılabilir. İçeride hapsolmuş fazla havanın olduğu ilk aşamada kabarcıklanma genellikle çok kuvvetlidir. Kabarcıklanma, havanın çoğunun çıkarıldığı bir noktaya kadar yavaş yavaş azalır. İşlem çok uzun süre devam ettirilirse buharlaşmış solvent kabarcıkları oluşabilir. Bu son noktaya ne zaman ulaşıldığını belirlemek neredeyse imkansızdır; bu nedenle havanın alınması için sabit bir süre kullanılması tavsiye edilir. Havanın alınması sırasında döküm süspansiyonunun viskozitesi de dikkate alınır. Yüksek viskoziteli süspansiyonların havasının alınması düşük viskozitelilere göre çok daha zordur ve işlem sırasında daha fazla zaman ve çalkalama gerektirirler. Şerit dökümden önce kaymaların havasını almak için başka teknikler kullanılmıştır. Bu tekniklerden biri, bir dizi silindir üzerinde 24 saat veya

daha fazla yavaş dönüşü içerir. Bu durumda olağan dönüş hızı 10 rpm veya daha azdır. Bu teknik, çok viskoz süspansiyonlardaki hava kabarcıklarını gidermek için kullanılan bir tekniktir. Negatif basınca tahammül edemeyen veya vakumla havanın alınması sırasında köpük oluşturmaya meyilli olan süspansiyonlar için kullanılan başka bir teknik, kapalı bir kaptaki basit bir şekilde yavaş karıştırma prosedürüdür. Bir işlem genellikle 24 saat veya daha uzun bir süre için yapılır. Daha önce açıklanan vakumlu havayı alma işlemi en etkili prosedürdür ve bugün dünyadaki çoğu büyük ölçekli şerit dökümhanesi tarafından kullanılmaktadır [21].

Organik çözücü seçiminde göz önünde bulundurulması gereken hususlardan biri, hatasız şeritler üretmek için döküm süspansiyonlarında daha düşük katı yüklemesine izin veren yüksek uçuculuğu nedeniyle. Dağıtıcı, bağlayıcı ve plastikleştirici de dahil olmak üzere şerit dökümdeki çok çeşitli katkı maddelerini çözmek için birden fazla organik çözücünün kullanılması yaygındır. Bununla birlikte organik çözücünün toksisitesi, yanıcılığı ve uçuculuğu büyük bir endişe kaynağıdır.

Aksine şerit döküm için su bazlı bulamaçların hazırlanması daha ucuz ve toksik değildir. Bununla birlikte, su bazlı şerit dökümü için suyun eliminasyonu büyük bir sorundur bu nedenle düşük katı yükleme nedeniyle sadece çok ince yeşil şerit tabakası hazırlanır. Su bazlı bağlayıcı olarak lateksler, polivinil alkoller (PVA), hidroksietil selüloz (HEC), hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) gibi selüloz eterler sıklıkla kullanılmaktadır [35].

Oksitlerin şerit dökümü ile ilgili birçok yayın vardır ancak sırasıyla SiC veya Si₃N₄ gibi oksit olmayan tozlardan yapılan şeritlerin hazırlanmasına ilişkin yalnızca birkaç literatür mevcuttur. Çoğu yayında tozları dağıtmak için organik çözücüler kullanılır. Bir çözücü olarak su, toksik olmayan, yanıcı olmayan, kolay temin edilebilir ve ucuz olma avantajına sahiptir ancak proses döküm parametrelerine daha duyarlı hale gelir. Silisyum nitrid su ile reaksiyona girerek oksitlenmiş bir yüzey oluşturur. Yüksek bir yeşil şerit gövde yoğunluğu elde etmek için iyi dağılmış bir süspansiyon gereklidir. Silisyum nitrid, organik katkı maddeleri olmadan bazik pH aralığında suda iyi dağılır [36].

Şerit dökümü için uygun süspansiyon, doğru viskoziteye sahip psödoplastik bir yapıdır. Bunun nedeni döküm süspansiyonunun kesme incilmesi nedeniyle bıçaktan geçerken viskozitesini azaltabilmesi ve bıçağın arkasındaki viskozite geri kazanımının kontrolsüz akış veya çökelmeyi önleyebilmesidir. Literatürde Si₃N₄/SiC kompozitinin

ve yalnızca Si₃N₄ seramiğinin de su bazlı şerit dökümü, su bazlı sisteme entegre edilmiş bağlayıcı/plastikleştirici sistemlerin işlenmesi ve laminasyon işleminden sonra mekanik olarak test edilmiştir [37], [38].

2.2.2.1. Toz Özellikleri

Herhangi bir malzemenin üretim sürecinde numune formülasyonundaki en önemli bileşen seramik, metalik veya kompozit tozudur. Bağlayıcının çıkarılması ve son konsolidasyondan (yoğunlaştırma işlemi) sonra, toz(lar) parçanın kalan tek kısmıdır ve üretilen parçanın özelliklerini tanımlarlar. Çözücü(ler), plastikleştiriciler, bağlayıcı ve yüzey aktif maddeler gibi parti formülasyonundaki diğer bileşenler, istenen şeklin ve oluşturulan parçanın yeşil (pişirilmemiş) yığın yoğunluğunun üretilmesini kolaylaştırmak için vardır.

Şerit döküm işlemi, toz partiküllerini istenen konfigürasyonda elde etmek ve tutmak için kullanılır böylece sinterlemeden sonra nihai parça istenen boyut, şekil ve özelliklere sahip olur. Diğer durumlarda ise belirli koşullar altında işlenebilme veya sinterlenebilme özelliğinden dolayı seçilir. Tüm toz malzemelerde izlenmesi gereken önemli parametreler; ortalama parçacık boyutu ve dağılımı, yüzey alanı ve eser miktarda kirlilik seviyesine ulaşılmasıdır. Birim hacim başına ağırlıktaki toz yoğunluğu da şerit döküm için bir süspansiyon formüle ederken göz önünde bulundurulması gereken önemli bir özelliktir. Toz ne kadar ince olursa yüzey enerjisi o kadar yüksek olur ve bu nedenle yoğun bir nihai ürün elde etmek için çoğu şekillendirilmiş parça üzerinde gerçekleştirilmesi gereken sinterleme işlemi için itici güç o kadar büyük olur. Bunlar tipik olarak şerit döküm formülasyonlarında kullanılması gereken toz türleridir. Bu tozların çoğu 5 ila 10 m²/g veya daha yüksek bir yüzey alanına ve nispeten dar bir parçacık boyutu dağılımına sahiptir. Şerit döküm işleminde en önemli adımlardan biri dispersiyon öğütme işlemidir. Bu prosedürün temel amaçlarından biri, yüksek yüzey alanı sonucu oluşan yumuşak aglomeraları parçalamaktır. Kuru aglomeralara zayıf parçacıklar arası kuvvetler yani Van der Waals ve Hidrojen Bağları neden olur. Doğru bir parçacık boyutu dağılımı ve parçacık şekli elde etmek için bu aglomere tozlar, dispersiyonlu öğütme prosesi sırasında olduğu gibi nihai boyutlarına parçalanmalıdır. Bunu yapmanın bir yolu, dispersiyon öğütme prosedüründen geçmek ve ardından partikülleri dağılmış halde analiz etmektir.

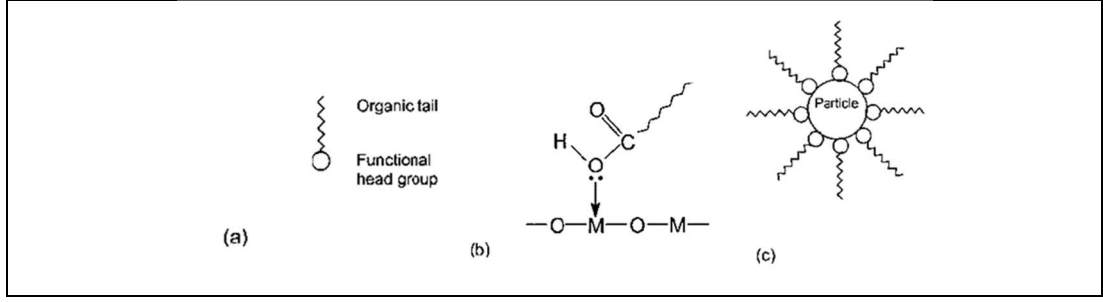
için beklenen özellikler şunlardır: bileşenleri çözmek, toz partiküllerini ve diğer katkı maddelerini eşit olarak dağıtmak, hızlı bir şekilde buharlaşmak ve bu üç aşamada hiçbir canlıya zarar vermemek veya çevreyi tahrip etmemektir. Hızlı kuruma, solventin işinin önemli bir parçasıdır. Döküm şeridinin kuruma hızı, döküm hızında belirleyici faktördür. 10 dakikada kuruyan bir şerit, 20 dakika kuruması gereken bir şeritten iki kat daha hızlı dökülebilir ve böylece iki kat şerit genişliği üretebilir. Bazı üreticilerin su bazlı şerit dökümüne geçmekte tereddüt etmelerinin başlıca nedeni geçişin bir sonucu olarak azalan kurutma hızı ve azalan üretim kapasitesidir. Bahsedilen organik çözücüler ve diğerleri sudan çok daha hızlı buharlaşır. Kurutma hızı, üretim hızına çok yakından bağlı olduğundan solventlerin yalnızca en uçucu olanını kullanmak ve bunları mümkün olduğunca çabuk buharlaştırmak en iyi çözüm olarak değerlendirilebilir. Bununla birlikte bu seçim çoğu durumda faydalardan daha fazla dezavantaja sahiptir.

Hızlı kuruma ayrıca dökümde doktor bıçağının topaklar oluşturmaya, çizgilere neden olmasına ve benzeri hatalara neden olabilir. Bunlar mekanik olarak çözülebilecek sorunlardır. Yıllar içinde ksilenler, MEK, toluen, benzen ve trikloretan gibi çözücüler yakından incelenerek belirli eyaletlerde veya ülkelerde endüstriyel kullanım için yasaklanmış, diğerleri ise kullanım maliyetlerini yasaklayacak kadar sıkı bir şekilde düzenlenmiştir. Bu çözücüler için kanserojenlik, insan vücudu üzerindeki diğer uzun vadeli etkilerle birlikte önemli bir tartışma konusudur. Çözücü terimi genellikle bu alanda organik çözücülerini tanımlamak için kullanılsa da suyun hala “Evrensel Çözücü” unvanını elinde tuttuğu unutulmamalıdır. Su, uygun şerit döküm şeritleri üretmek için kendi başına veya organik çözücülerle birlikte kullanılabilen organik olmayan bir çözücüdür. Suyun başlıca avantajları maliyet ve güvenlik alanlarında olduğundan, organik çözücüler ve suyu birleştiren yayınlanmış çok fazla çalışma yoktur. Organik bir çözücünün eklenmesi suyun kullanılma amacını tamamen ortadan kaldırır. Bugüne kadar su bazlı bir çözücü sisteminin kullanılmasındaki ana dezavantaj ya doğru bağlayıcıları çözmemesi ya da doğru bağlayıcıların ne olduğu konusundaki bilgi eksikliği olmuştur [21].

2.2.2.3. Dispersantlar

Yüzey aktif maddeler; dispersiyon, ıslanma, yüksek yoğunluk, gözeneklilik, deflokülasyon, kayma stabilitesi, yeşil şerit gövde dayanıklılığı (bazı işlemlerde) ve şekillendirilmiş bir seramik şeklindeki hemen hemen her ölçülebilir özelliğin anahtarıdır. Düşük yüzey yükü, daha yüksek yüzey yükü, yüksek/düşük yüzey enerjisi veya spesifik yüzey kimyası gibi istenen bir özelliği vermek için partikül yüzeyini aktif olarak değiştiren (veya kaplayan) bir katkı maddesidir. Yüzey aktif madde kelimesini, partikülün açıkta kalan yüzeyinin bir kısmını veya tamamını değiştirerek (veya kaplayarak) normalde yapmayacakları bir şeyi yapmalarına neden olan herhangi bir katkı maddesini tanımlamak için kullanırız. Eklenen plastikleştiriciler dışında, şerit döküm süspansiyonuna konulan hemen hemen her şey bir dereceye kadar bir yüzey aktif madde olarak çalışır [21]. İyonik yüzey aktif maddeler, fonksiyonel baş grup negatif yüklü bir tür oluşturmak üzere iyonlaştığında ve anyonik/pozitif yüklü bir baş grup oluştuğunda katyonik olarak tanımlanır.

Su bazlı çözücülerde tesirlidirler. Genellikle negatif yüklü oksijen türleri, anyonik yüzey aktif maddelerin ayrışmasıyla oluşur. Yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu genellikle pozitif yüklü partikül yüzeyleri ile elektrostatik çekim yoluyla gerçekleşir. Süspansiyonun stabilizasyonu esasen adsorbe edilen yüzey aktif madde molekülleri nedeniyle negatif yükler arasındaki elektrostatik itme ile gerçekleşir. Katyonik yüzey aktif maddeler genellikle ayrışma üzerine pozitif yüklü nitrojen türlerinden oluşur [39]. Şekil 2.20'de (a) Bir Yüzey Aktif Madde Molekülünün Şeması, (b) Koordinat bağlama yoluyla bir oksit partikül yüzeyine yüzey aktif madde adsorpsiyonunun gösterimi, (c) Yüzey aktif madde moleküllerinin organik kuyrukları arasında sterik itme ile stabilizasyonu gösterilmektedir.



Şekil 2.20: (a) Bir Yüzey Aktif Madde Molekülünün Şeması, (b) Koordinat Bağlama Yoluyla Bir Oksit Partikül Yüzeyine Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonunun Gösterimi, (c) Yüzey Aktif Madde Moleküllerinin Organik Kuyrukları Arasında Sterik İtme ile Stabilizasyon.

Bir deflokülant, partikülleri ayrı tutmak için sistemde çalışan bir katkı maddesidir. Bir şerit döküm süspansiyonunda bir deflokülantın rolü şöyledir:

- Toz süspansiyonunda katı yüklemesini artırmak için birincil partikülleri ayırmak veya ayrı tutmak,
- Bağlayıcı ilavesinden sonra orta viskoziteleri korumak,
- Solventlerden tasarruf etmek için toz süspansiyondaki solvent miktarını azaltmak,
- Süspansiyonu daha hızlı kurutmak için toz süspansiyondaki solvent miktarını azaltmak,
- Son sinterlenecek parçayı kirletmemek için sinterlemeden önce temiz bir şekilde giderilmek.

Yıllar içinde partikülleri birbirinden uzaklaştırmaya veya uzak tutmaya yardımcı olan geniş bir katkı maddesi ailesi bulunmuştur. Bu katkı maddelerine deflokülant/dispersant denir. Solvent (çözücü), her bir birincil parçacığı tamamen çevreleyen sürekli bir fazdır. Tamamen defloküle edilmiş bir süspansiyon, sıvı partikül tabakasının sunduğu partikül hareketliliği nedeniyle tipik olarak daha düşük bir viskozite gösterir. Bu tür süspansiyonlar için partiküllerin iyi dağıldığı söylenebilir. Dispersantın amacı birincil partikülleri dağıtmak ve homojen bir süspansiyon içinde tutmaktır. Dağıtıcı katkı maddesi bu eylemi sterik engelleme ve iyonik itme olmak üzere iki yöntemle gerçekleştirebilir. Dağıtıcı, birincil parçacıkları ayırır ve onları süspansiyon halinde tutarak partiküllerin aralarında bir ayırıcı tabaka oluşturmasını sağlar. İyi dağılmış bir süspansiyon, sıvı parçacıklar arası katmanın sunduğu parçacık hareketliliği nedeniyle tipik olarak daha düşük bir viskozite gösterir. Bu süspansiyonlar genellikle iyi çözünmüştür. Şerit döküm karışımının işlenmesinde

tamamen defloküle edilmiş ve iyi dağılmış süspansiyon sadece ilk adımdır. Bu sistemdeki katkı maddelerinden sadece biridir. Deflokülasyon ve dispersiyon, birbirinden tamamen farklı iki ihtiyaç olmakla birlikte genellikle tek bir katkı maddesi ile gerçekleştirilir. Deflokülasyon, büyük partiküllerin arasına küçük partiküllerin yerleşmesi ile sıkı bağlarla bağlanan kütleler oluşturulur böylece bu katı kütle, çalkalamakla ilk haline geri dönmez. Viskozitesi artırılır ve çökme hızı azaltılır. Dispersiyon ise içinde bir malzemenin dağıtılmış parçacıklarının başka bir malzemenin ana fazında dağıldığı sistemdir aynı zamanda onları askıda tutar. İyonik itme, parçacık yüzeylerinin birbirlerini manyetik olarak itecek şekilde yüklenmesini tanımlar. Su bazlı sistemlerde bu genellikle pH'ın kontrol edilmesiyle gerçekleştirilebilir.

Bu yüzey yüklemesi parçacık yüzeylerini kaplayan ve yüzey yükünü sağlayan çözünür polielektrolitlerin katılmasıyla da gerçekleştirilebilir. Sterik engel, bir partikülün üzerine başka bir partikülün onunla temas etmesini fiziksel olarak engelleyecek bir kaplama koyarak partiküllerin ayrılmasını tanımlamak için kullanılan terimdir. Organik çözücülerde kullanıma yönelik dağıtıcıların çoğunun çeşitli yağ asitleri ve esterlerin karışımlarını içerir. Bir şerit döküm süspansiyonunu iyi bir şekilde defloküle edilmesinin gerekli olmasının birkaç nedeni vardır. İlk olarak karışıma eklenen toz, özellikle yüksek yüzey alanlı tozlar ile genellikle yumuşak aglomeralar biçimindedir.

Aglomeralar veya topaklardaki partikül grupları, birincil partiküller arasındaki ara boşlukta havayı tutma eğilimindedir. Partikül grubu parçalanmazsa sıkışan hava işlemin ilerleyen aşamalarında havanın alınmasında soruna ve yeşil gövdede kabarcıklara veya pişirilen üründe istenmeyen gözenekliliğe neden olur. İkincisi, polimerik bağlayıcı eklendiğinde tek tek partiküller yerine partikül grubunu saracaktır. Fermuarlı torba teorisi dediğimiz bu eylem, partikül grubunu sürecin geri kalanında kalıcı bir grup haline getirir. Üçüncüsü, iyi çözülmüş bir karışım kısmen topaklanmış bir karışımdan çok daha yüksek bir yoğunluğa erişecektir. Bu daha yüksek paketlenmiş yoğunluk şeritte daha yüksek yeşil şerit gövde yoğunluğuna ve sinterlenen son ürünün daha yüksek yoğunluğa ulaşmasını sağlayacaktır. Dördüncüsü ise süspansiyonun ve yeşil şerit gövdenin homojenliğinin sağlanmasıdır. Deflokülan, partikül gruplaşmasına karşı etki eder böylece süspansiyonun ve son parçadaki homojenliğin artırılmasına katkıda bulunur [21].

Si_3N_4 seramiğinin su bazlı süspansiyonları için yapılan reolojik çalışmalarda en uygun deflokülant incelenmiştir. Zeta potansiyeli ölçüm sonuçları arasında sentetik polielektrolitler (Dolapix PC 21, Dolapix CA) ve polielektrolitin amonyum tuzu (Darvan C-N) için umut verici ve aslında çok benzer eğriler gözlemlenmiştir [40]. Bir çalışmada Si_3N_4 için su bazlı süspansiyonunun pH değeri optimizasyonu çalışılmış ve Si_3N_4 tozları için zeta potansiyel sedimentasyon testleri yapılmış olup bu testler sonucunda homojenizasyon için uygun olan pH değeri 12 olarak tespit edilmiştir [41].

Kolloidal dispersiyonlardaki nanopartiküller Brownian hareketi nedeniyle birbirlerine yaklaşır ve çarpışırlar. Seramik malzemelerin yoğunluğu tipik sıvıların yoğunluğuna kıyasla çok yüksek olduğundan dolayı topaklanmaların ardından geri dönüşü olmayan aglomera ve çökme ile sonuçlanabilir. Bu sorunu önlemek için en iyi yaklaşım nanopartiküllerin topaklanmasını önlemektir.

Stabilizatör seçimi, sıvı ajan ve stabilizasyon prosedürü süspansiyonun raf ömrünü ve performansını etkileyen büyük önem taşır. Nanopartiküllerin agregasyona karşı stabilizasyonu elektrostatik ve sterik olmak üzere iki ana mekanizma ile sağlanır. Elektrostatik stabilizasyon; etkileşen parçacıkları çevreleyen elektriksel çift katmanlar arasındaki elektrostatik itmenin bir sonucudur. Kararlı dağılımlar elde etmek için en önemli koşul, nanopartiküllerin elektrik potansiyelinin değeridir. Bu değer ne kadar yüksekse elektrostatik itme o kadar büyük ve kolloidal sistem o kadar kararlıdır.

Bir parçacığın elektrik potansiyelinin bir ölçüsü olarak genellikle zeta potansiyeli (ζ) kullanılır. Sudaki kolloidal parçacıkların dağılımları $|\zeta| > 35-40$ mV'de stabil olarak kabul edilir. Elektrostatik mekanizma organik araçlarda etkili değildir ve bu da ek veya farklı bir stabilizasyon mekanizması gerektirir. Sorunun üstesinden gelmek için alternatif olarak sterik stabilizasyon sıklıkla kullanılır. Sterik stabilizasyon; partikülün polimerler gibi çoğunlukla iyonik olmayan, sterik olarak hacimli moleküllerden oluşan adsorbe edilmiş bir tabaka ile çevrenmesiyle sağlanır. Hem elektrostatik hem de sterik stabilizasyon etkilerini birleştiren polielektrolitler, genel olarak çok etkili stabilizatörlerdir. Nanopartiküller için stabilizatör örneği olarak asidik afinitelikli gruplara sahip yüksek moleküler ağırlıklı bir blok kopolimer olan BYK-Chemie'nin Disperbyk 190'ını örnek olarak gösterilebilir [42], [43]. PEI dispersan ile Si_3N_4 tozunun su bazlı dispersiyon sisteminin araştırılması yapılmış ve PEI'nin Si_3N_4 üzerine adsorpsiyonu oldukça bazik pH'ta yüksek afinitelikli bir tiptir ancak asidik pH'ta düşük afinitelikli bir tiptir. Si_3N_4 süspansiyonlarının stabilitesinin pH ve PEI miktarının

bir fonksiyonu olarak PEI'nin doymuş adsorpsiyonuna güçlü bir şekilde bağlı olduğu bulunmuştur. Doymuş adsorpsiyon sınırına ulaşıldığında fazla serbest PEI molekülleri artan katı yükleme ile stabilite için daha zararlı hale gelir. Kolloidal işleme, geleneksel kuru toz presleme yöntemiyle karşılaştırıldığında mukavemeti azaltan kusurları en aza indirme, karmaşık şekiller oluşturma ve mikroyapıyı uyarlama potansiyel kapasiteleri nedeniyle gelişmiş Si₃N₄ seramiklerinin üretiminde büyük ilgi görmüştür.

Koloidal işlemede, süspansiyonların dağılımı ve stabilitesi kalitenin kontrol edilmesinde özellikle önemlidir. Güvenlik, ekonomiklik ve çevreyle ilgili hususlar nedeniyle su bazlı Si₃N₄ sistemlere olan dikkat artmıştır. Genel olarak polimer dağıtıcıların tesirliği, tozların Lewis asit-baz karakteri ile alakalıdır. Si₃N₄ tozlarının izoelektrik noktasının (IEP) asıl olarak Si₃N₄ tozlarının yüzeyinde bulunan asidik silanol (Si-OH) ve bazik amin (Si₂-NH) gruplarının kısmi alan yoğunluğu tarafından belirlendiği genel olarak kabul görmektedir. Çok sayıda silanol grubunun bulunması, IEP'yi daha düşük pH değerlerine kaydırırken çok sayıda amin grubu IEP'yi yüksek değerlere çekmektedir. Katyonik bir polielektrolit olarak polietilenimin (PEI); SiO₂, ZrO₂, TiO₂, ZnO, Y₂O₃, SiC gibi çeşitli seramik tozlarının sulu süspansiyonlarını stabilize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. İyonize veya kısmen iyonize PEI, negatif yüklü yüzeye kolayca adsorbe edilir ve böylece seramik süspansiyonların stabilizasyonu için bir “elektrosterik” veya “sterik” stabilizasyon sağlar.

Bir polimer dağıtıcı olarak PEI'nin Si₃N₄ tozunu sudaki hidrolize karşı korumada olumlu bir rol oynayabileceğini tahmin edilmektedir [44], [45]. Seramik süspansiyonu için su bazlı ortamda yüksek katı yüklemesi için disperse edilmesinin (seramik tozunun dispersant ile solvent içerisinde dağıtılmasının) zor olduğu rapor edilmiştir. Bir çalışmada, katyonik polielektrolit dağıtıcı olarak polietilenimin (PEI) ve bir bağlayıcı madde olan hidroksipropil metil selüloz (HPMC) kullanan su bazlı bir süspansiyon formülasyonunun reolojisini çalışılmıştır [11].

2.2.2.4. Bağlayıcı ve Plastikleştiriciler

Ham seramik şeridini üretmek için kullanılan bağlayıcı veya bağlayıcılar, muhtemelen sistemin en önemli işleme katkı maddeleridir. Bağlayıcı, daha sonraki işlemler için tüm kimyasal sistemi bir arada tutan ağı sağlar. Aslında seramik yeşil gövde şeritleri, büyük miktarda seramik malzeme ile emdirilmiş bir polimer matristir.

Aslında seramik tozu, süspansiyon hazırlama prosesi sırasında polimerik reçine içinde muhafaza edilir ancak döküm prosesinde ortaya çıkan yeşil seramik gövde, hapsedilmiş partikülleri çevreleyen sürekli fazlı bir polimerik reçinedir. Nihai ürüne “yükü polimer şerit” demek doğru olur.

Ham seramik gövde şeridindeki tek sürekli faz olan bağlayıcı; dayanıklılık, esneklik, plastisite, lamine edilebilirlik, dayanıklılık, tokluk, 3-B basılabilirlik ve pürüzsüzlük gibi yeşil gövde şerit özellikleri üzerinde en büyük etkiye sahiptir. Seramik yeşil gövde şeritleri açısından şerit ürününün her yüzeyini bağlayıcı çevrelediğinden dolayı şerit saf bağlayıcı olarak görülebilir. Seramik yeşil gövde şeritleri, polimerik bağlarıyla noktadan noktaya birleştirilen seramik veya metalik parçacıklardan oluşan bir matristir. Kurutma işlemi sırasında sıvı araç (çözücü) sistemden buharlaşarak geride boşluklar bırakır.

Boşlukların bir kısmı, gövde büzülüşünde (kuruma büzülmesi) kaybolurken daha önce çözücü tarafından doldurulan hacmin bir kısmı gözenekli olarak kalır. Şeritteki artık gözeneklilik, ölçülen yeşil istif yoğunluğunun hesaplanan teorik yeşil istif yoğunluğuyla karşılaştırılmasıyla ölçülebilir. Artık gözeneklilik; sıkıştırılabilirlik, dayanıklılık, yazdırılabilirlik ve büzülme gibi ileri işlem değişkenlerine katkıda bulunur.

Bağlayıcı tipik olarak bir şerit döküm süspansiyonu oluşturulurken seçilen ikinci bileşendir ve öncesinde yalnızca dökümü yapılacak olan seramik toz gelmektedir. Bağlayıcının diğer bileşenlere göre önceliği, yeşil şerit gövde karakterini belirleme gücünden kaynaklanmaktadır. Bir şerit döküm bağlayıcısı seçerken dikkate alınan faktörler arasında çözünürlük, viskozite, maliyet, dayanıklılık, Tg'yi (Camsı geçiş sıcaklığı) değiştirme yeteneği, tozun sinter atmosferi, sinterleme sıcaklığı ve yan ürünler bulunur. Yeterli ve hatta mükemmel yeşil seramik şeritler yapmak için yıllar boyunca birçok farklı bağlayıcı kullanılmıştır. Bu bağlayıcıların çoğu iki ana aileye ayrılır: poliviniller (vinil) ve poliakrilatlar (akrilik). Bu ailelerin her birinin güçlü ve zayıf yönleri vardır. Aralarındaki temel fark, farklı atmosferlerdeki gövdeden ayrılma (bağlayıcı giderilme) özellikleridir.

Genel olarak tüm şerit döküm bağlayıcılarının ortak noktası, "film oluşturma" yetenekleridir. Ham seramik şeritleri yalnızca çok yükü bir film olduğundan bir şerit döküm bağlayıcısının neredeyse tanımı gereği bir film oluşturucu olması zorunludur. Tipik olarak bu film oluşturucular, kurutma sırasında uzun zincirli polimerler haline

gelen uzun zincirli polimerler veya öncülerdir (monomerler veya emülsiyon parçacıkları). Polimer zincir uzunluğu her polimer için sabit olmak zorunda değildir. Daha düşük moleküler ağırlıklı polimerlerin uzunlukları daha kısadır, bu da çözüldüğünde daha düşük viskoziteye neden olur. Nihai döküm malzemesi daha düşük bir viskoziteye sahip olma eğiliminde olacak ve böylece daha yüksek bir katı yüklemesine izin verecektir. Bazı uygulamalar partikül boyutunu küçülterek bağlayıcı moleküler ağırlığını düşürme ve daha büyük partiküllerle zincir uzunluğunu artırma uygulamasına dayanır. Bağlayıcı tarafından sağlanan partikül bağları, diğer partikülleri sadece bir arada tutmaz aynı zamanda ayrı da tutar. Bağlayıcının bu parçacık ayırma işlevi, dağıtıcının dağıtma özelliğine yardımcı olan ve bazen gölgede bırakan bir "sterik engel" veya "sterik stabilizasyon" mekanizmasıdır. Bağlayıcılar bazen dağıtıcıların dağıtıcılık özelliklerini gölgede bırakan bir dispersiyon özelliği gösterebilirler [21].

Birçok selüloz polimeri, şerit döküm bağlayıcıları olarak yıllar boyunca kullanılmıştır. PVA'da (Polivinil alkol) olduğu gibi selüloz polimerlerinin çoğu suda çözünür olduğundan selüloz polimerleri ile şerit döküm gelişiminin çoğu su bazlı çözücülerle gerçekleşmiştir. Su bazlı bir şerit döküm süspansiyonunun fizibilitesi, güvenlik ve çevresel nedenlerle o kadar ilgi çekicidir ki şerit döküm için organik çözücülerde selüloz ile çok az çalışma yapılmıştır. Selüloz tipi bağlayıcıların en büyük dezavantajlarından biri koyulaştırıcı özellikleridir. Metil selüloz ve etil selüloz (çeşitli yan gruplarla), şerit döküm işlemi için oldukça zararlı olan çok viskoz sulu çözeltiler oluşturur. Düşük katı yükleme, kuruma büzülmesini, çatlama eğilimini, şerit gözenekliliğini artırır ve kuruma sürecini yavaşlatır. Selüloz bağlayıcıları kullanırken sıklıkla görülen bir diğer dezavantaj ise havanın alınmasındaki zorluktur. Selüloz bazlı süspansiyonlar, yeşil şeritlerdeki büyük kabarcık popülasyonlarını oluşturma eğilimindedir. Su bazlı selülozik şeritlerde hava tutulmasını sınırlamak için basitten karmaşığa doğru birçok yöntem denenmiştir. Suda çözünür selüloz bağlayıcı için arzu edilen en kolay bulunabilen Tip I plastikleştirici, atmosferik nem formundaki sudur. Suda çözünür selülozik bağlayıcı, suda çözünür PVA bağlayıcı gibi atmosferik nemdeki değişikliklerle birlikte bağlayıcı özelliklerinde de farklılıklar yaşanacaktır. Bu faktörlerin tümü, diğer bağlayıcıları hatta su bazsız bağlayıcıları bile şerit dökümde kullanım için daha çekici hale getirme eğilimindedir. Suda çözünmeyen fakat bunun yerine emülsiyon formunda olan su bazlı sistemlerde kullanım için bağlayıcılar

mevcuttur [21]. Literatürde Hidroksipropil metilselüloz'u (HPMC) bağlayıcı olarak kullanan makaleler ve çalışmalarda mevcuttur [46]. Yapılan çalışmalarda farklı selüloz bağlayıcı çeşitleriyle Karboksimetil selüloz (CMC), metil selüloz (MC) ve hidroksipropil metil selüloz (HPMC) gibi farklı organik katkı maddeleri kullanılarak gözenekli Si_3N_4 malzemelerinin ekstrüzyon tekniği ile şekillendirilen çalışma mevcuttur ve bu çalışmanın sonucunda hidroksipropil metil selüloz (HPMC) ile üretilen gözenekli Si_3N_4 malzemeleri yüksek mukavemet sergilemiştir [47].

Çoğu şerit döküm formülasyonu, "plastikleştirici" olarak adlandırılan en az bir katkı maddesi içerir. Plastikleştirici, şeridin daha esnek yapan bir katkı maddesidir. Yeşil bir şerit gövdedeki plastikleştiricinin amacı şeridin çatlamadan bükülmesini sağlamaktır. Şeritleri oluşturmak için kullanılan polimerik bağlayıcıların çoğu plastikleştirici kullanılmadığında nispeten güçlü, sert ve kırılğan bir tabaka oluşturacaktır. Bu durumda daha sonraki biçimlendirme ve montaj ihtiyaçları kuru şeridi delme, kesme veya lamine etme becerisini gerektirir. Plastikleştiricinin rolü, dökülen şeridin parçalamadan veya kırmadan altlıktan kaldırılmasına, şerit istifinin daha sonra kullanılmak üzere envantere saklanmasına ve dökülebilirliği için istenen reolojik özelliklerini sağlaması olarak açıklanabilir.

Plastikleştiriciler, matrisin kendisini kırmadan şerit matrisi içinde harekete izin vermek için bağlayıcı polimer zincirleri üzerinde veya çevresinde çalışır. Plastisite, kalıcı olarak deforme olma yeteneğini tanımlamak için kullanılır. Bu kalıcı deformasyona plastik deformasyon denir. Şerit dökümdeki plastikleştirici kelimesi, yeşil şerit gövdeye esneklik veya plastiklik kazandıran herhangi bir katkı maddesini tanımlamak için kullanılır. Yeşil gövde şeritleri, "birbirine noktadan noktaya polimer bağlarla birleştirilen seramik parçacıkların bir matrisi" olarak görülebilir. Birinci tip plastikleştiriciler; partiküller arasındaki polimer zincirlerini yumuşatarak daha kolay gerilmelerini sağlayan malzeme çeşitleridir.

Ham şerit gövde matrisine plastisite (kalıcı olarak deforme olma yeteneği) kazandıran ikinci tip bir plastikleştirici mevcuttur. Bu tip II plastikleştiriciler, döküm aşamasında yağlama yaparak sürtünmeyi azaltır böylece döküm kolaylaşır ve matrisin bir bütün olarak daha kolay deformasyonunu ya da esnekliğini sağlar [21].

2.2.2.5. Diğer Katkılar

Nihai bir ürünü geliştirmek için başka katkı maddeleri kullanılabilir. İslatma ajanları veya homojenleştiriciler, şerit döküm süspansiyonundaki birçok sıvının emülsiyonunu artırır. Ayrıca yüksek kaliteli şerit yüzeylerine katkıda bulunurlar. Sikloheksanon yaygın bir ıslatıcı ajandır.

Dimetilsilikonlar gibi köpük giderici maddeler köpürmeyi önler ve gazdan arındırma sırasında sıkışan hava kabarcıklarının daha kolay kaçmasını sağlar. Genellikle su bazlı süspansiyonlarda veya mikron altı tozlarda kullanılmaları gerekir. Köpük giderici ajanlar, fazla yüzey aktif maddelerini kabarcık yüzeylerinden uzaklaştırarak, kabarcık ara yüzey enerjilerini arttırarak ve kabarcıkları kararsız hale getirerek çalışırlar [33]. Bir çalışmada solvent bazlı silisyum nitrür biyoseramiklerin şerit dökümü gerçekleştirilmiş ve gözenek oluşturucu olarak grafit kullanılmıştır [48].

2.3. Seramik Süspansiyonlarda Viskozite ve Reolojik Özellikleri

2.3.1. Viskozite Tanımı

Malzemelerin sıvılık tavırlarını karakterize eden bir terimdir. Viskozite, kayma süratine karşı kayma geriliminin oranı olarak belirlenir. Birim olarak genellikle centipoise cP kullanılır (1 cP=1 mPas). Düşük viskoziteli karışımlarda meyil düşükken yüksek viskoziteli karışımlarda ise meyil giderek dikleşmeye başlar [49].

2.3.2. Kayma Gerilimi

Kayma, reolojik deformasyon sırasında ince katmanların birbirine paralel şekilde kaydıkları bir deformasyon şeklidir.[50] Kayma ölçütünde bir süspansiyonun kayması için ihtiyacı olan uygulama alanı birimi başına kayma kuvveti olarak açıklanmaktadır [51], [52]. Kayma gerilimi, birbirine paralel tersinir iki kuvvetin uygulanmasından doğan gerilimlerdir ve oluşan gerilim nesnelere kaydırır [52]. Ayrıca kayma gerilimi akışkanlara uygulandığında, akışkan moleküllerinin bağımsız katmanları kısmen bir diğerine aktarılır. Kayma gerilimi kaldırıldığında akışkan molekülleri yeni yerlerini alarak yeni moleküler oryantasyonlar oluşturur. Akma

gerilimini bünyesine dahil eden sıvılar yalnızca uygulanan kayma gerilimi, akma gerilimini geçtikten sonra akmaya başlarlar. Sıvılar elastik deformasyon etkisinde olabilirler, fakat kayma gerilimi geçtikten sonra moleküller yeniden düzene girer ve akma oluştururlar. Seramik proseslerindeki süspansiyonlar, viskoelastik olarak davranır ve bu tür malzeme sınıfına dahil edilirler çünkü elastik ve viskoz davranışlarının ikisini de bir arada gösterirler [51], [52].

2.3.3. Kayma Hızı

Bir akışkan kayma gerilimi uygulandığında akışkanda sabit bir oranda deformasyon oluşur. Bu deformasyon oranı kayma hızı olarak tanımlanır. Bu kayma hızı moleküllerin hız gradyanına eşittir [51], [52].

2.3.4. Akma Gerilimi

Bir kolloidal sistemin akmanın gerilmesi, akmanın meydana gelmesi için geçilmesi gereken gerilim miktarıdır. Akma başlamadan hemen önce akma geriliminden daha az uygulanan bir gerilim bu yapı için elastik deformasyona sebep olur. Basit akışkanlar akma gerilimi sergilemezler yani uygulanan en ufak bir küçük gerilimde akarlar. Bir akma gerilimine sahip olmadan şekil alan seramikler şeklini koruyamaz [51], [52].

2.3.5. Reoloji Tanımı

Reoloji, maddenin akışının öncelikle sıvı halde aynı zamanda uygulanan bir kuvvete tepki olarak elastik şekilde deforme olmak yerine plastik akışla tepki verdikleri koşullar altında yumuşak katılar veya katılar olarak incelenmesidir. Düşük moleküler ağırlıklı sıvıların çoğu, düşük moleküler ağırlıklı inorganik tuzların çözeltileri erimiş metaller, tuzlar ve gazlar Newton olan akış özellikleri sergiler yani sabit sıcaklık ve basınçta, basit kesmede, kesme gerilimi(leri) akış hızıyla orantılı olmaktadır. Köpükler, emülsiyonlar, dispersiyonlar ve süspansiyonlar, polimerik eriyikler ve çamurlar gibi endüstriyel öneme sahip birçok maddenin Newton olan lineer ilişki varsayımına uymadığı gerçeği giderek daha fazla kabul görmektedir. Buna göre bu akışkanlar Newton tipi olmayan (doğrusal olmayan), reolojik olarak karmaşık

akışkanlar olarak çeşitli şekillerde bilinirler [53]. Reoloji; esas olarak süspansiyonların veya sıvıların, uygulanan bir kuvvete elastik olmak yerine plastik deformasyon/akış olarak tepki gösterdiği ve bu akışkanlığını zaman-kayma oranının bir fonksiyonu olarak inceleyen bir bilim dalıdır [54].

Reoloji terimi ilk kez 1920'de Profesör Eugene C. Bingham tarafından meslektaşı olan Markus Reiner'in de önerisiyle ortaya çıkmış ve 1929 yılında Amerikan Reoloji Birliği tarafından kabul edilmiştir. Günümüzde çeşitli sektörlerde reoloji çalışmaları yapılmakta ve ihtiyaçlar devam etmektedir. Reoloji terimi; polimer reolojisi, biyoreoloji, süspansiyon reolojisi vb. gruplara ayrılmaktadır [55], [56].

2.3.6. Newton Akış

Newton akışkanları, tek bir viskozite katsayısıyla, bu viskozite sıcaklıkla değişse de gerinim hızıyla sabit kalır, belirli bir sıcaklık için karakterize edilebilir. Sadece küçük bir akışkan grubu böyle sabit bir viskozite davranışı göstermektedir [57]. Saf viskoz akışkanlar yani Newton olan akışkanlar, kesme hızının sadece kesme geriliminin mevcut değeri tarafından belirlendiği akışkanlardır [53]. Sonuç olarak Kayma gerilimi (τ) ile kayma hızı (γ) arasında sabit bir orantının (η) olduğu akışkan tipine Newton olan akışkanlar denir:

$$\tau = \eta\gamma \quad (2.1)$$

Newton olan akışkanlar, sabit sıcaklık ve basınçta artan kayma hızı ile viskozitelerinde değişim olmayan akışkanlardır yani viskozite zamanla değişime uğramaz. Kayma gerilmesi, kayma işleminin durdurulduğunda aniden sıfıra düşmektedir fakat kayma prosesi bir zaman sonra tekrar başlatılırsa önceki kayma hızında aynı kayma önceki kayma hızında aynı viskozite değeri bulunarak o noktaya gelir. Saf su ve gliserin Newton olan akışkanlardandır [57].

2.3.7. Newton Olmayan Akış

Viskozitesi, gerinim hızı (göreceli akış hızı) ile değişebilen büyük akışkan sınıfına Newtonyen olmayan akışkanlar olarak adlandırılmaktadır. Şerit döküm prosesinin başlangıcında polimer zincirleri uzamakta ve eğer mevcutsa partikül

aglomeraları ayrılmaktadır. Bu durum ise kesme geriliminden gelen iç dirençten dolayı meydana gelmektedir. Sonuç olarak tüm süspansiyonun viskozitesinde bir yükseliş oluşmaktadır. Kayma geriliminin daha fazla uygulanması, süspansiyonun bir engele maruz kalmadan akmasını sağlar böylece süspansiyon viskozitesi azalır [53]. Bu tip akışkanlarda zaman ve kayma hızıyla birlikte viskozite değerlerinde sapmalar meydana gelmektedir. Seramik süspansiyonlarda içindeki toz partiküllerinin oluşturduğu aglomeraları parçalamak için fazladan bir itici güç gereksinimi vardır. Bu sebeple süspansiyona uygulanan kayma hızı ve kayma gerilimi arasındaki oran ve ilişkide sapmalar gözlemlenir. Sonuçta viskozite ve uygulanan kayma hızı-gerilim değerlerinden dolayı stabilite bozulur.

Bu durum aşağıdaki denklemde gösterilmektedir:

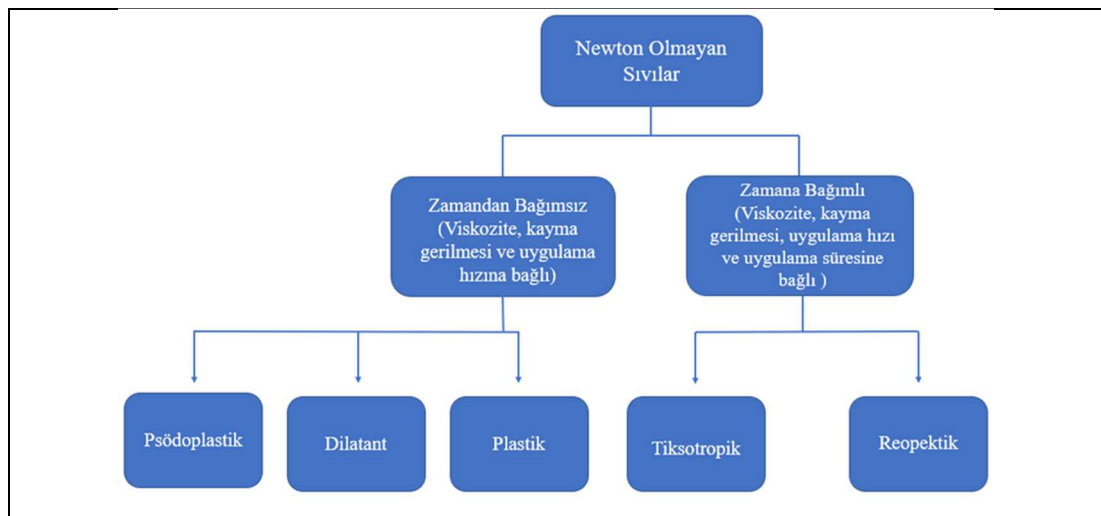
$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.2)$$

n: Akış davranış indeksi

τ_0 : Başlangıç akma gerilim değeri

η : Kayma gerilimine bağlı olarak değişen viskozite'dir.

Buna ilişkiye göre kayma gerilmesi ve kayma hızı arasındaki ilişkiye bağlı olarak çeşitli akışlar meydana gelmiştir. Newton olmayan sıvıların türleri şekilde verilmektedir [54], [57], [58].

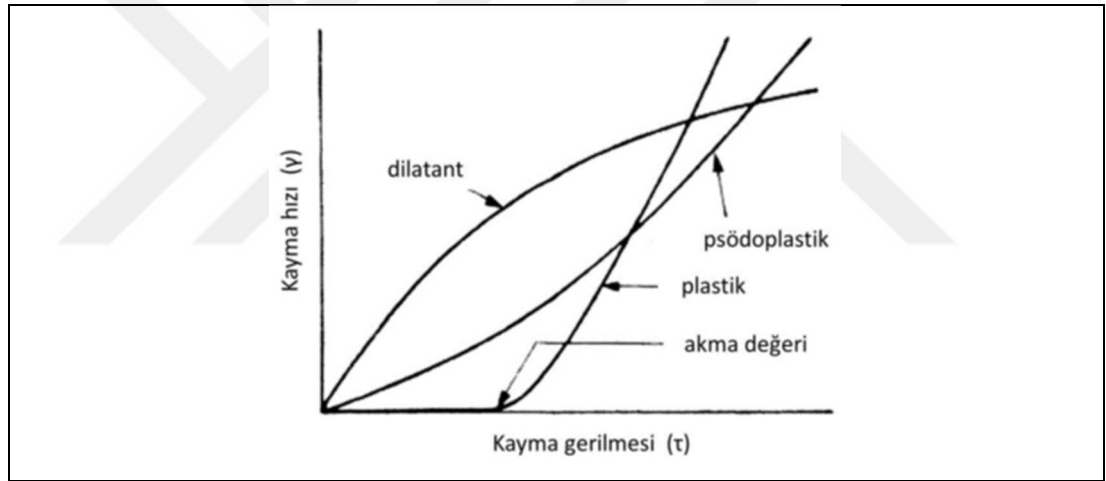


Şekil 2.21: Nevtonyen Olmayan Sıvıların Zamana Bağımlı ve Zamandan Bağımsız Akış Tipleri.

Şekil 2.21’de diyagramdakiler Newton olan akış davranışına uymazlar. Newton olmayan akışkanlara örnek olarak emülsiyonlar, süspansiyonlar, losyonlar ve merhemler verilebilir [60].

2.3.8. Zamandan Bağımsız Newton Olmayan Akış

Süspansiyon ve çözeltiler için denge koşullarında ölçülen sabit kayma akış eğrileri farklı kayma oranlarında farklı eğri çizdirebilir. Ayrıca aynı eğrideki farklı kayma oranı bölgelerinde de bazı malzemeler birden fazla özellik göstererek tekdüze karakterize edilmekten uzaktırlar. Bu farklı akışlar eğrilerin karakteristik şeklidir ve belli bir düzende sınıflandırılabilir. Zamandan bağımsız kayma gerilmesi ve kayma hızına bağlı akış sınıflandırması Şekil 2.22’de gösterilmektedir [61].



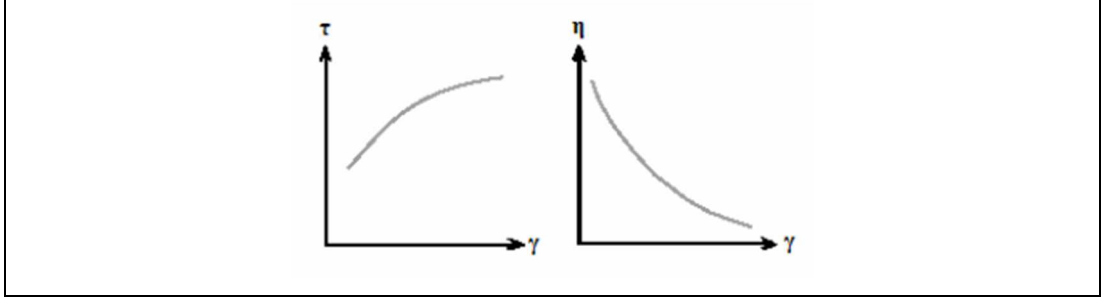
Şekil 2.22: Zamandan Bağımsız Newton Olmayan Akış Tipleri.

2.3.9. Psödoplastik Akış

Psödoplastik akış, kayma hızındaki artışla viskozitenin düşüş göstermesi ve kayma incilmesi olarak tanımlanmaktadır. En çok rastlanan Newton olmayan akış türüdür. Kayma hızına bağımlı olarak viskozite ve kayma gerilmesinde meydana gelen değişim Şekil 2.23’te gösterilmektedir. Bu akış tipi aşağıdaki Power-Law Yasası ile ifade edilir;

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.3)$$

Bu denklemde K ; akışkanın kıvamlılık ölçüsü, n ; akış indeksi [56], [57]



Şekil 2.23: Kayma İncelmesi Davranışının Diyagramları.

Bingham akışın tam tersine göre bu akışta peak değeri yoktur. Psödoplastik bir malzemenin viskozitesi tek bir noktayla açıklanamaz. Psödoplastik bir malzemenin kayma hızı artarsa viskozitesi azalmaktadır. Birçok seramik süspansiyonlar, doğal ve sentetik zamlar, psödoplastik akış sergiler. Polimer çözelti ve polimerleri kapsayan yarı katı sistemler de psödoplastik akış davranışını sergilemektedirler [60], [63].

2.4. Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Seramiklerinin Sol-Jel Yöntemi ile Kaplanması

2.4.1. Sol-Jel Yöntemi (Daldırma Yöntemi)

En umut verici alternatif kaplama yöntemlerinden biri, sol-jel biriktirme teknikleri ile üretilen ince biyoaktif tabakalardır. Sol-jel terimi çözeltilerden seramik oksitler, oksit olmayanlar ve karışık oksitler üretebilen herhangi bir kimyasal prosedürü veya işlemi tanımlamak için kullanılmaktadır. Yaygın olarak cam ve oksit üretmek için kullanılırken son zamanlarda oksit olmayan seramiklerin yanı sıra diğer daha karmaşık malzemeleri üretmek için de kullanılmıştır. Sol-jel tekniğinin avantajları şunları içerir: moleküler ölçekte karıştırma nedeniyle artan homojenlik; yüksek yüzey alanlarına sahip küçük parçacık boyutları nedeniyle azaltılmış camsı geçiş sıcaklığı, tek tip taneli yapılar üretme yeteneği; farklı kimyasal yolların kullanımı (alkoksit veya sulu bazlı) ve bunların çeşitli kaplama teknikleri (daldırma, döndürme ve püskürtme kaplama yöntemleri gibi) ile karmaşık şekillere uygulama kolaylığı, moleküler düzeyde kimya ve yapının hassas kontrolü, nano ölçekte gözeneklilik ve

benzersiz yapılar ve daha düşük ilişkili maliyetlerle sonuçlanan daha düşük işleme sıcaklıklarının kullanılması yer alır. Düşük işlem sıcaklığı işlemleri nedeniyle istenmeyen faz dönüşümleri ve mikroyapısal değişiklikler önlenebilir. Biyomalzeme uygulamaları için, implant yüzeylerinde kasıtlı olarak nano gözenekli yapılar tasarlama yeteneği, biyoaktivitenin kontrolü veya biyolojik ve antibakteriyel maddelerin dağıtımı için başka bir potansiyel avantajı temsil eder [64], [65]. Yaklaşık 70 ± 1000 nm (kaplama katmanlarının sayısına bağlı olarak) nanometre boyutunda bir biyoaktif kaplama, nispeten daha kalın kaplamalara benzer şekilde kemiğin implanta erken ve hızlandırılmış bir şekilde bağlanmasını sağlayabilir. Bu artan osteo-iletkenlik, kaplanmış yüzeyden rastgele yönlendirilmiş kollajen lifleri ve matris ile etkileşime giren ve bağlanan nanokristal apatit büyümesinden kaynaklanmaktadır [64]. Son yıllarda sol-jel teknikleri, fonksiyonel maddelerin sol-jel matrisine hapsedilmesiyle nanokompozit kaplamaların sentezlenmesi için etkili bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Sol-jel işlemi sırasında maddeler hidrolize sol ile karıştırılır ve yavaş yavaş ağ yapısında kapsül veya kafes benzeri bir şekilde tutulur. Bu basit özellik implantlar için yapışma önleyici, korozyona dayanıklı ve yağlayıcı bir yüzey sağlar [66].

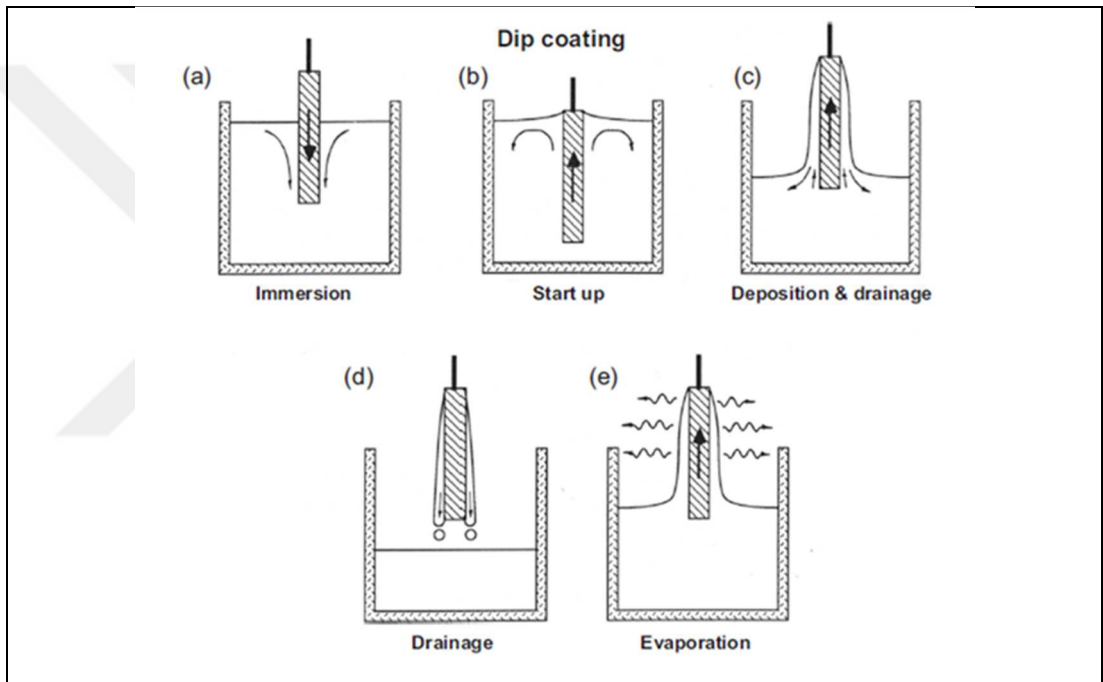
Sol, reaksiyonları ilerletmek veya kontrol etmek için eklenen asit veya baz katalizörleri ile sıvı bir ortamda tipik olarak sulu veya alkol çözeltisi içinde ince nano boyutlu parçacıkların koloidal bir süspansiyondur. Tipik olarak sol içinde oluşan partiküller veya polimer ağları, boyut olarak 1-5 nm'dir, ancak daha büyük olabilir. Koloidal sol süspansiyon, inorganik başlangıç öncü bileşiklerinden türetilen parçacıklı sollar olarak adlandırılanları oluşturan yoğun fraktal olmayan parçacıklardan oluşabilir. Bu tür bileşikler çözelti içinde ayrışır, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına giren iyonik türleri serbest bırakarak kararlı sol partiküller oluşturur. Ostwald olgunlaşması (yani, daha küçük parçacıkların çözünmesi ve daha büyük olanların büyümesi) yoluyla sol yaşlandıkça daha büyük parçacıklar oluşabilir. Sollar ayrıca organik öncülerden (genellikle alkol veya alkollü su çözeltilerindeki metal alkoksitler) oluşturulabilir. Organik öncülerin hidrolizini, polimer ağ oluşumu ve polimerik sollar olarak adlandırılan yoğunlaşma reaksiyonları takip eder. Polimer ağ yapıları, sol yapısını belirleyen ağ etkileşimi ile zayıf veya yüksek düzeyde dallanmış olabilir. Sollar, çözelti içinde reaksiyona girdiklerinde istenen bir bileşik sol öncüsünü oluşturan birleşik inorganik ve organik öncülerden oluşturulabilir. Organik bazlı bir öncü alkol/su çözeltisine sulu ortamda ayrılmış bir

tuzun eklenmesiyle kalsiyum fosfat öncülerinin oluşumu, biyomateryalle ilgili önemli bir örnektir. Sol-jel işlemindeki bir sonraki aşama, solun bir jele dönüştürülmesini içerir. Partikül öncülerinden oluşan sollar için, solun yaşlanmasıyla birlikte partikül aglomerasyonu meydana gelir. Belirli bir boyuttaki aglomere partiküller, aglomerasyondan kaynaklanan yüzey serbest enerjisindeki azalmayı geçersiz kılan yüzey yükü etkileri nedeniyle itici kuvvetlerin bir sonucu olarak süspansiyonda ayrı kalabilir. Parçacık yığılması, parçacıklar arasındaki çekici van der Waals kuvveti, yüzey yüküyle ilgili itme kuvvetinden daha büyük olduğunda meydana gelir. Artan aglomerat boyutu ve dolayısıyla reaktan konsantrasyonu, solun viskozitesinin artmasına neden olur. Bu, bileşenlerin veya kaplamaların hazırlanması için uygun çözelti özelliklerinin geliştirilmesiyle sonuçlanır. Partikül yüzey yükünü etkileyecek olan değişen çözelti pH'ı aglomerasyonu etkileyecektir. Aglomerat büyümesi devam ettikçe ve viskozite arttıkça, sonunda bir parça boyutu boyunca sürekli bir ağ oluşur (bir kalıpta, bir filmde veya ince bir kaplamada tutulan toplu bir numune). Bununla, yapı kendi kendini destekler hale gelir ve bir solun jel noktası sonuçlarını tanımlayan bir jele dönüştürülmesi. Bunun meydana geldiği zamana jel zamanı denir. Daha sonra devam eden jel yaşlanması, daha düzenli yapılar oluşturmak üzere partikül önceden türetilmiş jeller için agreganın yeniden düzenlenmesiyle sonuçlanır. Polimerik öncülerden oluşan sollar için, sürekli reaksiyon, devam eden yoğunlaştırma reaksiyonları ve büyük makromoleküler ağların oluşumu ile polimer zincirlerinin büyümesiyle sonuçlanır. Parçacıklardan önceden türetilen sollar gibi, yayılan bir polimer kümesi oluşturan bir numune enine kesiti boyunca sürekli bir polimer ağının geliştirilmesi, jel noktasında viskozite ve elastik dirençte keskin bir artışla sonuçlanır. Polimerik öncül türevli jeller için zincirler arası bağlanma, son moleküler düzenlemenin sol yaşlanma süresine ve polimer zincir konformasyonuna bağlı olduğu kovalent bağ oluşumu yoluyla gerçekleşir. Partikül biçimli jeller (van der Waals) için polimerik öncüler (kovalent) tarafından oluşturulanlarla karşılaştırıldığında farklı atomlar arası bağlanma kuvvetleri, iki sistem için farklı özelliklerle sonuçlanır. Kovalent olarak bağlanmış polimerik ön-türevlenmiş jeller, güçlü tersinmez bağlar oluştururken, parçacık halinde önceden biçimlendirilmiş jeller, kuvvetli çalkalama yoluyla kolaylıkla sol duruma geri döndürülebilen daha zayıf tersinir bağlara sahiptir. Partikül kümelerinin (boyut, paketleme yoğunluğu) ve polimer ağ kümelerinin (boyut, polimer dallanma derecesi ve küme etkileşimleri) içsel

özellikleri, jelin özelliklerini ve özelliklerini ve daha fazla işlemde sonra nihai inorganik ürünleri belirler. Hem partikül biçimli hem de polimerik ön biçimli jeller için mikroyapısal değişiklikler (yaşlanma), jel noktasına ulaşıldıktan sonra devam eder. Yaşlanma, daha fazla yoğunlaşma reaksiyonlarını ve polimer ağ gelişimini veya partikül aglomerasyonunu içerir. Sonuç, jelin elastik modülünde ve mukavemetinde sürekli bir artış kurutma sırasında, sıvı fazın buharlaşması başlangıçta numune yüzey bölgesinden meydana gelirken, tutulan sıvı kapiler ve ozmotik kuvvetler tarafından içe doğru çekilir. Jel, devam eden polikondenzasyon ve aglomerasyondan sertleşirken, yüzey ve iç jel bölgelerindeki farklı kuruma hızlarından yüksek kalıntı gerilimler gelişir. Bu gerilimler çatlamaya neden olacak kadar büyük olabilir. Polimerik öncül türevli jeller için bu, daha düşük gözenekli ve daha ince gözenekli daha ince ağ yapıları ile sonuçlanır. Buna karşılık, daha hızlı kurumaya tabi tutulan partikül önceden şekillendirilmiş jeller, yüksek gözenekli yapılar veren daha az düzenli yapılar oluşturacaktır. Özellikle kurutma aşamasında yüksek sıcaklıklar kullanılıyorsa, yaşlandırma işlemi sırasında faz dönüşümleri de meydana gelebilir.

Jelleşme genellikle zamanla (yüksek sıcaklıklarda hızlanan) kararlı kristal fazlarına dönüşecek olan yarı kararlı amorf yapıların oluşumuyla sonuçlanır. Kurutulmuş jel yapılarının nihai yoğunlaştırılması ve mukavemet gelişimi, bir sinter tavlama ile elde edilir. İmplant substratları üzerine uygulanan ince kaplamalar, sprey kaplamanın yanı sıra daldırma kaplama veya döndürmeli kaplama ile uygulanabilir [65]. Daldırma kaplama işlemi dört aşamadan oluşur: substratın bir sol solüsyona daldırılması, substratın geri çekilmesi, çekme sırasında ve sonrasında drenaj ve numune çekme sırasında ve sonrasında buharlaşma ve kurutma. Kurutmadan sonra, dehidrasyon işlemi tamamlamak ve kalan organik maddeleri uzaklaştırmak için genellikle bir ısı işlemi kullanılır. Bu, kaplama-alt-tabaka arayüzünde istenen kaplama yapısını, kohezyon kuvvetini ve yapıştırıcı kuvvetini elde etmek için kullanılan sinterleme ısı işlemi bir parçası olabilir. Daldırma ile oluşturulmuş kaplama kalınlığı, sol viskozitenin, substrat çekme hızının, solvent buharlaşma hızının, jel sinerezinin (likit buhar yüzey enerjisinin bir fonksiyonu) ve çekme sırasındaki ortam koşullarının (örneğin basınç, sıcaklık) bir fonksiyonudur. Çözeltiden numune çekilmesi sırasında, buharlaşma meydana geldikçe kaplama tabakası içindeki polikondensat kümeleri ve partikül kümeleri giderek daha fazla konsantre hale gelir

Bu artan konsantrasyon, ağ kümelerinin ve parçacık aglomeralarının daha sıkı paketlenmesine yol açarak kümeler arası ve kümeler arası bağlanmanın artmasına ve bunun sonucunda daha önce belirtildiği gibi, daha fazla yeniden yapılanmayı engelleyen azaltılmış film uyumuna yol açar. Jel kaplamanın özellikleri (yoğunluk, gözenek boyutu, sertlik) nispi yoğunlaşma ve buharlaşma oranları ile belirlenir, ikincisi, işlem sıcaklığı, basınç, yerel hava akışı veya diğer ortam atmosferi koşullarının yanı sıra çözücü özellikleri dahil olmak üzere dış faktörlerin bir fonksiyonudur. İnce kaplamalar özellikle bu faktörlere karşı hassastır [65].

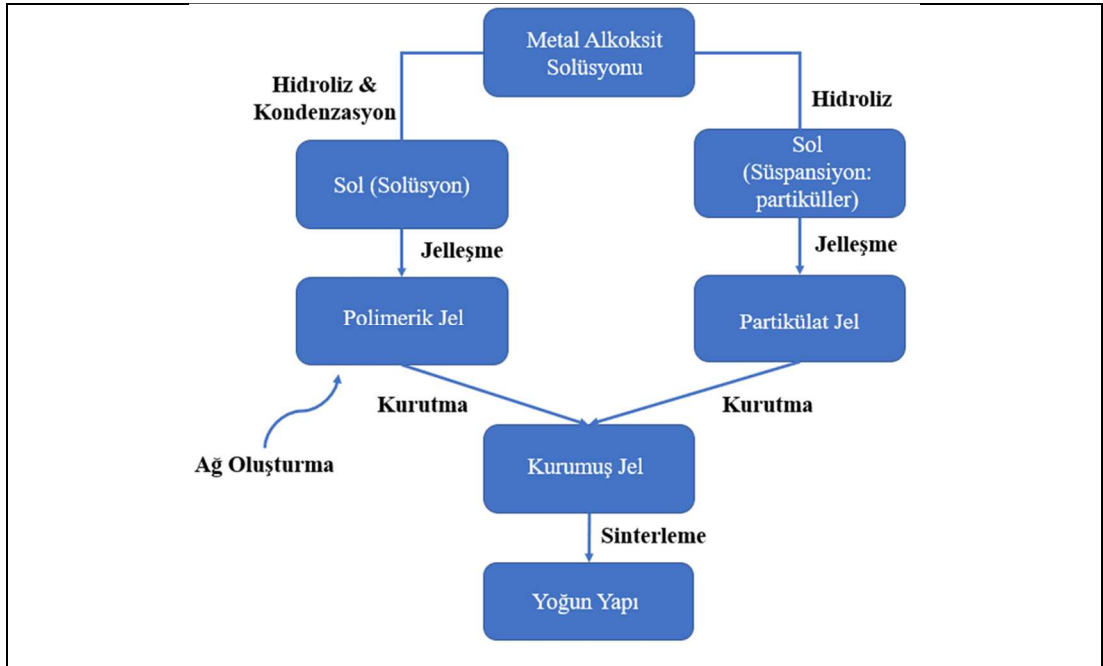


Şekil 2.24: Sol-jel Daldırma Yöntemi Şematik Gösterimi.

Şekil 2.24'te sol-jel daldırma yönteminin gösterimi verilmektedir. Kurutma işleminden sonra kaplamalara, jel kaplamayı oluşturan kümeler ve agregalar arasında ve ayrıca kaplama-alt-tabaka ara yüzeyinde güçlü bağlanmayı hızlandırmak için bir sinterleme tavlama işlemi verilir. Tavlama işlemi ayrıca kurutmanın ardından hala mevcut olabilecek ve biyoyumluluğu olumsuz yönde etkileyebilecek herhangi bir kalıntı organik maddenin çıkarılmasına da hizmet eder [65]. Sol ve jel terimi birbirinden bağımsız iki kavramdır. Kolloidal parçacıklar veya moleküller, bir sıvı veya çözelti olarak karakterize edilen bir "sol" içinde süspansiyon edilir. Sol, sürekli bir üç boyutlu ağ yani bir "jel" oluşumuna dek buna olanak sağlayan başka bir sıvı ile karıştırılır. Sol-

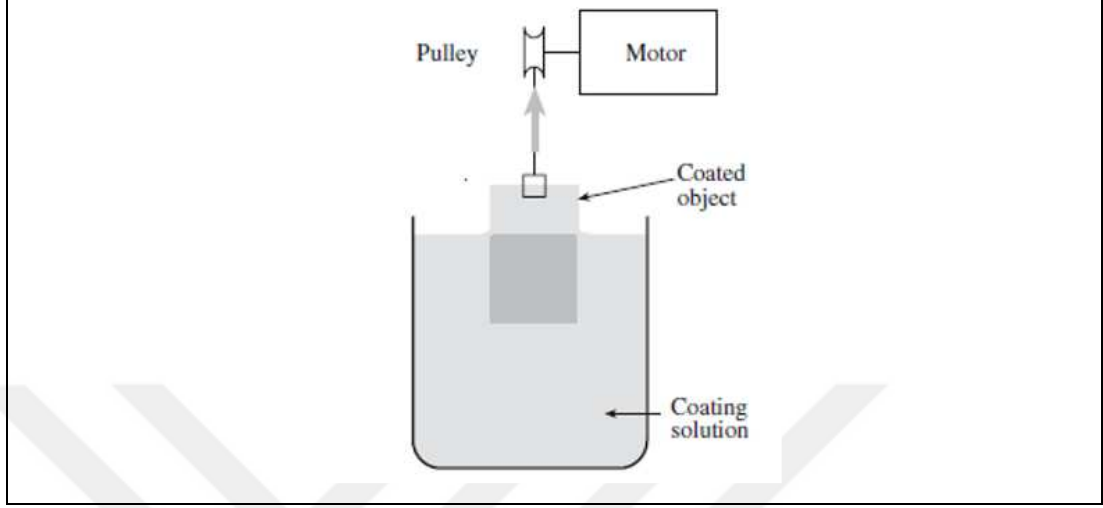
jel işlemleri iki adımdan oluşur. Önce bir sol oluşturulur daha sonra bu jel haline getirilir. Seramik sentezinde, jel yapısına bağlı olarak iki farklı sol-jel yöntemi vardır. Bunlar “partikül jel yani bir koloidal partikül ağı kullanarak” ve “polimerik jel yani bir dizi polimerik zincir kullanarak” yapılan yöntemlerdir. Meydana gelen süreç, solun biçimine, yani bir çözelti mi yoksa ince parçacıkların bir süspansiyonu mu olduğuna bağlıdır. Seramik tozlarının sol-jel ile işlenmesinin önemli avantajı, homojen bileşimlerin geleneksel toz işlemleri için gerekenden daha düşük sıcaklıklarda oluşturulmasıdır. Bununla birlikte sol-jel işlemede kullanılan reaktanlar, yüksek saflıkta seramik ve cam tozlarının oluşumuna izin veren çok yüksek saflıklarda mevcuttur. Oksitlerin sentezlenmesi için kullanılan ve yaygın bir yöntem de uygun metal alkoksitleri hidrolize etmektir.

Seramik tozları için öncül olarak metal alkoksitleri kullanmanın avantajları ise alkoksitlerin çoğu kolaylıkla hazırlanabilir, ticari olarak temin edilebilir ve kullanımdan önce kolaylıkla saflaştırılabilir. Alkoksitlerin su ile etkileşimi, hidroksit, hidrat ve oksit çökeltileri verir. Çökelti parçacıkları, hidroliz koşullarına bağlı olarak genellikle 0.01 ila 1 µm arasında değişir. Böylece kolaylıkla nanoparçacıklar üretilir [1]. Şekil 2.25’te sol-jel daldırma yöntemiyle kaplama işleminin proses akış şeması verilmektedir.



Şekil 2.25: Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Kaplama İşleminin Şematik Gösterimi.

Şekil 2.26’da gösterildiği gibi daldırma kaplama ile bir altlık üzerinde bir seramik film çok kolay bir şekilde oluşturulabilir [1].



Şekil 2.26: Sol-Jel Daldırma Yönteminin Şematik Gösterimi.

Başlangıç materyali genellikle metal alkoksitlerden oluşur ancak bunun yerine nitratlar gibi metal tuzlarının çözeltileri kullanılabilir. Alt tabaka veya kaplanacak nesne çözeltiliye daldırılır ve 10-30 cm/dak arasındaki hızlarda geri çekilir. Çözeltinin altlık yüzeyini ıslatması ve altlık üzerinde yayılması gerekir. Bu nedenle temas açısının düşük olması gerekir. Nihai film, kaplanmış nesnenin kurutulmasından sonra elde edilir. Daldırma kaplama aşağıdaki avantajlara sahiptir:

- Basit bir yöntemdir.
- Ucuzdur.
- Karmaşık şekiller kaplanabilir.
- Düzlemsel alt tabakalar aynı anda her iki taraftan da kaplanabilir.

Sıvı filmin kalınlığı (t), çözeltinin viskozitesine (η) ve cismin çözeltiliden çekildiği hıza (v 'ye) bağlıdır ve aşağıdaki formülle verilir:

$$t = 0.944 (\eta v / \gamma_{lv})^{1/6} (\eta v / \rho g)^{1/2} \quad (2.4)$$

Burada γ_{lv} sıvı-buhar ara yüzey enerjisidir, ρ çözeltinin yoğunluğudur ve g yerçekiminden kaynaklanan ivmedir. Bu kalınlık, çekme nedeniyle sonkurutulan filmde daha az olacaktır [1].

2.4.2. Sol-Jel Yöntemiyle Trikalsiyum Fosfat (TCP) ve Chitosan Kaplama

Biyoseramik kaplamalar genelde metalin kırılma tokluğunun, kaplamanın çevreleyen dokuya biyoaktif bir yüzey sunma yeteneği ile birleştirildiği metalik substratlar üzerinde kullanılır. Bir metal implant üzerinde biyoseramik kaplamanın kullanılması, implantın çevresindeki kemikte daha erken stabilizasyonuna yol açabilir ve protezin fonksiyonel ömrünü uzatabilir. Önemli seramik kaplamalar biyoaktif bir seramik olan HA ve TCP'dir. Trikalsiyum fosfat, emilebilir bir biyoseramiktir. α whitlockite ve β -whitlockite olmak üzere iki polimorfta bulunur. β formu daha kararlıdır. TCP vücuda implante edildiğinde, sonunda çözülecek ve doku ile değiştirilecektir. Emilebilir biyoseramiklerin rolü, doku infiltrasyonuna ve nihai olarak değiştirilmesine izin vererek yapı iskelesi olarak hizmet etmektir. Trikalsiyum fosfat diş hekimliği ve ortopedinin birçok alanında klinik olarak uygulanmaktadır. Ancak toplu TCP mekanik olarak zayıf olduğu için yük taşıyan uygulamalarda kullanılamaz. Bu nedenle, TCP genellikle metal yüzeylerde bir kaplama olarak kullanılır. HA ve TCP kaplamalarının uygulanması için en yaygın kullanılan yöntem plazma püskürtmedir. Plazma püskürtme, HA partiküllerini kısmen eriten ve bunları substratın yüzeyine taşıyan iyonize bir gaz olan bir plazma kullanır. Önemli bir biyoaktif seramik olan HA, dişlerin ve kemiklerin mineral kısmına çok benzerdir. Hidroksiapatit kırılmandır ve mekanik olarak zayıftır, ancak bir polimer ile birleştirilirse sünek olan ve kemiğe yakın E değerine sahip bir kompozit üretilebilir. Hidroksiapatit ve diğer biyoaktif seramikler ve camlar genellikle metal destekler üzerinde kaplama olarak kullanılır. Bu, metalin mükemmel mekanik özelliklerinin seramiklerin biyouyumluluğu ile birleştirilmesine izin verir [1]. HA, insan vücudunda karşılaşılan zorlu koşullar altında kararlılığını korurken in vivo olarak kemikle güçlü kimyasal bağlar oluşturacak sınırlı sayıda malzemeden biridir. Bu özellikler hidroksiapatiti yüzey aktif veya biyoaktif malzemeler olarak bilinen biyomalzemeler sınıfında konumlandırır. Bu son derece özel sınıflandırmaya giren diğer malzemeler biyolojik olarak uyumlu camlar ve cam seramiklerdir.

Metalik ortopedik ve diş implantlarının çoğu biyoinerttir ve hidroksiapatit gibi kemiğe kimyasal olarak uyum sağlayamazlar. Sonuç olarak, dokular tarafından emilebilirler. Büyük gözenekli kaplamalarda, HA kaplama ile kemik arasındaki 1 mm'ye kadar olan boşlukların iyileşme süreci tarafından kapatıldığı ve erken bir kemik rejenerasyonunu sağladığı gözlemlenmiştir. HA kaplı implantlarda, kaplanmamış implantlar için gereken sürenin yarısı olan üç haftada kemiğe tutunma raporlarda bildirilmiştir [64]. Kemik onarımlarında kullanılan seramikler, kemik kusurlarını onarmak için protezlerde Ca ve P içeren dolgu maddelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ca-P'nin başarılı bir şekilde oluşması bu elementlerin kemik rejenerasyonu ve büyümesinde doğasından kaynaklı oluşmaktadır. Ca-P kompoziti, kemik rejenerasyonunun oluşmasına destek olur ve canlı dokuyla reaksiyonu sonucu canlı organizmanın iyileşmesine katkı sağlar. Bu malzemelerdeki gözenekler/porlar, kemik dokularının penetrasyonu ve vaskülaritenin geri kazanılması için avantaj sağlar böylece fiksasyon ve iyileşme oranını yükseltir. Gözenek/por boyutları, kullanılan işleme bağlı olarak nanometre (sol-jel, kuru jel yöntemleri) veya mikrometre altı (uçuculuk, organik köpük replikasyonu ve köpürme) aralığında var olabilir. İmplantasyonun doku büyümesi ve vaskülaritesi için minimum birbirine bağlı gözenek boyutunun 100 µm olduğu belirtilmektedir. Daha küçük gözenekler/porlar (mikrometre altı veya nanometre aralığında) hücre yapışmasını, yenilenmesini ve rejenerasyonda protein ve oksinin emilimine destek olabilmektedir. Alt mikrometre aralığındaki gözeneklerin ve makro gözenekli yapının kombinasyonu, kemiğe benzer ideal gradyan yapısını sağlayabilir [12].

Chitosan, doğada bol miktarda bulunan ve böceklerin kabuklarından elde edilen kitinin deasetilasyonu ile oluşan bir polisakkarittir. Yüksek biyoyumluluk ve antibakteriyel özelliklere sahiptir. Bu nedenle chitosan biyomedikal uygulamalar için uygun bir fonksiyonel materyaldir. Polisakkaritler, yüksek moleküler ağırlıklı kondenzasyon polimerleridir. Polisakkaritler, canlı organizmalarda birçok farklı fonksiyonda doğal olarak oluşan biyomoleküllerdir. Rejenerasyonda kullanım için birçok mükemmel özelliğe sahip olduğu gösterilmiştir. Doğal polimerler arasında chitosan, diş hekimliğinde uygulamaları ve implantlar için yaygın olarak kullanılmaktadır [67], [68].

3. TEZİN AMACI

Bu çalışmada, su bazlı solvent sisteminde silisyum nitrür seramikler şerit döküm yöntemiyle üretilmiştir. Farklı çap ve uzunlukta elde edilen numunelerin laminasyonu ve soğuk izostatik presleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından uygun sinterleme sıcaklığı ve ortamı saptanmış olup; üretilen SBF (Yapay Vücut Sıvısı) ile elde edilen numunelerin biyoaktivitesi ölçülmüştür.

Çalışmada, organik bazlı solvent sistemleri yerine çevreyle dost, sitotoksik etkisi en az olan çözücü yani su kullanılmış olup bu üretimle birlikte düz kemik yerine kullanılabilir biyoaktif ve kemik benzeri fonksiyonel olarak derecelendirilmiş gözenekliliğe sahip seramik protez/implant malzemesinin prototipinin üretimi ve nihai prototiplerin sol-jel yöntemiyle TCP-Chitosan kaplanarak biyoaktivitesinin artırılması amaçlanmıştır. Benzer uygulamalarda organik bazlı solvent sistemleri de kullanılabilir fakat çevreye, doğaya ve insana olan zararlı etkilerine karşı risklerinden dolayı su bazlı sistemler çevre ve insan dostudur ayrıca maliyet bakımından organik bazlı solvent sistemlerine göre daha uygundur. Farklı ortamlarda (açık hava ve azot) ve farklı sıcaklık parametrelerinde sinterleme işlemi yapılan numunelerde SEM ve XRD analizleri yapılarak uygun sıcaklık ve hava koşullarıyla birlikte kemik benzeri yapıya benzetilmesi amaçlanmıştır.

4. SAYISAL ve DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Malzeme ve Yöntem

Bu tez çalışması TÜBİTAK MAM ve Slovakya Bilimler Akademisi (SAS), İkili İş Birliği kapsamındaki 120N266 no'lu proje tarafından finanse edilmiş olup, elde edilen veriler bazı proje sonuçlarının yan çıktılarını içermektedir. Çalışmanın amacı, biyomalzeme uygulamalarında kullanılmak üzere silisyum nitrür seramiklerin şerit döküm yöntemi ile üretimi için Si_3N_4 esaslı su bazlı şerit döküm süspansiyonu hazırlanması ve optimizasyonu, şerit döküm yöntemiyle üretiminin yapılması, hava ve azot atmosferinde çeşitli yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi, nihai numunelerinin dağlanması, sol-jel yöntemiyle kaplanması ve kaplanan numunelerin üretilen SBF (Yapay Vücut Sıvısı) içerisinde belirlenen sürelerde bekletilerek biyoaktivitesinin karşılaştırılmasını içermektedir. Şerit döküm yöntemi ile üretimi yapılacak olan silisyum nitrür seramiklerin su bazlı süspansiyonunun pH değeri, dispersan oranı, dağıtıcı türü, solvent olarak kullanılan suyun miktarı, organik katkıları, diğer reolojik parametreler, sinterleme ortamı ve sıcaklıkları kullanılarak nihai ürünün optimizasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Malzeme

Deneysel çalışmalar kapsamında TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) Malzeme Enstitüsü Seramik Laboratuvarlarında mevcut hammaddeler kullanılmış olup, hammaddelere çeşitli analizler uygulanarak karakterizasyon yapılmıştır. Ana hammadde olarak UBE marka α -Silisyum Nitrür (α - Si_3N_4) seramik tozu kullanılmıştır. Ana formülde sinterleme katkısı olarak Sigma-Aldrich marka Kalsiyum Silikat (CaSiO_3), çözücü ortam olarak destile su, dispersan olarak Vanderbilt Minerals marka amonyum poliakrilat (DARVAN C-N) ve Aldrich marka Polietilenimin (PEI) kullanılmıştır. Stabilizör olarak BYK marka BYK-190 kullanılmıştır. Süspansiyon hazırlama işleminde ise su bazlı bağlayıcı olarak Sigma marka hidroksi propil metil selüloz (HPMC), plastikleştirici olarak ise Sigma-Aldrich marka Gliserol kullanılmıştır. Köpük kesici olarak ise BYK marka BYK-011 ve BYK-

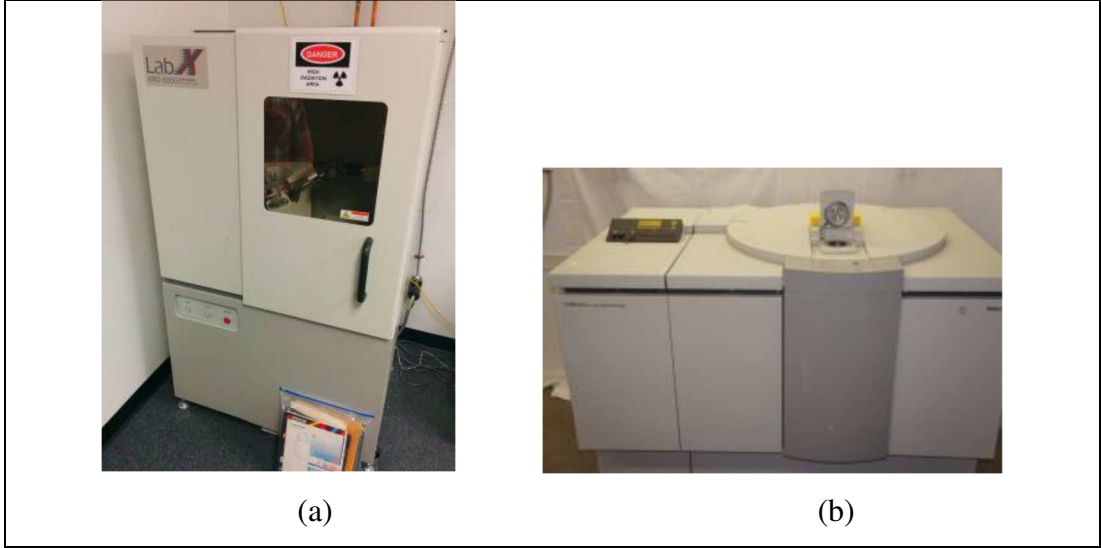
012 kullanılmıştır. Sol-jel kaplama prosesinde ise Alfa Aesar marka Chitosan (85%) ($C_6H_{11}NO_4$)_n, Sigma marka Jelatin tozu, Sigma-Aldrich marka β -tri-Kalsiyum Fosfat (β -TCP) ($\geq 98\%$), Merck marka Asetik Asit kullanılmıştır. Ana reçete oluşumundan önceki çalışmalardaki reçetelerde ise SkySpring marka Alüminyum Oksit (Al_2O_3) ve İtiryum Oksit (Y_2O_3), ISOLAB Chemicals marka Kristal Üre, Sigma-Aldrich marka Menhaden Balık Yağı, Merck marka Polietilen Glikol (PEG400), Aldrich marka Polivinil Alkol (PVA) (%80 Hidrozile), Eczacıbaşı marka Sodyum Tripoli Fosfat (STPP) kullanılmıştır. 1.5X Hızlandırılmış SBF (Yapay Vücut Sıvısı) hazırlama prosesinde ise Merck marka Sodyum Klorür (NaCl), Sigma-Aldrich marka Sodyum Bikarbonat ($NaHCO_3$), Merck marka Potasyum Klorür (KCl), Merck marka Disodyum Fosfat (Na_2HPO_4), Merck marka Magnezyum Klorür Hekzahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), Sigma-Aldrich marka Hidroklorik Asit (HCl), Tekkim marka Kalsiyum Klorür Dihidrat ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$), Tekkim marka Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) (susuz), Merck marka Tris (Hidroksimetil) Aminometan ($C_4H_{11}NO_3$) kullanılmıştır.

4.1.2. Hammadde ve Şerit Döküm Numunelerine Yapılan Test ve Analizler

Deneyisel çalışmalarda kullanılacak olan hammaddeler ve nihai numuneler için malzeme karakterizasyonu analizleri yapılmıştır.

4.1.2.1. XRD ve XRF Analizi

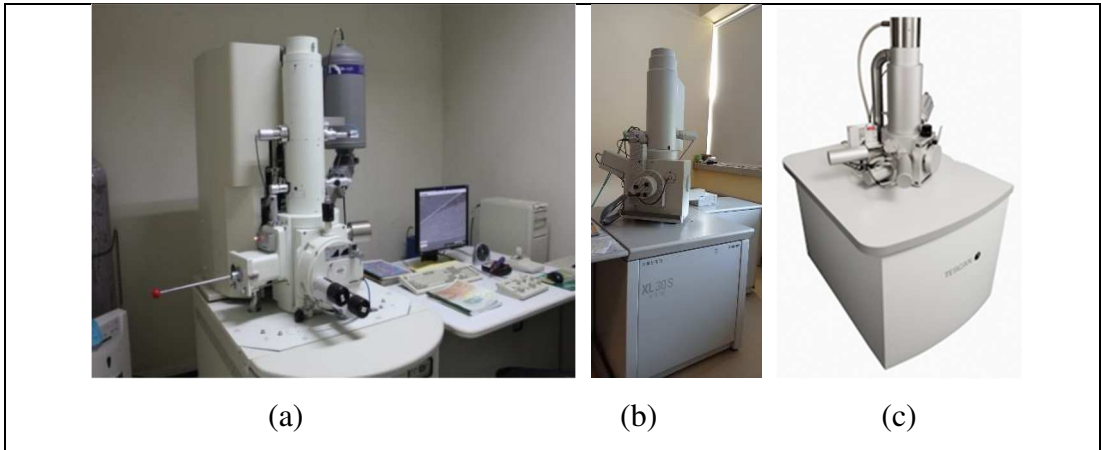
Hammadde ve nihai numunelere faz analizi için x-ışını difraksiyon (XRD: X-Ray Diffraction) çalışmaları şekildeki Shimadzu XRD 6000 cihazında yapılmıştır. Hammaddeye ait element içeriklerini saptamak için Şekil 4.1'deki Philips PW2404 marka x-ışını floresans spektrometresi (XRF: X-Ray Fluorescence) kullanılmıştır.



Şekil 4.1: a) Shimadzu XRD-6000 X-ışını Difraktometresi b) Philips PW2404 X-ışını Floresans Spektrometresi.

4.1.2.2. SEM Analizleri

Toz hammaddelerin ve nihai numunelerin tane yapıları, mikroyapıları ve tane boyutları Elektron Mikroskop Laboratuvarında bulunan Şekil 4.2'deki JEOL JSM 6335F model taramalı elektron mikroskobu, Gebze Teknik Üniversitesi SEM Laboratuvarı'nda FEI (PHILIPS) XL30 SFEG ve VEGA3 TESCAN model SEM cihazları (SEM: Scanning Electron Microscope) ile incelenmiştir.



Şekil 4.2: a) JEOL JSM 6335F (SEM), b) FEI (PHILIPS) XL30 SFEG, c) VEGA3 TESCAN Model Taramalı Elektron Mikroskopları (SEM) Görüntüleri.

4.1.3. Süspansiyon Optimizasyonu İçin Yapılan Test ve Analizler

Deneysel çalışmalar kapsamında su bazlı şerit döküm süspansiyonun optimizasyonu için pH değerleri, dispersan türü ve oranları, bağlayıcı-plastikleştirici türü ve miktarları, köpük kesici türü ve miktarları belirlenmiştir. Bu amaçla yapılan test ve analizler aşağıda belirtilmiştir.

4.1.3.1. Öğütme İşlemi

Şerit döküm süspansiyonu için hazırlanan karışımlarda yer alan tozların ve katkı maddelerinin homojen bir şekilde disperse edilmesi ve karıştırılması için Şekil 4.3'te yer alan Glen Mills Inc. marka bilyalı değirmen kullanılmıştır.



Şekil 4.3: Glen Mills Inc. Marka Bilyalı Değirmen.

4.1.3.2. Zeta Potansiyel Ölçümü

Hazırlanan şerit döküm süspansiyonlarında kullanılan dispersant miktarının süspansiyon üzerindeki etkisini ve homojen dağılımı yani partiküllerin askıda kaldığı zeta potansiyel ve pH değerini belirlemek için Şekil 4.4'te gösterilen ZETASIZER NANO-ZS markalı zeta potansiyel ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.4: ZETASIZER NANO-ZS Markalı Zeta Potansiyel Ölçüm Cihazı.

4.1.3.3. Viskozite Ölçümleri

Şerit döküm süspansiyonlarının reolojik davranışlarını belirlemek için Şekil 4.5'te yer alan Brookfield DVIII ULTRA marka reometre cihazı kullanılmıştır. Viskozite ölçümleri ile süspansiyonun optimum karıştırma süresi, dispersan miktarı tayini ve bağlayıcı plastikleştirici oranı belirlenmiştir.



Şekil 4.5: Brookfield DVIII ULTRA Marka Reometre Cihazı.

4.1.4. Şerit Döküm Sistemi

Şerit döküm işlemi Şekil 4.6'da gösterilen MSE TC-0901AL marka şerit döküm cihazında yapılmıştır.



Şekil 4.6: MSE TC-0901AL Marka Şerit Döküm Cihazı.

4.1.5. Soğuk İzostatik Presleme (CIP)

Şerit döküm işleminden sonra istenen boyutlarda kesimi ve laminasyonu gerçekleştirilen ham şeritlerin tam yoğunluğunu sağlamak için Şekil 4.7’de gösterilen Quintus Tecknologies marka Soğuk İzostatik Presleme (CIP) Cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.7: Quintus Tecknologies marka Soğuk İzostatik Presleme (CIP) Cihazı.

4.1.6. Bağlayıcı Giderme İşlemi

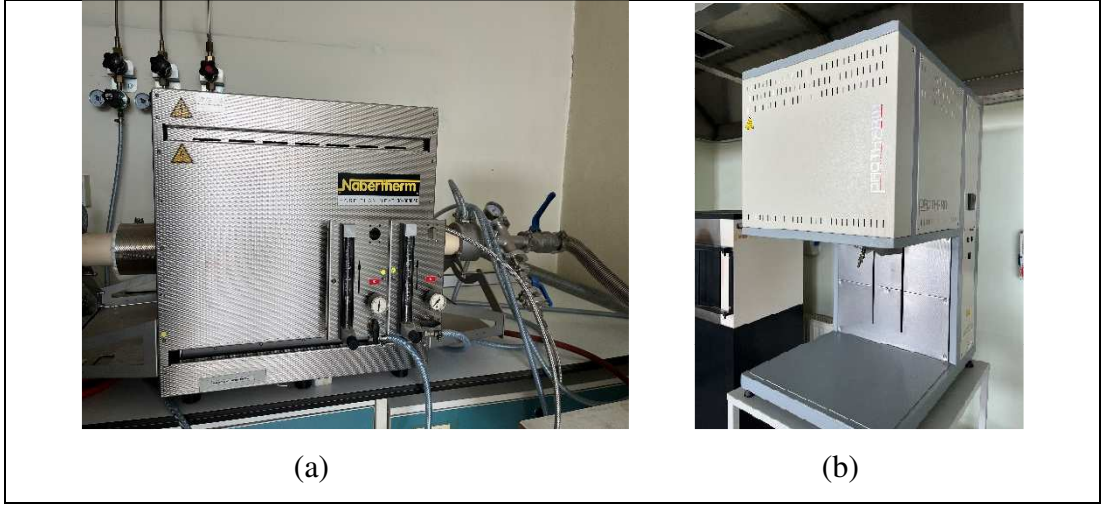
Soğuk izostatik presleme işlemi uygulanan ham şeritlerden organik katkı maddelerini (bağlayıcı ve plastikleştirici) numuneden çıkartmak için bağlayıcı giderme işlemi şekil 4.8'deki Protherm marka bağlayıcı giderme fırınında gerçekleştirilmiştir.



şekil 4.8: Protherm Marka Bağlayıcı Giderme Fırını.

4.1.7. Azotlu ve Açık Hava Ortamında Sinterleme

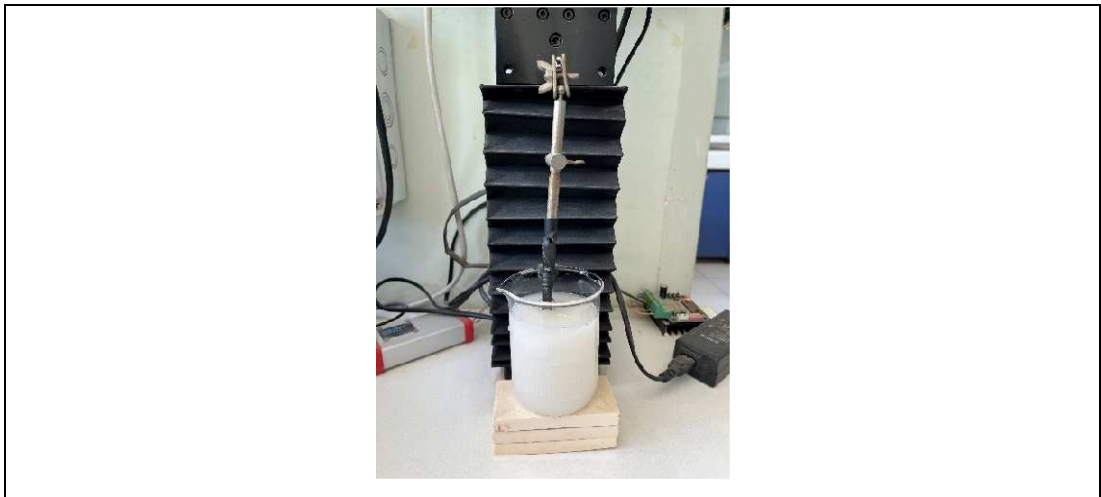
Bağlayıcı giderilme işleminde sonra organik katkı maddeleri bünyesinden uzaklaştırılan numunelere nihai sinterleme işlemini uygulamak üzere şekil 4.9'daki Nabertherm marka sinterleme fırınında azotlu ortamda sinterleme ve Protherm marka sinterleme fırınında ise açık hava sinterleme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 4.9: a) Nabertherm Marka Sinterleme Fırını, (b) Protherm Marka Sinterleme Fırını.

4.1.8. Sol-Jel Yöntemi ile Triksiyum Fosfat (TCP) ve Chitosan Kaplama

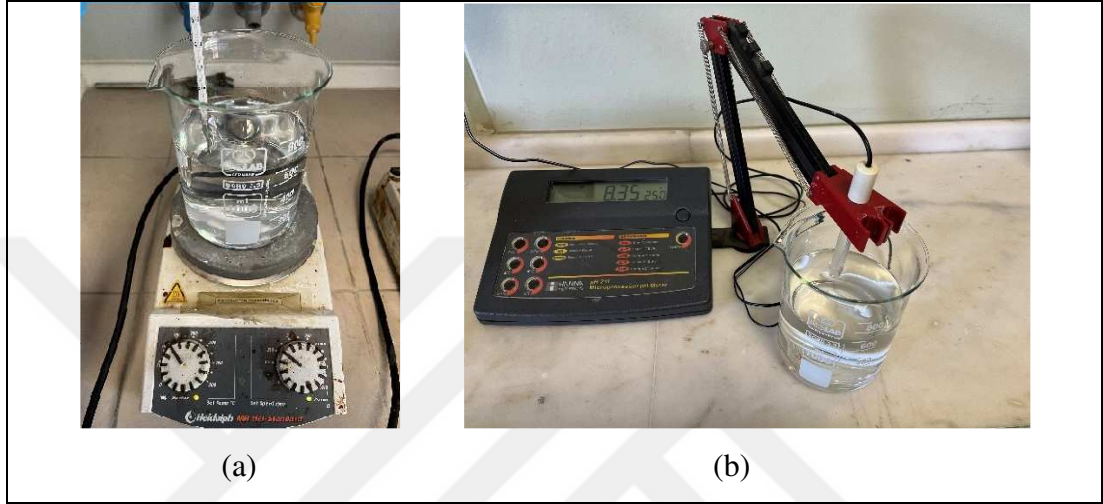
Sinterleme işleminden geçirilmiş nihai numuneler öncelikle ters akış soğutma cihazında dağlanmıştır. Dağlaması yapılan numunelerin kurutulması ve asidinin bünyesinden atılması için Protherm marka sinterleme fırını kullanılmıştır. Ardından sol-jel kaplanması için Şekil 4.10'daki Ebtro marka sol-jel makinesinde kaplaması yapılmıştır. Kaplaması yapılan numunelerin kurutulması Protherm marka sinterleme fırınında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.10: Ebtro Marka Sol-Jel Makinesi.

4.1.9. Yapay Vücut Sıvısı'nda (SBF) Numunelerin Test Edilmesi

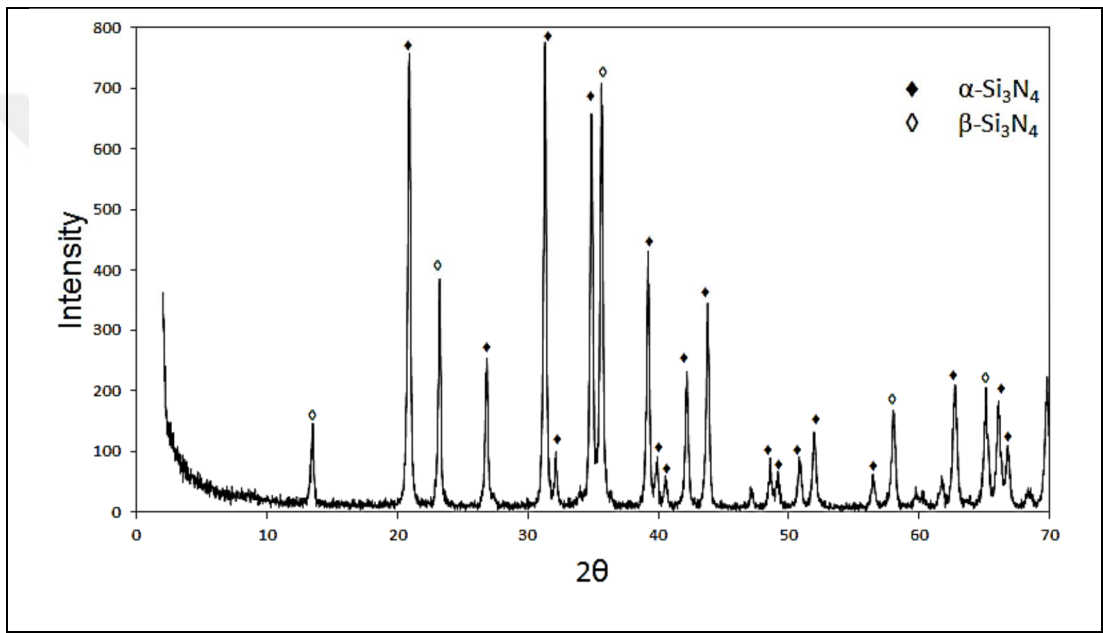
Kaplaması yapılan numunelerin SBF (Yapay Vücut Sıvısı) içerisinde bekletilebilmesi ve biyoaktivitesinin ölçülebilmesi için SBF sıvısı Şekil 4.11'deki Heidolph MR Hei-Standard marka manyetik karıştırıcıda hazırlanmış ve pH ölçümleri Şekil 4.11'deki Hanna marka pH-Ölçer'de yapılmıştır.



Şekil 4.11: a) Heidolph MR Hei-Standard Marka Manyetik Karıştırıcı, HANNA Marka pH-Ölçer.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

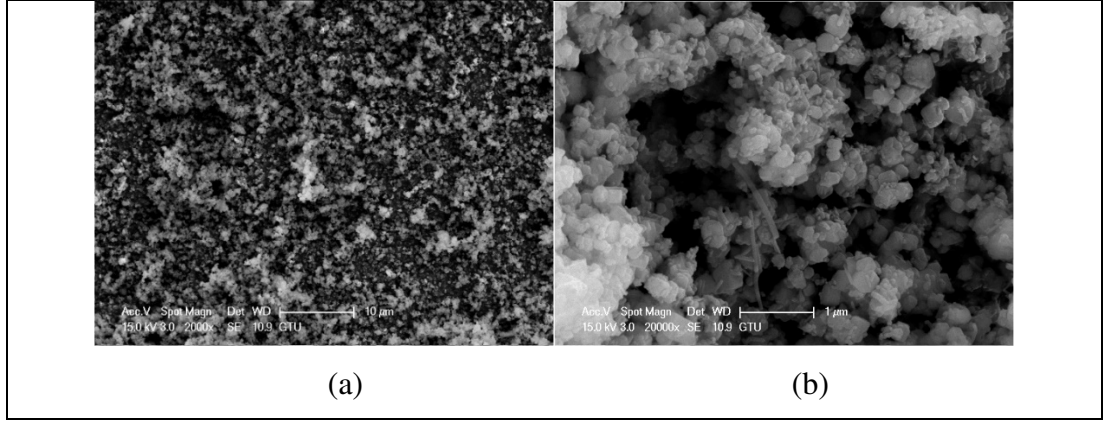
Şerit döküm yöntemi ile Si_3N_4 esaslı seramiklerin üretimi için solvent olarak su bazlı süspansiyonların farklı tür dispersant ve miktarlarda hazırlanması ve dispersiyon özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan Si_3N_4 tozunun ortalama partikül boyutu 231,3 nm ve yüzey alanı 11,12 m^2/g olup kullanılan tozun XRD analizi şekilde, XRF analizi tabloda, SEM görüntüleri Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Tablo 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1: Si_3N_4 Tozuna Ait XRD Analizi.

Tablo 5.1: Si_3N_4 Tozuna Ait XRF Sonuçları.

UBE E10 Si_3N_4							
Element	N	O	Mg	Si	S	Fe	Mo
% ağı.	39,938	<<	<<	60,062	<<	<<	<<



Şekil 5.2: Si_3N_4 Tozuna Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 2000x, b) 20000x.

Şekil 5.1’de XRD hammadde analizi yapılan UBE marka $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozunun analiz sonucunda α fazının yoğunlukta olduğu görülmektedir. Tablo 5.1’deki XRF analizinde ise ağırlıkça %39,938 N elementi, ağırlıkça %60,062 Si elementi varlığından bahsedilmektedir. Şekil 5.2’de ise biyoaktif özelliğe sahip ticari $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ tozuna ait SEM görüntüleri verilmektedir.

5.1. Şerit Döküm Yöntemi Si_3N_4 Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Ham madde karakterizasyonları, zeta potansiyeli ve reolojik ölçümler yapıldıktan sonra deneysel çalışmaların bu kısmında Si_3N_4 kolloidal süspansiyonların hazırlanışı hakkında bilgi verilecektir. Bir önceki bölümde elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak bu adımda deneyleri için farklı oranlarda bağlayıcı ve plastikleştirici eklenmesi yapılmıştır. Hazırlanan reçeteler Tablo 5.2’de verilmektedir.

Tablo 5.2: Şerit Dökümde Kullanılan Reçeteler.

Reçete no	Si_3N_4 (%ağ.)	CaSiO_3 (%ağ.)	PEI (Dispersan) (%ağ.)	DARVAN C-N (Dispersan) (%ağ.)	Destile Su (%ağ.)	Bağlayıcı + Plastikleştirici (%ağ.)	B:P	Porlaştırıcı (Grafit)
B1	39,16	3,42	4,70	-	54,03	47,40	1,44	0
B2	37,80	3,30	4,53	-	52,14	45,74	1,44	3,30
B3	37,06	3,24	4,44	-	51,13	44,86	1,44	5,14
B4	36,23	3,17	4,34	-	49,99	43,85	1,44	7,11
B5	39,16	3,42	-	4,70	54,03	47,40	1,44	0

Tablo 5.2: Devam.

B6	37,80	3,30	-	4,35	52,14	45,74	1,44	3,30
B7	37,06	3,24	-	4,44	51,13	44,86	1,44	5,14
B8	36,23	3,17	-	4,34	49,99	43,85	1,44	7,11

Tablo 5.2’de deneysel çalışmalarda kullanılan koloidal su bazlı süspansiyonların formülasyonları verilmiştir. Bunlara ek olarak süspansiyonlar içinde hata gidermek ve pH ayarını yapmak için BYK marka 011- 012 kodlu köpük kesiciler ve %20’lik 5 M’lık NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Tabloda B1 – B4 kodlu reçetelerde katyonik dispersant olarak PEI, stabilizör olarak ise DISPERBYK-190 kullanılmıştır. B5 – B8 reçetelerinde ise anyonik dispersant olarak DARVAN C-N kullanılmıştır. Süspansiyon reçetelerinin oluşturulmasında literatür ve projeye ait ön deneysel çalışmalardan elde edilen bilgi birikiminden yararlanılarak gerçekleştirilen deneylerin ardından reçetelerin optimizasyonu deneysel çalışmalar sonucu Tablo 5.2’de görülen nihai haline getirilmiştir. CaSiO₃ hem biyoaktiviteyi arttırmak hemde oksit sinter katkısı olması için kullanılmıştır. Katyonik dispersant olan Polietilenimin yani PEI ve anyonik dispersan olan Amonyum Polimetakrilat yani ticari ismiyle DARVAN C-N olmak üzere iki farklı dispersan üzerinden reçeteler hazırlandı. Katyonik ve anyonik dispersanların ya da yüzey aktif maddelerinin arasındaki temel fark hidrofilik ucunda anyonik dispersanların negatif yüklü fonksiyonel gruplar içermesi, katyonik dispersanların ise pozitif yüklü fonksiyonel gruplar içermesi aynı zamanda katyonik dispersanların daha antimikrobiyal bir performans göstermesidir. Fonksiyonel geçişi sağlamak için ağırlıkça %0, %3, %5, %7 (hacimce %0, %10, %15, %20) oranlarında por yapıcı katkı yani grafit reçetelere eklendi. Bu fonksiyonel geçişi sağlamak için her reçeteden 8 kat olmak üzere toplamda 32 katmanlı numuneler şerit dökümden sonra uygun boyutlarda kesilerek üst üste lamine edilmiştir [36], [37], [38], [41], [48], [67].

Silisyum Nitrür ve Kalsiyum Silikat tozu, PEI dispersanı ve DISPERBYK-190 stabilizatörü veya DARVAN C-N dispersanı ve distile su tartıldıktan sonra değirmende karıştırılmak üzere plastik öğütme şişelerine koyulur. Ardından silisyum nitrür bilyaları koyduktan sonra değirmende 24 saat 60 rpm’de disperse edilmek üzere karıştırılır.

24 saat sonunda değirmende disperse edilen seramik çamuruna bağlayıcı ve plastikleştirici ile katkılanır. Gözenekli reçeteler için ekstra olarak Grafit de katkılanır. Daha sonra 4 saat 60 rpm’de değirmende karıştırılır. 4 saat sonunda 5M (50 ml distile

su ve 10 gr NaOH peleti) NaOH ve su tampon çözeltisinden katkılanarak pH ayarlaması yapılır ve pH ölçüm çubuğu ile ölçülür. Daha sonra köpük kesici katkılanması yapılır ve seramik süspansiyonlar beherlere alınarak içine manyetik balık koyulur. Manyetik karıştırıcıda 2 saat 100 rpm'de karıştırılır ve böylece köpük kesici etkisiyle süspansiyon içerisindeki hava kabarcıklarının yüzeye çıkarak en aza indirgenmesi sağlanır. 2 saat karıştırmadan sonra karışımlar 1 saat dinlendirilir. Dinlendirilmesinin ardından doktor bıçağı ve şerit döküm yöntemiyle 3 cm/dk hızında, cam tablalar üzerine döküm gerçekleştirilir ardından kuruması için oda sıcaklığına bırakılır. Analiz ve deneyler kapsamında optimize edilmiş reçeteler olan B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8 reçeteleriyle yapılan dökümlerden bazı örnek görseller Şekil 5.3 ve 5.4'te gösterilmiştir.

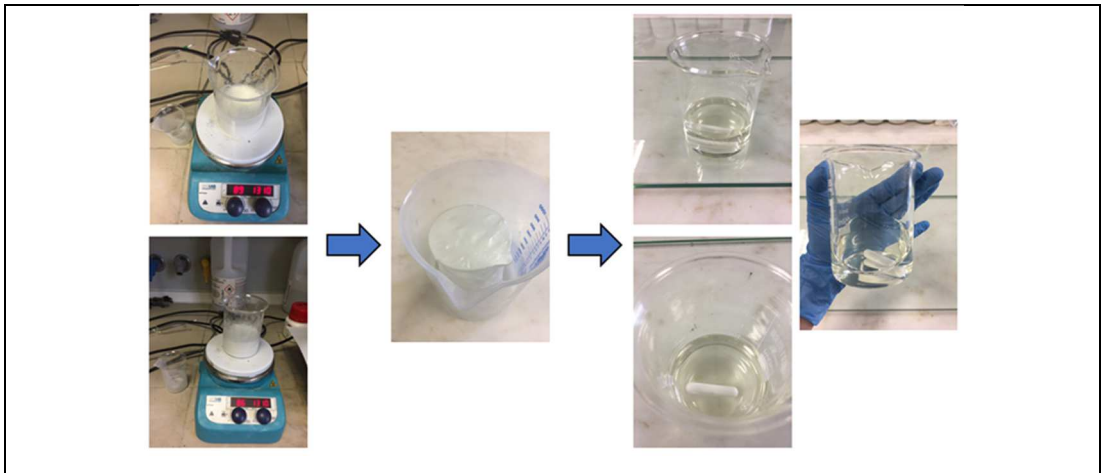


Şekil 5.3: DARVAN C-N Dispersanı Esaslı Şerit Dökümü Fotoğrafları.



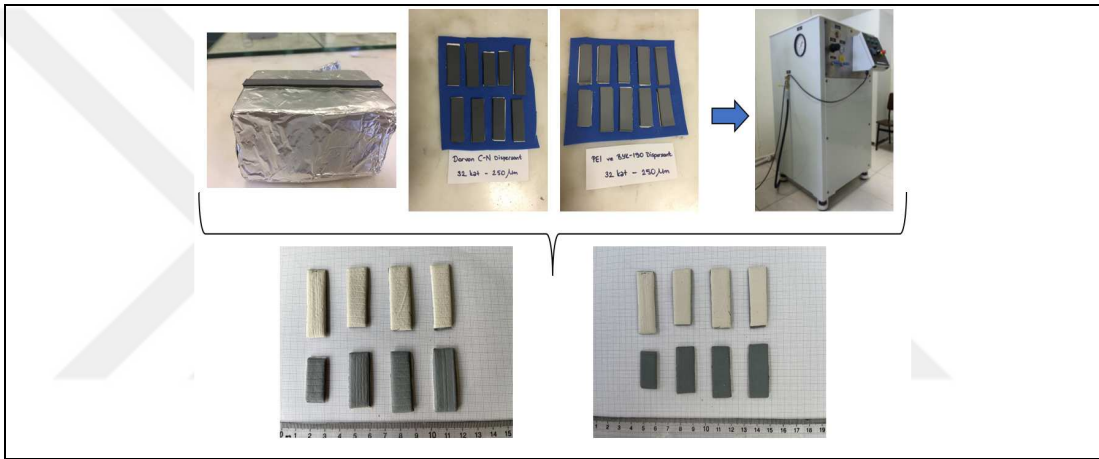
Şekil 5.4: PEI Dispersanı Esaslı Şerit Dökümü Fotoğrafları.

Bağlayıcı olarak kullanılan Hidroksi propil metil selüloz (HPMC) ağırlıkça %15'lik olarak destile su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla hazırlanmaktadır. Öncelikle destile su 85°C seviyesinde ısıtılır ardından HPMC tozu suyun içerisine manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı çalışıyor iken katılır. HPMC, destile su içerisinde tamamen çözüldükten sonra oda sıcaklığındaki su dolu bir beherde bekletilir ardından hazırlanan karışımın hava ile teması parafin ile kesilerek dinlenmeye bırakılır. Bağlayıcı hazırlama aşamaları Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



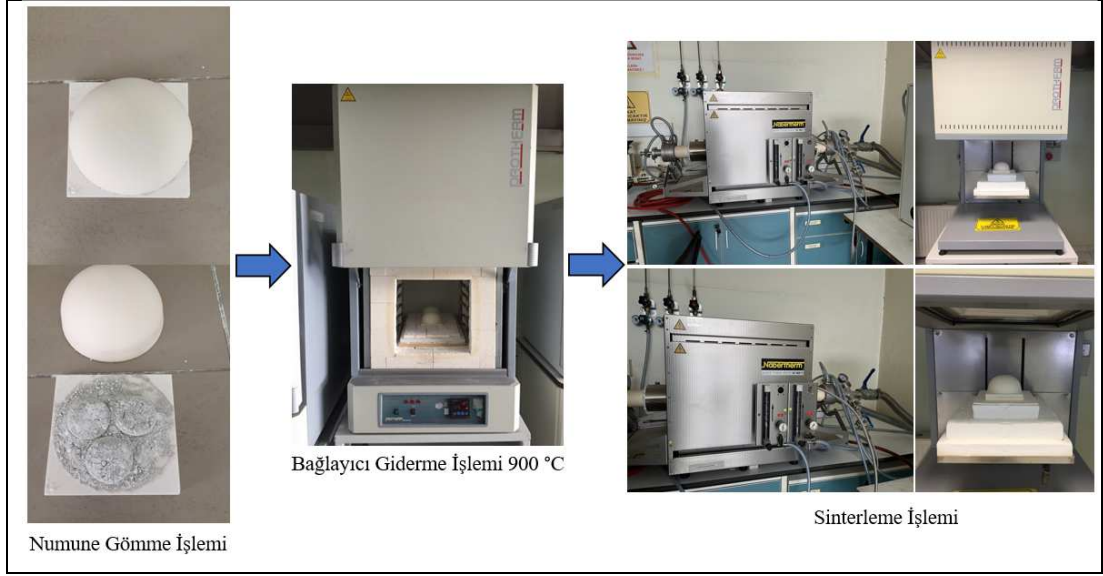
Şekil 5.5: Hidroksipropil Metil Selüloz (HPMC) Bağlayıcısının Hazırlanışı.

Dökümü yapılan reçeteler daha sonra kurumak üzere oda sıcaklığında 1-2 gün bekletilmiştir. Kuruyan şerit dökümlerin kesim ve laminasyon işlemi yapılmıştır. Laminasyon işleminde katmanlar 4'e ayrılmış ve reçetelerde belirtildiği gibi en alt katmanda porlaştırıcı ajanı ağırlıkça %0 olmak üzere en üst katmana doğru artarak hazırlanan reçetelerde her katman 8 şerit içerecek şekilde 32 katmanlı bir yapı elde edilmiştir. Ardından Soğuk İzostatik Presleme (CIP) yöntemiyle 2000 bar basınçta ve 2 dakika süresince preslenmiştir. Soğuk izostatik pres bacınının seçimi, önceki deneysel çalışmalarda optimize edilen basınç değeri üzerinden yapılmıştır [48], [67]. Bu işlemler ve sonucunda elde edilen ham şerit numuneler Şekil 5.6'da sırasıyla gösterilmiştir.



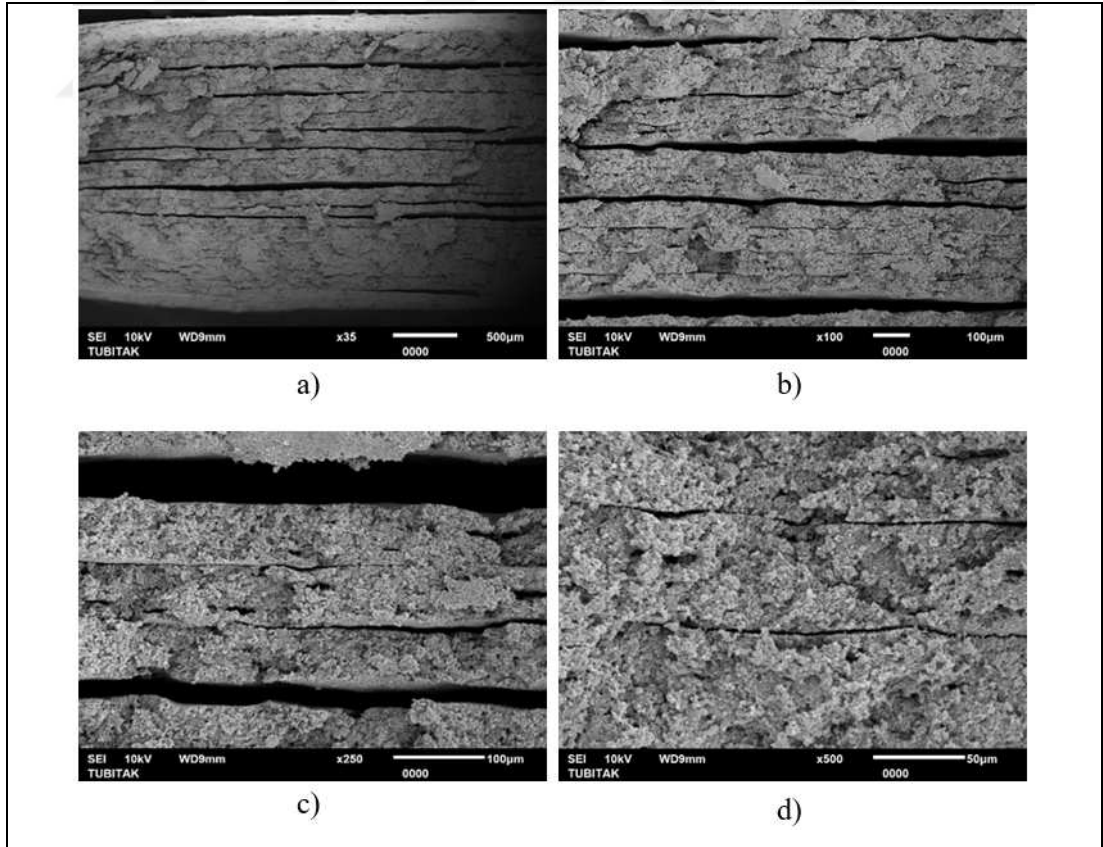
Şekil 5.6: PEI Dispersanı Esaslı Numunelerin Kesim, Laminasyon, Soğuk İzostatik Presleme (CIP) İşlemleriyle Ham Şerit Haline Dönüştürülmesi.

Soğuk izostatik presleme yöntemiyle elde edilen ham şeritler öncelikle bağlayıcı giderme işlemine tabi tutularak numune içerisinden bağlayıcı ve plastikleştirici katkıları 900°C'de giderilmiş ardından açık hava ve azotlu atmosfer ortamlarında belirlenen sıcaklıklarda (1500°C-1550°C-1600°C-1650°C) sinterlenmişlerdir. Azot atmosferindeki basınç optimumu literatür ve önceki deneysel çalışmalar kapsamında belirlenmiştir. Literatüre göre α -Si₃N₄ faz oluşumu için tipik basınç 1-8 bar azot atmosferi altında düşük oksijen basıncında gerçekleşmektedir. Bu çalışmada 1 bar azot basıncı kullanılmıştır. Şekil 5.7'de bu işlemler sırasıyla gösterilmektedir [74].



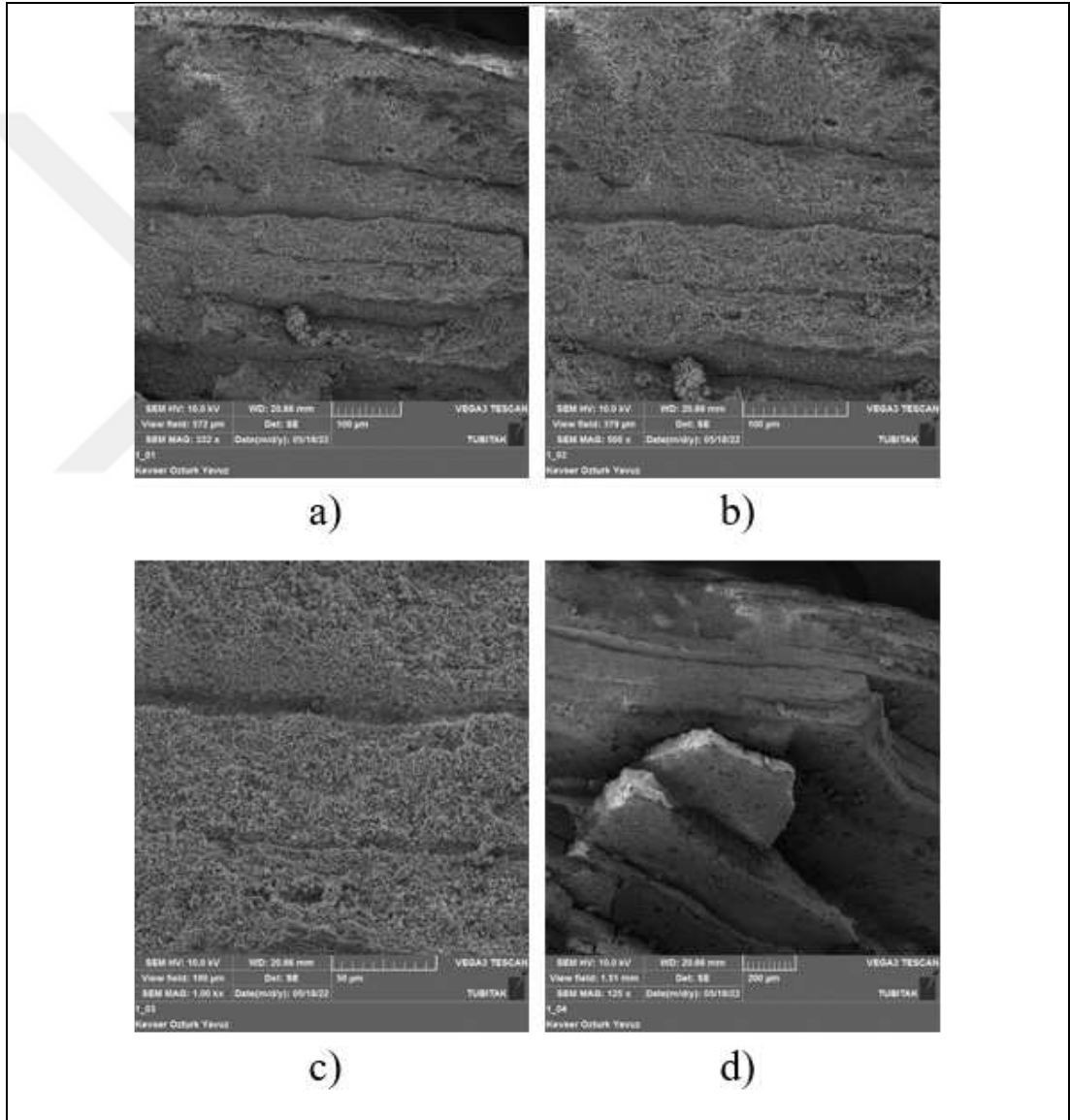
Şekil 5.7: Ham Şeritlerin Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme İşlemleri.

Sinterlenen numunelere ait SEM ve XRD Analizi sonuçları Şekil 5.8 – Şekil 5.28 arasındaki şekillerde gösterilmektedir.



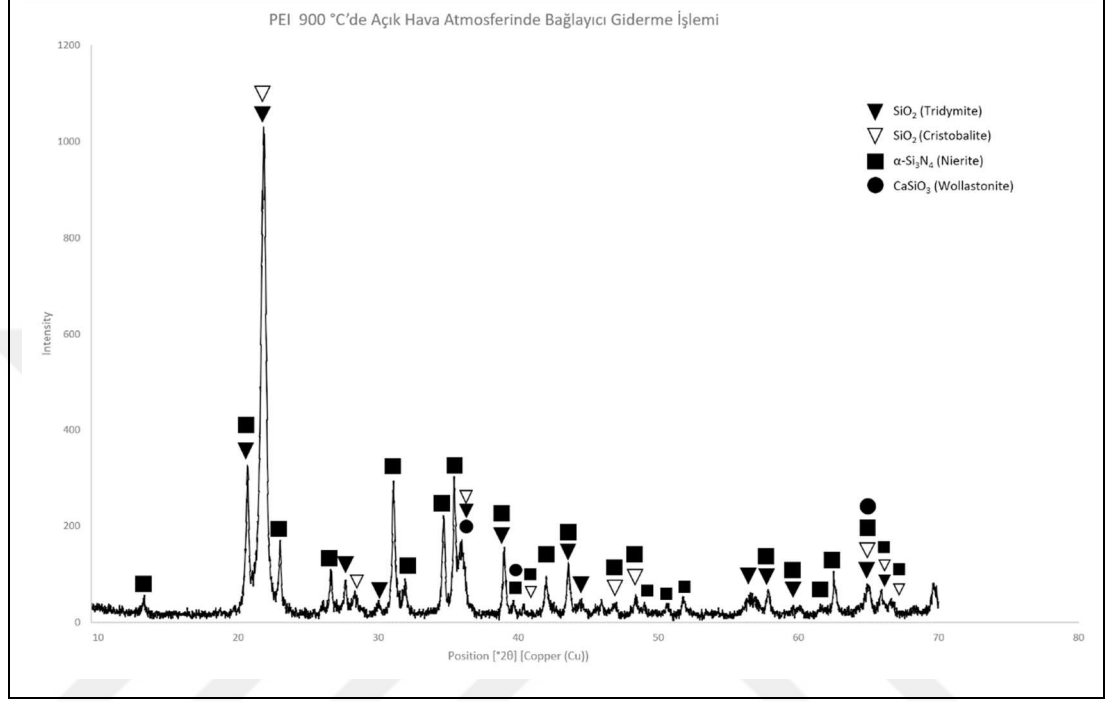
Şekil 5.8: PEI Esaslı Ham Şeritlerin Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 35x, b) 100x, c) 250x, d) 500.

Şekil 5.8’de PEI esaslı ham şeritlerin SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerine bakıldığında katmanlı yapının elde edildiği görülmektedir. Farklı katmanların birbirine tutunmaları incelenmiştir. PEI esaslı ham şeritlerden 32 katmanlı, porlaştırıcı içeriği bakımından fonksiyonel geçişin sağlandığı yapının elde edildiği görülmektedir. Sinterleme olmadığından fonksiyonel dereceli numuneni SEM görüntüsüne bakıldığında ham şerit katmanlarının açıkça görüldüğü ve yapıda bütünleşmenin sağlanamadığı görülmektedir.



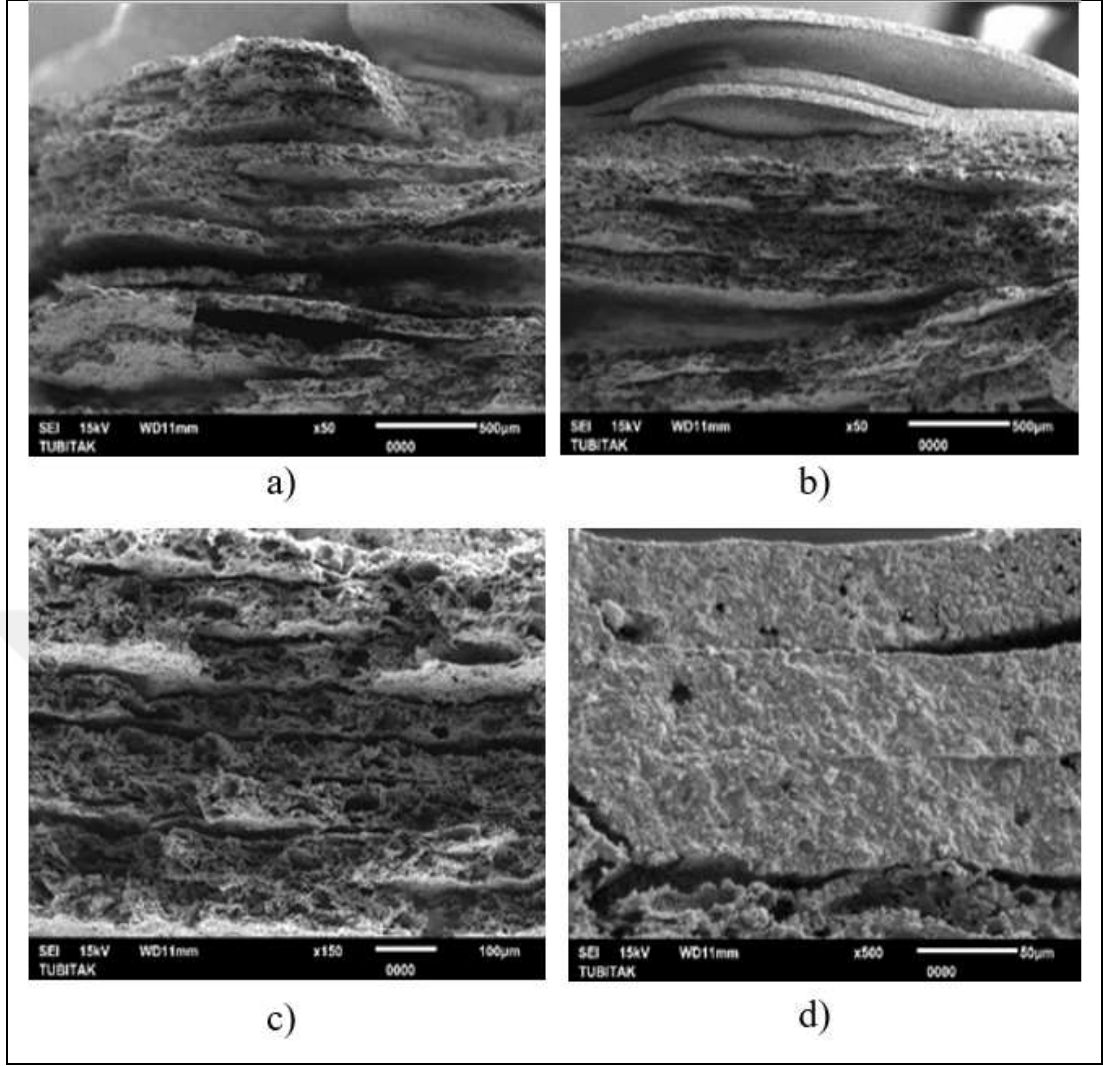
Şekil 5.9: PEI Esaslı Numunelerin 900°C’de Bağlayıcı Giderme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 332x, b) 500x, c) 1000x, d) 125x.

Şekil 5.9’da PEI esaslı numunenin 900°C’de bağlayıcı giderme işlemi sonrası SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 5.9’da verilen ham şerit SEM görüntülerine göre yapının ön sinterleme etkisiyle birleştiği görülmektedir. Ön sinterleme etkisiyle bağlayıcı ve plastikleştirici ajanları yapıdan uzaklaştırılmıştır.



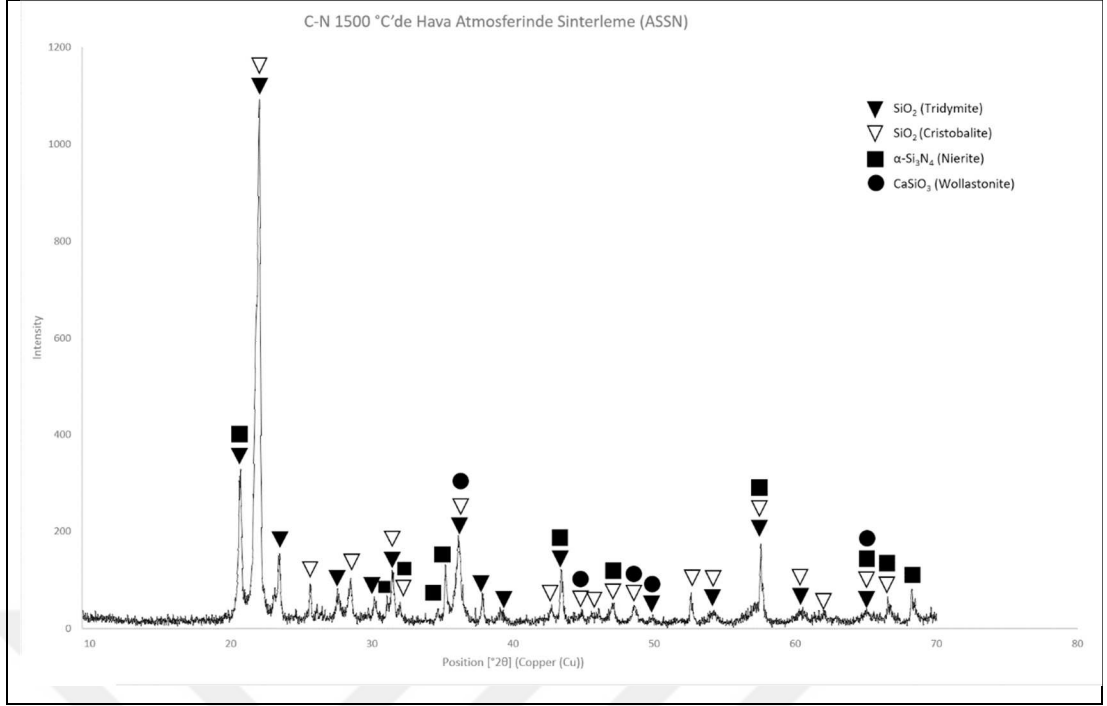
Şekil 5.10: PEI Esaslı Numunelerin 900°C’de Bağlayıcı Giderme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.

Şekil 5.10’da PEI esaslı olarak hazırlanmış olan reçeteye ait bağlayıcı giderme işlemine ait XRD analiz sonucu verilmiştir. XRD grafiğine bakıldığında en büyük pik şiddetinin Tridymite ve Cristobalite’e ait olduğu görülmektedir. Daha sonra Nierite ve Wollastonite fazları da sistemde bulunmaktadır.



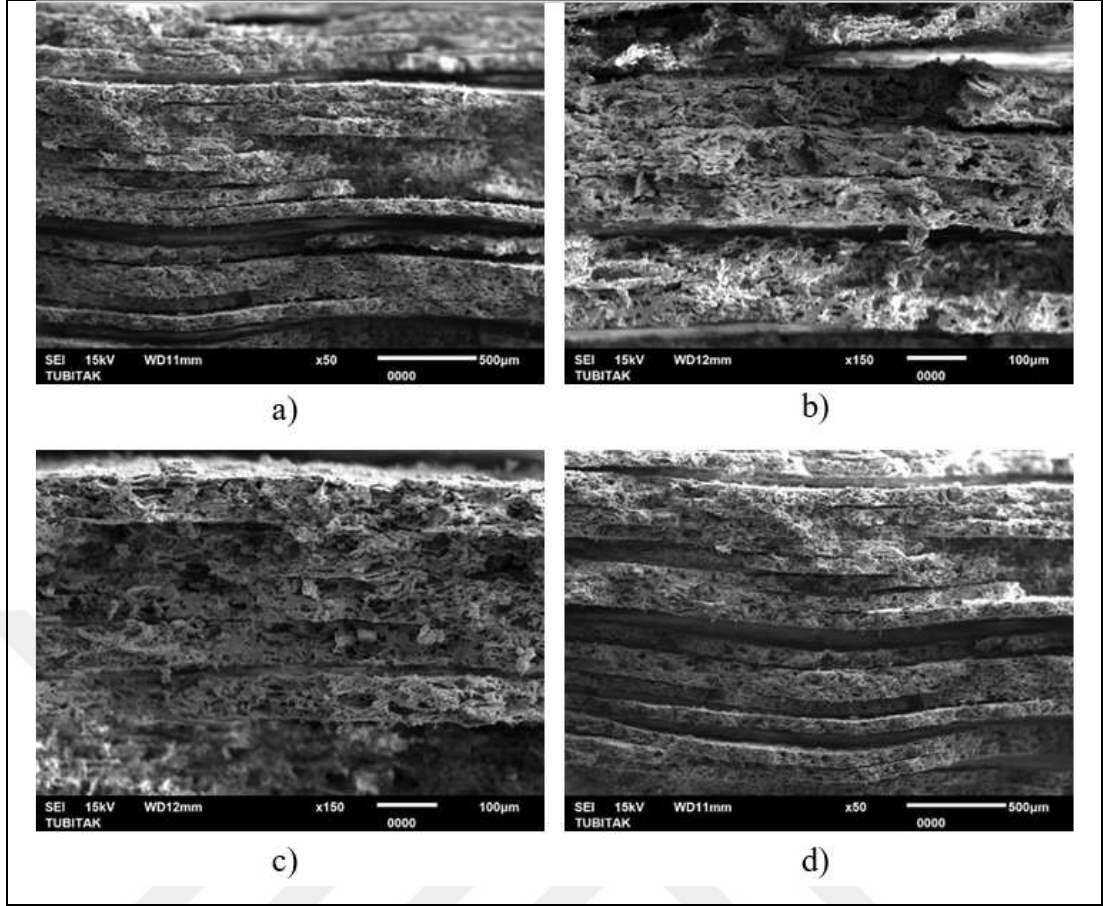
Şekil 5.11: DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1500°C’de Hava Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 50x, c) 150x, d) 500x.

Şekil 5.11’de DARVAN C-N esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1500°C’de hava atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Sinterleme atmosferinin seçilmesi üzerine bu çalışma yapılmıştır. Hava atmosferinde yapılan sinterlemede istenilen düzeyde yapının birbiriyle tutunması sağlanamamıştır.



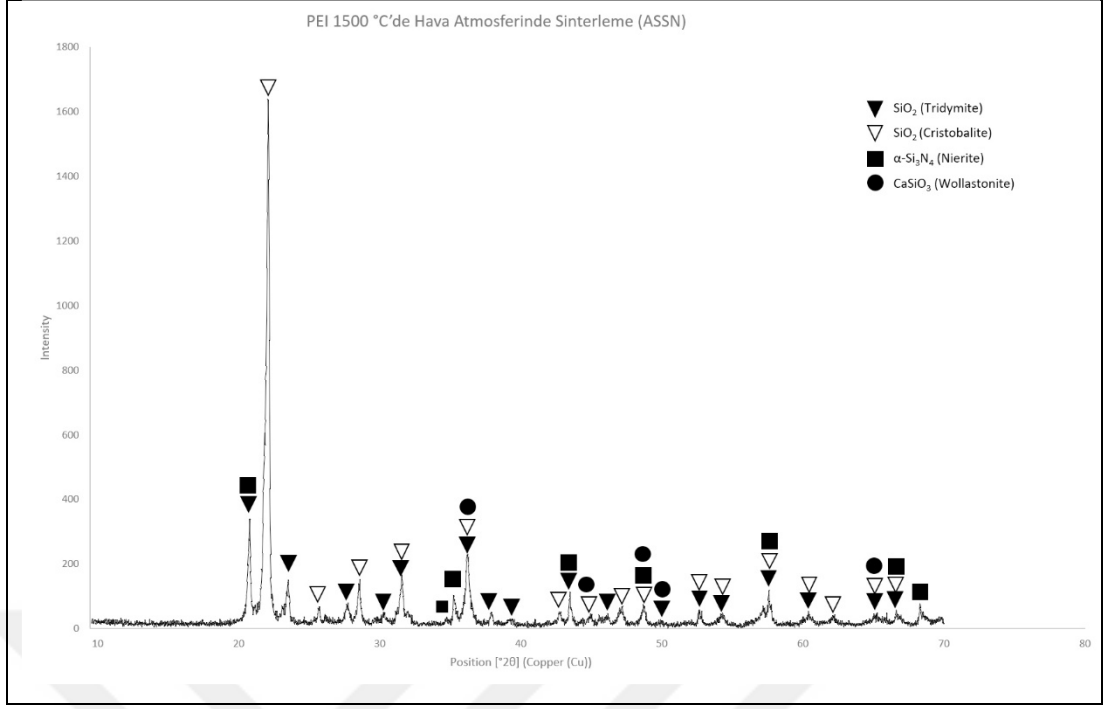
Şekil 5.12: DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1500°C'de Hava Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.

Şekil 5.12'de DARVAN C-N esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1500°C'de hava atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait XRD grafiği verilmektedir. XRD grafiğine bakıldığında en büyük pik şiddetinin Tridymite ve Cristobalite'e ait olduğu görülmektedir. Daha sonra Nierite ve Wollastonite fazları da sistemde bulunmaktadır.



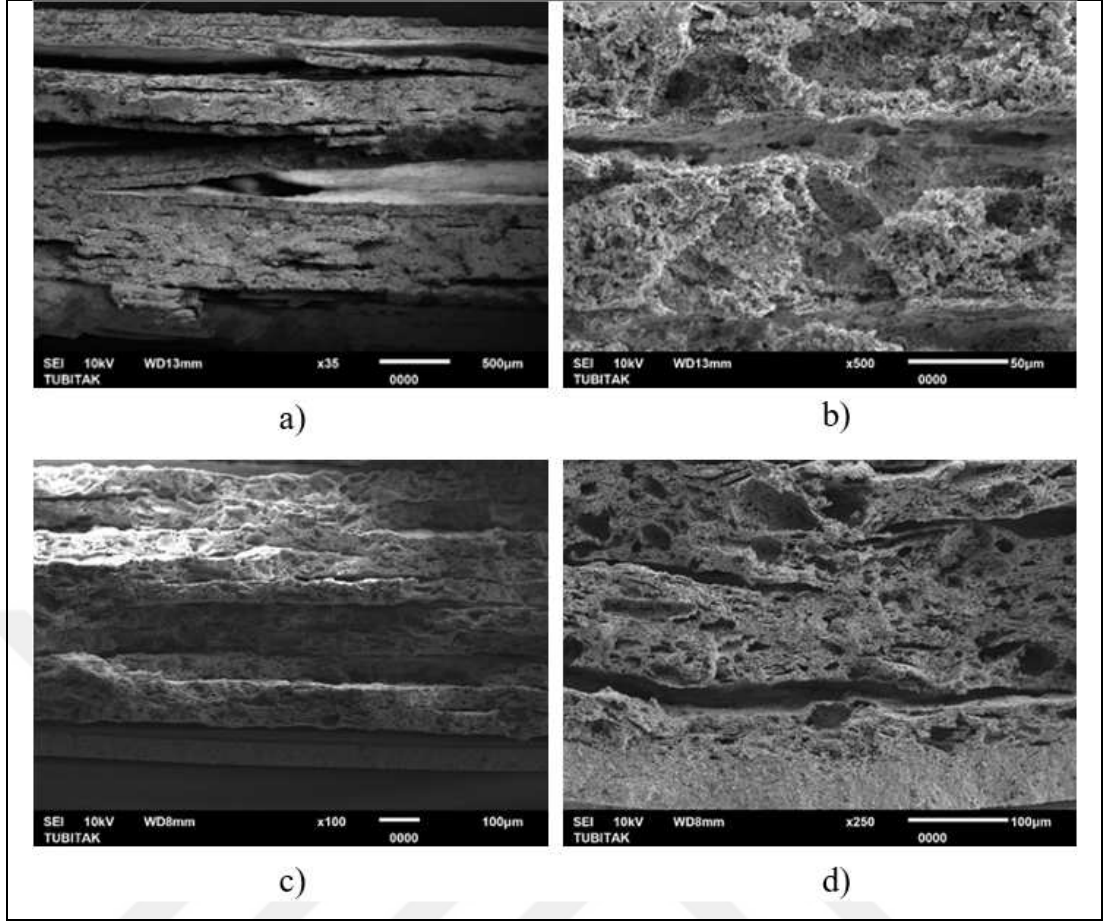
Şekil 5.13: PEI Esaslı Numunelerin 1500°C’de Hava Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 50x, b) 150x, c) 150x, d) 50x.

Şekil 5.13’te PEI esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1500°C’de hava atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Sinterleme atmosferinin ve farklı dispersan seçiminin fonksiyonel derecelendirilmiş yapı üzerine etkisi incelenmiştir. PEI esaslı numuneye ait hava atmosferinde yapılan sinterlemenin DARVAN C-N esaslı numuneye göre katmanların oldukça birbirine tutunduğu görülmektedir.



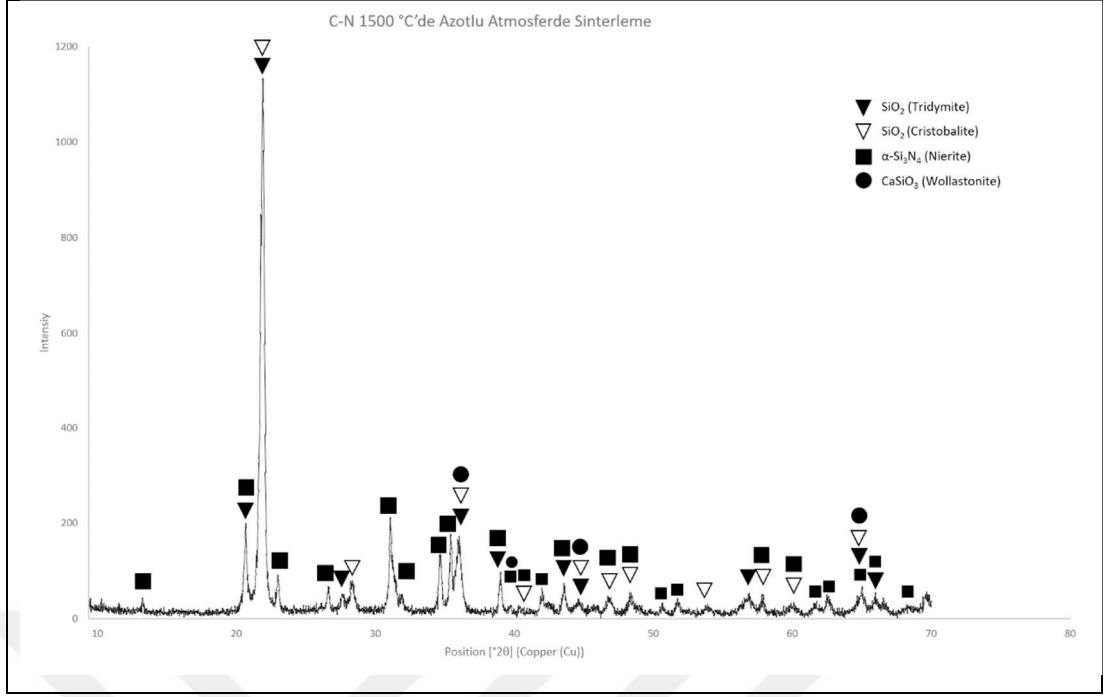
Şekil 5.14: PEI Esaslı Numunelerin 1500°C'de Hava Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.

Şekil 5.14'te PEI esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1500°C'de hava atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait XRD grafiği verilmektedir. XRD grafiğine bakıldığında en büyük pik şiddetinin Cristobalite'e ait olduğu görülmektedir. Daha sonra Tridymite, Nierite ve Wollastonite fazları da sistemde bulunmaktadır.



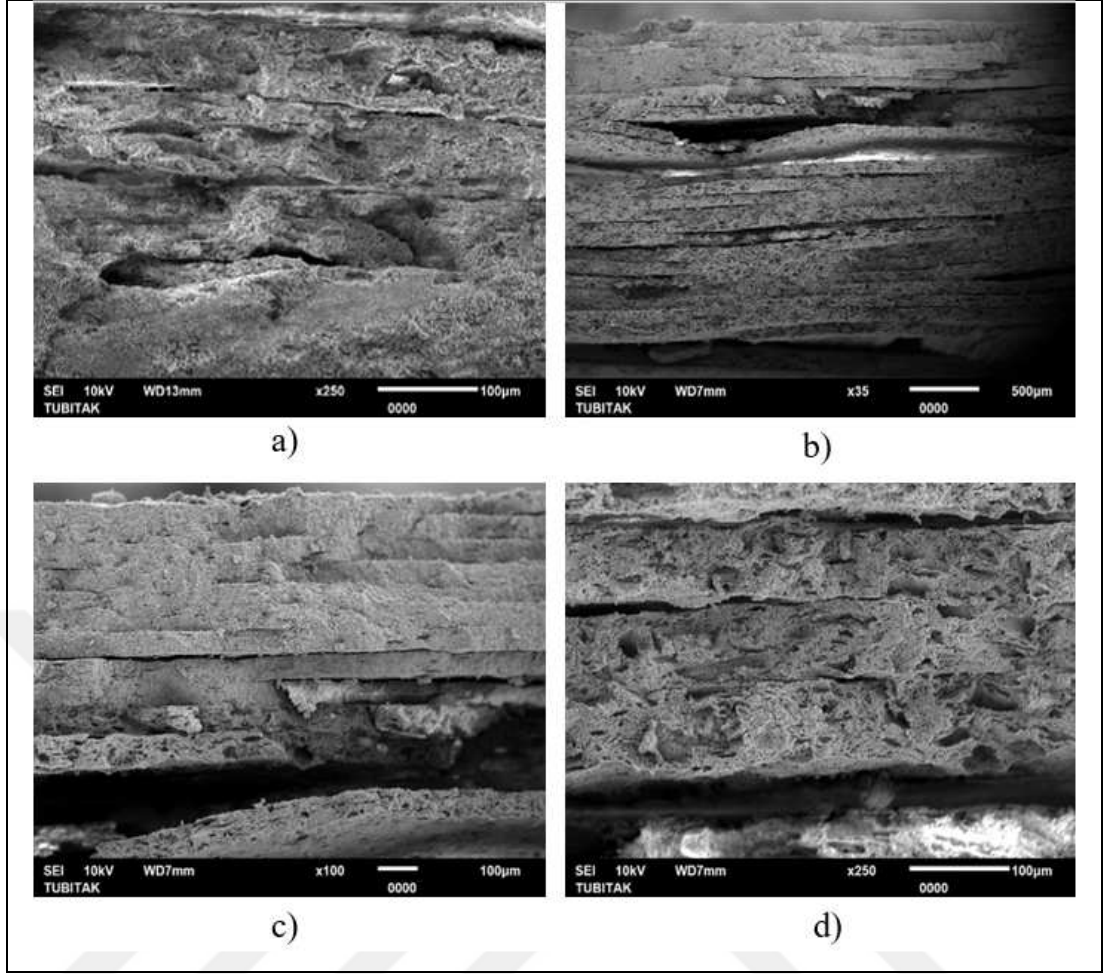
Şekil 5.15: DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1500°C’de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 35x, b) 500x, c) 100x, d) 250x.

Şekil 5.15’te DARVAN C-N esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1500°C’de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Farklı sinterleme atmosferinin DARVAN C-N üzerine etkisi incelenmiştir. Hava sinterli DARVAN C-N esaslı numuneye göre azot atmosferinde sinterlenen numunenin daha iyi şekilde sinterlendiği ve fonksiyonel yapının birbirine daha iyi tutunduğu görülmektedir.



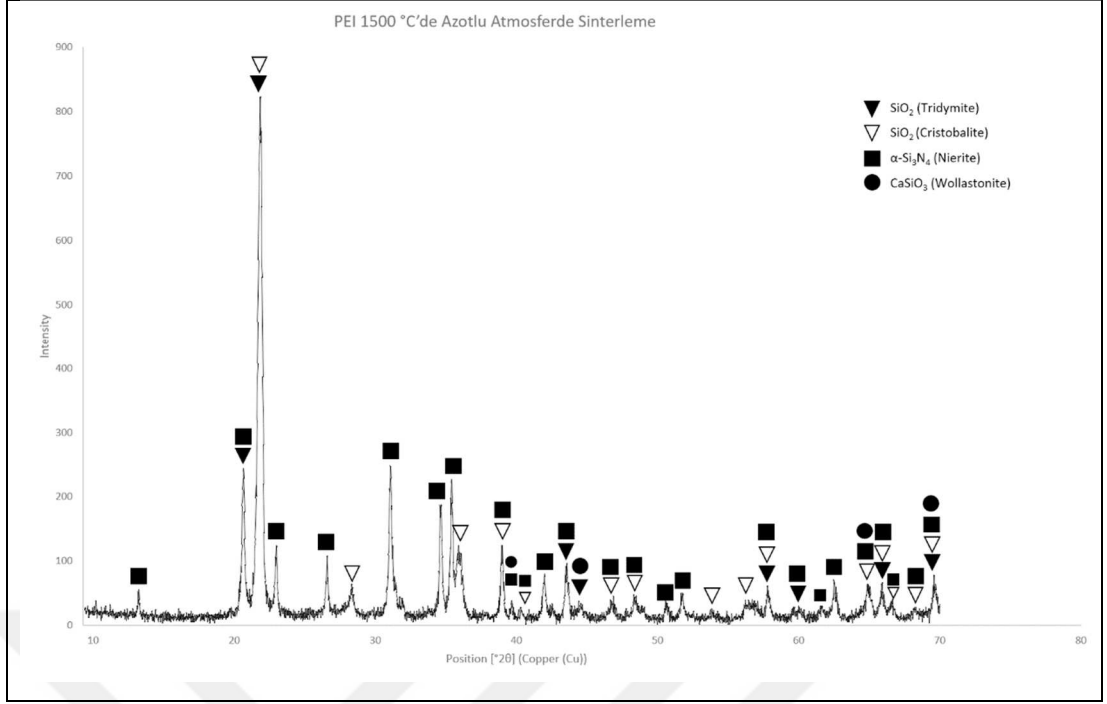
Şekil 5.16: DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1500°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.

Şekil 5.16'da DARVAN C-N esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1500°C'de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait XRD grafiği verilmektedir. XRD grafiğine bakıldığında en büyük pik şiddetinin Cristobalite'e ve Tridymite'e ait olduğu görülmektedir. Daha sonra Nierite ve Wollastonite fazları da sistemde bulunmaktadır.



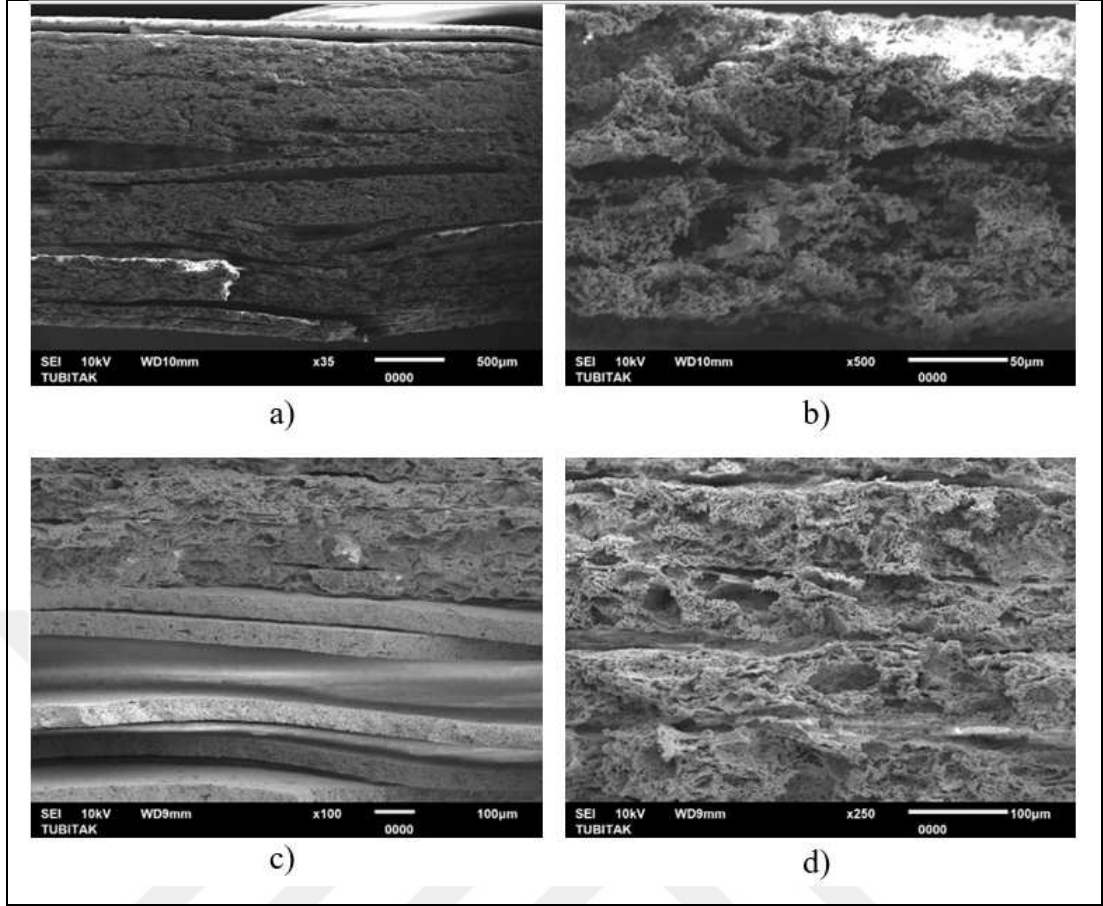
Şekil 5.17: PEI Esaslı Numunelerin 1500°C’de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 250x, b) 35x, c) 100x, d) 250x.

Şekil 5.17’de PEI esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1500°C’de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Farklı sinterleme atmosferinin PEI üzerine etkisi incelenmiştir. Hava sinterli PEI esaslı numuneye göre azot atmosferinde sinterlenen numunenin daha iyi şekilde sinterlendiği ve fonksiyonel yapının birbirine daha iyi tutunduğu görülmektedir.



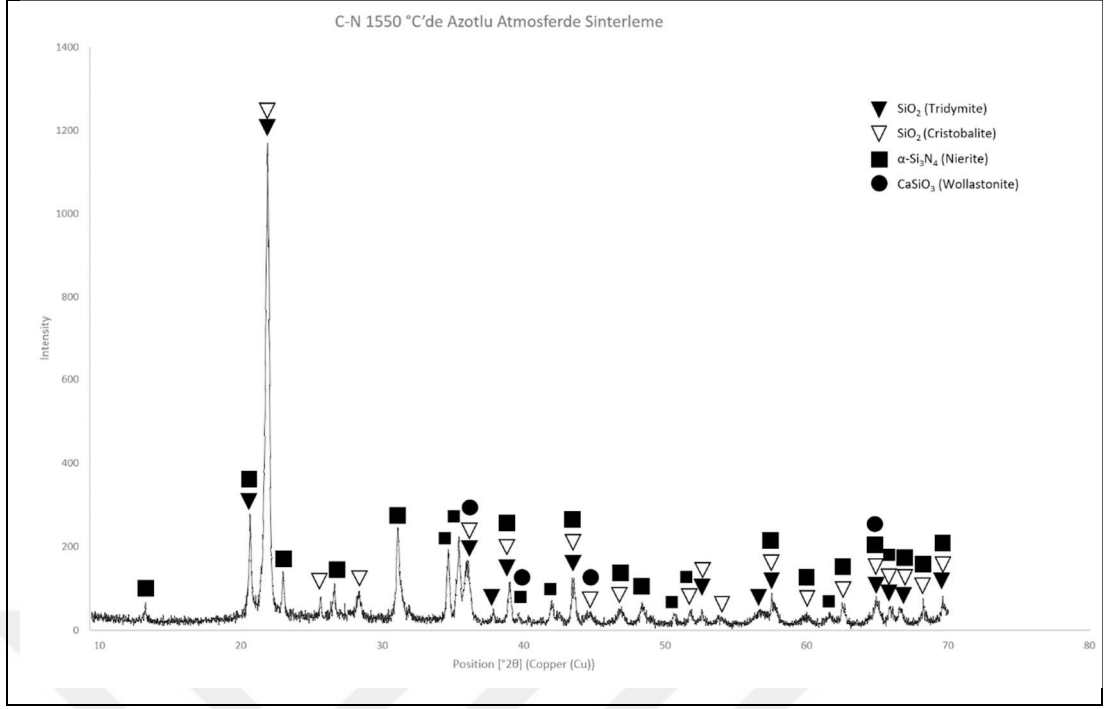
Şekil 5.18: PEI Esaslı Numunelerin 1500°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.

Şekil 5.18'de PEI esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1500°C'de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait XRD grafiği verilmektedir. XRD grafiğine bakıldığında en büyük pik şiddetinin Cristobalite'e ve Tridymite'e ait olduğu görülmektedir. Daha sonra Nierite ve Wollastonite fazları da sistemde bulunmaktadır.



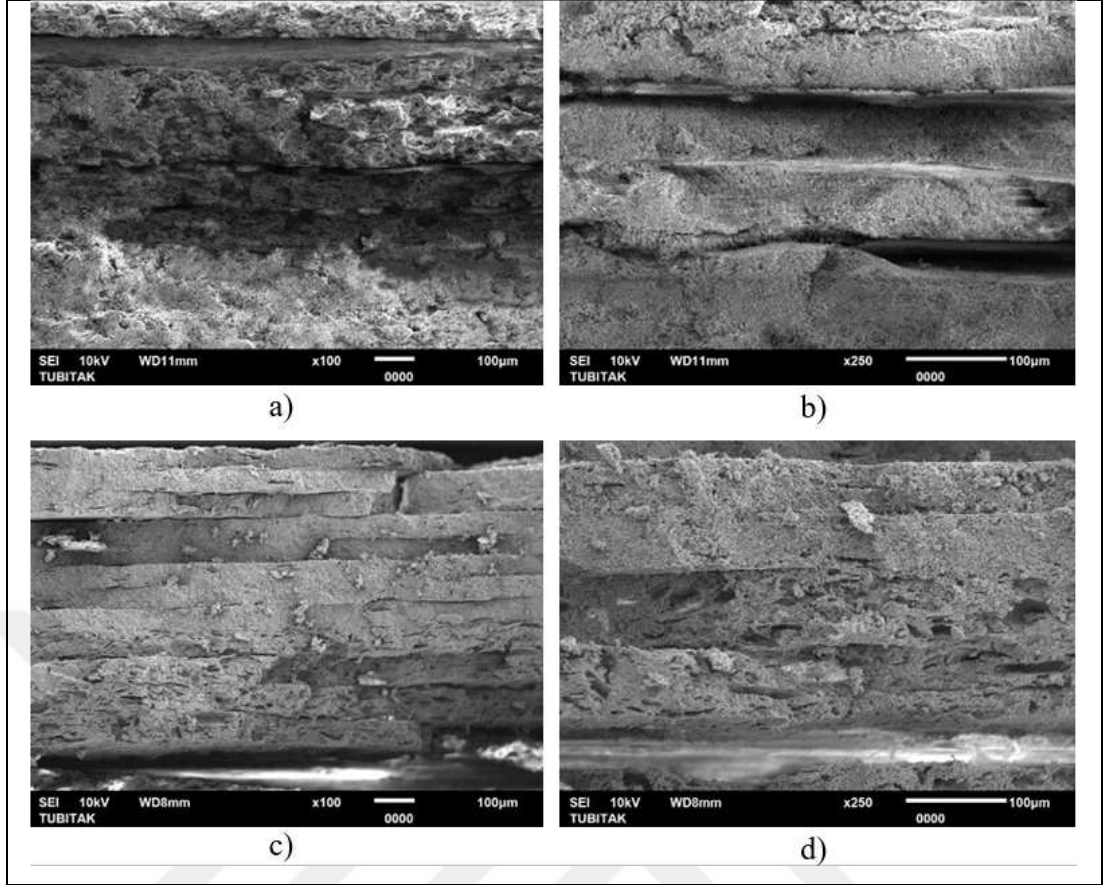
Şekil 5.19: DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1550°C’de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 35x, b) 500x, c) 100x, d) 250x.

Şekil 5.19’da DARVAN C-N esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1550°C’de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Farklı sinterleme atmosferi ve artan sıcaklığın DARVAN C-N üzerine etkisi incelenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte yapının daha iyi sinterlendiği görülmektedir.



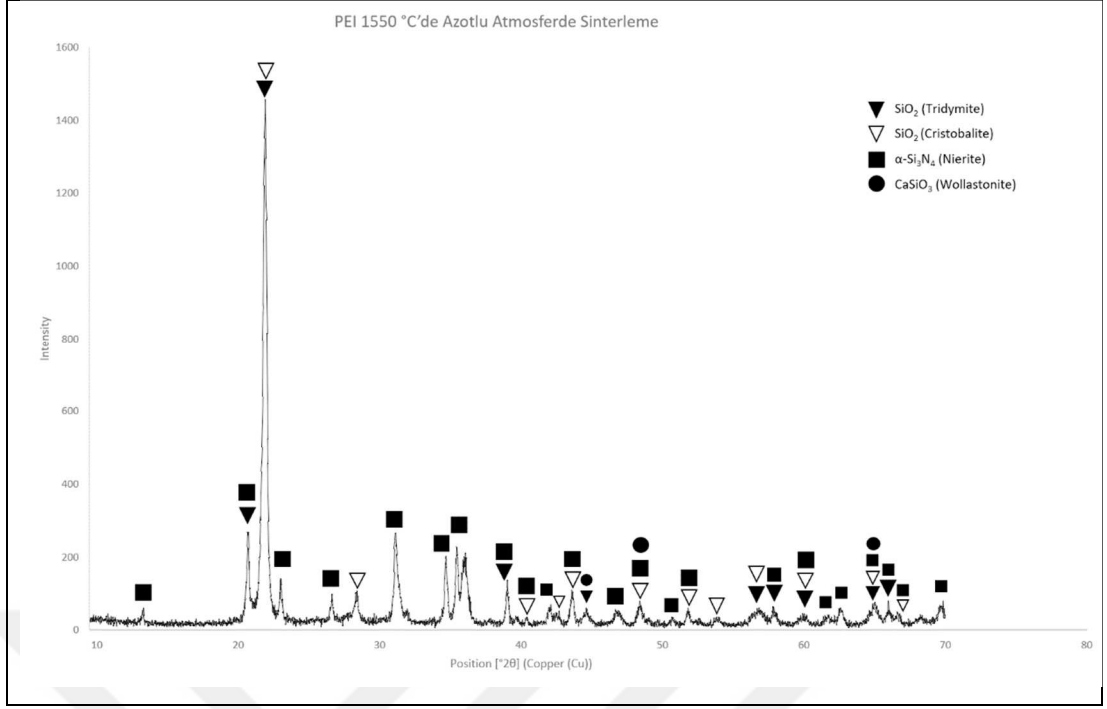
Şekil 5.20: DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1550°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.

Şekil 5.20'de DARVAN C-N esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1550°C'de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait XRD grafiği verilmektedir. XRD grafiğine bakıldığında en büyük pik şiddetinin Cristobalite'e ve Tridymite'e ait olduğu görülmektedir. Daha sonra Nierite ve Wollastonite fazları da sistemde bulunmaktadır. Artan sıcaklıkla birlikte Nierite fazının pik şiddeti de artmıştır.



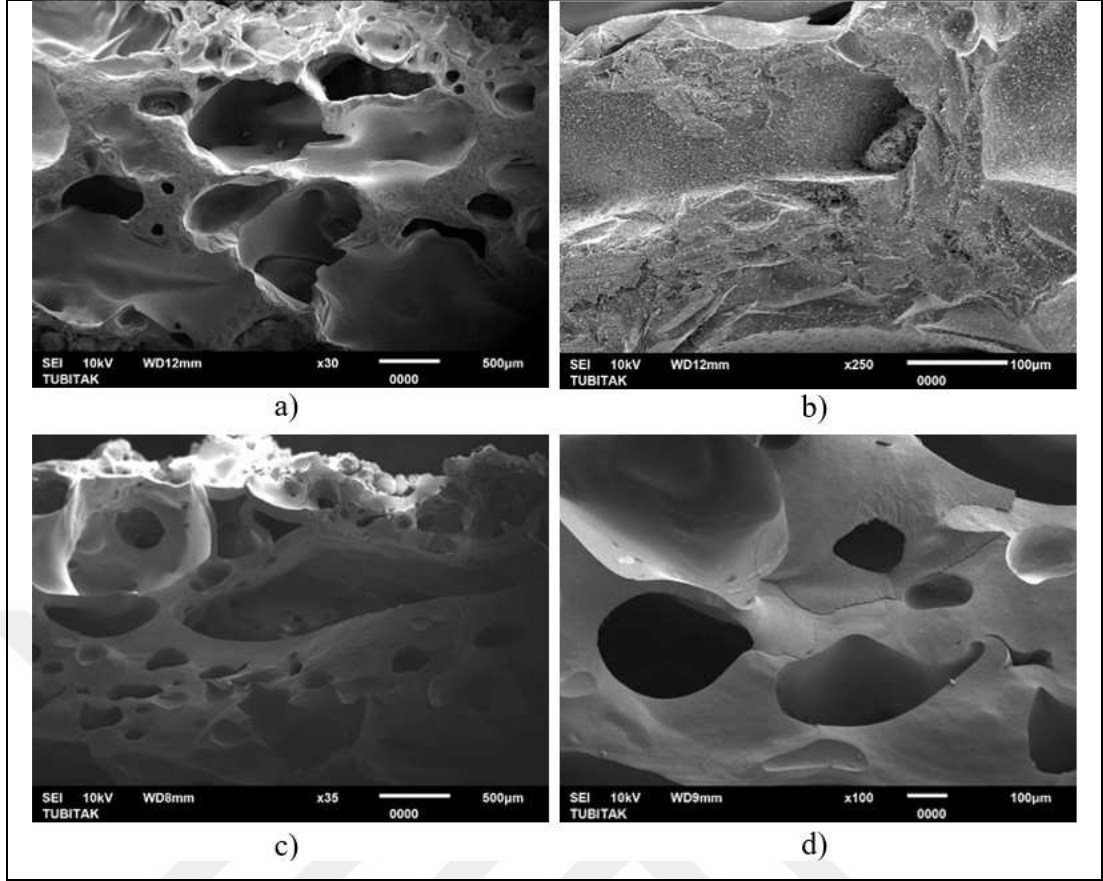
Şekil 5.21: PEI Esaslı Numunelerin 1550°C’de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 100x, b) 250x, c) 100x, d) 250x.

Şekil 5.21’de PEI esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1550°C’de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Farklı sinterleme atmosferi ve artan sıcaklığın PEI üzerine etkisi incelenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte yapının daha iyi sinterlendiği görülmektedir.



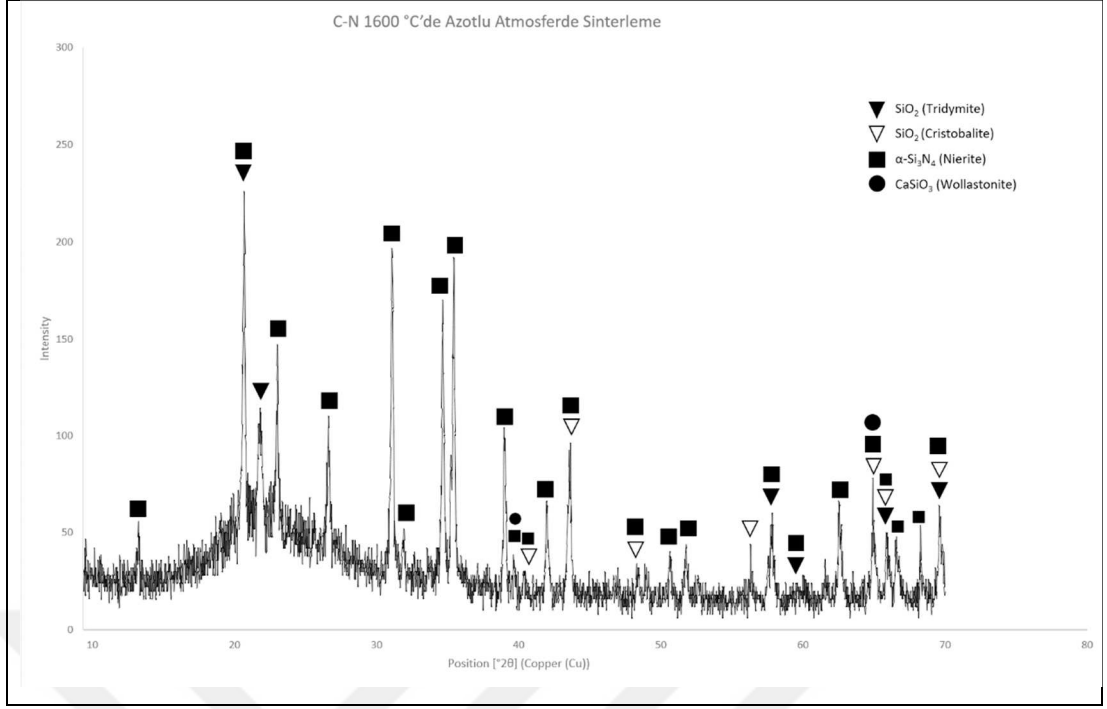
Şekil 5.22: PEI Esaslı Numunelerin 1550°C’de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.

Şekil 5.22’de PEI esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1550°C’de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait XRD grafiği verilmektedir. XRD grafiğine bakıldığında en büyük pik şiddetinin Cristobalite’e ve Tridymite’e ait olduğu görülmektedir. Daha sonra Nierite ve Wollastonite fazları da sistemde bulunmaktadır. DARVAN C-N esaslı 1550°C’deki azotlu atmosfer sinterlemesinde Nierite fazının pik şiddetiyle benzer bir sonuç gözlemlenmiştir.



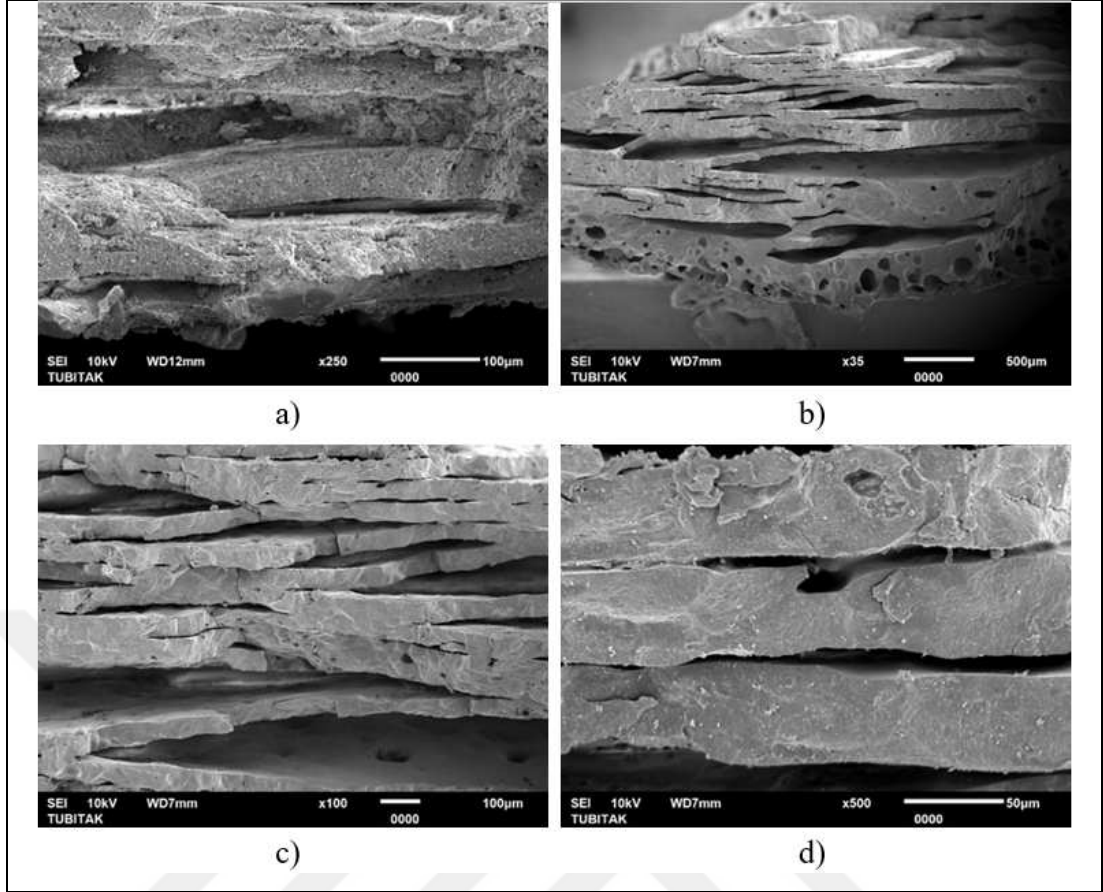
Şekil 5.23: DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1600°C’de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 30x, b) 250x, c) 35x, d) 100x.

Şekil 5.23’te DARVAN C-N esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1600°C’de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Farklı sinterleme atmosferi ve artan sıcaklığın DARVAN C-N üzerine etkisi incelenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte katmanlı dizilimin bütünleşerek yekpare bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir.



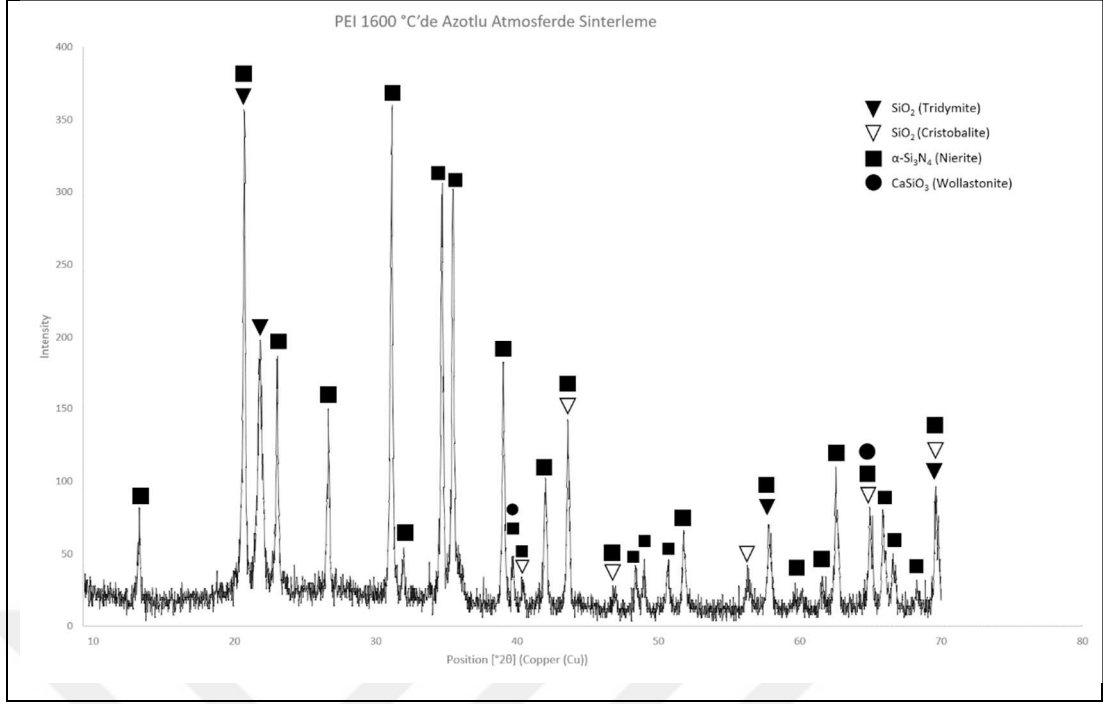
Şekil 5.24: DARVAN C-N Esaslı Numunelerin 1600°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.

Şekil 5.24'te DARVAN C-N esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1600°C'de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait XRD grafiği verilmektedir. XRD grafiğine bakıldığında en büyük pik şiddetinin Nierite ve Tridymite'e ait olduğu görülmektedir. Daha sonra Cristobalite ve Wollastonite fazları da sistemde bulunmaktadır.



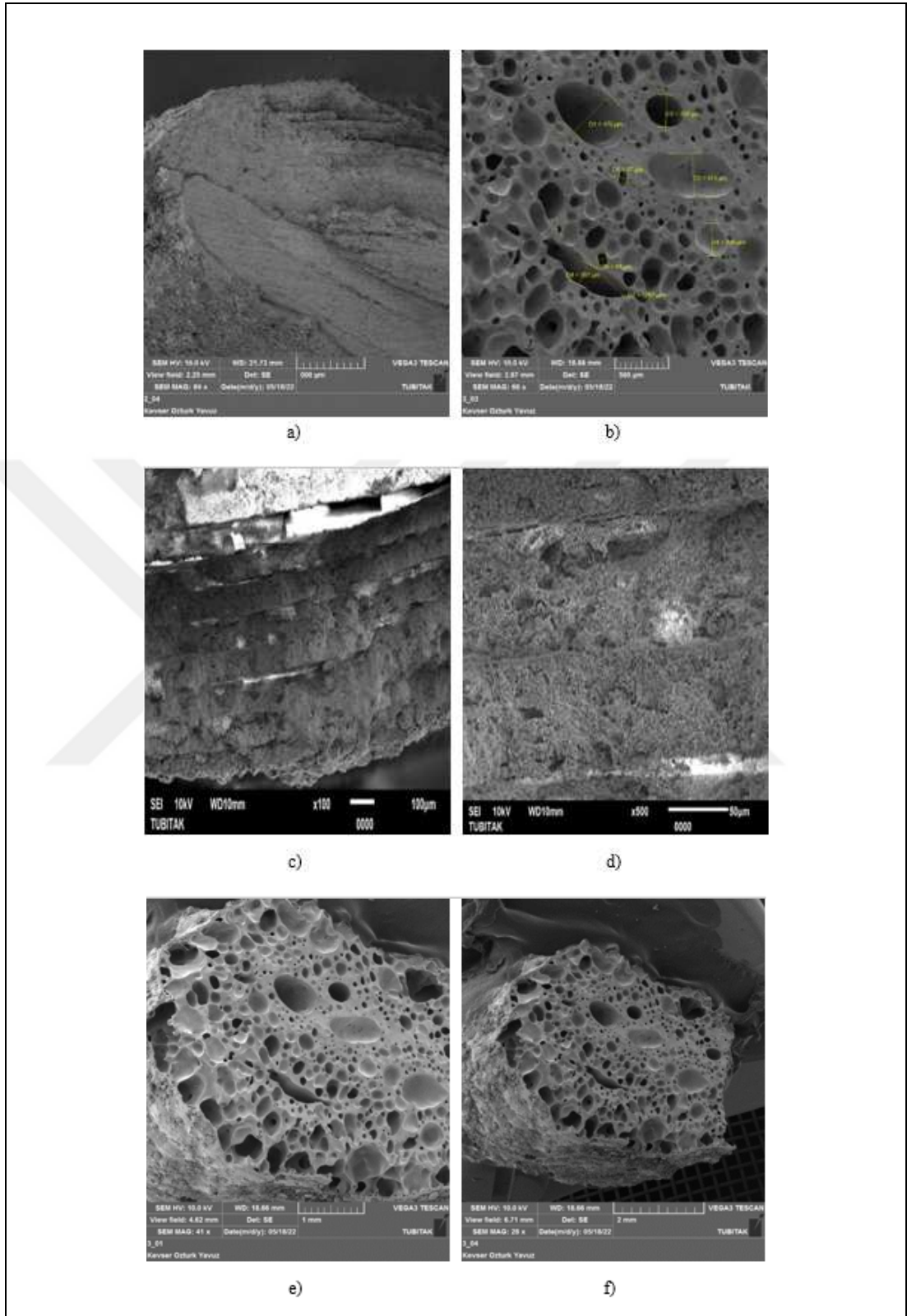
Şekil 5.25: PEI Esaslı Numunelerin 1600°C’de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 250x, b) 35x, c) 100x, d) 500x.

Şekil 5.25’te PEI esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1600°C’de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Farklı sinterleme atmosferi ve artan sıcaklığın PEI üzerine etkisi incelenmiştir.



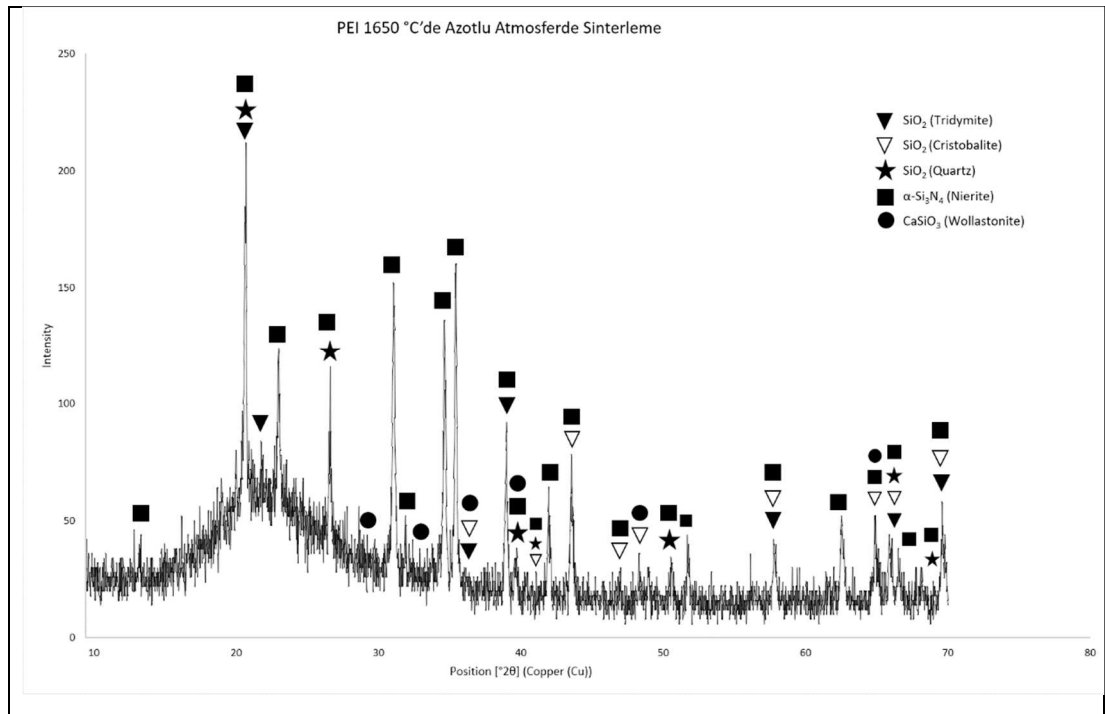
Şekil 5.26: PEI Esaslı Numunelerin 1600°C'de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.

Şekil 5.26'da PEI esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1600°C'de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait XRD grafiği verilmektedir. XRD grafiğine bakıldığında en büyük pik şiddetinin Nierite ve Tridymite'e ait olduğu görülmektedir. Daha sonra Cristobalite ve Wollastonite fazları da sistemde bulunmaktadır. 1600°C'de azot atmosferinde sinterlenen DARVAN C-N esaslı numuneyle yakın pik şiddetleri sergilediği görülmektedir.



Şekil 5.27: PEI Esaslı Numunelerin 1650°C’de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 84x, b) 66x, c) 100x, d) 500x, e) 41x, f) 28x.

Şekil 5.27’de PEI esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1650°C’de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Sinterleme sıcaklığındaki artış ve azot atmosferinin etkisiyle birlikte katmanlı olarak istiflenmiş numune tam anlamıyla bütünlük sağladığı ve katmansal görüntünün kaybolduğu görülmüştür. Porlaştırıcı yani grafit katkısıyla birlikte, grafitin doğasındaki birleşme ve sinterleme esnasındaki uçuculuğu nedeniyle farklı boyutlardaki makro gözenekler (açık ve kapalı gözenekler olmak üzere) oluşarak insan kemiği benzeri fonksiyonel derecelendirilmiş bir yapı elde edilmiştir. Kemik büyüme yeteneği genelde nispeten daha büyük gözeneklerin doğrudan kemik oluşumuna uyumluluğa etkisi olduğu bilinmektedir. 100 mikrometreden büyük gözenek boyutlarına sahip seramikler, kemiğin iç kısmına doğru büyümesine destek olur. Dokuların canlılığını sürdürebilmesi için gözenek boyutları 150 mikrometreden büyük olmalıdır. Daha büyük gözenekler yalnızca temas yüzeyini arttırmakla kalmaz aynı zamanda implante edilen malzemedeki dokulara kanın ulaşmasını da sağlar böylece biyoyumluluk artar. [12] 1650°C’de hem gözenek boyutlarının büyümesi ve istenilen boyutlarda olması hem de XRD analizinde Nierite fazının en yüksek şiddete çıkmasından dolayı 1650°C en iyi sıcaklık olarak kabul edilmiştir.



Şekil 5.28: PEI Esaslı Numunelerin 1650°C’de Azot Atmosferinde Sinterleme İşlemi Sonrası XRD Analiz Grafiği.

Şekil 5.28’de PEI esaslı fonksiyonel derecelendirilmiş yapının 1650°C’de azot atmosferinde sinterlenmesi sonucunda elde edilen numuneye ait XRD grafiği verilmektedir. XRD grafiğine bakıldığında en büyük pik şiddetinin Nierite, Quartz ve Tridymite’e ait olduğu görülmektedir. Daha sonra Cristobalite ve Wollastonite fazları da sistemde bulunmaktadır. Hem eş eksenli tane yapısı hemde fazlardan bulunan CD tabakası nedeniyle Si-N uzun istif dizisine (ABCD) sahip olan α -Si₃N₄ fazı hekzagonal kristal yapısındaki c-kesme düzleminde dislokasyon kayması için daha uzun burgers vektörü gerektireceğinden dolayı çubuksu yani viskers tane yapısına sahip olan β -Si₃N₄ fazına göre daha mukavim, daha sert ve düşük sıcaklık polimorfudur. Bu sebeple çalışmada α -Si₃N₄ yani Nierite fazı, XRD analizlerinde en yüksek şiddette istenmektedir. Literatürde CaO-SiO₂ faz diyagramına göre SiO₂’in fazları olan Quartz (SiO₂-870°C’den düşük sıcaklıkta), Tridimit (SiO₂/1441°C-1124°C), Kristobalit (SiO₂/1686°C-1471°C) ayrıca 1544°C üzerinde sıvı faz olarak bulunan Wollastonite (CaSiO₃) fazlarını beklemekteydik. Literatürde Si-O-N faz diyagramına göre ise; Si₂N₂O (Silisyum Dinitrit Oksit) ve Nierite (α -Si₃N₄) fazları beklenilmektedir.

1200°C-1600°C sıcaklıklar arasında α -Si₃N₄’teki Si ve N’un difüzyon katsayıları çok düşük olduğundan dolayı tane sınırlarında sıvı faz olmadan Si₃N₄’ü yoğunlaştırmak çok zordur. Difüzyon katsayılarının hızlandırılması için 1850°C’lere çıkılmalıdır fakat o zaman da sinterlenmeden bileşenlerine ayrışmaktadır. Bundan dolayı MgO, Al₂O₃, Y₂O₃ veya CaSiO₃ gibi oksit katkıları Si₃N₄’ün yüzeyindeki SiO₂ yani oksit tabakasıyla reaksiyona girerek difüzyon sağlayan düşük ötektik sıcaklığına sahip sıvı camsı faz oluşturarak Si₃N₄’ün ayrışmadan çözünebileceği düşük viskoziteli bir sıvı oluşturur. Bu düşük sıcaklıklı ötektik sıvının oluşumu 1100°C-1500°C’lerde gerçekleşir. Azot atmosferinde sinterleme işleminin yapılmasının nedeni ise örneğin argon atmosferinde sinterleme esnasında oksit sinter katkıları sebebiyle oluşan sıvı faz içerisindeki çözülmüş olan N atomlarının difüzyon hızını düşürerek reaksiyonun yavaş gerçekleşmesine neden olması aynı zamanda termal iletkenliği düşürerek numune içinde ısı birikimine sebebiyet vermesidir. Azot atmosferinde kütle korunumu gerçekleşerek numunedeki büzülme veya kütle kaybı önlenmekte hem de hava atmosferine nazaran oksit tabakası oluşumunun indirgenmesinden dolayı mukavemeti daha yüksektir. Bu açıdan inert bir atmosfer elde edilmektedir. Literatüre göre Si₃N₄’ün termodinamik kararlılığı en çok azot atmosferi altında düşük oksijen

basıncında sağlanmaktadır. SEM görüntülerinde ise yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça yapı bütünlük göstermekte ve Şekil 5.27’de verilen 1650°C’deki SEM analizi sonucunda ise katmanlı yapının kaybolduğu görülmektedir. Önceki yapılan literatür ve deneysel çalışmalara bakıldığında açık porların sıcaklık artışıyla birlikte çoğaldığı düşünülmektedir [67], [75], [76], [77].

Sinterleme işlemlerinden sonra numunelerin Sol-Jel (Daldırma) yöntemiyle TCP (Trikalsiyum Fosfat) ve Chitosan kaplaması yapılabilmesi ve yüzey pürüzlülüğünün artırılarak adezyon kuvvetinin üzerindeki olumlu etkisi için Merck marka Ortofosforik Asit (H_3PO_4) (%85) kullanılmıştır. Numuneler ortofosforik asit içerisine atılmış ve 180°C kaynama noktasına kadar ısıtılmıştır. 1 saat kaynatılan ortofosforik asitle dağlama yapılan yüzeyler uygun sıcaklıkta destile su ile iyice durulanmış, daha sonra fırında 24 saat 200°C’de 1°C/dk hızda kurutulmuştur. Ardından asit uzaklaştırılmıştır. Dağlama işlemi; ters akış soğutma yöntemiyle kurulan düzeneğe gerçekleştirilmiştir. Ters Akış Soğutmalı Cihaz, sıvı konsantrasyonunun sabit tutulmasını sağlayan ısıtılmış bir sıvı sisteminden gaz buharlaşmasının suyla soğutulmasını sağlayan bir düzeneğdir.

Isı ölçerli manyetik karıştırıcı tablası, kristalizasyon kabı, cam balon, kondenser, ayaklıklıklı tutucu, plastik hortum ve oyuncak balon kullanılarak sistem kurulmuştur. Isıtılan sıvı cam balona konur ve kondenser ile birleştirilmiş ve tutucuyla sabitlenmiştir. Kristalizasyon kabına silikon yağı, gliserin, sıvı parafin gibi bir sıvı dökülerek belli bir seviyeye kadar doldurulmuştur. Cam balonun ağzı bir tıpa ile kapatılmıştır. Şekil 5.29’da ters akış soğutmalı dağlama düzeneği ve kurutma işlemi gösterilmektedir.



Şekil 5.29: Numunelerin Dağlama İşlemi.

Kurutulan ve asit uzaklaştırılan numuneleri sol-jel yöntemiyle kaplamak için sol hazırlıkları Tablo 5.3'te verilen reçeteye göre yapılmıştır. β -TCP, Chitosan ve Jelatin kaplaması için reçetede Süspansiyon 1 ve 2 ayrı beherlerde hazırlanarak birleştirilmiştir ve sol karışımı hazırlanmıştır. Jelasyon oluşumu için 19 saat manyetik karıştırıldı. Reçete insan kemiğini taklit edecek şekilde ağırlıkça %65 inorganik, %35 organik bileşimler olacak şekilde geliştirildi. β -TCP, HAP'a (Hidroksiapatit) göre 10 kat daha biyo bozunabilir. Chitosan ise doğal polimer olup β -TCP ile biyoyumluluğu arttırmaktadır. Jelatin ise bir protein olup film oluşturma özelliğine sahiptir [78], [79], [80], [81].

Tablo 5.3: Sol-Jel Kaplama İşleminde Kullanılan Reçete Malzemeleri ve Oranları.

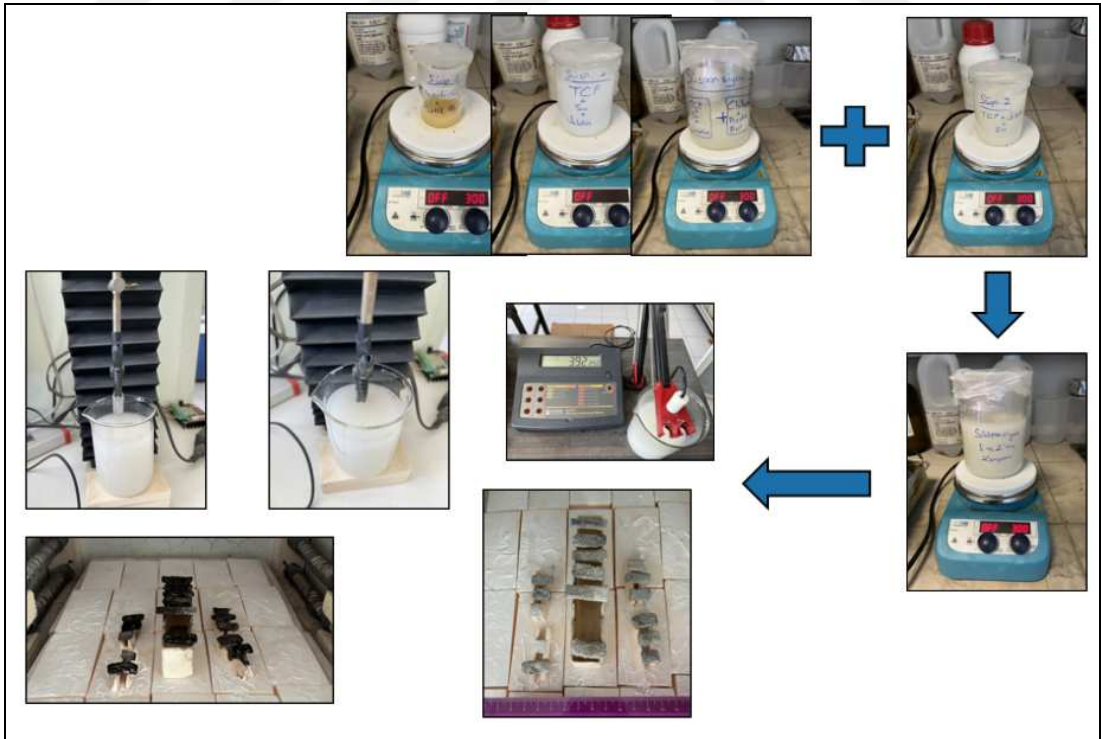
Süspansiyon 1				
Jelatin (ağ. %)	Chitosan (ağ. %)	TCP (ağ. %)	Asetik Asit (ağ. %)	Destile Su (ağ. %)
%0,0115	%0,5761	%0,8642	%6,3609	%92,1871
Süspansiyon 2				
TCP (ağ. %)	Jelatin (ağ. %)			Destile Su (ağ. %)
%0,9803	%0,9803			%98,0392

100 ml'lik bir beher içerisinde Süspansiyon 1 reçetesindeki malzemelerden Chitosan ve Asetik Asit, manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 300 rpm hızda 5 saat karıştırılmıştır. 250 ml'lik bir beher içerisinde Süspansiyon 1 reçetesindeki TCP ve Destile Su, manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 300 rpm hızda 1 saat karıştırılmıştır. Sonrasında bu karışıma reçetede Jelatin malzemesi ilave edilmiştir ve 4 saat daha aynı şekilde karıştırıldı. İki ayrı beherde hazırlanan karışımlar 500 ml'lik tek bir beherde birleştirilmiştir. Bu şekilde oluşturulan Süspansiyon 1, 1.5 saat 300 rpm hızında oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 250 ml'lik bir beher içerisinde Süspansiyon 2 reçetesindeki TCP, Jelatin ve Destile Su 300 rpm hızında oda sıcaklığında 2 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Hazırlanan Süspansiyon 1 ve Süspansiyon 2 reçeteleri, 500 ml'lik tek bir beherde

birleştirilmiştir. Bu çözelti tüm numuneler için 19 saat oda sıcaklığında 300 rpm hızında manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Şekil 5.30'da bu işlemlerin sırasıyla akış şeması gösterilmektedir.



Şekil 5.30: Sol-Jel Süspansiyonunun Hazırlanması.

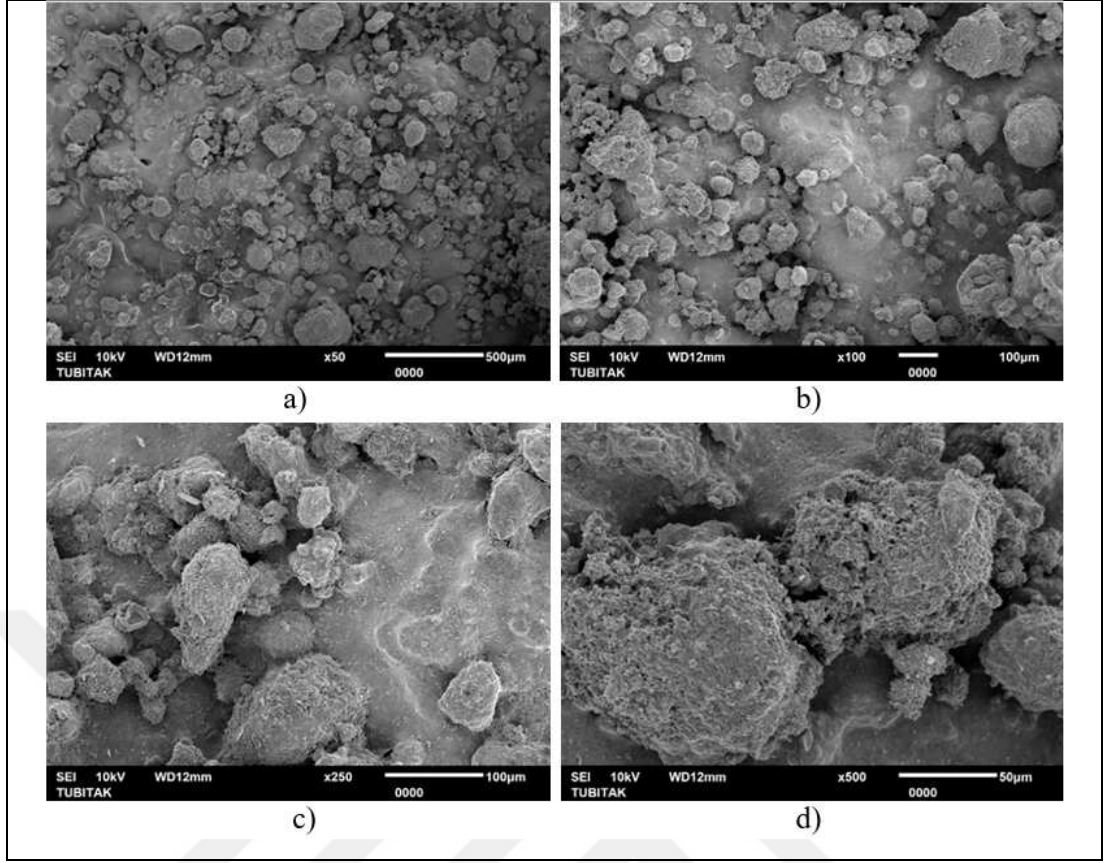


Şekil 5.31: Sol-Jel Prosesi Akış Şeması.

Hazırlanan sol-jel süspansiyon karışımının pH ölçümü yapılmış ve hazırlanan sol-jel karışımının pH değeri 3,92 olarak ölçülmüştür. Ardından kaplama işlemi yapılmak üzere Sol-Jel Daldırma Cihazı'na entegre edilmiştir. Sol-Jel Daldırma prosesinde tekrar sayısı 1, daldırma mesafesi 30 mm, dalışta bekleme süresi 15 sn, dışarıda bekleme süresi 5 sn ve daldırma hızı 5 mm/sn olmak üzere parametreler belirlenmiştir. Kaplanan numuneler bağlayıcı giderme fırınında 1 saat 250°C'de 1°C/dk hızda kurutulmuştur. Yapılan işlemler sırasıyla Şekil 5.31 ve Şekil 5.32'de gösterilmektedir.

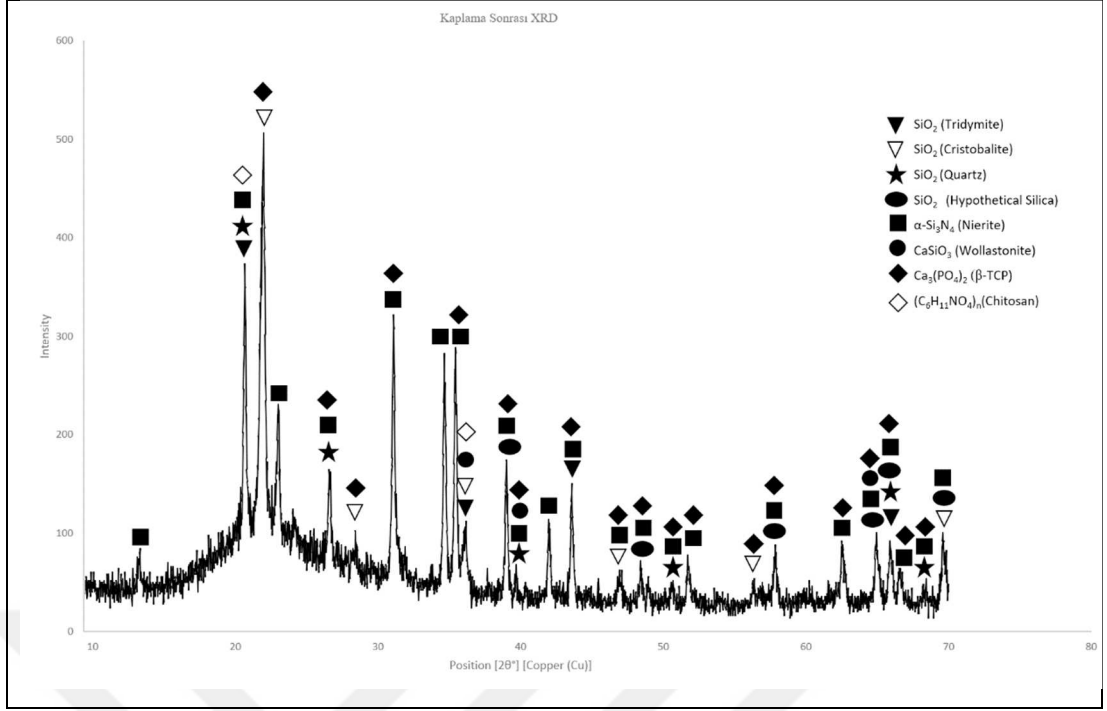


Şekil 5.32: Sol-Jel Daldırma Yöntemiyle Kaplama İşlemi.



Şekil 5.33: Sol-Jel Kaplama İşleminde Sonra Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri a) 50x, b) 100x, c) 250x, d) 500x.

Silisyum nitrür esaslı biyomalzemelere yapılan β -TCP-Chitosan sol-jel kaplama sonrası numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.33'te verilmiş olup literatürdeki β -TCP-Chitosan oluşumuna ait görüntüler ile benzeşmektedir. Dolayısıyla kaplamanın başarılı şekilde elde edildiği söylenebilir [69], [70].



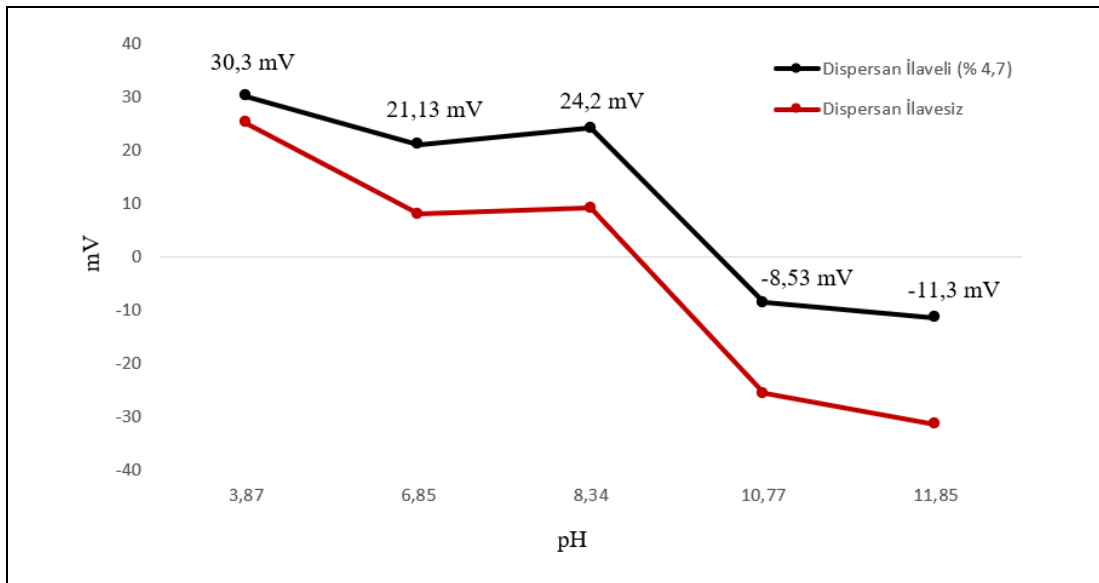
Şekil 5.34: Sol-Jel Kaplama İşleminde Sonra XRD Analiz Grafiği.

Sol-jel kaplama sonrası elde edilen numuneye faz analizi de yapılmıştır. Elde edilen XRD grafiği Şekil 5.34'te verilmiştir. XRD grafiğine bakıldığında 1650°C'de azot atmosferinde sinterlenen PEI esaslı numuneye ait XRD analizinden farklı olarak SiO₂'in bir fazı olan Hypothetical Silica gözlenmiştir. Kaplamaya ait başlıca fazlardan olan β-TCP'nin en yüksek şiddetteki fazlardan biri olarak elde edildiği görülmüştür. Chitosan ise doğal bir polimerik yapıya sahip olduğu için pik şiddeti diğer fazlara göre nispeten düşük olsa da yapı bünyesinde mevcuttur. Elde edilen XRD sonuçları literatür ile de uyumaktadır [71].

5.2. Şerit Döküm Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeli ve Reolojik Ölçümleri

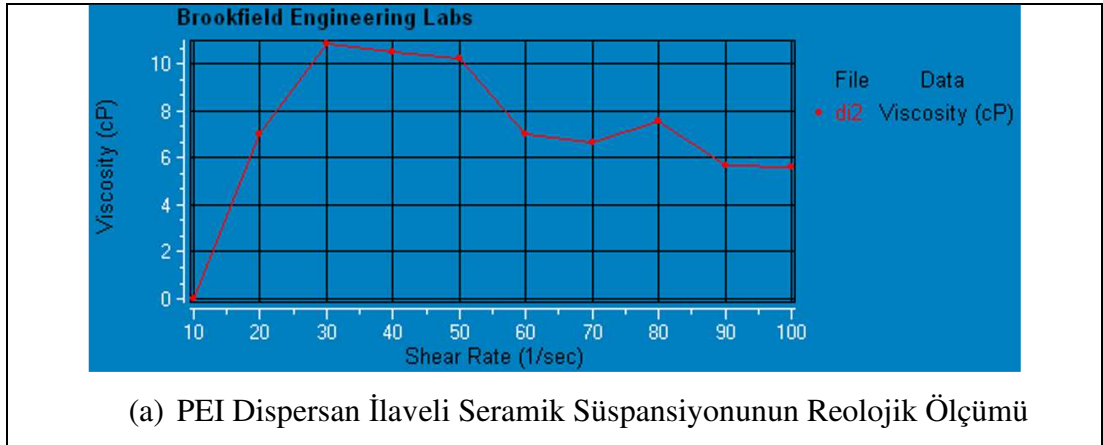
Tablo 5.2'deki reçetelerin disperse stabilizasyonu ve psödoplastik davranışını ölçmek amacıyla zeta potansiyeli ve reolojik ölçüm gerçekleştirildi. Zeta potansiyeli ölçümü ve viskozite ölçümleri yapılmak üzere; Si₃N₄ tozu, destile su ve PEI – BYK190 kombinasyonlu dispersan ajanı kullanılarak süspansiyon hazırlanması ve ölçüm yöntemleri aşağıda açıklanmıştır. Zeta potansiyeli analizleri koloidal sistemler için süspansiyonun disperse olmasını sağlamak amacıyla güçlü bir etkiye sahiptir.

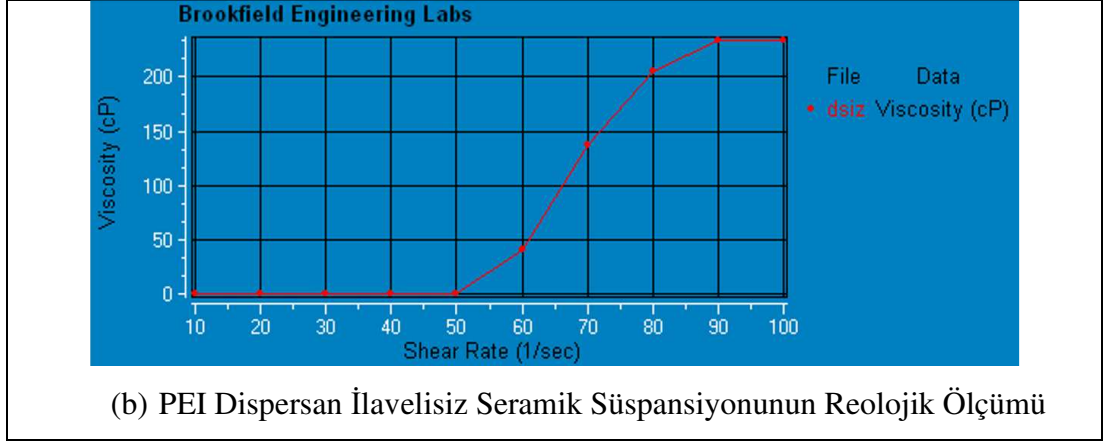
Zeta potansiyeli sonuçlarında gözlemlenen izoelektrik nokta partiküllerin çevresinde bulunan artı ve eksi yüklerin eşit olduğu noktayı göstermektedir. Bu noktada süspansiyondaki partiküller yüksüz olacağından flokülasyonla beraber çökme meydana gelecektir. Zeta potansiyeli ölçümleri için ağırlıkça %1,0 katı kullanılarak destile su içinde 24 saat bilyalı değirmende karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karışımın pH değerlerini ayarlamak için NaOH ve HCl kullanılmıştır. Gözlemlenen zeta potansiyeli değerine göre ağırlıkça %4,7 PEI – BYK190 kombinasyonu eklenerek dispersanın zeta potansiyeli üzerindeki etkisi ölçülmüştür. Dispersan ilavesi içermeyen Si₃N₄ tozuna yapılan zeta potansiyeli ölçüm sonuçlarına göre izoelektrik nokta 3,04 pH değerindedir. İzoelektrik noktanın asidik bölgede ve düşük olması durumunda yüzeyde silanol gruplarının çok olduğu gözlemlenmiştir. Dispersan ilaveli süspansiyonda pH 3,87 değerinde en yüksek zeta potansiyeli değerine ulaşılmıştır. Ancak kararlılığı sağlamak için zeta potansiyel değerinin +30 ve -30 mV aralığının dışında olması gerekmektedir. Bu nedenle zeta potansiyel değerini kararlı bölgeye çekmek amacıyla dispersan olarak katyonik bir dispersan olan PEI seçilmiştir. Dispersanın eklenmesiyle zeta potansiyeli Şekil 5.35'te görüldüğü gibi pH 3,87 değerinde 30 mV'un dışına çekilmiştir ve partiküllerin dispersiyonu için yeterli değere ulaşılmıştır. Burada kullanılan dispersan miktarı göreceli bir değer olup optimum değildir. PEI esaslı nihai reçetelerin döküm pH'ları ise 30 mV'un dışına çekilen pH değeri olan 3,87 ile yapılmıştır.



Şekil 5.35: PEI Dispersan İlaveli ve İlavesiz Zeta Potansiyeli Ölçümü Analizi.

Reolojik ölçümler için ağırlıkça %40 Si_3N_4 tozu, destile su ve ağırlıkça %4,7 oranında dispersan kullanılarak süspansiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyon değirmende 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyonun reolojik davranışı karakterize edilmiş ve Şekil 5.36'daki sonuçlar elde edilmiştir. Süspansiyon sisteminde kullanılan dispersan miktarının yetersiz olması durumunda partiküllerin yüzeyine yeterli miktarda adsorbe olamayan dispersandan dolayı yeterli elektriksel yük sağlanamayacak ve Van der Waals kuvvetlerinden dolayı flokülasyon meydana gelerek çökme oluşacaktır. Bu sebeple dispersansız ölçümü yapılan süspansiyonun dispersanlı ölçümü yapılan süspansiyona nazaran viskozitesinin daha yüksek çıkması beklenmektedir. Dispersan ilaveli süspansiyonun psödoplastik davranış sergilemesi beklenir yani kayma hızı artışıyla birlikte viskozite azalmaktadır. Dispersan miktarının artmasıyla viskozite değerleri azalmaya başlayacak ve belirli bir dispersan oranından sonra viskozite tekrar yükselmeye başlayacaktır. Viskozitenin tekrar yükselmesinin nedeni ise dispersan miktarının fazla olmasından dolayı yüzeye adsorbe olamayan dispersanın solvent içinde serbest olarak dolaşabilme kabiliyeti ve partiküllerin birbiri ile etkileşime girmesine neden olarak flokülasyon meydana getirebilecek olmasıdır. Floküle olan partiküller nedeniyle viskozitede artış gözlemlenebilir.





Şekil 5.36: (a) PEI Dispersan İvelisiz Seramik Süspansiyonunun Reolojik Ölçümü,
(b) PEI Dispersan İvelisiz Seramik Süspansiyonunun Reolojik Ölçümü.

5.3. Şerit Döküm için Uygun Sistemlerin Belirlenmesi

Tez çalışması kapsamında, şerit dökümü için hazırlanan su bazlı silisyum nitür koloidal seramik süspansiyonun farklı reçetelerde ve katkılarda denemeleri yapılmıştır. Reçete geliştirme çalışmaları sırasında elde edilen şeritler değerlendirilerek özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu reçeteler ve döküm görüntüleri Tablo 5.4’te verilmektedir.

Tablo 5.4: Şerit Döküm Prosesi’nde Denenen Farklı Reçeteler ve Oranları.

Reçete no	Si ₃ N ₄ (% ağı.)	Sinter Katkısı (% ağı.)	Dispersan (% ağı.)	Destile Su (% ağı.)	Bağlayıcı + Plastikleştirici (% ağı.)	B:P	Porlaştırıcı
B9	18,45	2,52	0,84	28,09	48	1,42	26,12
B10	17,05	2,33	0,77	25,95	44,11	1,42	31,5
B11	17,17	2,35	0,78	26,14	44,44	1,42	31,01
B12	24,45	2,89	2,11	26,57	65,66	1,43	0
B13	27,26	10,10	1,51	47,46	8,62	1,84	0
B14	27,02	10,01	1,5	47,04	9,29	2,09	0
B15	26,46	9,8	1,96	46,07	9,87	2,35	0
B16	26,67	9,88	1,48	46,63	10,6	2,58	0
B17	46,39	5,55	0,4	36,48	8,19	0,49	0

Tablo 5.4: Devam.

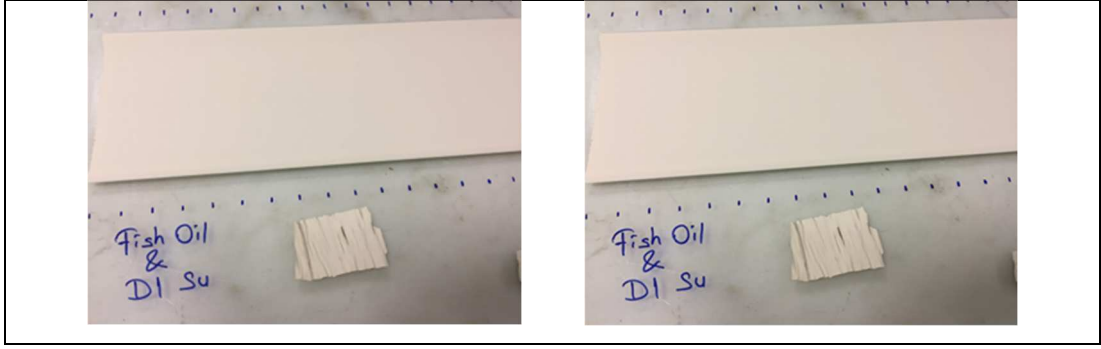
B18	30,85	4,08	0,39	23,54	40,65	1,39	0
B19	30,87	4,08	0,39	24,70	39,49	1,4	0

B-09, B-10, B-11 no'lu reçetelerde dispersan olarak DARVAN C-N, sinterleme katkısı olarak Kalsiyum Silikat, bağlayıcı ve plastikleştirici olarak HPMC ve Gliserol, porlaştırıcı ajanı olarak ise Üre ve Jelatin kullanılmıştır. Bu reçetelerde üre porlaştırıcı ajanının etkisi incelenmiştir. Dökümü yapılan şeritlerin görüntüleri Şekil 5.37'de gösterilmektedir.



Şekil 5.37: B-09, B-10, B-11 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.

B-12 no'lu reçetede, dispersan olarak Menhaden Balık Yağı, sinterleme katkısı olarak Kalsiyum Silikat (CaSiO_3), bağlayıcı ve plastikleştirici olarak HPMC ve Gliserol kullanılmış olup porlaştırıcı ajanı kullanılmamıştır. Dispersan ajanı olan balık yağının etkisi incelenmiştir. B-12 no'lu reçeteye ait şerit döküm görüntüleri Şekil 5.38'de verilmektedir.



Şekil 5.38: B-12 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.

Şekil 5.39'da dökümü yapılan B-13 no'lu reçetede, dispersan olarak Menhaden Balık Yağı, sinterleme katkısı olarak Kalsiyum Silikat (CaSiO_3) ve İtiryum Oksit (Y_2O_3), bağlayıcı ve plastikleştirici olarak HPMC, Gliserol ve PEG-400 kullanılmış olup porlaştırıcı ajanı kullanılmamıştır. Dispersan ajanı olan balık yağının etkisi incelenmiştir. Yapılan dökümlerde plastikleştirici oranı az bulunmuştur. Numuneler jilet yardımıyla rulo haline gelmektedir fakat dokunulduğu andan itibaren dağılma özelliği göstermiştir. İğne deliği adı verilen hava kabarcığı hatalarının çokça olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 5.39: B-13 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.

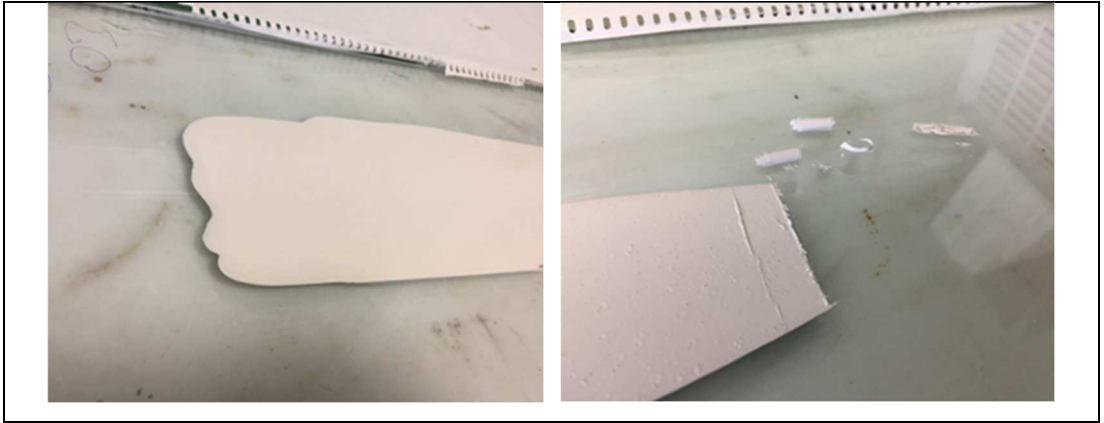
Şekil 5.40'da dökümü yapılan B-14 no'lu reçetede, dispersan olarak Menhaden Balık Yağı, sinterleme katkısı olarak Kalsiyum Silikat (CaSiO_3) ve İtiryum Oksit (Y_2O_3), bağlayıcı ve plastikleştirici olarak HPMC, Gliserol ve PEG-400 kullanılmış olup porlaştırıcı ajanı kullanılmamıştır. Dispersan ajanı olan balık yağının

etkisi incelenmiştir. Şeritlerin çok gevrek, elastiklik özelliklerinin az ve mukavemetsiz olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.40: B-14 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.

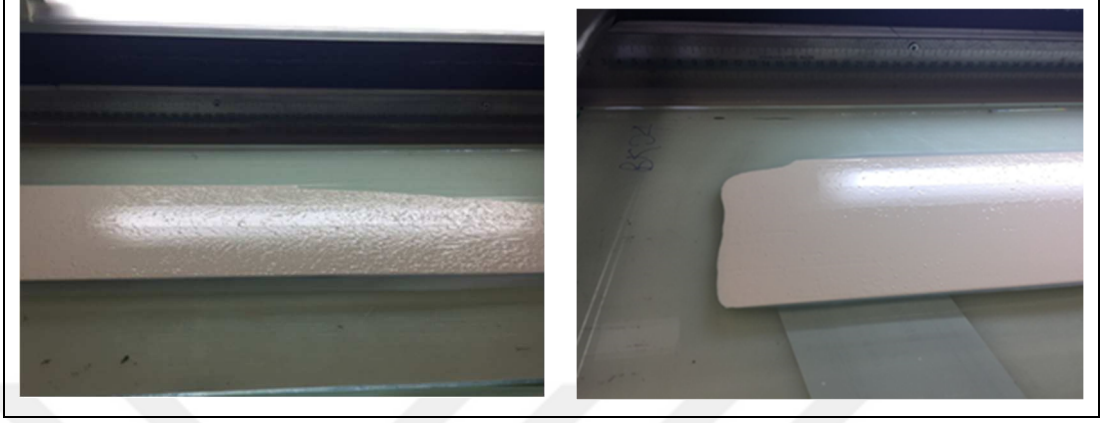
Şekil 5.41'de dökümü yapılan B-15 no'lu reçetede, dispersan olarak Menhaden Balık Yağı, sinterleme katkısı olarak Kalsiyum Silikat (CaSiO_3) ve İtiryum Oksit (Y_2O_3), bağlayıcı ve plastikleştirici olarak HPMC, Gliserol ve PEG-400 kullanılmış olup porlaştırıcı ajanı kullanılmamıştır. Dispersan ajanı olan balık yağının etkisi incelenmiştir. Şeritlerin çok kırılğan olduğu ve iğne deliği hatalarının mevcut olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.41: B-15 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.

Şekil 5.42'de dökümü yapılan B-16 no'lu reçetede, dispersan olarak Menhaden Balık Yağı, sinterleme katkısı olarak Kalsiyum Silikat (CaSiO_3) ve İtiryum Oksit (Y_2O_3), bağlayıcı ve plastikleştirici olarak HPMC, Gliserol ve PEG-400 kullanılmış

olup porlaştırıcı ajanı kullanılmamıştır. Dispersan ajanı olan balık yağının etkisi incelenmiştir. Şeritlerin iğne deliği hatalarının fazlasıyla mevcut olduğu gözlemlenmiştir.



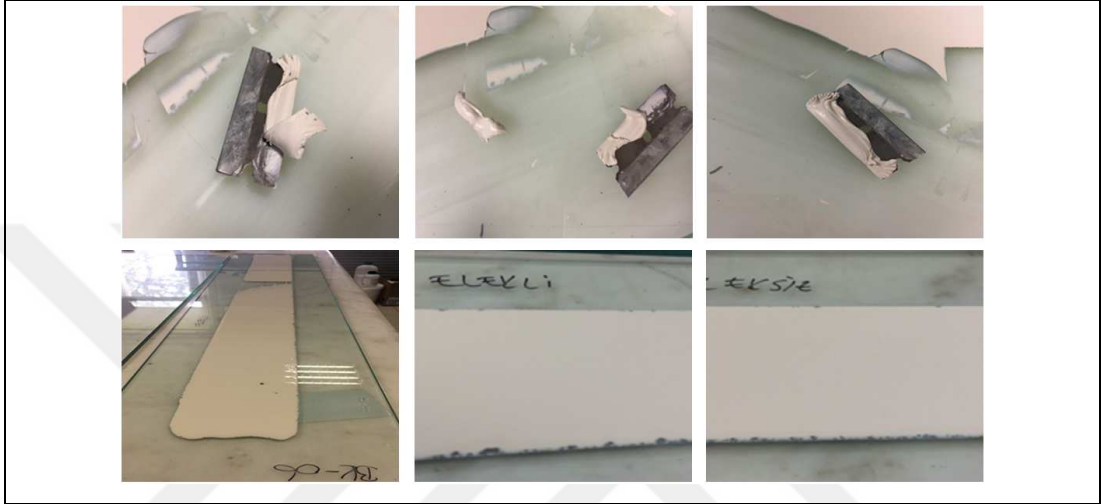
Şekil 5.42: B-16 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.

Şekil 5.43'te dökümü yapılan B-17 no'lu reçetede, dispersan olarak STPP, sinterleme katkısı olarak Alüminyum Oksit (Al_2O_3) ve İtiryum Oksit (Y_2O_3), bağlayıcı ve plastikleştirici olarak Polivinil Alkol (PVA) ve Gliserol kullanılmış olup porlaştırıcı ajanı kullanılmamıştır. Dispersan ajanı olan STPP'nin, sinterleme katkılarının ve PVA bağlayıcısının etkisi incelenmiştir. Şeritlerin iğne deliği hatalarının fazlasıyla mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Numune kesim aşamasında bağlayıcı ve plastikleştirici oranı az olduğundan dolayı kırılmalar, ufalanmalar ve kopmalar yaşanmıştır. Elastiklik sağlanamamıştır.



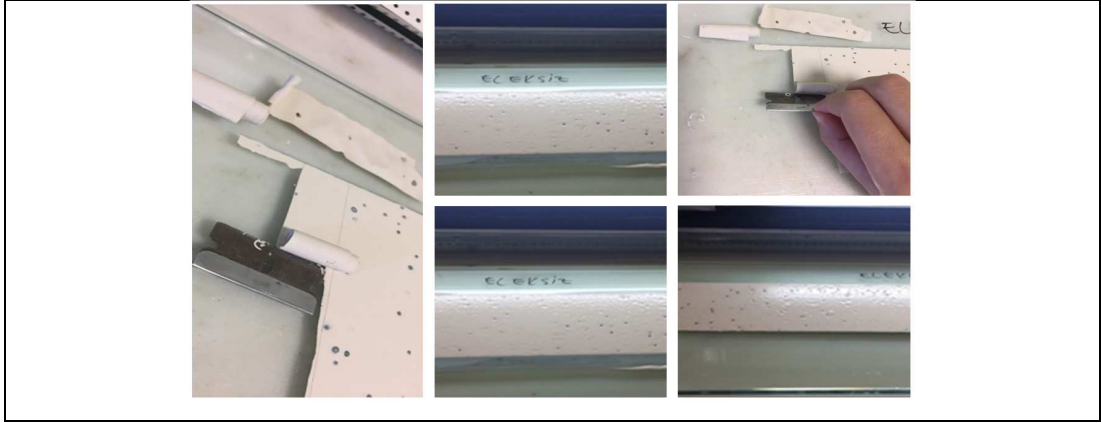
Şekil 5.43: B-17 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.

Şekil 5.44'te dökümü yapılan B-18 no'lu reçetede, dispersan olarak STPP, sinterleme katkısı olarak Alüminyum Oksit (Al_2O_3) ve İtiryum Oksit (Y_2O_3), bağlayıcı ve plastikleştirici olarak Polivinil Alkol (PVA) ve Gliserol kullanılmış olup porlaştırıcı ajanı kullanılmamıştır. Dispersan ajanı olan STPP'nin, sinterleme katkılarının ve PVA bağlayıcısının etkisi incelenmiştir. Dökümü yapılan şeritler çok geç kurumaktadır. Kuruyan şeritlerin ise fazlasıyla elastiklik özelliği gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.44: B-18 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.

Şekil 5.45'te dökümü yapılan B-19 no'lu reçetede, dispersan olarak STPP, sinterleme katkısı olarak Alüminyum Oksit (Al_2O_3) ve İtiryum Oksit (Y_2O_3), bağlayıcı ve plastikleştirici olarak HPMC ve Gliserol kullanılmış olup porlaştırıcı ajanı kullanılmamıştır. Dispersan ajanı olan STPP'nin, sinterleme katkılarının ve HPMC bağlayıcısının etkisi incelenmiştir. Dökümü yapılan şeritler çok geç kurumaktadır. Kuruduktan sonra hafif bütünlük sağlanmış olup büzülmesine rağmen camdan ayrılmış ve elastiklik kazanmıştır. Balık gözü hatasının oluşma sebebi köpük kesicinin bulamaçla olan büyük konsantrasyonu ve uyumsuzluğudur, bu balık gözü oluşturur.



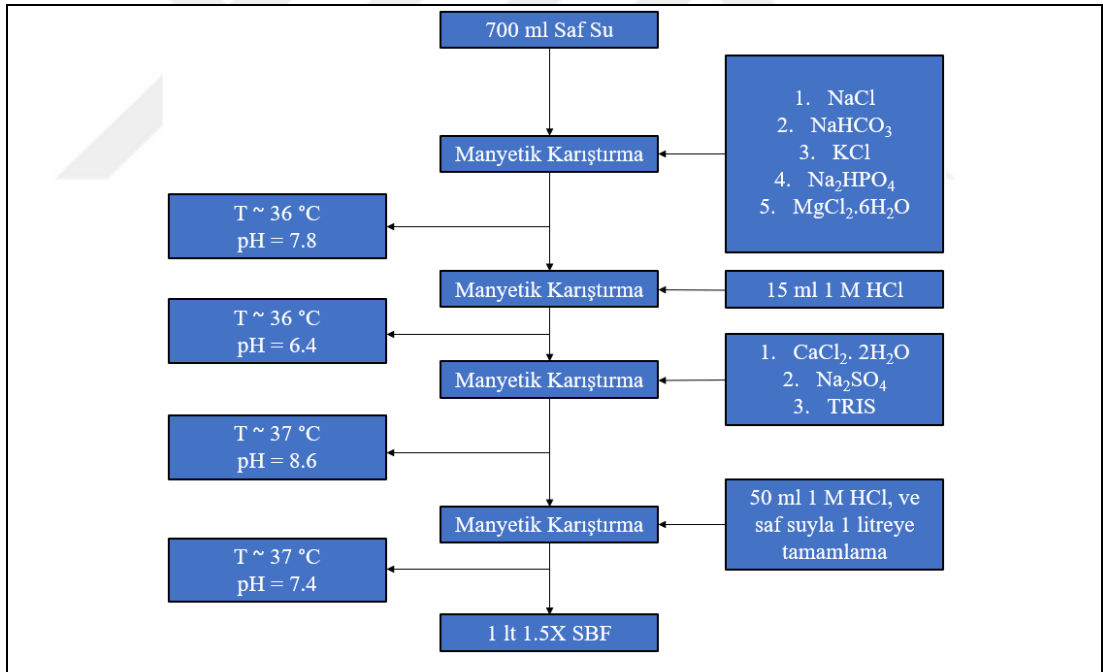
Şekil 5.45: B-19 no'lu Reçeteye Ait Şerit Döküm Görüntüleri.

5.4. Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen Si_3N_4 Seramiklerin Biyoaktivitesinin Belirlenmesi

Kaplaması yapılan ve kurutulmuş numunelerin biyolojik olarak aktivitesini test etmek için insan kan plazmasını taklit eden iyon oranlarına sahip su bazlı çözelti olan SBF (Yapay Vücut Sıvısı); 1.5X şeklinde Tablo 5.5'te verilen reçeteye ve Şekil 5.46'da verilen akış şemasına göre üretilmiştir. Ardından 7 – 14 – 21 günlük belirlenen bekleme sürelerinde testleri yapılmıştır. SBF sıvıları, biyoaktif yüzeyler üzerinde apatit mineralini oluşturma yeteneğine sahiptirler. Bu çalışmada, S. Jolata ve arkadaşları tarafından geliştirilen “1.5X Tas-SBF” olarak adlandırılan “hızlandırılmış” SBF hazırlanmıştır [82]. Hızlandırılmış SBF sıvısının hazırlanmasında Sodyum Klorit (NaCl), Sodyum Bikarbonat (NaHCO_3), Potasyum Klorit (KCl), Dipotasyum Hidrojen Fosfat (Na_2HPO_4), Magnezyum Klorit Hekzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Kalsiyum Klorür Dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Ekstra Saf), Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) (Susuz), TRIS (Hidroksimetil Aminometan), Hidroklorik Asit (HCl) ve destile su kullanılmıştır. SBF çözeltisi hazırlanırken ortam sıcaklığı 36-37 °C civarında tutulmuş ve pH kontrolü de gerçekleştirilmiştir. 1 lt SBF sıvısı hazırlamak için öncelikle 700 ml saf su 36 °C'ye ısıtılır ardından gerekli kimyasallar sırasıyla suya eklenerek ortam sıcaklığı ve pH kontrolüyle çözelti üzerine su eklenerek 1 lt'ye tamamlanır. Son olarak hazırlanan SBF sıvısının pH değeri 7.4'tür ve insan vücudunun pH değerine yakındır.

Tablo 5.5: 1.5X Hızlandırılmış SBF (Yapay Vücut Sıvısı) Reçetesi.

Sıra	Malzeme	Miktar
1	NaCl	9,8184 gr
2	NaHCO ₃	3,4023 gr
3	KCl	0,5591 gr
4	Na ₂ HPO ₄	0,2129 gr
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,4574 gr
6	1 M HCl	15 ml
7	CaCl ₂ .2H ₂ O	0,5513 gr
8	Na ₂ SO ₄	0,1065 gr
9	TRIS	9,0855 gr
10	1 M HCl	50 ml



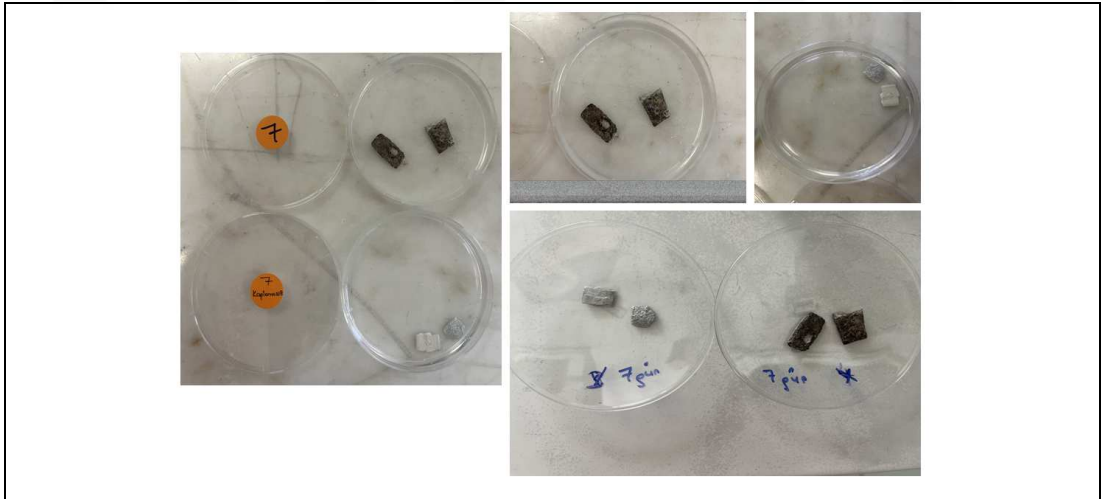
Şekil 5.46: 1.5X Hızlandırılmış SBF (Yapay Vücut Sıvısı) Hazırlama Akış Şeması.

Hazırlanan 1.5X Hızlandırılmış SBF sıvısı ve numune görüntüleri Şekil 5.47'de verilmektedir.



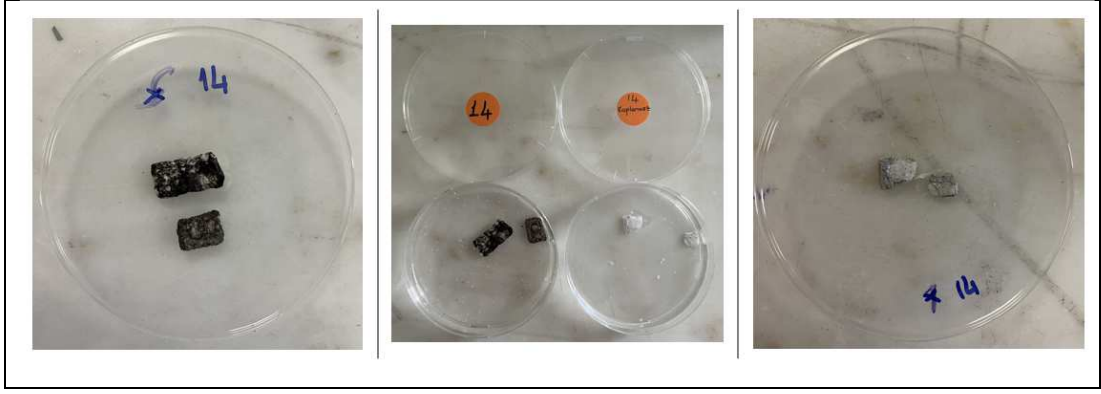
Şekil 5.47: 1.5X Hızlandırılmış SBF (Yapay Vücut Sıvısı) Hazırlama Görüntüleri.

Karşılaştırılması amacıyla SBF sıvısı içerisinde kaplamasız fakat sinterlenmiş numunelerde belirlenen sürelerde bekletilmişlerdir. 7. gün sonundaki numune görüntüleri Şekil 5.48’de gösterilmektedir.



Şekil 5.48: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 7 Gün Bekletilmiş Numune Görüntüleri.

14. gün sonundaki numune görüntüleri Şekil 5.49’da gösterilmektedir.



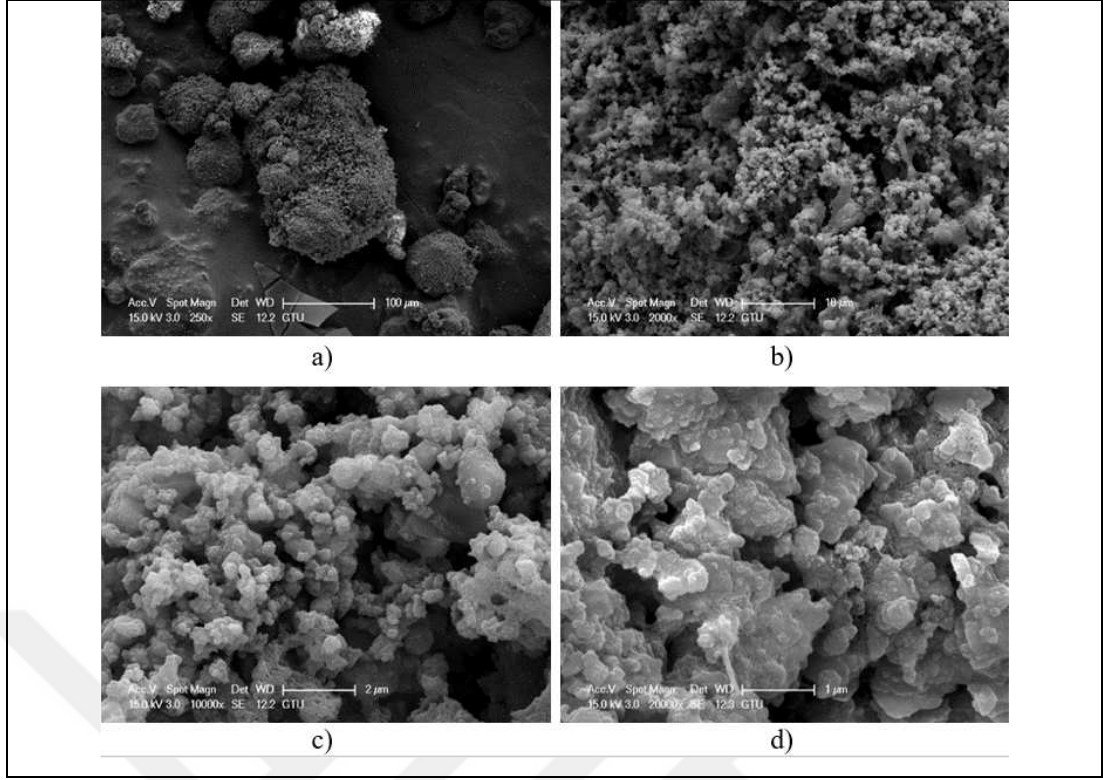
Şekil 5.49: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 14 Gün Bekletilmiş Numune Görüntüleri.

21. gün sonundaki numune görüntüleri Şekil 5.50’de gösterilmektedir.



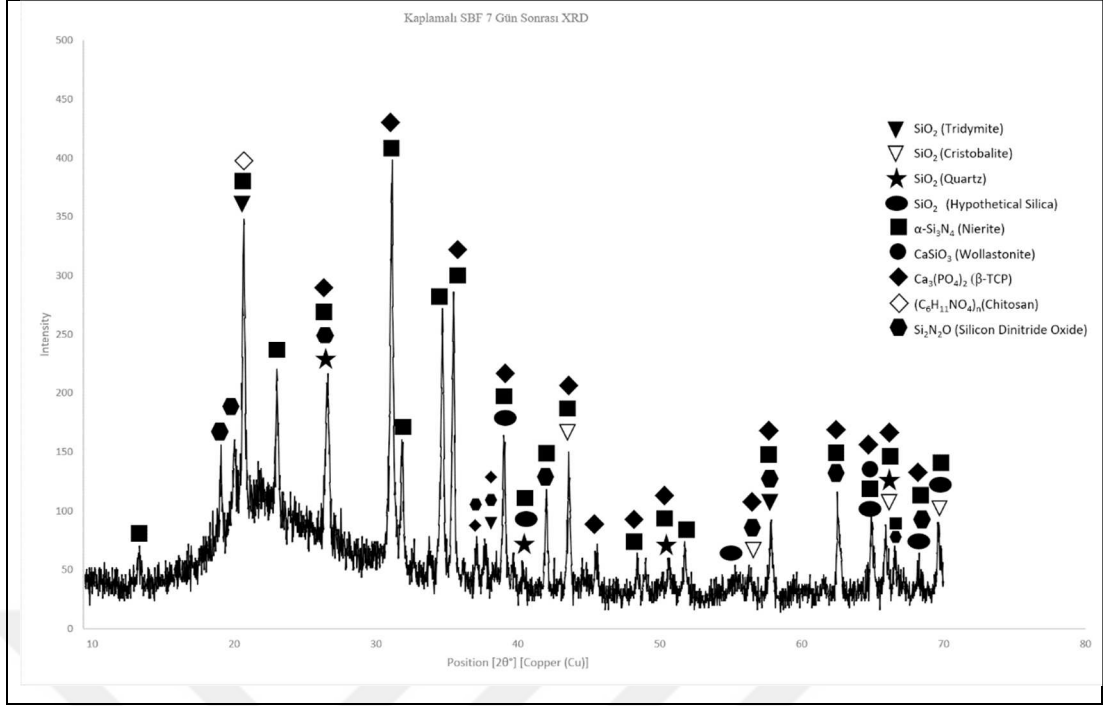
Şekil 5.50: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 21 Gün Bekletilmiş Numune Görüntüleri.

Uygulanan 1.5X Hızlandırılmış SBF (Yapay Vücut Sıvısı) biyoaktivite testinden sonra 7, 14 ve 21 günlük parametrelerde SBF Testi’nin ardından bekletilen numunelere ait elde edilen SEM ve XRD Analiz sonuçları Şekil 5.51 – Şekil 5.62 arasındaki şekillerde gösterilmektedir.

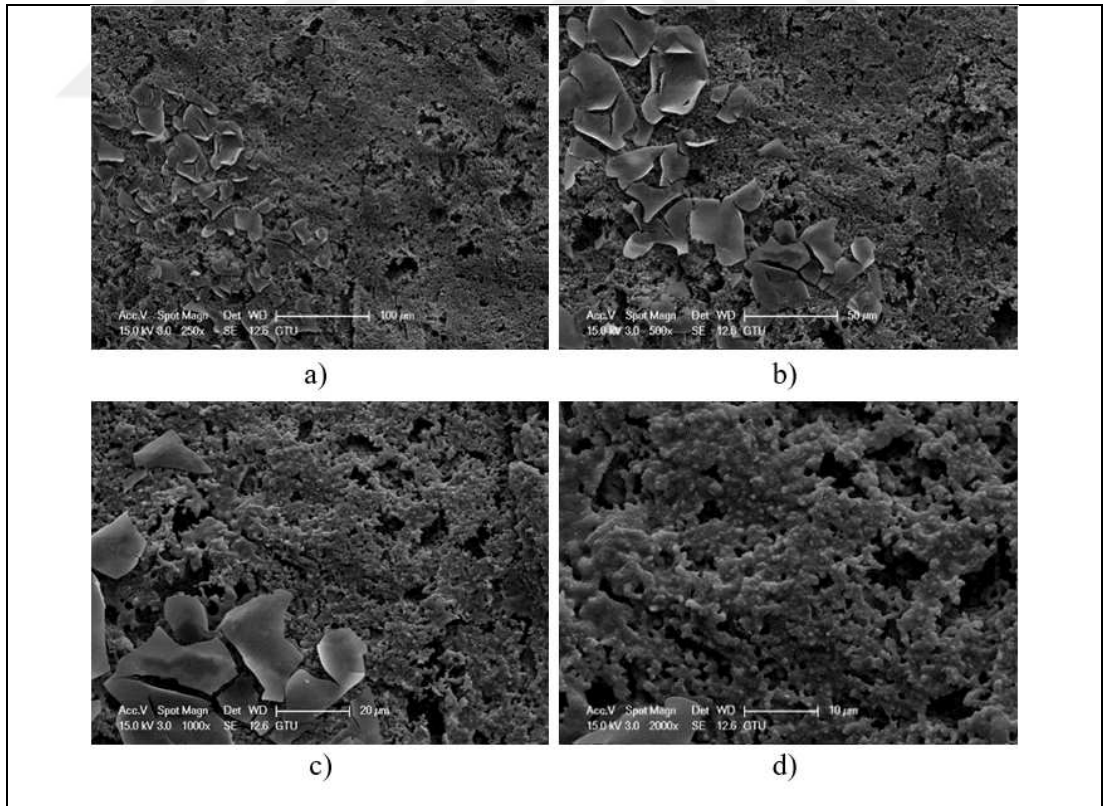


Şekil 5.51: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 7 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 250x, b) 2000x, c) 10000x, d) 20000x.

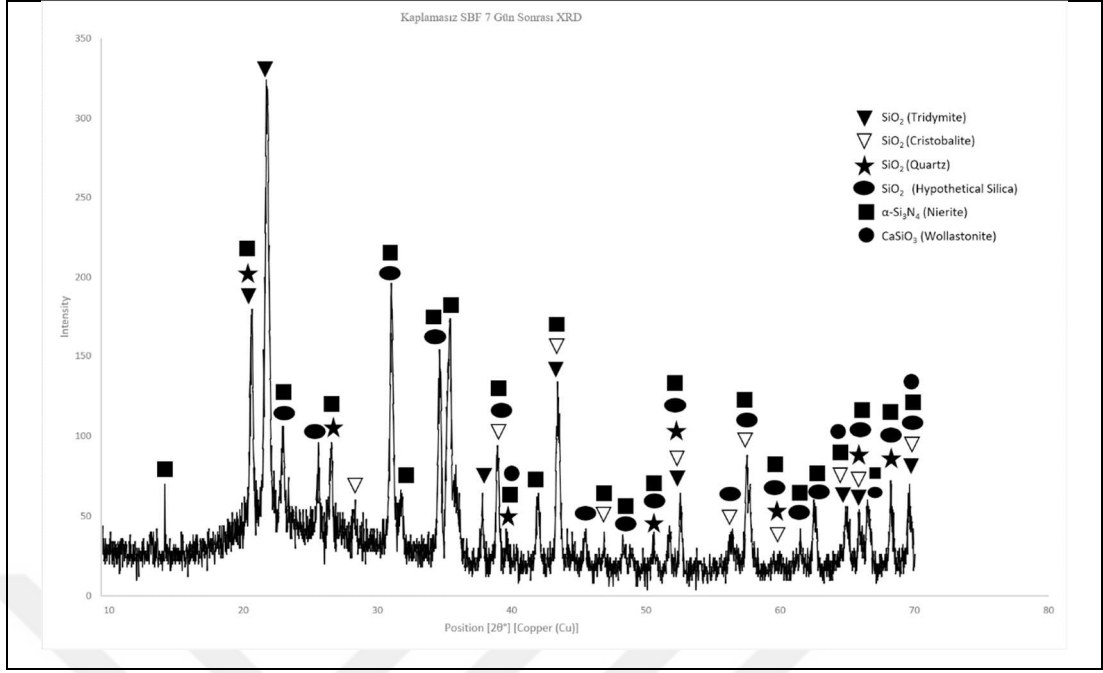
SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 7 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye Ait SEM Görüntüleri Şekil 5.51’de kaplanmamış numunenin görüntüsü ise Şekil 5.53’de verilmiştir. Görüntüler kıyaslandığında ve literatür ile desteklendiğinde kaplama yapılmış numuneye ait görüntülerde kristal oluşumunun gerçekleştiğini söylemek mümkündür [72].



Şekil 5.52: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 7 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye Ait XRD Analiz Grafiği.

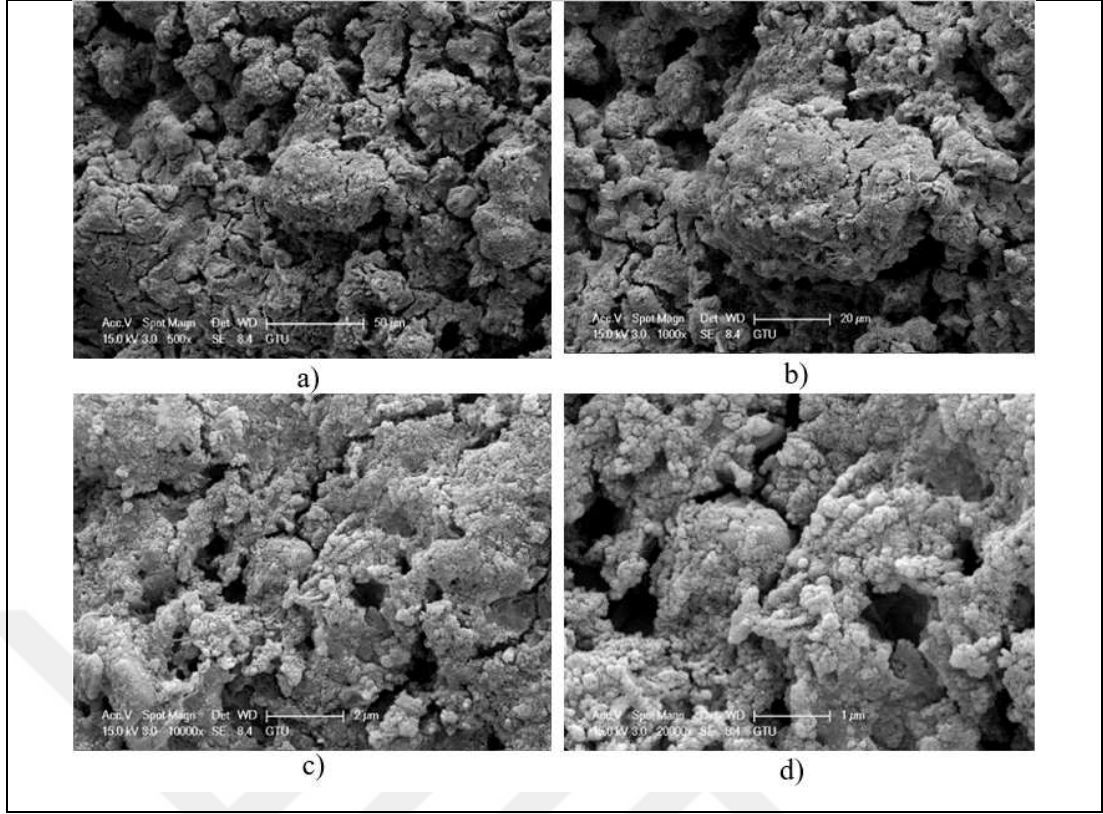


Şekil 5.53: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 7 Gün Bekletilmiş Kaplanmamış Numuneye Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 250x, b) 500x, c) 1000x, d) 2000x.

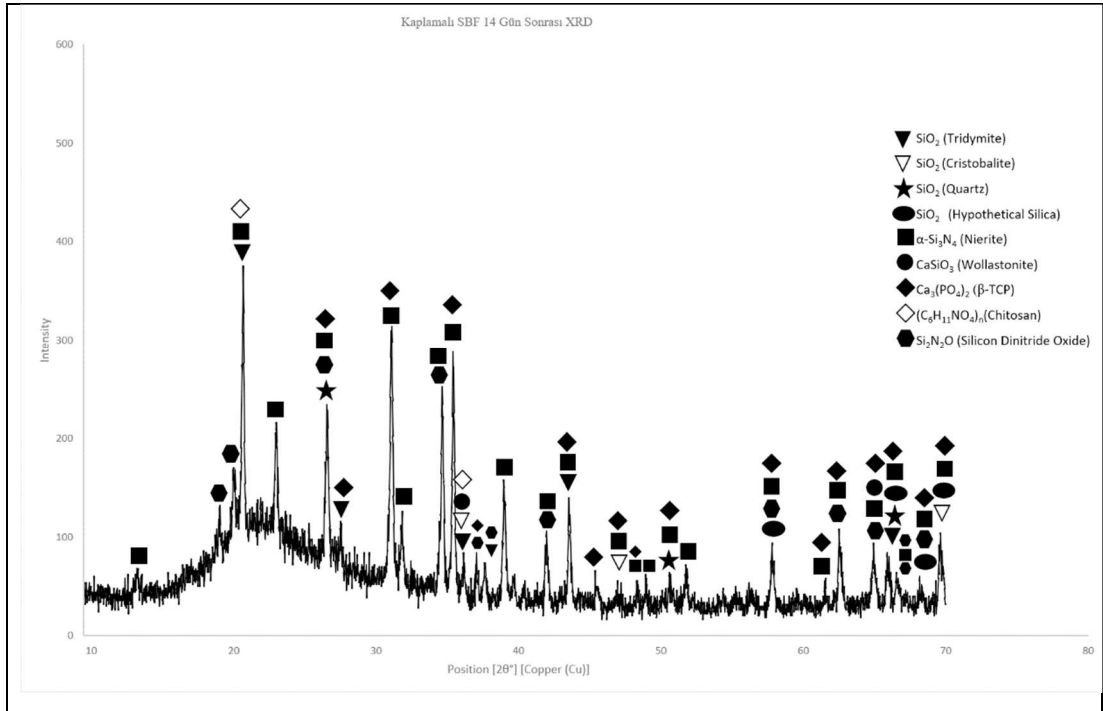


Şekil 5.54: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 7 Gün Bekletilmiş Kaplanmamış Numuneye Ait XRD Analiz Grafiği.

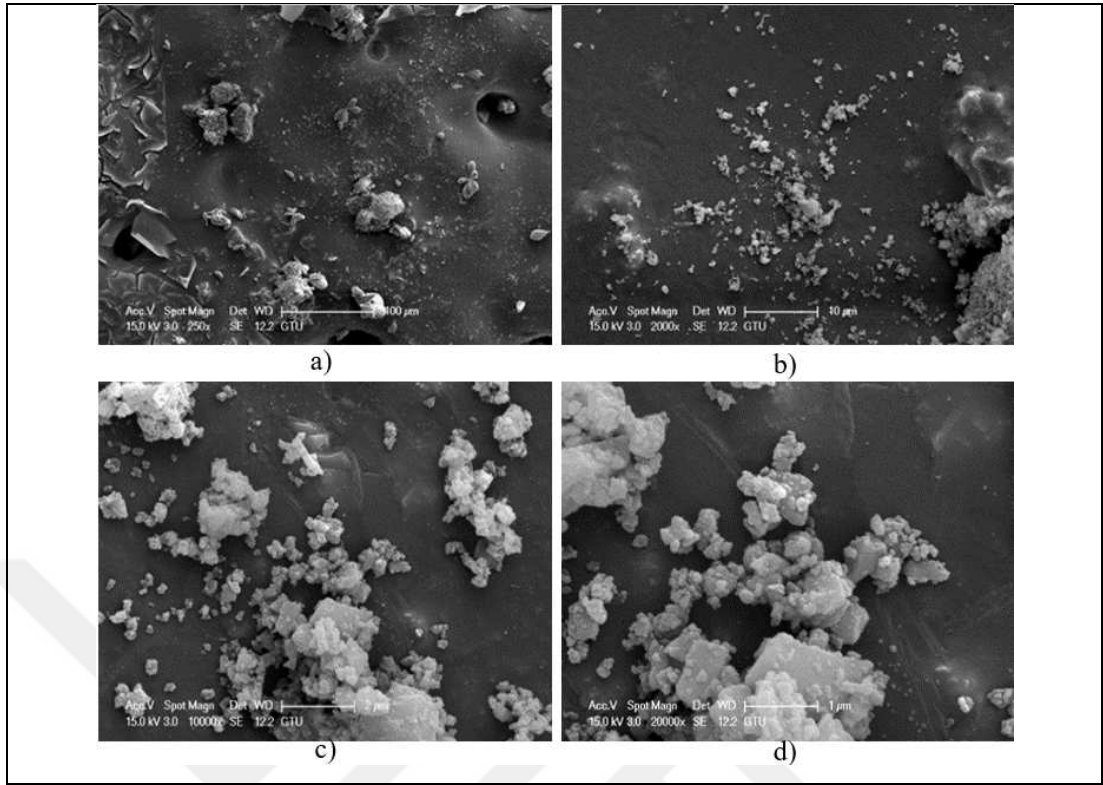
Şekil 5.52 ve Şekil 5.54'teki analizlerde, SBF içerisinde 7 gün bekletilen kaplamalı ve kaplamasız numune kıyaslandığında ise; kaplanmamış numuneye ait pik şiddetleri daha düşüktür.



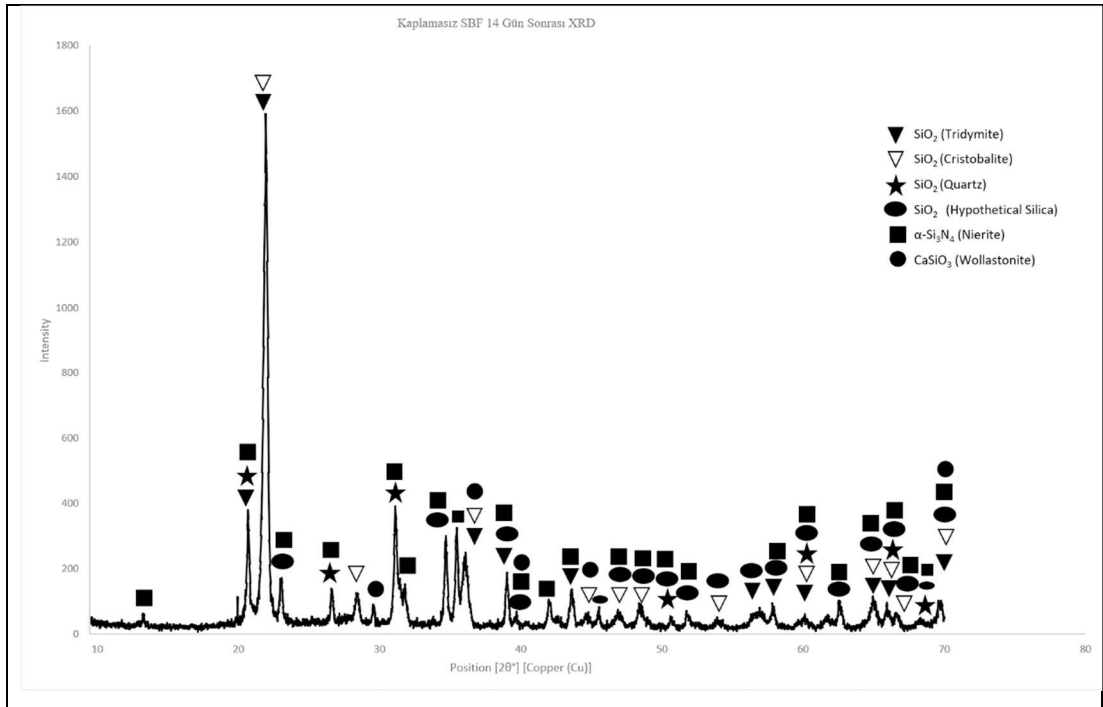
Şekil 5.55: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 14 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 500x, b) 1000x, c) 10000x, d) 20000x.



Şekil 5.56: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 14 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye Ait XRD Analiz Grafiği.

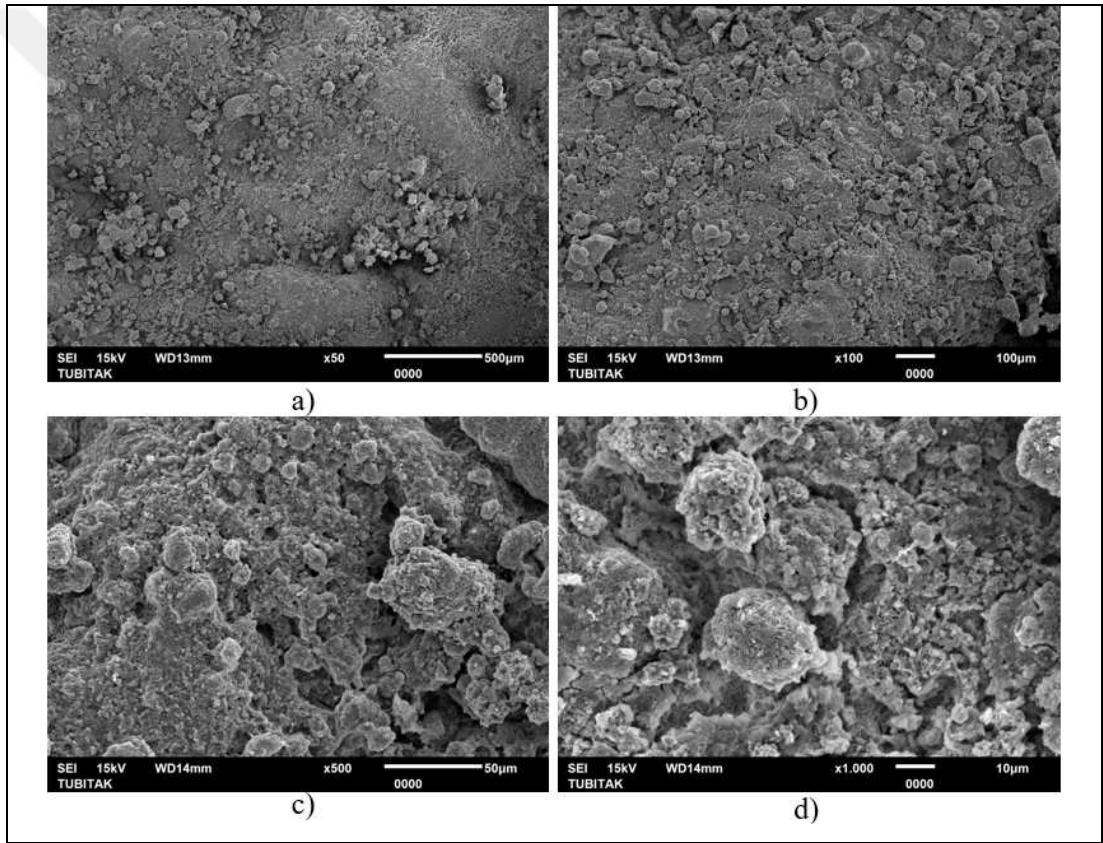


Şekil 5.57: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 14 Gün Bekletilmiş Kaplanmamış Numuneye Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 250x, b) 2000x, c) 10000x, d) 20000x.

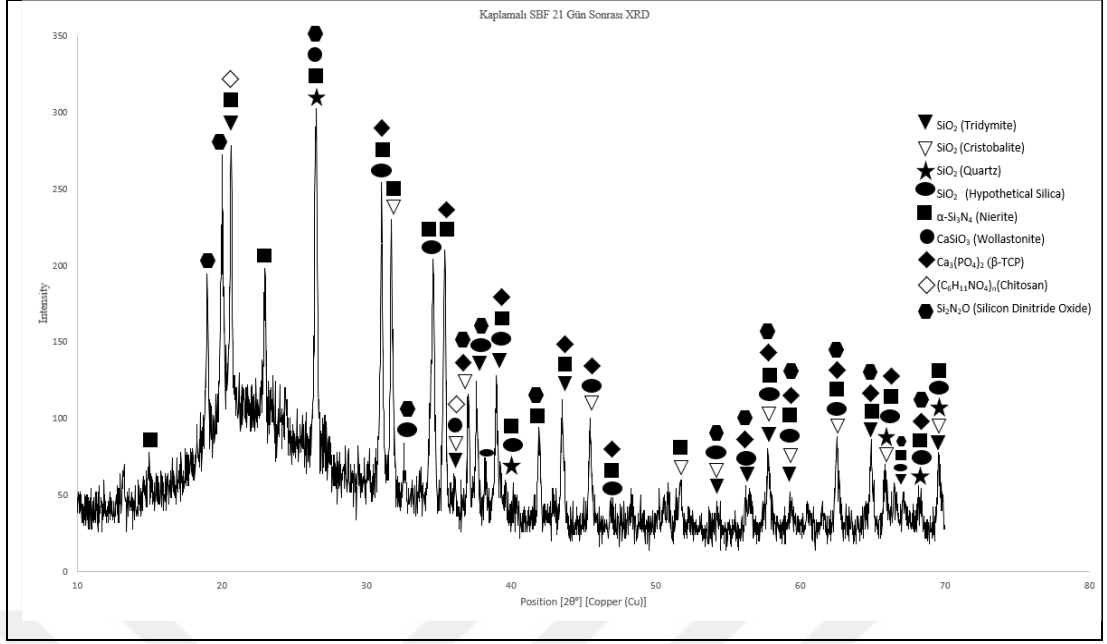


Şekil 5.58: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 14 Gün Bekletilmiş Kaplanmamış Numuneye Ait XRD Analiz Grafiği.

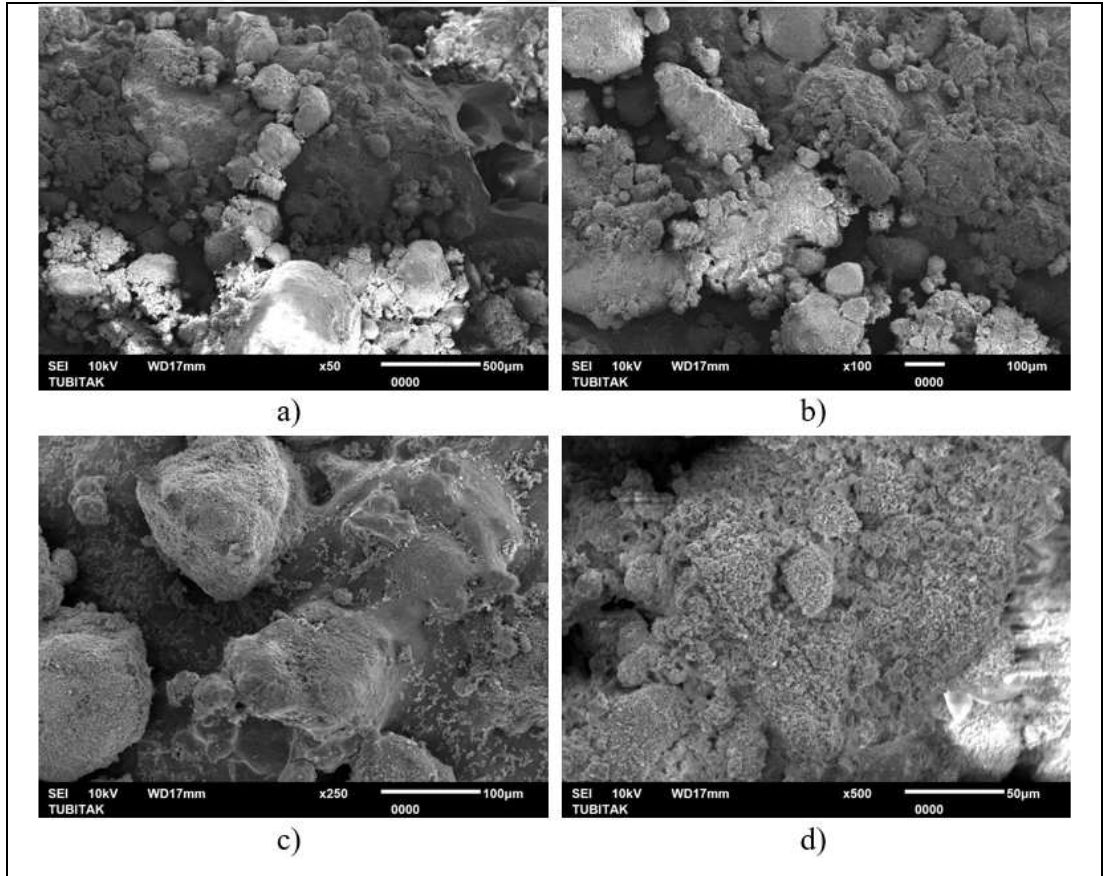
SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 14 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye ait SEM Görüntüleri Şekil 5.55'te kaplanmamış numunenin görüntüsü ise Şekil 5.57'de verilmiştir. Görüntüler kıyaslandığında ve literatür ile desteklendiğinde kaplama yapılmış numuneye ait görüntülerde kristal oluşumunun gerçekleştiğini söylemek mümkündür [72]. Ayrıca sadece kaplama yapılmış numunelere ait XRD grafiği ile Şekil 5.56'da SBF'de 14 gün bekletilmiş numuneye ait XRD grafikleri kıyaslandığında 14 gün bekletilmiş numunede pik şiddetleri artmıştır. Şekil 5.58'de ise kaplanmamış ve SBF'de 14 gün bekletilmiş numuneye ait XRD analizi görülmektedir.



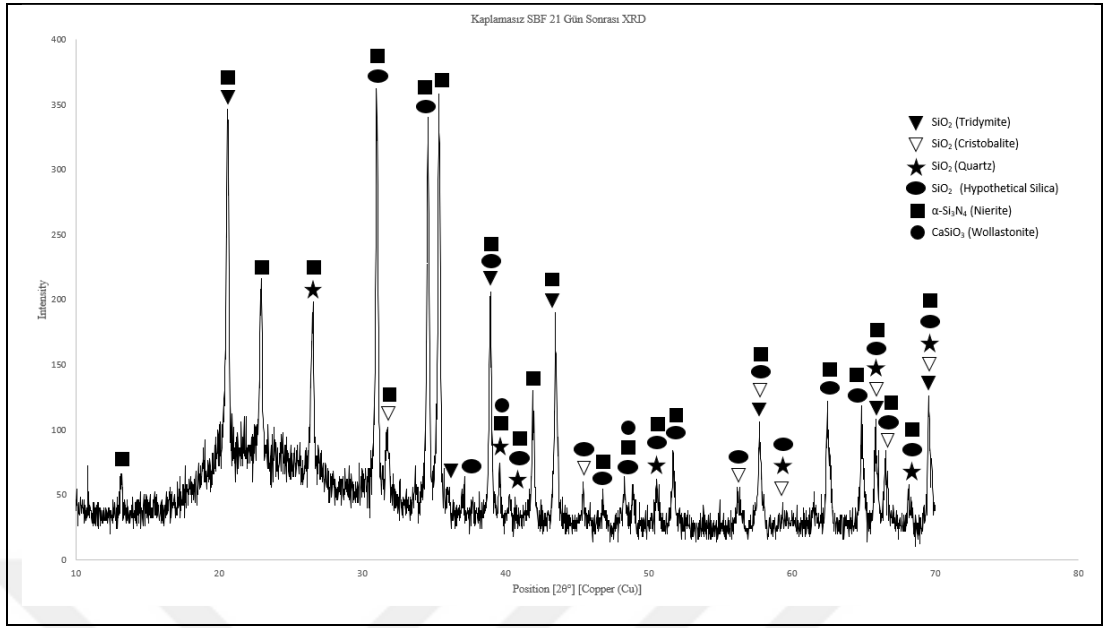
Şekil 5.59: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 21 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 100x, c) 500x, d) 1000x.



Şekil 5.60: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 21 Gün Bekletilmiş Kaplanmış Numuneye Ait XRD Analiz Grafiği.



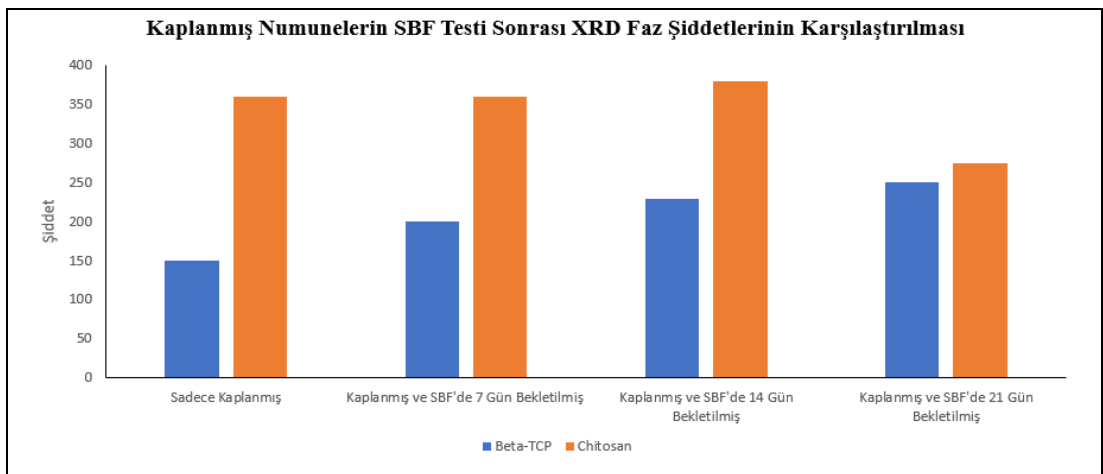
Şekil 5.61: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 21 Gün Bekletilmiş Kaplanmamış Numuneye Ait Farklı Büyütmelerde SEM Görüntüleri
a) 50x, b) 100x, c) 250x, d) 500x.



Şekil 5.62: SBF (Yapay Vücut Sıvısı) İçinde 21 Gün Bekletilmiş Kaplanmamış Numuneye Ait XRD Analiz Grafiği.

Şekil 5.59 ve Şekil 5.60'da ise kaplanmış ve SBF'de 21 gün bekletilmiş numunelere ait analizler görülmektedir. Şekil 5.61 ve Şekil 5.62'de ise kaplanmamış ve SBF'de 21 gün bekletilmiş numunelere ait analizler görülmektedir.

SBF'de bekletilmiş kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin XRD analizlerinin tümünde Tridimit, Kristobalit, Quartz, Hypothetical Silica, Nierite ve Wollastonite gözlemlendi. Kaplanmış ve SBF'de bekletilmiş numunelerde ise ekstra faz olarak β -TCP, Chitosan ve Silisyum Dinitrit Oksit ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) gözlemlenmiştir.



Şekil 5.63: Kaplanmış Numunelerin SBF Testi Sonrası XRD Faz Şiddetlerinin Karşılaştırılması.

Şekil 5.63'te yalnızca kaplanmış, kaplanmış ve SBF'de 7-14-21 gün bekletilmiş numunelere bakıldığı zaman XRD analizleri sonucu β -TCP pik şiddetinin gitgide arttığı ve 21 gün bekletilmiş numunede ise en yüksek pik şiddetine ulaştığı gözlenmiştir. Chitosan fazının pik şiddetinin ise 14. gün dahil olmak üzere artış gösterdiği fakat 21. günde düştüğü gözlenmiştir. Chitosan fazının 21. gündeki düşüşü ise Chitosan'ın biyo bozunur doğasından dolayı yapıdan zamanla uzaklaşması ve XRD analizinde pik şiddetinin düşmesi olarak açıklanabilmektedir, aynı zamanda bu durum literatürle uyumluluk sergilemiştir. SBF sonrası XRD analiz sonuçlarına göre β -TCP ve Chitosan kaplanmasının biyoaktivite ve biyouyumluluğu arttırdığı, kaplanmamış numunelerde ise SBF sonrası analizlerinde faz şiddetlerinin düştüğü gözlenmiştir. SEM görüntüleri ise kaplamaların başarılı bir şekilde oluşturulduğunu literatür görüntüleriyle uyuştuğunu göstermiştir [83], [84], [85], [86], [87].

6. GENEL SONUÇLAR

- Su bazlı Si_3N_4 seramik süspansiyonlarının reolojik ve zeta potansiyeli gibi ölçümleri yapılarak uygun döküm parametreleri belirlenmiş ve süspansiyon reçeteleri oluşturulmuştur.
- Çözücü ortam olarak destile su, dispersan olarak Polietilenimin (PEI); süspansiyon hazırlama işleminde ise su bazlı bağlayıcı olarak Hidroksipropil Metil Selüloz (HPMC), plastikleştirici olarak ise Gliserol kullanılmıştır.
- Su bazlı sisteme göre hazırlanan reçeteler, DARVAN C-N, PEI esaslı olarak gruplandırılmıştır. En iyi sonucu veren reçeteler PEI dispersan ajanı esaslı B1 - B2 - B3 - B4 no'lu su bazlı reçetelerden üretilen şerit dökümdür çünkü su bazlı sistem için uyumludur ve döküm hatası yok denecek kadar azdır. Aynı zamanda katyonik dispersan olduğu için hidrofilik uçlarında pozitif yükleri vardır böylece Si_3N_4 'ün hidrofilikliğine uyumluluk sağlar. Katyonik yüzey aktif maddeler aynı zamanda antimikrobiyal ajanlar olarak kullanılmaktadır bundan dolayı PEI katyonik dispersanı seçilmiştir. Lamine edilmiş ve soğuk izostatik preslenmiş şeritler daha düzgün, ham mukavemet açısından daha mukavim olduğu gözlenmiştir. Hacimce %0, %10, %15, %20 oranlarında grafit (por yapıcı) ilave edilerek farklı miktarlarda por içeren şeritler hazırlanmış ardından por katkısı içermeyen şeritten başlayarak en fazla miktarda por yapıcı içeren şeride doğru kademeli olarak üst üste lamine edilip soğuk izostatik preste 2000 bar basınçta 2 dakika süresiyle preslenmiş ve yapı fonksiyonel hale getirilmiştir.
- Preslenen numuneler 900°C 'de bağlayıcı giderme işlemi yapılan ve farklı atmosfer ve sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde en iyi sonucu azot atmosferinde 1650°C sıcaklıktaki numune analizlerinden elde edilmiştir çünkü azot atmosferi hem kütle korunumunu sağlar hemde oksit tabakası oluşumunu indirgeyerek mukavemeti artırır. 1650°C 'de ise hedeflenen açık por boyutlarına ulaşılmış olup XRD analizinde en yüksek şiddetteki pikin istenilen faz olan Nierite fazına ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) ait olduğu saptanmıştır.
- Elde edilen poroz seramiklerin karakterizasyonu, mikroyapı özellikleri, faz analizleri ve biyoaktivitesi belirlenmiştir.
- Sonuç olarak su bazlı, biyoaktivitesi artırılmış ve gözeneklilik bakımından

fonksiyonel olarak derecelendirilmiş kemik benzeri implant malzemesi olabilecek poroz silisyum nitrür seramikleri elde edilmiştir.

- Bu çalışmanın gelecek aşamalarında ise MTT ve LDH testleri gibi biyolojik testlerin yapılarak biyolojik özelliklerinin değerlendirilmesi, mekanik dayanımının artırılarak testlere tabii tutulması, Micro CT ve cıvalı porozimetre analizlerinin yapılmasıyla birlikte gözeneklilik bakımından fonksiyonel derecelendirilmiş geçişin analizinin yapılması öngörülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Carter C. B., Norton G. M., (2007), "Ceramic Materials Science and Engineering", 1th Edition, Springer.
- [2] Ayas E., (2009), "Si₃N₄ Esaslı Kompozit Malzemelerin Elektriksel ve Isıl İletkenliklerinin Geliştirilmesi", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [3] Du X., Blugan G., Künniger T., Lee S. S., Vladislavova L., Ferguson S. J., (2021), "Non-linear mechanical properties and dynamic response of silicon nitride bioceramic," *Ceramics International*, 47 (23), 33525-33536.
- [4] Raza S. M., Khurshid Z., Zafar M. S., Najeeb S., Ul Yaqin S. A., (2020), "Dental Implants: Materials, Coatings, Surface Modifications and Interfaces with Oral Tissue", 1th Edition, Elsevier.
- [5] Lee S. S., Laganenka L., Du X., Hardt W. D., Ferguson S. J., (2021), "Silicon Nitride, a Bioceramic for Bone Tissue Engineering: A Reinforced Cryogel System With Antibiofilm and Osteogenic Effects," *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9.
- [6] Heimann R. B., (2021), "Silicon nitride, a close to ideal ceramic material for medical application," *Ceramics*, 4 (2), 208–223.
- [7] Tatarková M., Tatarko P., and Šajgalík P., (2021), "Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses", 2nd-3rd Edition, Elsevier.
- [8] Petit C., Montanaro L., Palmero P., (2018), "Functionally graded ceramics for biomedical application: Concept, manufacturing, and properties Functionally Graded Ceramics for biomedical application: concept, manufacturing, properties," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15 (4), 820-840.
- [9] Kong X., Hu X., and Chai W., (2022), "In vitro & in vivo investigation of the silicon nitride ceramic hip implant's safety and effectiveness evaluation," *Journal of Orthopaedic Surgery and Research*, 17 (1).
- [10] Shan S. Y. et al., (2007), "Fabrication of Porous Silicon Nitride with High Porosity," *Key Engineering Materials*, 336-338, 1105-1108.
- [11] Mansour S., Eid A., Abd El-Latif L., Rashad M., Afifi M., Turner J., (2018), "Dielectric and piezoelectric performance of gadolinium-doped lead lanthanum zirconate titanate," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15 (3), 766-774.
- [12] Liu P. S., Chen G. F., (2014), "Porous Materials Processing and Applications", 1th Edition, Elsevier.

- [13] Jamaludin S. N. S., Mustapha F., Nuruzzaman D. M., Basri S. N., (2013), "A review on the fabrication techniques of functionally graded ceramic-metallic materials in advanced composites", *Academic Journals*, 8(21), 828-840.
- [14] Acikbas N. C., Suvaci E., Mandal H., (2006), "Fabrication of functionally graded SiAlON ceramics by tape casting," *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (10), 3255-3257.
- [15] Sobczak J. J. and Drenchev L., (2013), "Metallic Functionally Graded Materials: A Specific Class of Advanced Composites," *Journal of Materials Science and Technology*, 29 (4), 297-316.
- [16] Latiff M. I. A., Ismail I., Nuruzzaman D. M., (2021), "Characteristics of six layered Al/Si₃N₄ functionally graded materials prepared through two-step pressureless sintering process," *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 15 (4), 8508-8517.
- [17] Wallis D., (2022), "Progressive changes in crystallographic textures of biominerals generate functionally graded ceramics," *Materials Advances*, 3 (3), 1527-1538.
- [18] Nishiyabu K., Matsuzaki S., Okubo K., Ishida M., Tanaka S., (2005), "Mater. Sci. Forum", 492 - 493, 765 - 770.
- [19] Topateş G., Petasch U., Adler J., Kara F., Mandal H., (2013), "Production and permeability of porous Si₃N₄ ceramics produced by starch addition," *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1 (3), 257-261.
- [20] Nishihora R. K., Rachadel P. L., Quadri M. G. N., Hotza D., (2018), "Manufacturing porous ceramic materials by tape casting-A review," *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (4), 988-1001.
- [21] Mistler R. E., Twiname E. R., (2000), "Tape Casting Theory And Practice", 1th Edition, The American Ceramic Society.
- [22] Cecen B., Topates G., Kara A., Akbulut S. O., Havitcioglu H., Kozaci L. D., (2021), "Biocompatibility of silicon nitride produced via partial sintering & tape casting," *Ceramics International*, 47 (3), 3938-3945.
- [23] Pope M., Patterson M. C. L., Zimbeck W., Fehrenbacher M., (1997), "Laminated Object Manufacturing Of Si₃N₄ With Enhanced Properties."
- [24] Matyäs J., Ohji T., Liu X., Paranthaman M. P., Devanathan R., Fox K., Singh M., Wong-Ng W., (2013), "Advances in Materials Science for Environmental and Energy Technologies II", *Ceramic Transactions*, John Wiley & Sons, Inc.
- [25] Hotza D., Nishihora R. K., Machado R. A. F., Geffroy P.-M., Chartier T., Bernard S., (2019), "Tape casting of preceramic polymers toward advanced ceramics: A review", *International Journal of Ceramic Engineering &*

Science, 1, 21-41.

- [26] Twiname E. R., (2020), "Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses", 2nd Edition, Elsevier.
- [27] Zhang J., Ye F., Jiang D., Iwasa M., (2006), "Preparation of Bulk Si_3N_4 from Tape Casting and Lamination", *Ceram. Int.*, 32, 277-282.
- [28] Gutiérrez C. A., Moreno R., (2000), "Tape Casting of Non-aqueous Silicon Nitride Slips", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 1527-1537.
- [29] Tanimoto Y., Shibata Y., Kataoka Y., Miyazaki T., Nishiyama N., (2008), "Osteoblast like Cell Proliferation on Tape-cast and Sintered Tricalcium Phosphate Sheets", *Acta Biomater.*, 4, 397-402.
- [30] Domanski M., Winnubst L., Luttge R., Lamers E., Walboomers X. F., Jansen J., Gardeniers H., (2012), "Production and Characterization of Micro- and Nanofeatures in Biomedical Alumina and Zirconia Ceramics Using a Tape Casting Route", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 23, 1637-1644.
- [31] Dondi M., (2020), "Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses", 2nd Edition, Elsevier.
- [32] Ziegler G., Heinrich J., Wotting G., (1987), "Review Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride," *Journal of Materials Science*, 22, 3041-3086.
- [33] McKinney D., Sigmund W., (2013), "Handbook of Advanced Ceramics", 2nd Edition, Elsevier.
- [34] Hotza D., Greil P., (1994), "Review: aqueous tape casting of ceramic powders, *Materials Science and Engineering*", A202, 206-217.
- [35] Luo J., Eitel R., (2017), "Aqueous tape casting of Al_2O_3 for multilayer co-fired ceramic based microfluidic chips with translucent Windows, *Ceramics International*", 3488-3491.
- [36] Bitterlich B., Heinrich J. G., (2001), "Aqueous tape casting of silicon nitride", *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 2427-2434.
- [37] Liu S., Li Y., Chen P., Li W., Gao S., Zhang B., Ye F., (2017), "Residual stresses and mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ multilayered composites with different SiC layers", *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* 56, 147-154.
- [38] Liu S., Ye F., Liu L., Liu Q., (2015), "Feasibility of preparing of silicon nitride ceramics components by aqueous tape casting in combination with laminated object manufacturing", *Materials and Design*, 66, 331-335.
- [39] Rahaman. M. N., (2003), "Ceramic Processing and Sintering", 2nd Edition,

CRC Press.

- [40] Hostasˇa J., (2012), "Slip Casting of a Si₃N₄-Based System", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 9, 246–258.
- [41] Ünsal H., Kılıç A., Polat Ş., Tabak Y., Vatansever B. K., (2016), "Su Bazlı Si₃N₄ Süspansiyonlarda Dispersan Miktarının Optimizasyonu", 31(2), 27-32.
- [42] Bulejak W., Pawlikowska E., Swiderska A., Wiecinska P., Rzoska S. J., Guo Y., Xu J., Gao F., Szafran M., (2021), "The influence of the chemical structure of selected polymers on the properties of ferroelectric ceramic-polymer composites", *Open Ceramics*, 7, 100160.
- [43] Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S., (2011), "Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics", *The Open Applied Physics Journal*, 4, 19-36.
- [44] Zhang J., Ye F., Jiang D., Iwasa M., (2006), "Preparation of bulk Si₃N₄ from tape casting and lamination", *Ceramics International*, 32, 277-282.
- [45] Zhu X., Uchikoshi T., Suzuki T. S., Sakka Y., (2007), "Effect of Polyethylenimine on Hydrolysis and Dispersion Properties of Aqueous Si₃N₄ Suspensions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 797-804.
- [46] Jiang G. P., Tao D. L., (2019), "Improved green strength of ceramic bodies through extrusion using hydroxypropyl methylcellulose as binder", *Int J Appl Ceram Technol.*, 17, 1249-1254.
- [47] Fangli Y., Huanrui W., Jianfeng Y., Jiqiang G., (2010), "Effects of organic additives on microstructure and mechanical properties of porous Si₃N₄ ceramics", *Bull. Mater. Sci.*, 33, 285-291.
- [48] Kasal B., Tabak Y., Babac E., Vatansever B. K., Kılıç A., Usta M., (2022), "Fonksiyonel Derecelendirilmiş Si₃N₄ Esaslı Seramiklerin Üretiminde Farklı Soğuk İzostatik Pres (CIP) Basınlarının Etkisinin İncelenmesi", *J Characterization*, 2, 36-48.
- [49] Dinger D. R., (2002), "Rheology for Ceramists", 1st Edition , Dinger Ceramic Consulting Services.
- [50] Reed J. S., (1988), "Introduction to Principles of Ceramic Processing", 2th Edition, John Wiley & Sons.
- [51] Ceyhan T., Gunay V., Capoglu A., Sayrak H., Karaca C., (2007), "Production and Characterization of a Glass-ceramic Biomaterial and in vitro and in vivo Evaluation of its Biological Effects", *Acta Orthop Traumatol Turc*, 41, pp. 307-313.
- [52] Akdemir Z.B., (2006), "Kil-Su Kolloidal Süspansiyonlarının Organik ve İnorganik Dispersantlar Varlığında Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi",

Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi.

- [53] Hellebrand H., (1996), "Tape casting, Mater. Sci. Technol.", 189-265.
- [54] Jabbari M., Bulatova R., Tok A. I. Y., Bahl C. R. H., Mitsoulis E., Hattel J. H., (2016), "Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis, Materials Science and Engineering", 212, 39-61.
- [55] Macosko C. W., (1994), "Rheology Principles, Measurements and Applications", 1st Edition, Wiley-VCH.
- [56] Barnes H. A., Hutton J. E, Walters K., (1993), "An Introduction to Rheology", 3rd Edition, Elsevier Science Publishers B.V.
- [57] Schramm G., (2000), "A Practical Approach to Rheology and Rheometry", 2nd Edition, Gebrueder Haake.
- [58] Malkin A. Y., (1994), "Rheology Fundamentals", 1st Edition, ChemTec Publishing.
- [59] Kalkan F. C., (2010), "Aritma Çamurlarında Reolojik Karakterizasyonun Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [60] Çelebi N., (2009), "Reoloji, Modern Farmasotik Teknoloji", Mattek Matbaacılık.
- [61] Yet G., (2007), "Yer Karosu Bünyelerinde Farklı Ergiticilerin Çamur Reolojisi ve Sinterleme Üzerine Etkileri", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [62] Kes M., (2007), "Determination of The Particle Interactions Rheology-Surface Roughness Relationship for Dental Ceramics", Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [63] Aucklah R., (2011), "Ink Formulation and Rheological Characterisation of Zirconia Screen Printing Inks", Doktora Tezi, Loughborough Üniversitesi.
- [64] Chai C. S., Ben-Nissan, B., (1999), "Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 10, 465-469.
- [65] Pilliar R. M., (2015), "Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials", 1st Edition, Woodhead Publishing.
- [66] Zhang S., Liang X., Gadd G. M., Zhao Q., (2021), "A sol-gel based silver nanoparticle/polytetrafluorethylene (AgNP/PTFE) coating with enhanced antibacterial and anti-corrosive properties", Applied Surface Science, 535, 147675.

- [67] Tabak Y., (2018), "Silisyum Nitrür Esaslı Biyomalzemelerin Yapay Kemik Uygulamaları için Şerit Döküm Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi.
- [68] Gupta, K. C., Ravi Kumar, M. N. V., (2000), "Overview on chitin and chitosan applications with an emphasis on controlled drug release formulations", *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 40.
- [69] Fang C. H., Lin Y. W., Sun J. S., Lin F. H., (2019), "The chitosan/tri-calcium phosphate bio-composite bone cement promotes better osteo-integration: an in vitro and in vivo study", *Journal of Orthopaedic Surgery and Research*, 14, 162.
- [70] Puvaneswary S., Talebian S., Raghavendran H. B., Murali M. R., Mehrali M., Afifi A. M., Kasim N. H. B. A., Kamarul T., (2015), "Fabrication and in vitro biological activity of TCP-Chitosan-Fucoidan composite for bone tissue engineering", *Carbohydrate Polymers*, 134, 799-807.
- [71] Maji K., Dasgupta S., Pramanik K., Bissoyi A., (2018), "Preparation and characterization of gelatin-chitosan-nano β -TCP based scaffold for orthopaedic application", *Materials Science & Engineering C*, 86, 83-94.
- [72] Puvaneswary S., Raghavendran H. B., Talebian S., Murali M. R., Mahmud S. A., Kamarul S. S. T., (2016), "Incorporation of Fucoidan in β -Tricalcium phosphate-Chitosan scaffold prompts the differentiation of human bone marrow stromal cells into osteogenic lineage", *Scientific Reports*, 6, 24202.
- [73] Falk N. A., (2019), "Surfactants as Antimicrobials: A Brief Overview of Microbial Interfacial Chemistry and Surfactant Antimicrobial Activity", *J Surfact Deterg*, 22, 1119–1127.
- [74] Kumar K., Kim M. J., Oh H.-M., Park Y.-J., Kim H. N., Ma H. J., Lee J. W., Ko J.-W., (2022), "Fabrication of highly dense Si_3N_4 via record low-content additive system for low-temperature pressureless sintering", *Journal of the American Ceramic Society*, 105(7), 4669-4680.
- [75] Pan Y., Zuo K., Yao D., Yin J., Xin Y., Xia Y., Liang H., Zeng Y., (2015), "The improved mechanical properties of β - CaSiO_3 bioceramics with Si_3N_4 addition", *Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials*, 55, 120-126.
- [76] Wangmooklang N., Sujrote K., Wasanapiarnpong T., Jinawath S., Wada S., (2007), "Properties of Si_3N_4 Ceramics Sintered in Air and Nitrogen Atmosphere Furnaces", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 115(12), 974-977.

- [77] Park J. Y., Kim C. H., (1988), "The α to β -Si₃N₄ Transformation in the Presence of Liquid Silicon", *Journal of Material Science*, 23, 3049-3054.
- [78] Fang C.-H., Lin Y.-W., Sun J.-S., Lin F.-H., (2019), "The chitosan/tri-calcium phosphate biocomposite bone cement promotes better osteo-integration: an in vitro and in vivo study", *Journal of Orthopaedic Surgery and Research*, 14(162).
- [79] Puvaneswary S., Talebian S., Raghavendran H. B., Murali M. R., Mehrali M., Afifi A. M., Kasim N. H. B. A., Kamarul T., (2015), "Fabrication and in vitro biological activity of TCP-Chitosan-Fucoidan composite for bone tissue engineering", *Carbohydrate Polymers*, 134, 799-807.
- [80] Gómez-Estaca J., Gómez-Guillén M.C., Fernández-Martín F., Montero P., (2011), "Effects of gelatin origin, bovine-hide and tuna-skin, on the properties of compound gelatine chitosan films", *Food Hydrocolloids*, 25, 1461-1469.
- [81] Maji K., Dasgupta S., Pramanik K., Bissoyi A., (2018), "Preparation and characterization of gelatin-chitosan-nano β -TCP based scaffold for orthopaedic application", *Materials Science & Engineering C*, 86, 83-94.
- [82] Jalota, S., Bhaduri S.B., Tas A.C., (2008), "Using a synthetic body fluid (sbf) solution of 27 mm HCO₃-to make bone substitutes more osteointegrative", *Mater. Sci. Eng. C*, 28, 129-140.
- [83] Fang C. H., Lin Y. W., Sun J. S., Lin F. H., (2019), "The chitosan/tri-calcium phosphate bio-composite bone cement promotes better osteo-integration: an in vitro and in vivo study", *Journal of Orthopaedic Surgery and Research*, 14, 162.
- [84] Puvaneswary S., Talebian S., Raghavendran H. B., Murali M. R., Mehrali M., Afifi A. M., Kasim N. H. B. A., Kamarul T., (2015), "Fabrication and in vitro biological activity of TCP-Chitosan-Fucoidan composite for bone tissue engineering", *Carbohydrate Polymers*, 134, 799-807.
- [85] Maji K., Dasgupta S., Pramanik K., Bissoyi A., (2018), "Preparation and characterization of gelatin-chitosan-nano β -TCP based scaffold for orthopaedic application", *Materials Science & Engineering C*, 86, 83-94.
- [86] Puvaneswary S., Raghavendran H. B., Talebian S., Murali M. R., Mahmood S. A, Kamarul S. S. T., (2016), "Incorporation of Fucoidan in β -Tricalcium phosphate-Chitosan scaffold prompts the differentiation of human bone marrow stromal cells into osteogenic lineage", *Scientific Reports*, 6, 24202.

- [87] Fajriati I., Mudasir, Wahyuni E. T., (2017), "The Effect of pH and Aging Time on The Synthesis of TiO₂-Chitosan Nanocomposites as Photocatalyst by Sol-Gel Method at Room Temperature", *Molekul*, 12(2), 117 – 125.



ÖZGEÇMİŞ

Beyza Kasal 2015 yılında Mersin Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve 2019 yılında Onur Öğrencisi olarak mezun oldu. Mezuniyetinin ardından 2020 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Bir yıl aradan sonra TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsü biriminde Slovakya Bilimler Akademisi (SAS) uluslararası ikili iş birliği projesi kapsamında çalışmaya başladı.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Kasal B., Tabak Y., Babaç E., Vatansever B.K., Kılıç A., Usta M., (2022), “Fonksiyonel Derecelendirilmiş Si₃N₄ Esaslı Seramiklerin Üretiminde Farklı Soğuk İzostatik Pres (CIP) Basınçlarının Etkisinin İncelenmesi” Journal of Characterization, 2 (1), 36-48, doi:10.29228/JCHAR.57257

Kasal B., Tabak Y., Babaç E., Vatansever B.K., Kılıç A., Usta M., (2021), “Fonksiyonel Derecelendirilmiş Si₃N₄ Esaslı Seramiklerin Üretiminde Farklı Soğuk İzostatik Pres (CIP) Basınçlarının Etkisinin İncelenmesi” 1st International Symposium of Characterization, Kocaeli, TÜRKİYE, Eylül 2021.