

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜŞÜK ISIL GENLEŞME DAVRANIŞINA SAHİP KALSİYUM,
ZİRKONYUM FOSFAT ESASLI SERAMİĞİN KALSİNE KEMİK
KÜLÜ KULLANIMI İLE SENTEZLENMESİ**

GİZEM TEKE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK ISIL GENLEŞME DAVRANIŞINA
SAHİP KALSİYUM, ZİRKONYUM FOSFAT
ESASLI SERAMİĞİN KALSİNE KEMİK
KÜLÜ KULLANIMI İLE SENTEZLENMESİ

GİZEM TEKE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

GEBZE

2019

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

**SYNTHESIS OF CALCIUM, ZIRCONIUM
PHOSPHATE BASED CERAMICS WITH
LOW THERMAL EXPANSION BEHAVIOUR
USING CALCINED BONE ASH**

GİZEM TEKE
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

GEBZE
2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03 / 07 / 2019 tarih ve 2019 / 30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24 / 07 / 2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gizem TEKE'nin tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU



ÜYE

: Doç. Dr. MEHMET TARAKÇI



ÜYE

: Doç. Dr. MEDİHA İPEK



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada; kalsiyum zirkonya fosfat (CZP) seramiği kalsiyum fosfat kaynağı olarak kalsine hayvan kemiğinin kullanılmasıyla üretilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda GT-1 ve GT-2 kodlu iki adet kompozisyon oluşturulmuş ve bu kompozisyonlardan üretilen numuneler 1250°C üzerindeki sıcaklıklarda sinterlendikten sonra yoğunluk kazanım, mekanik davranış ve ısıl genleşme davranış özellikleri karakterize edilmiştir. Ayrıca, davranış özellikleri ile mikroyapı arasında ilişki kurulabilmesi için mikroyapıda gelişen fazlar x-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu yöntemleri ile detaylı incelenmiştir. Sinterlenen numunelerin ısıl genleşme davranışı; oda sıcaklığı ile 1000°C arasında ısıtma ve soğutma sırasındaki genleşme/küçülme davranışını ortaya koymak üzere döngüsel olarak çalışılmıştır. GT-2 kodlu kompozisyondan üretilen numuneler oda sıcaklığı ile 600°C civarına kadar ısıtılmaları sırasında negatif genleşme sergilerken bu sıcaklıktan 1000°C'ye kadar olan sıcaklık artışında ise pozitif genleşme davranışı sergilemişlerdir. Oda sıcaklığı ile 1000°C arası için hesaplanan ortalama genleşme katsayısı $0.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 'dir.

GT-1 kodlu seramik mikroyapısında vitlokit ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) ve badelit (ZrO_2) kristallerinin geliştiği tespit edilmiştir. Bu kompozisyondan üretilen ve sinterlenen numuneler oda sıcaklığı ile 1000°C arasında ortalama $8.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ gibi görece yüksek bir genleşme katsayısı üretmiştir. Bu kompozisyondan üretilen numunelerin mikroyapılarında gelişen fazların doğasından dolayı biyo-uyumluluk potansiyeli 3, 7, 14, 21 günlük in-vitro testler ile araştırılmıştır, testten sonra numune yüzeylerinden yapılan SEM inceleme sonuçları ile bölgesel de olsa yüzeylerde hidroksiapatit oluşumlarının varlığına işaret etmesinden dolayı GT-1 kodlu kompozisyondan üretilen sinterlenmiş numunelerin biyo-uyumluluk potansiyeli taşıdığı ifade edilebilir.

Anahtar Kelimeler: $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$, CZP, NZP, negatif genleşme, biyo-uyumluluk.

SUMMARY

In this study, calcium zirconia phosphate (CZP) ceramic is produced using calcined animal bone as calcium phosphate source. In this respect, GT-1 and GT-2 coded 2 compositions are formed and the samples after being sintered over 1250°C, characterised behaviours like gaining density, mechanical behaviour and thermal expansion. Besides, to create a relation between their behaviours and microstructures, the phases that were formed in microstructure are examined with x-ray and scanning electron microscope methods. The thermal expansion behaviour of the samples that are sintered, are studied between room temp. and 1000°C in a circular route to identify the expansion/shrinkage behaviours. The samples that are produced with GT-2 coded composition show negative expansion between room temperature and around 600°C while they show positive expansion from 600°C to 1000°C. The expansion coefficient calculated from room temp. to 1000°C is $0.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

GT-1 coded ceramics microstructure is observed that whitlockite ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) and baddeleyite (ZrO_2) crystals formed. The samples that were produced and sintered between room temperature and 1000C, shows an expansion coefficient of $8.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ which is relatively high. Because of the nature of the phases that were formed on the microstructures of the samples that were produced at this composition, the bio-compatibility potential was examined with in-vitro tests of 3, 7, 14 and 21 days. After the in vitro tests, the investigations with SEM on sample surfaces, may be showing that samples that were produced from GT-1 coded composition's sintered samples have bio compatibility potential, as there are hydroxyapatite formations on the surface, even it is partially.

Key Words: $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$, CZP, NZP, negative thermal, biocompatibility.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışma sürem boyunca, her türlü yardım ve desteğini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımda bana her zaman yardımcı olan Arş. Gör. Neslihan Başaran'a, SEM ile mikroyapı analizlerini alan Uzman Ahmet NAZIM'a, laboratuvar çalışmaları sırasında bana çok yardımcı olan Tekniker Adem ŞEN'e teşekkür ederim.

Maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan, beni her zaman cesaretlendirip inancımı kuvvetlendiren, tüm sıkıntılarımdayanımda olan ve desteğini benden eksik etmeyen aileme ve nişanlım Burak KASIRGA'ya sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı ve İçeriği	2
1.2. Literatür Araştırması	3
2. TEORİK BİLGİLER	7
2.1. NZP ve CZP Seramiklerin Özellikleri	7
2.2. Isıl Genleşme Davranışı	10
2.3. NZP Malzemelerin Uygulama Alanları	13
2.3.1. Elektronik Paketleme Altlıkları İçin NZP Malzemeleri	13
2.3.2. Nükleer Atıkları İzole Etmek İçin NZP Malzemeleri	14
2.3.3. Süper İyonik NZP Malzemeleri	17
2.4. Biyomalzemeler	19
2.4.1. Biyo-uyumluluk	20
2.4.2. Biyomalzeme Türleri	22
2.4.2.1. Biyoseramik Malzemeler	23
2.4.2.1.1. Biyoinert Seramikler	25
2.4.2.1.2. Biyoaktif Seramikler ve Emilebilir Biyoseramikler	25
3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEMLER	29
3.1. Karışımların Hazırlanması	29
3.2. Öğütme	31
3.3. Kurutma	31
3.4. Granül Hazırlama İşlemi	32
3.5. Numunelerin Şekillendirilmesi	33
3.6. Numunelerin Sinterlenmesi	34

3.7. Karakterizasyon Teknikleri	35
3.7.1. Yoğunluk Ölçümü	35
3.7.2. Su Emme Testi	35
3.7.3. Pişme Küçülmesi	36
3.7.4. Elastik Modülü Ölçümü	36
3.7.5. Üç Nokta Eğme Testi	37
3.7.6. Isıl Genleşme	38
3.7.7. XRD ile Faz Analizi	39
3.7.8. SEM Analizi İçin Numune Hazırlanması	40
3.7.9. In-vitro Biyo-uyumluluk Testi	43
3.7.9.1 In-vitro çalışması için SBF çözeltisinin hazırlanması	44
3.7.10. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)	46
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
4.1. GT-2 Kodlu Kompozisyonun Yoğunluk Kazanım Davranışı	47
4.2. Yoğunluk Kazanımının Mikroyapı Üzerine Etkisi	49
4.3. GT-2 Kodlu Numunelerin Mikroyapısında Gelişen Fazlar	53
4.4. Mikroyapıda Gelişen Fazların SEM İle İncelenmesi	54
4.5. GT-2 Kodlu Numunelerin Isıl Genleşme Davranışı	62
4.6. GT-2 Kodlu Numunelerin Mekanik Davranışı	67
4.7. GT-1 Kodlu Kompozisyonun Yoğunluk Kazanım Davranışı	68
4.8. GT-1 Kodlu Kompozisyonun %Su Emme Davranışı	70
4.9. GT-1 Kodlu Kompozisyonun Pişme Çekmesi Davranışı	70
4.10. GT-1 Kodlu Kompozisyonun Elastik Modülü Sonuçları	71
4.11. GT-1 kodlu kompozisyonun Üç Nokta Eğme Dayanımı Sonuçları	72
4.12. GT-1 Kodlu Numunelerin Isıl Genleşme Davranışı	73
4.13. GT-1 Kodlu Numunelerin X-Ray Sonuçları	75
4.14. GT-1 Kodlu Numunelerin Mikroyapıda Gelişen Fazlar	77
4.15. Yapay Vücut Sıvısı Analiz Sonuçları	80
4.15.1. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR) Analizi	80
4.15.2. X-Işınları Kırınım Analizi	82
4.15.3. SEM Analiz Sonuçları	84
5. SONUÇLAR	87
KAYNAKLAR	89

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Acıklamalar</u>
<u>Kisaltmalar</u>	
%	: Yüzde
°	: Derece
θ	: Teta
σ	: Eğme mukavemeti
α	: Isıl genleşme katsayısı
α	: Alfa
β	: Beta
μm	: Mikrometre
A	: Alan
C	: Santigrat
d	: Yoğunluk
dk	: Dakika
T	: Sıcaklık
E	: Elastik modül
F	: Kuvvet
m	: Ağırlık
N	: Newton
mm	: Milimetre
kg	: Kilogram
XTB	: Destekler arası mesafe
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
GPa	: Giga Paskal
HF	: Hidroflorik asit
MPa	: Mega Paskal
Biyoaktif	: Kemikle ve yumuşak doku ile reaksiyona girerek bağ oluşturan
Biyoinert	: Kemikle veya diğer dokularla reaksiyona girmeyen
HA	: Hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_6(\text{OH})_2$

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: NZP seramiklerinin kristal yapısı.	8
2.2: Biyomalzemelerin kemik onarımında ve yenilenmesinin değişimi.	22
3.1: Kemik külüne ait x -ışını kırınım indis deseni.	30
3.2: Bilyalı değirmen kabı ve düzeneği.	31
3.3: Sulu ortamda öğütülen karışımların kurutulmasında kullanılan etüv.	32
3.4: Granülasyon işleminde kullanılan elekler.	33
3.5: Numunelerin şekillendirilmesinde kullanılan manuel hidrolik pres.	34
3.6: Numunelerin sinterlenmesi için kullanılan elektrik ısıtmalı kutu fırın.	35
3.7: Elastik modülünün belirlenmesinde etkin olan x-mesafesi.	37
3.8: Dinamik rezonans tekniği ile Elastik modül değerinin belirlenmesinde kullanılan frekans ölçüm cihazı.	37
3.9: Üç nokta eğme tekniği ile mukavemet değerlerinin belirlenmesinde kullanılan yük yükleme cihazı.	38
3.10: Numunelerin ısıl genleşme davranışının belirlenmesinde kullanılan dilatometre cihazı.	39
3.11: Numunelerde gelişen kristal fazların tayininde kullanılan x-ışını kırınım cihazı.	40
3.12: Zımparalama ve parlatma cihazı.	41
3.13: Optik mikroskop.	42
3.14: Titreşimli su banyosu.	46
4.1: GT-2 kodlu kompozisyonun a) yoğunluk kazanım, b) pişme çekmesi ve c) su emme davranışı.	48
4.2: Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak gözeneklerin mikroyapıda dağılımlarının 125x büyütmedeki SEM görüntüsü.	50
4.3: Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak gözeneklerin mikroyapıda dağılımlarının 250x büyütmedeki SEM görüntüsü.	51
4.4: Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak gözeneklerin mikroyapıda dağılımlarının 500x büyütmedeki SEM görüntüsü.	52

4.5:	1350°C’de sinterlenen numuneden elde edilen x-ışını kırınım deseni ve çözümü ile tespit edilen kristal fazlar.	53
4.6:	1400°C’de sinterlenen numuneden elde edilen x-ışını kırınım deseni ve çözümü ile tespit edilen kristal fazlar.	54
4.7:	1450°C’de sinterlenen numuneden elde edilen x-ışını kırınım deseni ve çözümü ile tespit edilen kristal fazı.	54
4.8:	Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak mikroyapıda gelişen fazların 500x büyütmedeki SEM görüntüsü.	56
4.9:	Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak mikroyapıda gelişen fazların 1000x büyütmedeki SEM görüntüsü.	57
4.10:	Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak mikroyapıda gelişen fazların 2000x büyütmedeki SEM görüntüsü.	58
4.11:	Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak mikroyapıda gelişen fazların 5000x büyütmedeki SEM görüntüsü.	59
4.12:	1350°C’de sinterlenen EDS analizi gerçekleştirilen faz bölgelerini temsil eden SEM görüntüsü.	60
4.13:	1350°C’de sinterlenen GT-2 kodlu kompozisyonun EDS faz analizleri a) spot 4, b) spot 5, c) spot 7.	60
4.14:	1350°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin mikroyapısında gelişen fazların mikroyapıda dağılımının EDS haritalama yöntemi ile belirlenmesi.	61
4.15:	1350°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin mikroyapısında gelişen fazları oluşturan elementlerin mikroyapıda dağılımının EDS haritalama yöntemi ile belirlenmesi.	62
4.16:	1400°C’de sinterlenen GT-2 numunesinin ısı genleşme davranışı.	63
4.17:	1350°C’de sinterlenen GT-2 numunesinin ısı genleşme davranışı.	64
4.18:	1450°C’de sinterlenen GT-2 numunesinin ısı genleşme davranışı.	64
4.19:	1350°C’de sinterlenen numunenin ikinci kez ısıtma ve soğutma döngüsü sırasında kaydedilen ısı genleşme/küçülme davranışı.	65
4.20:	1350°C’de sinterlenen numunenin beşinci kez ısıtma ve soğutma döngüsü sırasında kaydedilen ısı genleşme/küçülme davranışı.	66
4.21:	1400°C’de sinterlenen numunenin ikinci kez ısıtma ve soğutma döngüsü sırasında kaydedilen ısı genleşme/küçülme davranışı.	66
4.22:	1400°C’de sinterlenen numunenin beşinci kez ısıtma ve soğutma döngüsü sırasında kaydedilen ısı genleşme/küçülme davranışı.	67

4.23: GT-2 kodlu kompozisyonun elastik modülüs davranışı.	68
4.24: GT-2 kodlu kompozisyonun eğme mukavemet davranışı.	68
4.25: Pelet numunelerin yoğunluk kazanım grafiği.	69
4.26: Sinterleme sıcaklıklarına göre pelet numunelerin %su emme grafiği.	70
4.27: Pelet numunelerin pişme küçülmesi grafiği.	71
4.28: Sinterleme sıcaklıklarına göre elastik modülüs değerleri.	72
4.29: Sinterleme sıcaklığına göre çubuk numunelerin eğilme mukavemeti.	73
4.30: 1250°C’de sinterlenen GT-1 numunesinin ısı genleşme davranışı.	74
4.31: 1300°C’de sinterlenen GT-1 numunesinin ısı genleşme davranışı.	74
4.32: 1350°C’de sinterlenen GT-1 numunesinin ısı genleşme davranışı.	75
4.33: 1250°C’de sinterlenen numuneden elde edilen x-ışını kırınım deseni ve çözümü ile tespit edilen kristal fazı.	76
4.34: 1300°C’de sinterlenen numuneden elde edilen x-ışını kırınım deseni ve çözümü ile tespit edilen kristal fazı.	76
4.35: 1350°C’de sinterlenen numuneden elde edilen x-ışını kırınım deseni ve çözümü ile tespit edilen kristal fazı.	77
4.36: (a) ve (b) 1250°C, (c) ve (d) 1300°C, (e) ve (f) 1350°C sinterleme sıcaklığına sahip mikroyapı görüntüleri.	78
4.37: (a) 1250°C, (b) 1300°C, (c) 1350°C mikroyapı görüntüleri.	79
4.38: 1250°C’de sinterlenen numunelerin FT-IR analizi.	80
4.39: 1300°C’de sinterlenen numunelerin FT-IR analizi.	81
4.40: 1350°C’de sinterlenen numunelerin FT-IR analizi.	81
4.41: 1250°C’de sinterlenen numunelerin XRD analizi.	82
4.42: 1300°C’de sinterlenen numunelerin XRD analizi.	83
4.43: 1350°C’de sinterlenen numunelerin XRD analizi.	83
4.44: 1250°C’de sinterlenen numunelerin SBF solüsyonunda 21 gün bekletilme sonrası kırınım indis desenin çözümü.	84
4.45: 1250°C’de sinterlenen numunelerin SBF solüsyonunda bekletilme sonrası SEM analizleri.	85
4.46: 1300°C’de sinterlenen numunelerin SBF solüsyonunda bekletilme sonrası SEM analizleri.	85
4.47: 1350 °C’de sinterlenen numunelerin SBF solüsyonunda bekletilme sonrası SEM analizleri.	86

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 : NZP malzemeler ve ergime sıcaklıkları.	9
2.2 : NZP malzemelerinin bulk ısı genleşmesi.	12
2.3 : Seramik matrislerin avantajı ve dezavantajı.	15
2.4 : Seramik atık formları için önemli görüşler.	15
2.5 : Seramik faz örnekleri ve formülleri.	16
2.6 : NZP $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ yapısında çeşitli iyonik yer değiştirme şemaları.	17
2.7 : Yer değiştirme iyonları ve yerleşkeler.	18
2.8 : Kemik inorganik fazının farklı Kalsiyum Fosfat bileşenleri.	27
3.1 : Kemik külü kimyasal kompozisyonu (%ağ).	29
3.2 : CZP bünye kompozisyonlarının ağırlıkça yüzde oranları.	31
3.3 : Yapay vücut sıvısı ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonunun değerleri (mmol/dm^3).	43
3.4: 1L'lik SBF Hazırlamak için gerekli malzemeler.	44
4.1: Hesaplanan ısı genleşme değerleri.	75

1. GİRİŞ

Seramik malzemelerin çoğu, metalik ve metalik olmayan elementler arasındaki bileşikler olup atomlar arası bağları ya tamamen iyonik ya da kısmen iyonik ve bazıları da kovalent özellikte atomlar arası bağlardan oluşan bileşiklerdir [1]. Bu malzemelerin özellikleri atomlar arası bağına göre değişir ve genellikle düşük toklukta, sert ve kırılmandır. Atom bağlarının güçlü olması nedeniyle, kimyasal olarak kararlıdır ve yüksek ergime sıcaklıklarına sahiptirler.

Seramik malzemeleri uygulama durumuna göre iki şekilde sınıflandırmak mümkündür; geleneksel ve ileri teknoloji seramikler. Geleneksel seramikler kiremit, tuğla, duvar ve yer karoları, porselen ve günlük hayatımızda daha çok karşılaştığımız seramik çeşididir. Seramiklerin üstün ısı, mekanik ve elektrik/elektronik özellikleri son yıllarda çok fazla dikkat çekmiş ve ileri teknoloji malzemelerinin önemi artmıştır. İleri teknoloji seramikler ise; aşındırıcılar, biyo-seramikler, sensörler, kondensörler, lazer diyotlar, yüksek sıcaklık dayanımı gösteren vb. gibi genellikle mühendislik uygulamalarında yer bulan seramiklerdir.

Seramik malzemeler yüksek ergime sıcaklıklarından ve yüksek kimyasal tepkimesizlik özelliklerinden dolayı katalitik uygulamalarda altlık (substrat) malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar [2]. Bu tür altlık malzemeleri sıklıkla ani sıcaklık değişimlerine maruz kalırlar ve dolayısıyla yıkıcı hasarlar oluşturmayacak şekilde ısı şokları tolere etmelidirler. Bunun için de kullanımdaki malzemelerde olası geniş kapsamlı bozunumların minimize edilmesi için çok düşük bir ısı genleşme katsayısına sahip olmaları gerekmektedir. Seramik endüstrisinde, düşük ısı genleşme malzemelerinin önemi, ısı şok direnci uygulamalarındaki yaygın ihtiyaçları nedeniyle bilinmektedir. Fırın kullanımı için refrakter nitelikteki pişirme kapları, fırın formikaları, elektronik cihazlar, otomobil motoru bileşenleri, otomotiv parçaları (bujiler, katalizör destekleri) ve uzay için yüksek performanslı hassas optik ayna yüzeyleri, teleskop teknolojisi gibi alanlarda kullanılmaktadırlar [2]. Bu malzemeler kullanımda en yüksek hacimli gelişmiş seramik ürünler arasındadır. Seramik malzemelerin tüm bu uygulamalara başarıyla uygulanabilmesi için, boyutsal bütünlük göstermeleri gerekir ve ürünün değişen ısı ortamında kılcal çatlama olmamalıdır [3]. Düşük genleşmeli seramiklerin çoğu silika ve kordiyerit kristali esastır. Bazı tek fazlı malzemeler düşük ısı genleşme katsayısına sahiptir. PO_4 ve ZrO_6 gruplarını içeren ve

(NZN) ailesi olarak bilinen malzemeler bu konuda özellikle ilgi çekmektedirler. Bu popüler malzeme 1980 yıllarında keşfedildi ve ısıl şok direncinin gerekli olduğu birçok alanda kullanılmaktadır. NZN esaslı malzemeler elektronik paketleme için altıklar (substratlar) ve oksit olmayan seramikler üzerindeki oksidasyon koruyucu kaplamalar, vb. dahil olmak üzere teknolojik olarak gelişmiş birçok uygulama için büyük potansiyele sahiptir.

1.1. Tezin Amacı ve İçeriği

Ca, Zr fosfat ($\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$) seramiği NZN malzeme (Na Super Ionic Conductor) grubundadır, hızlı iyonik iletkenliğine sahip bir seramik çeşididir. $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ seramiği yüksek sıcaklıkta ısıl kararlılığa ve üstün ısıl şok direncine sahiptir. Bu özellikler bu malzemelerin radyoaktif atıkların izole edilmesinde, ısıl şoklara bariyer oluşturacak kaplamalarda, otomobil motoru bileşenlerinde ve kataliz destek malzemesi olarak uygulama bulabilmesinde potansiyel bir seçenek avantajı sunmaktadır. Ayrıca, bu seramik malzemesi özellikle tiksoforging metodu ile yüksek sıcaklıklarda döküm ile ürün üretiminde ürün boyut toleranslarının kontrol edilebilmesi için iyi bir kalıp malzemesi olma imkânını da taşımaktadır. Bu seramik malzeme çeşidi üzerinde keşfedildiği yıllardan günümüze kadar önemli sayıda bilimsel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve sonuçları literatüre kazandırılmıştır. Ancak, yapılan literatür incelemesinden doğal bir kalsiyum fosfat kaynağı olan kalsine hayvan kemiğinin $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ seramiğinin sentezlenmesinde kullanımını içeren bir çalışma tespit edilmemiştir.

Bu çalışmanın amacı da literatürde tespit edilen bu bilgi boşluğunu gidermektir. Ayrıca, bu çalışma ile ülkemizde henüz çalışmaları başlanan nükleer enerji sahasında da radyoaktif atıkların depolanmasında kullanım potansiyeli olan bir malzeme çeşidi üzerinde bilimsel bir araştırma gerçekleştirilmiş olacak ve sonuçları ülkemiz bilgi birikimine kazandırılacaktır. Bu çalışma boyunca, GT-1 ve GT-2 kodlu iki farklı kompozisyon kullanılmıştır. Hem GT-1 hem de GT-2 kompozisyonların mekanik özelliklerin karakterize edilmiş ve GT-1 kodlu kompozisyonda açığa çıkan kristal faz sebebiyle simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) ile in-vitro çalışmalar sonucunda numuneler üzerindeki hidroksiapatit tabakası oluşup oluşmadığının tespiti de yapılacaktır.

1.2. Literatür Araştırması

Malzeme bilimi, çoğunlukla kompozisyon-yapı-özellik ilişkileri ile ilgilidir. Son altmış yılda, yeni malzemelerin ilerlemesi ve keşfi, malzeme bilimi ve mühendisliği anlayışımızın bizi yarı iletkenler, kompozit elektromekanik dönüştürücüler ve seramik süper iletkenlerindeki son gelişmeler kadar çeşitli alanlarda ne kadar ileri götürdüğünü göstermiştir. Bu bilimsel gelişmeler sadece teknoloji üzerinde büyük bir etki yaratmamış, aynı zamanda topluma büyük ölçüde fayda sağlamıştır.

II. Dünya Savaşı'ndan önceki birkaç on yıl boyunca, düşük ısı genleşme davranışına sahip sadece dört tane farklı malzeme ailesi bilinmekteydi. Bunlar; tüm silika ailesi, kordiyerit ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), zirkon ($ZrSiO_4$) ve saf silis camı. 1948'de Hummel tarafından, lityum alüminyum silikatlar- $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (LAS) üçlü sisteme sahip yepyeni düşük, hatta negatif genleşmeye sahip seramik ailesi keşfedildi [3]. Bu yeni keşfedilen seramik ailesi, neredeyse 40 yıl boyunca düşük genleşmeye sahip seramik malzeme bilimine ve teknolojisine hükmetti. 1980'lerin başında, teleskop malzemesinde ayna boşlukları için yeni düşük genleşmeye sahip bir malzeme aranırken, NZP olarak bilinen $NaZr_2P_3O_{12}$ keşfedildi. Çok düşük ısı genleşme katsayısı (CTE), kontrollü kafes, ısı genleşme anizotropisi, hızlı iyonik iletkenlik, yüksek ısı ve kimyasal kararlılık özelliklerinden dolayı bu malzeme büyük ilgi görmüştür [4].

NZP benzeri yapıya sahip birçok fosfat esaslı malzeme, yüksek sıcaklık, basınç, radyasyon ve kimyasal olarak agresif ortam gibi aşırı zorlu koşullar altında kararlılık gösterir [5]. Yapılan çalışmalarda, 5×10^8 Gy kadar dış γ radyasyonu absorpsiyonunda veya $9 \times 10^{13} \text{ mg}^{-1}$ 'e kadar α parçacıkları iç absorpsiyonunda, kimyasal bileşimlerinde ve yapılarında gözle görülür değişiklikler gözlenmemiştir. Bu popüler malzemelerden bazıları nötron absorbe edici olarak kullanılabilir [6,7].

NZP ailesinin birçok üyesi, şiddetli sıcaklık değişimlerinde de kararlıdır. Bu malzemelerden bazıları, geniş bir sıcaklık aralığında ultra düşük ısı genleşme malzemeleri olarak bilinmektedirler [8,9]. Bu durumda, ısı genleşme anizotropisini gözlemlemek gerekir; kristalografik a eksenine boyunca negatif genleşme ve c eksenine boyunca pozitif genleşme vardır. NZP fosfatlarının bazıları sıfıra yakın ısı anizotropiye sahiptir [10].

NZP malzemesinin ısıya maruz kaldıklarındaki davranışları, onları oluşturan katyonların doğasına, aralarındaki ilişkilere, konsantrasyonlara ve kristalografik

yapısal pozisyonların nasıl yerleştiğine bağlıdır. $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) yapısının, kristalografik formülü $(\text{M}_1)(\text{M}_2)_3\text{L}_2(\text{PO}_4)_3$ şeklindedir ve burada L ve M pozisyonları sırasıyla yapı ve yapı boşluklarıdır. $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ iskelet yapısında ve analoglarında, şekil, hacim ve yerleşim bakımından farklı olan katyonlar (M_1 , M_2 ve L) tarafından yer alabilen üç farklı pozisyon vardır. L pozisyonları iskelet yapısını oluştururken M_1 ve M_2 , iskeletteki boşluk pozisyonlarıdır [5]. Isıl genleşme özellikleri incelenen çoğu fosfat yapısında, sadece M_1 ve L pozisyonları katyonlar tarafından yer alır. Katyonların sadece bazıları M_2 pozisyonunda yer alabilir. Bunlar, $\text{Na}_3\text{MgZr}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{YZr}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cs}_{1:3}\text{R}_{0:3}\text{Zr}_{1:7}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R}=\text{Pr, Sm, Eu, Gd}$) gibi fosfatlardır [11,12] ve bazı silikofosfatlardır [13].

Albina Orlova ve arkadaşlarının [5], yaptığı çalışmada, $\text{A}_{5-4x}\text{Zr}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Na, K; } 0 \leq a \leq 1$), $\text{A}_{5-3x}\text{R}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{R}=\text{Al, Fe, Dy, Ho; } 0 \leq a \leq 1.33$), ve $\text{A}_{5-2x}\text{B}_x\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{B}=\text{Mg, Ca, Sr; } 0 \leq a \leq 2$) serisinin bileşenleri hazırlanmış, Infrared ve X-ışını analizi ile karakterize edilmiştir. 293-1023 K sıcaklık aralığında yüksek sıcaklıktaki x-ışını difraktometrisi ile çalışılmıştır. İncelenen sistemlerde ısı genleşmenin, L pozisyonundaki +1'den +4'e (A, B, R, Zr) kadar katyonların değerine bağlılığı ve buna bağlı olarak yapının yüküne ve M pozisyonunun derecesine bağlılığı tespit edilmiştir. Bu bileşikler a eksen boyunca negatif genleşme ve c eksen boyunca pozitif genleşme anizotropisi göstermiştir. Bazı K-Zr-fosfatların net negatif veya sıfıra yakın ısı genleşme katsayısı α_{av} değerlerine sahip olduğu çalışmalar sonucunda tespit etmişlerdir.

Seramik malzemeler tanecikler arası boşluklar gibi hatalarla, kırılma eşiği kritik seviyenin çok altındaki toplam yüklerde kırılabilirler. Teorik olarak yakın yoğunluklardaki seramikler, çözeltiler ve erimiş tuzlarla yüzey reaksiyonlarının hızını azaltan çok düşük yoğunlukta bu tür kusurlara sahiptirler [14]. NZP malzemeler uygulama alanları nedeniyle yüksek yoğunluklu seramikli malzemeler olması beklenir. Yüksek yoğunluklu seramiklerin üretimi için, sıcak ve soğuk izostatik preste şekillendirme, spark plazma sinterleme yöntemi uygulanmaktadır [15]. Sinterlemeyi hızlandırmak için en yaygın yaklaşım sinterleme katkılarının kullanılmasıdır. Breval ve arkadaşları [16], ağırlıkça %2-5 MgO , ZnO , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, NaCl , Ti , Sn veya Sb ilavesinin, $\text{Na}_{1.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$, $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)$, $\text{Ca}_{0.5(1-x)}\text{Sr}_{0.5x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ve $\text{Cd}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ seramiklerinin yoğunluğunu %89-99 teorik yoğunluğa arttığı tespit edilmiştir. Bu araştırma sonucunda, NZP malzemeleri için iki sinterleme mekanizması olduğunu gösterilmiştir; sıvı faz ve reaksiyon sinterlenmesi.

Sukhanov ve arkadaşları [17] ise, NZP malzemelerini inorganik katkılarla çekme kinetiği ve mekanizması üstüne çalışmalar yapmışlardır. ZnO mikro katkı maddeleri içeren $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ sinterlenmesinde, sıvı faz mekanizmasının gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Sinterleme katkıları, katı çözeltiler oluşturmak için sodyum zirkonyum fosfat ile reaksiyona girebilen +2 ve +3 oksidasyon durumlarındaki metallerin oksitleridir. Araştırma sonucunda, +2 ve +3 oksidasyon durumlarındaki metaller oksitlerinin ve kloritlerinin, sinterleme yardımcıları olarak kullanılabileceği tespit edilmiş ve en etkili sinterleme katkısı olarak çinko oksit bulunmuştur. Teorik yoğunluğu %99 yoğunluğa sahip seramik üretebilmek için en uygun koşullar ağırlıkça %0,75-2,0 ZnO, 200-300 MPa arasında şekillendirme basınçları, 1000-1100°C aralığında sinterleme sıcaklıkları ve 7- 15 saat sinterleme süresinin uygun olduğu tespit edilmiştir.

Yoon ve arkadaşları [18], $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6\text{-Li}_2\text{O}$ yapısının sıvı faz sinterlemesiyle, sentezi ve ısı genleşme davranışı üzerine çalışmışlardır. Sıvı faz, yoğunlaşma oranını önemli ölçüde arttırsa da Li_2O sıvı fazının katıdaki yüksek çözünürlüğü nedeniyle, geçici bir sıvı faz oluşmuştur. Bu durumda hem kompozisyon hem de proses koşullarına son derece hassas olan mikroyapılarla sonuçlanmıştır. $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ malzemesinin bulk ısı genleşme katsayısı, ağırlıkça %1 Li_2CO_3 eklendikten sonra az miktarda artmıştır. Ardından, ısı genleşme katsayısı Li_2CO_3 miktarı ağırlıkça %5 ilave miktarına arttırıldığında, azaldığı tespit edilmiştir. Isıl histerezis etkisinin, ağırlıkça %2,5 Li_2CO_3 içeren kompozisyonda en aza indirildiği fark edilmiş, kompozisyon ve sinterleme programı değiştirilerek, $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ teorik yoğunluğuna sıvı faz sinterleme yoluyla ulaşılabildiği ve ısı genleşme özelliklerinin, bileşim ve sinterleme programını kontrol etmek suretiyle istenildiği gibi üretilebileceği gösterilmiştir. Yamai ve Ota [19,20] ise, az miktarda MgO ekleyerek, $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ malzemesinin yoğunlaşma oranının büyük ölçüde geliştirilebileceğini ve ek olarak tane büyümesinin kolayca kontrol edilebileceğini göstermiştir.

Oikonomou ve arkadaşları [21], Sodyum zirkonyum fosfat (NZP) ailesine ait seramik malzemelerini, üç yollu katalitik konvertörlerde (TWC) honeycomb malzemesi olarak kullanılabilecek bir seramik malzemesinin tanımlanması amacıyla hazırlamış ve karakterize etmişlerdir. Bu çalışmada iki farklı NZP ailesi ile çalışılmıştır. $\text{CaZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ ve $\text{BaZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$, bu iki farklı sistemlerin seçilmesinin sebebi, $\text{CaZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ malzemesinin ısındığında büzülürken, $\text{BaZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ malzemesinin genleşmesidir. İlk çalışılan $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ ($x=0-1$) sistemidir. $x=0,25$ için malzeme

sıfıra yakın bir ısı genleşme katsayısı değerine sahiptir ve eğilme mukavemeti %17-28 porozite için 36-50 MPa arasında değişmektedir. Ancak, bu sistem asidik ortamlarda oldukça kararsızdır. Diğer NZP sistemi, $Ba_{1+x}Zr_4P_{6-2x}Si_{2x}O_{24}$ ($\chi=0-0,4$) silisyum varlığında, yerleşkesinde fosfat elementinin etkisi incelenmiştir. χ arttıkça, ısı genleşme katsayısı azalır. $\chi = 0,22$ için, malzeme kimyasal olarak kararlıdır ve sıfıra yakın bir ısı genleşme katsayısına sahiptir. Porozite oranı (%36-47), 20-40 MPa aralığında eğilme mukavemeti ile birleştiğinde oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonucuna ek olarak, hızlı pişirme programlarında yeterli fiziksel ve mekanik özelliklere sahip malzemelerin üretilebileceği kanıtlanmış optimum kalsinasyon süresi 4 saat ve optimum sinterleme süresi 8 saattir.

NZP malzemeleri kimyasal kararlılıkları sebebiyle, nükleer atıkların izole edilmesinde de kullanılmaktadır. Hızlı besleyici reaktör (FBR) atıklarından elde edilen yakıtlar yeniden işlenir ve yaklaşık bir yıllık bir süre boyunca soğutmaya tabi tutulur. Yakıtın fizyonu ve aktivasyon ürünleri bu atığın ana bileşenleridir. Sodyum zirkonyum fosfat uzun ömürlü ısı üreten radyonüklit izolasyonu için potansiyel bir malzemedir. Rashmi ve arkadaşları [22], yaptıkları çalışmalar sonucunda, saf NZP kompozisyonlarının, ağırlıkça %20'ye kadar olan simüle atık yükleriyle hazırlanabileceğini tespit etmişlerdir. X-ışını analizi sonucunda mikroyapı da %5 oranından az olan minör ikincil monazit fazı gözlenmiştir. Zr-O, P-O, Na-O bağ uzunlukları, ilgili oksitler için değerleri uyumlu ve ZrO_6 , PO_4 ve NaO_8 polihedrada bağ bozulmaları atık ağırlık oranlarına göre değişeceği ve matrisin genel yapısı bozulmadan kalacağı vurgulanmıştır.

Yukarıda paylaşılan literatür çalışmalarından anlaşılağı üzere, NZP malzemeler birçok alanda kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, CZP malzemenin kemik külüyle sentezlenip, elde edilen sinterlenmiş malzemelerin mekanik ve ısı genleşme davranışları ile teknolojik özellikleri incelenecektir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. NZP ve CZP Seramiklerin Özellikleri

$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, 1968 yılında keşfedilen kimyasal yapısıyla rombohedral olan, geniş bir ailenin prototipidir. $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)$ bileşiğinin 1976'da bir Na süper iyonik iletken (Na superionic conductor) olduğu keşfedilmiş ve bu yüzden NASICON olarak adlandırılmıştır. Diğer bileşikler ise LISICON, K-SICON, TITSICON vs. olarak adlandırılmıştır [23,24]. Diğer yandan ise, PTZ ve PLZT gibi kimyasal elementlerin baş harflerinden gelen malzemelere atıfta bulunur ve $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ yapısına benzer, aynı yapıli malzemeler; NZP, CZP, LZP, CTP, MZP vb. malzemeler olarak adlandırılır. Bu yüzden, NZP iskeletlerinde aynı topolojiyi paylaşan tüm bileşik ailesini tarif etmek için uygun ve genel bir tanımdır, çünkü bu ailedeki üyelerin çoğu Na bileşiği veya iyonik iletken değildir [24].

PO_4 tetrahedranın ZrO_6 oktahedra ile köşe paylaşımı ile bağlandığı, sert ve kararlı bir altıgen kafes oluşturan, yapısal boşlukları çok olan $R3c$ uzay grubuna sahip bir trigonal sisteme aittir [25]. NZP yapı iskeleti, yapıyı değiştirmeden veya bağı koparmadan çeşitli iyonik ikamelere izin verir [26]. Alkali veya toprak alkali iyonlarını kısmen veya tamamen ikame etmek suretiyle meydana gelen bu yapısal boşluklar, NZP bileşiklerinin kristal yapısını etkilemez ve alkali iyonlar, ZrO_6 oktahedra arasındaki boşluklarda bulunurlar [27].

Güçlü bir şekilde bağlanmış kristal yapısından dolayı, NZP ailesi hızlı iyonik iletkenliğin, iyonik yer değiştirmelere karşı esnekliğin, yüksek termal ve kimyasal kararlılığın ve kontrollü kafes ısı genleşme anizotropisinin üstün performanslarını karakterize eder [25].

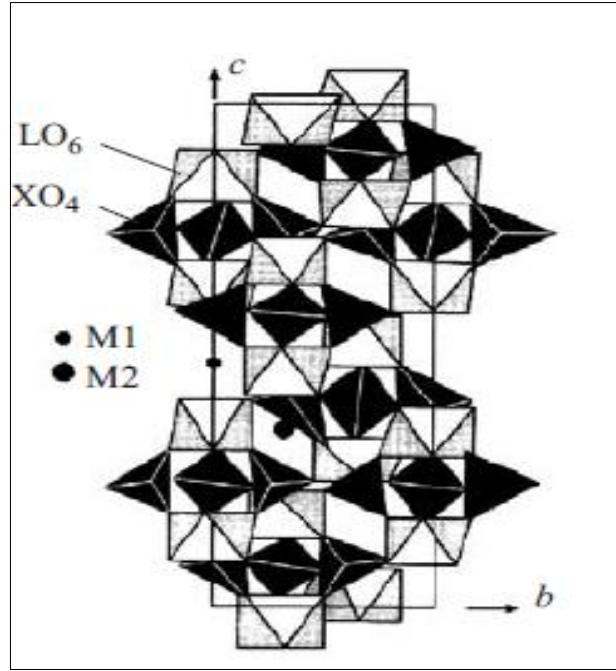
Isıl genleşme, ısı kapasitesi ve ısı iletkenlik gibi ısı özellikler, bu seramiklerin uygulama alanlarına bakılmaksızın temel öneme sahiptir. NZP yapı fosfatlarının bazıları geniş bir sıcaklık aralığında düşük ısı genleşmeye sahiptir ve NZP ailesinin ısı genleşmesi arayer iyonlardan büyük ölçüde etkilenir [28]. Isıl genleşme katsayısı, yapı fosfatlarındaki iyonik yarıçapları, miktarları ve katyonların kristalografik pozisyonlarını değiştirerek kontrol edilir ve tasarlanır [29].

$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ malzemesinin temel yapısına sahip NZP kristalografik ailesinin, yapı formülü Eşitlik 2.1 ile tarif edilir;

$$(M1)_0 \rightarrow 1(M2)_0 \rightarrow 3\{[L_2(XO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty} \quad (2.1)$$

Burada $\{[L_2(XO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ iskelet yapısıdır (p, iskeletin yüküdür), $(M1)_0 \rightarrow 1(M2)_0 \rightarrow 3$ her tipteki pozisyon sayısını belirten iskelet dışı katyon pozisyonlarıdır [24].

İskelet yapıda, LO_6 oktahedra ve XO_4 tetrahedra ile köşeleri birleşir ve M1 ve M2 boşlukları farklı boyutlara sahiptir ve çok çeşitli katyonları dahil etmek için uygundur. Şekil 2.1’de NZP malzemesinin kristal yapısı gösterilmiştir [20].



Şekil 2.1: NZP seramiklerinin kristal yapısı.

NZP ailesinin temsilcilerinin çoğunluğu anyon elementi olan X, fosfor içerir. Fosforun tamamen veya kısmen silikon, germanyum, arsenik, vanadyum, kükürt, molibden veya tungsten ile yer değiştirdiği NZP yapı fazları vardır. Yapı oluşturuca katyon olan L elementleri, ağırlıklı olarak kovalent metal-oksijen bağları ile bağlanırlar, +1 ile +5 arasında değişen oksidasyon derecelerine sahiptirler. Bu elementler; Nb^{5+} , Ta^{5+} , Ti^{4+} , Hf^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Mo^{4+} , U^{4+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ln^{3+} (lantanitler), V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ti^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Na^{+} ve diğerleridir. İskelet dışı pozisyonlar M1 ve M2, aynı veya farklı katyonlarla, özellikle düşük yükü +1 ile +4 arasında bir oksidasyon derecesine sahip olanlar ile doldurulabilir veya içindeki iyonların oksidasyon derecesine bağlı olarak boş kalabilirler [24]. L ve X pozisyonlarını ve genel olarak bileşiğin elektro nötralitesini

belirtir. NZP ailesine ait 1’den 5’e kadar farklı katyonlar içeren bileşenlerin toplamda 212 tip formülü vardır [21].

Bir NZP yapısının kimyasal bileşimdeki, sıcaklıktaki ve basınçtaki dalgalanmalara karşı direnci; grup içinde kuvvetli bağlara sahip ve nispeten farklı yapısal boyuttaki eşit boşluklara sahip $L_2(XO_4)_3$ ile belirlenir.

NZP tipi yapıya sahip malzemelere artan ilginin bir sebebi ise, ısıtma koşulları altında genleşmeme özelliğine sahip yüksek teknoloji ürünü seramikler olarak kullanma olasılıklarının artmasından kaynaklanmaktadır. Fosfatların bu özelliği, yüksek erime sıcaklıkları Tablo 2.1’de gösterilmiştir ve NZP malzemelerin yüksek ergime sıcaklıkları ve fiziko-mekanik parametreler (eğilme dayanımı 1100 MPa, Young modülü 50 GPa, Rockwell sertliği HRA 90 ve yoğunluğu 3200- 3650 kg/m³), kimyasal ve radyasyona direnç ve düşük ısı iletkenlik onları uygulama için uygun hale getirir [24]. Isıl şoklara karşı yüksek dayanıklılığa sahip ürünlerde (refrakter astar ve parçaları, yüksek hassasiyetli lehimleme armatürleri, yarı iletken yüzeyler, katalizör taşıyıcıları), elektroniklerde (seramik elektrolitler, bazlar), makine imalatında ve nakliye alt sistemlerinde (motor parçaları) ve enerji mühendisliğinde (radyasyona dayanıklı ısı yalıtıcı malzemeler, radyoaktif atıkların güvenli depolanması için matrisleri lokalize) gibi alanlarda kullanılmasını sağlar.

Tablo 2.1: NZP malzemeler ve ergime sıcaklıkları.

Bileşik	Ergime (dekompozisyon) sıcaklığı (K)
$LiZr_2(PO_4)_3$	1963
$Ba_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	1973
$NaZr_2(PO_4)_3$	1923
$Ba_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$	1641
$Ba_{1+x}Zr_4P_{6-2x}Si_{2x}O_{24}$	1773
$Na_2FeZr(PO_4)_3$	1273
$KZr_2(PO_4)_3$	1883
$Na_5Zr(PO_4)_3$	1433
$Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$	1273
$Ln_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ (Ln = La, Gd, Eu)	1173

Tablo 2.1: Devam.

$\text{Ca}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	1973
$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$	1173
$\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	1973
$\text{M}_{0.33}\text{Nb}_{1.67}(\text{PO}_4)_3$ (M = Mg, Mn, Co, Ni)	1173

Kalsiyum zirkonyum fosfat (CZP), kimyasal kararlılığı, düşük termal genişmesi, düşük ısı iletkenliği ve hızlı iyonik iletkenliği nedeniyle yüksek sıcaklık yapısal malzemeleri için aday vaat eden, sodyum zirkonyum fosfat (NZP) olarak adlandırılan düşük ısı iletkenliğe sahip malzemelerin yeni bir yapısal ailesidir [30]. Bu nedenle son yıllarda, bu malzemeler iyonik iletkenler olarak kullanılabilir ve radyoaktif atık izolasyonu için ev sahibi malzeme olarak kullanılabilir.

$\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$, çok düşük ısı iletkenliğe sahiptir ve ısı iletkenliğinde anizotropik özellik sergiler ve mikro-mekanik stres kaynaklı mikro çatlaklar oluşur bu durum polikristal malzemenin ısı iletkenliğini düşürür [31].

2.2. Isıl Genleşme Davranışı

Isıtıldığında veya soğutulduğunda tüm katılar, her zaman mevcut olan ısı titreşimlerdeki değişiklikler nedeniyle, makroskopik düzeyde boyutsal değişikliklere uğrar ve kristalde bu ısı iletkenliği olarak bilinir [32].

Doğrusal ısı iletkenliği katsayısı, sıcaklıktaki birim değişim başına uzunluğundaki birim değişim olarak tanımlanır ve Eşitlik 2.2’de verilen formül ile ifade edilir [32].

$$CTE (a) = (L - L_0) / L_0 (T - T_0) \quad (2.2)$$

Seramik malzemeler ısı iletkenliği katsayısına bağlı olarak isteğe göre üç sınıfa ayrılabilir:

- Yüksek genişleme grubu seramikler: $a > 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- Orta genişleme grubu seramikler: $2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} < a < 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- Düşük genişleme grubu seramikler: $0 \leq a < 2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Negatif genleşmesi olan malzemeler, ısı genleşme katsayısı α değerine göre mutlak değerine bağlı olarak bu son kategoriye dahil edilebilir.

Genellikle düşük α değerinde, seramiklerde bulunan aşağıda belirtilmiş olan kristal yapısal özelliklerinin biri veya daha fazlası ile ilgili olduğu kabul edilmektedir [33]:

- Bağ uzunluklarındaki değişiklikleri en aza indirmek için üç boyutlu olarak bağlanmış, kuvvetlice bağlanmış polihedronlar. Örneğin; kordiyerit ve NZP.
- Yapıdaki geniş açıklıklar veya kanallar bulunan açık kristal bir yapı kısmi olarak ısı enerjisi, bağ yönlerine dik olan enine titreşimler içinde absorbe etmesini sağlar. Örneğin; erimiş silis ve NZP.
- Dağılımı bir sıcaklık aralığında değişen ve böylece ısı enerjisinin neden olduğu boyutsal değişiklikleri telafi eden ferromanyetik veya ferroelektrik mikro alanlar içeren yapılar. Örneğin; nikelli çelik ve magnezyum niyobatları.

NZP malzeme ailesinin en önemli özelliği iyonik ikameler tarafından kafes genleşmesinden düşük ısı genleşme ve anizotropisinin kontrol edilip uyarlanabilmesidir. α değeri düşük negatif değerlerden, düşük pozitif değerlere kadar değişiklik gösterir ve bazı kompozisyonlar geniş sıcaklık aralıklarında sıfıra yakın veya çok düşük genleşmelere sahiptir. Bazı NZP malzemeler kısmi iyonik yer değiştirme düzenlemeleri, ısı genleşmeyi belirli bir sıcaklık aralığında istenen bir değere uyarlama potansiyeli sunar [4]. NZP malzemelerinin çoğu, hegzagonal kafeste ısı genleşme anizotropisi ile karakterize edilir. Isı genleşme katsayısı, c eksenini boyunca pozitif (genleşme) ve a eksenini boyunca negatif (büzülme) davranışı gösterir.

NZP yapısındaki alkali ve toprak alkali iyonlarının araştırılması, ısı genleşmenin anizotropisi karakterinin $\text{SrZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ malzemesinde diğer adıyla SrZP malzemesinde tersine döndüğü, α_a 'nın pozitif ve α_c 'nin negatif olduğu tespit edilmiştir. CaZP ve SrZP malzemelerinde ki bu ters anizotropi, CaZP ve SrZP arasında $(\text{CaSr})_{0.5}\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ fazında minimum kafes ısı genleşme anizotropisi ile sıfıra yakın termal genleşme katsayısı ve sıfıra yakın anizotropik seramik malzeme keşfedilmiştir [32]. Tablo 2.2'de bazı NZP malzemelerinin ısı genleşmesi hakkında bilgiler verilmiştir [32].

NZP malzemelerinin düşük ısı genleşme özelliğine sahip olması aşağıdaki sebeplere dayandırılmaktadır;

- Güçlü bir şekilde bağlanmış üç boyutlu yapı,
- Isıl titreşimlerin bir kısmını soğurabilecek yapısal boşlukların varlığı,
- Kafesin ısı genleşmesinde anizotropi varlığı.

Tablo 2.2: NZP malzemelerinin bulk ısı genleşmesi.

Kompozisyon	α ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)
$\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$	-0.4
$\text{CaZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$	-0.16
$\text{CaTi}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$	0.51
$\text{CaTi}_2\text{Zr}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$	0.435
$\text{NaTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$	-0.55
$\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$	0.53
$\text{SrZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$	0.32
$\text{BaZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$	0.34
$\text{Ca}_{1/2}\text{NaZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$	0.63
$\text{Ca}_{1/2}\text{NaTi}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$	0.4
$\text{Na}_{3/2}\text{Zr}_{3/2}\text{Cr}_{1/2}\text{P}_3\text{O}_{12}$	0.05
$\text{Ca}_{3/4}\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$	0.06
$\text{Ca}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$	0.14
$\text{Ca}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$	0.25
$\text{MgZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$	0.3

Bu malzemelerin ısı genleşme davranışının önemli bir yönü; NZP malzemelerinin çoğu eş yapıda (isostructural) malzeme oldukları için birbirleriyle tam kristalin çözeltiler oluşturmaları nedeniyle bileşimin modifikasyonu ile kolayca istenen değere uyarlanabilmesidir. NZP malzemelerinin ısı genleşme davranışı ayrıca bir yapı modeli ile açıklanmıştır. Na elementinin daha büyük bir atom ile yer değiştirmesiyle, birim hücre a yönünde daralır ve c yönünde genişler. Na-O bağ uzunluğu, sıcaklıkla arttığında, P tetrahedra ve Zr oktahedra, birleşik hareketlerinde

bu genleşmeyi farklı kristalografik yönlerde bir genleşme ve daralmaya dönüştürürler. Isıl genleşmedeki farklılık, polihedranın dönme açısının belirli iyonik yerleşkelerin büyüklüğü nedeniyle başladığı yere bağlıdır [32].

2.3. NZP Malzemelerin Uygulama Alanları

1960'larda düşük ısı genleşmeli seramiklerin (erimiş silika, alüminyum titanat, kordiyerit, vb.), özellikle yüksek sıcaklıkta, uygulamalarını sınırlayan ciddi eksiklikleri vardı. Kordiyerit bileşiğinin ergime sıcaklığı düşüktür ve son derece kırılgandır ve ısıtma ve soğutma sırasında, büyük termo-mekanik histerezise neden olan önemli ısı genleşme anizotropisi sergiler. Alüminyum titanat 1300°C'nin altında yapısal bir dönüşüm geçirir ve mikro çatlamaya sebep olan yüksek ısı genleşme anizotropisine sahiptir [4]. Alçı kalıp dökümlü erimiş silika, mekanik dayanımı zayıf ve işleme uygun değildir ve bu nedenle yeni bir malzeme ihtiyacı doğmuştur. Bu eksikliklerin çoğunun, NZP malzemelerdeki bileşimin dikkatlice seçilmesi, işlemin optimizasyonu ve ısı genleşme özelliklerinin uyarlanması ile üstesinden gelinmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir. NZP malzemelerinin potansiyel uygulamaları; elektronik paketleme için altlıklar, radyonüklitleri izole etmek için seramik atık formu, hafif yüksek sıcaklıktaki optik bileşenler, lens bağlantıları, ayarlanabilir optik filtre bağlantıları, optik aynalar, teleskop bileşenleri, termal koruma sistemleri, talaşa dayanıklı ve ısıl şoklara karşı dayanıklı lehimleme, sert lehimleme, toz metalurji parçalarının sinterlenmesi için ayarlayıcı bir malzeme ve ısıl işlem (karbonlama, nitrürleme) endüstrisi vb. alanlarda çalışmaları yapılmaktadır.

2.3.1. Elektronik Paketleme Altlıkları İçin NZP Malzemeleri

1960'da elektronik entegre devrenin (IC) keşfedilmesi, mikro elektronik paketleme, bilgisayar, veri işleme, iletişim ve uzay teknolojilerinde devrim yarattı. Mikro elektronik paketleme, entegre devre yongalarının muhafazası, soğutulması ve birbirine bağlanmasıyla ilgilendir [4]. Hem küçük hem de büyük elektronik sistemlerde, özellikle yüksek hızlı veri işleme ünitelerinde, mikro elektronik paket, sistemin performansını, maliyetini ve güvenilirliğini belirler ve sınırlandırır. Ayrıca, elektronik, elektro-optik ve elektromekanik cihazların minyatürleştirilmesi talebi, gelişmiş elektronik cihazların üretiminde birbiriyle ilişkili birçok paketleme

problemine odaklanmaya neden olmuştur. Mikro elektronik sistemlerin üretimi ilgili problemler, malzeme bilimlerindeki kompozisyon-yapı-özellik ilişkilerinden yararlanmak için olağanüstü bir fırsat sunmaktadır. Elektronik paketlemenin önemli bir bileşeni seramik altlık veya yonga taşıyıcıdır. Isıl genleşme uyumsuzluğu, düşük dielektrik geçirgenlik ve kaybı, termo-fiziksel kararlılık ile ilgili sorunları çözmek için yeni malzemeler aranır. Bu sorunlardan bazılarını ele almak için NZP malzemeleri araştırılmıştır. Yapılan çalışma, NZP tabanlı malzemelerin, yeni nesil yüksek performanslı elektronik paketleme için büyük potansiyele sahip olduğunu göstermiştir [34].

2.3.2. Nükleer Atıkları İzole Etmek İçin NZP Malzemeleri

NZP bileşikleriyonik iletkenlikleri, düşük ısıl genleşmeleri ve çok sayıda çok değerlikli iyonları barındırmak için yapısal esneklikleri ile karakterize edilir. NZP yapısının bu ikinci özelliği, tipik bir ticari nükleer atıkta bulunan neredeyse tüm 42 çekirdeğin dahil edilmesine izin verir [35]. NZP malzemesinin yapısında kristal yer değiştirme kapasitesi, nükleer atık izolasyonu için potansiyel olarak çok önemli bir aday olmasını sağlar [36].

Atık formunun temel amacı, radyonüklitleri bir yerde sabit bir formda tutmaktır. Böylece radyonüklit yaklaşık durumunu, yani; bu nükleitlerin ne kadarının ne şekilde ve nerede bulunduğunu izleyebiliriz. Radyonüklitlerin bazıları son derece uzun yarı ömre sahiptir (^{239}Pu 2.411×10^4 yıl, ^{237}Np 2.140×10^6 yıl, ^{99}Tc 2.13×10^5 yıl, ^{129}I $1,57 \times 10^7$ yıl), ve jeolojik bir zaman çizelgesinde biyosferden uygun bir şekilde uzun süre izole edilmeleri gerekir [36].

Seramik atık matrislerinin temel konsepti, jeolojik bir zaman çizelgesi için doğal ortamda hayatta kalan doğal olarak oluşan mineralleri ve fazları, radyonüklitleri izole etmek için kullanmaktır. Doğal minerallerin bazılarının, örneğin U ve Th gibi önemli miktarda aktinit elementleri içerdiği ve bunları uzun süre koruduğu bilinmektedir [36].

Nükleer atıklar için seramik matris kullanmanın avantajları ve dezavantajları Tablo 2.3’de özetlenmiştir [36]. Radyonüklitlerin birleşmesi kristal yapı seviyesinde olduğundan, seramiklerin bu temel doğası ile bağlantılı olarak hem avantajlar hem de dezavantajlar vardır. Örneğin, ^{239}Pu veya ^{235}U gibi yüksek oranda parçalanabilir nüklitlerin izole edilmesi için, Gd ve Hf gibi nötron absorbe edicilerin de kritik durumları önlemek için atık formuna dahil edilmesi gerekir [36].

Tablo 2.3: Seramik matrislerin avantajı ve dezavantajı.

Seramiklerin Avantajı	Seramiklerin Dezavantajı
Seramik formları dayanıklıdır.	Üretim için genellikle yüksek sıcaklık süreci gerekir.
Matrisleri belirli atık türleri için uyarlamak mümkündür.	Barındırma kabiliyeti (Hosting capability) kristal yapıyla sınırlıdır.
Doğal analoglar uzun vadeli davranışları anlamamıza yardımcı olabilir.	Karışık atıkları tek bir fazda birleştirmek zordur.

Bazı kristal yapı tipleri sadece belirli element çeşitlerini kabul ettiğinden, daha karmaşık kimyasal atık karışımları için seramik matrislerin uygulanması zor olabilir. Plütonyum elementi için seramik matrisleri üzerine yapılan son çalışmada, belirli sorulara cevap aranmıştır. Örneğin, "uzun süreli plütonyumun izolasyonu ve imhası için kullanılabilecek kimyasal ve fiziksel dayanıklılık özelliklerine sahip aktinit fazları var mı? Aktinit atık formunun uzun vadeli performansını doğrulamak için kullanılabilecek doğal olarak meydana gelen analog yapılar, U ve Th içeren mineraller var mı? Bu sorular Pu izolasyonu için düşünülmüş olsa da soruların içeriği Tablo 2.4'de özetlendiği gibi her tür için geçerlidir [36]. Seramik matrisler için önemli hususlara yol açan her tür radyonüklit izolasyonu için uygulanabilir [37].

Tablo 2.4: Seramik atık formları için önemli görüşler.

Görüş	Açıklama	Faktörler
Atık elementleri barındırma kapasitesi	Atık elementleri kristal yapıları içinde bulunabilir	Kristal yapı, iyonik yarıçap, oksidasyon durumu
Doğal ortamda kararlılık	Termodinamik açıdan kararlı ve uzun süre kimyasal olarak dayanıklılık	Kaplama (leaching) oranı, soğurma davranışı

Tablo 2.4: Devam

İrradyasyon altında bütünlük	İrradyasyon altında bütünlük özellikle aktinitlerin α -bozunma sonucundan kaynaklanmaktadır	İrradyasyon yol açtığı zararlar, amorfizasyon
Güvenli sentez	Olası kontiminasyonu ve maruz kalmayı en aza indiren basit süreçler	Aktivite seviyesi, ergime sıcaklığı

Yalnızca seramik matrislerin temel kristal yapısının anlaşılmasına yardımcı olmak üzere bir rehber olma niteliğinde bazı basit örnekler ve bunlara ait formüller Tablo 2.5’de listelenmiştir [36]. Bu örnekler minerallerin tam formüllerini temsil etmeyebilirler.

Tablo 2.5: Seramik faz örnekleri ve formülleri.

Faz Çeşitleri	Silikat	Fosfat	Zirkonyum Esası	Titanyum Oksit Esası
Apatit tipi *X, O, OH, F, Cl, I elementlerini belirtir	Britolit* [Ca ₂ Ln ₈ (SiO ₄) ₆ X ₂]	Apatit* [Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ X ₂]		
Zirkon tipi **Monazit bozulmuş bir zirkon yapısına sahiptir	Zirkon [ZrSiO ₄] Torit [ThSiO ₄]	Ksenotim [YPO ₄] Monazit** [LnPO ₄]		
Flüorit tipi ***Badeleyit ve zirkonolit monoklinik yapılara sahiptir			Kubik zirkonya [ZrO _{2-x}] Badeleyit *** [ZrO ₂]	Piroklor [Ln ₂ Ti ₂ O ₇] Zirkonolit *** [CaZrTi ₂ O ₇]

Tablo 2.5: Devam.

Diğer tipler	Grena [Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃]	NZP [NaZr ₂ (PO ₄) ₃]		Perovskit [CaTiO ₃] Hollandit [BaAl ₂ Ti ₆ O ₁₆]
--------------	--	---	--	---

2.3.3. Süper İyonik NZP Malzemeleri

Hong [38] ve Goodenough [39] ve arkadaşları hızlı Na iyon taşınmasının mümkün olduğunu ve gerçekten de χ değerinin 2'ye yakın bir değere sahip olduğu Na_{1+x}Zr₂P_{3-x}Si_xO₁₂ sistemindeki α -alümina ile karşılaştırılabilir olduğunu gösteren ilk kişilerdi [38,39]. Na-S batarya ile potansiyel kullanım için bu yeni katı hal elektrolitin uygulanması, büyük ilgi görmüştür. Sodyum iyonik iletim mekanizmasını, sodyum iyonlarının yapı içerisinde hareket edebildiği iki yol (bottlenecks) cinsinden tarif eder. Bottlenecks yolunun büyüklüğü iki mekanizma ile değiştirilebilir: Bunlardan birincisi A ve B bölgelerinde daha büyük iyonları değiştirerek polihedranın boyutunu artırmak diğeri ise polihedranın dönmesine neden olarak değiştirmektir. Her iki mekanizma da kafes içindeki çeşitli yerlerdeki katyonların yer değiştirmesinden etkilenir. Tablo 2.6 ve 2.7'de NaZr₂P₃O₁₂ malzemesinde bulunabilecek iyonik yer değiştirme şemalarından bahsedilmiştir [4].

Tablo 2.6 : NZP NaZr₂P₃O₁₂ yapısında çeşitli iyonik yer değiştirme şemaları.
Yapının Formülü: [M'₁] [M''₃] A₂^{IV} B₃^{IV} O₁₂

İyonik Yer değiştirme Şeması	M' ₁	M'' ₃	A ₂ ^{IV}	B ₃ ^{IV}	O ₁₂
M' yerleşkesinde isovalent (eşdeğerlik) iyonik yer değiştirmesi	Li, N, K, Rb, Cs	[]	—	—	—
M' yerleşkesinde heterovalent iyonik yer değiştirmesi	[Ca, Sr, Ba] _{1/2} [] _{1/2}	[]	—	—	—

Tablo 2.6: Devam

A ^{IV} yerleşkesinde isovalent (eşdeğerlik) iyonik yer değiştirme	—	[]	Ti, Zr, Hf, Th, Ge, Sn	—	—
B ^{IV} yerleşkesinde isovalent (eşdeğerlik) iyonik yer değiştirme	—	[]	—	P, As	—
M' ve A ^{IV} yerleşkeleri arasında iyonik yer değişim dengesi	[]	[]	Nb ⁺⁵ Zr ⁺⁴	—	—
M'' ve A ^{IV} yerleşkeleri arasında iyonik yer değişim dengesi	—	Na ⁺	Cr ⁺³ Zr ⁺⁴	—	—
M' ve B ^{IV} yerleşkeleri arasında iyonik yer değişim dengesi	[]	[]	—	S ⁺⁶ P ₂ ⁺⁵	—
M'' ve B ^{IV} yerleşkeleri arasında iyonik yer değişim dengesi	[]	Na ⁺	—	Si ⁺⁴ P ₂ ⁺⁵	—
A ^{IV} ve B ^{IV} yerleşkeleri arasında iyonik yer değişim dengesi	—	[]	Ta ⁺⁵ Zr ⁺⁴	Si ⁺⁴ P ₂ ⁺⁵	—

Tablo 2.7: Yer değiştirme iyonları ve yerleşkeler.

Yerleşke	Yer değiştirme iyonları
M	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Cu ⁺ , Ag ⁺ , Ti ⁺ , H ₃ O ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ⁺² , Ca ⁺² , Sr ⁺² , Ba ⁺² , Mn ⁺² , Co ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² , Cd ⁺² , Zr ⁺⁴
A ^{IV}	Ti ⁺⁴ , Zr ⁺⁴ , Hf ⁺⁴ , Th ⁺⁴ , U ⁺⁴ , Ge ⁺⁴ , Sn ⁺⁴ , Nb ⁺⁵ , Ta ⁺⁵ , Sb ⁺⁵ , Sc ⁺³ , Y ⁺³ , La ⁺³ , Ce ⁺³ , Pr ⁺³ , Nd ⁺³ , Yb ⁺³ , V ⁺³ , Cr ⁺³ , Fe ⁺³ , Co ⁺³ , Al ⁺³ , Ga ⁺³ , In ⁺³ , Mg ⁺² , Mn ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Zn ⁺²
B ^{IV}	P ⁺⁵ , As ⁺⁵ , Si ⁺⁴ , Ge ⁺⁴ , S ⁺⁶

2.4. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler; insan veya hayvan gibi biyolojik sistemlerle temas halinde bulunan sistemleri tanımlamak için kullanılırlar. Biyomalzemeler sıvı, katı ve jel gibi farklı formlardaki malzemelerden oluşabilirler. Yıllar boyunca, biyomalzemenin farklı tanımları verilmiş ve şu anda ana örgütler (örneğin, Amerikan Ulusal Sağlık Enstitüsü (NIH)) ve sektör dernekleri, aşağıdaki bölümlerde bildirilen bazı spesifik tanımlara yönelmişlerdir.

Miller-Keane Ansiklopedisi ve Tıp Sözlüğü, Hemşirelik ve Yardımcı Sağlık, yedinci baskısına (©2003, Saunders, Elsevier Inc.) göre, bir biyomalzeme tanımı şu şekildedir: “Vücudun herhangi bir dokusunu, organını veya işlevini tedavi eden, arttıran veya değiştiren bir sistem veya sistemin bir parçası olarak kullanılabilen sentetik veya doğal herhangi bir madde (bir ilaç dışında); özellikle canlı dokularla temas halinde olacak protezlerde kullanıma uygun bir malzeme.” Bu tanım, Amerikan Ulusal Sağlık Enstitüsü tarafından kullanılan tanıma büyük ölçüde benzerdir.

Segen'in Tıbbi Sözlüğüne göre [©2012, Farlex], tanım iki yönü kapsar:

- Yaşlanmayı, çalışma bozukluğu olan bir yeri tedavi etmek, geliştirmek veya değiştirmek için tasarlanmış herhangi bir sentetik materyal/alet (örneğin implant veya protez) veya kozmetik olarak kabul edilemeyecek doğal doku, organ veya vücutta işlev gören bir malzeme.
- Biyolojik değil yapısal özellikleri için kullanılan doğal bir malzeme, örneğin kozmetik ürünlerindeki kolajen, biyomedikal uygulamalar için modifiye edilmiş karbonhidratlar veya gıda üretiminde hacimli ajanlar olarak kullanılan doğal bir malzeme olarak tanımlanır.

Alanında uzman araştırmacılar tarafından fikir birliği ile onaylanan bir diğer biyomalzeme tanımı ise şu şekildedir: “Vücudun dokularını değerlendirmek, gözlemlemek-tedavi etmek, dokuları değiştirmek-büyütmek veya dokuların yenilenmesini kolaylaştırmak için tasarlanmış bir işlemin ayrılmaz bir parçası olarak biyolojik sistemler ile ara yüz oluşturma amacı taşıyan bir malzeme” olarak tanımlanmıştır.

Malzemelerin insan vücudunda kullanılması tarih boyunca gerçekleşmiş olsa da biyomalzeme kelimesi bilinmiyordu ve bugün düşündüğümüz gibi, sadece 60 yıl önce

biyomalzemeler yoktu [40]. Maya kültürü, ilkel dişçilik ile tedavilerinde doğal (kabuk) malzeme kullanmıştır. Daha sonra, dişler (altın, gümüş, titanyum) dahil olmak üzere vücudun farklı bölgelerinde metaller kullanılmıştır. Biyomalzemelerin çalışılmasına biyomalzeme bilimi denir. Birçok şirketin yeni ürünlerin geliştirilmesine büyük miktarda para yatırmasıyla tarih boyunca istikrarlı ve güçlü bir büyüme yaşanmıştır. Biyomalzeme bilimi, tıp, biyoloji, kimya, doku mühendisliği ve malzeme bilimi unsurların tamamını kapsar [41].

2.4.1. Biyo-uyumluluk

Araştırmacılar, “biyomalzeme” ve “biyo-uyumluluk” terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Williams Biyomalzeme Sözlüğü ‘ne [42] göre, “Biyo-uyumluluk, bir malzemenin belirli bir uygulamada, bulunduğu ortamdaki tepkisi ile performans gösterme yeteneğini ifade eder.” Her ne kadar bu tanım ilk bakışta belirsiz görüne de biyomalzemelerin insan vücudunda etkisiz rol oynaması gerektiği konusunda bir bilgi veriyor. Daha spesifik olarak açıklamak gerekirse; biyo-uyumluluk, bir biyomalzemenin tıbbi tedaviye göre istenen işlevini yerine getirme kabiliyeti olarak tanımlanabilir, alıcının veya bu tedavinin faydalanıcısında istenmeyen herhangi bir lokal veya sistemik etki ortaya koymadan, ancak bu spesifik duruma en uygun ve faydalı hücrel veya doku yanıtını üretmek ve bu tedavinin klinik olarak uygun performansını optimize etmek olarak açıklanabilir [40].

Biyolojik cevap lokal ve sistemiktir, konakçı organizmanın implant biyomalzemeye veya cihaza verdiği cevaptır. Vücudun bu durumlarda verdiği uygun cevaplar; kanın pıhtılaşması-bakteriyel kolonizasyona karşı direnç ve komplike olmayan iyileşmeyi içerir. Bu kapsamda biyolojik tepkilerin değerlendirilmesi, vücutta tepkimeye yol açan homeostatik mekanizmalardaki olumsuz değişikliklerin büyüklüğünün ve süresinin bir ölçüsüdür. Pratik olarak, biyolojik cevapların değerlendirilmesi, biyomalzemenin amaçlandığı gibi çalıştığını ve hastaya ya da kullanıcıya önemli bir zarar vermediğini belirlemek için yapılır; bir biyomalzemenin hastaya ya da kullanıcıya potansiyel zarar getirip getirmediğini tahmin etmek amacıyla; klinik kullanımı simüle edilir [43].

Biyomalzemeler de kullanılan onarım, değiştirme ve yenilenme kavramlarını aşağıda tanımlanmaktadır.

- Onarım:

Sürekliliğin fonksiyonel olmayan onarımı (düzenlenmiş yan ürünler ile doğal ilaçlar, cihazlar veya biyolojik ürünler) [44].

- Değişirme:

Hastalıklı, hasarlı doku veya organların genellikle doğal yapının çoğaltılması olmadan kısmen fonksiyonel olarak değiştirilmesi (protezler, yapay organlar, organ nakli veya doku nakli) [44].

- Yenileme:

Hastalıklı, hasarlı doku veya organlara fonksiyonel ve yapısal olarak benzer yeni doku üretimi [44].

Dokunun biyomalzeme reaksiyonuna dayanarak, biyomalzemeler üç olası kategoride sınıflandırılabilir:

- Biyo inert:

İmplant ve canlı doku arasındaki ara yüzde kimyasal reaksiyon oluşmaz. Biyo inert malzemeler genellikle kemik dokusundan bir fibröz doku tabakası ile ayrılır, ancak bazı durumlarda yakın doku ile doğrudan temas kurabilirler [40].

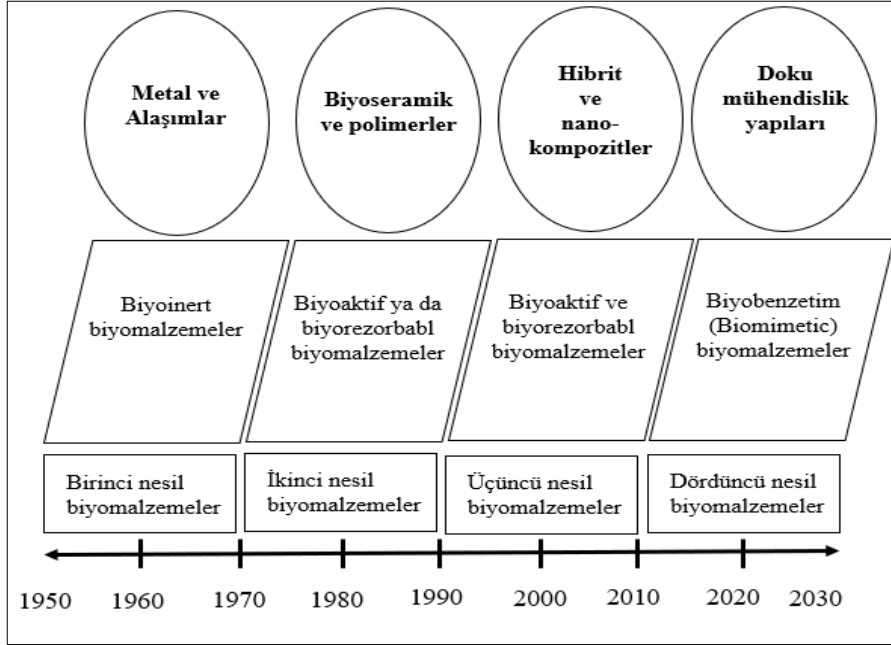
- Biyo aktif:

Biyo aktif maddeler, dokularla kimyasal bağlar kurma özelliğine sahiptir. Kemik dokusu ile ilgili olduğunda, etkileşim doğrudan implant yüzeyine kolajen ve mineral faz birikiminden oluşan osseointegrasyon olarak bilinir [40].

- Biyobenzetim (Biomimetic):

Doğal malzemeleri taklit eden veya doğadan elde edilmiş bir tasarım motifini izleyen sentetik veya doğal olmayan malzemelerdir [45]. Mevcut rejeneratif tıp stratejileri, biyobenzetim malzemelerin tasarımında biyo-uyumlu sentetik polimerin kombinasyonu ile ele alınmakta, yapısal ve mekanik özellikler temin etmekte ve hücre tepkisini yönlendirebilen doğal polimerler veya peptidler ile ele alınmaktadır [40].

Malzeme seçiminin veya malzeme kombinasyonunun, kemik dokusuna bakıldığında, Şekil 2.2’de gösterildiği gibi tarihsel evrimini görmek mümkündür. Bununla birlikte, her durumda malzemenin seçimi, cihazın tipine veya özel uygulamaya bağlıdır [40].



Şekil 2.2: Biyomalzemelerin kemik onarımında ve yenilenmesinin değişimi.

2.4.2. Biyomalzeme Türleri

Biyomalzeme tipleri 3 farklı şekilde değerlendirilebilir: sentetik malzemeler, doğadan türetilmiş malzemeler ve yarı sentetik veya hibrit malzemeler. Sentetik biyomalzemeler; metaller, polimerler, seramikler ve kompozit malzemeleri içerirler [46]. Doğal olarak elde edilen malzemeler doğal kaynaklardan elde edilirken, sentetik malzemeler laboratuvarında sentezlenir. Doğal olarak oluşan bir malzemenin yaygın bir örneği ise, sıklıkla deniz fare balığından özütlenen ve doku mühendisliği ve diğer tıbbi uygulamalar için yaygın olarak kullanılan kolajendir. Doku mühendisliği ve diğer tıbbi uygulamalar için kullanılan sentetik malzemenin bir örneği, alifatik polimer poly (glikolik asit), PGA malzemesidir [47].

Metalik biyomalzemeler; biyo-uyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşırlar.

Titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve kobalt gibi metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanında kullanılan malzemelerdir [48].

Biyoseramiklerin kullanımını sınırlayan nedenlerin en önemlileri, bazı klinik uygulamalardaki yavaş ilerleyen çatlaklar, düşük mekanik dayanım, kırılma ve sert olması nedeniyle hem işlenmeleri hem de yük taşıyıcı uygulamalarda kullanılması zordur. Bu olumsuzlukları engellemek için iki yeni yaklaşım ortaya konulmuştur bunlar; biyoaktif kompozitler, diğeri ise biyoaktif seramiklerle yapılan kaplamalardır [48].

Çok yönlülüğü sayesinde polimer malzemeler, cihazların ve protezlerin yapımı için biyomalzeme olarak çeşitli kullanımlarda bulunur. Polimerlerin biyomedikal alanındaki uygulamaları, insan vücudu ile doğrudan temas olup olmamasına bağlı olarak üç ana kategoriye ayrılabilir: insan vücudunda kullanımı, insan vücudunda temas halinde kullanımı ve insan vücudunda temas halinde olmayan kullanımı (biyomedikal cihazlar) [40]. Polimer biyomalzemeler bazı uygulamalar için dezavantaj oluşturmaktadır, örneğin; ortopedik alanda mekanik dayanımları zayıftır, sıvıları yapısına alarak şişebilir ya da istenmeyen zehirli ürünler (monomerler, antioksidanlar gibi) salgılayabilirler ve daha önemlisi, sterilizasyon işlemleri (otoklavlama, etilen oksit, Co radyasyonu) polimer özelliklerini etkileyebilir [48].

Biyomalzemeler sadece protez olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen ama vücutla etkileşim halinde bulunan cihazlar), çeşitli eczacılık ürünlerinde ve teşhis kitlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, halen biyomalzemeler gelişmekte olup aşılama sorunu, doku mühendisliği ve gen tedavisiyle alternatif yaklaşımlar sunulmaktadır [49].

2.4.2.1. Biyoseramik Malzemeler

Biyomedikal alanında, özellikle ortopedik eklem implantları ve dental uygulamalar için ileri seramik malzemeler kullanılmaktadır. Özellikle tıbbi uygulamalarda kullanılan seramiklere biyoseramik adı verilir. Seramik biyomalzemeler biyomedikal uygulamalar için mükemmel bir aday yapan sebepler ise; biyo-uyumluluk, korozyon direnci, yüksek sertlik, yüzey eklemleri (örneğin, kalça ve diz implantları) uygulamalarında yıpranmaya karşı direnç ve düşük sürtünmedir. Şu anda, yapısal fonksiyonlar veya doku değiştirme için farklı seramik ve cam

malzemeler, metal ve/veya polimerik implantların biyouyumluluğunu geliştirmek için kaplamalar kullanılmaktadır [40].

Mekanik bütünlük gereklilikleri ve biyolojik ortamlardaki fizikokimyasal uyumluluğun yanı sıra, implante edilebilir biyoseramikler aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır [40]:

- Toksik olmayan,
- Kanserojen olmayan,
- Alerjik reaksiyonlara neden olmayan,
- İltihabi bir tepkiye neden olmayan,
- Özel uygulamaya bağlı olarak doku yenilenmesini veya doku bütünleşmesine neden olmalıdır.

Biyoseramik malzemeler ana malzeme/doku fizyolojik tepkisine göre aşağıdaki gibi gruplandırılabilirler:

- Biyoinert seramikler:

Biyoinert malzemelerin özünde, vücut dokuları ile mekanik birleşme yeteneği bulunmaktadır. Malzeme ile doku arasındaki etkileşim hızı çok yavaş olduğu için herhangi bir kimyasal reaksiyon olmaz ve bu durum da malzemeye yüksek ölçüde inertlik kazandırır [50].

- Biyoemilebilir seramikler:

Doku ile bütünleşen ve en sonunda konakçı doku ile yer değiştirebilen yeniden emilebilir seramiklerdir [40].

- Biyoaktif seramikler:

Tamamen yoğun, kimyasal bir bağ yoluyla dokuya bağlanan yüzey aktif seramiklerdir [40].

Bu nedenle biyoseramikler, makroskopik yüzey özellikleri (pürüzsüz, tamamen yoğun, pürüzlü veya gözenekli) veya kimyasal kararlılıkları (inert, yüzey reaktif veya toplu reaktif/emilebilir) ile sınıflandırılabilir.

2.4.2.1.1. Biyoinert Seramikler

İnert biyoseramikler kimyasal olarak kararlıdır, konakçı ortamda korozyona uğramaz, aşınmaz ve reaksiyona girmezler. Fizyolojik çevreye uzun süre maruz kalmaları durumunda çok az veya hiç kimyasal değişiklik olmaz. Bu grup “gelişmiş seramik” saf ya da neredeyse saf bileşiklerden oluşur ve bunların arasında en çok kullanılan biyoseramikler alüminyum oksit (Al_2O_3), zirkonya oksit (ZrO_2), farklı karbon yapıları (örneğin, LTI ve ULTI karbon), silisyum karbür (SiC) ve silisyum nitrürdür (Si_3N_4). İnert seramikler minimal doku tepkisi ortaya çıkarır ve yüzeye yakın ince bir fibröz doku tabakası meydana gelir. Aslında, insan vücudunda implant biyoseramik malzemesini yabancı bir vücut olarak tanır ve seramik implantın çevresinde çok ince (yaklaşık 10 μm) bir fibrotik membranla izole etme eğilimindedir.

2.4.2.1.2. Biyoaktif Seramikler ve Emilebilir Biyoseramikler

Biyoaktif seramik, kimyasal olarak aktif biyo-uyumlu bir seramiktir. Biyoaktivite doğrudan kemiğe yapışmayı ve kemik oluşumunu arttırmayı ifade eden bir özelliktir [51].

Bu malzemeler inert biyoseramiklerle karşılaştırıldığında, kemiğe bağlanma avantajına sahiptirler. Emilebilir ve biyoaktif seramikler, yüzey veya kütleli kimyasal değişikliklerle sonuçlanan vücutla veya fizyolojik ortamla reaksiyona girerler. Biyoaktif seramikler, implant materyali ile çevre doku arasında bir bağ oluşumunu teşvik eder ve kolaylaştırır. Dahası, çok güçlü ve yükü kaldırabilen çevredeki kemik dokusu ile yapışkan bir ara yüz geliştirirler [40].

Biyomalzeme doku ara yüzünün doğası ve seramik yüzeyinde ve dokularda meydana gelen reaksiyonlar, ortaya çıkan mekanik, kimyasal, fiziksel ve biyolojik süreçleri belirler. Genel olarak, biyoaktif seramik implantların uzun vadeli etkilerini dört faktör belirler [40]:

- İmplantasyon bölgesi,
- Doku travması,
- Malzemenin kitlesel ve yüzey özellikleri,
- İmplant doku ara yüzünde relatif hareketi.

Emilebilir malzemeler için, ek tasarım gereksinimleri aşağıdakileri içerir [40]:

- Malzeme dokusunun mukavemet ve kararlılığı, ara yüzün bozulma ve konak doku tarafından değiştirilme süresi boyunca sürdürülmesi gerekir.
- Malzeme emilimi ve doku tamir oranı aynı olmalıdır.
- Emilebilir malzemeler sadece metabolik olarak kabul edilebilir türlerden oluşmalıdır.

Uygun koşullar altında, üç seramik sınıfı bu gereklilikleri yerine getirebilir: biyoaktif camlar ve cam seramikler, kalsiyum fosfat seramikler ve bu camların ve seramiklerin kompozitleri. Bu biyoseramik sınıfın temel problemi, kemik kompozisyonu ve doğal amorf/kristalin adaptasyonunun zorluğudur. Genel olarak, bir amorf yapı hızlı bir şekilde emilir, ancak kristalin varlığı biyolojik olarak güvenilirlik sağlama eğilimindedir: kristallik ne kadar büyükse, emilim oranı o kadar düşük olur [40].

- Kalsiyum fosfat esaslı seramikler:

Kalsiyum fosfat (CaP) seramikleri, biyomalzemeler alanında özel bir öneme sahiptir çünkü normal, fizyolojik kemikte bulunurlar. Aslında kemik, %33 organik matriks ve %67 mineralden oluşur. İnsan kemiğinde birçok CaP formu bulunabilir, bunların en önemlisi, doğal Ca/P oranı ile birlikte Tablo 2.8’de özetlenmiştir [40]. Kalsiyum fosfatlar, ayrıca, biyolojik kalsiyum fosfatın kompozisyonunu, biyobozunmasını, biyoaktivitesini ve osteo-iletkenliğini taklit eden sentetik olarak üretilir. Ancak, sentetik kalsiyum fosfatlarda Ca/P oranı, sentez sırasında eklenen diğer bileşenlerin varlığından dolayı doğal olandan farklı olabilir. Dikkate alınması gereken bir faktör, sentetik biyoaktif seramiklerin karmaşık yapısı ile kemiğin mineral fazını taklit etmesi gerektiği ile ilgilidir. Bozunma oranının amorf faz/kristal faz ilişkisine ek olarak, kristalit boyutu başka önemli bir parametredir. Aslında, ince kristaller veya daha küçük kristalit boyutlu kalsiyum fosfatlar, daha büyük kristallere kıyasla daha hızlı bozulma eğilimindedir. Ayrıca, her bir kalsiyum fosfat bozulması, faza ve pH gibi biyolojik çevre koşullarına bağlıdır.

Tablo 2.8: Kemik inorganik fazının farklı Kalsiyum Fosfat bileşenleri.

Kalsiyum Fosfat	Bileşik	Ca/P Oranı
Oktakalsiyum Fosfat (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33
Trikalsiyum Fosfat (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5
Hidroksiapatit (HA)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	1.67
Tetrakalsiyum Fosfat	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2

- Hidroksiapatit (HA):

En çok bilinen kalsiyum fosfat biyoseramikleri kemik ve dişlerde bulunan hidroksiapatittir. HA, kalsiyum fosfatlı kristalli formundan biridir ve emilebilir bir biyoseramik olarak sınıflandırılır. Sentetik HA, bir osteokondüktif malzeme olarak kullanılabilir ve sol-jel sentezi, birlikte çöktürme ve katı hal reaksiyonları gibi farklı teknikler kullanılarak doğal HA taklit ederek üretilebilir. HA çok kırılgandır, ancak kompresyon açısından güçlüdür, mukavemeti tane boyutuna bağlıdır, daha ince tane büyüklüğü daha yüksek mukavemet ile ilişkilidir. Hidroksiapatitin basınç dayanımı aynı zamanda yoğunluğa ve poroziteye aynı zamanda sinterleme sıcaklığına ve sinterlenme süresine bağlıdır. Bu özelliklerin yanı sıra, HA çözünürlüğü ayrıca, bir çözeltiye daldırıldığında fosfat iyonlarının protonasyon durumunun yanı sıra, toz ağırlık/sıvı hacim oranı, pH ve iyon konsantrasyonu gibi biyolojik ortama da bağlıdır [40].

- Trikalsiyum Fosfat (TCP):

TCP, Ca/P oranı her zaman 1.5 olsa bile α -TCP ve β -TCP olarak adlandırılan iki biçime sahip olabilir. İki form, çözünürlük oranında farklılık gösterir; α -TCP, β -TCP ile karşılaştırıldığında daha hızlıdır. Bu nedenle, α -TCP insan vücudunda daha hızlı bozulur. TCP formunun HA formuna göre, daha yüksek bir çözünürlük oranına sahip olduğu fark edilmiştir. Hem HA hem de TCP avantajlarından yararlanmak için, çift fazlı kalsiyum fosfatlar kullanılmıştır ve özellikleri TCP/HA oranına bağlıdır. HA osteokondüktivitesinden ve TCP emilebilirliğinden faydalanırlar. Aslında, TCP konsantre bir kalsiyum ve fosfor kaynağı sağlayarak erir. HA, yapının bozulmasını yavaşlatır, iyileştirici dokuya daha fazla destek vererek hücre büyümesini sağlar [40]. Hidroksiapatit (HA), β trikalsiyum fosfat (β -TCP) ve bunların kompozitleri

mükemmel biyo-uyumluluk gösterirler ve bu nedenle yaygın olarak biyomalzemeler de kullanırlar [52].

3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu çalışmada kalsine kemik külünün bir kalsiyum fosfat kaynağı olarak kullanıldığı iki adet kompozisyon hazırlanarak NZP ailesinin bir üyesi olan ultra düşük veya negatif ısı genleşme davranışına sahip CZP (kalsiyum zirkonya fosfat) seramiğinin üretilmesine çalışılmıştır. Hazırlanan bileşimler sinterlendikten sonra yoğunluk kazanım, mekanik ve ısı genleşme davranışları karakterize edilmiştir. Ayrıca, XRD metodu ile mikro yapılarında gelişen fazlar ve elektron mikroskobu ile fazların mikroyapı dağılımları ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. İlave olarak, hazırlanan bir kompozisyonun biyo-uyumluluk özellikleri de incelenmiştir.

Bu bölümde; belirlenen kompozisyonların hazırlanmasından başlayıp tüm davranış özelliklerinin karakterizasyonunda kullanılan metotlar hakkında açıklayıcı bilgiler verilecektir.

3.1. Karışımların Hazırlanması

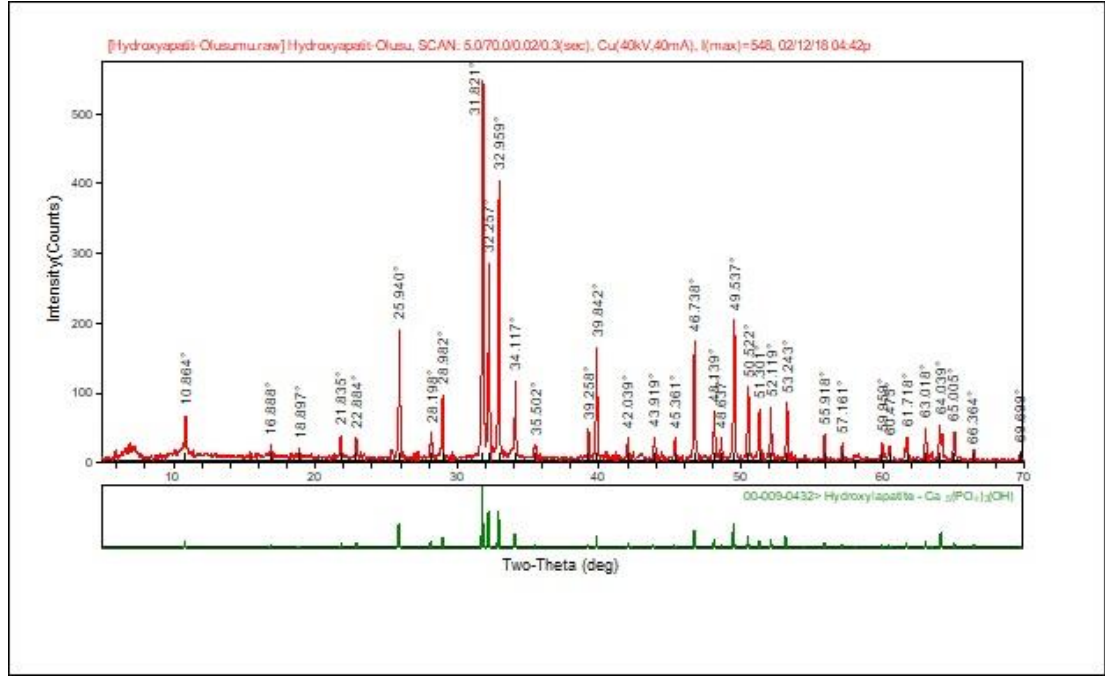
Çalışmaya ilk önce Tablo 3.2’de kompozisyon bileşenleri ve ağırlık yüzde değerleri şeklinde detayı verilen ve GT-1, GT-2 olarak kodlanan iki adet kompozisyonun hazırlanması ile başlanmıştır.

Kompozisyonlarda kalsiyum fosfat kaynağı olarak kalsine hayvan kemiği kullanılmıştır. Kalsine hayvan kemiği; öncelikle kasaptan temin edilen sığır kemiklerinin kaynatılarak yağ ve ilik içeriklerinden arındırılmasından sonra 1100°C sıcaklığına çıkartılan elektrik ısıtmalı bir fırında 3 saat süresince kalsine edilerek oda sıcaklığına soğutulmuştur. Akabinde kolay ufalanabilir hale gelen kemik kırıntıları bilyalı öğütücü değirmende sulu ortamda 24 saat süresine öğütülerek ince tane boyut formunda temin edilmiştir ve bu halde kompozisyon harmanlarına katılmıştır. Kalsine kemik külüne ait XRF analiz sonucu Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kemik külü kimyasal kompozisyonu (%ağ).

	CaO	P ₂ O ₅	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	SO ₃
Kemik Külü	57,37	37,34	1,77	1,53	1,35	0,355	0,141	0,143

(Kemik külüne ait XRD analiz sonucu da Şekil 3.1’de gösterilmektedir. Kalsine kemik külünün X-ışını kırınım indisi deseni çözümünden kemik külünün hidroksiapatit formunda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.1: Kemik külüne ait x -ışını kırınım indisi deseni.

Bu çalışmada kalsiyum zirkonya fosfat seramiğini elde etmek üzere iki kompozisyon hazırlanmıştır. İlk kompozisyonda; kalsiyum fosfat kaynağı olan kalsine kemik külü ve zirkonya ile birlikte sinterleme işlemine katkı sağlamak üzere bünyeye ince öğütülmüş alümina ve silika ilavesi de yapılmıştır. GT-2 kodlu ikinci kompozisyon ise stokiyometrik oranda kalsiyum zirkonya fosfat seramiğini elde etmek üzere sadece kalsine hayvan kemiği, zirkonya ve ilave P₂O₅’ten oluşturulmuştur.

Tablo 3.2: CZP bünye kompozisyonlarının ağırlıkça yüzde oranları.

Hammaddeler	GT-1 % ağır.	GT-2 % ağır.
Kalsine Kemik külü	50,00	25,00
ZrO ₂ (Y ₂ O ₃ ile stabilize edilmiş)	22,50	45,00
Al ₂ O ₃ (Almatis ürünü)	12,50	----

Tablo 3.2: Devam.

SiO ₂ (ince öğütülmüş)	15,00	----
P ₂ O ₅	----	30,00

3.2. Öğütme

Tablo 3.2’de verilen değerlere göre hazırlanılan kompozisyonlarda bileşenlerin homojen bir şekilde karışmanın sağlanması için karıştırma/öğütme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sulu olarak gerçekleştirilip, değirmen kabına belirli oranlarda su ve alümina bilyeler ilave edilmiştir. Değirmen kabının içine hammaddeler, su ve alümina bilyeler eklendikten sonra 24 saat Şekil 3.2’de gösterilen bilyeli değirmen düzeneğinde karıştırma/öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2: Bilyalı değirmen kabı ve düzeneği.

3.3. Kurutma

Öğütme işleminden sonra sulu karışım kurutma işlemine tabi tutuldu. Sulu karışım değirmen kabından plastik bir kaba aktarıldı ve sulu karışımından herhangi bir kayıp yaşamadan değirmen öğütücü bilyelerinden ayrılması için sulu karışım süzgeç yardımıyla kaba aktarıldı. Süzgeç üzerinde kalan karışımı da geri kazanmak için üzerlerine su spreylenecek kaba aktarılmaları sağlandı. Aynı su püskürtme işlemi öğütme kabı içinde kalan partiküller için de uygulandı. Daha sonra kabın içindeki karışım WTC Binder marka etüvün içine kondu ve sıcaklık 100°C’ye çıkartılarak karışımın kuruması için 24 saat beklendi. Karışımların kurutulmasında kullanılan etüv Şekil 3.3’de gösterilmektedir.



Şekil 3.3: Sulu ortamda öğütülen karışımların kurutulmasında kullanılan etüv.

3.4. Granül Hazırlama İşlemi

Granül hazırlama, bireysel olarak ince tane boyutlarında hazırlanarak karışımlara ilave edilen farklı kimyasal tozların karıştırma/öğütme işlemi sırasında ulaştıkları karışım derecelerini korumak veya olumsuz yönde etkilenmelerini engellemek için yani; küçük ölçek boyutunda homojen toz karışımlarının elde edilmesi yapılan işlem ve proseslere verilen isimdir. Bu işlem sayesinde homojen dağılımları temin edilen tozların ayrıca numune şekillendirilmesi sırasında kalıp içerisine dolum sırasında akışkanlığı da sağlanmış olur. İlave olarak küçük ölçekte homojen yığın yoğunluğunun elde edilmesi de numunelerin sinterlenmesi sırasında difüzyona katkı sağlayarak maksimum kütleli yoğunluğa daha düşük sıcaklık veya daha kısa sürelerde ulaşılmasına imkan sağlar.

Granülasyon işlemine, plastik kap içerisinde kurutulmuş olan toz karışım kütlelerinin bir tokmak yardımı ile ufalanırken %5-6 oranında nem içermesi için üzerlerine su püskürtülmesi ile başlanır. Nem içeriği ayrıca, tozlar arasındaki kohezyon kuvvetlerinin etkin hale gelmesini sağlayarak tozların topaklanmasına imkan tanır. Topak haline getirilen karışımların belirli bir boyut aralığında olmalarının sağlanması için topaklar 100 ve 35 mesh numaralı eleklerden geçirilirler. 100 ve 35 mesh numaralı elekler sırasıyla, 150µm ve 500µm çapında granüllerin alt kısma geçmesini sağlayacak boşluklara sahiptir. 35 mesh numaralı elekten geçemeyen büyük topaklar ve 100 mesh numaralı elek altına geçerek toplama kabında biriken küçük boyutlu granüller ise tekrar plastik kaba aktarılır ve havan ve tokmak yardımıyla elek

aralıklarında kalacak boyutta granüller oluşturulur. Oluşturulan granüller yeniden eleklerden geçirilir ve bu işlem karışımı oluşturan tüm tozların istenilen elek aralıklarındaki boyutta granüller oluşturulana kadar devam edilir. Granülasyon işlemi sırasında kullanılan elekler Şekil 3.4’de gösterilmektedir.



Şekil 3.4: Granülasyon işleminde kullanılan elekler.

3.5. Numunelerin Şekillendirilmesi

Hazırlanan kompozisyonlar üzerinden yoğunluk kazanımı, ısı genleşme, mekanik davranışının ve diğer özelliklerinin incelenebilmesi için pelet şekilli silindirik ve dikdörtgen kesitli çubuk numuneler hazırlanmıştır. Yoğunluk kazanım davranışı pelet şekilli numuneler üzerinden çalışılırken ısı genleşme, mekanik davranış ve diğer özelliklerin karakterizasyonu çubuk şekilli numuneler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Pelet şekilli numunelerin elde edilmesi için 31,5mm çapındaki çelik kalıp içine 75mm*5mm*7mm boyutlarında çubuk şekilli numunelerin elde edilmesi için de yine çelik kalıp içine granül haline getirilmiş karışımlardan her bir numune için yaklaşık 5 gr ağırlığında granül tartılır ve çelik kalıplar içine yerleştirilir. Kalıp içine yerleştirilen granüller manuel hidrolik pres kullanımı ile 30 MPa basınç altında bir dakika süresince preslenmişlerdir. Numunelerin şekillendirilmesinde kullanılan Carver marka hidrolik pres Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5: Numunelerin şekillendirilmesinde kullanılan manuel hidrolik pres.

3.6. Numunelerin Sinterlenmesi

Şekillendirilen numuneler; Şekil 3.6’da gösterilen Nabertherm marka laboratuvar tipi elektrik ısıtmalı kutu fırında farklı sıcaklıklarda sinterlenmişlerdir. Bu çalışmada, GT-1 kodlu kompozisyondan üretilen numuneler; 1200°C, 1250°C ve 1300°C sıcaklıklarda 180°C/h ısıtma ve soğutma rejimiyle maksimum sıcaklıkta 4 saat süreyle tutularak sinterlenirlerken, GT-2 kodlu kompozisyondan üretilen numuneler; 1300°C, 1350°C ve 1400°C sıcaklıklarda 180°C/h ısıtma ve soğutma rejimiyle 4 saat süresince sinterlenmiştir.



Şekil 3.6: Numunelerin sinterlenmesi için kullanılan elektrik ısıtmalı kutu fırın.

3.7. Karakterizasyon Teknikleri

3.7.1. Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen numunelerin kütleli yoğunluk değerleri ağırlıklarının hacimlerine bölünmesi ile hesaplanmıştır. Pelet ve çubuk şekilli numunelerin çap, uzunluk, kalınlık ve genişlik boyutları; elektronik kumpas yardımıyla en az 6 farklı yerden ölçülüp bu ölçümlerin ortalaması alınarak tespit edilmiştir. Numunelerin ağırlıkları virgülden sonra altı basamak hassasiyetinde tartım yapabilme kapasitesine sahip elektronik bir terazi yardımı ile ölçülmüştür.

3.7.2. Su Emme Testi

Su emme testi, sinterlenen numunelerde açık porozitenin varlığını ve miktarını tespit etmek için kullanılır. Her bir sinterleme sıcaklığı için daha önceden şekillendirilmiş üçer adet pelet şeklindeki numunelerin kuru ağırlıkları belirlendikten sonra su dolu bir behere yerleştirilir. Burada dikkat edilmesi gereken husus numunelerin yüzeylerini su ile temasları engellenmeyecek şekilde yerleştirilmesidir. Beher ve içeriği, elektrikli bir ısıtıcı üzerine koyulur ve yaklaşık 5 saat, 105°C’de

kaynatılır. Numunelerin su ile kaynatılmasındaki amaç, sıcaklık artışına bağlı olarak yüzey gerilim değeri düşen suyun, numunelerde mevcut olan açık gözenekleri tamamen doldurmasını sağlamaktır. Kaynatma işleminin tamamlanmasından sonra beher ve içeriği gece boyu soğumaya bırakılır. 24 saat geçtikten sonra peletler beherden çıkarılır bir bezle numune yüzeyleri hafif nemli kalacak şekilde kurutulurlar. Hassas terazide numunelerin ağırlık ölçümleri yapılır. Sonrasında yüzde su emme değeri yaş ağırlık ve kuru ağırlıklarıyla ilgili Eşitlik 3.1’de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su Emme} = (\text{yaş ağırlık} - \text{kuru ağırlık}) / \text{kuru ağırlık} \times 100 \quad (3.1)$$

3.7.3. Pişme Küçülmesi

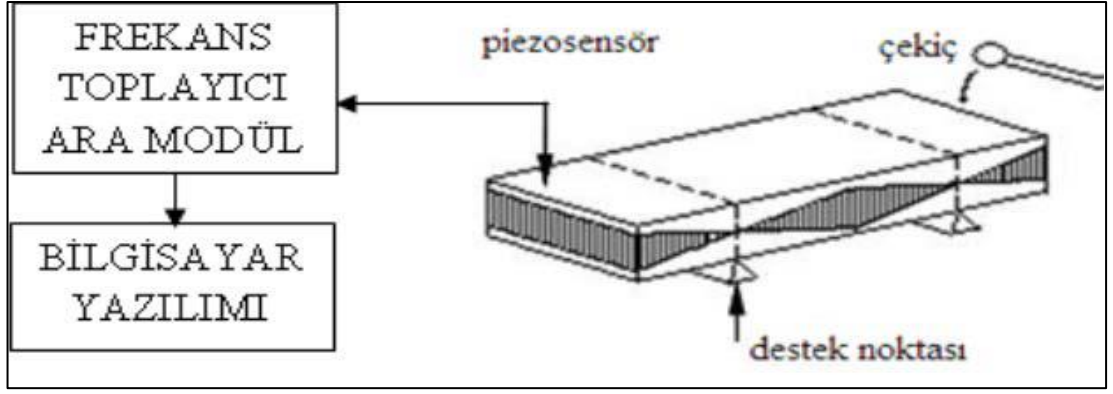
Pişme küçülmesi, sinterleme sonrası numunelerde boyutsal değişimlerin olup olmadığının ve miktarının belirlenmesi için hesaplanır. Her bir pelet için sinterleme öncesi ve sonrası çap değerleri ölçülür ve Eşitlik 3.2’de verilen formül gereğince hesaplanır. Her sinterleme öncesi için numune çap değeri 31,5mm olarak alınmıştır.

$$\% \text{ Pişme Çekmesi} = (\text{ilk çap} - \text{son çap}) / \text{ilk çap} \times 100 \quad (3.2)$$

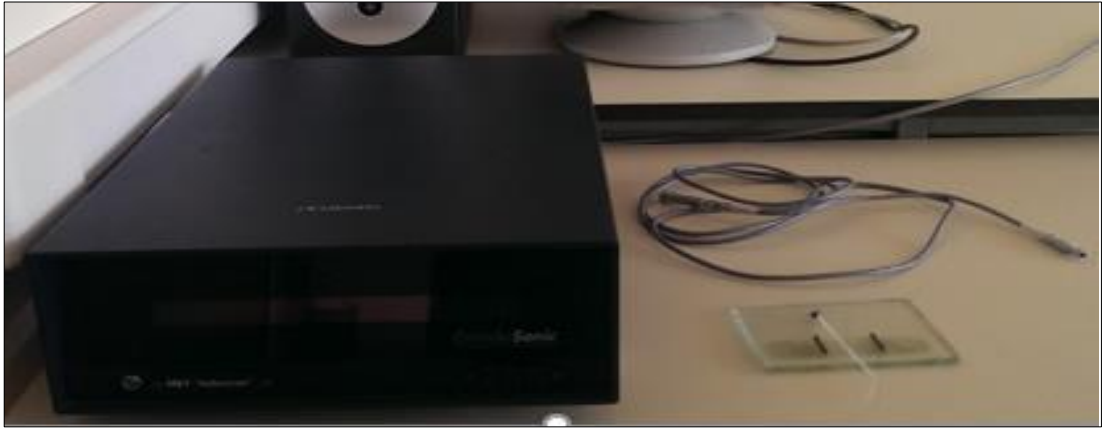
3.7.4. Elastik Modülü Ölçümü

Sinterlenen numunelerin mekanik davranışının ortaya konması için tahribatsız muayene yöntemleri ile elastik modülü ölçümleri, Grindo-Sonic® marka Mk5 modeli kullanılarak rezonans frekans modeliyle ASTM C1259-94 standartlarına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Elastik modülü ölçüm mekanizması Şekil 3.7’de görülen destek noktaları arası mesafeye bağlı olarak değişmektedir [53]. Bu nedenle; ölçümler için gerekli olan X mesafesi Eşitlik 3.3 yardımıyla hesaplanmıştır (TB: Malzemenin Uzunluğu). Ölçüm yapılan Grindo Sonic frekans ölçüm cihazı Şekil 3.8’de gösterilmiştir.

$$X = (TB - (TB \times 0,45)) - 3,1 \quad (3.3)$$



Şekil 3.7: Elastik modülünün belirlenmesinde etkin olan x-mesafesi.



Şekil 3.8: Dinamik rezonans tekniği ile Elastik modül değerinin belirlenmesinde kullanılan frekans ölçüm cihazı.

3.7.5. Üç Nokta Eğme Testi

Gevrek nitelikte olan seramik malzemelerin mukavemet değerleri, genellikle üç nokta eğme testi ile belirlenir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve yoğunlukları ölçülen numunelerin eğme mukavemetleri Şekil 3.9’de gösterilen 5569 model Instron cihazı ile ölçülmüştür. ASTM C1161-90 standartlarına göre, numunelerin yerleştirildiği destekler arası mesafe 50 mm’ye hazırlanmış ve yükün uygulanma hızı da 1mm/dakika olarak belirlenmiştir. Malzemenin uygulandığı orta noktada eğilmeye karşı zorlanma daha fazla olduğu için elastik şekil değişimi ilk bu noktada meydana gelmektedir. Numunenin kırıldığı andaki maksimum yük, kırılma yükü olarak kabul edilmiştir ve numunenin eğme mukavemeti de bu yük değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.9: Üç nokta eğme tekniği ile mukavemet değerlerinin belirlenmesinde kullanılan yük yükleme cihazı.

3.7.6. Isıl Genleşme

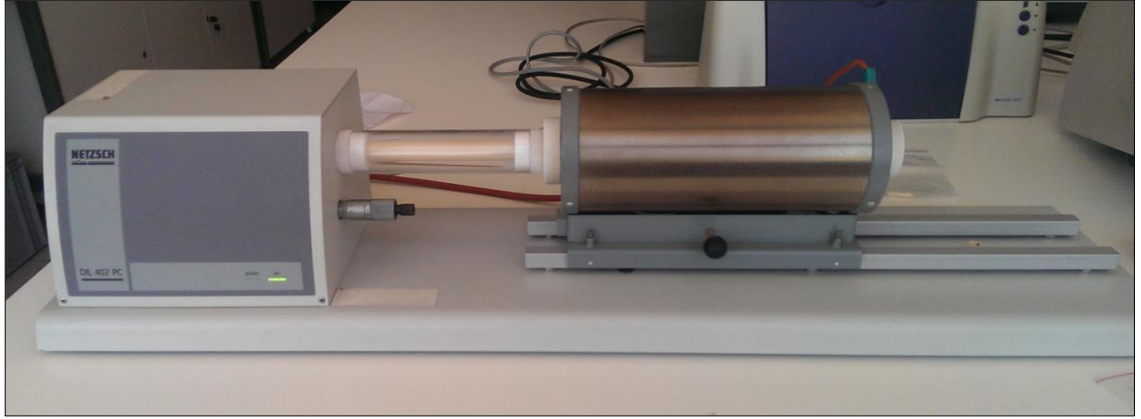
Isı alışverişi yapan maddelerin hacimlerindeki değişimin genel adı genleşmedir. Isıl genleşme katsayısı; bir malzemenin ısının etkisiyle ne kadar genleştiğinin miktarının belirlenebilmesi için kullanılır. Isı alma sürecinde hal değişmesine uğramayan maddelerin sıcaklıkları, yani atom veya moleküllerinin ortalama kinetik enerjisi artar. Böylece, sıcaklık arttığında her bir atomun titreşim genliği artar, daha yüksek hızla hareket eden parçacıklar birbirinden uzaklaşırlar ve komşu atomları iterek kendi titreşim hareketi için yer oluşturmaya çalışır ve bu titreşim hareketi sonucunda yapıda hacim artışı, genleşme meydana gelir. Isı alan maddelerin hacimlerinde meydana gelen bu artışa genleşme adı verilir. Sıcaklığı artan pek çok madde, bazı istisnalar dışında genleşir. 3 farklı genleşme tipi vardır; boyca genleşme, yüzeyce genleşme ve hacimce genleşme.

Sıcaklık artışı ile birlikte bulunduğu ortama ısı salan maddelerin hacimlerinde meydana gelen azalmaya da büzülme denilmektedir. Isı salan maddelerin sıcaklıkları, yani atom veya moleküllerinin ortalama kinetik enerjisi azalır, yani; sıcaklık arttığında her bir atomun titreşim genliği azalır ve tanecikler arasındaki mesafe kısalmaya ve

maddenin hacmi küçülür. Büzülme kavramı, ısı salan maddelerin hacimlerindeki azalmanın “genleşme” şeklinde ifade edilmesinin zorluğundan doğmuştur.

Bu çalışmada numunelerin genleşme/büzülme davranışı boyca genleşme tipinde belirlenmiştir. Numunelerin ısı genleşme/büzülme davranışı; Netzsch DIL 402 marka dilatometre yardımıyla ölçülmüştür ve bu cihaz Şekil 3.10’da gösterilmiştir.

Ölçüm için daha önceden şekillendirilen 8 gramlık dikdörtgen kesitli çubuklar kullanılmıştır. Çubuklar SiC’lü (Silisyum karbür) zımpara kâğıtları yardımıyla kenarları yuvarlanarak 5-6mm arasında bir çapa sahip silindir şekline getirilmiş, boyları ise deney cihazının şartlarına uyması için çubuğun her iki ucu da birbirine paralel olacak şekilde 25- 26mm arasına indirilmiştir. Numunelerin ısı genleşme davranışı 10°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığı ile 1000°C arasında belirlenmiştir.



Şekil 3.10: Numunelerin ısı genleşme davranışının belirlenmesinde kullanılan dilatometre cihazı.

3.7.7. XRD ile Faz Analizi

Sinterleme sonrasında hazırlanan CZP kompozisyonlarının mikroyapısında gelişen ve SBF analizi sonrasında numunelerin yüzeyinde olası biriken fazları tespit etmek amacıyla X-ışınları kırınım analiz tekniği ile kristal formundaki fazların tayini yapılmıştır. CZP kompozisyonlarından hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerden bir tanesi havanda toz haline getirildikten sonra XRD analizi Şekil 3.11’de gösterilen Rigaku D-max marka ve 2200 serisi cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Analiz sırasında Cu-K α radyasyonu kullanılan tüpün voltajı 40 kV ve akımı, 40 mA olarak ayarlanmış ve analiz yapılan numuneler; 2°/dk tarama hızında ve 0,1 tarama

kademesinde 10-70° arasında tarama işlemine tabii tutulmuştur. SBF sonrası katı haldeki (bulk) numuneler için XRD analizi Bruker Advaced D8 x-ışınları kırınımı cihazı kullanılmış ve numune yüzeylerinden analiz gerçekleştirilmiştir. Numunelerin analizi; CuK α ışınımı kullanılarak 0,02° tarama kademesinde, 2°/dk. hızı ile 5–70° arasında taratılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11: Numunelerde gelişen kristal fazların tayininde kullanılan x-ışını kırınım cihazı.

3.7.8. SEM Analizi İçin Numune Hazırlanması

Hem sinterleme sonrası numunelerin mikroyapısında gelişen fazların hem de SBF işlemi sonrası numune yüzeylerinde oluşabilecek yeni fazları, bu fazların şeklinin, mikroyapıdaki dağılımlarını ve gözenek yapısını (dağılımı, boyutları), ve şekillerini incelemek için taramalı elektron mikroskopunda incelenmişlerdir.

Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı analizini gerçekleştirebilmek için, ilk önce numunelerin yüzeylerinin belirli işlemlerden geçirilerek hazırlanması gerekir. Mikroyapı analizi yapılacak numunelerin; her bir sinterleme sıcaklığı için üç nokta eğme testinde kırılan ve ortalama mukavemet değerlerine yakın mukavemet değeri gösteren numunelerden seçilmesine dikkat edilmiştir. Seçilen numuneler reçine ve sertleştiriciden oluşan karışımın kullanılması ile kalıba alınmıştır. Öncesinde numunelerin kalıba sığmaları için, kırılan çubukların boyları hassas testerede uygun biçimde kısaltılmıştır. Numuneler kalıp içerisine yerleştirildikten sonra ayrı bir kapta 12gr polyester ve 1,5gr sertleştirici kullanılarak bir karışım hazırlanmış ve bu karışım

homojen bir şekilde karıştırıldıktan ve oluşan gaz kabarcıklarının giderilmesinden sonra kalıba dökülmüştür. Karışımın sertleşmesi için numune kalıpları 24 saat süre ile oda sıcaklığında bekletilmiş ve daha sonra kalıbın şeklini alan numuneler kalıptan çıkarılmıştır. Numunelerin yüzeyini mikroyapı analizine uygun hale getirmek amacıyla sırasıyla 80 numaralı kaba zımpara ile başlanmış ve daha sonra 120, 240, 400, 500, 600, 800, 1000 ve 1200 numaralı zımpara ile yüzeyler düzgün şekilde zımparalanmıştır. Hazırlıklar sırasında kullanılan zımpara ve parlama makinası Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12: Zımparalama ve parlatma cihazı.

Numunelerin zımparalama işlemi; numune yüzeyindeki derin çiziklerin giderilebilmesi için kalın zımparadan ince zımparaya doğru yapılmış ve bu işleme her zımpara değiştirildiğinde 90 derecede açı ile numune yönü değiştirilerek devam edilmiştir. Zımpara kademelerin değiştirilmesine karar verilmesinde; kullanılan zımpara kâğıdı ile numunelerin yüzeyinde oluşan çiziklerin benzer derinlik karakterinde ve aynı yönde homojen halde olup olmadıklarını gözlemleyebilmek için Şekil 3.13’de gösterilen Olympus marka optik mikroskop kullanılmıştır.



Şekil 3.13: Optik mikroskop.

Optik mikroskopla yüzey çizikleri kontrol edildikten ve çiziklerin giderildiğinden emin olduktan sonra numunelere parlatma işlemi uygulanmıştır. Parlatma işlemi için kullanılan 3 malzeme ise; parlatma çuhası, elmas tozu içeren solüsyon ve çuha üzerinde homojen temasın sağlanabilmesi ve ısınmanın önlenmesi amacıyla yağlı organik bir sıvıdır. Çuha zımpara makinesine yerleştirildikten sonra üzerine elmas tozlu solüsyon ve sıvı ilave edilir ve sonra numunelere parlatma işlemi uygulanır. Parlatma işleminden sonra numunelerin yüzeyi etanol yardımıyla temizlenir ve havlu kağıt kullanımı ile numuneler kurutulur. Son olarak numune yüzeyinin bir bölümüne bant yapıştırılır ve %3 HF asit içeren sulu çözeltiye daldırılıp 4 dakika bekletilerek kimyasal dağlama işlemi uygulanır. Dağlama işlemi sonrasında numuneler, asitli çözeltiden çıkartılır ve numune yüzeyindeki asitten tamamen kurtulmak için akan su ile temizlenir. Yüzeydeki bant kalıntılarını gidermek için de numune ultrasonik titreşimli banyoda alkol içinde yıkanır. Numunenin bir bölümüne bant yapıştırılması ile dağlama işleminden etkilenmemesi ve aynı numune üzerinden dağlanmış ve dağlanmamış halde Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu ve EDAX marka elementle analiz detektörü ile mikroyapı görüntüleri elde edilmiştir.

SBF (yapay vücut sıvısı) çözeltisine daldırılarak in-vitro biyo-uyumluluk testine tabi tutulan numunelerin yüzeyinde herhangi bir faz oluşumun olup olmadığının taramalı elektron mikroskobu kullanımı ile tespit edilmesi için de numunelere ön hazırlık işlemi uygulanmıştır. Bunun için numuneler SBF'ye daldırılmadan önce yukarıdaki paragrafta detayı verilen zımparalama işlemlerinden geçirilmiş ve solüsyondan çıkarıldıktan sonra herhangi bir kimyasal dağlama yapmadan altın ile

kaplanarak Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu ve EDAX marka elementle analiz detektörü ile mikroyapı görüntüleri incelenmiştir.

3.7.9. In-vitro Biyo-uyumluluk Testi

Biyoaktif malzemelerin, yüzeylerinde meydana gelen hidroksiapatit (HA) tabakasının oluşup oluşmadığını gözlemlemek için in-vitro (deney ortamında) olarak simüle edilmiş yapay vücut sıvısında analiz yapılmıştır.

İnsan kanı sıvısının kimyasal analizine uygun olarak hazırlanan, insan kan plazmasının inorganik bileşenlerine eşit iyon konsantrasyonları olan sentetik vücut sıvıları (SBF) ilk olarak Kokubo ve arkadaşları tarafından bazı cam-seramik kompozisyonların laboratuvar koşullarında (in-vitro) ve canlı organizmadaki (in-vivo) davranışları arasındaki benzerliği kanıtlamak için kullanılmıştır [54]. Cüneyt Taş ve arkadaşları ise, SBF solüsyonu ile ilgili çalışmalar yapmış ve geliştirilmiştir [55]. Kokubo ve Cüneyt Taş ve arkadaşlarının SBF ile insan kan plazmasının iyon konsantrasyonları Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3: Yapay vücut sıvısı ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonun değerleri (mmol/dm³).

İyon	Kokubo SBF	Cüneyt Taş SBF	İnsan Kan Plazması
Na ⁺	142.0	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0	5.0
Mg ⁺²	1.5	1.5	1.5
Ca ⁺²	2.5	2.5	2.5
Cl ⁻	147.8	125.0	103.0
HCO ₃ ⁻	4.2	27.0	27.0
HPO ₄ ⁻²	1.0	1.0	1.0
SO ₄ ⁻²	0.5	0.5	0.5

In-vitro çalışması için tek set numuneler hazırlanmış ve SBF’de 3, 7, 14 ve 21 gün sürelerince bekletilmiştir. Belirlenen süreler sonunda numuneler SBF solüsyonundan çıkarıldıktan sonra yüzeyde biyoaktif bir apatit tabakası oluşup

oluşmadığını incelemek için numune yüzeylerinde XRD, SEM ve Infrared analiziyle incelemeler yapılmıştır.

3.7.9.1. In-vitro çalışması için SBF çözeltisinin hazırlanması

Bir litrelik SBF çözeltisi; Cüneyt Taş ve ekibinin çalışmasından yararlanılarak hazırlanmıştır ve hazırlanmasında aşağıdaki işlem aşamaları takip edilmiş ve Tablo 3.4’de eklenen malzemeler gösterilmiştir [56]:

- Kullanılan cam malzemeler ve tartım için kullanılan spatül, kaşıklar ultra-saf su ile temizlenmiştir.
- İlk olarak bir litrelik SBF hazırlamak için bir behere 750 ml ultra saf su hazırlanmış, manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve sıcaklık 36,5°C ayarlanmıştır. Beher içine termometre konularak sıcaklık deney boyunca takip edilmiştir. Tablo 3.3’de verilen kimyasallar sırasıyla 8. sıraya kadar eklenmiştir. Her bir ilavenin homojen bir şekilde karıştığından emin olduktan sonra takip eden ilaveler sırasıyla yapılmıştır. 9 numaralı kimyasal ise pH artışına neden olmamak için 1g’den az olacak şekilde yavaş yavaş eklenmiş ve her eklenti sonrasında pH kontrolü yapılmıştır.
- Sonrasında pH; HCl asit ilavesi ile 7.40’a sabitlenmiştir.
- Solüsyon miktarı ultra-saf su ilavesi ile 1L’ye tamamlanarak, plastik ve ağzı sıkı bir şekilde olabilecek bir kap içerisinde 5-10°C arasında soğutucuda saklanmıştır.
- Solüsyon 2-3 gün sonra gözden geçirilerek çökelme olup olmadığı kontrol edilmiş, hiçbir çökme ile karşılaşılmamış ise aynı çözelti 21 gün boyunca kullanılmıştır.

Tablo 3.4: 1L’lik SBF Hazırlamak için gerekli malzemeler.

Sıra No	Malzemeler	Miktar
1	Ultra Saf Su	750ml
2	NaCl	7,996 g
3	NaHCO ₃	0,350 g

Tablo 3.4: Devam.

4	KCl	0,224 g
5	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,228 g
6	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305 g
7	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
8	CaCl ₂	0,278 g
9	Na ₂ SO ₄	0,071 g
10	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057 g
11	1 kmol/m ³ HCl	pH ayarlanana kadar

SBF çözeltisi içinde in-vitro analizi yapılacak olan numuneler; yaklaşık olarak 6x5x2 mm boyutlarına sahip olacak şekilde hazırlanmışlardır. Bu boyutlar; Kokubo tarafından önerilen yüzey alanı ve kullanılması gereken solüsyon bağıntısından yararlanılarak belirlenmiştir. Bu denklige göre de gerekli çözelti miktarı numunelerin içine konulduğu plastik kaplara eklenmiştir. Kullanılan formülasyon Eşitlik 3.4 de gösterilmiştir. Bu eşitlikte; V_s solüsyon miktarı (ml), S_a numune yüzey alanı (mm²) ifade etmektedir [56].

$$V_s = \frac{S_a}{10} \quad (3.4)$$

Hazırlanan numuneler 15 ml polipropilen malzemeden yapılmış falcon tüpler içerisine yerleştirilmiş ve üzerlerine Eşitlik 3.4'e göre hesaplanan solüsyon miktarları eklenmiştir. Analiz süresince numunelerin vücut sıcaklığında yani; 36,5°C'de sabit kalmasını sağlayacak şekilde ve dinamik bir etki yaratma adına çalkalayacak olan Şekil 3.14'de görülen WiseBath® marka WSB- 30 model su banyosuna tüpler yerleştirilmiştir.



Şekil 3.14: Titreşimli su banyosu.

3.7.10. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)

SBF solüsyonu içinde 3, 7, 14 ve 21 gün gün süresince bekletilmiş numunelerin yüzeylerinde oluşan organik molekülleri ve kimyasal bağ gerilmelerini incelemek amacıyla kızıl ötesi FT-IR spektroskopik analizler 4000 cm^{-1} ve 520 cm^{-1} dalga boyları arasında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için FT-IR Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı kullanılmıştır.

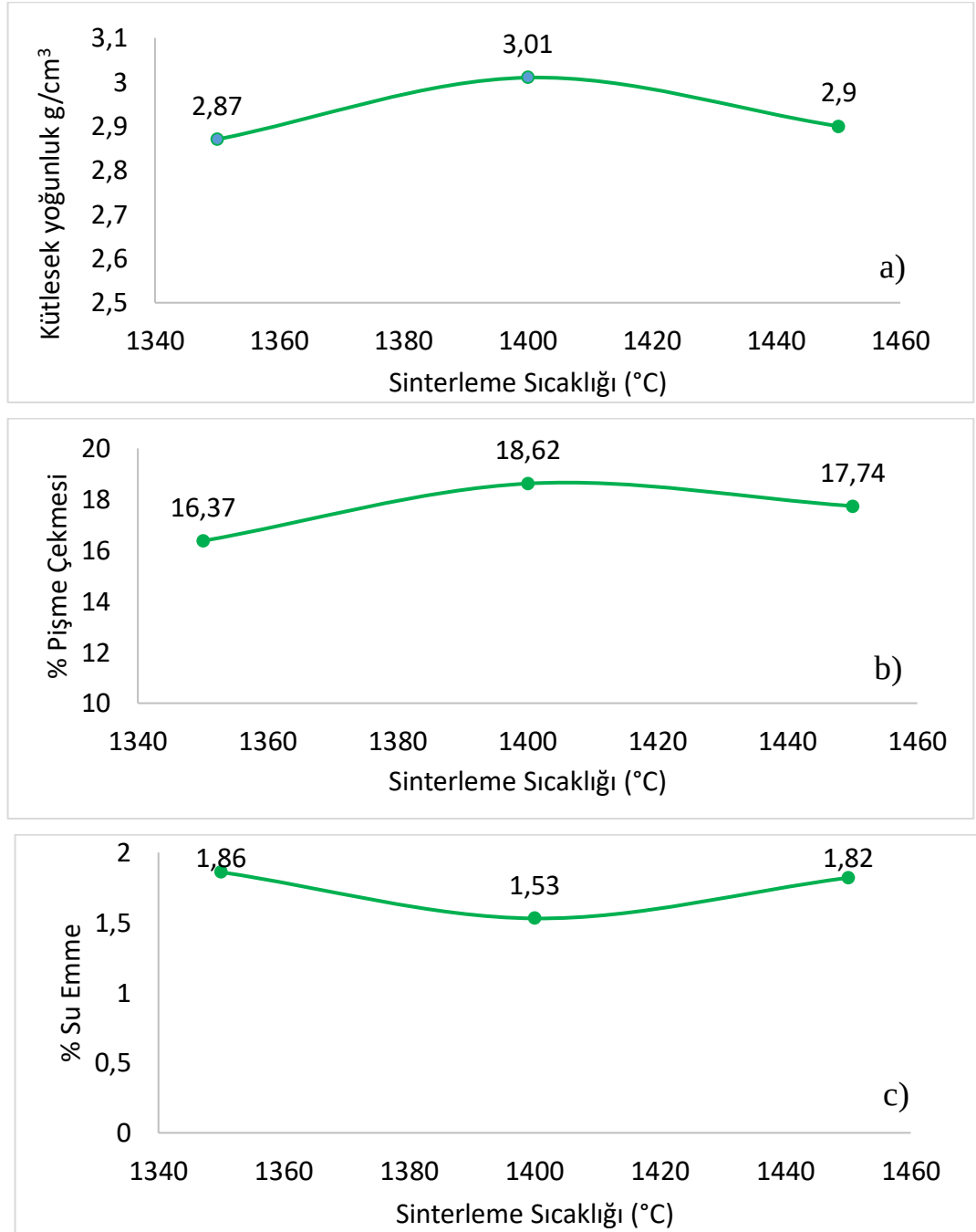
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde NZP ailesinin bir üyesi olan ve ultra düşük veya negatif ısıl genleşme davranışına sahip kalsiyum zirkonya fosfat (CZP) seramiğinin kalsine hayvan kemiği kullanılarak üretilmesiyle ilgili olarak bir önceki bölümde detayı verilerek açıklanan deneysel ve özelliklerin karakterizasyonu yöntemlerinin kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar verilerek proses değişkenleri ile elde edilen sonuçlar arasında ilişki kurulmaya çalışılacaktır. Bu çalışmada kalsine hayvan kemiği kalsiyum fosfat kaynağı olarak kullanılmıştır. Bölüm 3'te de açıklandığı üzere bu çalışmada iki adet kompozisyon hazırlanmıştır. Sonuçların takdim edilmesine GT-2 kodlu kompozisyondan elde edilen sonuçlar ile başlanacak akabinde GT-1 kodlu kompozisyondan elde edilen sonuçlar verilecektir.

4.1. GT-2 Kodlu Kompozisyonun Yoğunluk Kazanım Davranışı

GT-2 kodlu kompozisyon; stokiyometrik oranda CZP oluşturacak şekilde bileşenleri belirlenmiştir. Bileşenlerinde kalsiyum oksit ve fosfor oksit kaynağı olarak kalsine hayvan kemiği kullanılmıştır. Kalsine hayvan kemiğinin fosfor içeriği CZP oluşumu için stokiyometrik oranın gerektirdiği fosfor miktarını sağlamaması nedeniyle ilave fosfor, karışıma P_2O_5 formunda ilave edilmiştir. GT-2 kompozisyonun yoğunluk kazanım davranışının belirlenmesi için karışımdan hazırlanan pelet şeklindeki üçer adet numune sırasıyla; 1350, 1400 ve 1450°C'de 4 saat süresince sinterlenmişlerdir. Sinterleme sonrasında oda sıcaklığında yapılan ölçümler neticesinde hesaplanan kütleli yoğunluk, %pışme çekmesi ve % su emme değerleri grafik formunda Şekil 4.1 a, b ve c'de verilmiştir. Şekil 4.1.a'dan görüleceği üzere kütleli yoğunluk değeri sıcaklığa bağlı olarak artmakta ve sıcaklığının daha fazla artmasına bağlı olarak ta görece bir düşüş gözlenmiştir. Maksimum kütleli yoğunluk değeri 1400°C'de sinterlenen numuneler üzerinden elde edilmiştir. Şekil 4.1 b ve c'de verilen grafiklerden de görüleceği üzere pışme çekmesi ve su emme değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimi; yoğunluk değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimine paralel olarak gelişmiştir. Maksimum pışme çekmesi ve minimum su emme değeri 1400°C'de sinterlenen numuneler üzerinden

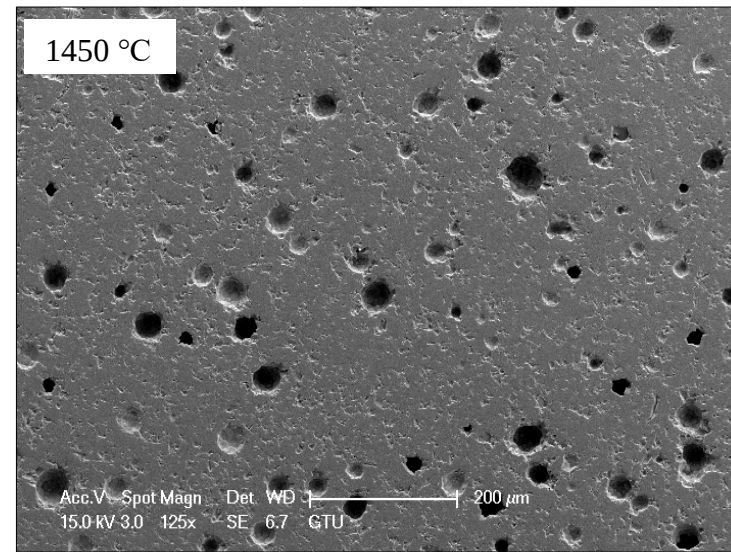
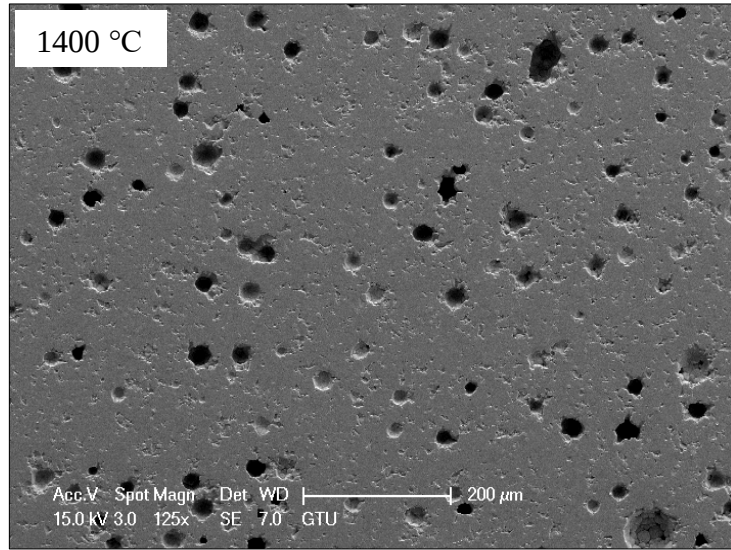
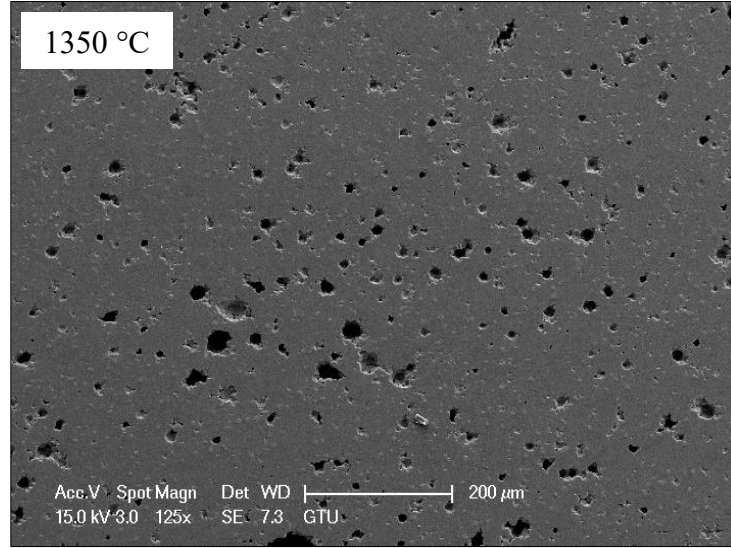
elde edilmiştir. Minimum su emme değerinin de %1,5'un altına düşmediği de gözlenmiştir. Bu sonucun; sinterleme sırasında atmosfere açık gözeneklerin tamamen yok edilmediği anlamına gelebileceği gibi literatürde belirtildiği üzere mikroyapıda oluşması beklenen kalsiyum zirkonya fosfat kristallerin mikroyapısında gelişen mikro çatlaklar dolayısıyla bünyeye su emilmesi dolayısıyla olabileceği anlamına gelecektir.



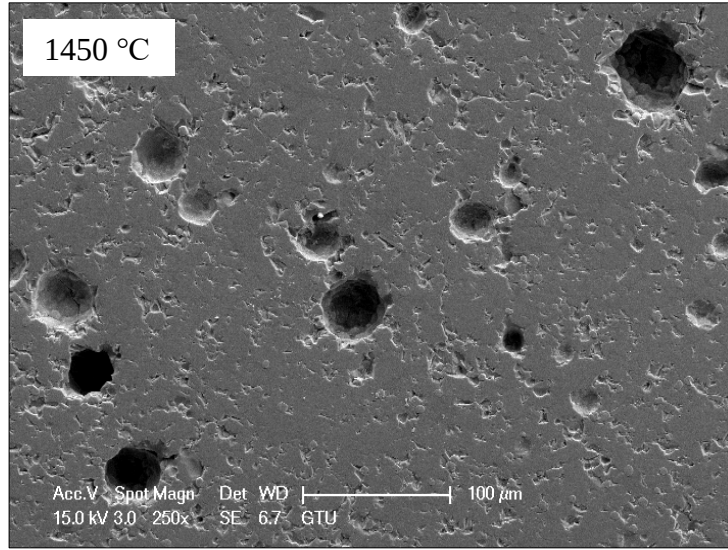
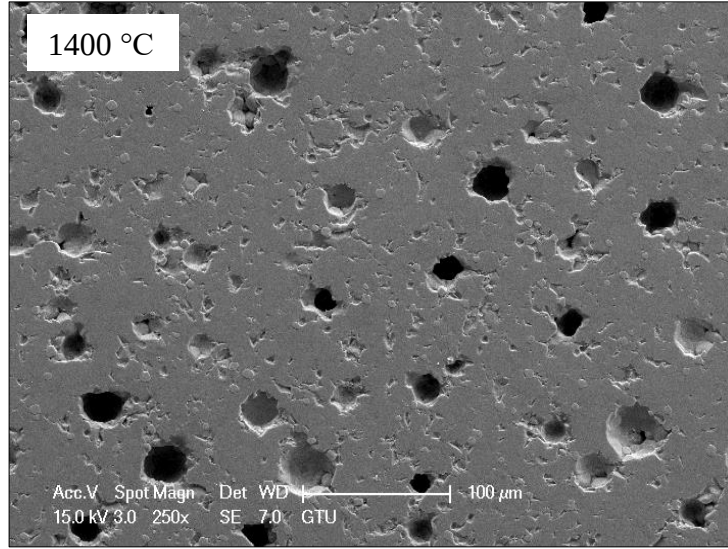
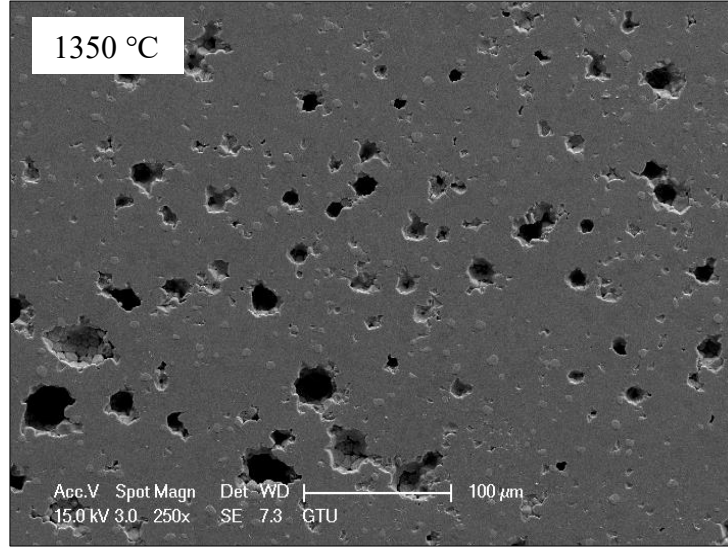
Şekil 4.1: GT-2 kodlu kompozisyonun a) yoğunluk kazanım, b) pişme çekmesi ve c) su emme davranışı.

4.2. Yoğunluk Kazanımının Mikroyapı Üzerine Etkisi

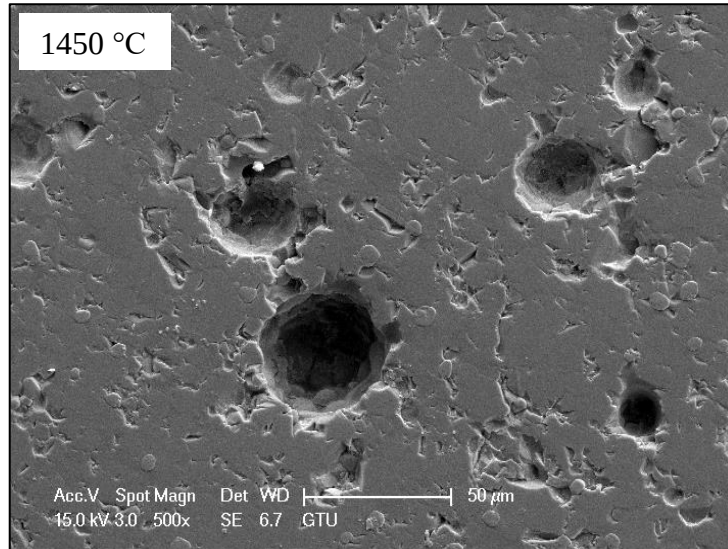
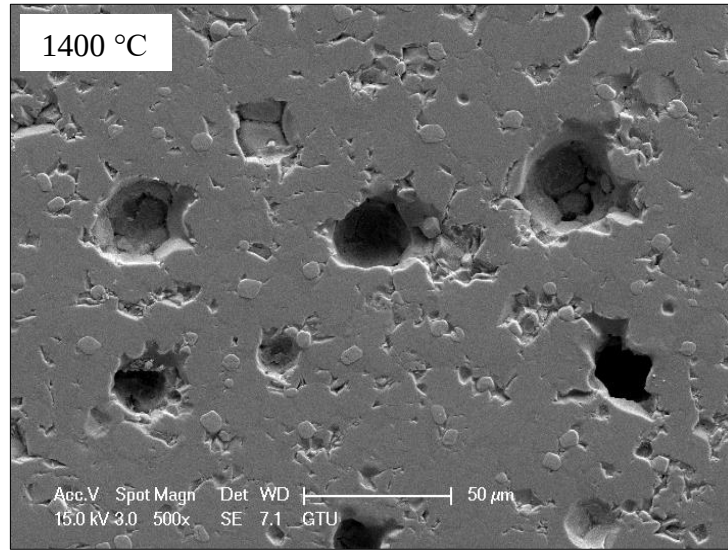
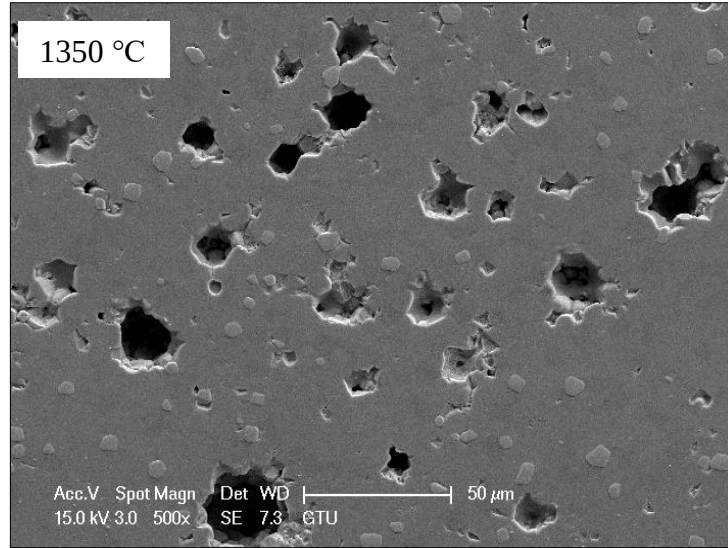
GT-2 kodlu kompozisyondan üretilen ve üç farklı sıcaklıkta sinterlenen numuneler; mikroyapıda gözenek boyut değişim ve dağılımlarının gözlenmesi için parlatılarak hazırlanmış ve bu numuneler üzerinden taramalı elektron mikroskop yardımı ile mikroyapı incelemesi yapılmıştır. Farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de görülmektedir. 1350°C’de sinterlenen numunenin mikroyapısında çok sayıda görece daha küçük boyutta birbirleriyle bitişik halde gözenekler varken sinterleme sıcaklığının 1400°C’ye çıkmasıyla gözenek sayısı azalmakta ve gözenekler bireysel ve izole halde bulunmaktadır. Sıcaklık 1450°C’ye yükseltildiğinde gözenek sayısında önemli miktarda azalma gözlemlenirken gözeneklerin boyutunda da görece az miktarda bir artışta söz konusudur. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin gözenek boyutlarını karşılaştırmak için mikroyapı görüntüleri aynı büyütmelerde alınmıştır ve farklı büyütme gruplarında sıcaklık değişimine bağlı olarak sergilenmişlerdir. Mikroyapı görüntüleri detaylı incelendiğinde sinterleme sıcaklığının artmasına bağlı olarak birim alana düşen gözenek sayısı azalmaktadır. Buda yoğunluk kazanımına işaret etmektedir.



Şekil 4.2: Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak gözeneklerin mikroyapıda dağılımlarının 125x büyütmedeki SEM görüntüsü.



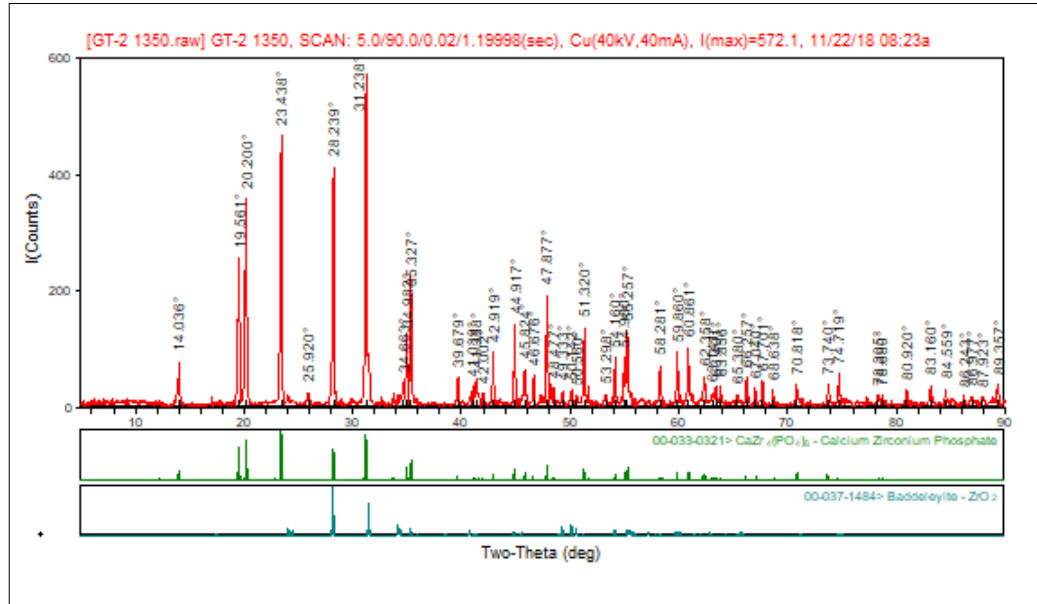
Şekil 4.3: Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak gözeneklerin mikroyapıda dağılımlarının 250x büyütmedeki SEM görüntüsü.



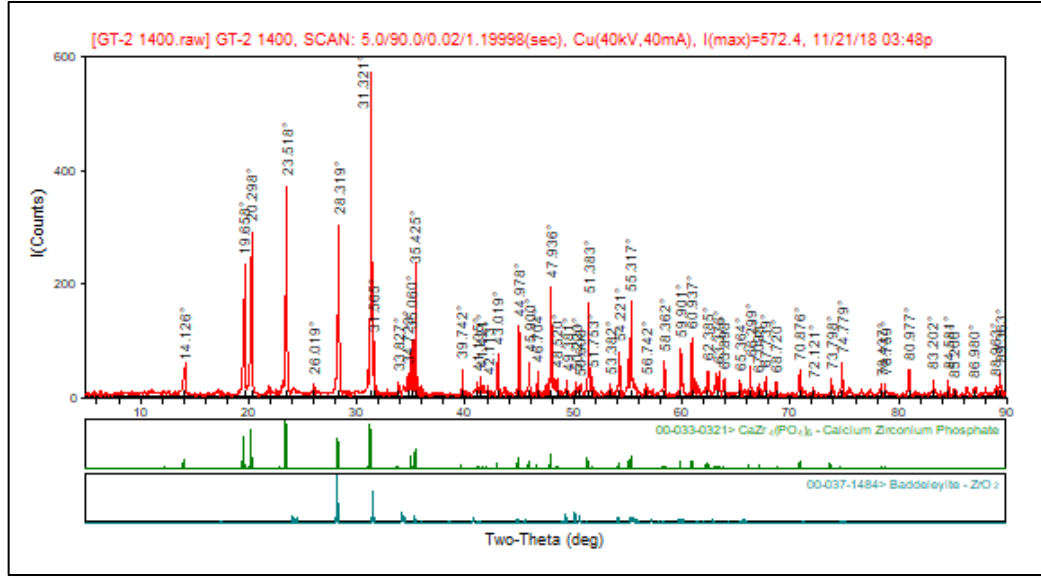
Şekil 4.4: Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak gözeneklerin mikroyapıda dağılımlarının 500x büyütmedeki SEM görüntüsü.

4.3. GT-2 Kodlu Numunelerin Mikroyapısında Gelişen Fazlar

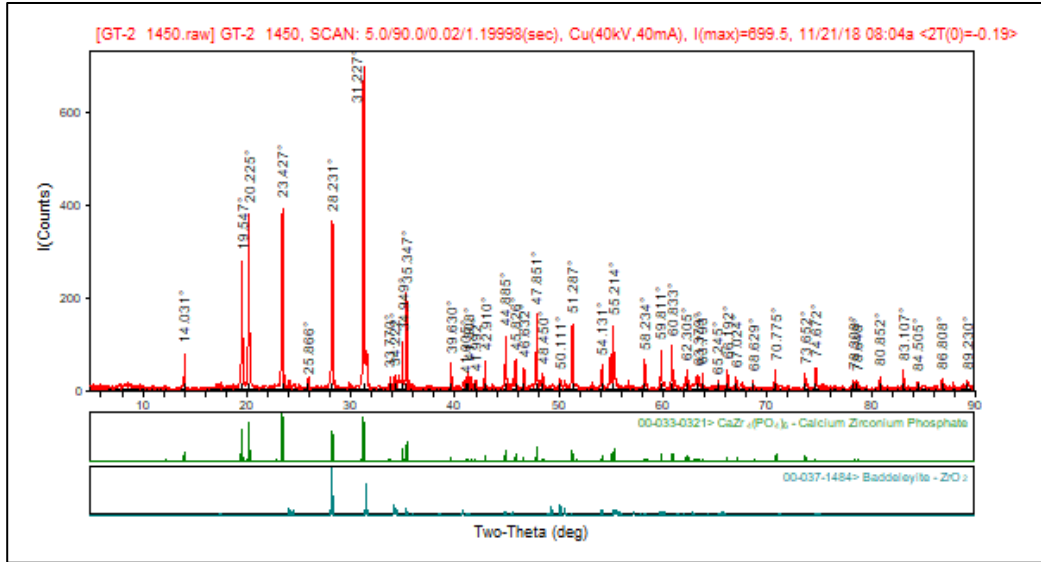
Sinterlenen bir seramik malzemenin mikroyapısında kristalin, camsı ve gözenek fazı mevcuttur. Gözeneklerin mikroyapıda dağılımı bir önceki başlık altında irdelenmiştir. Bu başlık altında ise çalışmanın amacı olan aşırı derecede düşük ısıl genişleme davranışı verecek şekilde sinterlenen seramiklerin mikroyapısında kalsiyum zirkonya fosfat kristallerinin gelişip gelişmediği tespit edilecektir. Bu amaçla üç farklı sıcaklıkta sinterlenen numuneler oda sıcaklığında x-ışınları ile analiz edilerek mikroyapılarında gelişen kristal fazları tespit edilmiştir. X-ışını analizlerinden elde edilen kırınım indis desenleri ve bu desenlerin çözümünden tespit edilen fazlar sinterleme sıcaklığının artışına paralel olarak Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve 4.7’de verilmiştir. Şekillerin incelenmesinden anlaşıldığı üzere sinterleme sıcaklığının değişmesiyle mikroyapıda gelişen kristal fazların tipi değişmemekte, x-ışını analizi sonuçlarına göre üç sıcaklıkta sinterlenen numunelerin mikroyapısında $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ve ZrO_2 sahip kristal fazları gelişmiştir. Sinterleme sıcaklık artışına bağlı olarak ta kırınım indis desenlerinin şiddetlerinde de belirgin bir değişim tespit edilmemiştir yani; faz miktarı sıcaklık ile değişim göstermemektedir.



Şekil 4.5: 1350°C’de sinterlenen numuneden elde edilen x-ışını kırınım deseni ve çözümü ile tespit edilen kristal fazlar.



Şekil 4.6: 1400°C’de sinterlenen numuneden elde edilen x-ışını kırınım deseni ve çözümü ile tespit edilen kristal fazlar.



Şekil 4.7: 1450°C’de sinterlenen numuneden elde edilen x-ışını kırınım deseni ve çözümü ile tespit edilen kristal fazı.

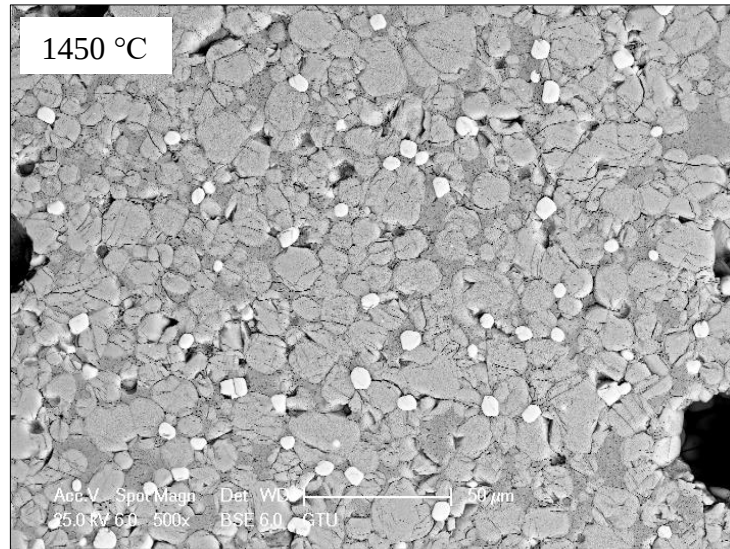
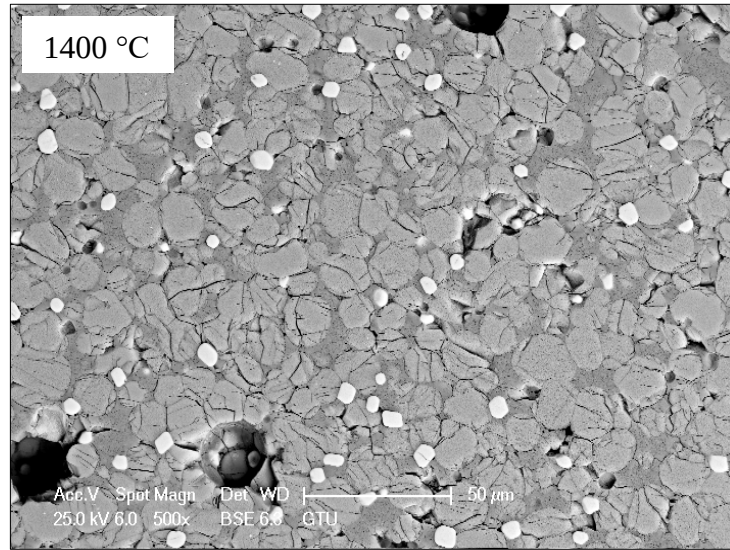
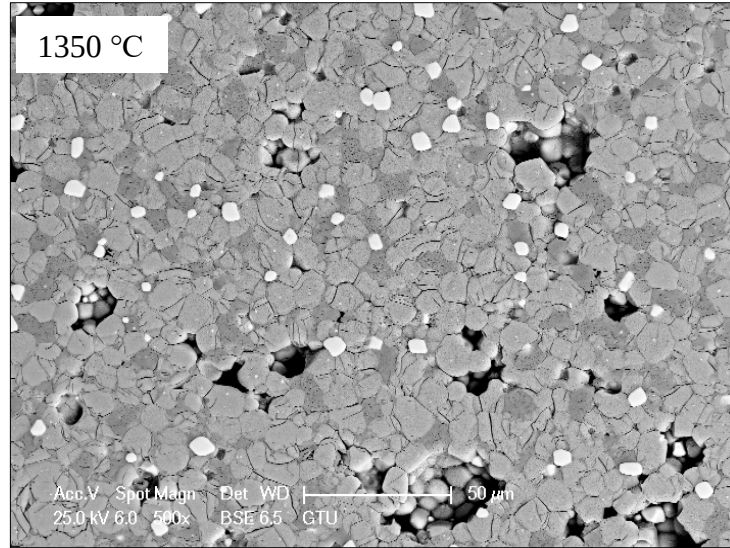
4.4. Mikroyapıda Gelişen Fazların SEM İle İncelenmesi

GT-2 kodlu kompozisyondan üretilen ve üç farklı sıcaklıkta sinterlenen numunelerin mikroyapılarında gelişen kristalin fazlar x-ışını kırınım metodu ile ilgili tespitler önceki bölümde verilmiştir. Bu başlık altında ise taramalı elektron mikroskop yardımı ile mikroyapı incelemesi neticesinde mikroyapıda gelişen fazların şekli, büyüklükleri ve mikroyapıdaki dağılımları hakkında bilgiler verilmektedir. Farklı

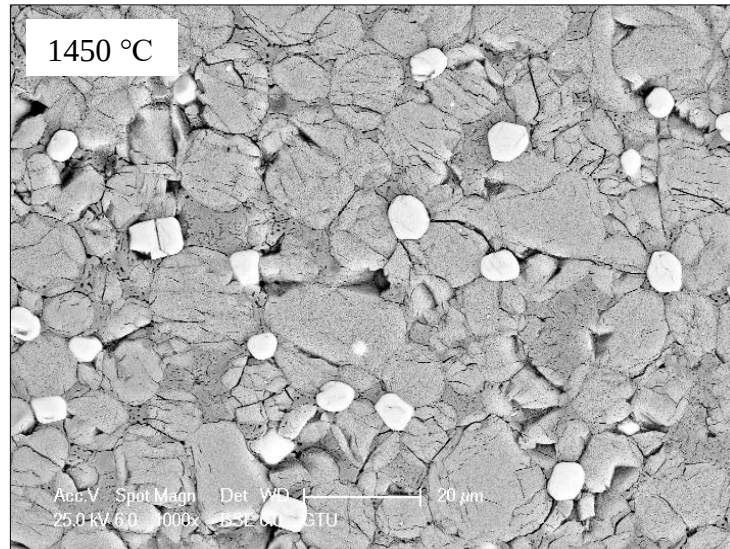
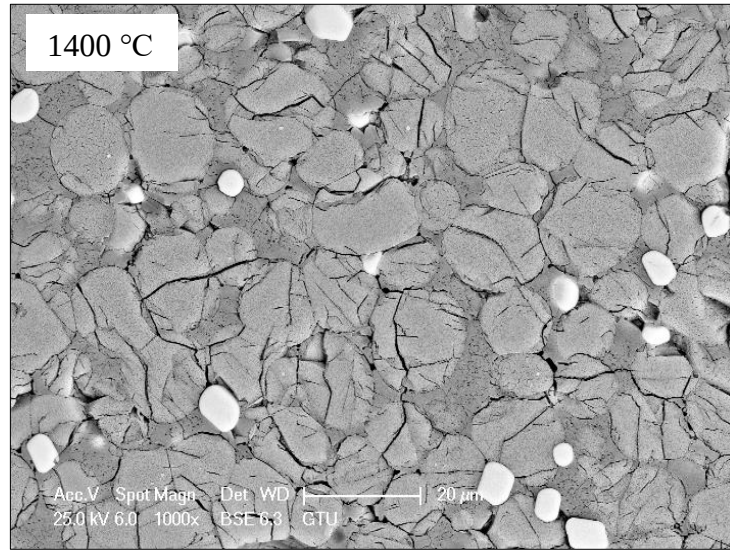
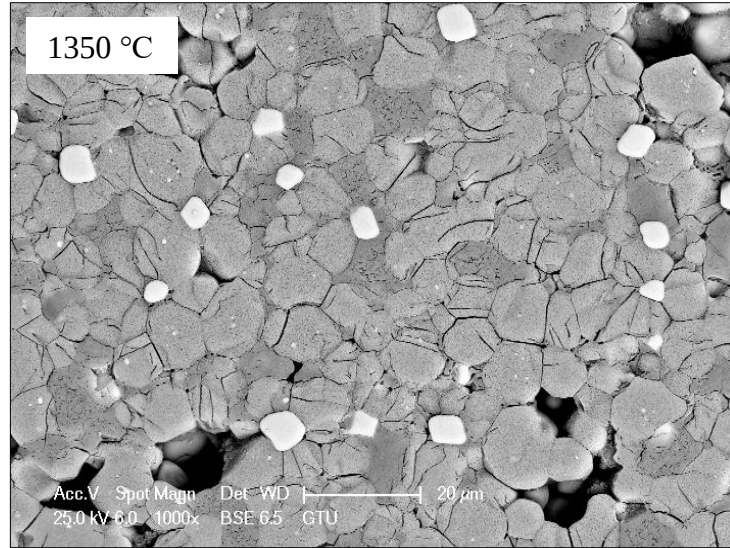
büyütme oranlarında ve BSE mod da elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 4.8-4.11’de görülmektedir. Farklı sıcaklıkta sinterlenen numunelerden farklı büyütmelerde elde edilen görüntülerde ortak olan nokta farklı faz bölgelerinin farklı renklerle belirgin hale gelmesidir. Özellikle yüksek büyütme oranlarında elde edilen görüntülerde bu farklılık çok daha aşık hale gelmektedir.

Şekil 4.12’deki 1350°C’deki numunelerden elde edilen görüntü üzerinde işaret edilen EDS spektrumları da Şekil 4.13’te verilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.14; 1350°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin mikroyapısında gelişen fazları oluşturan elementlerin alan EDS yöntemi ile belirlenmesine işaret eder. Şekil 4.13’te verilen mikroyapı görüntüsünde tamamıyla beyaz renkli olan bölgelerden alınan EDS spektrumları Zirkonyum ve Oksijen elementlerinin varlığını işaret etmektedir. Dolayısıyla, bu bölgelerin zirkonyum oksit olduğu değerlendirilmiştir. Gri bölgelerden elde edilen ve ikisi Şekil 4.13’te verilen EDS spektrumlarında kalsiyum, Zirkonyum, Fosfor ve Oksijen elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. Bu elementlerin varlığı x-ışını sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde; gri bölgelerin kalsiyum zirkonyum kristallerine ait olduğu şeklinde değerlendirilmektedir. İki EDS spektrum arasındaki farkta kalsiyum elementinin şiddetinin farklı olmasıdır. Bu durum; farklı stokiyometrik oranlarda kalsiyum zirkonyum kristallerinin oluştuğuna işaret edebilir.

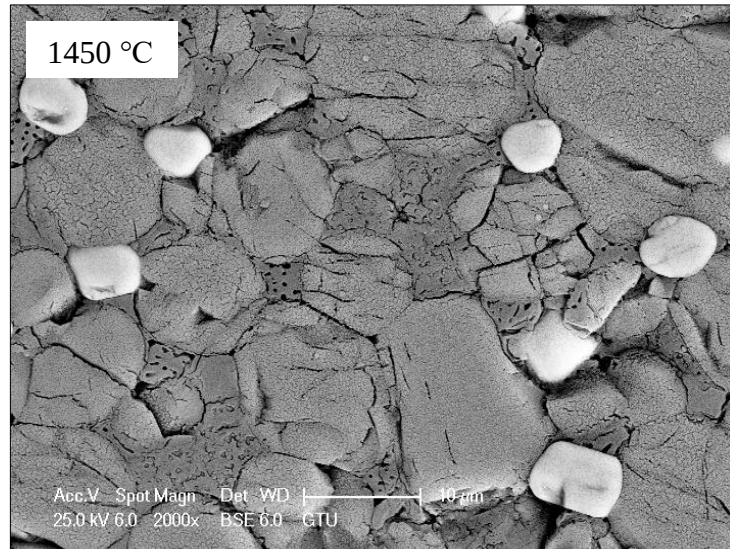
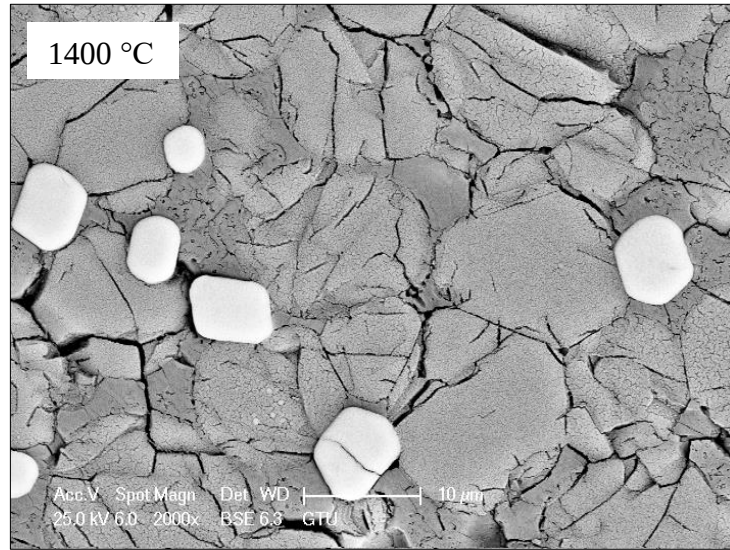
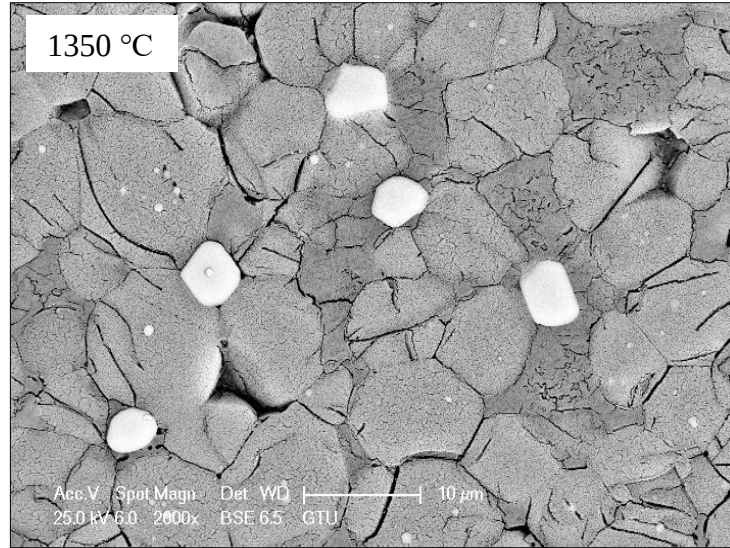
Şekil 4.14 1350°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin mikroyapısında gelişen ve EDS haritalama yöntemi ile belirlenen farklı faz bölgelerinin mikroyapıda dağılımını göstermektedir. Şekil 4.15 1350°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin mikroyapısında gelişen fazları oluşturan üç temel elementin (Ca, Zr ve P) EDS haritalama yöntemi ile belirlenen mikroyapıdaki dağılımlarını her bir element için ayrı sergilemektedir.



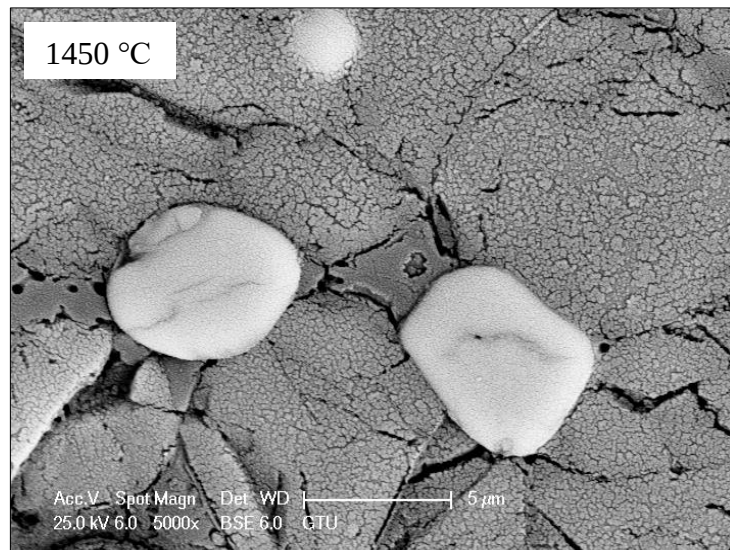
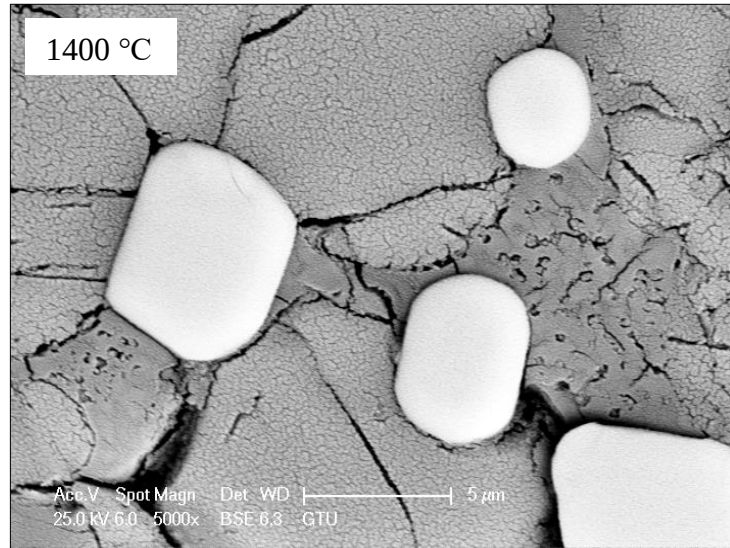
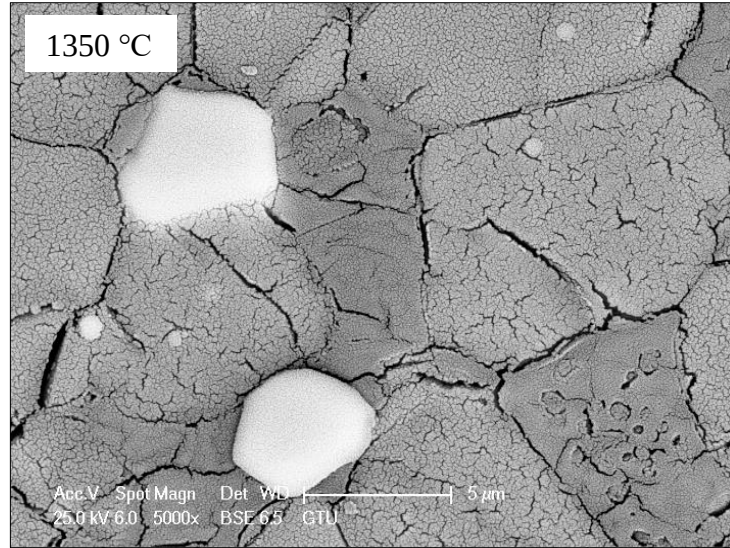
Şekil 4.8: Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak mikroyapıda gelişen fazların 500x büyütmedeki SEM görüntüsü.



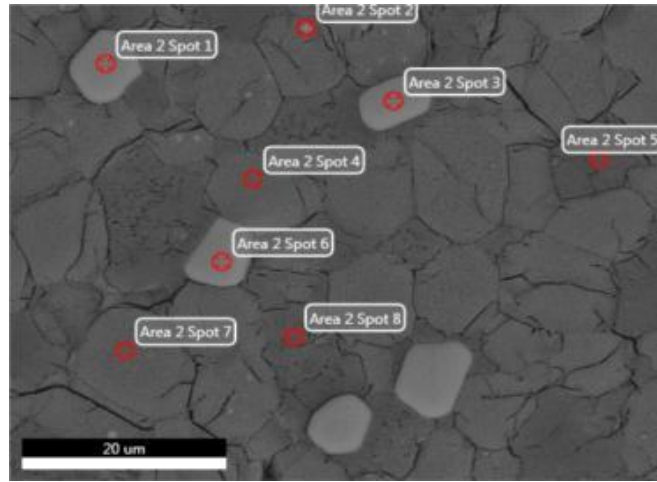
Şekil 4.9: Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak mikroyapıda gelişen fazların 1000x büyütmedeki SEM görüntüsü.



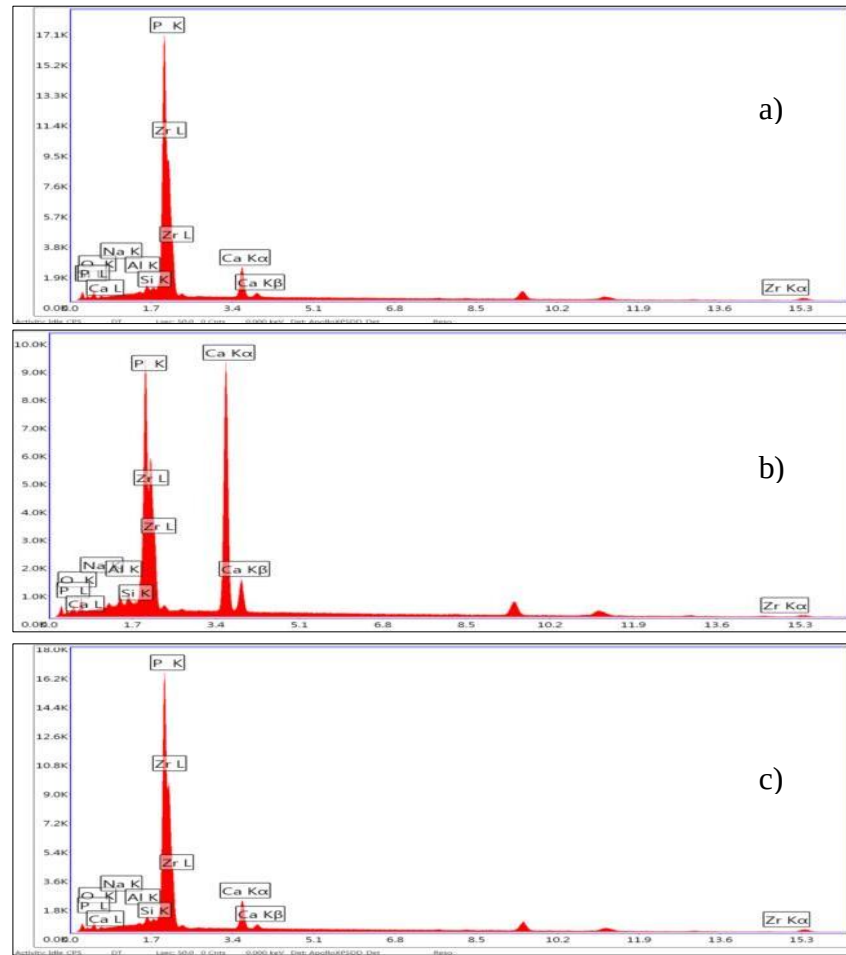
Şekil 4.10: Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak mikroyapıda gelişen fazların 2000x büyütmedeki SEM görüntüsü.



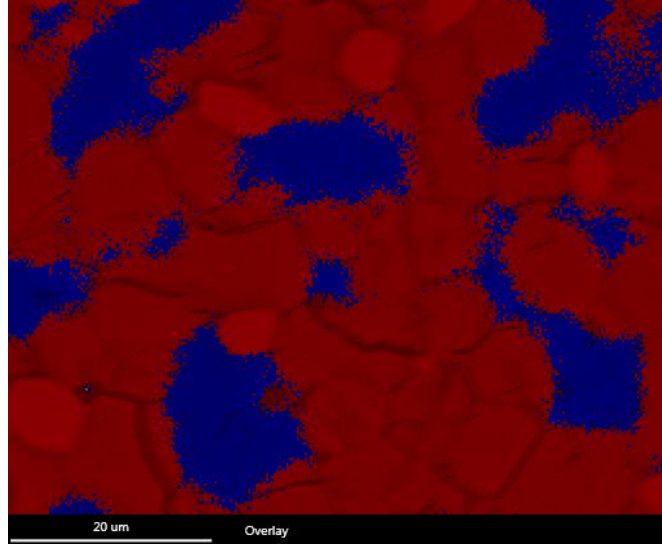
Şekil 4.11: Sinterleme sıcaklığına (1350, 1400, 1450°C) bağlı olarak mikroyapıda gelişen fazların 5000x büyütmedeki SEM görüntüsü.



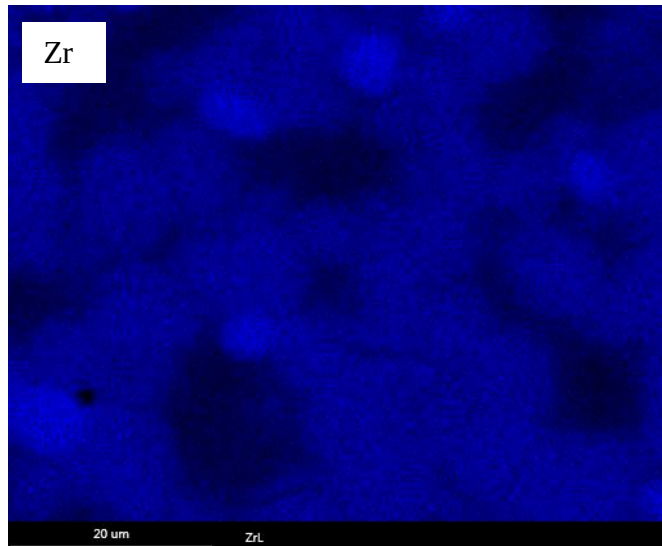
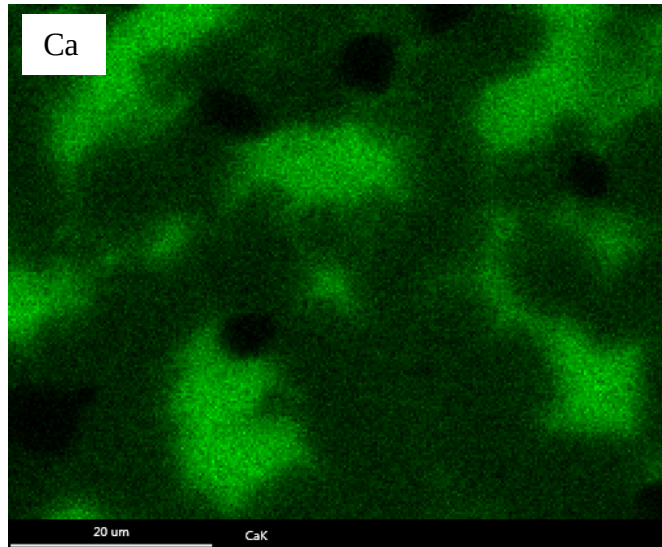
Şekil 4.12: 1350°C’de sinterlenen EDS analizi gerçekleştirilen faz bölgelerini temsil eden SEM görüntüsü.

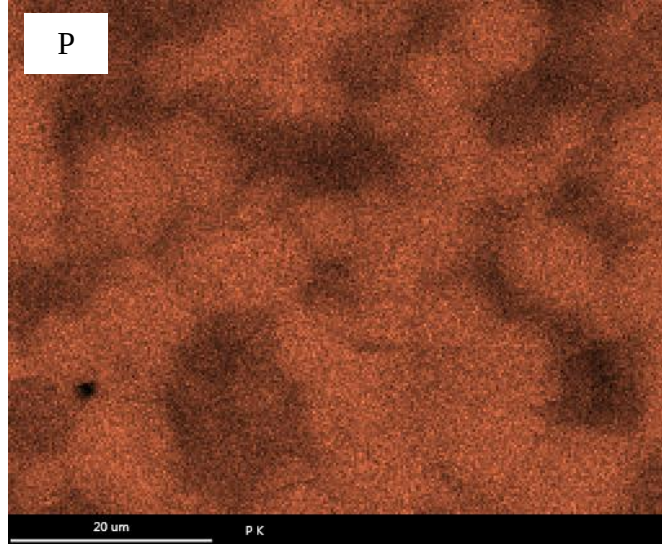


Şekil 4.13: 1350°C’de sinterlenen GT-2 kodlu kompozisyonun EDS faz analizleri a) spot 4, b) spot 5, c) spot 7.



Şekil 4.14: 1350°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin mikroyapısında gelişen fazların mikroyapıda dağılımının EDS haritalama yöntemi ile belirlenmesi.

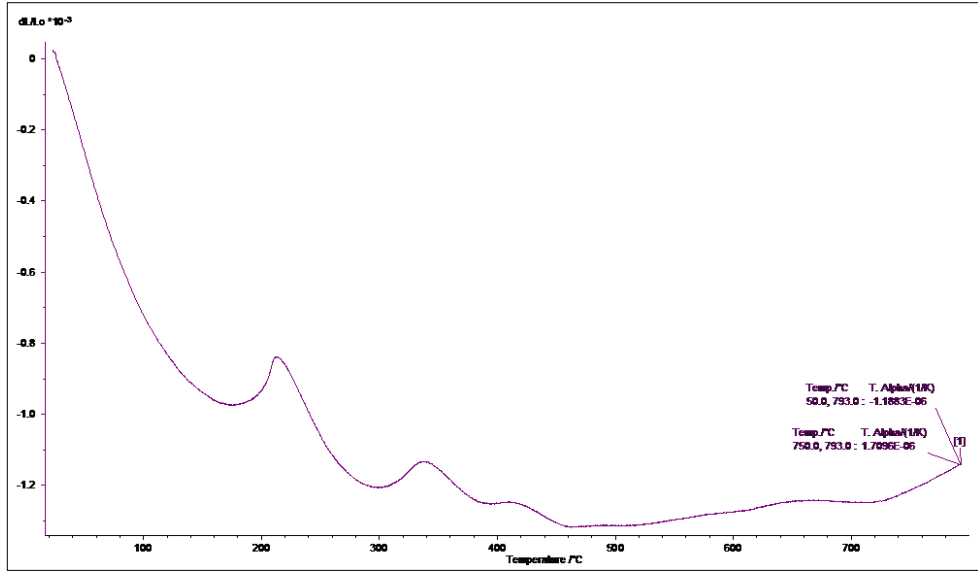




Şekil 4.15: 1350°C sıcaklıkta sinterlenen numunenin mikroyapısında gelişen fazları oluşturan elementlerin mikroyapıda dağılımının EDS haritalama yöntemi ile belirlenmesi.

4.5. GT-2 Kodlu Numunelerin Isıl Genleşme Davranışı

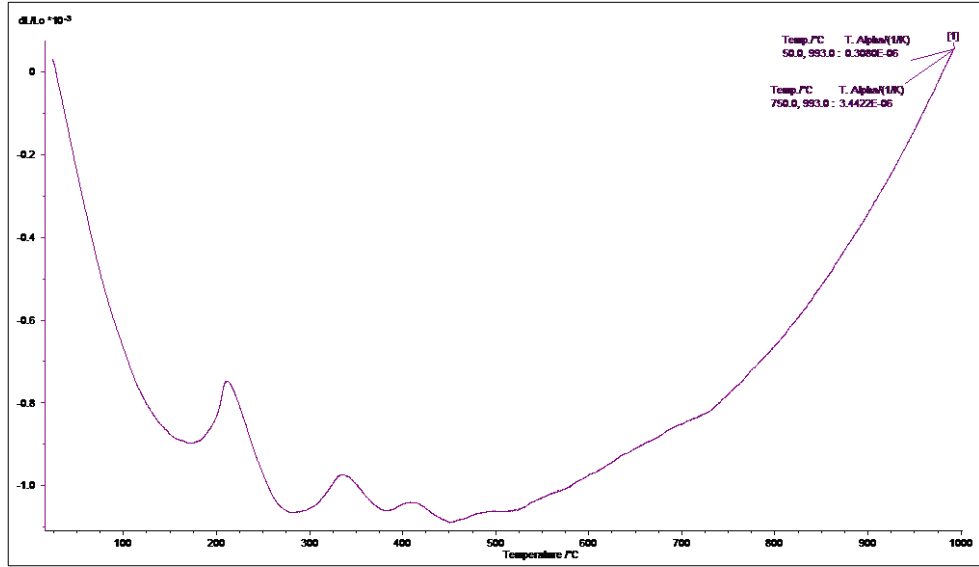
Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler üzerinden gerçekleştirilen ısı genleşme/küçülme davranışını sergileyen grafikler ayrı ayrı Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de görülmektedir. İlk ısı genleşme/küçülme davranış ölçümü; 1400°C’de sinterlenen numune üzerinden oda sıcaklığı ile 800°C arasında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonucunda elde edilen grafik Şekil 4.16’de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere 750°C’ye kadar sıcaklık artışına bağlı olarak numune de genleşme yerine boyutça küçülme yani; negatif genleşme meydana gelmiştir. Negatif genleşme davranışı 200-250°C ve 350°C civarı dönüşüm şeklinde kesikliğe uğrasa da genel itibarıyla sürekliliğini 750°C’ye kadar sürdürmüştür. Grafik üzerinden okunacağı üzere 50-800°C arası için hesaplanan genleşme katsayısı değeri $-1.18 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ dir. 750°C’den sonra sıcaklık artışı ile pozitif bir genleşme davranışı tespit edilmiştir.



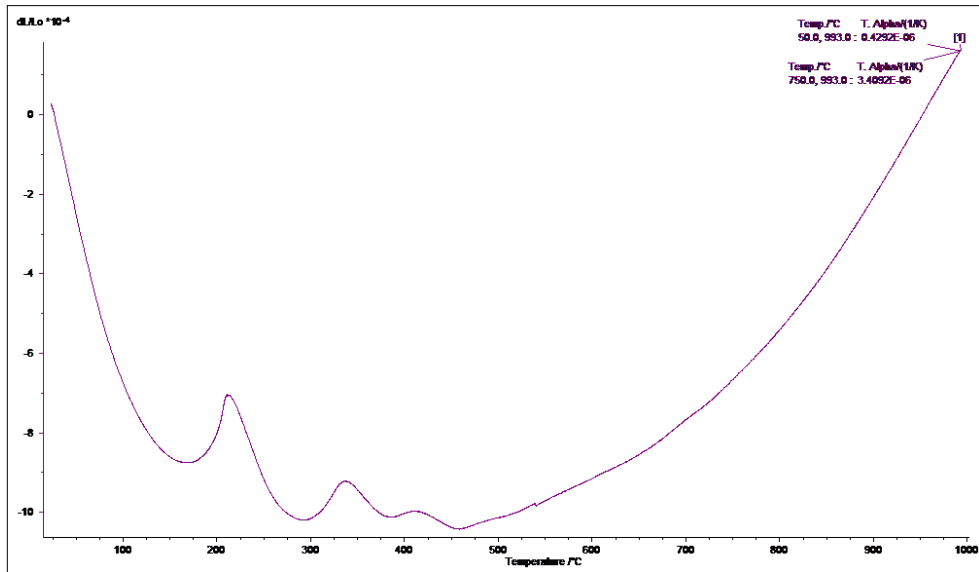
Şekil 4.16:1400°C’de sinterlenen GT-2 numunesinin ısı genleşme davranışı.

750°C’den sonra pozitif genleşme davranışının gözlemlenmesi nedeniyle 1350 ve 1450°C’de sinterlenen diğer numuneler de ısı genleşme/küçülme ölçümleri oda sıcaklığı ile 1000°C arasında gerçekleştirilmiştir. Bu numunelerden elde edilen genleşme/küçülme davranış grafikleri Şekil 4.17 ile 4.18’de verilmiştir. Şekillerden görüleceği üzere her iki numune de benzer genleşme/küçülme davranışı sergilemişlerdir. 500°C’ye kadar sıcaklığın artışına bağlı olarak negatif genleşme davranışı gözlemlenirken bu sıcaklıktan sonra pozitif genleşme davranışı aşikar hale gelmiştir. Negatif genleşme davranışı 200-250°C ve 350°C civarı dönüşüm şeklinde kesikliğe uğrasa da genel itibarıyla 500°C’ye kadar sürekliliğini sürdürmüştür. Özellikle sıcaklığın 750°C’nin üzerine çıkmasıyla beraber genleşme eğrisinin eğiminde ciddi bir artış meydana gelmiştir. 1350°C ve 1450°C sıcaklıklarında sinterlenen GT-2 numunelerinin 750°C ile 1000°C sıcaklık arası için hesaplanan genleşme katsayısı değerleri sırasıyla $3.44 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ve $3.40 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ iken 50°C ile 1000°C sıcaklık arası için hesaplanan genleşme katsayısı değerleri de sırasıyla $3.44 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ve $3.40 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ dir. Görüleceği üzere iki farklı sıcaklıkta sinterlenen numunelerden her iki sıcaklık aralığı için elde edilen genleşme değerleri birbirine çok yakındırlar. Bu durum; genel olarak numunelerin mikroyapılarında gelişen fazların sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişmemesinden kaynaklı olabileceği ifade edilebilir. Bir önceki bölümde detaylı şekilde açıklandığı üzere mikroyapıda iki farklı kristal fazı tespit edilmiştir. Özellikle bir kristal fazın içinde gözlemlenen mikro çatlaklar negatif genleşmenin sebebi iken belirli bir sıcaklıktan sonra pozitif genleşme

davranışı gözlemlenmesinin nedeni de mikroyapıda kalıntı zirkonya kristal fazının varlığından kaynaklı olabilir.



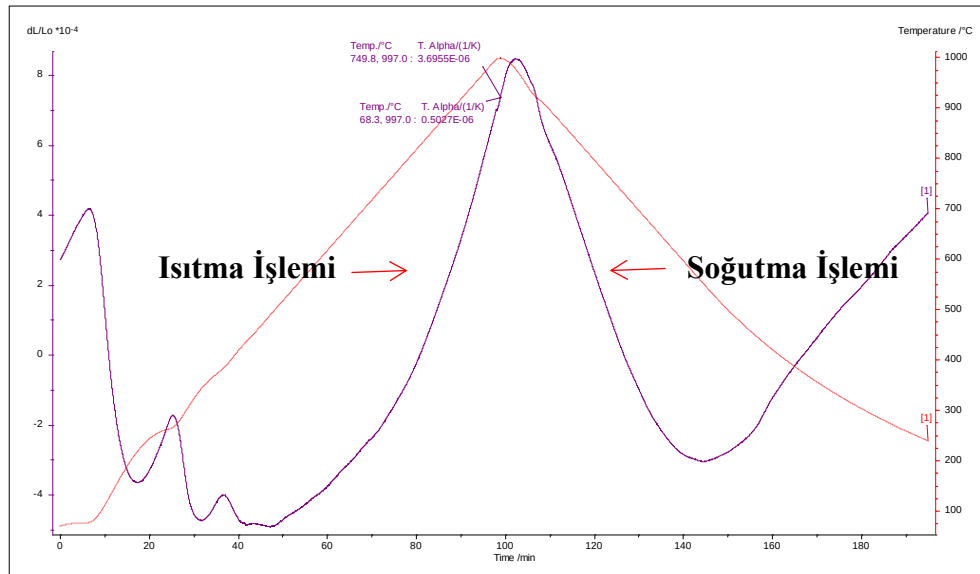
Şekil 4.17: 1350°C’de sinterlenen GT-2 numunesinin ısı genleşme davranışı.



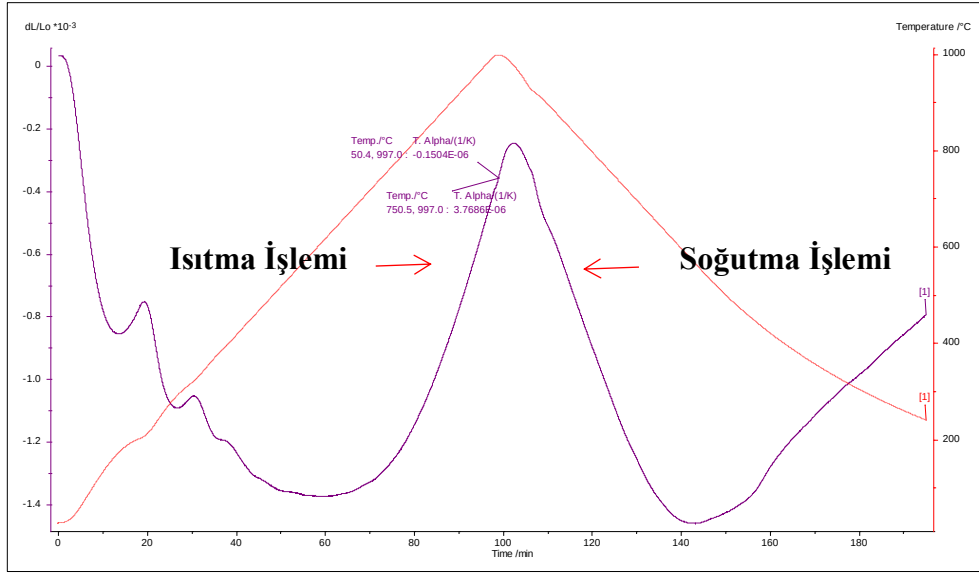
Şekil 4.18: 1450°C’de sinterlenen GT-2 numunesinin ısı genleşme davranışı.

Isıl genleşme davranışı ölçümü sırasında 500°C’nin üzerindeki sıcaklık artışına bağlı olarak pozitif genleşme davranışının gözlenmesi üzerine ısı genleşme ölçümü soğuma sırasındaki davranışı da gözlemlemek üzere hem 1000°C’a kadar ısıtma ve akabinde oda sıcaklığına soğutma şeklinde tekrar edilmiştir. Bu ölçümler 1350°C ve 1400°C’de sinterlendikten sonra hazırlanan numuneler üzerinden gerçekleştirilmiştir.

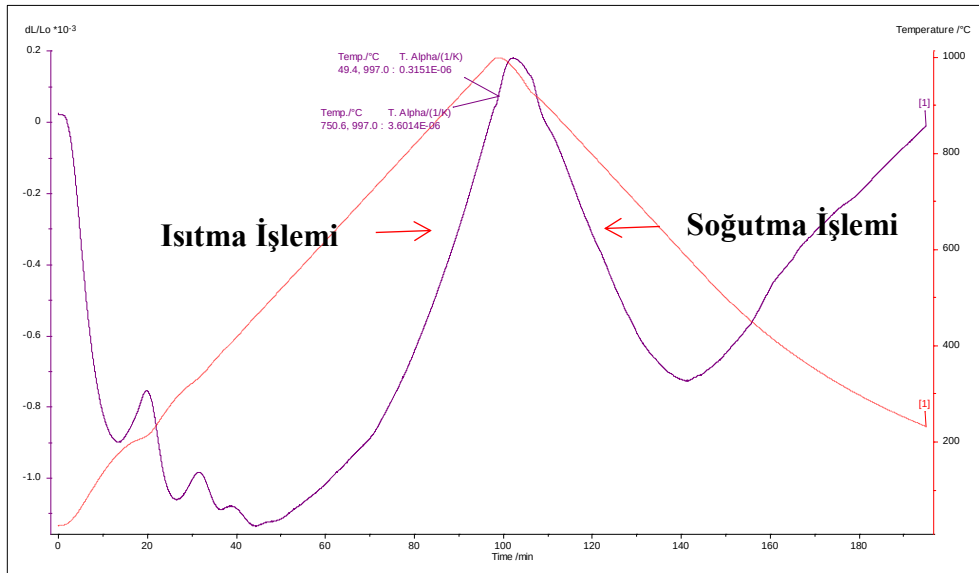
Isıtma ve soğutma döngülü ölçümler aynı numuneler üzerinden cihazdan çıkarılmadan beş kez tekrarlanmıştır. Bu ölçümlerden ikinci ve beşinci kez tekrarlardan sonra elde edilen grafikler her bir numune için Şekil 4.19-4.22’de verilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere her iki sıcaklıkta sinterlenen numunelerin davranışı benzerdir. Isıtma ve akabinde soğutma döngüsü sırasında elde edilen ısı genleşme/küçülme davranışı beş kez de tekrarlanırsa tamamen tersinirdir. Isıtma sırasında 200 ve 300 civarında gözlenen genleşme-küçülme dönüşümü soğuma sırasındaki davranışta gözlenmemiştir. Ancak, sıcaklık düşüşüne bağlı olarak genleşmeden küçülmeye olan genel dönüşüm olayı gözlemlenmiştir. Bu durum; kalıntı zirkonyanın varlığından dolayı faz dönüşümünden kaynaklanmış olabilir.



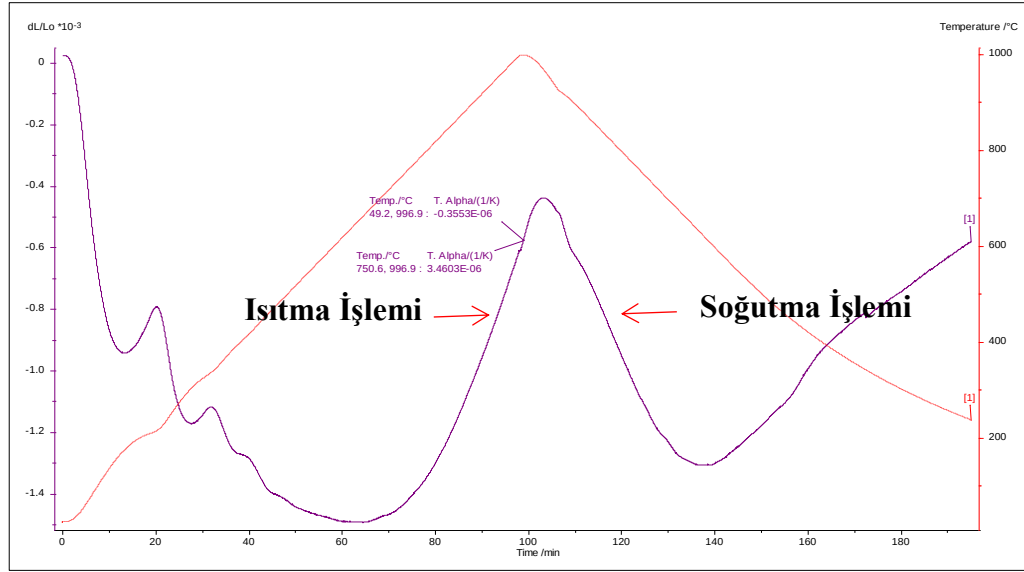
Şekil 4.19: 1350°C’de sinterlenen numunenin ikinci kez ısıtma ve soğutma döngüsü sırasında kaydedilen ısı genleşme/küçülme davranışı.



Şekil 4.20: 1350°C’de sinterlenen numunenin beşinci kez ısıtma ve soğutma döngüsü sırasında kaydedilen ısı genleşme/küçülme davranışı.



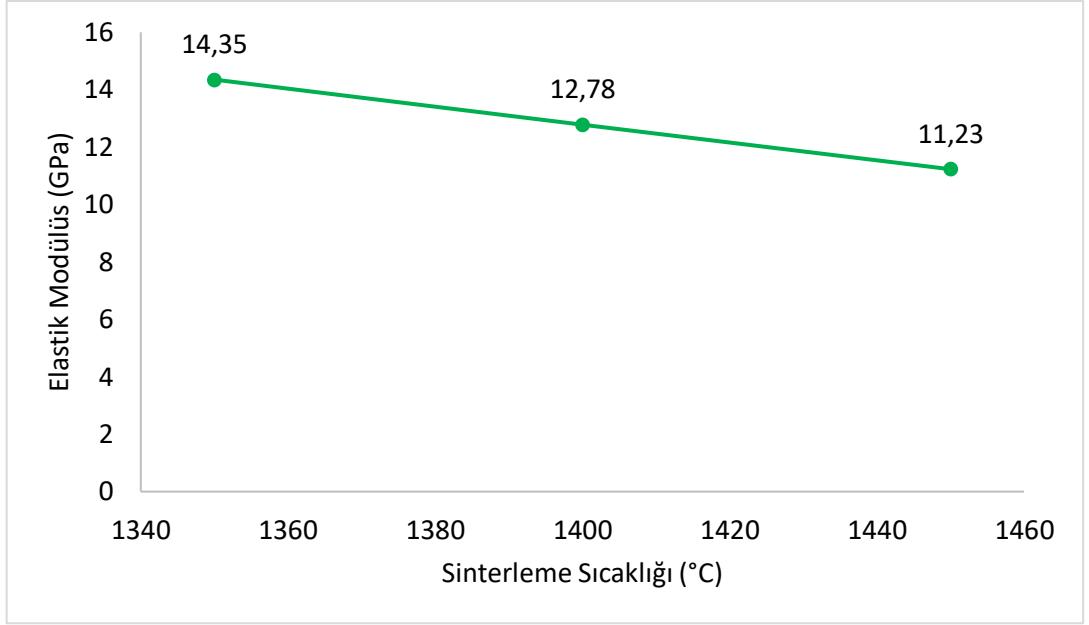
Şekil 4.21: 1400°C’de sinterlenen numunenin ikinci kez ısıtma ve soğutma döngüsü sırasında kaydedilen ısı genleşme/küçülme davranışı.



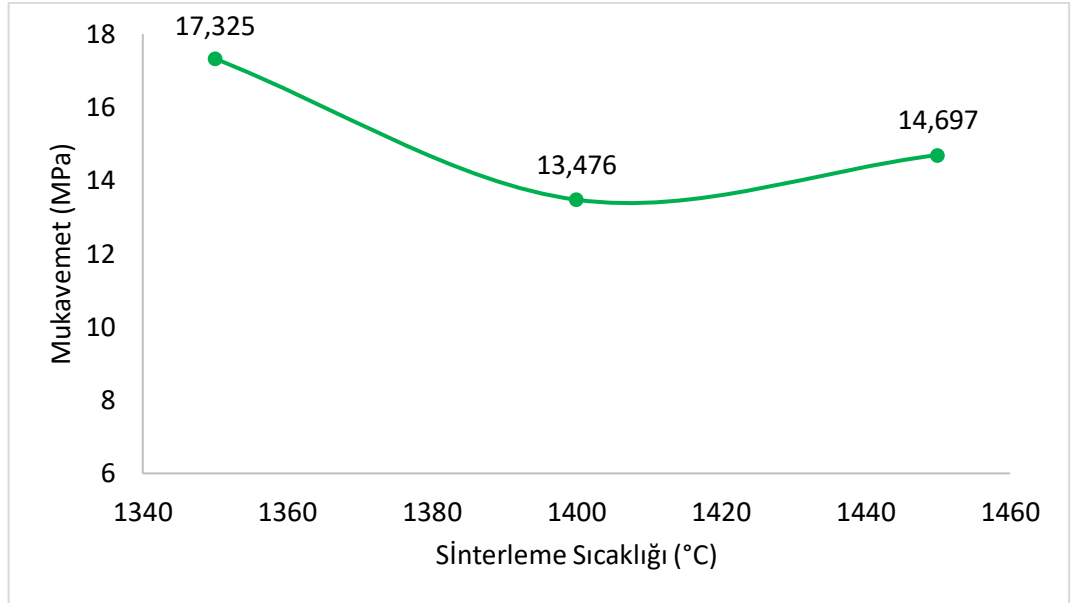
Şekil 4.22: 1400°C’de sinterlenen numunenin beşinci kez ısıtma ve soğutma döngüsü sırasında kaydedilen ısıl genleşme/küçülme davranışı.

4.6. GT-2 Kodlu Numunelerin Mekanik Davranışı

GT-2 kodlu kompozisyonundan üretilen ve üç farklı sıcaklıkta sinterlenen numunelerin mekanik davranışı numuneler üzerinden oda sıcaklığında elastik modülüs ve üç nokta eğme mukavemet değerlerinin ölçülmesi ortaya konmaya çalışılmıştır. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elastik modülüs ve üç nokta eğme mukavemet değerlerin değişimi Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de grafik formunda verilmiştir. Şekil 4.23’den görüleceği üzere elastik modülüs değerleri; sinterleme sıcaklık artışına bağlı olarak lineer bir düşüş eğilimi göstermektedir. Değerlerdeki bu düşüş; üç nokta eğme mukavemet değerlerinde de görülmesine rağmen sıcaklığa bağlı olarak lineer düşüş şeklinde olmamıştır. Ayrıca, sinterlenen numunelerde görece yüksek yoğunluk değerleri elde edilmesine rağmen hem elastik modülüs hem de üç nokta eğme mukavemet değerlerinin bayağı düşük düzeylerde gerçekleşmesi dikkate değerdir. Bunun nedeni de mikroyapı çalışmalarından açıkça görüldüğü üzere mikroyapıda gelişen kristallerin bünyesinde önemli miktarda mikro çatlakların mevcudiyetindedir. Tespit edilen mukavemet değerleri; literatürde yayınlanan makalelerde verilen 20 MPa eğme mukavemet değerlerine yakın aralıktadır.



Şekil 4.23: GT-2 kodlu kompozisyonun elastik modülüs davranışı.

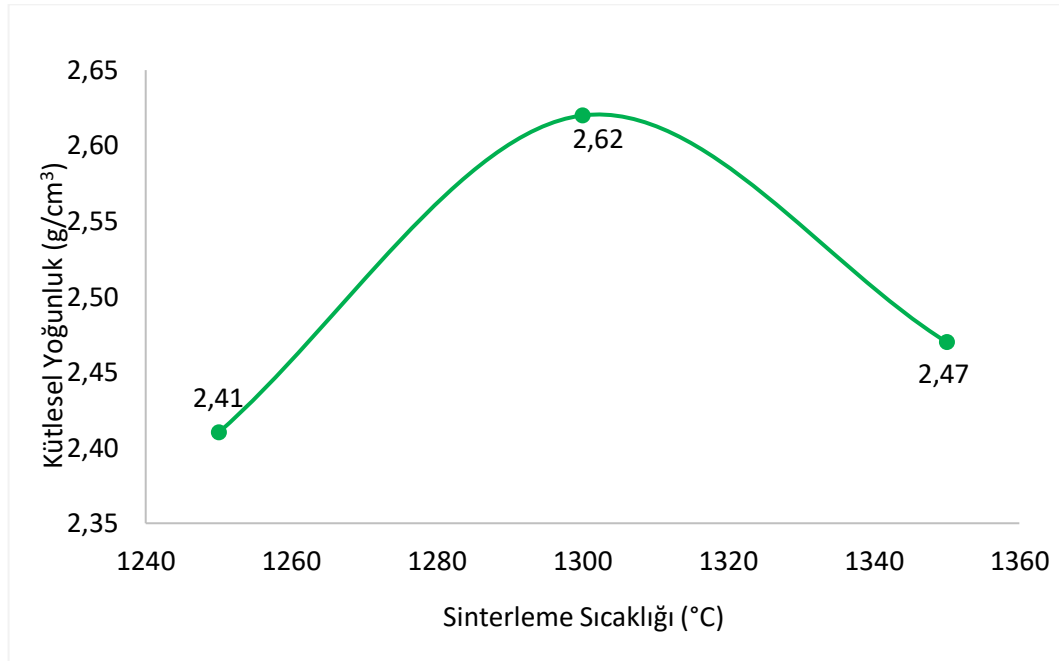


Şekil 4.24: GT-2 kodlu kompozisyonun eğme mukavemet davranışı.

4.7. GT-1 Kodlu Kompozisyonun Yoğunluk Kazanım Davranışı

GT-1 kodlu kompozisyonda, kalsiyum fosfat kaynağı olarak kalsine kemik külü ve zirkonya ile birlikte sinterleme işlemine katkı sağlamak üzere bünyeye ince öğütülmüş alümina ve silika ilavesi de yapılmıştır. GT-1 kompozisyonun yoğunluk

kazanım davranışının belirlenmesi için karışımdan hazırlanan pelet şeklindeki üçer adet numune sırasıyla; 1250, 1300, 1350°C’de 4 saat süresince sinterlenmişlerdir. Pelet numunelerinin yoğunluk değeri, kütleli yoğunluk değeri ölçülmesi hesaplanmıştır. Pelet numunelerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak, ortalaması alınarak hesaplanan yoğunluk kazanımları Şekil 4.25’de gösterilmiştir.



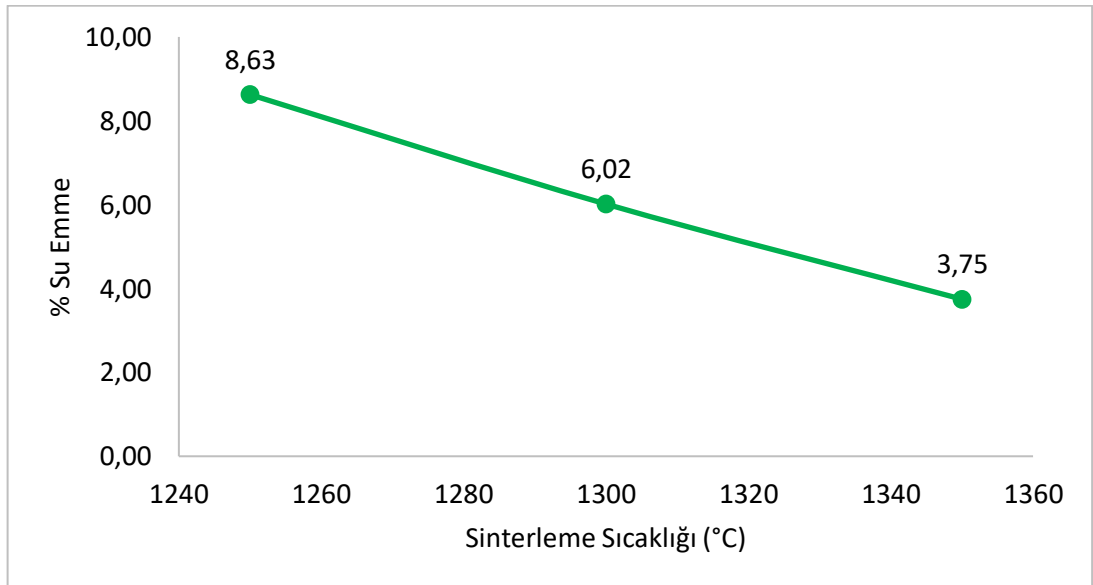
Şekil 4.25: Pelet numunelerin yoğunluk kazanım grafiği.

Pelet numunelerin yoğunluk kazanımları, sinterleme sıcaklığının artması ile artmış ve 1300°C’den sonra sabit bir değere ulaşmış tavrı sergilemiştir. 1250°C’de en düşük yoğunluk görülürken 1300°C’de maksimum yoğunluk 2,62 gr/cm³ değeri görülmüştür. Ancak 1350 °C’de gözlemlenen yoğunluk kazanımında bir miktar düşüş tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak 1350°C’de sinterleme işlemlerinde genellikle bünyede meydana gelen yapıda ki gözeneklerdir. Sinterleme sırasında yapıda oluşan gazlar açık gözeneklerin kapanması nedeniyle yapıdan tamamıyla giderilemediğinden kalıntı gözenekler oluşturur ve bu gözenekler içinde hapsolan gazların basıncı sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte daha da artar. Bunun yanında, sinterleme sıcaklığı arttıkça yapıda oluşan camsı fazın viskozitesi de düşer ve özellikle küçük boyutlu gözenekler içinde hapsolan basıncı yükselen gazlar, gaz basıncının görece düşük olduğu daha büyük gözeneklere doğru hareket ederler. Bu durum yapıdaki gözeneklerin boyutunun artmasına ve dolayısıyla daha gözenekli ve yoğun olmayan

bir yapıya dönüştürür. Yoğunluk düşüşünün diğer bir nedeni ise, peletlerin preslenmesi sırasında farklı basınç uygulanması sebebiyle, numunede farklı bir ham yoğunluk oluşması veya tanecik paketlenmesi gibi nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.8. GT-1 Kodlu Kompozisyonun %Su Emme Davranışı

Pelet şeklinde şekillendirilen numunelere su emme testi uygulanmıştır. Su emme testi numunede açık olan gözenek miktarı ile ilgili bilgi verir. Her bir sinterleme sıcaklığı için üçer adet pelet numunesine su emme testi uygulanmış, 1250°C, 1300°C ve 1350°C’ de sinterlenen pelet numunelerin su emme değerlerinin ortalaması alınarak hesaplanmış ve bu su emme değerlerinin grafiği Şekil 4.26’de gösterilmektedir.



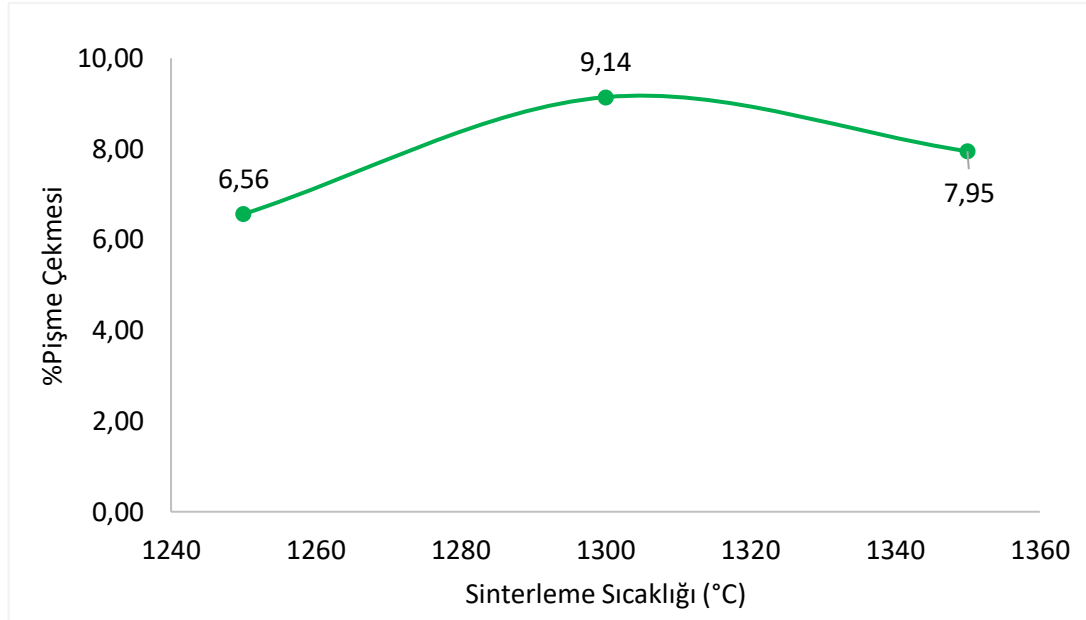
Şekil 4.26: Sinterleme sıcaklıklarına göre pelet numunelerin %su emme grafiği.

Şekil 4.26’de gösterildiği gibi sıcaklığın artması ile su emme değerleri azalma görülmüştür. 1350°C’de minimum su emme değeri %3,75 değeri görülmüştür.

4.9. GT-1 Kodlu Kompozisyonun Pişme Çekmesi Davranışı

Pişme çekmesi, sinterleme öncesi şekillendirilen numunelerin farklı boyut dağılımlarına sahip taneciklerin uygulanan basınç altında oluşturduğu paketlenme oranına, kompozisyonda kullanılan hammaddelerin içeriğine ve sinterleme de

meydana gelen sinterlenme reaksiyonuna bağı olarak değişir. Pelet numunelerinin, pişme kmleri sinterleme sonrası çaplarının lmesi sonrasında, apların ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Elde edilen ortalama pişme küçülme grafiği şekil 4.27’de gösterilmiştir.



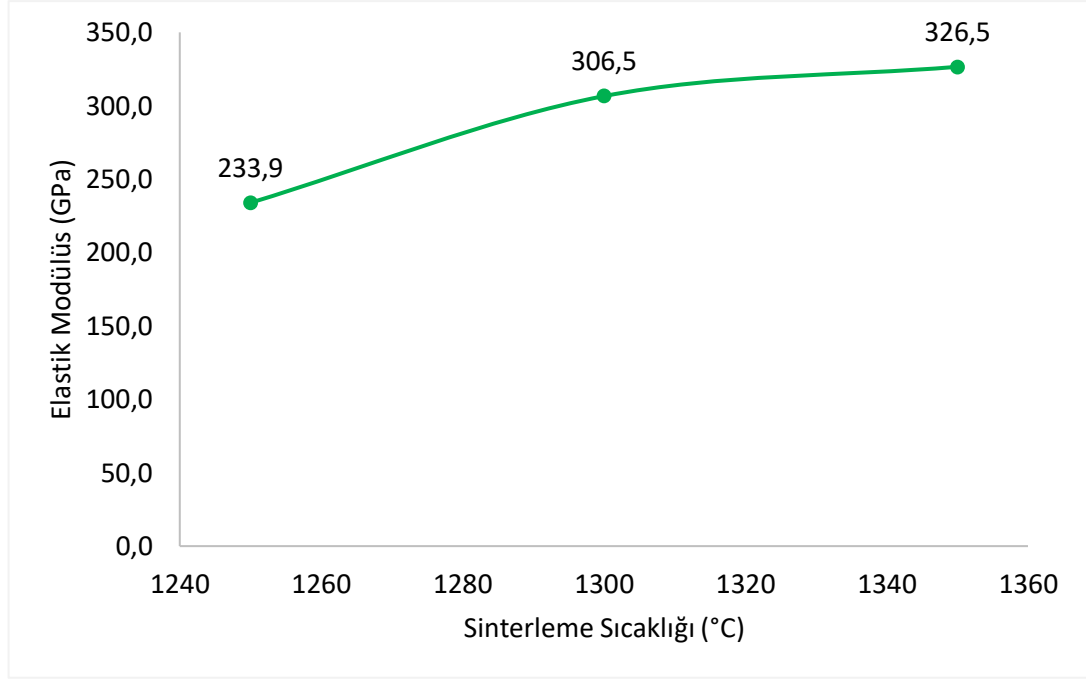
şekil 4.27: Pelet numunelerin pişme küçülmesi grafiği.

Pelet numunelerin % pişme küçülme davranışı yoğunluk kazanımı grafiklerine benzerdir. 1300°C’de %9,1 değeri maksimum küçülme davranışı gösterirken, 1250°C’de ise yaklaşık %6,6 değerinde minimum küçülme davranışı görülmüştür. Numuneler arasındaki bu küçülme davranışındaki farklılık olarak, pelet numunelerin şekillendirme sırasında farklı basınç uygulanması sebebiyle, numunede farklı tanecik paketlenmesi gibi nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.10. GT-1 Kodlu Kompozisyonun Elastik Modülü Sonuçları

Dikdörtgen kesitli ve çubuk şeklinde şekillendirilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler üzerinden oda sıcaklığında lerek elde edilen değerler ortalama alınmıştır ve bu sergiledikleri elastik modülü değişim grafikleri şekil 4.28’de gösterilmiştir

Elastik modül grafikleri %pışme küçülmesi grafiklerine paralellik göstermiştir. Sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte elastik modül değerleri artmakta ve maksimum bir değere ulaşmaktadır. 1350°C’de maksimum ortalama değer 326,5 GPa değeri görülürken, 1250°C’de 234 GPa minimum ortalama değer görülmüştür.

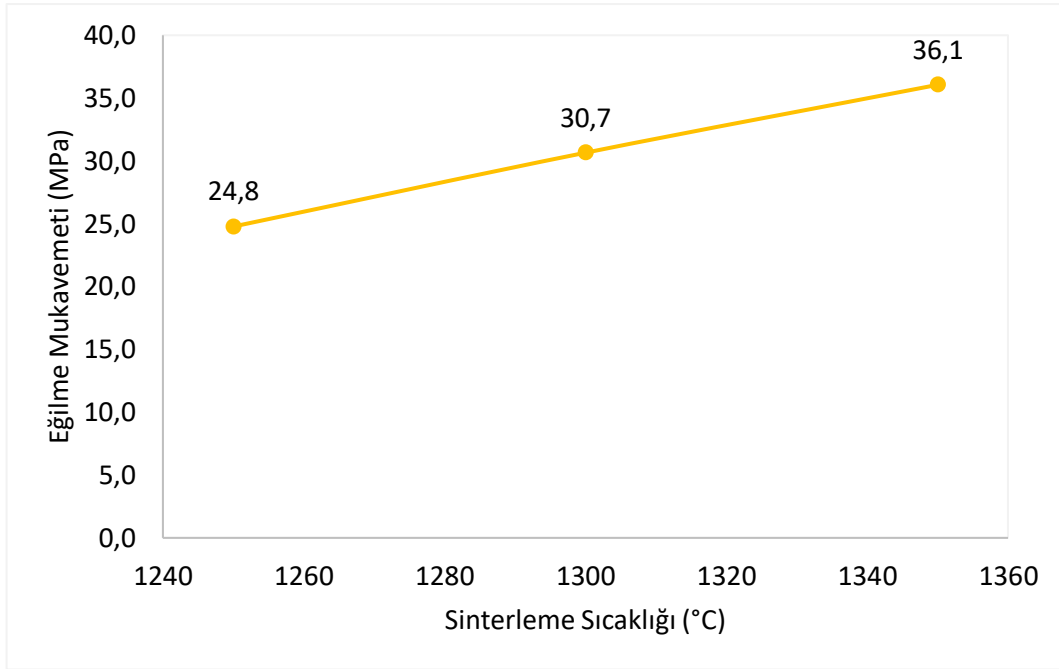


Şekil 4.28: Sinterleme sıcaklıklarına göre elastik modül değerleri.

4.11. GT-1 kodlu kompozisyonun Üç Nokta Eğme Dayanımı Sonuçları

Çubuk şeklinde şekillendirilen ve 1250, 1300 ve 1350°C’de sinterlenen numunelerin ölçümleri oda sıcaklığında yapılmıştır. Onar adet numuneden edilen değerler ortalaması alınmış ve bu sergiledikleri elastik modül değişim grafikleri Şekil 4.29’de gösterilmiştir.

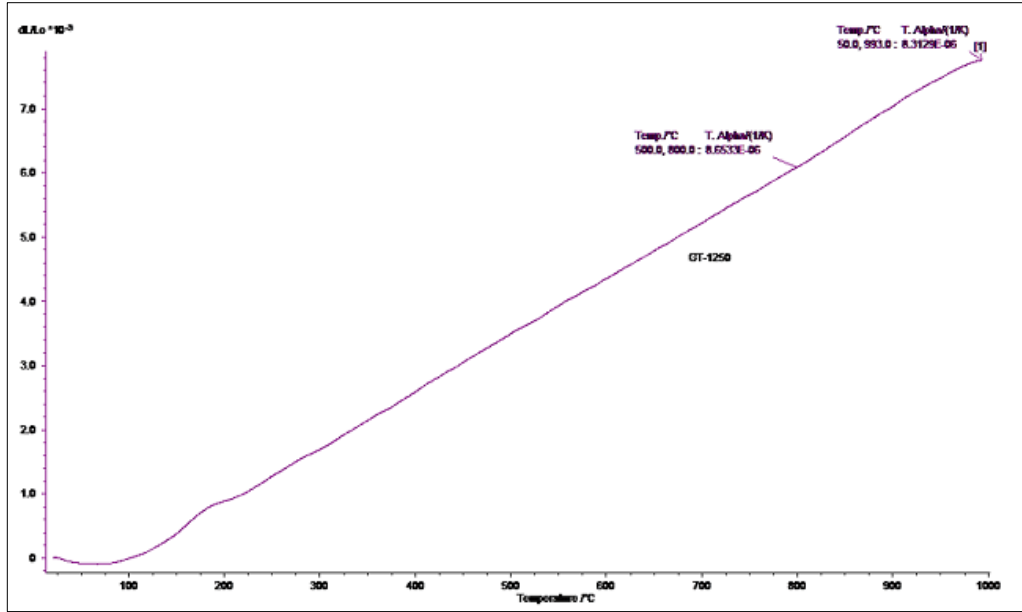
Sinterleme sıcaklığının artışına bağlı olarak eğilme mukavemet değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Maksimum 36 MPa ortalama eğilme mukavemeti değeri 1350°C’de sergilemiş, minimum ortalama değer ise 25 MPa değeri ise 1250°C’de sergilemiştir.



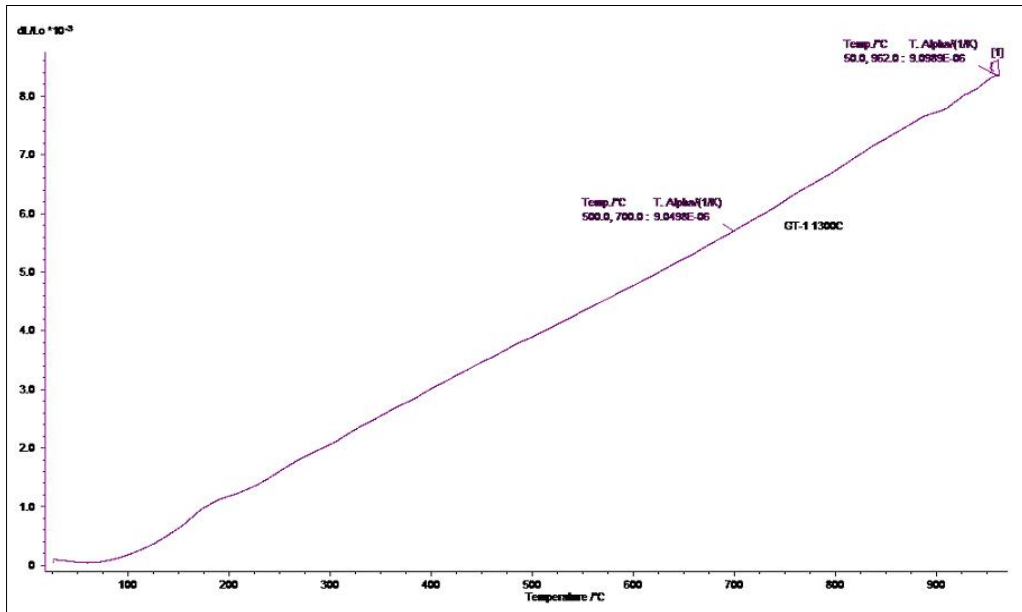
Şekil 4.29: Sinterleme sıcaklığına göre çubuk numunelerin eğilme mukavemeti.

4.12. GT-1 Kodlu Numunelerin Isıl Genleşme Davranışı

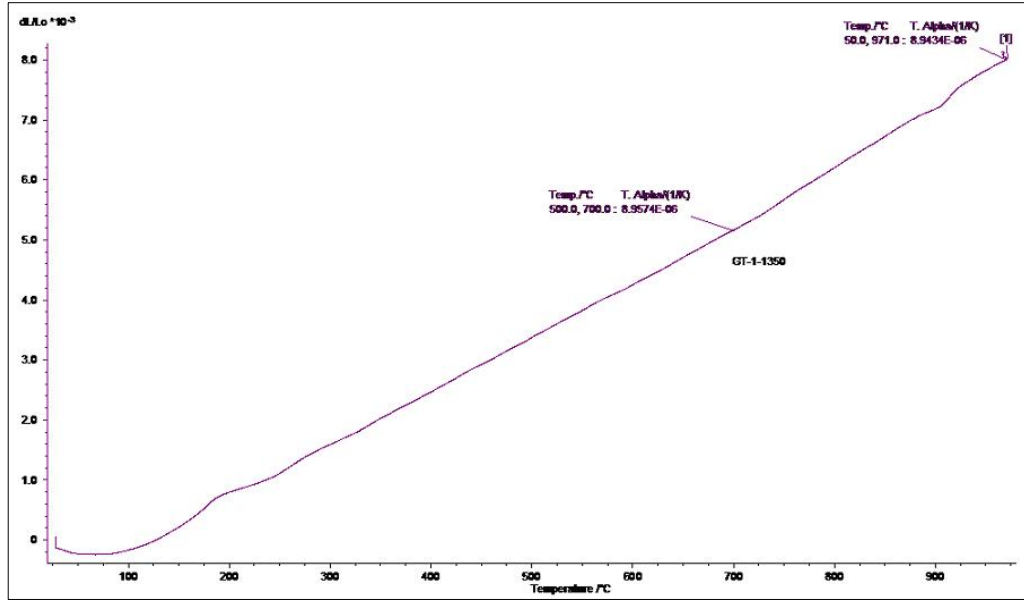
1250, 1300 ve 1350°C’de sinterlenen numuneler üzerinden gerçekleştirilen ısı genleşme/küçülme davranışını sergileyen grafikler ayrı ayrı Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de gösterilmiştir. Tüm sıcaklıklardaki ısı genleşme/küçülme grafiklerine bakıldığında numunelerde sıcaklık artışına bağlı olarak genleşme gerçekleşmiş, diğer bir deyişle pozitif genleşme meydana gelmiştir. Analiz sonucunda elde edilen genleşme eğrileri üzerinden her bir kompozisyon için belirli sıcaklık aralıkları için hesaplanmış ısı genleşme katsayısı değerleri de Tablo 4.1’de listelenmiştir. Isıl genleşme katsayısı değerleri; her bir bünye için ayrı Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de verilen sıcaklığa bağlı uzama eğrilerinin belirlenen sıcaklık aralıklarında eğimlerinin alınması $((\Delta L/L_0) / \Delta T)$ ile hesaplanmıştır.



Şekil 4.30: 1250°C’de sinterlenen GT-1 numunesinin ısı genleşme davranışı.



Şekil 4.31: 1300°C’de sinterlenen GT-1 numunesinin ısı genleşme davranışı.



Şekil 4.32: 1350°C’de sinterlenen GT-1 numunesinin ısı genleşme davranışı.

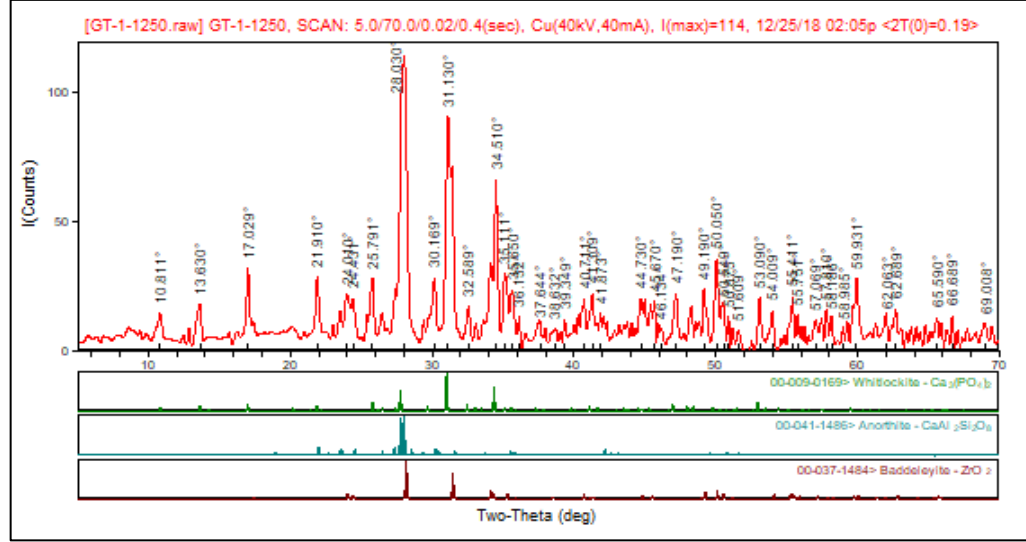
Tablo 4.1: Hesaplanan ısı genleşme değerleri.

Sinterleme Sıcaklıkları	Hesaplanan TEC Değerleri ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	
1250	500-800 $^\circ\text{C}$	50-1000 $^\circ\text{C}$
	8,65	8,31
1300	500-700 $^\circ\text{C}$	50-1000 $^\circ\text{C}$
	9,04	9,09
1350	500-700 $^\circ\text{C}$	50-1000 $^\circ\text{C}$
	8,96	8,94

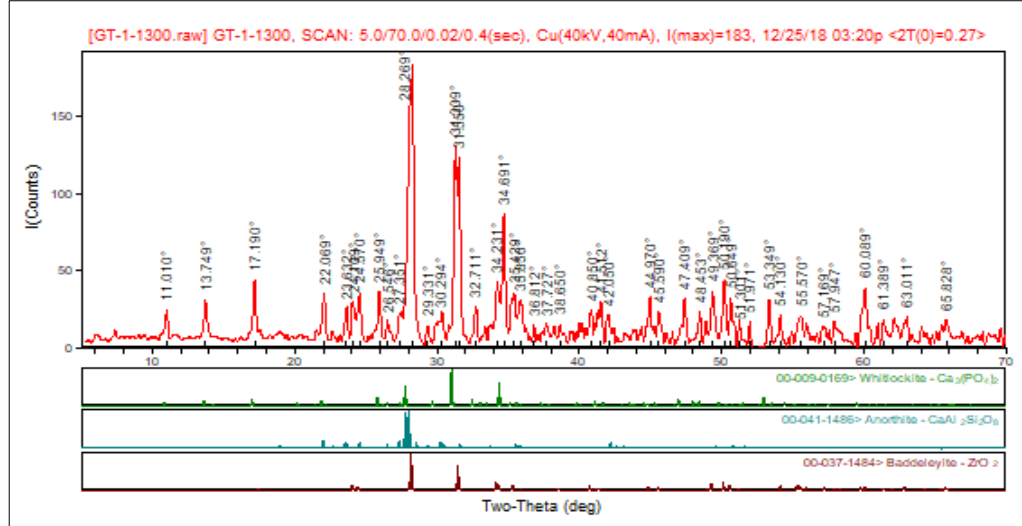
4.13. GT-1 Kodlu Numunelerin X-Ray Sonuçları

Üç farklı sıcaklıkta sinterlenen numuneler oda sıcaklığında x-ışınları ile analiz edilerek mikroyapılarında gelişen kristal fazları tespit edilmiştir. X-ışını analizlerinden elde edilen kırınım indis desenleri ve bu desenlerin çözümünden tespit edilen fazlar sinterleme sıcaklığının artışına paralel olarak Şekil 4.33, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’de verilmiştir. Şekillerin incelenmesinden anlaşıldığı üzere sinterleme sıcaklığının değişmesiyle mikroyapıda gelişen kristal fazların tipi değişmemiştir. GT-1 kompozisyonuna benzer şekilde sinterleme sıcaklığı arttıkça, piklerin şiddetinde farklılık görülmemiştir. X-ışını sonuçlarına göre 1250, 1300 ve 1350°C

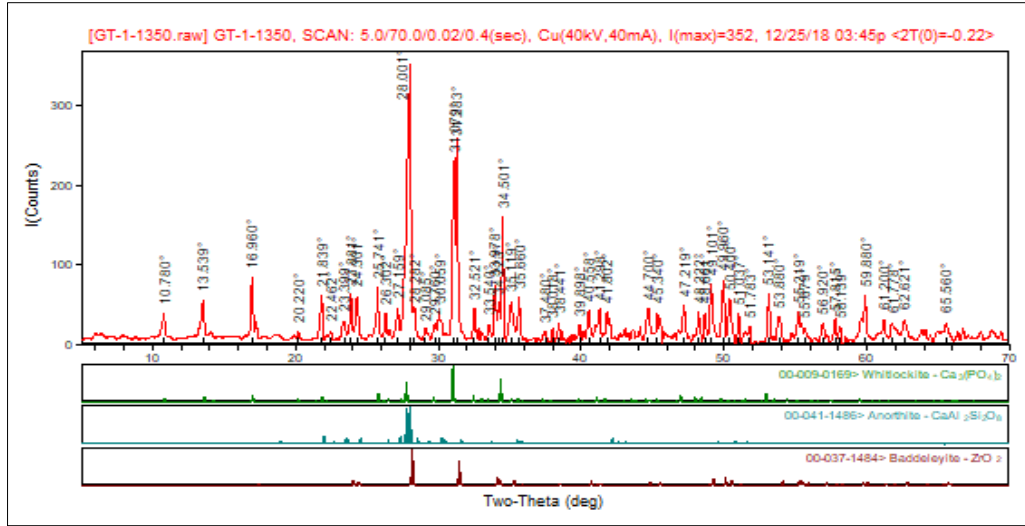
sıcaklıklarında, beta trikalsiyum fosfat (whitlockite, JCPDS: 009-0169, β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), anortit (anorthite, JCPDS: 041-1486), badeleyit (baddeleyite, JCPDS: 037-1484) kristalleri gözlenmiştir.



Şekil 4.33: 1250°C’de sinterlenen numuneden elde edilen x-ışını kırınım deseni ve çözümü ile tespit edilen kristal fazı.



Şekil 4.34: 1300°C’de sinterlenen numuneden elde edilen x-ışını kırınım deseni ve çözümü ile tespit edilen kristal fazı.

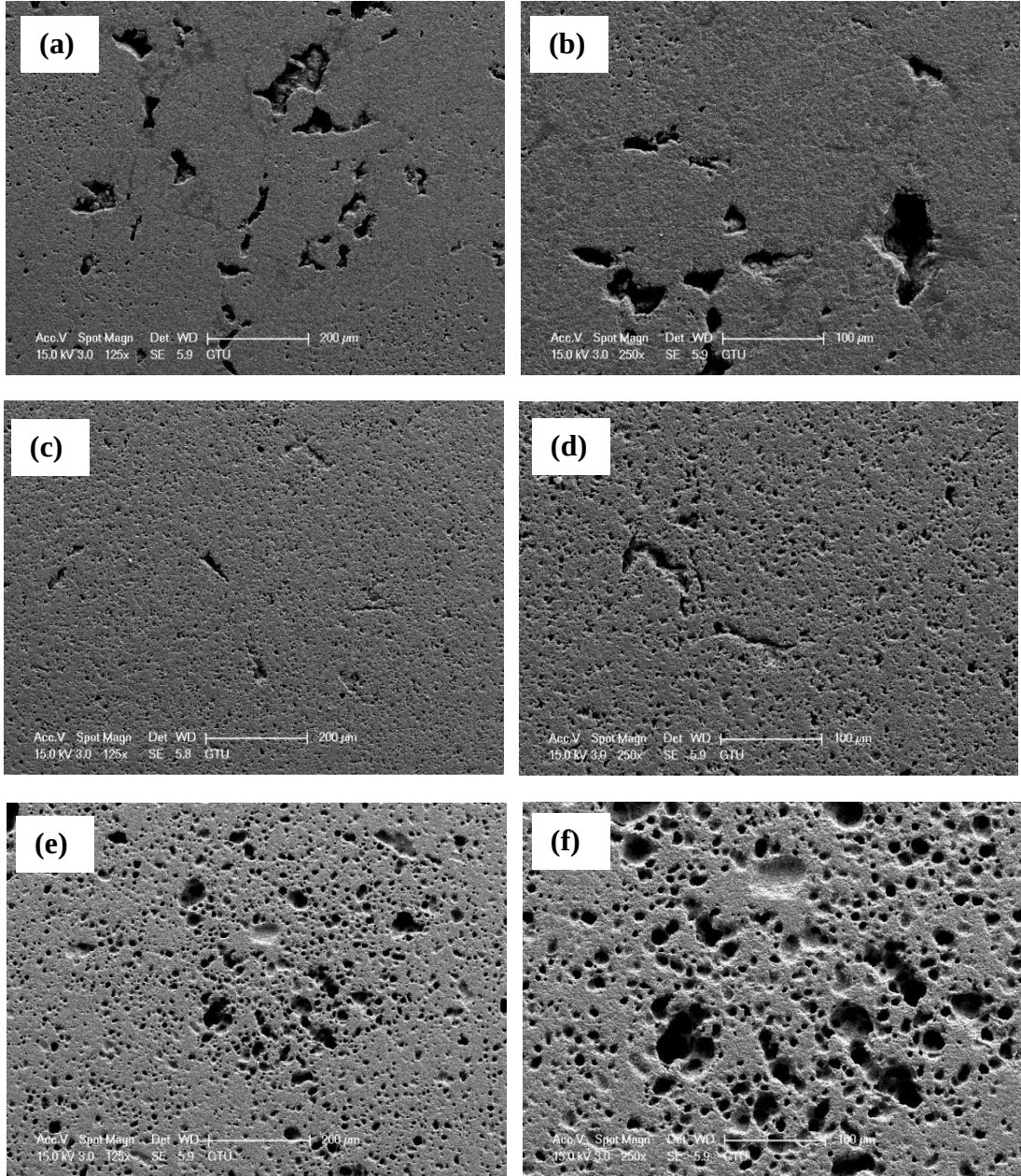


Şekil 4.35: 1350°C’de sinterlenen numuneden elde edilen x-ışını kırınım deseni ve çözümü ile tespit edilen kristal fazı.

4.14. GT-1 Kodlu Numunelerin Mikroyapıda Gelişen Fazlar

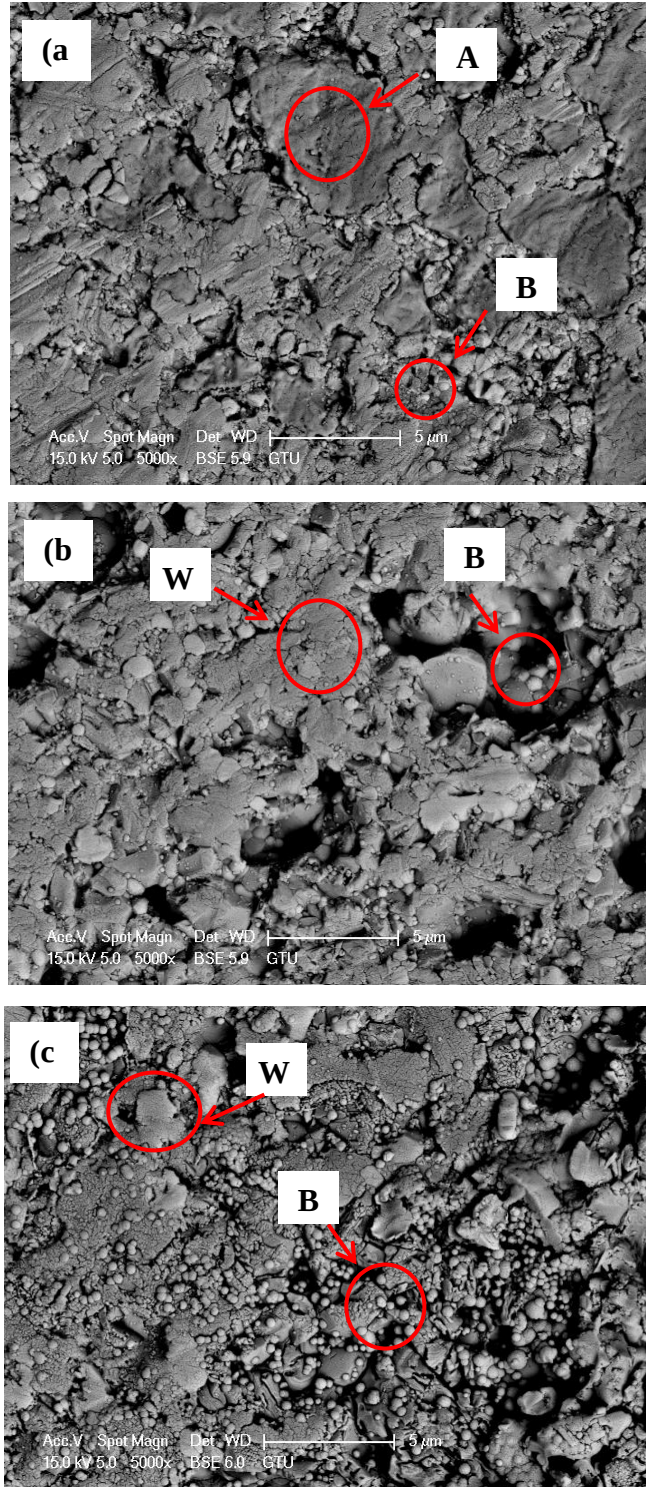
Mikroyapı analizleri için sinterlenen numunelere SEM analizleri uygulanmıştır. 1250°C, 1300°C ve 1350°C’de sinterlenen numunelerin dağlanmamış bölgelerinden 125X ve 250X büyütme ile elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.36’da verilmiştir. Dağlanmamış bölgeden elde edilen görüntüler mikroyapıdaki gözeneklerin boyutu, yapı ve şekli içindeki dağılımı hakkında ve dağlanmış bölgeden elde edilen görüntüler ile de mikroyapıda gelişen kristal fazların morfolojileri hakkında bilgiler edinilmeye çalışılmıştır.

Dağlanmamış numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde; 1250°C’de yapıda gözenek boyutlarının diğer sıcaklıklara göre daha büyük oldu görülmüş, 1300°C’de numunedeki gözenek miktarının azaldığını daha kompakt bir yapı oluştuğu tespit edilmiştir. Ancak 1350°C’de gözeneklerin boyutlarının 1300°C’deki gözenek boyutuna nazaran büyüdüğü ve sayıca arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.36: (a) ve (b) 1250°C, (c) ve (d) 1300°C, (e) ve (f) 1350°C sinterleme sıcaklığına sahip mikroyapı görüntüleri.

Dağlanmış bölgelerden alınan mikroyapı görüntüleri Şekil 4.37’de gösterilmiştir. Açık gri bölgelerin β -trikalsiyum fosfat (Whitlockite, β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), koyu gri bölgelerin ise anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), küresel şekilli fazların ise badelit fazı olduğu tespit edilmiştir.

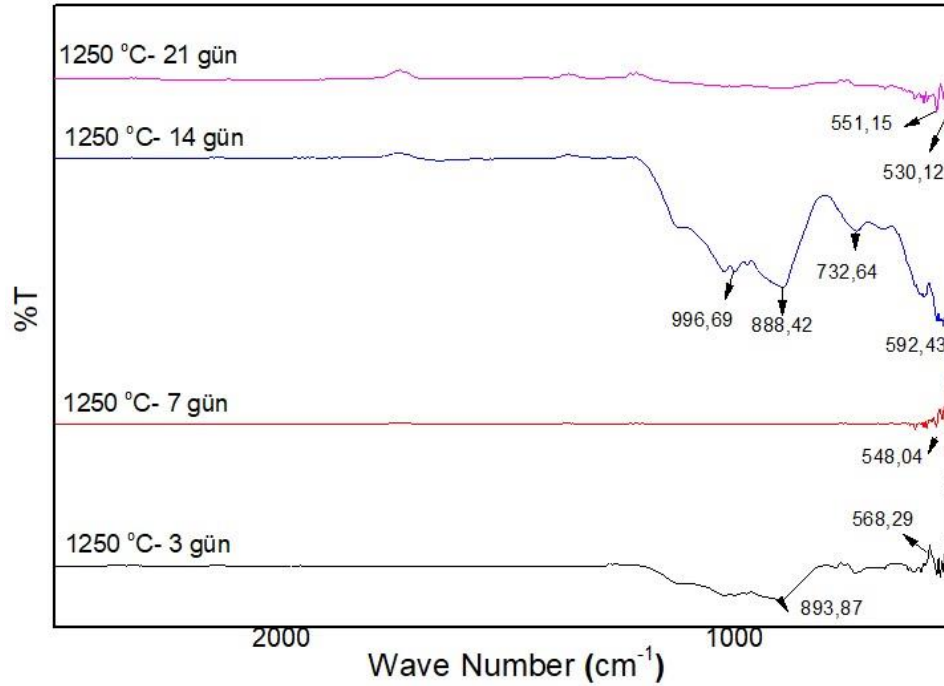


Şekil 4.37: (a) 1250°C, (b) 1300°C, (c) 1350°C mikroyapı görüntüleri.

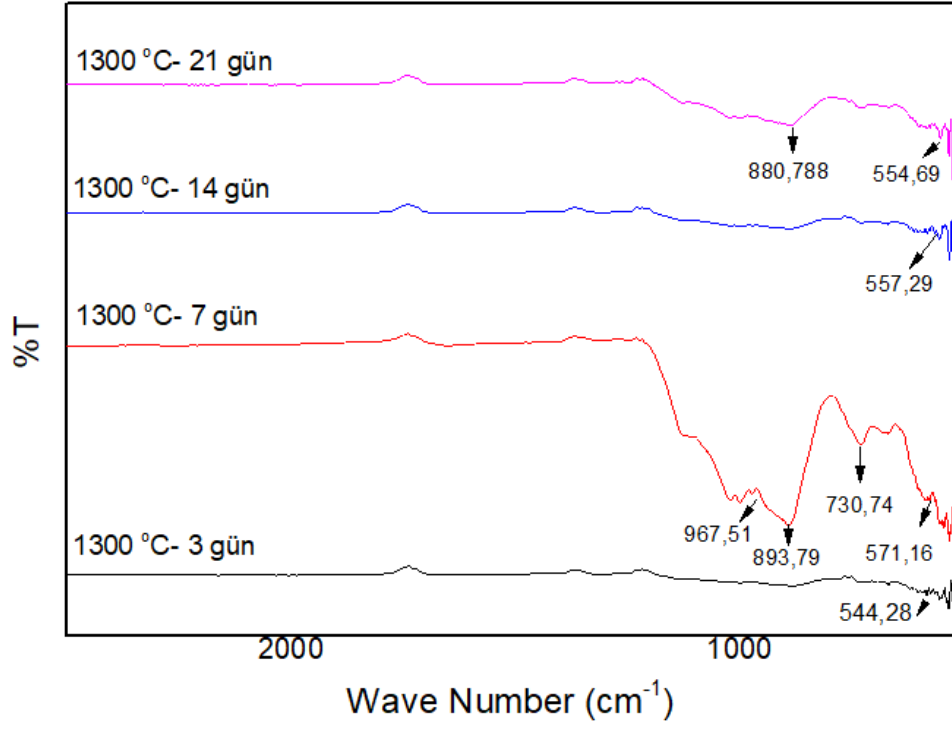
4.15. Yapay Vücut Sıvısı Analiz Sonuçları

4.15.1. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR) Analizi

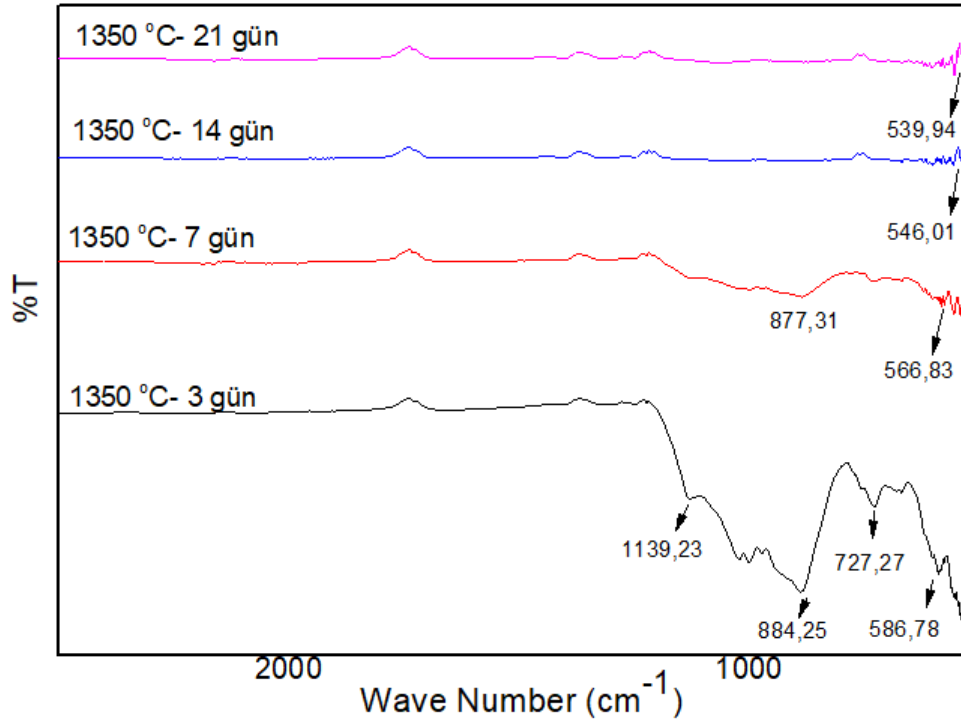
Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler, numunelerin mikroyapısında hidroksiapatit kristallerinin oluşumunu tespit etmek için, vücut içindeki davranışlarını simüle etmek amacıyla yapay vücut sıvısı içerisinde 3, 7, 14, 21 gün bekletilerek analizler gerçekleştirilmiştir. SBF içinde in-vitro testine tabi tutulan numuneler, sinterleme sıcaklıkları ve 3, 7, 14, 21 şeklinde kodlanmışlardır. 3, 7, 14 ve 21 rakamları, yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilme süresini ifade etmektedir, bu analizler Şekil 4.38, Şekil 4.39 ve Şekil 4.40 arasında gösterilmiştir. FT-IR analizlerine bakıldığında, silikat ve PO_4^{2-} pikleri her sıcaklıkta görülmüştür. Yapıda silikatlı yapılar meydana geldiği ve PO_4^{2-} pikinin ise kalsine kemik külünden kaynaklandığı düşünülmüştür, yapıda hidroksiapatit piklerine rastlanmamıştır.



Şekil 4.38: 1250°C’de sinterlenen numunelerin FT-IR analizi.



Şekil 4.39: 1300°C’de sinterlenen numunelerin FT-IR analizi.



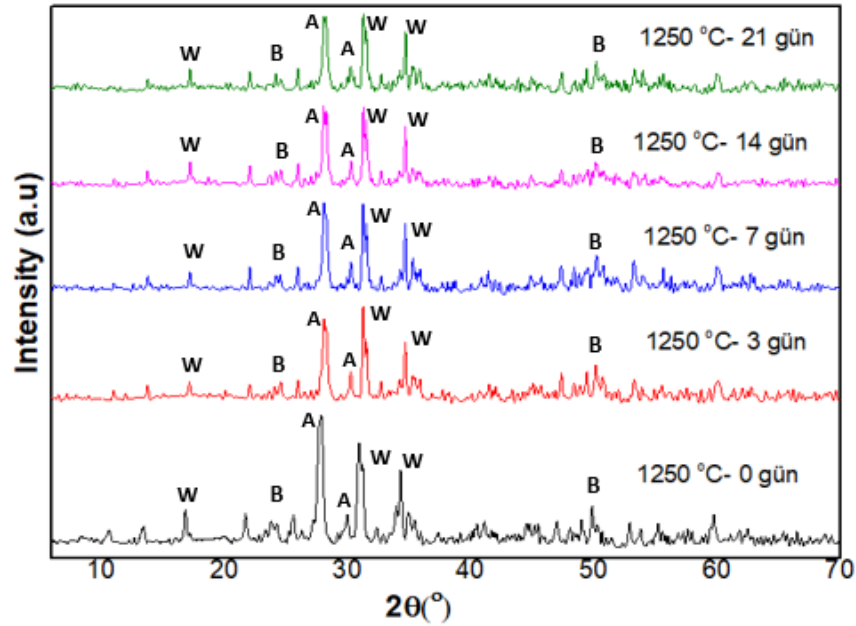
Şekil 4.40: 1350°C’de sinterlenen numunelerin FT-IR analizi.

4.15.2. X-Işınları Kırınım Analizi

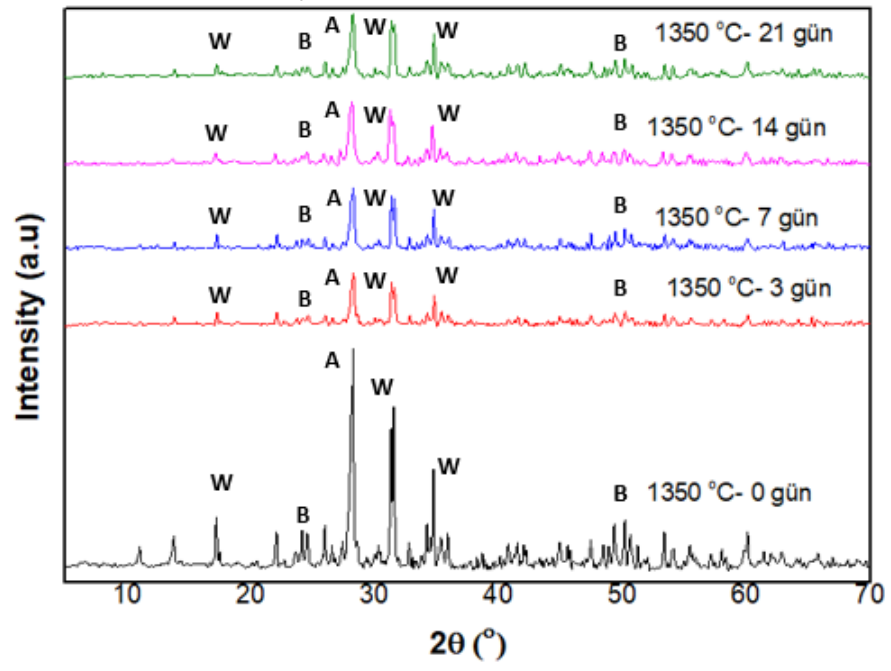
Farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numuneler yapay vücut sıvısında bekletildikten sonra X-ışınları ile analiz edilmişlerdir. SBF testine tabi tutulan numunelerin X-ışınları ile analizi direkt olarak numunenin yüzeyinden gerçekleştirilmiştir. Farklı sinterleme sıcaklıklarına sahip numuneler 3, 7, 14 ve 21 gün süresince yapay vücut sıvısında bekletilen numunelere ait X-ışını indis desenleri verilmiştir.

Farklı sinterleme sıcaklıklarına sahip numuneler, yapay vücut sıvısında bekletilme günleri baz alınarak karşılaştırmalı grafikler haline getirilen kırınım indisleri detaylı bir şekilde incelendiğinde, numunelerin mikroyapısında gelişen kristal fazların tiplerinin değişmediği ve hidroksiapatit piki oluşmadığı tespit edilmiştir.

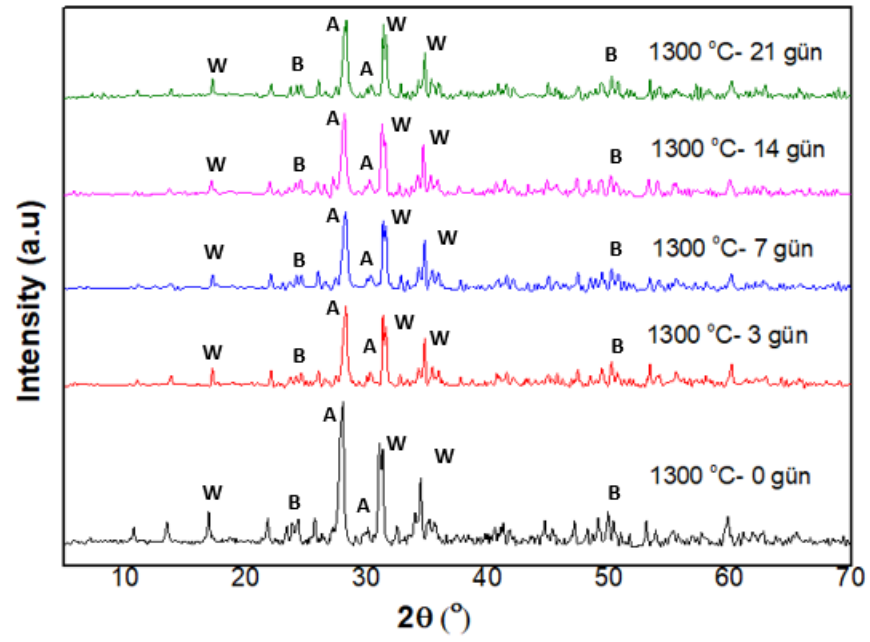
Bütün numunelerden biyo-uyumluluk testi öncesinde ki kırınım indisine benzer kırınım indis desenleri elde edilmiştir. Kırınım indisleri Şekil 4.41-43 arasında sinterleme sıcaklıklarına ve SBF solüsyonunda bekletilme günlerine göre gösterilmiştir. Tüm sıcaklıklarda ve bekletilme günlerinde, beta trikalsiyum fosfat (whitlockite, JCPDS: 009-0169, β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), anortit (anorthite, JCPDS: 041-1486), badelit (baddeleyite, JCPDS: 037-1484) kristalleri gözlenmiştir. Referans olması için Şekil 4.44'de 1250°C'de sinterlenmiş ve 21 gün SBF solüsyonunda bekletilmiş numunenin kırınım indisinin çözümü verilmiştir.



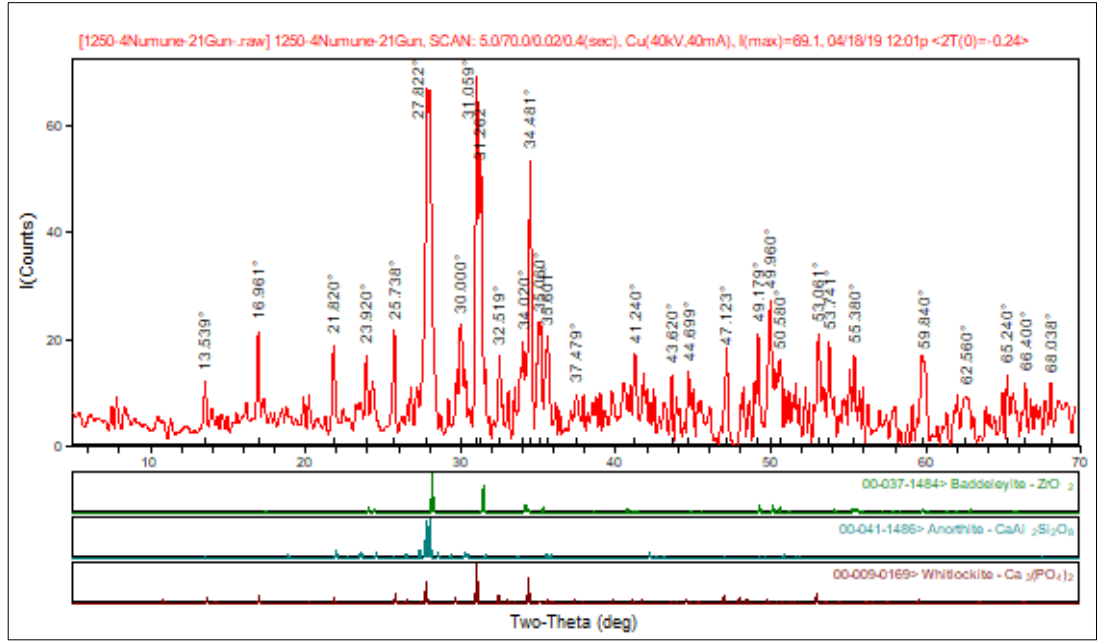
Şekil 4.41: 1250°C'de sinterlenen numunelerin XRD analizi.



Şekil 4.42: 1300°C’de sinterlenen numunelerin XRD analizi.



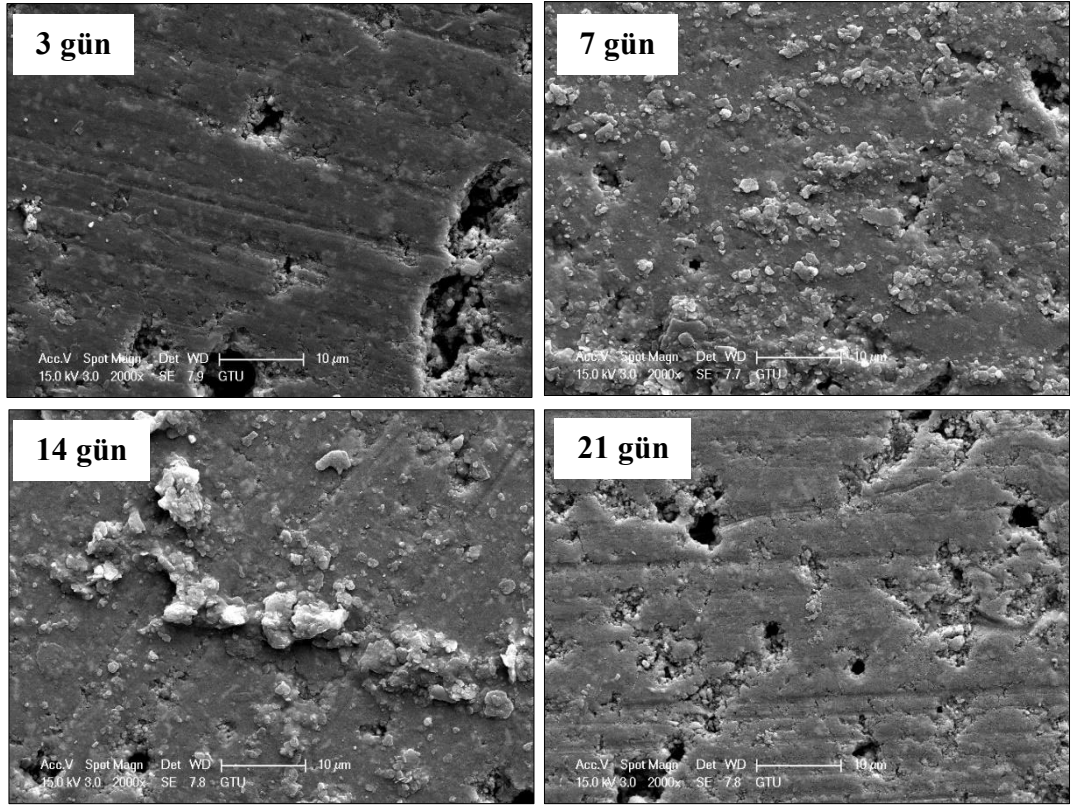
Şekil 4.43: 1350°C’de sinterlenen numunelerin XRD analizi.



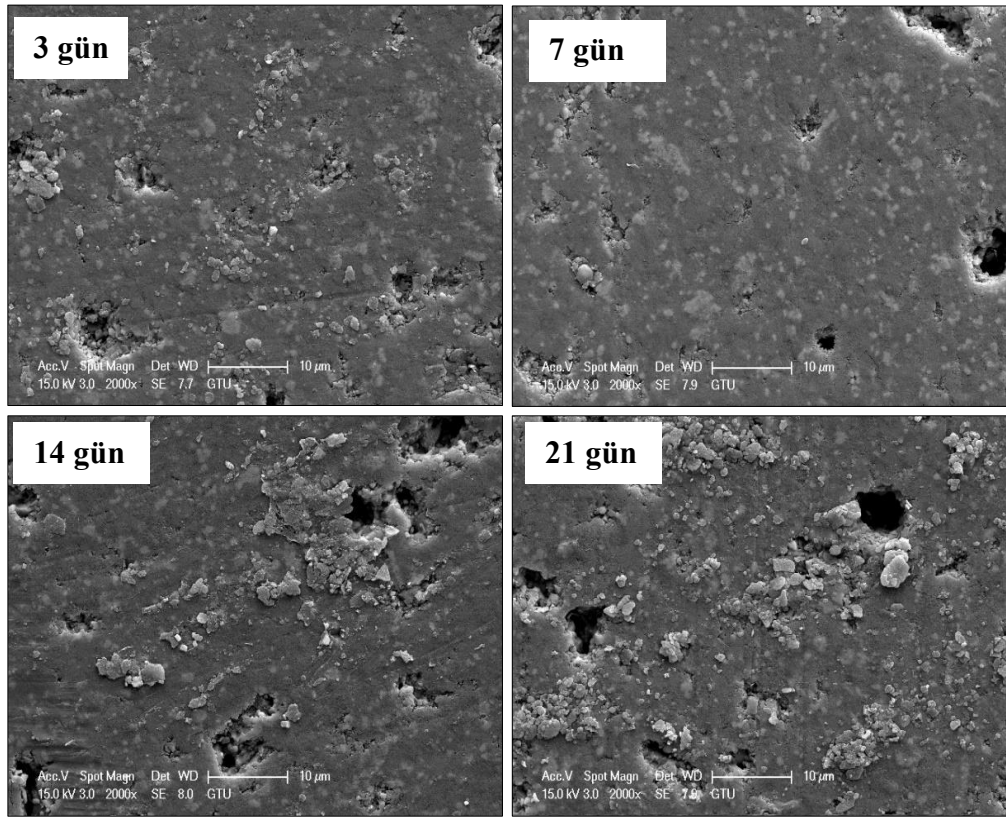
Şekil 4.44: 1250°C’de sinterlenen numunelerin SBF solüsyonunda 21 gün bekletilme sonrası kırınım indis desenin çözümü.

4.15.3. SEM Analiz Sonuçları

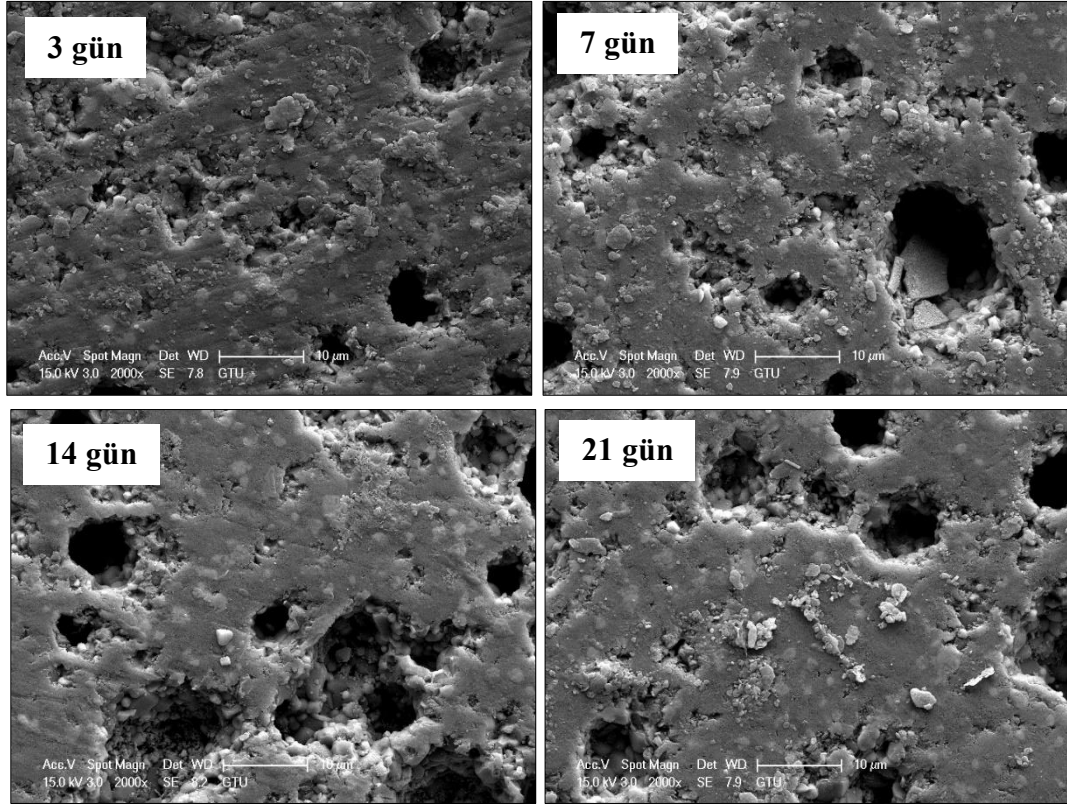
Yapay vücut solüsyonundan çıkarılan numuneler, taramalı elektron mikroskopunda incelenmek üzere, altın ile kaplandıktan sonra analiz yapılmıştır. Tüm sinterleme sıcaklıklarında, 3 günden itibaren az da olsa hidroksiapatit tabakası oluşumu var olduğu düşünülmüştür. Sıcaklıklara göre SEM analizleri Şekil 4.45-4.47 de verilmiştir.



Şekil 4.45: 1250°C’de sinterlenen numunelerin SBF solüsyonunda bekletilme sonrası SEM analizleri.



Şekil 4.46: 1300°C’de sinterlenen numunelerin SBF solüsyonunda bekletilme sonrası SEM analizleri.



Şekil 4.47: 1350 °C’de sinterlenen numunelerin SBF solüsyonunda bekletilme sonrası SEM analizleri.

5.SONUÇLAR

- GT-1 koduna sahip kompozisyon 1250, 1300 ve 1350°C’de ve GT-2 kodlu kompozisyon ise 1350, 1400 ve 1450°C’de sinterlenmiştir. GT-1 kodlu numunelere aynı zamanda biyo-uyumluluk analizi yapılmıştır.
- GT-1 koduna sahip numuneler 1200°C, 1300°C ve 1350°C’de sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin her birinde beta trikalsiyum fosfat (whitlockite, β -Ca₃(PO₄)₂), anortit (anorthite), badeleyit (baddeleyite) kristalleri gözlenmiştir.
- GT-2 koduna sahip 1350, 1400 ve 1450°C’de sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde kalsiyum zirkonya fosfat (CaZr₄(PO₄)₆) ve ZrO₂ kristali gözlenmiştir. GT-1 koduna sahip numuneler pozitif genleşme gösterirken, GT-2 koduna sahip numunelerde negatif genleşme gözlenmiştir. GT-1 kodlu kompozisyon için, oda sıcaklığı ile 1000°C arası için hesaplanan ortalama genleşme katsayısı $0.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, GT-2 kodlu kompozisyon için ise ortalama $8.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ gibi görece yüksek bir genleşme katsayısı üretmiştir. Bu çalışma sonucunda, yapıda beta trikalsiyum fosfat kristalinin ve zirkonya kristallerinin bünyede bulunmasının malzemenin ısıl genleşme katsayısını pozitif olarak etkilediği düşünülmüştür.
- GT-1 koduna sahip numunelerde, 1250°C’de sinterlenen numunelerin gözeneklerin diğer sıcaklıklara göre daha büyük boyutta olduğu, 1300°C’de ise gözenek sayısının arttığı ancak bir o kadarda gözenek boyutunun küçüldüğü tespit edilmiştir. 1350°C ‘de gözenek boyutlarının az da olsa büyüdüğü gözlenmiştir.
- GT-2 koduna sahip numunelerde, 1350°C’de sinterlenen numunelerin çok sayıda görece daha küçük boyutta birbirleriyle bitişik halde gözenekler varken sinterleme sıcaklığının 1400°C’ye çıkmasıyla gözenek sayısı azaldığı görülmüştür. Sıcaklık 1450°C’ye yükseltildiğinde gözenek sayısında önemli miktarda azalma gözlemlenmiş ve gözeneklerin boyutunda da az da olsa küçülme tespit edilmiştir.
- GT-1 kodlu numunelerin, maksimum yoğunluk değeri olan 2,7 gr/cm³ 1300°C’de, maksimum elastik modülü 378,79 GPa değeri ve maksimum üç nokta eğme dayanımı 44,75 MPa 1350°C’de görülmüştür.
- GT-1 kodlu numunelerde, tüm sinterleme sıcaklıklarında, nükleer atıkların izole edilmesinde kullanılan seramik atık formlarında olması istenilen Baddeleyite kristal fazı oluşmuştur.

- 1200°C, 1300°C ve 1350°C’de sıcaklıklarda sinterlenen numunelerine in-vitro olarak yapay vücut sıvısı (SBF) ile 3,7,14 ve 21 gün süresince yapılan çalışmalar neticesinde bölgeselde olsa hidroksiapatit tabakası oluşmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Callister W. D., (2013), Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 8. Baskı, Nobel.
- [2] Maschio S., Bachiarrini A., Lucchini E., Brückner S., (2004), “Synthesis, sintering and thermal expansion of porous low expansion ceramics”, Journal of the European Ceramic Society, 24, 3535–3540.
- [3] Hummel F. A., (1948), “Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Minerals, Journal of The American Ceramic Society”, 20 (2) 3-11.
- [4] Agrawal D.K., (1996), “NZP: A New Family of Low Thermal Expansion Ceramics, Transactions of the Indian Ceramic Society”, 55, (1), 1-8.
- [5] Orlova A., Kemenov D.V, Pet'kov V., Zharinova M. V., Kazantsev G. N., Samoilov S.G., Kurazhkovskaya V. S., (2001), “Ultralow and negative thermal expansion in zirconium phosphate ceramics”, High Temperatures -High Pressures, 34, 315- 322.
- [6] Krukova A.I., Kulikov I.A., Artem'eva G.Y., Pechenevskaya O.V., Alferov V. A., (1992), “Crystalline phosphates of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ series. Radiation stability”, Radiokhimiya, 34(6), 82-88.
- [7] Orlova A. I., Volkov Yu F., Melkaya R. F., Masterova L. Yu., Kulikov I. A., Alferov V. A., (1994), “On the synthesis and radiation stability of the NZP structure phosphates containing f-elements”, Radiokhimiya 36(4), 295-298.
- [8] Alamo J., Roy R., (1984), “Ultralow-Expansion Ceramics in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ”, Communications of the American Ceramic Society, 19 78-80.
- [9] Lenain G. E., McKinstry H. A., Limaye S. Y., Woodward A., (1984), “Low Thermal Expansion of Alkali Zirconium Phosphates”, Mat. Res. Bull., 19 1451-1456.
- [10] Oota T., Jin P., Yamai I., (1989), “Low thermal expansion and low thermal expansion anisotropy ceramic for $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ system”, Journal of materials Science, 24 4239-4245.
- [11] Nagai M., Fujitsu S., Kanazawa T., (1980), “Ionic-Conductivity in the System $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3-\text{Na}_3\text{Y}_2(\text{PO}_4)_3$ ”, Journal American Ceramic Society, 63 476-477.
- [12] Orlova A. I., Kazantsev G. N., Samoilov S. G., (1999), “Ultralow thermal expansion in the Cs - Ln - Zr and M - Hf phosphates (Ln = Pr, Sm, Gd; M = Na, K, Rb, Cs)”, High Temperatures-High Pressures ,31 105-111.

- [13] Oota T., Yamai I., (1986), “Thermal Expansion Behavior of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -Type Compounds”, *Journal Of The American Ceramic Society*, 69 1-6.
- [14] Balkevich V.L., (1984), “Techical ceramics”, *Engineering Ceramics*, 15–20.
- [15] Munir, Z.A., Anselmi-Tamburini, U., and Ohyanagi, M., (2006), “The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method”, *J. Mater. Sci.*, 41 763–777.
- [16] Breval E., Harshe G., and Agrawal, D.K., (1993), “Sintering Studies of NZP Materials”, *Ceram. Trans.*, 38 837–848.
- [17] Sukhanov M.V., Pet'kov V.I., Firsov D.V., (2010), “Sintering Mechanism for High_Density NZP Ceramics, *Inorganic Materials*, 47 753–757.
- [18] Yoon C.S., Kim C.K., Byun T.B., Hong H.S., (2002), “Synthesis and thermal expansion behavior of liquid phase sintered $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6\text{--Li}_2\text{O}$ ”, *Materials Chemistry and Physics*, 77 930–937.
- [19] Yamai I., Ota T., (1985), “Low-thermal-expansion polycrystalline Zirconyl Phosphate ceramic”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (5), 273 278.
- [20] Yamai I., Ota T., (1993), “Grain size-microcracking relation for NZP family ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (2) 487–491.
- [21] Oikonomou P., Dedeloudis C., Stournaras C.J., Ftikos C., (2006), “[NZP]: A new family of ceramics with low thermal expansion and tunable properties”, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 1253–1258.
- [22] Chourasia R., Shrivastava O.P., Ambashta R.D., Wattal P.K., (2009), “Crystal chemistry of immobilization of fast breeder reactor (FBR) simulated waste in sodium zirconium phosphate (NZP) ceramic matrix”, *Annals of Nuclear Energy* 37 (2010) 103–112.
- [23] Alamo J., (1993), Orlova, “Chemistry and properties with the [NZP] skeleton”, *Solid State Ionics* 63-65, 547-561.
- [24] Pet'kov V.I., Asabina E.A., (2004), “Thermophysical Properties of Nzp Ceramics (A Review)”, *Glass and Ceramics*, 61 23-29.
- [25] Angadi B., Jali V.M., Lagare M.T., (2002), “Synthesis and thermal expansion hysteresis of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ ”, *Bull. Mater. Sci.*, 25, 191–196.

- [26] Liu D.M, (1994), “Thermal diffusivity, specific heat, and thermal conductivity of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ ceramic”, *Materials Science Engineering*, 94-97.
- [27] Wang Y., Zhou Y., Song Y., Yang L., Liu F., (2018), “Mechanical and thermal expansion studies on $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_{4-x}\text{Ti}_x\text{P}_6\text{O}_{24}$ ceramics”, *Ceramics International*, 44 16698–16702.
- [28] Tantri S., Ushadevi S., Ramasesha S.K., (2002) “High temperature X-ray studies on barium and strontium zirconium phosphate based low thermal expansion materials”, *Mater. Res. Bull.*, 37 1141–1147.
- [29] Dang H., Guo X., (2011), “Investigation of porous counter electrode for the CO_2 sensing properties of NASICON based Gas Sensor”, *Solid State Ion.*, 201 68–72.
- [30] Geng W., Zhu G., Shi Y., Wang Y., (2014), “Luminescent characteristics of Dy^{3+} doped calcium zirconium phosphate $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (CZP) phosphor for warm-white LEDs”, *Journal of Luminescence*, 155, 205–209.
- [31] Yoon C.S, Kim J.H., Kim C.K., Hong K.S., (2000), “Synthesis of low thermal expansion ceramics based on $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6\text{--Li}_2\text{O}$ system”, *Materials Science and Engineering*, B79 6–10.
- [32] Agrawal D.K., (2001), “Low Thermal Expansion Ceramics including the Complex Silicates, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*”, 4671-4676.
- [33] Roy R., Agrawal D. K., McKinstry H. A., (1989), “Very low thermal expansion coefficient materials”, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 19 59-81.
- [34] Shrout, T., Agrawal, D. K., (1994), “A new family of materials for substrate applications in high temperature electronic packaging”, *Transactions 2nd International High Temperature Electronics Conference*, 9-15, Charlotte, N.C., USA, June 1994.
- [35] Scheetz B.E., Agrawal D.K., Breval E., Roy R. (1994), “Sodium zirconium phosphate (nzp) as a host structure for nuclear waste immobilization: A Review”, *Waste Management*, 14-6, 489-505.
- [36] Ojavan M.I., (2011), “Development of ceramic matrices for high level radioactive wastes”, 12, Woodhead Publishing Limited.
- [37] Ewing R.C., (2007), “Ceramic matrices for plutonium disposition”, *Progress in Nuclear Energy*, 49 635–643.
- [38] Hong H. Y -P., (1976.), *Mat. Res. Bull.*, 11, 173.

- [39] Goodenough, J. B., Hong, H. Y-P., Kafalas, J. A., (1976), “Fast Na⁺, -Ion Transport Skeleton, Structures”, Mat.Res. Bull., 11, 203-220.
- [40] Tanzi M.C., Farè S., Candiani G. , (2019), Biomaterials and Applications, Foundations of Biomaterials Engineering, 199-287.
- [41] Pavlovic M., (2015), What Are Biomaterials?, Springer International Publishing Switzerland.
- [42] Williams D.F., (1999), The Williams dictionary of biomaterials, Liverpool University Press.
- [43] Anderson, J.M., 2001. Biological responses to materials. Annu. Rev. Mater. Res. 31, 81–110.
- [44] Williams D.F., (2005), Symposium on Tissue Engineered Product Regulations, Society for Biomaterials, Memphis/ Tennessee/USA, April – 2005.
- [45] Zhang, Z., Ortiz, O., Goyal, R., Kohn, J., 2014. Biodegradable polymers. Principles of Tissue Engineering, 33 441–473.
- [46] Kurtuldu F., 2015, Kemik Külü İçeren Camlarda ZrO₂ İlavesinin Cam-Seramik Oluşumu Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [47] Birla R., (2013), Introduction to tissue engineering - applications and challenges, 37, Wiley.
- [48] Pasinli A., (2004), Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, (4) 25-34.
- [49] Gümüşderelioğlu, M., (2002), Biyomalzemeler. Bilim ve Teknik Dergisi, TÜBİTAK, Temmuz özel sayısı, 2002.
- [50] Web 1, (2019), <http://aves.erciyes.edu.tr>, (Erişim Tarihi: 20/04/2019).
- [51] Ghannam E., Ducheyne P., (2011), Bioactive Ceramics, 157–179.
- [52] Evcin A., Kavas T., Koyaş S., (2005), Kemik külü katkılı biyoseramik üretimi, 4.Uluslararası Toz Metalürjisi Konferansı, 2, Sakarya/Türkiye, Mayıs.
- [53] Özer A., (2012) “Sert Seramik Katkıların Cr₃C₂-NiCr Sermetlerin Mekanik ve Aşınma Özelliklerine Etkisi”, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [54] Kokubo, T., .(1990), “Surface chemistry of bioactive glass ceramics”, J. Non-Crystalline Solids, 120, 138-151.
- [55] Bayraktar D., Tas C., (1999), “Chemical Preparation of Carbonated Calcium Hydroxyapatite Powders at 37°C in Urea-containing Synthetic Body Fluids”, Journal of the European Ceramic Society, 19, 2573-2579.

- [56] Kokubo T., Takadama H., (2006), “How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?”, *Biomaterials*, 27 (15), 2907–2915.

ÖZGEÇMİŞ

Gizem TEKE Amasya/Merzifon’da 1991 yılında doğdu. Lise öğrenimini 2009 yılında Ülkün Yalçın Anadolu Lisesi’nden tamamlamıştır. 2013 yılında Malzeme Bilimi ve Mühendisliğinden mezun oldu. 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.