

T.C.
ALANYA ALAADDİN KEYKUBAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOUYUMLU ZİRKONYA MEDİKAL SERAMİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONU

Yüksek Lisans Tezi

Koray KAMBUROĞLU

Ana Bilim Dalı: Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Program Adı: Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı


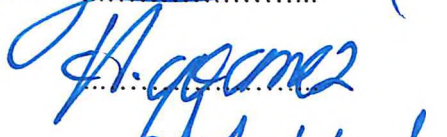

Danışman

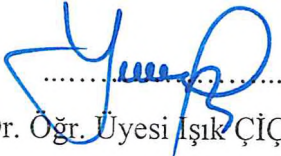
Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL

(Haziran, 2019)

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI


Koray KAMBUROĞLU'nun "Biyouyumlu Zirkonya Medikal Seramiklerin Geliştirilmesi Ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 17/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Unvanı-Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL	
Üye :Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ	
Üye :Dr. Öğr. Üyesi Arife YURDAKUL	


Dr. Öğr. Üyesi Işık ÇİÇEK
Enstitü Müdürü V.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.



Koray KAMBUROĞLU

TEŐEKKÖR

Çalıőmalarım boyunca yardım ve bilgisini esirgemeyen, bana yol gösteren, tezin her aşamasında yapmıő olduğu bŸyŸk katkılarından dolayı danışman hocam Doç. Dr. Hilmi YURDAKUL'a, deneysel çalıőmalarımın ve analizlerin yorumlanmasında bilgi ve yardımlarıyla yardımcı olan Arő. Gör. Ercan ŐENER'e, çalıőmalarım sırasındaki her tŸrlŸ yardım ve destekleri için Bilal SÖYLEMEZ, ZŸmrŸt YILMAZ, Emrullah ÖZKAYAOğLU, HŸseyin ÖZMEN ve Taner BAYGŸL'e son olarak bu çalıőmam boyunca destekleri ve bana olan inançlarından dolayı annem Emine KAMBUROğLU, babam Ali KAMBUROğLU ve kardeőlerim Tufan ve Efe KAMBUROğLU'na teőekkŸrlerimi sunarım.

ÖZET

BİYOUYUMLU ZİRKONYA MEDİKAL SERAMİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Koray KAMBUROĞLU

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Haziran, 2019 (130 Sayfa)

Biyoyumlu malzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemelerdir. Zirkonya seramikler (ZrO_2), üstün mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı seramik çelik olarak adlandırılmakta ve dental uygulamalarda dâhil birçok alanda kullanılmaktadır. Zirkonyanın tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında meydana gelen %3-5'lik hacimsel değişim, kendine özgü bir karakteristik davranıştır. Zirkonyanın oda sıcaklığında stabil olabilmeleri için kalsiyum oksit (CaO), itriyum oksit (Y_2O_3), magnezyum oksit (MgO), seryum oksit (CeO) gibi nadir toprak ve toprak alkali elementlerin oksitleri kullanılır. Saf zirkonya içerisinde Y_2O_3 ilavesiyle özellikle diş hekimliğinde olmak üzere daha birçok farklı alanda kullanılan ve yüksek sertlikteki tetragonal zirkonya polikristali (Y-TZP) elde edilir. Benzer şekilde elde edilen seryum ile stabilize edilmiş CeO_2 -TZP'nin, yüksek kırılma tokluğu bilinmektedir. Farklı kompozisyonlarda Y-TZP ve Ce-TZP içeren karışımlar hazırlanmış, kuru presleme ve soğuk izostatik presleme (CIP) ile şekillendirilmiştir. Şekillendirilen numuneler 1500 ve 1550 °C sinterleme sıcaklığı, 1 ve 2 saat sinterleme süresi kullanılarak sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin su emme oranları, bulk (yığın) yoğunlukları, teorik yoğunlukları ve görünür gözenek oranları hesaplanmıştır. Ayrıca Vickers sertlikleri ve kırılma tokluğu gibi mekanik özellikleri de belirlenen numunelerin sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresine bağlı özelliklerindeki değişimleri yorumlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Zirkonya, Y-TZP, Ce-TZP, biyomalzeme, kırılma tokluğu.

ABSTRACT

THE DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF BIOCOMPATIBLE ZIRCONIA MEDICAL CERAMICS

Koray KAMBUROĞLU

Department of Material Science and Engineering

Alanya Alaaddin Keykubat University, Graduate School of Sciences

June, 2019

Biocompatible materials are materials that support organs or tissues of human body to accomplish their functions. Zirconia ceramics (ZrO_2) are called ‘ceramic steel’ due to its high mechanical, chemical and physical features. And also, these materials are used in many fields including dental implementations. 3-5% volume change occurs during tetragonal-monoclinic phase transformation of zirconia and it is original characteristic behavior. Oxides of rare earth and alkaline earth elements such as calcium oxide (CaO), yttrium oxide (Y_2O_3), magnesium oxide (MgO), cerium oxide (CeO) are used to keep zirconia stable in room temperature, Highly hardness tetragonal zirconia polycrystalline (Y-TZP), which is used especially in dentistry and many different fields, is obtained from adding Y_2O_3 into pure Zirconia. High fracture toughness of CeO_2 -TZP, stabilized with similarly obtained cerium, is known. Mixtures containing Y-TZP ve Ce-TZP prepared in different compositions and shaped by dry pressing and cold isostatic pressing (CIP). Shaped samples sintered by using 1500 and 1550 °C sintering temperature and 1-2 hours sintering duration. Water absorption rate, bulk density, theoretical density and apparent porosity rate of sintered samples calculated. Besides, the change in features related to sintering temperature and sintering duration of samples, which mechanical features such as Vickers hardness and fracture toughness determinated, have been interpreted.

Keywords: Zirconia, Y-TZP, Ce-TZP, biomaterial, fracture toughness.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1.GİRİŞ	1
2.LİTERATÜR	5
2.1 Biyomalzemeler	5
2.1.1 Biyomalzemelerin Gelişimi ve Özellikleri.....	7
2.1.1.1 Biyoyumluluk	13
2.1.2 Biyomalzeme Türleri.....	14
2.1.2.1 Polimer Biyomalzemeler	15
2.1.2.2 Metal Biyomalzemeler.....	16
2.1.2.3 Kompozit Biyomalzemeler	19
2.1.2.4 Seramik Biyomalzemeler.....	21
2.1.3 Biyomalzemelerin Kullanım Alanları	26
2.1.3.1 Ortopedik Uygulamalar	27
2.1.3.2 Göz Bilimsel Uygulamalar	28
2.1.3.3 Kardiyovasküler Uygulamalar	29
2.1.3.4 Dental Uygulamaları	29
2.1.3.4.1 Diş Restorasyon Uygulamaları	30
2.1.3.4.2 Diş İmplantı Uygulamaları.....	31
2.1.3.5 Diğer Uygulamalar.....	31
2.1.4 Dental Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler	32
2.1.4.1 Dental Polimer Biyomalzemeler.....	32
2.1.4.2 Dental Seramik Biyomalzemeler	32
2.1.4.3 Dental Metal Biyomalzemeler	35
2.1.4.4 Dental Kompozit Biyomalzemeler	35
2.1.5 Dental Uygulamalarda Zirkonya (ZrO ₂)	36
2.1.5.1 Zirkonyanın Tarihçesi ve Gelişimi	36
2.1.5.2 Zirkonyanın Özellikleri.....	37
2.1.5.3 Zirkonyanın Kristalografik Formları	38

2.1.5.4 Zirkonyada Dönüşüm Toklaşması	39
2.1.5.4.1 Mikro Çatlak Oluşumu Yoluyla Dönüşüm Toklaşması....	39
2.1.5.4.2 Gerilme Altında Dönüşüm Toklaşması.....	40
2.1.5.5 Zirkonyanın Düşük Sıcaklık Bozulması (LTD) veya Yaşlanması ..	41
2.1.5.6 Zirkonyanın Kararlı Hale Getirilmesi	41
2.1.5.6.1 Kısmi Stabil Zirkonya (PSZ)	42
2.1.5.6.2 Tam Stabil Zirkonya (FSZ).....	43
2.1.5.7 TZP (Tetragonal Zirkonya Polikristalleri)	43
2.1.5.7.1 Y-TZP (İtiryum ile Stabilize Edilmiş TZP)	44
2.1.5.7.2 Ce-TZP (Seryum ile Stabilize Edilmiş TZP)	47
2.1.5.7.3 ZTA (Alüminyum-Zirkonya Kompozitleri).....	47
2.1.5.7.4 Ce-Y-TZP (Seryum ve İtiryum ile Stabilize Edilmiş TZP)	48
3.YÖNTEM	55
3.1 Amaç	55
3.2 Deney Programı	55
3.3 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	58
3.3.1 İtiryum (Y) İle Stabilize Edilmiş Tetragonal Zirkonya Polikristalleri (Y- TZP).....	58
3.3.2 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş Tetragonal Zirkonya Polikristalleri (Ce- TZP).....	58
3.5 Kompozisyonların Belirlenmesi.....	58
3.6 Karıştırma ve Homojenizasyon İşlemi.....	58
3.7 Şekillendirme	59
3.7.1 Kuru Presleme	59
3.7.2 Soğuk İzostatik Presleme	60
3.8 Uzaklaştırma	61
3.9 Sinterleme	61
3.10 Numunelere Uygulanan Testler	63
3.10.1 Sertlik Ölçümleri	63
3.10.2 Kırılma Tokluğu Ölçümleri.....	65
3.10.3 Yoğunluk Ölçümü Ve Su Emme Oranı.....	65
3.10.4 X-ışını difraksiyonu (XRD).....	67
3.10.5 SEM ve EDS Analizleri	68
4.BULGULAR.....	70
4.1 Numunelere Uygulanan Testlerin Sonuçları.....	70

4.1.1 Fiziksel Testlerin Sonuçları.....	70
4.1.1.1 %100 İtiryum (Y) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Fiziksel Test Sonuçları	70
4.1.1.2 %75 İtiryum (Y) ve %25 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Fiziksel Test Sonuçları.....	72
4.1.1.3 %50 İtiryum (Y) ve %50 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Fiziksel Test Sonuçları.....	74
4.1.1.4 %25 İtiryum (Y) ve %75 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Fiziksel Test Sonuçları.....	77
4.1.1.5 %100 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Fiziksel Test Sonuçları	79
4.1.1.6 Fiziksel Testlerin Toplu Sonuçları.....	81
4.1.2 Sertlik ve Kırılma Tokluğu Testlerinin Sonuçları	83
4.1.2.1 %100 İtiryum (Y) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Test Sonuçları.....	84
4.1.2.2 %75 İtiryum (Y) ve %25 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Test Sonuçları	86
4.1.2.3 %50 İtiryum (Y) ve %50 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Test Sonuçları	88
Şekil 4. 14 1500 °C 1 saat sinterlenmiş %50Y/%50Ce -TZP numunesi Vickers sertlik izleri.....	88
4.1.2.4 %25 İtiryum (Y) ve %75 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Test Sonuçları	90
4.1.2.5 %100 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Test Sonuçları.....	92
4.1.2.6 Sertlik ve Kırılma Tokluğu Testlerinin Toplu Sonuçları	94
4.1.3 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Faz Analizi Sonuçları	98
4.1.3.1 Sinterleme Koşullarına göre XRD Sonuçları ve Faz Analizi	98
4.1.3.1.1 1500°C-1 saat sinterlenmiş numunelerin XRD sonuçları .	98
4.1.3.1.2 1500°C-2 saat sinterlenmiş numunelerin XRD sonuçları .	99
4.1.3.1.3 1550°C-1 saat sinterlenmiş numunelerin XRD sonuçları	101
4.1.3.1.4 1550°C-2 saat sinterlenmiş numunelerin XRD sonuçları	102
4.1.3.2 Faz Oranlarının Sinterleme Süresi ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Değişimi.....	103
4.1.3.2.1 Faz Oranlarının Sinterleme Sıcaklığına Göre Değişimi..	103
4.1.3.2.2 Faz Oranlarının Sinterleme Süresine Göre Değişimi.....	104
4.1.3.3 Kompozisyona Bağlı Faz Analizi	104
4.1.3.3.1 %100Y-TZP'nin XRD sonuçları	105
4.1.3.3.2 %75Y-TZP/%25Ce-TZP'nin XRD sonuçları	106

4.1.3.3.3 %50Y-TZP/%50Ce-TZP'nin XRD sonuçları	107
4.1.3.3.4 %25Y-TZP/%75Ce-TZP'nin XRD sonuçları	108
4.1.3.3.5 %100 Ce-TZP'nin XRD sonuçları	109
4.1.3.4 Numunelere Bölgesel Uygulanan (70-80 arası) XRD sonuçları....	110
4.1.4 SEM ve EDS Analizi Sonuçları	113
4.1.4.1 %100 Y-TZP Numunesinin SEM ve EDS Analiz Sonuçları.....	113
4.1.4.2 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM ve EDS Analiz Sonuçları	115
4.1.4.3 %100 Ce-TZP Numunesinin SEM ve EDS Analiz Sonuçları	117
4.1.5 Numunelerin Toplu SEM Sonuçları.....	118
5-SONUÇ VE ÖNERİLER	120
6-KAYNAKLAR.....	125
ÖZGEÇMİŞ	130

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2. 1	Problem türüne göre insan vücudunda kullanılan biyomalzeme örnekleri.....	6
Tablo 2. 2	Organlarda kullanılan bazı biyomalzemeler	6
Tablo 2. 3	Sistemlere göre kullanılan biyomalzemeler.....	8
Tablo 2. 4	İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler	9
Tablo 2. 5	Biyomalzemelerin bazı kullanım alanları için gerekli özellikler.....	10
Tablo 2. 6	Biyomalzeme türlerinin bazı avantajları ve dezavantajları.....	15
Tablo 2. 7	Biyoseramiklerin doku ile etkileşimleri ve örnekleri	21
Tablo 2. 8	Zirkonyumun Temel Özellikleri	36
Tablo 2. 9	Zirkon ve zirkonya üretimi için hammaddeler	37
Tablo 2. 10	Zirkonyum polimorflarının latis parametreleri ve yoğunluk değerleri	38
Tablo 2. 11	Bazı PSZ'lerin özellikleri	43
Tablo 2. 12	TZP'nin bazı özellikleri	43
Tablo 2. 13	Y-TZP'nin bazı özellikleri	45
Tablo 3. 1	Belirlenen kompozisyonlar ve uygulanacak sinterleme işlemleri	58
Tablo 3. 2	Sinterleme işlemleri ve aşamaları	62
Tablo 4. 1	%100Y-TZP numunelerinin şekillendirme sonrası ve sinterleme sonrası tartım tablosu	70
Tablo 4. 2	%100Y-TZP numunelerin kuru, yaş ve askıda tartım sonuçları ve % su emme ve % görünür porozite oranları	71
Tablo 4. 3	%100Y-TZP Numunelerin bulk (yığın) yoğunluk ve yüzde teorik yoğunlukları	71
Tablo 4. 4	%75Y/%25Ce-TZP Numunelerinin şekillendirme sonrası ve sinterleme sonrası tartım tablosu	72
Tablo 4. 5	%75Y/%25Ce-TZP numunelerin kuru, yaş ve askıda tartımları ve % Su emme ve % Görünür Porozite oranları	73
Tablo 4. 6	%75Y/%25Ce-TZP Numunelerin bulk(yığın) yoğunluk ve yüzde deneysel teorik yoğunlukları.....	74
Tablo 4. 7	%50Y/%50Ce-TZP Numunelerinin şekillendirme sonrası ve sinterleme sonrası tartım tablosu	75
Tablo 4. 8	%50Y/%50Ce-TZP numunelerin kuru, yaş ve askıda tartımları ve % Su emme ve % Görünür Porozite oranları	75
Tablo 4. 9	%50Y/%50Ce-TZP Numunelerin bulk(yığın) yoğunluk ve yüzde deneysel teorik yoğunlukları.....	76
Tablo 4. 10	%25Y/%75Ce-TZP Numunelerinin şekillendirme sonrası ve sinterleme sonrası tartım tablosu	77
Tablo 4. 11	%25Y/%75Ce-TZP numunelerin kuru, yaş ve askıda tartımları ve % Su emme ve % Görünür Porozite oranları	77

Tablo 4. 12 %25Y/%75Ce-TZP Numunelerin bulk (yığın) yoğunluk ve yüzde teorik yoğunlukları	78
Tablo 4. 13 %100 Seryum (Ce) Numunelerinin şekillendirme sonrası ve sinterleme sonrası tartım tablosu	79
Tablo 4. 14 %100 Ce-TZP numunelerin kuru, yaş ve askıda tartımları ve % Su emme ve % Görünür Porozite oranları	79
Tablo 4. 15 %100 Ce-TZP Numunelerin bulk yoğunluk ve yüzde teorik yoğunlukları	80
Tablo 4. 16 Farklı oranlarda hazırlanmış itriyum (Y) ve seryum (Ce) içeren TZP'lerin sinterleme sıcaklığı ve sinterleme sürelerine bağlı değişen fiziksel sonuçları	81
Tablo 4. 17 1500 °C 1-2 saat sinterlenmiş %100Y-TZP numunesinin sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları.....	84
Tablo 4. 18 1550 °C 1-2 saat sinterlenmiş %100Y-TZP numunesi kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları.....	85
Tablo 4. 19 1500 °C 1 saat sinterlenmiş %75Y/%25Ce-TZP numunesi sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları.....	86
Tablo 4. 20 1550 °C 1-2 saat sinterlenmiş %75Y/%25Ce-TZP numunesi sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları.....	87
Tablo 4. 21 1500 °C 1-2 saat sinterlenmiş %50Y/%50Ce -TZP numunesi sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları	88
Tablo 4. 22 1550 °C 1-2 saat sinterlenmiş %50Y/%50Ce -TZP numunesi Sertlik(HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları	89
Tablo 4. 23 1500 °C 1-2 saat sinterlenmiş %25Y/%75Ce-TZP numunesi sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları	90
Tablo 4. 24 1550 °C 1-2 saat sinterlenmiş %25Y/%75Ce-TZP numunesi sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları.....	91
Tablo 4. 25 1500 °C 1-2 saat sinterlenmiş %100Ce-TZP numunesi sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları.....	92
Tablo 4. 26 1550 °C 1 saat sinterlenmiş %100Ce-TZP numunesi sertlik (HV) kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları	93
Tablo 4. 27 Numunelerin sertlikleri (HV) ve kırılma toklukları (K_{IC}) toplu gösterimi.	94
Tablo 4. 28 Numunelerin 3 farklı denklemlerle hesaplanmış kırılma tokluğu değerleri (K_{IC})	97
Tablo 4. 29 1500 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin Faz Oranları	99
Tablo 4. 30 1500 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin Faz Oranları	100
Tablo 4. 31 1550 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin Faz Oranları	101
Tablo 4. 32 1550 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin Faz Oranları	102
Tablo 4. 33 Kübik piklerin pozisyonu ve yüksekliği	113
Tablo 4. 34 %100Y-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Beyaz Tanenin EDS Analiz Sonuçları	114

Tablo 4. 35 %100Y-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Siyah Tanenin EDS Analiz Sonuçları	114
Tablo 4. 36 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Siyah Tanenin ESM Analiz Sonuçları	115
Tablo 4. 37 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Gri Tanenin ESM Analiz Sonuçları	116
Tablo 4. 38 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Beyaz Tanenin ESM Analiz Sonuçları	116
Tablo 4. 39 %100 Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Beyaz Tanenin EDS Analiz Sonuçları	117

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1 İnsan vücudunda kullanılan bazı biyomalzemeler	7
Şekil 2. 2 Biyoinert ve biyoaktif malzemelerin dokularla ilişkisi	13
Şekil 2. 3 Biyomalzeme türüne göre bazı kullanım alanları.....	14
Şekil 2. 4 Paslanmaz çelik implant örnekleri	16
Şekil 2. 5 Kobalt-krom alaşımından yapılmış bir kalça protezi	17
Şekil 2. 6 Titanyum diş protezi.....	19
Şekil 2. 7 Vücut dokularına verdiği tepkilere göre seramik biyomalzeme türleri (a) biyoinert, (b) biyoaktif, (c) yüzey aktif, (d) biyoemilebilir seramik malzeme	23
Şekil 2. 8 a) Seramik kalça implantı b) Seramik diz protezi	27
Şekil 2. 9 Biyomalzemelerin ortopedik uygulamaları (A) yapay kalça ve (B) yapay diz	28
Şekil 2. 10 Biyomalzemelerin göz bilimsel uygulamaları (A) yapay kornea ve (B) göz içi lensleri.....	28
Şekil 2. 11 Biyomalzemelerin kardiyovasküler uygulamaları (A) kalp kapağı ve (B) yapay kalp	29
Şekil 2. 12 Biyomalzemelerin dental uygulamaları (A) endosteal kök formu diş implantı ve (B) biyomateryal diş etleri	30
Şekil 2. 13 Dental uygulamalarda kullanılan zirkonya alt yapı.....	30
Şekil 2. 14 Zirkonyanın kristalografik formları a) monoklinik b) tetragonal c) kübik ..	38
Şekil 2. 15 Tetragonal–monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi	40
Şekil 2. 16 Gerilme kaynaklı dönüşüm toklaştırma mekanizmasının şematik gösterimi	41
Şekil 2. 17 Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü ile çatlağın durdurulması	41
Şekil 2. 18 Zirkonya femur başları ve bir zirkonya diş köprüsü örneği	44
Şekil 2. 19 ZrO_2 - Y_2O_3 faz diyagramı	45
Şekil 2. 20 Y_2O_3 oranı göre Y-TZP'nin faz yapısı ve kırılma tokluğu (K_{1c})	46
Şekil 3. 1 Deney programı akış şeması.....	57
Şekil 3. 2 Gezegen tipi bilyalı değirmen	59
Şekil 3. 3 Kuru presleme yönteminin şematik gösterimi.....	59
Şekil 3. 4 Kuru presleme yönteminde kullanılan pres ve elde edilen numune.....	60
Şekil 3. 5 Soğuk İzostatik Preslemenin şematik gösterimi.....	60
Şekil 3. 6 Soğuk İzostatik Presleme (CIP) Cihazı	61
Şekil 3. 7 Numunelere uygulanan uzaklaştırma aşaması	61
Şekil 3. 8 Sinterleme aşamaları	62

Şekil 3. 9 Sinterleme aşamasında kullanılan fırına numunenin yerleştirilmesi ve sinterleme sonrası numuneler	63
Şekil 3. 10 Soğuk kalıplanan numuneler ve kullanılan parlatma cihazı.....	63
Şekil 3. 11 Sertlik ve Kırılma Tokluğu ölçümlerinde kullanılan cihaz	64
Şekil 3. 12 Elmas piramit ucun bıraktığı iz ve izin köşegenleri	64
Şekil 3. 13 Elmas piramit ucun bıraktığı iz ve oluşan çatlakların uzunlukları	65
Şekil 3. 14 Su emdirme için kaynatma aşaması	66
Şekil 3. 15 XRD için kalıptan çıkartılan numuneler	67
Şekil 3. 16 Kullanılan XRD cihazı	68
Şekil 3. 17 Termal dağlama işlemi	69
Şekil 4. 1 %100Y-TZP Numunelerin bulk (yığın) ve deneysel teorik yoğunlukları.....	72
Şekil 4. 2 %75Y/%25Ce-TZP Numunelerin bulk(yığın) ve deneysel teorik yoğunlukları	74
Şekil 4. 3 %50Y/%50Ce-TZP Numunelerin bulk(yığın) ve deneysel teorik yoğunlukları	76
Şekil 4. 4 %25Y/%75Ce-TZP Numunelerin bulk(yığın) ve teorik yoğunlukları.....	78
Şekil 4. 5 %100 Ce-TZP Numunelerin bulk ve teorik yoğunlukları	80
Şekil 4. 6 1500 °C 1 saat sinterlenmiş %100Y-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	84
Şekil 4. 7 1500 °C 2 saat sinterlenmiş %100Y-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	84
Şekil 4. 8 1550 °C 1 saat sinterlenmiş %100Y-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	85
Şekil 4. 9 1550 °C 2 saat sinterlenmiş %100Y-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	85
Şekil 4. 10 1500 °C 1 saat sinterlenmiş %75Y/%25Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	86
Şekil 4. 11 1500 °C 2 saat sinterlenmiş %75Y/%25Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	86
Şekil 4. 12 1550 °C 2 saat sinterlenmiş %75Y/%25Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	87
Şekil 4. 13 1550 °C 1 saat sinterlenmiş %75Y/%25Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	87
Şekil 4. 14 1500 °C 1 saat sinterlenmiş %50Y/%50Ce -TZP numunesi Vickers sertlik izleri	88
Şekil 4. 15 1500 °C 2 saat sinterlenmiş %50Y/%50Ce -TZP numunesi Vickers sertlik izleri	88
Şekil 4. 16 1550 °C 2 saat sinterlenmiş %50Y/%50Ce -TZP numunesi Vickers sertlik izleri	89
Şekil 4. 17 1550 °C 1 saat sinterlenmiş %50Y/%50Ce -TZP numunesi Vickers sertlik izleri	89
Şekil 4. 18 1500 °C 1 saat sinterlenmiş %25Y/%75Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	90

Şekil 4. 19 1500 °C 2 saat sinterlenmiş %25Y/%75Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	90
Şekil 4. 20 1550 °C 1 saat sinterlenmiş %25Y/%75Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	91
Şekil 4. 21 Tablo 4. 25 1500 °C 2 saat sinterlenmiş %100Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	92
Şekil 4. 22 1500 °C 1 saat sinterlenmiş %100Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	92
Şekil 4. 23 1550 °C 1 saat sinterlenmiş %100Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	93
Şekil 4. 24 1550 °C 2 saat sinterlenmiş %100Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri	93
Şekil 4. 25 Numunelerin Vickers ortalama sertlik değerleri (HV)	95
Şekil 4. 26 Numunelerin Kırılma Tokluğu değerleri (KIC)	95
Şekil 4. 27 Numunelerin ortalama Vickers sertliği ve Kırılma Tokluğu değerleri	96
Şekil 4. 28 Y ve Ce içeriği oranı ile sertlik/kırılma tokluğu değişimi	97
Şekil 4. 29 1500 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin XRD paternleri	98
Şekil 4. 30 1500 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin Tetragonal Faz Oranları	99
Şekil 4. 31 1500 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin XRD paternleri	100
Şekil 4. 32 1500 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin Tetragonal Faz Oranları	100
Şekil 4. 33 1550 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin XRD paternleri	101
Şekil 4. 34 1550 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin Tetragonal Faz Oranları	102
Şekil 4. 35 1550 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin XRD paternleri	102
Şekil 4. 36 1550 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin Tetragonal Faz Oranları	103
Şekil 4. 37 Sinterleme sıcaklığına bağlı numunelerin tetragonal faz oranları	103
Şekil 4. 38 Sinterleme süresine bağlı numunelerin tetragonal faz oranları	104
Şekil 4. 39 %100Y-TZP'nin XRD paternleri	105
Şekil 4. 40 %100Y-TZP'nin tetragonal faz oranı	105
Şekil 4. 41 %75Y-TZP/%25Ce-TZP'nin XRD paternleri	106
Şekil 4. 42 %75Y-TZP/%25Ce-TZP'nin tetragonal faz oranı	106
Şekil 4. 43 %50Y-TZP/%50Ce-TZP'nin XRD paternleri	107
Şekil 4. 44 %50Y-TZP/%50Ce-TZP'nin tetragonal faz oranı	107
Şekil 4. 45 %75Y-TZP/%25Ce-TZP'nin XRD paternleri	108
Şekil 4. 46 %75Y-TZP/%25Ce-TZP'nin tetragonal faz oranı	108
Şekil 4. 47 %100 Ce-TZP'nin XRD paternleri	109
Şekil 4. 48 %100Ce-TZP'nin tetragonal faz oranı	109
Şekil 4. 49 1500 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin 70°-80° arası XRD paternleri	110
Şekil 4. 50 1500 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin 70°-80° arası XRD paternleri	111
Şekil 4. 51 1550 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin 70°-80° arası XRD paternleri	111

Şekil 4. 52 1550 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin 70°-80° arası XRD paternleri	112
Şekil 4. 53 %100Y-TZP Numunelerin 70°-80° arası XRD paternleri	112
Şekil 4. 54 %100Y-TZP numunesinin SEM görüntüleri (10k X ve 14.48k X)	113
Şekil 4. 55 %100Y-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Beyaz Tanenin EDS Analizi.....	114
Şekil 4. 56 %100Y-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Siyah Tanenin ESM Analizi.....	114
Şekil 4. 57 %25Y-TZP/%75Ce-TZP numunesinin SEM görüntüleri (10k X ve 15.73k X)	115
Şekil 4. 58 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Siyah Tanenin ESM Analizi	115
Şekil 4. 59 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Gri Tanenin ESM Analizi	116
Şekil 4. 60 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Beyaz Tanenin ESM Analizi	116
Şekil 4. 61 %100 Ce-TZP numunesinin SEM görüntüleri (10k X ve 15.11k X).....	117
Şekil 4. 62 %100 Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Beyaz Tanenin EDS Analizi.....	117
Şekil 4. 63 1550 °C sıcaklık ve 1 saat sinterlenmiş %100Y-TZP, %25Y-TZP/%75Ce-TZP ve %100Ce-TZP numunelerinin SEM görüntüleri (14,48k X, 15.73k X, 15.11k X)	118

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

GPa	Gigapascal
MPa	Megapascal
ΔT	Sıcaklık Farkı
T	Sıcaklık (°C)
μm	Mikrometre
α	Tepe açısı
E	Elastik Modülü
P	Yük

Kısaltmalar

PSZ	Kısmen stabilize edilmiş zirkonya
FSZ	Tam Stabil Zirkonya
ZTA	Zirkonya ile güçlendirilmiş alümina
TZP	Tetragonal zirkonya polikristaller
LTD	Düşük sıcaklık bozulması
CIP	Soğuk İzostatik Presleme
XRD	X ışınları difraksiyonu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDS	Enerji dağılımlı x-ışınları analizi
t	Tetragonal
m	Monoklinik
VSD	Vickers sertlik değeri
HV	Vickers sertliği
K_c, K_{Ic}	Kırılma Tokluğu

1.GİRİŞ

Zirkonyum oksit (ZrO_2) yani zirkonya seramikler, mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı günümüzde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Metal dioksit olan zirkonya (ZrO_2), Alman bilim adamı Martin Heinrich Klaproth'ın 1789 yılında bazı mücevherlerin ısıtılmasından sonra elde edilen reaksiyon ürünü olarak tarafından tanımlanmıştır. (Hench, 1991).

Zirkonyanın mekanik özellikleri, metallerin mekanik özelliklerine yakındır. 1975'te Garvie ve ark. zirkonyayı üstün mekanik özellikleri sebebiyle "seramik çelik" olarak adlandırdı (Hench, 1991). Zirkonya dayanım, tokluk, biyoyumluluk ve kimyasal inertlik gibi üstün özelliklerinden dolayı, otomotiv endüstrisinde, piston başları ve yüzeyleri gibi motor parçalarında, refrakter malzeme olarak, kesici aletlerin üretiminde, ekstrüzyon kalıplarında ve aşınmaya dayanıklı makine parçalarında, seramik filtre üretiminde, uyluk kemiği, kalça ve diz eklemleri protezlerinde biyomalzeme olarak, ayrıca yaygın olarak da dental uygulamalarda kullanılırlar. Önemi ve uygulaması her geçen gün artan güvenilir biyoyumlu biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya bu organ ya da dokuları desteklemek amacıyla kullanılan malzemelerdir. Biyomalzemeler resmi olarak Clemson Üniversitesi Biyomalzemeler Danışma Kurulu tarafından " Yaşam içindeki bir sistemle birleşen ya da yerine konulmak için tasarlanan sistematik ve farmakolojik olarak inert bir madde " olarak da tanımlanmıştır (Yılmaz, 2016; Parida, Behera ve Mishra, 2012).

Metal destekli seramik yapılar bu konularda üstün başarısını kanıtlamıştır. Ancak metal destekli seramik sistemlerin biyoyumluluğu konusunda yaşanan sıkıntılar nedeniyle metal destekli seramikler yerine tam seramik malzemelerin geliştirilmesi sağlanmıştır (Yazıcı, 2013). Dental restorasyonların estetik ve biyoyumlulukları konusundaki endişeler, dişe uygun renkte metal içermeyen malzemelere yönelimi sağlamış ve bu konuda seramiğin gelişimi çözüm olarak görülmüştür (Tekin, 2017).

Ağız sağlığı ve dişler insanların tarih boyu en çok önem verdiği konulardan birisidir. İnsanın genel görünümünün en belirleyici ve en önemli kriteri yüzün görüntüsüdür. Yüzün görüntüsü bireyin kişiliğinde psikolojik ve sosyal etkilere sahiptir. Nüfusun yaşlanmaları, insanların yaşam beklentileri ve yaşam tarzındaki gelişmeler ve buna bağlı olarak implant teknolojisindeki gelişmeler diş hekimliğinin önemi son yıllarda iyice artmıştır. Toplumlarda estetik beklentilerinin artmasıyla diş hekimleri ve

teknisyenlerinin bu beklentileri karşılamak için yoğun çaba sarf etmelerine sebep olmuştur (Dos Santo, Brandalise ve Savaris, 2017).

Zirkonya, oluşan yüksek gerilim streslerine dayanabilen en uygun seramiktir ve birçok özelliğiyle dental uygulamalar için en uygun malzemedir. Zirkonyanın üstün mekanik özelliklerini ve biyouyumluluğunun yanında dişe uygun renge ve iyi derecede yarı geçirgenlik özellikleriyle metal yerine kullanılması, estetik bakımdan zirkonyayı metale göre daha çekici kılmaktadır. Zirkonya sahip olduğu yüksek sıcaklık dayanımı, aşınma direnci, stabil yapısı, yüksek korozyon direnci, üstün biyouyumluluk özellikleri ve doğal görünümüyle uygun ve kullanılabilir bir dental malzeme olarak kabul edilmiştir. Seramiklerin kullanımı, vücuttaki etkisizlikleri, çeşitli şekil ve gözeneklerde tahlillerinin şekillendirilebilirliği, yüksek basınç dayanımı ve mükemmel aşınma özellikleri ile öne çıkmıştır (Yazıcı, 2013; Raghavendra, Varaprasad ve Jayaramudu, 2015).

Zirkonyum oksit yani zirkonya (ZrO_2), zirkonyumun kristal yapıya sahip bir oksididir. Zirkonya oldukça küçük taneciklerden oluşur. Zirkonya oda sıcaklığından erime noktasına olan $2680\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar üç faz gösterir. Saf zirkonyanın neredeyse aynı kristal yapıya ve benzer kimyasal bileşimlere sahip monoklinik(m), tetragonal(t) ve kübik(k) şeklinde üç polimorfu vardır. Zirkonya oda sıcaklığında monoklinik kristal yapıdadır. Atmosferik basınçta monoklinik faz, $1170\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıkta monoklinik faz, tetragonal faza dönüşür ve $2370\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır. Zirkonya $1170\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tetragonal yapıya dönüşürken %3-5'lik bir hacimsel küçülme meydana gelir. $2370\text{ }^\circ\text{C}$ 'den ergime sıcaklığı $2680\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ise zirkonya kübik faz şeklindedir (Uz, 2018; Yılmaz, 2016).

Zirkonya tokluğu, elastik modülü ve yüksek biyouyumluluk özelliklerinden dolayı ön plandadır. Zirkonyanın kendine özgü karakteristik davranışı tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasındaki %3-5'lik hacimsel değişimdir. Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasındaki hacim artışı zirkonyanın içerisinde çok sayıda mikro çatlakların oluşmasına yol açmaktadır. Bu malzemenin tokluğu, onun mühendislik malzemesi olarak kullanılmasına izin vermeyecek kadar düşüktür (Boyacıoğlu, 2007). Gerçekleşen hacimsel değişim saf ZrO_2 'dan malzeme üretimini ve kullanımını engellemektedir. Bu değişim zirkonyanın kısmen ya da tamamen stabilize edilmiş bir yapıda kullanılması ihtiyacını doğurmuştur (Yazıcı, 2013). Zirkonyanın oda sıcaklığında stabil olabilmeleri için kalsiyum oksit (CaO), itriyum oksit (Y_2O_3), magnezyum oksit (MgO), seryum oksit (CeO) gibi nadir toprak ve toprak alkali

elementlerin oksitleri kullanılarak malzeme stabilitesi sağlanıp tetragonal–monoklinik faz dönüşümündeki hacimsel değişimin kontrolünün sağlanmasının yanında malzemenin sertliğinin de yükseltilebildiği bilinmektedir (Uz, 2018).

Dental uygulamalarda sık sık kullanılan 3 farklı çeşit zirkonya içeren seramik sistemi bulunmaktadır. Bunlar kısmen magnezyum ile stabilize edilen zirkonya (Mg-PSZ), itriyum ile stabilize tetragonal zirkonya polikristalleri (3Y-TZP) ve zirkonya ile güçlendirilmiş alümina (ZTA) olarak sınıflandırılırlar (Yazıcı, 2013).

Tetragonal zirkonya polikristalleri yani TZP esaslı malzemelerde mikroyapı, ince boyutlu tetragonal tanelerden meydana gelir. Tetragonal faz oda sıcaklığına kadar yarı karardır ve buda malzemeye yüksek tokluk verir. Ayrıca tetragonal faz yapılacak, metalografik işlemler boyunca kırılmalara karşı malzemeye direnç kazandırır (Boyacıoğlu, 2007). Günümüzde Y_2O_3 , zirkonya için stabilizatör olarak sıklıkça kullanılan oksitlerdendir. Saf zirkonya içerisinde % 3-5 oranında Y_2O_3 ilavesiyle özellikle diş hekimliğinde olmak üzere daha birçok farklı alanda kullanılan tetragonal zirkonya polikristali (Y-TZP) elde edilir (Bultan, Öngül ve Türkoğlu, 2010). Y-TZP seramikleri, alümina implantlarının yerini alması ve alüminanın gevreklik, düşük mukavemet gibi zayıf mekanik özellikleri iyileştirilme amacıyla yaklaşık yirmi yıl önce geliştirilmiştir. Y-TZP seramikleri için yapılan testler, 2 yıldan sonra seramiğin kırılma tokluğundaki ve mukavemetindeki düşüşün alüminaya göre çok daha fazla olduğunu göstermiştir (Arın, 2007).

Zirkonya seramiklerinin düşük sıcaklık bozulması ve yaşlanması dezavantajları olarak bilinmektedir. Zirkonya yaşlanmasının kontrol edilebilerek düşürülebileceği bazı çalışmalarda savunulmuştur. Bazı çalışmalar da ise zirkonyanın tam olarak kararlı olmadığı için vücutta kullanılmasının uygun olmadığını belirtmiştir. Ancak ZrO_2 'nin dental uygulamalardaki estetik uyumluluğu ve mekanik yararları nedeniyle yaşlanma problemi göz önüne alınmayarak kullanımı artışa sebep olmuştur (Arın, 2007).

Zirkonya seramiklerin özelliklerinin geliştirilmesi ve buna bağlı olarak daha fazla uygulamada kullanılması için günümüzde çalışmalar fazlaca sürmektedir. Y-TZP'nin yüksek mukavemeti, Ce-TZP'nin yüksek tokluğu gibi yüksek fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı TZP seramikleri, çelik seramik adaylarından biri haline gelmiştir. Bununla birlikte akademik çalışmalarda hala TZP'nin potansiyeli ve çok yönlü uygulamaları nedeniyle bilim insanının çok fazla ilgisini çekmektedir (Lee, Kim, Koo ve Bae, 2008).

Günümüzde kısmen stabilize zirkonyanın en geniş grubu, itriyum (Y), seryum (Ce) gibi stabilize edici ajanlar kullanılarak stabilize edilmiş katkılı tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP) içerikli zirkonya esaslı malzemeler ve kompozitlerdir. Seryum ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristallerin (CeO_2 -TZP), yüksek kırılma tokluğu ve yaşlanmaya karşı iyi dayanıklılığı bilinmektedir. Bununla birlikte, CeO_2 katkılı TZP'nin, Y_2O_3 katkılı TZP ile kıyaslandığında daha düşük mukavemet ve sertlik özelliklerine sahip olduğu bilinmektedir (Ghouli, Ayatollahi ve Bushroa, 2018). Ce-TZP seramiklerinde tetragonal fazın dayanımı yükselmiştir ve bu seramikler tane boyutları arasındaki farklılığa bağlı olarak yüksek kırılma tokluğu gösterirler (Arın, 2007). TZP malzemelerinin daha fazla uygulamada kullanımı için Ce-Y-TZP seramiğinin geliştirilmesi bir seçenek olabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada amaç farklı kompozisyon değerlerinde itriyum(Y) ve seryum(Ce) ile stabilize edilen tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP) hazırlamaktır. Bu malzeme ön şekillendirme presi, soğuk izostatik presleme ve sinterleme aşamalarıyla elde edilecek, bu aşamalarda kullanılan sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme sürelerini değiştirilerek parametrelerin malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi belirlenecektir. Ce-TZP'nin düşük sertliği itriyum (Y) katkısı ile Y-TZP'nin düşük kırılma tokluğu seryum (Ce) katkısı ile iyileştirilmesi hedeflenerek, yüksek sertlik ve yüksek kırılma tokluğu olan Ce-Y-TZP'nin geliştirilmesi ve hedeflenen üstün özellikler için en uygun stabilize oranları üzerine çalışılacaktır. Üretilen biyouyumlu zirkonya esaslı malzemenin, medikal seramik olarak geliştirmesi ve özellikle dental uygulamalarda kullanılabilir oluşu test edilecektir.

2.LİTERATÜR

2.1 Biyomalzemeler

Biyomalzemeler, tıp, dişçilik, veterinerlik veya eczacılık uygulamalarında kullanılan ve genellikle dokular içine yerleştirilen, vücudun dokuları ile yakın ve sürekli temas halinde olan maddelerdir. Biraz daha kısaca tanımlanırsa biyomalzeme, biyolojik sistemlerle etkileşimi amaçlanan bir tıbbi cihazda kullanılan cansız bir malzemedir. Kimyasal, mekanik, fiziksel ve biyolojik özellikler de dâhil olmak üzere bir özellik kombinasyonuna sahip olmaları nedeniyle diğer malzemelerden ayırt edilebilirler ve bu özellikleri onları kullanıldığı ortam içinde güvenli, etkili ve güvenilir şekilde kullanımı uygun kılar (Williams, 1987).

Biyomalzemenin literatürde birçok tanımı vardır. Ulusal Sağlık Enstitüleri'nde yapılan tanımlardan biri olan, “ herhangi bir madde (bir ilaç dışında) veya sentetik veya doğal kökenli, herhangi bir süre boyunca kullanılabilen, vücudun dokusu, organı veya işlevi tedavi eden, artıran veya değiştiren bir sistemin bir bütününün veya bir parçası olarak kullanılabilen sentetik maddelerin bileşimidir ” olmuştur (Snyder ve Helmus, 2003). Clemson Üniversitesi Biyomateryaller Danışma Kurulu tarafından resmi olarak biyomalzeme “ Yaşam içindeki bir sistemle birleşen ya da yerine konulmak için tasarlanan sistematik ve farmakolojik olarak inert bir madde” olarak tanımlamıştır (Parida vd. 2012). Avrupa Biyomalzemeler Derneği göre ise bir biyomalzeme “vücudun herhangi bir dokusunun veya organını işlevini değerlendirmek, tedavi etmek, güçlendirmek veya değiştirmek için biyolojik sistemler ile ara birim oluşturma amaçlı bir malzemedir” olarak tanımlamıştır (Gentleman, Ball ve Stevens, 2010).

Nüfusun yaşlanması, yaşam beklentisi ve yaşam tarzındaki değişim ve buna bağlı olarak implant teknolojisindeki gelişmeler nedeniyle tıbbi implantların kullanımı son yıllarda artmıştır. Kazalar veya hastalıklar nedeniyle hasar gören dokuların iyileşmesine yardımcı olmak için gerekli özelliklere sahip olan biyomalzemelerin geliştirilmesi, tıp ve mühendislik alanlarını içeren bilimsel alandaki en büyük zorluklardan biridir (Lasprilla vd. 2012). Tablo 2.1’ de problem türüne göre insan vücudunda kullanılan bazı biyomalzemelere örnekler verilmiştir.

Tablo 2. 1 Problem türüne göre insan vücudunda kullanılan biyomalzeme örnekleri (Parida vd. 2012)

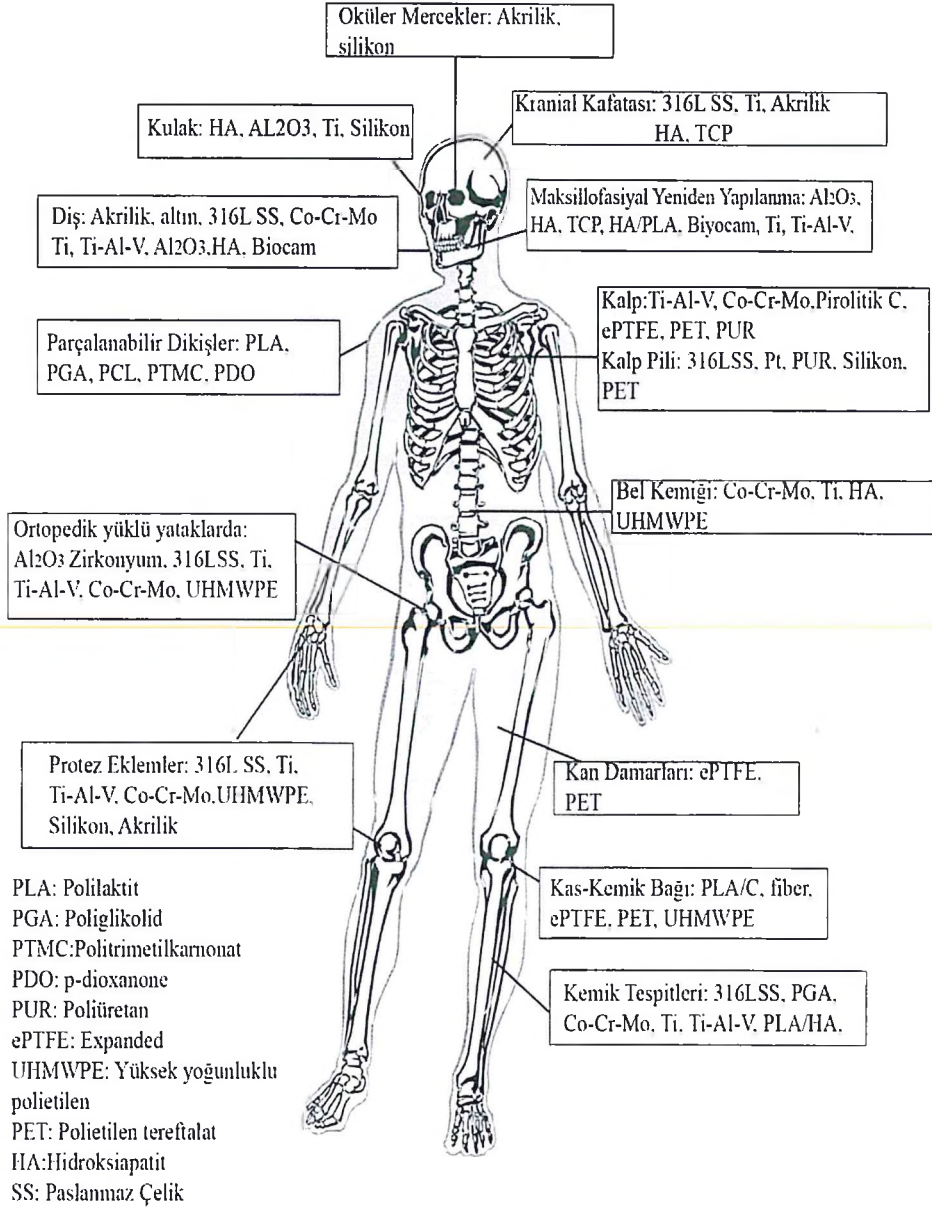
Problem Alanı	Örnekler
Hastalıklı veya hasarlı parçanın değiştirilmesi	Yapay kalça eklemi, böbrek diyaliz makinesi
İyileşmeye yardımcı	Dikişler, kemik plakaları ve vidalar
Fonksiyonu geliştirmek	Kalp pili, göz içi lensi
Doğru fonksiyonel anormallik	Kalp pili
Doğru kozmetik problem	Büyütme mamoplasti
Teşhis için yardım	Problar ve kateterler
Tedaviye yardım	Kateterler, drenaj

Biyomalzeme çalışmasına tıp, biyoloji, kimya, doku mühendisliği ve malzeme bilimi unsurlarını kapsayan “Biyomalzeme Bilimi” denir. Yaşlanan nüfus, genç ve orta yaşlı adayların cerrahi girişim tercihlerini arttırma, teknolojiyi ve yaşam tarzını iyileştirme, vücut fonksiyonelliğini daha iyi anlama, daha iyi estetik ve daha iyi fonksiyonlara ihtiyaç duyma gibi faktörler nedeniyle “Biyomalzeme Bilimi” günden güne gelişmektedir. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi insan vücudunda birçok alanda kullanılan biyomalzemelere örnekler verilmiştir. Gün geçtikçe büyük gelişmeler gösteren biyomalzeme biliminde, biyolojik sistemler içerisinde uyum gösteren malzemelerin geliştirilmesi için çalışmalar hızla sürmektedir. Biyomalzemeler alanında günden güne istikrarlı şekilde ve güçlü bir büyüme yaşandığından, birçok şirket yeni ürünlerin geliştirilmesi için daha fazla yatırım yapmaya başlamıştır (Gümüşderelioğlu, 2002; Raghavendra vd. 2015).

Tablo 2. 2 Organlarda kullanılan bazı biyomalzemeler (Parida vd. 2012)

Organlar	Örnekler
Kalp	Kalp pili, yapay kalp kapağı, toplam yapay kalp, kan damarları
Akciğer	Oxygenator makinesi
Göz	Kontakt lens, göz içi lensi
Kulak	Yapay stapes, koklea implantı
Kemik	Kemik plakası, intramedüller çubuk
Böbrek	Kateter, stent, Böbrek diyaliz makinesi
Mesane	Kateter ve stent

Biyolojik olmayan malzemelerin insan vücuduna sokulduğu tarih çok eskilere dayanmaktadır. ABD'de bulunmuş bir insanın kalıntıları bazı tartışmalarla birlikte yaklaşık 9000 yaşında olduğu söylenmiştir. Günümüzde organlarda kullanılan bazı biyomalzemelere Tablo 2.2'de örnekler verilmiştir.



Şekil 2. 1 İnsan vücudunda kullanılan bazı biyomalzemeler (Güven, 2014)

2.1.1 Biyomalzemelerin Gelişimi ve Özellikleri

Biyomalzeme kullanımı bilimsel anlamda yakın tarihli bir alan olarak bilinsede uygulama açısından tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Eski Mısırlılar ve Avrupalılar Orta Çağ'da vücudu onarmak için bu tür malzemeleri kullandı. (Gentleman

vd. 2010). Günümüzde ise insan vücudundaki sistemlerde kullanılan biyomalzemelere örnekler Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2. 3 Sistemlere göre kullanılan biyomalzemeler (Parida vd. 2012)

Sistemler	Örnekler
İskelet	Kemik plakası, total eklem replasmanları
Kas	Dikişler, kas stimülatörü
Sinir	Hidrocefali drenajı, kalp pili, sinir stimülatörü
Endokrin	Mikrokapsüllenmiş pankreas adacık hücreleri
Üreme	Büyütme mamoplasti, diğer kozmetik değiştirmeler

Diş hekimliğinde çok eski zamanlarda başlanan altın kullanımının yanı sıra, bronz ve bakırdan yapılan kemik implantlarının kullanımı da çok eskilere dayanmaktadır. 19. Yüzyılın ortalarına kadar bakır zehirleyici etkilere rağmen daha uygun bir malzeme bulunamadığından implantlar olarak kullanımı devam etmiştir. Bu yıllardan itibaren farklı malzemelerin kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiş, 1938’de vitalyum alaşımından ilk metal protez üretilmiş. 1960’lara kadar kullanılan bu protezler, metal korozyona uğradığında ciddi tehlikeler yaratmıştır (Gümüşderelioğlu, 2002). Aynı zamanda vanadyum çeliği gibi malzemeler iyi mekanik özelliklerinden ötürü biyomateryal olarak seğilse de, vücutta hızlı bir şekilde aşınmıştır ve iyileşme süreçleri üzerinde olumsuz etkilere neden olmuşlardır (Ratner D., Hoffman A.S., Schoen F. J. ve Lemons J. E., 1947). Son 30 yılda 40’ı aşkın metal, seramik ve polimer, vücudun 40’dan fazla değişik parçasının onarım ve yenilenmesi için kullanıldı.

Günümüzde Tablo 2.4’de yaygın uygulama alanı olan implant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemelere örnekler verilmiştir. Bu malzemelerden alümina ve zirkonya herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmaksızın 1972’de kullanılmaya başlanmıştır. Ancak bu seramiklerin inert yapıları nedeniyle dokuya bağlanamamaları çok çabuk zayıflamalarına neden olmuştur. Aynı yıllarda Hench tarafından geliştirilen biyoaktif seramikler (biyocam ve hidroksiapatit gibi) ile bu sorun çözülmeye çalışılmıştır (Gümüşderelioğlu, 2002). Günümüzde biyomalzemeler tıp, dişçilik ve biyoteknoloji boyunca yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde var olan biyomalzemeler alanındaki günlük gelişmeler gösterdi ve çok fazla yenilikler ile değiştirildikleri için 50 yıl önce mevcut değildi (Raghavendra vd. 2015). Fakat günümüzde biyomalzemedeki kaynaklı ve çözülememiş sorunlar devam etmektedir.

Bunların çözümünde doku mühendisliği ve gen tedavisi alternatif yaklaşımlar sunuyorlardır. Özellikle nanoteknoloji ve bilişim alanındaki gelişmeler gibi birçok alanda olan gelişmeler, daha iyi özelliklere sahip ve gelişmiş biyomalzemelerin üretilmesini kolaylaştırmaktadır. (Gümüşdereliöglü, 2002).

Tablo 2. 4 İmplant cihazlarda kullanılan doğal ve sentetik malzemeler (Gümüşdereliöglü, 2002)

Uygulama Alanı	Malzeme Türü
İskelet Sistemi	
Eklemler	Titanyum ve alaşımları
Kemik kırıklarında kullanılan levhalar	Paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları
Kemik dolgu maddesi	Polimetil metakrilat
Şekil değiştiren kemiklerin tedavisinde	Hidroksiapatit
Yapay tendon ve bağlar	Teflon
Diş implantları	Titanyum, alümina, zirkonya, kalsiyum fosfat
Kalp-damar Sistemi	
Kan damarı protezleri	Poli (etilen teraftalat), teflon, poliüretan
Kalp kapakçıkları	Paslanmaz çelik, karbon
Kataterler	Silikon kauçuk, teflon, poliüretan
Organlar	
Yapay kalp	Poliüretan
Duyu Organları	
İç kulak kanalında	Platin elektrotlar
Göz içi lensler	Polimetil metakrilat, silikon kauçuk,
Kontakt lensler	Silikon-akrilat, hidrojeller
Kornea bandajı	Kolajen, hidrojeller

Biyomalzemenin gerekli özellikleri, özel cihaz uygulaması veya geçici kullanımından, kalıcı implanta kadar değişen cihazın fonksiyonel ömrü ile belirlenir. Tıbbi cihazlar için kullanılacak biyomalzemeler ise sentetik polimerler, biyobozunur polimerler, biyoaktif malzemeler, doğal makromoleküller (yani biyo-polimerler), metaller, karbonlar ve seramikler olabilir. Sterilize edilmiş cihazın imal edildiği malzemelerin toksik olmayan, karsinojenik, antijenik ve mutajenik olmayan gibi temel biyoyumluluk gereksinimlerini karşılaması gerekir (Helmus, Gibbons and Cebon, 2008).

Çok sayıda tasarım ve ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilenden östenitik paslanmaz çelik ve alüminaya kadar değişen bir malzeme seçimi vardır (Williams, 1987). Biyomalzeme insan vücuduyla temas edeceği süre gerçekleştireceği işlev ve fiziksel, kimyasal, mekanik ve biyolojik özelliklerinin birleşimine dayanarak seçilir. Biyomalzemeler, insan vücudunun çeşitli alanlarındaki çeşitli uygulamalar için kullanılabilir. Bununla birlikte, bu uygulamaların her biri için gereken özellik, bu biyomalzemelerin organ ve dokularla temas halindeyken tolerans derecesidir. Bu yönüyle uyum sağlamak için, biyomalzemelerin her bir özel uygulamaya mümkün olan en iyi şekilde hizmet vermesi için kritik ayarlamalar yapılması gerekir (Dos Santo vd. 2017). Tablo 2.5’de biyomalzemelerin bazı kullanım alanlarında gerekli mekanik özellikleri, dayanımları ve gerekli fiziksel özellikleri örneklenmiştir (Raghavendra vd. 2015).

İdeal biyomalzeme veya malzeme kombinasyonu aşağıdaki özellikleri sergilemelidir:

- Olumsuz doku reaksiyonlarını önlemek için biyolojik olarak uyumlu bir kimyasal kompozisyon,
- Bozulmaya karşı mükemmel direnç (örneğin, metaller için korozyon direnci veya polimerlerde biyolojik bozulmaya karşı direnç),
- Eklem dayandığı döngüsel yüklemeyi sürdürmek için kabul edilebilir güç,
- Kemik erimesini en aza indirmek için düşük bir modül,
- Aşınma hasarının oluşmasını en aza indirmek için yüksek aşınma direnci (Davis, 2003).

Tablo 2. 5 Biyomalzemelerin bazı kullanım alanları için gerekli özellikler

Mekanik Performans	
Kalça Protezi	Güçlü Ve Sert
Tendon Malzemesi	Güçlü Ve Esnek
Kalp Kapağı Broşürü	Esnek Ve Sert
Eklem Kıkırdak	Yumuşak Ve Elastomerik
Diyaliz Zarı	Güçlü, Esnek ve Elastomerik Olmayan
Mekanik Dayanıklılık	
Katater	3 Gün
Kemik Plakası	6 Ay Veya Daha Uzun
Kalp Kapakçığında Bröşür	Hastanın Ömrü Boyunca Yırılmadan Dakikada 60 Kez Esnemeli

Tablo 2. 5 Biyomalzemelerin bazı kullanım alanları için gerekli özellikler (Devamı)

Kalça Eklemi	10 Yıldan Fazla Süre Ağır Yük Altında Çalışmalı
Fiziksel Özellik	
Diyaliz Zarı	Geçirgenlik
Kalça Eklemi	Yüksek Kayganlık
Göz İçi Lensi	Netlik Ve Kırılma

Mühendislik ve tıp alanındaki gelişmeler, biyomalzemeler için daha da özelleşmiş özelliklerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Kemiğe yakın young modülü olan biyomalzemeler, düzgün bir gerilme dağılımı sağladıkları ve implant yerleştirilmesinden sonra gerilmeyi önledikleri için önerilmektedir. Basma ve akma dayanım özellikleri kırılmaları önler ve fonksiyonel stabiliteyi artırır. Süneklik, biyomalzeme oluşumunu modellemek ve dış biyomalzemeleri için önemlidir. Malzemenin sertliğindeki artış, aşınma oranını azaltır, mukavemetindeki artış ise kırılmayı daha zor hale getirir. Bu özellikler, biyomateryalin işlem kabiliyetini tanımlamanın yanı sıra, başarının ve biyoyumluluğun değerlendirilmesinde kullanılır. Kalça implantı veya eklem değiştirme için kullanılan biyomalzemeler uzun süre boyunca kesinti veya kırılma olmadan döngüsel yükler taşımalıdır, bunun aynısı kalp valfleri için de geçerlidir. Aşınma ise malzeme yüzeyinin alınmasına neden olur ve bu işlem temas halindeki iki yüzeyin hareketi ile gerçekleşir. Yorgunluk ve aşınma sorunu biyomateryal parçaların temas hareketinin zorunlu olduğu kalça protezi gibi biyomalzeme kullanımlarda meydana gelebilir (Dos Santo vd. 2017).

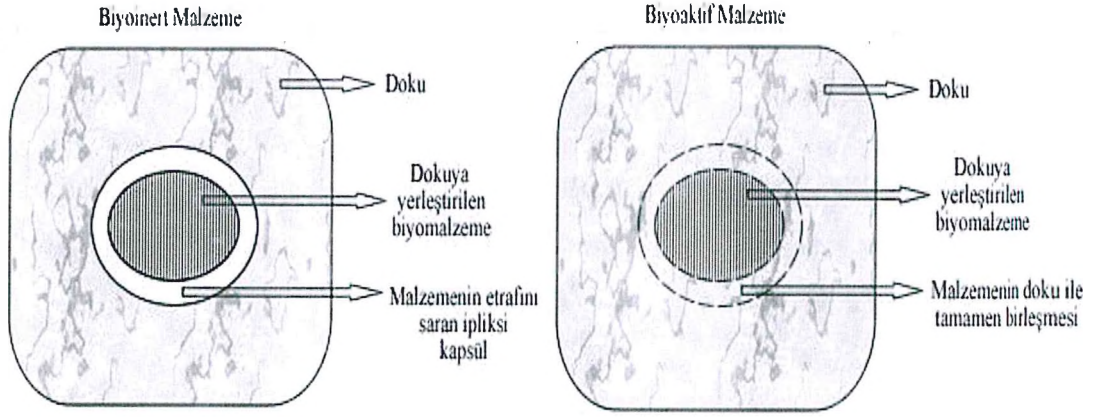
Biyomalzemeler fizyolojik ortamıyla kimyasal reaktivitelerine göre biyoinert, biyoaktif ve biyoemilebilir olarak nitelendirilebilir (Dos Santo vd. 2017). Biyomalzemenin bileşimindeki nispeten küçük değişikliklerin biyoinert, biyoemilebilir veya biyoaktif olup olmadığını önemli ölçüde etkileyebileceğini kabul etmek önemlidir (Hench, 1998). Biyomateryal olarak kabul edilmek için, vücutta iltihaplanma, toksik reaksiyonlar ve alerjenik semptomlara neden olmamakla birlikte, biyoyumlu, biyofonksiyonel, biyoaktif, biyoinert ve sterilize edilebilir olmalıdır (Dos Santo vd. 2017).

Biyoinert malzeme, vücut tarafından tolere edilen, ancak materyal ile doku arasında kimyasal reaksiyonun olmadığı materyallerdir (Dos Santo vd. 2017). Biyoinert malzemelerde doku ile malzeme temas ettiğinde malzemenin etrafına iplikli bir kapsül

oluşturur ve bu kapsül doku ile malzeme arasında bariyer görevi görür. Bir malzemenin biyoinertlik derecesi bu oluşan kapsülün kalınlığına göre değişmektedir. Bu yüzden malzemelerin sadece hareket olmadığı zaman ‘morfolojik sabitleme’ gerçekleşebilir. Biyoinert malzemelere yük uygulanırsa kapsüle hapsolmuş malzeme iyice gevşeyerek olumsuz sonuçlar verebilir. Bu yüzden daha iyi sonuç almak için biyoinert malzemelere doku ile aktif bağlar kurabilen bir malzeme ile yüzey kaplanmalıdır. Şekil 2.2 biyoinert ve biyoaktif malzemelerin dokularla ilişkisi verilmiştir. (Yelten, 2010).

Sert dokuyu biyomalzemelerle değiştirmek için en erken girişim, yaralanma ve hastalığın neden olduğu kusurları onararak temel fonksiyonları geri getirmeyi amaçlar bununla birlikte amaç fizyolojik ortamdan asgari biyolojik tepkiyi ortaya çıkarmaktır. Bu malzemeler şimdi büyük ölçüde “Bioinert” olarak sınıflandırılmaktadır ve toksik bir tepkinin olmayışı başarılı bir sonuç olarak değerlendirilecektir. Biyoinert malzemeler, toksik ve biyolojik olarak aktif değildir. Biyoinert malzemelere örnekleri alümina, zirkonya, titanyum ve alaşımlar ve karbon örnek verilebilir (Best S., Porter A., Thian E. ve Huang J., 2008; Günhan, 2014; Dos Santo vd. 2017).

Biyoaktif malzeme, 1969 yılında Hench tarafından biyoaktif bir materyal “ dokular ve materyal arasında bir bağ oluşumu ile sonuçlanan materyalin arayüzünde spesifik bir biyolojik tepki ortaya çıkaran bir materyal” olarak tanımlanmıştır. (Asthana ve Bhargava, 2014). Biyoaktif, kemik entegrasyon işlemi olarak nitelendirilen kemik dokusu ile kimyasal bağlar oluşturabilen malzemelerdir. Bu işlemle kemik dokusu, kaplamayı kemik hücreleri tarafından teşvik eden implante malzemeye bağlanır. Biyoaktif olarak kullanılan malzemelerden bazıları kalsiyum fosfat, hidroksiapatit ve kalsiyum fosfat bileşiği bazlı camlardır (Dos Santo vd. 2017). Biyoaktif maddeler canlı dokular veya sistemle etkileşime girme kapasitesine sahiptir (Sharma vd. 2013). Biyoaktif malzemeler biyo emilebilir ve biyoinert malzemeler arasında orta düzey malzemelerdir (Hench, 1998). Biyomalzemeler hasarlı organları veya dokuları onarmak veya değiştirmek için kullanılan elementlerdir. Bu alan bir bilim olarak gelişmeye başladığında biyomalzemeler üzerine araştırmalar 1960'larda başlamıştır. İlk başta inert malzemelerdi ve 1980'lerden itibaren ikinci bir nesil olarak biyoaktif malzemeler başladı ve bu malzemeler dokuların yerini alabilirler (Ferreira ve Inés, 2016).



Şekil 2. 2 Biyoinert ve biyoaktif malzemelerin dokularla ilişkisi (Yelten, 2010)

Biyobozunur malzemeler, vücutla temas ettiğinde belli bir süre boyunca bozulan, çözünen veya emilen maddelerdir. Biyobozunur malzemeler vücut ortamı içinde çözünerek malzemeyi çevrelemiş olan dokunun yerini alır. Ancak bu çözünme sırasında toksik bir kalıntının bulunmaması gerekir. Bu malzemeler zaman geçtikçe dokudan ayrılamaz olurlar. Çünkü malzemeyle doku yüksek derecede etkileşim halindedirler. Biyoemilebilir malzemelere trikalsiyum fosfat, polilaktik asit, kalsiyum fosfatlar ve biyocamlar örnek olarak verilebilir (Yelten, 2010).

2.1.1.1 Biyouyumluluk

Biyouyumluluk, son zamanlarda malzeme bilimi alanında bir büyüme gösterdi ve bazı malzemelerin vücudun bazı bölümlerinin ve işlevlerinin yerine koymak, yardımcı olmak ve tamir etmek için başarıyla kullanıldığını söylemek çok anlamlı hale geldi. Bu malzemeler biyomalzeme olarak adlandırılır. Çeşitli bilim adamları tarafından biyomateryal için çok sayıda tanım bulunurken zamanla keşfedilmemiş veya tanımlanamayan bir kapsamda bu tanımlara eklemektedir. Biyomalzemeler başlangıçta tıbbi cihazda kullanılan ve biyolojik sistemlerle etkileşime girmesi amaçlanan kullanılamaz bir malzeme olarak tanıtılmıştı.

Biyouyumluluk ise “ bir materyalin belirli bir durumda uygun bir ev sahibi tepkisi ile gerçekleştirme kabiliyeti ” olarak tanımlandı (Jaganathan, Supriyanto, Murugesan, Balaji ve Asokan, 2014). Ayrıca biyouyumluluk, bir tıbbi cihazın herhangi bir ortopedik uygulamada sahip olması gereken temel karakteristiktir yani, etkileşimin lokal ve sistemik konukçu ortamını (kemik, yumuşak dokular, plazmanın iyonik bileşimi, ayrıca hücre içi ve hücre dışı sıvılar) olumsuz etkilememelidir (González, 2009).

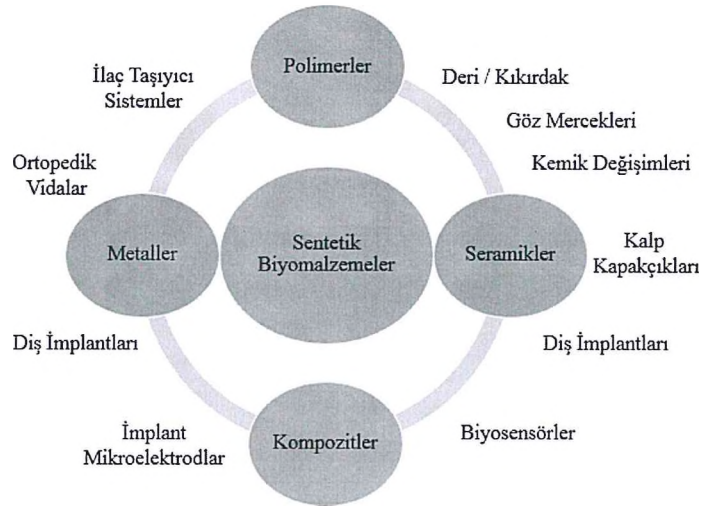
“Biyouyumluluk” terimi, en son araştırma bulgularına dayanarak isimlendirmeyi yeniden tanımlamaya devam ettiğinden biraz belirsizdir. Biyouyumluluk genellikle asgari yan etkilere neden olurken implantasyon için elverişli özelliklere sahip bir biyomateryali ifade eder (Lam ve Wu, 2012).

Bedenle etkileşime girecek bir malzeme seçerken, incelenmesi gereken ilk kriter biyouyumluluğudur. Bir biyomateryal kesinlikle toksik olmamalıdır. Yani, bir malzemenin işlevsel olması için, vücutta toksik olmayan veya etkisiz olduğundan daha fazla olması gerektiği, bunun yerine amacını yerine getirebilmesi için vücuda uygun bir tepki vermesi gerektiği kabul edilmektedir (Gentleman vd. 2010).

Biyouyumluluk kavramı, implantın belirli bir materyalin doğasında var olan bir özellik olmak yerine amacını yerine getirme kabiliyetine bağlı değildir. Bazı materyaller bazı durumlarda tamamen uygun ve 'biyouyumlu' olabilirken, diğerlerinde de tamamen işlevsiz olabilirler. Günümüzde hastalarda kullanılan biyomalzemelerin çoğu, minimal bir yanıt ortaya koydukları için işlevsel olsa da, alan daha iyi bir sonuç elde etmek için vücutla aktif olarak etkileşime girmeye çalışan materyalleri içerecek şekilde genişlemektedir (Gentleman vd. 2010).

2.1.2 Biyomalzeme Türleri

Genel olarak biyomalzemeler Şekil 2.3’de görüldüğü gibi polimerler, metaller, seramikler ve kompozitler olmak üzere 4’e ayrılırlar. Bu biyomalzemeler türleri bazı avantaj ve dezavantajlarıyla, ayrıca kullanım alanı örnekleriyle Tablo 2.6’de özetlenmiştir.



Şekil 2. 3 Biyomalzeme türüne göre bazı kullanım alanları

Tablo 2. 6 Biyomalzeme türlerinin bazı avantajları ve dezavantajları (Raghavendra vd. 2015)

Biyomalzeme türü	Örnek	Avantaj	Dezavantaj
Polimer	Naylon, Silikonlar, PTFE	Esnek, İmalatı kolay	Güçlü değil, zamanla deforme olabilir, bozulabilir
Metal	Titanyum, Paslanmaz çelikler, Co-Cr alaşımları, Altın	Kuvvetli, Sert, Bükülebilir	Paslanabilir, Yüksek yoğunluk
Kompozit	Çeşitli kombinasyonlar	Kuvvetli, İhtiyaca uygun tasarım	Yapımı zor
Seramik	Alüminyum oksit Karbon Zirkonya	İyi biyouyumluluk, İnert, Basınç dayanımı, İyi estetik özellikler	Kırılgan, Yapımı zor, Kötü yorulma dayanımı

2.1.2.1 Polimer Biyomalzemeler

Polimer, tekrarlanabilir birimlerden oluşturan uzun zincir şeklindeki moleküllere denir. Tıp uygulamalarında çok çeşitli polimer biyomalzemeler kullanılmaktadır. Polimerler biyomedikal uygulamalar için uygun malzemelerdir ve çeşitli yumuşak dokuların değiştirilmesi ve çoğaltılması ayrıca kalp ve damar ile ilgili alanlarda da kullanılır. İmplant olarak kullanılan çok sayıda polimerik malzeme vardır. Kardiyak valfler, yapay kalpler, vasküler greftler, meme protezi, diş malzemeleri, kontakt ve göz içi lensleri, ekstrakorporeal oksijeneratörler armatürleri, diyaliz ve plazmaferez sistemleri, tıbbi ürünler için kaplama malzemeleri, cerrahi materyaller, doku yapıştırıcılar gibi mevcut uygulama alanları vardır (Raghavendra vd. 2015).

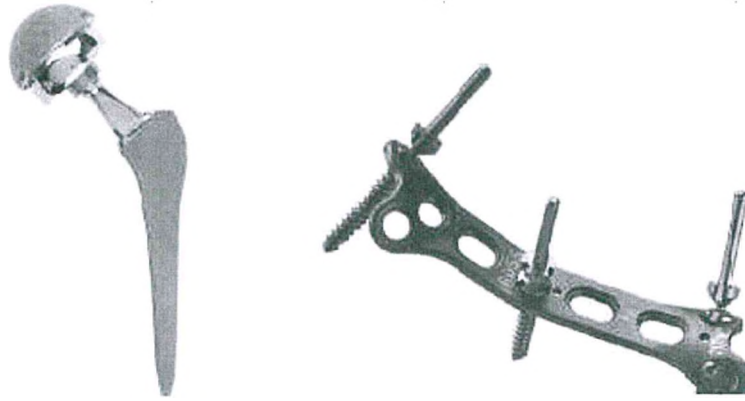
Polimer bazlı malzemeler, tüm biyomalzemeler arasında özelliklerde ve işlemlerde en yüksek çok yönlülüğü sunar. Polimerik biyomalzemelerin diğer malzeme sınıflarına göre avantajları, üretme kolaylığı, ikincil işlenebilirlik kolaylığı, istenen

mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olma ve düşük maliyetleridir (Raghavendra vd. 2015).

2.1.2.2 Metal Biyomalzemeler

Metaller, çok hareketli elektronlarla yönsüz metalik bağlara sahip inorganik malzemeler olarak tanımlanırlar. Elektrik iletme yeteneklerine ek olarak güçlüdürler ve nispeten kolay bir şekilde karmaşık şekillere dönüşürler (Bauer vd. 2013). Metal ve metal alaşımların sahip olduğu bağlar ve kristal yapılarından dolayı sahip oldukları iyi mekanik özellikleri, metallerin biyomalzeme olarak sıkça kullanılmasına neden olmaktadır. (Gümüşderelioğlu, 2002).

Gerekli biyomalzemeyi tasarlamak için metaller çok önemli bir malzeme olarak tercih edilirler. Biyomedikal uygulamalar için metal esaslı malzemelerin seçiminde mükemmel biyoyumluluk, uygun mekanik özellikler, iyi korozyon direnci ve düşük maliyetleri etkilidir (Raghavendra vd. 2015). Metallerin canlı organizmada korozyon direnci, bozulma nedeniyle malzeme özelliklerinin bozulmasını önlemek için en önemli ön koşullardan biridir. Ayrıca, biyoyumluluk garanti edilmeli, böylece kaçak korozyon ürünlerinden veya aşındırıcı parçacıklardan kaynaklanabilecek konakçı dokunun zarar görmesinden kaçınılmalıdır (Bauer vd. 2013).



Şekil 2. 4 Paslanmaz çelik implant örnekleri (Özkan, Şişik ve Öztürk, 2016)

Tarih boyunca, metaller teknolojik gelişimin sağlanmasında temel bir rol oynamıştır. Bu hiçbir yerde tıbbi implantların geliştirilmesinden daha belirgin değildir. 1960'larda, üstün cerrahi tekniklerin geliştirilmesiyle birlikte metalurjinin daha iyi anlaşılması, paslanmaz çelik gövdeden yapılan ilk total kalça implantının implantasyonu ile sonuçlanmıştır. Bu öncü çalışmadan bu yana, metalik implantlar bugüne kadar yapılan geniş bir endüstri haline gelmiştir. (Gentleman vd. 2010).

Kobalt-krom alaşımları yapay kalp kapakçıkları, kalça protezi (Şekil 2.5), diş protezi, ortopedik sabitleme plakaları, yapay eklem bileşenleri, damar stentleri, paslanmaz çelikler diş protezleri, ortopedik sabitleme plakaları, damar stentleri, titanyum alaşımları yapay kalp kapakçıkları, diş implantları, yapay eklem bileşenleri, ortopedik vidalar, kalp pilleri, damar stentleri, altın veya platin diş dolguları, koklear implantlar için elektrotlar, gümüş-kalay-bakır alaşımlar ise diş amalgamlarında yaygın olarak kullanılan metallerdir (Bauer vd. 2013).



Şekil 2. 5 Kobalt-krom alaşımından yapılmış bir kalça protezi (Özkan vd. 2016)

Metalik biyomalzeme türünde insan vücudunda kullanılan ilk metal, Sherman-Vanadyum Çeliğidir. Biyomalzeme yapımı için ilk kullanılan paslanmaz çelik 302 kalite çeliğidir. Bu paslanmaz çelik, vanadyum çeliğinden mekanik özellikleri üstündür hem de korozyon direnci daha gelişmiştir. Vanadyum çeliğine yapılan testler sonrası korozyon direncinin kullanıma uygun olmadığı bulunmuştur ve biyomalzemelerde kullanımına son verilmiştir (Gümüşderelioğlu, 2002; Yılmaz, 2016).

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan metal türü, implantın fonksiyonlarına ve biyolojik ortamına bağlıdır. Metaller yük taşıyan implantlar için en yaygın kullanılanlardır. Örneğin, en yaygın ortopedik ameliyatlardan bazıları, metalik implantların implantasyonunu içerir (Davis, 2003). Yük taşıyan dental ve ortopedik implantlar tasarlanırken metallerin mekanik özellikleri büyük bir öneme sahiptir. Bununla birlikte, implant yapay eklemler gibi yüksek aşınma direnci gerektirdiğinde, amaca hizmet etmek için Co, Cr, Mo alaşımları kullanılır (Raghavendra vd. 2015). Bunlar, basit tellerden ve vidalardan kırılma tespit plakalarına ve kalçalar, dizler, omuzlar, ayak bilekleri gibi uygulamaların eklem protezlerine (yapay eklemler) kadar uzanır. Ortopedi için, metalik implantlar çene ve yüz cerrahisi, ve diş malzemeleri olarak, çene yüz cerrahisinde kullanılır (Davis, 2003). Metalik implant materyallerine olan talep birçok klinik denemeye karakterize edilir. Uzun bir süre içinde iyi bir yük iletiminin yanı sıra kemiğe yakın mekanik sertliğin sağlanması için yüksek bir mekanik direnç önerilir (Bauer vd. 2013). Tıbbi cihaz uygulamaları için birçok metal ve alaşım

kullanılmasına rağmen, en yaygın kullanılanlar paslanmaz çelikler, ticari olarak saf titanyum ve titanyum alaşımları ve kobalt bazlı alaşımlardır (Davis, 2003).

Metaller vücutta implant olarak çeşitli uygulamalara sahiptir. Örneğin platin gibi elektriksel olarak iletken metallerin, implante edilebilir kalp pillerinde ve defibrilatörlerde elektrotlar olarak etkili olduğu kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, metalik implantların çoğunluğu ortopedik uygulamalarda kırıkları stabilize etmek veya kusurlu eklemleri değiştirmek için kullanılır. Bu uygulamalar için metaller seçilmiştir, çünkü seramik ve polimerlere kıyasla yüksek çekme dayanımı ve iyi yorulma dayanımı vardır (Gentleman vd. 2010). Uygulamada bu, metalik bir implantın deformasyona neden olmak için yüksek bir yük gerektireceği ve tekrarlanan yüklemelerden kaynaklanan arızalara karşı koyacağı anlamına gelir. Belki de en önemlisi biyolojik uygulamalarda, metaller gevrek kırılmaya müsait değildir. Yani, metaller bozulmadan önce deforme olur ve aniden bir hastayı kırmaz ve yaralamaz (Gentleman vd. 2010). Polimerlere kıyasla, metaller daha yüksek nihai gerilme mukavemetine ve elastik modüllere sahiptir. Bununla birlikte, seramiklere kıyasla metaller daha düşük dayanıma ve daha yüksek elastik bir modüle sahiptir (Raghavendra vd. 2015).

Biyomalzeme olarak demir, bakır, krom, kobalt, nikel, titanyum ve vanadyum gibi metaller, fazla kullanılmamak ve belirli oranlarda kullanılmak şartıyla canlı vücudunda uygunluk gösterilen metal malzemelerdendir. Metallerin kullanıldığı ortama uygunluğu, biyolojik ortam içerisinde korozyona dayanımlarıyla ilgilidir. İnsan vücudundaki biyoloji ortamda çözünmüş oksijen, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar bulunur. Bu ortam metaller için uygun olmayan koroziv ortamlardandır. Malzemeler bu ortamda oluşacak korozyon sonucunda zayıflar ve korozyondan oluşan ürünler dokuların içerisine girerek hücrelere zarar verirler. Yeni nesil biyomalzemelerin keşfedilmesiyle metal malzemelerin mekanik veya kimyasal dezavantajlarından dolayı kullanımı giderek azalmıştır (Yılmaz, 2016).

Demir ve karbon çeliğe karbon çeliği, %1'den daha az karbon içeriğine sahip ve diğer metal ve ametalleri (alüminyum, bakır, kurşun, titanyum gibi) içeren çeliklere ise alaşım çeliği denir. Alaşım çelikleri, karbon çeliğine göre pahalılar ve işlenmeleri zor, korozyon ve ısıl dirençleri ise daha iyidir. Alüminyum aşınma direnci katarken, krom ise korozyon ve ısıl direnci artırır. Krom katkılı yüksek korozyon direnci gösteren çelikler, "paslanmaz çelik" olarak bilinmektedir. Karbon içeriğinin düşük olan 316L olarak bilinen paslanmaz çelik biyomalzeme olarak yaygın olarak kullanılır. 316L çeliğinin yaklaşık %60-65'i demir, %17-19 krom ve %12-14 nikelden oluşmaktadır.

kompozit malzemeler esnek bir tasarıma izin verir, çünkü yapıları ve özellikleri optimize edilebilir ve özel uygulamalara göre uyarlanabilir (Salernitano ve Mıglıaresı, 2003).

Malzeme bilimlerinde, normalde farklı yapı ve özelliklere sahip bileşenlerin harmanlanmasıyla oluşan en az iki ayrı fazdan oluşan bir ürün olarak tanımlanmaktadır. Kompozit, iki veya daha fazla farklı materyalin, elde edilen materyalin tek halinin herhangi birine göre üstün bir özelliğe sahip olacağı şekilde birleştirilmesiyle elde edilir (Khurshid, Sheikh ve Zafar, 2014).

Tipik olarak tasarlanmış kompozit malzemeler şunlardır:

- Çimento, beton gibi kompozit yapı malzemeleri
- Fiber takviyeli polimer gibi güçlendirilmiş plastikler
- Metal kompozitler
- Seramik kompozitler (kompozit seramik ve metal matrisler) (Khurshid vd. 2014).

Kompozit malzemeleri kullanmanın temel nedeni, canlı dokuların özelliklerini taklit etmek için mekanik özellikleri optimize etme fırsatı olmuştur (Pirhonen, 2006). Kompozitler benzersiz özelliklere sahiptir ve genellikle yapıldıkları tek malzemelerin herhangi birinden daha güçlüdürler, bu nedenle dokudaki büyümenin gerekli olduğu bazı zor problemlere uygulanırlar. Son yıllarda, bilimsel araştırmalar çeşitli biyomedikal kompozit materyaller geliştirmeye odaklanmıştır, çünkü bunlar yük taşıyan doku bileşenleri için yeni alternatif çözümlerdir (Raghavendra vd. 2015).

Kompozit malzemeler, fiziksel, mekanik veya biyolojik özellikleri geliştirmek amacıyla birleştirilen iki veya daha fazla farklı malzeme bileşeninden veya fazından oluşur. Farklı fazlar metal, seramik veya polimerler gibi çeşitli malzeme sınıflarından seçilebilir, ancak aynı malzeme türlerinin kombinasyonları da mümkündür. Kompozitler matrisin içerisine farklı güçlendirici malzemelerin eklenmesiyle hazırlanmaktadır. (Pirhonen, 2006; Gümüşderelioğlu, 2002). Matris sürekli bir yığın fazına ve genellikle matrisden daha üstün özelliklere sahip olan takviye adı verilen bir veya daha fazla süreksiz dağılık faza sahiptir (Raghavendra vd. 2015). Kompozitlerde matris olarak farklı polimerler, matris içerisinde güçlendirici malzeme olarak ise çoğunlukla çeşitli lifler (cam, polimer ve karbon), bazı alanlar mika ve çeşitli toz seramikler kullanılır (Gümüşderelioğlu, 2002). Cam elyaf gibi takviyeli plastiklerin yanı sıra kemik gibi doğal malzemeler de kompozit malzemeler olarak görülmektedir, ancak pirinç gibi alaşımlar buna dahil değildir. Doğal biyolojik materyaller kompozit olma eğilimindedir.

Doğal kompozitler arasında kemik, ağaç, dentin, kıkırdak ve cilt bunlara örnektir. Doğal kompozitler genellikle farklı mikro ölçeklerde partikül, gözenekli ve lifli yapısal özelliklerin görüldüğü düzenli yapılar gösterir (Bronzino, 2006).

Kompozitlerin iyi dayanımları ve düşük elastik modülleri, ortopedik gibi uygulamalar için gayet başarılı sonuçlar vermiştir. Ayrıca, kompoziti oluşturan malzemeler değiştirilirse, kullanılan implantların vücuttaki yerinin şartlarına daha kolay uyum sağlaması kolaylaştırılabilir. Diş hekimliği alanında en başarılı kompozit biyomalzemeler restoratif materyaller veya diş çimentoları olarak kullanılmaktadır (Davis, 2003).

2.1.2.4 Seramik Biyomalzemeler

Metallerde olduğu gibi on bin yıl önce ateşin keşfiyle, kilin seramiğe dönüştürülmesi, insan topluluklarının göçebe avcılığı bırakıp yerleşik bir hayata geçmesine neden olmuştur (Hench, 1991). Daha sonra seramikler modern toplumda neredeyse her yerde olduğu ve jet motorlarından yüksek teknolojili yakıt hücrelerine ve hatta eklem protezlerine kadar her konuda kullanıldığı noktalarına kadar genişlemiştir. Seramikler genellikle "inorganik, metalik olmayan malzemeler" olarak tanımlanır (Gentleman vd. 2010).

Biyomalzemeler artık "özellikle tıbbi bir cihazın parçası olarak canlı dokuya girmeye uygun doğal veya sentetik malzemeler" olarak tanımlanmaktadır. Seramikler bin yıldır biyomalzeme olarak kullanıldığını iddia edilir (Chevalier ve Gremillard, 2009). Seramiklerin adı yanmış şeyler anlamına gelen Yunanca "Keramos" dan kaynaklanmaktadır ve ateşleme veya yakma ile üretilen malzemeler anlamındadır (Zahra, Zahra ve Mohammad 2017).

Tablo 2. 7 Biyoseramiklerin doku ile etkileşimleri ve örnekleri (Kükürtcü, 2008)

Biyoseramik	Doku ile etkileşimi	Örnekleri
Biyoinert	Mekanik bağ	Al, Zr, Ti oksitler
Biyoaktif	Kimyasal bağ	Biyoaktif cam ve cam seramikler
Biyobozunur	Yer değiştirme	Trikalsiyum fosfat

Son yıllarda yaşam kalitesini arttırmak, vücudun hastalıklı veya hasar görmüş taraflarını onarmak veya yeniden yapılandırılmak için özel olarak tasarlanarak seramik, biyoseramik olarak kullanılmıştır (Hench, 1991). Seramiklerin kullanımı, vücuttaki etkisizlikleri, çeşitli şekil ve gözeneklerde tahlillerinin şekillendirilebilirliği, yüksek basınç dayanımı ve mükemmel aşınma özellikleri ile öne çıkmıştır (Raghavendra vd. 2015).

Seramikler yüksek sıcaklıklarda sıkıştırma ve sinterleme ile üretilen organik olmayan, metalik olmayan, polimerik olmayan malzemelerdir. Şekil 2.7'de de görüldüğü gibi doku cevabına göre şu şekilde biyoaktif, biyobozunur, bioinert olarak sınıflandırılabilirler ve Tablo 2.7'de ki gibi örneklendirilebilirler. (Muddugangadhar, Amarnath, Tripathi, Dikshit ve Divya, 2011).

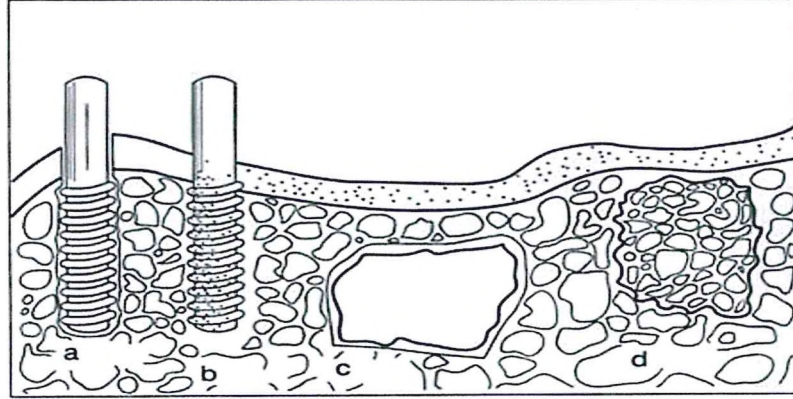
En yaygın kullanılan seramik biyomalzemeleri alümina, zirkonya ve birkaç gözenekli seramiktir. Bu metalik olmayan inorganik malzemeler sınırlı bir formülasyon yelpazesine sahiptir. Mikro yapı uygulanan üretim işlemine (maksimum sıcaklık, termal adımların süresi, tozun saflığı, tanelerin büyüklüğü ve gözenekliliği ve gözenekliliği) büyük ölçüde bağlıdır ve hem mekanik hem de biyolojik özellikler üzerinde açık ve doğrudan bir etkiye sahiptir (Navarro, Michiardi, Castano ve Planell, 2008).

Alümina ve zirkonya bioinert seramiktir; iyi mekanik özellikleri (düşük aşınma ve yüksek stabilite) ile birçok biyomedikal restoratif cihazda kullanılmasına neden olmuştur. En popüler uygulamaları, özellikle genç, daha aktif hastalarda kullanımlarını uygun kılan, çok etkili oldukları kanıtlanmış artroprostatik eklemlerdir. Ayrıca dental restorasyonların estetik ve güvenilirliğini sağlamak için bu materyallerin dental kullanımı önerilmiştir (Pignatello, 2011).

Bioinert seramikler tıbbi uygulamalarda en yaygın kullanılanlardır ve en uzun tarihe sahiptir. Bioinert seramikler alümina, zirkonya ve pirolitik karbonu içerir. Alümina ve zirkonya oksit seramiktir, pirolitik karbon ise türbostratik bir karbon seramiktir. Vücutta zamanla aşınmak üzere tasarlanan biyoaktif ve biyobozunur seramikler tıpta oldukça yenidir. Çok çeşitli rejeneratif tıp uygulamalarındaki materyaller olarak potansiyelleri onları çok popüler bir araştırma konusu yapar (Gentleman vd. 2010).

Bioinert seramikler, cerrahi uygulamada kullanılan bioinert seramikler arasında en sık kullanılanlardan birisi olarak alüminyum oksit (korundum) söylenebilir. Biyoseramiklerin çevreleyen doku ile reaksiyona girmemesi, yapay eklemlerin sürtünme çiftlerinde kullanımı için tartışılmaz bir avantajdır. Bu nedenle, korundum

esasen kalça ve diğer eklem endoprotezlerinin seramik topuzlarının imalatı için kullanılır. Korundum seramiği ayrıca diş kök implantları, osteosentez parçaları, çene-yüz ameliyatı ve kafa ameliyatı için de kullanılır. Bu ürünler için gözeneklilik gereklilikleri çok yüksek değildir, çünkü bu implantların yüzeyinin cilalanması gerekmemektedir, ancak mukavemeti maksimum olmalıdır. Yüzey gözenekleri ve pürüzlülüğü implantın sabitlenmesini iyileştirir (Dubok, 2000).



Şekil 2. 7 Vücut dokularına verdiği tepkilere göre seramik biyomalzeme türleri (a) biyo inert, (b) biyo aktif, (c) yüzey aktif, (d) biyoemilebilir seramik malzeme (Yelten, 2010)

Bir biyo inert seramiklerin en önemli özelliği, organizmadaki tüm ikamet süresi boyunca özelliklerini muhafaza etmesidir. Bu sürenin süresi, bir biyoseramik kullanımı için göstergelerin yaş sınırlaması olmadığı ve tüm yaygın hastalık türlerini içerdiği göz önünde bulundurularak değerlendirilir. Bununla birlikte, yüksek biyouyumlulukları nedeniyle özellikle bağışıklık sistemi zayıflamış çocukları olan hastalar için, Onkolojik hastalar, ekolojik açıdan olumsuz bölgelerin sakinleri vb. yararlı oldukları bilinir (Dubok, 2000).

Zayıf gerilme özelliklerine rağmen, seramiklerin birçok tıbbi uygulamada çok faydalı olmasını sağlayan başka özellikleri vardır. İlk olarak, seramikler biyolojik olarak çok uyumlu olma eğilimindedir. Bio inert seramikler korozyona karşı hassas olma eğilimindedir, çünkü güçlü bağlarının kırılması çok zordur ve bu nedenle atomları çözelti haline getirmeleri çok zordur. Seramiklerin korozyona karşı çok dirençli olma eğilimi, metaller açısından zaten tartışılmıştır. Paslanmaz çelikler, titanyum alaşımları ve kobalt-krom alaşımları dahil birçok metal, altta yatan metali korozyondan koruyan seramik bir tabaka üretilerek pasifleştirilir. Bununla birlikte, seramikler korozyona karşı tamamen dirençli değildir. Vücut sıvısına yerleştirilen bir seramik aslında zamanla gücünü kaybeder. Bunun, çatlak oluşumuna ve/veya yayılmaya yol açan, sonuçta

malzemenin gücünü azaltan, tercih edilen kirliliklerin çözünmesinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir (Gentleman vd. 2010).

Biyoseramik malzemelerin dezavantajları metallere kıyasla düşük çatlak dirençleri, pratikte tamamen süneklik yokluğu ve cerrahi işlem sırasında manipülasyon ve ayarlama zorluklarıdır (özellikle yüksek mukavemetli seramikler). Bu zorlukların üstesinden gelmek için bir yöntem, metallerin sünekliği ve çatlama direncini seramiklerin avantajlarıyla birleştirmeyi mümkün kılan biyoseramik kaplamalarla metalik implantasyonları kullanmaktır. Bu olasılık, bu tür makalelerin çağdaş tıpta kullanılmasına büyük ilgi çekmiştir (Dubok, 2000).

Seramikler, metalik ve metalik olmayan elementler arasında oluşan inorganik, metalik olmayan bileşiklerdir. Metalik olmayan, kurucu elementlerini değil, seramikte oluşan bağları ifade eder. Yani, seramikler genellikle metalik elemanlardan oluşurken, bağları kesinlikle metalik değildir. Bunun yerine, genellikle yapı olarak kristalleşirler (şekilsiz veya organize yapıdan yoksun olan gözlükler hariç) ve iyonik veya kovalent bağlarla bir arada tutulurlar (Gentleman vd. 2010). Biyoseramik malzemeler polikristal malzemeler, camlar, cam seramikler ve seramik dolgulu biyoaktif kompozitlerdir ve bunların tümü, gözenekli veya yoğun halde, dökme halde, granül halinde veya kaplama şeklinde imal edilebilirler (Best vd. 2008).

Biyoseramiklerin en önemli özellikleri;

- Toksik olmamalı,
- Kanserojen olmamalı,
- Alerjik olmamalı,
- Biyouyumlu olmalı,
- Konakta yaşamı boyunca biyolojik olarak işlev görmelidir (Parida vd. 2012).

Seramikler biyomalzemelerin tasarlanmasında kullanılmasına rağmen, metallere veya polimerlerden daha az yaygın olarak tercih edilmiştir. Bazı vakalarda seramik uygulamaları, kırılma ve zayıf çekme dayanımı nedeniyle ciddi şekilde sınırlandırılmıştır. Bununla birlikte, fosfatların biyoseramikleri, yüksek biyouyumlulukları ve kemik entegrasyonları nedeniyle ideal biyomalzemelerin üretilmesinde ve ayrıca kemiklerin mineral bileşenine en çok benzeyen materyaller olmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Raghavendra vd. 2015).

Seramiklerdeki güçlü iyonik ve kovalent bağlar, karakteristik mekanik özelliklerini kazandırır. Metallerde gevşek bir şekilde bağlı olan elektronlar, atom

düzlemlerinin malzemeye sünekliklerini bırakarak birbirlerinden geçmesine izin verir, seramiklerdeki bağlar çok güçlüdür ve bir çatlak formunu kırdıklarında veya materyal felaketen kırılır. Başka bir deyişle, seramikler güçlü olma eğilimindedir, ancak çok kırılmalıdır. Seramiklerin kırılabilirliği, çoğu yük taşıma uygulamasında tıbbi kullanımlarını engelleme eğilimindedir. Seramiklerin gerçek kırılma dayanımları, interatomik kuvvetler göz önünde bulundurularak hesaplanan teorik dayanımlarından bir ila iki büyüklük düzeyinde olma eğilimindedir. Bu, çoğu seramik kırılma modu nedeniyle olduğu anlaşılmaktadır. Bir seramik kusursuz bir şekilde üretilmediği sürece, kusurlar ve çatlaklar içerecektir. Bunlar daha sonra stres konsantrasyon bölgeleri olarak işlev görür ve başarısızlığı başlatır (Gentleman vd. 2010).

Sağlık endüstrisinde seramikler ve camlar uzun süredir gözlük camları, teşhis cihazları, kimyasal ürünler, termometreler, doku kültürü şişeleri ve endoskopi için fiber optikler için kullanılırken dental uygulamalarda restoratif materyaller, altın porselen kronlar, cam iyonomer simanları, takma dişler vb. gibi alanlarda kullanılmaktadır (Hench, 1991). Seramikler ayrıca kas-iskelet sistemi, kalça protezleri, yapay dizler, kemik greftleri, diş ve ortopedik implantlar, orbital ve orta kulak implantları, kalp kapakçıkları ve metalik implantların biyoyumumluluğunu geliştirmek için kaplamalar olarak da kullanılır (Raghavendra vd. 2015).

Ağrıları hafifletmek ve vücudun hastalıklı veya hasar görmüş kısımlarına karşı fonksiyonu iyileştirmek için biyoseramiklere ihtiyaç vardır. Vücut için " yedek parça " gereksinimine önemli bir katkı, dokunun yaşla birlikte giderek kötüleşmesidir. Kemik, özellikle yaşlılarda kemik yoğunluğu kaybı ve yaşa bağlı güç kaybı nedeniyle kırılmaya karşı hassastır. Menopoz ile ilişkili hormonal değişiklikler nedeniyle bu etki özellikle kadınlarda şiddetlidir. Kemik yoğunluğu azalır, çünkü kemik büyüyen hücreler (osteoblastlar) yeni kemik yapımında ve mikro kırıkların onarımında giderek daha az üretken olur. Düşük yoğunluk, uzun kemiklerin uçlarında ve omurlarda, trabeküler veya süngerimsi kemik olarak adlandırılan gözenekli kemiğin kuvvetini büyük ölçüde bozar. Birçok yaşlı insanın kalçalarını kırması veya omurga ve omurga problemler çöker ve bunun için biyoseramiklere ihtiyaç duyulur (Hench, 1998).

Geleneksel olarak, seramikler diş hekimliğinde restoratif materyaller olarak yaygın kullanım görmüştür. Bunlara kuron, çimento ve takma diş malzemeleri dahildir. Bununla birlikte, diğer biyomedikal alanlarındaki kullanımları metaller ve polimerlerle karşılaştırıldığında bu kadar kapsamlı olmamıştır. Örneğin, seramiklerin zayıf kırılma tokluğu, yük taşıma uygulamaları için kullanımlarını ciddi şekilde sınırlandırmaktadır.

Bazı seramik malzemeler eklem değiştirme ve kemik onarımı ve büyütme için kullanılır (Davis, 2003).

Seramikler, kalp pilleri üzerindeki hermetik contalar ve radyoablasyon kateterlerinde izolasyon dışında, kardiyovasküler cihazlarda sınırlı bir uygulamaya sahiptir. Potansiyel olarak, biyoaktif seramik ve camlar, arttırılmış hücre ve doku adezyonu için kullanımlara sahip olabilir. Deneysel kalp kapakçıkları, kalp kapakçıkları için tek kristalli safir broşürleri gibi seramikten imal edilmiştir. Aşınma özelliklerini geliştirmek için özellikle kimyasal buhar biriktirme yöntemleriyle, örneğin elmas benzeri kaplamalarla seramik kaplamalar, başka bir potansiyel uygulamadır (Snyder ve Helmus, 2003).

Biyoinert seramiklerin önemli olanlarından alüminyum oksit, 1970’li yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Yapay femur başı olarak tasarlanmış daha sonra ise yük taşıyan eklemlerde (kalça ve diz eklemleri) ve dental uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır (Yılmaz, 2016). Alümina, düşük sürtünme ve aşınma katsayıları nedeniyle yaklaşık 20 yıldır kullanılmaktadır. Alümina kalça protezi bileşenlerinin mükemmel şekilde küresel ve uyumlu olması gerekir, bu da yüzey kaplamasını sürtünmeyi ve aşınmayı sınırlamak için çok önemli bir adım haline getirir. (Navarro vd. 2008).

Zirkonyanın üstün özellikleri dayanımı tokluğu ve kimyasal inertliği günümüzde oldukça fazla kullanım alanı vardır. Tokluk özelliği ve aşınma dayanımıyla otomotiv sektöründe piston başları gibi parçalarda zirkonya kullanımı kullanım ömrünü oldukça geliştirmiştir. Motor bloğunun ve pistonda yapımında zirkonya kullanımı yakıt tasarrufu sağlamakta ve ayrıca bir soğutma sistemini gerektirmez (Yılmaz, 2016). Zirkonya tıbbi kullanım için uygun en yüksek mukavemetli seramik malzemelerden biridir. Normal laboratuvar kalça simülasyonu koşulları altında kalça protezleri için alümina uçlarına karşı eklemlenen zirkonya femoral başlarında son derece düşük aşınma (milyon döngü başına 0,1 mm³ten az) bildirilmiştir. Ek olarak, zirkonya kalça protezleri için mükemmel mekanik özelliklerle son derece zordur (Navarro vd. 2008).

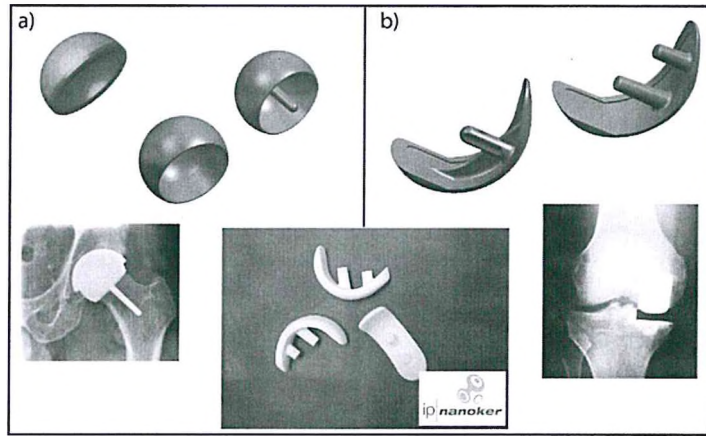
2.1.3 Biyomalzemelerin Kullanım Alanları

Biyomalzemelerin kullanılmasının birincil sebeplerinden biri, bazı patolojik süreçlerde hasar görmüş veya tahrip olmuş sert veya yumuşak dokuların fiziksel olarak değiştirilmesidir (Davis, 2003). Vücudun dokuları ve yapıları çoğu insanda uzun süre boyunca çalışsa da, ağrı, şekil bozukluğu veya fonksiyon kaybına neden olan kırılma, enfeksiyon ve kanser gibi çeşitli tahrip edici işlemlerden muzdariptirler. Bu nedenle, bu

şartlar altında, hastalıklı dokuyu çıkarmak ve normal canlı dokunun normal aktivitesini gerçekleştiren bazı uygun sentetik malzemelerle değiştirmek gerekli hale gelmiştir ve bu biyomalzemelerle çözülmeye çalışılmaktadır (Raghavendra vd. 2015). Biyomalzemelerin başarıyla kullanıldığı uygulama alanlarından bazıları burada ele alınmıştır.

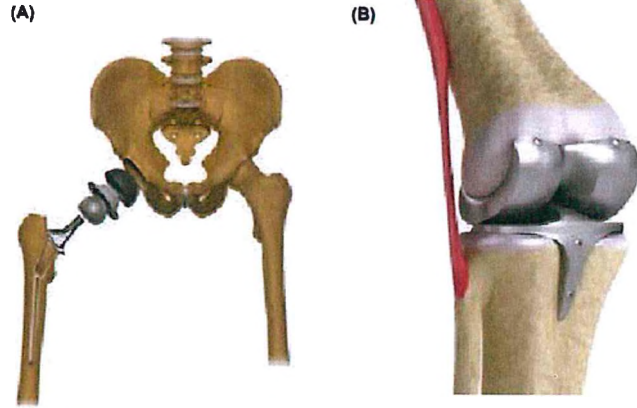
2.1.3.1 Ortopedik Uygulamalar

Biyomalzemeler insan vücudunun anatomik elemanlarını tedavi etmek, iyileştirmek veya değiştirmek için insan dokusu ve vücut sıvılarıyla etkileşime giren bir malzemedir (González, 2009). Ortopedik dokular hem günlük olarak yaşadıkları stres, hem de travma ve hastalık süreçleri sonucu olarak etkilenirler. Bu yaralanmaların veya patolojilerin birçoğu, mühendislik malzemelerinin kullanımıyla desteklenebilecek tıbbi müdahale gerektirir (Grimm, 2004). Ortopedide kullanılan biyomateryal cihazlara genellikle implantlar denir ve bunlar çok sayıda ortopedik uygulama için üretilmiştir. Düşük karbonlu östenitik paslanmaz çelikler (316L), titanyum ve titanyum bazlı alaşımlar, Ti-6Al-4V ve diğer titanyum bazlı alaşımları, kobalt alaşımları (Co-Cr-Mo ve diğer kobalt bazlı alaşımlar) ortopedik cerrahide sıklıkla kullanılan metallere örnek olarak verilebilir (González, 2009).



Şekil 2. 8 a) Seramik kalça implantı b) Seramik diz protezi (Chevalier ve Gremillard, 2009)

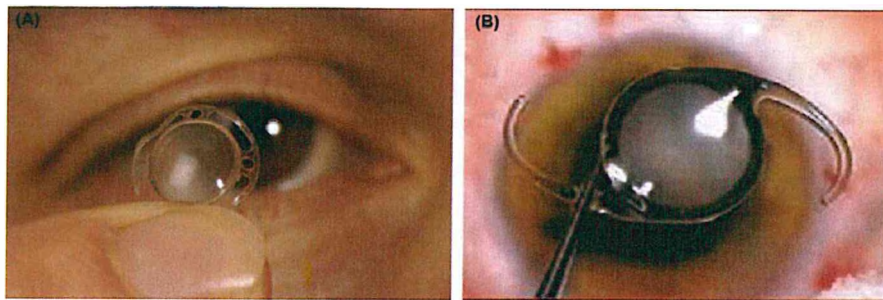
Biyomedikal sınıflar arasında ortopedi malzemeleri içindeki zirkonya belki de bilim adamları, endüstriler arasında en büyük tartışmalı olanıdır. Biyomedikal dereceli zirkonya, alümina kırılabilirlik problemini ve bunun sonucu olarak implantların olası başarısızlığını çözmek için 20 yıl önce ortaya atılmıştır. Bugün dünya genelinde, özellikle ABD ve Avrupa'da, 600.000'den fazla zirkonya femur başı implante edilmiştir. Biyomedikal kalitede zirkonya oksit seramikleri en iyi mekanik özelliklerini sergiler (Chevalier, 2006).



Şekil 2. 9 Biyomalzemelerin ortopedik uygulamaları (A) yapay kalça ve (B) yapay diz (Raghavendra vd. 2015).

2.1.3.2 Göz Bilimsel Uygulamalar

Tüm duyu organlarından göz, en önemli ve en hassas duyu organı olarak kabul edilir. Sadece hassas değil aynı zamanda oldukça karmaşık bir sistemdir. Göz sağlığı bakımı ve göz hastalıklarının tedavisi her zaman önemliydi, ancak özellikle son yıllarda tıbbi seviyenin iyileşmesinin ardından tıbbi alanda iyice bu alana odaklanılmıştır (Ke ve Wang, 2017). Gözün içindeki herhangi bir katmanda meydana gelecek bir tıkanıklık, bulanık görmeye veya körlüğe neden olur. Bu nedenle, göz sistemleri için fazlasıyla yapay biyomalzeme desteğine ihtiyaç vardır. Bu amaçla bir takım biyomalzemeler denenmiş ve yapay nakillerin çoğu başarıyla kullanılmıştır. Gözün optik fonksiyonunu düzeltmek için gözlükler, kontakt lensler ve göz içi implantlar gibi çeşitli cihazlar kullanılır. Bunun dışında yapay kornea, yapay endotel, göz içi lensleri için implantlar da mevcuttur (Mukty, 2014; Raghavendra vd. 2015).

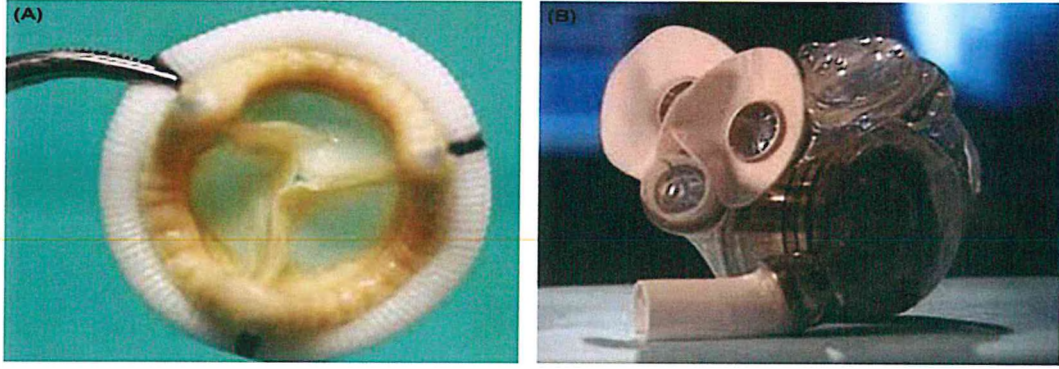


Şekil 2. 10 Biyomalzemelerin göz bilimsel uygulamaları (A) yapay kornea ve (B) göz içi lensleri (Raghavendra vd. 2015)

2.1.3.3 Kardiyovasküler Uygulamalar

Kardiyovasküler hastalıklar, Dünya Sağlık raporuna göre ölümlerin büyük bir kısmını oluşturduğu bilinmektedir. Bu nedenle, gelişmiş kardiyovasküler sağlık hizmetlerine ve çalışmaların büyük ihtiyaç duyulmaktadır. Kardiyovasküler biyomalzemelerde, ortopedik implantlarda olduğu gibi, seramikler, metaller ve polimerler yapı malzemesi olarak kullanılır (Davis, 2003).

Kardiyovasküler biyomalzemelerin kullanımında, mukavemet ve deformasyon, yorulma ve sürünme, sürtünme ve aşınma direnci gibi fiziksel ve mekanik özelliklerle tasarlanmalı ayrıca biyouyumluluğunun doku etkileşimlerini dikkate alınmalıdır. Kardiyovasküler amaçlı kullanılan biyomateryal cihazlardan bazıları bypass sistemi, kalp kapakçıkları, damar greftleri, stentler, kalp pilleri ve tam yapay kalptir (Jaganathan vd. 2014; Raghavendra vd. 2015).



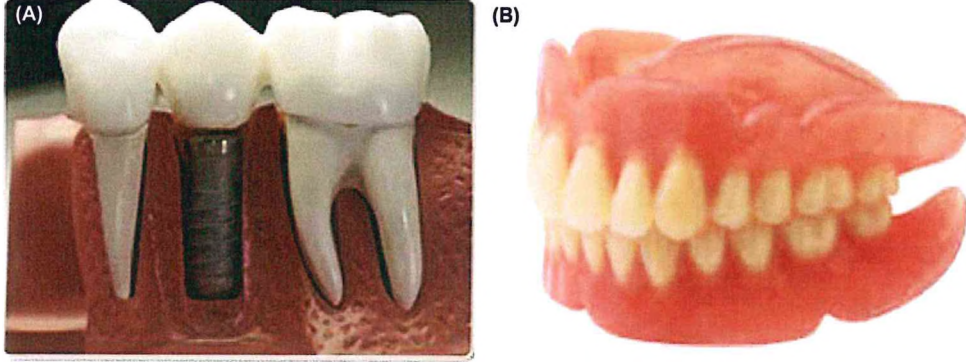
Şekil 2. 11 Biyomalzemelerin kardiyovasküler uygulamaları (A) kalp kapağı ve (B) yapay kalp (Raghavendra vd. 2015)

2.1.3.4 Dental Uygulamaları

Biyomalzemeler insanlarda oluşan kusurları gidermek, vücuttaki kusurlu organın onarımını veya değiştirilmesini sağlayan maddeler olarak bilinirler. Diş hekimliğinin evrimi, diş malzemelerindeki gelişmeler ile yakından ilişkilidir. Başlangıçta ideal restoratif materyaller biyolojik olarak inert olan ve dolayısıyla biyolojik olarak uyumlu olanlar malzemeler kullanıldı. Son 20 yılda ise biyolojik olarak aktif materyallerin ortaya çıkması biyolojik olarak inert olan biyomalzemelere alternatif olmuştur. (Asthana ve Bhargava, 2014).

Diş hekimliğinin amacı hastalıklara veya yaralanmalara bakılmaksızın, hastayı normal fonksiyon, konuşma, sağlık ve estetik durumuna tekrar getirmektir. Şekil 2.12 ve Şekil 2.13 de dental uygulamalarda kullanılan bazı biyomalzemelere örnekler verilmiştir. Eksik dişlerin, özellikle de ön bölgelerin değiştirilmesi, diş hekimleri için

her zaman zor olmuştur. Artan hasta talepleriyle, çıkarılabilir protezler daha az kabul edilebilir hale geldi ve günümüzde birçok hasta şimdi sabit bir protez kullanımını tercih etmektedir (Duraccio, Mussano ve Faga, 2015).



Şekil 2. 12 Biyomalzemelerin dental uygulamaları (A) endosteal kök formu diş implantı ve (B) biyomateryal diş etleri (Raghavendra vd. 2015)

Diş biyomalzemeleri, pH, tükürük akışı ve mekanik yüklenmenin sürekli ve sıklıkla hızla dalgalandığı, çok düşmanca bir ortama maruz kalmaktadır. Bu zorluklar klinisyene ürün sağlamak için önemli araştırma ve geliştirme gerektirir. Bunun çoğu, temel malzeme bilimleri kavramlarının uygulanmasıyla mümkündür (Khurshid vd. 2014).



Şekil 2. 13 Dental uygulamalarda kullanılan zirkonya alt yapı (Koçak, 2006)

2.1.3.4.1 Diş Restorasyon Uygulamaları

Dental uygulamalar, mekanik özelliklere estetik gereksinimler (renk, yarı saydamlık) ekler. Pratikte ön ve arka dişlerin restorasyonunda kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Çoğu uygulamada, dental kompozit, seramik parçacıkları ile güçlendirilmiş polimerik bir akrilik veya metakrilik matristen oluşur (Salernitano ve Mıgliaresi, 2003). Oksit seramikler renkleriyle metal oksitlere karşı açık bir avantaj sağlar; bu nedenle araştırma ve geliştirmenin günümüzde metalsiz diş protez

restorasyonlarına yönelik olmasıdır. Tamamen seramik restorasyona olan klinik talep artmakta ve seramikler diş hekimliğinde önemli restoratif materyaller haline gelmektedir (Chevalier ve Gremillard, 2009).

2.1.3.4.2 Diş İmplantı Uygulamaları

Köprüler ve çıkarılabilir diş protezleriyle ilgili sorunların üstesinden gelmek için diş implantları geliştirilmiştir. Hasarlı veya eksik diş yapay kalıcı bir implant ile değiştirilir. Diş implantları, kaybolan dişlerin değiştirilmesi için temel bir tedavi seçeneği olarak kabul edilir. Bununla birlikte, ön bölgeye yerleştirilen implantların estetik sonucu oldukça zordur (Salernitano ve Mıglaresi, 2003; Píriz vd. 2017).

Sabit ve çıkarılabilir diş protezleri, bir veya daha fazla dişin yerine kullanılmakta ve böylece çiğneme, fonetik ve estetik işlevleri yerine getirmektedir. Başlıca dezavantajları, sabit olanların bağlantı noktaları boyunca bitişik dişlere müdahale eder, çıkarılabilir protezler rahatsız edicidir. Polimer, seramik, metal ve kompozit biyomalzemelerin özelliklerinin anlaşılması, farklı materyallerin karşılaştırabilmesi dental uygulamalarda seçim ve tasarım için önemlidir.

2.1.3.5 Diğer Uygulamalar

Biyomateryallerin diğer uygulamaları arasında ilaç dağıtımı, meme gibi organ implantasyonları ve yapay deri, yapay böbrek (hemodiyalizör), yapay tava kremleri, kalp akciğer makinesi vb. gibi yapay organların gelişimi yer almaktadır (Raghavendra vd. 2015).

Yara sargıları genellikle kanın, sızıntıların ve proteinlerin akmasını önlemek için cerrahi ekip tarafından yaraya verilen harici tıbbi destektir. Selülozik malzemeler veya hidrojeller gibi yara bölgesinde rahatlama sağlayan iskeleler veya doğal veya yapay malzemelerden geliştirilen filmler genel olarak yara sargı malzemeleri olarak kabul edilir (Raghavendra vd. 2015).

İmplant uygulamaları için en hızlı büyüyen alanlardan biriside ilaçların kontrollü ve hedefli teslimine yönelik cihazlardır. Sürekli ve tercihen kontrollü bir salıverme için ilaç rezervuarlarını implante edilebilir cihazlara dâhil etmek için birçok girişimde bulunulmuştur. Bu teknolojilerin bir kısmı ilaç dağıtımı için araç olarak yeni polimerik malzemeler kullanmaktadır (Davis, 2003).

2.1.4 Dental Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler

2.1.4.1 Dental Polimer Biyomalzemeler

Günümüzde, polimerlerin kullanımı diş hekimliğinde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Malzeme biliminin gelişmesiyle birlikte, üretilen yeni malzemeler doğal biyomalzemelere benzer özelliklere sahiptir. En yaygınlarından biri polimerik malzemenin tam ve kısmi protezlerde kullanılmasıdır. Protez için yeni birçok malzemeler kullanılmasına rağmen, PMMA en çok tercih edilendir. PMMA'yı en yaygın polimer olarak görmeyi sağlayan avantajları düşük maliyeti, düşük ağırlığı, mükemmel güzelliği, düşük çözünürlüğü ve düşük su emmesi bunlara ek uygun ve kolay işleme kolaylığı sayılabilir. Ayrıca, takma diş yumuşak astarları, çukur ve çatlak sızdırmazlık malzemeleri polimer içerir (Zahra vd. 2017).

2.1.4.2 Dental Seramik Biyomalzemeler

Seramikler, metal elementlerin ve oksitler, nitritler ve silikatlar gibi metalik olmayan malzemelerin bir kombinasyonu olarak kabul edilir. İnsan tarafından üretilen ilk seramikler, evsel amaçlı kullanılan toprak kaplardı. Bu malzeme opaktır, nispeten zayıf ve gözeneklidir ve dental uygulamalar için uygun değildir (Zahra vd. 2017).

Seramikler iyonik ve kovalent olan atomlar arası bağlarından dolayı sert ve kırılğan malzemelerdir. Seramikler, baskı gerilmelerine karşı çok iyi bir dirence sahiptir, ancak kayma ve çekme gerilmeleri altında savunmasızdırlar. Seramikler yarı saydam veya opak olabilir. Bu özellik malzemenin mikro yapısına bağlıdır. Bu, ne kadar amorf fazının fazla olduğu, onların daha yarı saydam olacağı ve kristal fazın miktarı ne kadar fazlaysa o kadar daha opak olacağı anlamına gelir. Seramiklerin dişçilikte pek çok uygulaması var. Örneğin, kompozit reçinelerde, cam iyonomer, yatırım ve porselen simanlarda dolgu maddesi olarak kullanılabilirler (Zahra vd. 2017).

Porselenler, laboratuvarında yapılan biyoyumlu dental taç, köprü ve kaplamalar gibi restorasyonlardır. Bu bileşiklerin özellikleri mükemmel bir biyoyumluluk, kimyasal olarak doğallık, estetik ve yüksek tokluğa sahip olmalarıdır. Dental uygulama için gereken yarı saydamlık ve kuvveti arttırmak için silika ve feldispat eklenmiş ve ayrıca konvansiyonel veya feldisfatlı porselen olarak da bilinen porselen adı verilmiştir. Bununla birlikte, bu porselen bazlı malzemeler mekanik dayanıma sahip değildir. Bu nedenle son yıllardasilikadan alümina takviyeli porselenlere, yüksek mukavemetli seramiklere (alümina veya zirkonya) ve son olarak monolitik seramiklere kadar küresel

bir yaklaşım olmuştur. Teknik seramiklerin yarı saydamlığı çok ince (mikron altı) tane büyüklüğü ve düşük gözeneklilik içeriği (% 1'den az) ile sağlanabilir (Zahra vd. 2017; Chevalier ve Gremillard, 2009).

Şimdiye kadar seramik implantlar için iki önemli tür malzeme üzerine çalışmalar yapılmıştır. Yüksek saflıkta alümina (Al_2O_3) ve itriyum ile kısmen stabilize edilmiş zirkonya (Y-TZP) seramik endoskopik implantlar, implant abutmentleri ve tamamen seramik kronlar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Píriz vd. 2017). Dental implantlar için seramik malzemeler önceden araştırılmış ve 30-40 yıl önce klinik olarak kullanılmıştır. O zaman en çok kullanılan seramik malzeme alüminyum oksittir (Alümina). Fakat şu anda tercih edilen malzeme itriyum stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristtir (Y-TZP) ve yeni yeni önerilen bir seramik malzeme de seryum ile stabilize edilmiş TZP (Ce-TZP)'dir (Duraccio vd. 2015).

Metal dioksit (ZrO_2) olan zirkonya, bazı mücevherlerin ısıtılmasından sonra elde edilen reaksiyon ürünü olarak Alman kimyager Martin Heinrich Klaproth tarafından tanımlanmıştır. Mekanik özellikleri metallerin özelliklerine yakındır. 1975'te Garvie ve ark. Zirkonyayı iyi mekanik özelliklerinden dolayı "seramik çelik" olarak adlandırdı. (Duraccio vd. 2015).

3 farklı zirkonya, dental uygulamalarda kullanılabilir. Bunlar;

- Magnezyum ile kısmen stabilize edilmiş zirkonya (Mg-PSZ)
- Zirkonya ile güçlendirilmiş alümina (ZTA)
- İttriyum ile stabilize edilmiş zirkonya (3Y-TZP) (Yazıcı, 2013)

Dental uygulamalarda en çok kullanılan malzeme olan Y-TZP, iyi mekanik, tribolojik ve biyolojik özelliklerini beyaz bir renkle birleştirir. Bununla birlikte, Y-TZP'nin yaşlanma veya düşük sıcaklık bozulması (LTD) nedeniyle temelde mikro çatlama neden olan ve bu soruna neden olan bir faz dönüşümü içerdiği için uzun süreli dayanıklılığı konusundaki endişelerin giderilmesiyle ilgili çalışmalar vardır (Píriz vd. 2017).

Zirkonyum oksit bir dental restoratif materyal olarak da kullanılır. Dolgular, tek kronlar, sabit kısmi takma dişler, bir ZrO_2 çekirdeği kullanılarak gerçekleştirilebilir. Ayrıca zirkonya implant abutmenti ve zirkonya diş protezi için kemiğe entegre implant da literatürde mevcuttur (Pignatello, 2011).

Tamamen yoğun, yarı saydam (itriyum-stabilize) zirkonya seramikler, tane büyüklüğü 0.5 m'den daha az olup, kolay işlenebilir ve hem doğal diş görünümlü restorasyon hem de yüksek mekanik mukavemet talebini karşılar. Son 10 yıl boyunca,

Y-TZP çoğu dental uygulama için ideal çözüm olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte, ağız ortamında stabilitesi konusundaki uzun vadeli çalışmalar hala eksiktir ve yaşlanmanın bir sorun olabileceğini düşünülmekte ve Y-TZP malzemelerinde alternatiflerine kısa sürede ihtiyaç duyulacağı düşünülmektedir (Chevalier ve Gremillard, 2009). Mükemmel mekanik özelliklere ve birçok çalışmanın zirkonya umut verici bir biyomateryal olarak kabul etmesine rağmen uzun vadeli dayanıklılığı hakkındaki endişeler, Y-TZP malzemelerinin geleceği yakın zamanda sorgulanmıştır. Bu problemler zirkonya'nın düşük sıcaklıktaki bozulmasından kaynaklanmıştır. Aynı zamanda "yaşlanma süreci" olarak da bilinen sorunun temeli t-m dönüşümünü içerir. Aslında, bu işlem, oda sıcaklığında bile, her zaman mevcut suyun varlığı ile desteklenebilir. Su radikallerinin zirkonya kafesi içine girmesi, zirkonya yüzeylerinde gerilme gerilmelerinin oluşmasına yol açar. Sonuç olarak, dönüşüm için aktivasyon bariyeri düşürülür ve faz geçişi teşvik edilir (Duraccio vd. 2015).

Uygulamalarda kullanılan her iki malzeme de iyi optik ve mekanik özellikler sunsa da, mikroyapı ve kusur yayılımına karşı etkinlik açısından önemli farklılıklar göstermişlerdir. Bir yandan, Y-TZP'nin kırılma direnci, Al_2O_3 'ün iki katıdır; ancak, Y-TZP düşük sıcaklık bozulmasına maruz kalabilir. Öte yandan, Al_2O_3 'ün rengi doğal dişlerinkine çok yakındır, bu nedenle Al_2O_3 implantları veya abutmentleri Y-TZP'ye göre estetik açıdan bazı avantajlar sağlar. Bu anlamda, önceki yıllarda estetik parametreleri yerine getirmek için renkli zirkonya geliştirilmiştir. Bu nedenle, gerekli mekanik ve estetik performansları birleştiren yeni seramik malzemeler geliştirmek gerekir (Píriz vd. 2017).

Alümina (Al_2O_3), yüksek yoğunluklu, yüksek saflıkta (% 99,5), mükemmel korozyon direnci, iyi uyumluluk, yüksek aşınma direnci ve yüksek mukavemet kombinasyonu nedeniyle dental implant imalatı uygun bir malzemedir. Diş implantlarında 1600- 1800°C arasında değişen sıcaklıklarda (hammadenin özelliklerine bağlı olarak) sinterleme ile üretilen ince taneli polikristal alümina büyük ilgi görmektedir (Duraccio vd. 2015).

Alümina yaklaşık 4 g/cm³'lük bir yoğunluğa, 2300'lük bir Vickers sertliğine, 4400 MPa'lık bir basma dayanımına, 500 MPa'lık bir eğilme dayanımına, 420 GPa'lık bir elastik modüle ve 4 MPa m^{1/2} kırılma tokluğuna sahiptir. Yüksek sertlik ve elastik modülü malzemeyi kırılman yapmaktadır. Nispeten düşük eğilme mukavemeti ve kırılma tokluğu ile birleştirildiğinde, malzeme olumsuz yüklendiğinde kırılma eğilimi

gösterir. Bu, diş hekimlerinin alümina implantları kullanmamasına neden olabilir (Duraccio vd. 2015).

Alüminanın tokluğunu arttırmak için seryum ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristallerinin (Ce-TZP) kullanılmasını önerilmiştir. Ce-TZP, düşük sıcaklıktaki termal bozulmaya karşı yüksek tokluğa ve yüksek dirence sahip bir seramik olarak bilinir ve bu nedenle, alümina-zirkonya materyallerinde Ce-TZP kullanımının kırılma tokluğunu önemli ölçüde arttırması beklenir (Píriz vd. 2017).

2.1.4.3 Dental Metal Biyomalzemeler

Metaller “iyi bir ısı ve elektrik iletkeni ve cilalandığında iyi bir ışık yansıtıcısı olan opak, parlak bir kimyasal madde” olarak tanımlanmaktadır. Sadece restorasyon malzemesi olarak değil, bir çok alet üretiminde ve ortopedik ameliyatlarda da kullanılırlar. Günümüzde, metalsiz diş bilimleri geliştirilmiştir. Ancak metaller hala dayanıklı ve uzun ömürlü klinik uygulamalarda tartışılmaktadır (Khurshid vd. 2014; Zahra vd. 2017).

Titanyum, biyouyumluluk, olumlu kemik ve yumuşak doku tepkisi ve ticari olarak saf titanyum ve alaşımlarının yeterli mekanik gücü ve korozyon direnci nedeniyle üreticilerin ana tercihi olmuştur. Titanyum implantların klinik etkinliği ve kemik entegrasyonu bilinmektedir. Bununla birlikte, estetik taleplerle ilgili olarak, bir dişin tam implantasyonu hala zordur, çünkü başarı sadece implantın kemikli entegrasyonuna ve işlevselliğine değil aynı zamanda tacın diş arkındaki uyumlu entegrasyonuna da bağlıdır. Özellikle hassas bölgeler söz konusu olduğunda, estetik bir bakış açısına göre, yüksek gülümsemeye sahip hastalar için olduğu gibi, implantların optimum şekilde konumlandırılması da dahil olmak üzere, aşırılıklar maksimumda olacaktır. Titanyum implantlarla ilişkili bazı dezavantajlar vardır; Titanyum implantların sistemik sağlık üzerindeki potansiyel tehlikeli etkileri konusunda artan bir endişe var. Titanyum alaşımlarının toksisiteye neden olduğu ve alerjik reaksiyonlara bağlı olduğu söylenmektedir (Píriz vd. 2017).

2.1.4.4 Dental Kompozit Biyomalzemeler

Dental kompozitlerin uzun vadeli performansı için en kritik yönleri polimerizasyon büzülmesini, aşınma direncini ve mekanik özellikleri izleyen boyutsal stablitedir. Aşınma ve mekanik özellikler büyük ölçüde dolgu matrisi yapışmasına

bağlıdır; Malzeme ayrılmasından kaynaklanan mikro boşluklar, bakteriyel plakların yapışmasında belirleyici bir rol oynayabilir (Salernitano ve Mıglıaresı, 2003).

Kompozit malzemelerin seramik ve metal alaşımlarına göre bazı avantajları vardır. Bunlar yeterli dayanımı, doğal dişlere benzer şekilde düşük elastik bir modülle birleştirilerek, uzun süreli başarıyı ve konukçu tepkisini etkileyen stres alanının değişimini en aza indirirler. Dahası, çok daha üstün yorulma özelliklerine sahiptirler (Salernitano ve Mıglıaresı, 2003). Bu malzemelerin dezavantajlarından bazıları ise polimerizasyon büzülmesi, marjinal sızıntıya bağlı ikincil çürükler, yüksek beceri ve yüksek teknik duyarlılık ihtiyacı, zaman alıcı, talaşlanma riski ve düşük tokluk sayılabilir (Zahra vd. 2017).

2.1.5 Dental Uygulamalarda Zirkonya (ZrO_2)

2.1.5.1 Zirkonyanın Tarihçesi ve Gelişimi

“Zirkonyum” (Zr) bir metaldir. Zirkonyum Tablo 2.8 de verilen özelliklere sahip olan zirkonyumun ismi, altın renkli anlamına gelen Arapça “Zargon” kelimesinden gelir. Zirkonya yer kabuğunda ağırlıkça %0.02-0.03 oranında bulunur. Zirkonya yaklaşık 37 farklı mineral içinde bulunmasına rağmen ana kaynakları zirkonat (ZrO_2-SiO_2 , $ZrSiO_4$) ve baddelyite (ZrO_2) 'dir (Boyacıoğlu, 2007). Zirkonyum dioksit (ZrO_2), 1789'da Alman kimyager Martin Heinrich Klaproth tarafından bulunmuş ve 1970'li yıllardan beri biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Zirkonya kalça protezi materyali olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve 2004'ten beri kron ve köprü uygulamalarında diş hekimliğinde kullanılmaktadır (Sajjan, 2015).

Tablo 2. 8 Zirkonyumun Temel Özellikleri (Uz, 2018)

Zirkonyum Temel Özellikleri	
Atom Numarası	40
Atom Ağırlığı (g/mol)	91,224
Yoğunluk (g/cm ³)	6,52
Ergime Noktası (°C)	1855
Kaynama Noktası (°C)	4409

Zirkonya kaynaklarından, zirkonat daha fazla miktarda bulunmasına rağmen Tablo 2.9' da görüldüğü gibi daha az saftır, bu da zirkon elde etmek için önemli işlem gerektirir. Teorik olarak %66-68 ZrO_2 ve %32-34 SiO_2 içerir. Baddelyit zaten %96.5 ile

%99 arasında değişen zirkonya seviyelerini içerir ve bu nedenle zirkonyum metal ve bileşiklerinin elde edilmesinde aşırı saflık kaynağı olarak bilinir. Badeleyite kaynaklı zirkonyum dioksit (ZrO_2), oda sıcaklığında monoklinik bir kristal yapı sunan bir oksittir (Sajjan, 2015).

Tablo 2. 9 Zirkon ve zirkonya üretimi için hammaddeler (Köroğlu, 2013)

Kimyasal Analiz	Avustralya Zirkon	Güney Afrika Zirkon	Badeleyit
Zirkonya %	66,90	96,00	>99,00
Silika %	32,60	1,5	<0,5
TiO ₂ %	0,12	1,0	<0,3
Demir Oksit %	0,04	1	<0,05
Alümina %	0, 43	-	-
Fosforik anilhidrit %	0,007	0,2	<0,03

2.1.5.2 Zirkonyanın Özellikleri

Zirkonya'nın son senelerde bilim ve teknolojiye girmesi, malzeme biliminde bir devrim olarak kabul edilmektedir. Zirkonya içeren seramiklerin ileri-teknoloji malzemeleri olarak kabul edilmelerinin nedeni aşağıda belirtilen özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Sünbül, 2007).

Bunlar;

- 2400 ° C'ye kadar kullanım ve yüksek ergime sıcaklığı,
- Asidik kimyasal maddelere, cürufa ve cama karşı direncinin yüksek olması,
- Korozyon ve aşınmaya karşı direnç,
- Isıl genleşme katsayısının düşük olması (ısıl şoka dayanıklılık) ,
- Yüksek kırılma tokluğu
- Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olması (Sünbül, 2007).

Zirkonya içeren seramikler üstün mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklerinde dolayı reflektör olarak, ısıtıcı malzeme olarak, izolasyon amaçlı kullanım, seramik filtre üretiminde ve yakıt hücreleri gibi kullanım yerleri vardır (Boyacıoğlu, 2007).

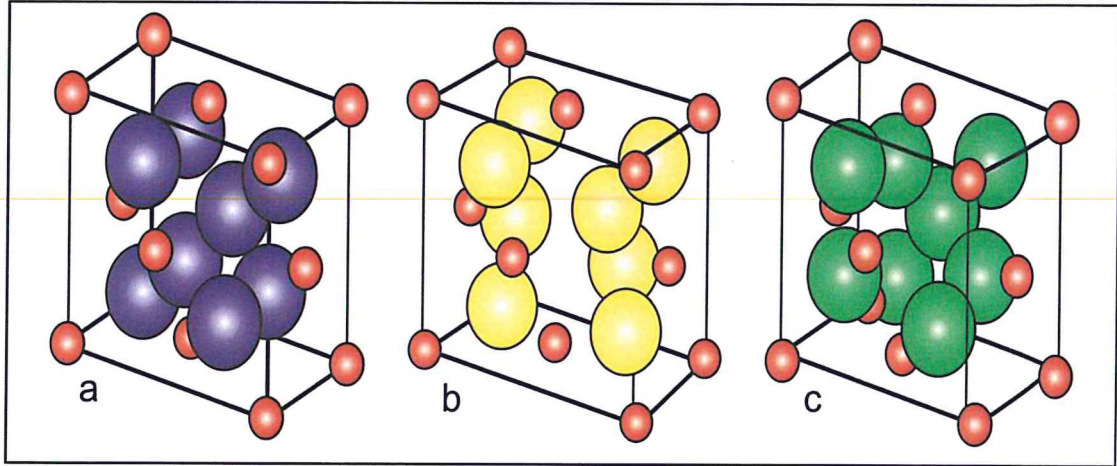
Zirkonya (ZrO_2) uygulamalarında; fizyolojik sınırlar sebebiyle zamanla düşen gerilme direnci, düşük kaplama özellikleri ve radyoaktif malzeme içerme potansiyeli gibi üç sorun karşımıza çıkabilir. Zirkonya içerisinde yarılanma ömrü uzun radyoaktif

elementler bulunabilir. Bu yapıdaki radyoaktif elementlerin yapıdan ayırma işlemi ise pahalı ve zor bir işlemdir (Özkan vd. 2016).

2.1.5.3 Zirkonyanın Kristalografik Formları

Allotropik özellik gösteren zirkonya seramiği, Şekil 2.14'de görüldüğü gibi değişik sıcaklıkla kristal kafes yapıları da değişir. Monoklinik yapı 1170 °C'nin altında, tetragonal yapı 1170 – 2370 °C sıcaklıkları arasında, kübik yapı ise 2370 °C' den ergime sıcaklığı 2680 °C'ye kadar kararlı olan bir fazlardır (Sağlam, 2005). Saf zirkonyanın farklı sıcaklıklardaki üç kristal fazı aşağıdaki gibidir.

- Monoklinik: 1170 °C'nin altında (Düşük sıcaklık)
- Tetragonal: 1170 °C - 2370 °C (Orta sıcaklık)
- Kübik: 2370 °C'nin üstünde (Çok yüksek sıcaklık)



Şekil 2. 14 Zirkonyanın kristalografik formları a) monoklinik b) tetragonal c) kübik

Tablo 2. 10 Zirkonyum polimorflarının latis parametreleri ve yoğunluk değerleri (Uz, 2018)

Kristal yapı	Latis parametreleri (nm)			Açı	Yoğunluk (g/cm ³)
	a	b	c		
Monoklinik	0,5156	0,5191	0,5304	98°9'	5,68
Tetragonal	0,5094	-	0,5177	90	6,10
Kübik	0,5124	-	-	90	6,09

Faz dönüşümleriyle ilişkili olarak zirkonya ısıtılırken hacimde % 3-5 oranında azalma ve tersine, soğutma işlemi sırasında hacimde bir artış meydana gelir. Monoklinik faz geçişi ile tetragonal zirkonya numunelerde çatlaklar oluşur ve

mukavemet ve toklukta bir azalma meydana gelir (Sajjan, 2015). Seramik malzeme meydana gelen faz dönüşümü sonucunda büyük olasılıkla parçalanır. Yapıyı oda sıcaklığında kübik yapıda tutmak için CaO, MgO, Y₂O₃ gibi toprak alkali ve nadir elementlerin oksitleri eklenir (Sağlam, 2005). Zirkonyanın kristagrafik formalarına ait bilgiler Tablo 2.10 verilmiştir. Tetragonal-monoklinik faz dönüşümünde oluşan hacimsel değişim, teorik yoğunluk değerlerinde görülmektedir.(Uz, 2018)

Monoklinik-Tetragonal dönüşümü, 1929 yılında yüksek sıcaklık XRD'si kullanılarak bulunmuştur. Son yıllarda bu dönüşümü anlamak ve değişimle birlikte oluşan hacim değişikliğinin önemli oluşu bu konu üzerinde DTA, X-ışını ve elektron difraksiyonu, optik ve elektron mikroskobu, elektriksel direnç, spektroskop gibi teknikler kullanılarak çalışılmaktadır (Sağlam, 2005).

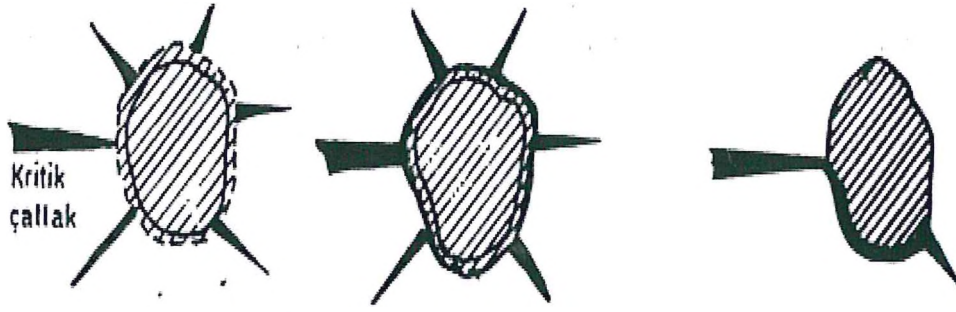
2.1.5.4 Zirkonyada Dönüşüm Toklaşması

Garvie ve arkadaşlarının tetragonal-monoklinik dönüşümde görülen % 3–5'lik hacim artışı sonucu meydana gelen malzemedeki dayanım ve tokluk artışını, seramik çelik olarak adlandırmıştır. Bu olayın teorisini ve mekanizmasını üzerine çalışmalar yapılmıştır. Dönüşüm toklaşması ile mekanik özelliklerin geliştirilmesi iki mekanizma ile açıklanmaktadır. Bunlar;

- a) Mikro çatlak oluşumu ve
- b) Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması mekanizmalarıdır (Sağlam, 2005).

2.1.5.4.1 Mikro Çatlak Oluşumu Yoluyla Dönüşüm Toklaşması

Mikro çatlak oluşma sebebi seramik bir matris içerisinde bulunan zirkonya taneleridir. Bu zirkonya taneleri soğutma sırasında % 3–5'lik bir hacimsel genişlemeye uğrarlar. Bu hacimsel değişim, dönüşüme uğrayan zirkonya tanelerinin etrafında mikro çatlakların oluşumuna yol açar. Bu mikro çatlaklar, yapı içerisinde ortaya çıkan ve ilerleyen bir çatlağın enerjisini soğurarak veya saptırarak bu malzemenin tokluğunu arttırmaktadır. Bu olayın oluşması için zirkonya tane boyutunun belli bir değerde olmalı, eğer tane boyutu bu değer altında ise beklenen dönüşüm olmayacak, üstünde bir değerde ise ani bir dönüşüme uğrayacaktır. Maksimum tokluk için yapıda optimum miktarda zirkonya olması istenir (Koroğlu, 2013; Sağlam, 2005).



Şekil 2.15 Tetragonal–monoklinik faz dönüşümü sırasında mikro çatlak oluşumu ve ilerleyen bir çatlağın dallanması veya yön değiştirmesi (Sağlam, 2005)

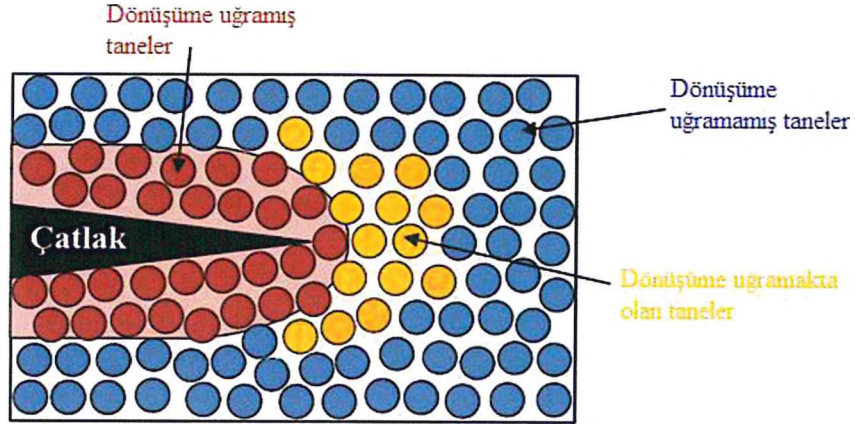
Zirkonya'nın itriyum tarafından yapısal stabilizasyonu, metastabil (yarı kararlı) tetragonal fazın önemli bir kısmı ile sonuçlanır. Bu metastatik monoklinik faz, gerilme çatlak uçlarında gerilme gerilmeleri meydana geldiğinde monoklinik faza lokal bir dönüşümle yapıyı güçlendirir ve sertleştirir. Çatlak uçlarına bitişik olarak ortaya çıkan hacim genişlemesi, çatlak uçlarının etrafında yüksek bir lokal basınç baskısı oluşturur, bu da lokalize kırılma tokluğunu artırır ve çatlak yayılma potansiyelini inhibe eder. Mikro çatlama, sünek bölge oluşumu ve transformasyon bölge oluşumu dahil olmak üzere birçok tipte çatlama koruma işlemi mümkündür (Sajjan, 2015).

2.1.5.4.2 Gerilme Altında Dönüşüm Toklaşması

Zirkonya sinterleme sıcaklığından, daha düşük sıcaklıklara soğurken 1170°C civarında tetragonal - monoklinik faz dönüşümüne uğrar. Bu değişim, eğer zirkonya taneleri $< 0,5\mu\text{m}$ 'den küçükse veya yapının ana fazından gelen baskı kuvvetinin taneler üzerinde etki göstermesi durumunda bu dönüşüm engellenir. Bu durum sonucunda taneler, dönüşmez ve yarı kararlı tetragonal faz şeklinde kalırlar. İşte bu yarı kararlı zirkonya tanelerinin monoklinik faza dönüşümü “gerilim güdümlü dönüşüm” olarak adlandırılır (Uz, 2018; Köroğlu, 2013).

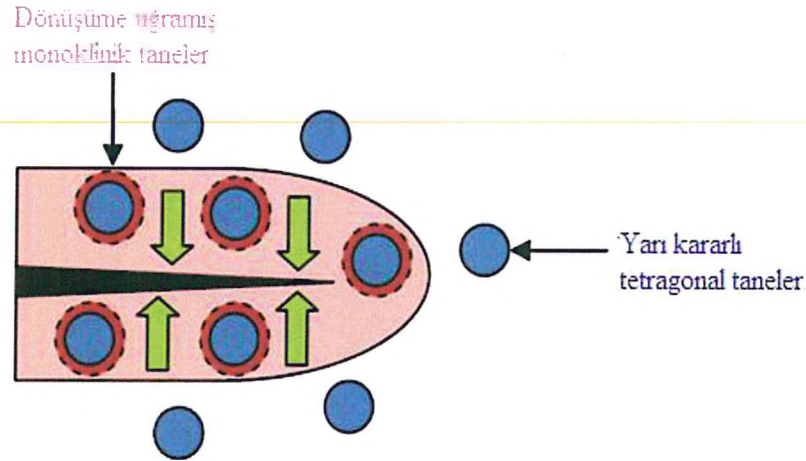
Yarı kararlı tetragonal yapı içerisinde bir çatlak oluşturulursa, çatlak etrafında ve çatlağın ucunda bir gerilim bölgesi oluşur. Yarı kararlı yapıyı etkisi altında tutan ana faz etkisi, oluşan bu gerilim bölgesiyle ortadan kalkar. Bu sefer ise yapı üzerinde çekme gerilimi etkili olur. Bu etki yarı kararlı tetragonal fazın monoklinik faza dönüşümünü sağlamaktadır (Uz, 2018).

Tetragonal-monoklinik dönüşümle oluşan hacimce genişleme, basma geriliminin de etkisiyle martensitik dönüşüme neden olur. Bu dönüşüm çatlak içerisinde meydana geldiğinden, çatlağın malzeme içerisinde ilerlemesini ilave enerji gerektirdiğinden malzemenin tokluğunun ve dayanımının artmasına yol açar (Uz, 2018; Köroğlu, 2013).



Şekil 2.16 Gerilme kaynaklı dönüşüm toklaştırma mekanizmasının şematik gösterimi (Köroğlu, 2013)

Tetragonal zirkonya'nın tane büyüklüğünün, aynı mikro çatlakta olduğu gibi gerilim güdümlü dönüşümü içinde tane büyüklüğünün belli bir değerde olması gerekir. Tane boyutu kritik büyüklüğünün altında olursa, dönüşüm olmayacak, üstünde olursa ani dönüşüme uğrayacaktır (Köroğlu, 2013).



Şekil 2.17 Tetragonal-monoklinik faz dönüşümü ile çatlakın durdurulması (Köroğlu, 2013)

2.1.5.5 Zirkonyanın Düşük Sıcaklık Bozulması (LTD) veya Yaşlanması

Zirkonyum oksit sorunlu özelliklerinden biri, düşük sıcaklıkta bozulma veya "yaşlanma" olgusudur. Su ve sulu olmayan çözücüler bir çatlak boyunca zirkonya hidroksitlerin oluşumunda rol oynarlar. Bu işlem kırılmanın genişlemesini hızlandırır ve dayanıklılığın, tokluğun ve yoğunluğun azalmasına ve restorasyonun başarısız olmasına yol açabilir (Sajjan, 2015).

2.1.5.6 Zirkonyanın Kararlı Hale Getirilmesi

ZrO₂'da oluşan hacim değişmesine neden olan monoklinik-tetragonal dönüşüm, seramikte iç gerilmelere ve çatlamalara neden olur. Bu zirkonyanın saf olarak

kullanımını engellemekte ve kullanım için kararlı hale gelmesi gerekir. Stabilize işlemiyle düşük sıcaklıklarda kübik ZrO_2 fazı kararlı hale getirilir. Stabilize edici olarak MgO , Y_2O_3 , CaO gibi oksitler eklenir ve tetragonal-monoklinik faz dönüşümünden kaynaklanan hacim artışı önemli azaltılır (Yazıcı, 2013).

Dental uygulamalar için uygun olan ve kararlı hale getirilmiş zirkonya seramik çeşitleri ise şunlardır;

- Magnezyum katyon katkılı kısmen stabilize zirkonya (Mg-PSZ)
- İtiryum katyon katkılı tetragonal zirkonya polikristaller (3Y-TZP)
- Zirkonya ile sertleştirilmiş alümina (ZTA) (Sajjan, 2015)

Klinik diş hekimliğinde kullanılmak üzere saf, kısmi stabile ve tam stabil olmak üzere üç formu bulunmaktadır. Kimyasal olarak özdeş olmalarına rağmen farklı fiziksel özelliklere (örneğin, gözeneklilik, yoğunluk, saflık, kuvvet) sahiptirler (Sajjan, 2015).

2.1.5.6.1 Kısmi Stabil Zirkonya (PSZ)

Bu zirkonya seramik türleri, mikroyapısal olarak karmaşıktır. Mikroyapıları, matris ve tetragonal faz içindeki granül içi çökeltilerin içinde mevcut olmasını sağlayan stabilize edilmiş kübik içerir. MgO , CaO , La_2O_3 ve Y_2O_3 tamamen kübik stabilize edilmiş zirkonya için gerekenden daha düşük konsantrasyonlarda stabilizasyon için kullanılır ve bu PSZ'lerin bazı özellikleri Tablo 2.11'de verilmiştir. Aslında, kısmen stabilize edilmiş zirkonya, kübik fazın ısı işlemi ile hazırlanabilen kübik ve tetragonal/monoklinik fazların bir karışımıdır (Akbarı, 2015).

En yaygın araştırılmış ve ticari olarak önemli olan Mg katkılı bazı sert seramiklerde söz konusudur. Ticari malzemelerin bileşimindeki MgO miktarı genellikle % 8 ile 10 arasındadır. İki temel tip Mg-PSZ vardır. İlk tip olarak MS üstün kırılma tokluğu, yüksek mekanik dayanım ve ortalama termal şok direnci sergiler. Minimum termal döngü ile $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda uygulama en uygundur. Diğer tip olan TS ise mükemmel termal şok direnci, daha düşük mukavemet ancak daha yüksek tokluk sergiler. $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki bir sıcaklıkta en uygun şekilde işlenebilir. Yüksek sinterleme sıcaklığına ek olarak ($1680\text{-}1800\text{ }^\circ\text{C}$ arasında), soğutma döngüsünün, özellikle yaşlanma aşamasında, tercih edilen $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa sahip bir şekilde sıkı bir şekilde kontrol edilmesi gerekir (Sajjan, 2015).

Tablo 2. 11 Bazı PSZ'lerin özellikleri (Akbarı, 2015)

Özellikleri	Y ₂ O ₃ PSZ Zirkonya	CaO PSZ Zirkonya	MgO PSZ Zirkonya
Katkı Yüzdesi (%)	5-10	3-4.5	2.5-3.6
Elastik Modülü (GPa)	180-220	200-220	170-210
Eğilme dayanımı (MPa)	650-1000	400-650	440-720
Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2})	6-8	6-12	6-20
Sertlik (GPa)	8-12	14-17	10-14

2.1.5.6.2 Tam Stabil Zirkonya (FSZ)

Zirkonya esaslı seramikler, takviye türüne ve miktarına bağlı olarak farklı tiplerdedir. Yüksek katkı, tamamen stabilize edilmiş zirkonya (FSZ), artık başka bir faza dönüştürülemeyen katı bir çözeltilidir. Tetragonal ve kübik fazların gelişimi, takviyenin çözünürlüğü ve atomun çapı ile kontrol edilir. Bununla birlikte, pratik uygulamalarda, takviye nadir toprak elementleri ve bunların ikameleri ile sınırlıdır (örneğin, itriyum) (Akbarı, 2015).

2.1.5.7 TZP (Tetragonal Zirkonya Polikristalleri)

Tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP), diş hekimliğinde ve farklı birçok alanda biyomalzeme olarak uygulanan seramik bir malzemedir. TZP mükemmel mekanik ve optik özelliklere sahiptir. Bu malzemelerin mikroyapıları ince boyutlu tetragonal tanelerden meydana gelir ve bu faz oda sıcaklığına kadar yarı kararlıdır. Bu durum yüksek tokluk özelliğine sahip olmasına ve metalografik işlemler sırasında oluşabilecek kırılmalara karşı direnç sağlamaktadır. (Aboras, Muchtar, Azhari, Yahaya ve Hao, 2015; Boyacıoğlu, 2007).

Tablo 2. 12 TZP'nin bazı özellikleri (Sağlam, 2005)

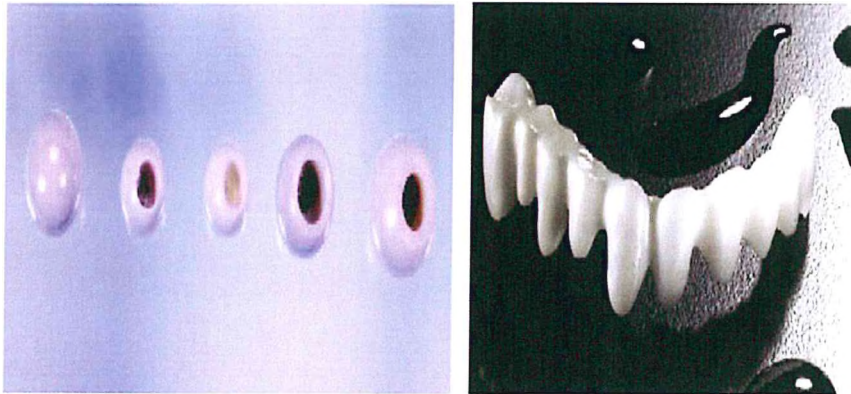
Renk	Beyaz
Ergime Noktası	2720 °C
Kütle Yoğunluğu	6.05 g / cm ³
Termal İletkenlik	0.007 cal / cm.sn °C
Termal Genleşme katsayısı	100 °C 8.3x10 ⁻⁶ / °C, 800 °C 10.5 x 10 ⁻⁶ / °C
Termal Şok Direnci	360 ΔT°C

Zirkonya ile ilgili seramikler yirmi yıldır geliştirilmektedir ve birçok araştırmacı da ileriki uygulamaların özelliklerini geliştirmek için çok çaba harcanmıştır. Y – TZP'den Ce-TZP'ye, yani, Y-TZP'nin yüksek mukavemetinden, Ce-TZP'nin yüksek tokluğuna kadar, TZP seramikleri geçici olarak hiç bir zaman seramik çelik adaylarından biri haline gelmiştir (Lin ve Duh, 2002).

TZP'nin bileşimi özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Tetragonal-monoklinik dönüşümü önlemek veya en aza indirmek için zirkonyanın içerisine ortak alkalın toprak oksitler, örneğin Y_2O_3 , CeO_2 ve Al_2O_3 eklenir ve böylece tetragonal zirkonyanın mekanik özelliklerini artırır. TZP malzemelerin üretiminde dengeleyici olarak genellikle Y_2O_3 kullanılır (Aboras vd. 2015).

2.1.5.7.1 Y-TZP (İtiryum ile Stabilize Edilmiş TZP)

Y-TZP seramikleri, mühendislik uygulamaları için yeni bir malzeme olarak hizmet eder ve özellikle tıp alanı için büyük önem taşır. Yüksek mukavemet ve kırılma direnci gibi mükemmel mekanik özellikler, seramiklerin sertleştirici dönüşüm olarak bilinen benzersiz yeteneğine, tetragonal (t) 'den monoklinik (m)' ye kadar strese bağlı bir faz dönüşümü olarak tanımlanır (Ragurajan, Satgunam ve Golieskardi, 2014). 1990'lı yıllarda Y-TZP yüksek kırılma tokluğu ve mukavemeti nedeniyle yapısal seramik olarak alüminaya popüler bir alternatif haline geldi. Y-TZP'nin kullanımı, alümina ile mümkün olmayan, daha kırılğan olan yeni implant tasarımlarına doğru yolu açtı. Örneğin femur başları ve dizler Y-TZP'nin gelişimiyle daha ileri seviyelere çıkmıştır. (Chevalier ve Gremillard, 2009). 3Y-TZP, 1980 yılından itibaren birçok uygulamada kullanılırken, 2001 yılından itibaren, oluşan bazı başarısız sonuçlardan dolayı kullanımı azalmıştır.

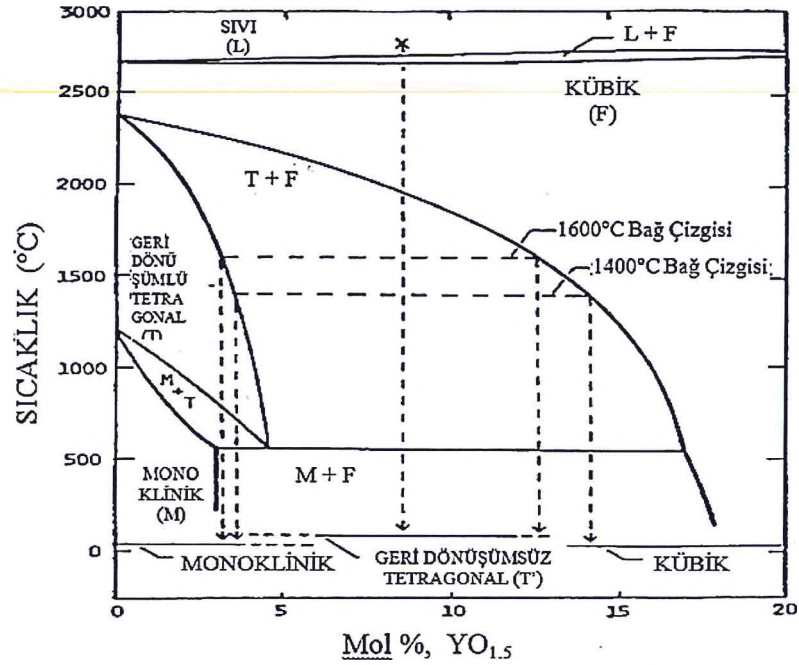


Şekil 2. 18 Zirkonya femur başları ve bir zirkonya diş köprüsü örneği (Chevalier, 2006)

Tablo 2. 13 Y-TZP'nin bazı özellikleri (Akbarı, 2015)

Özellikler	Y-TZP
Erime noktası (°C)	2720
Kütle yoğunluğu (g.cm ⁻³)	6.05
Elastik modülü (GPa)	140-200
Eğilme Dayanımı (MPa)	900-1300
Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2})	5.5-11
Sertlik (GPa)	14

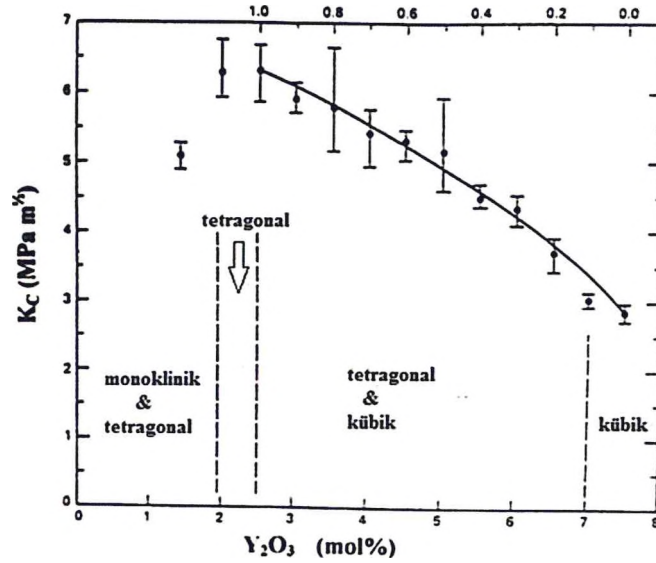
İtriyum (Y₂O₃) 'ün stabilize edici etkisi, Y-TZP seramiklerinin yarı kararlı tetragonal (t) yapıda işlenmesini mümkün kılar. Bu, (t) fazının çevre sıcaklığında tutulması, harici uygulanan stres altında monoklinik (m) yapıya dönüşmesine izin verdiği için çok önemlidir (Ragurajan vd. 2014).



Şekil 2. 19 ZrO₂-Y₂O₃ faz diyagramı (Yazıcı, 2013)

%3 itriyum ile kararlı hale getirilmiş zirkonya yani, yani 3Y-TZP başta dental uygulamalar olmak üzere birçok uygulamada kullanılmaktadır. 3Y-TZP blokların sinterlenme sıcaklıkları 1350°C–1550°C arasında değişmektedir. 3Y-TZP'nin 1µ olan tane boyutu mekanik özelliklerinin iyi olmasına neden olmaktadır. Şekil 2.19 da görüldüğü gibi TZP içerisinde itriyum oranını artışı tetragonal-monoklinik dönüşüm

sıcaklığını düşürdüğü bilinmektedir. %3 itriyum içeren TZP'lerin 6-8 MPa.m^{1/2} yüksek kırılma tokluğuna sahip olduğunu bilinmekte, ayrıca itriyum içeriğinin çok fazla oluşu kırılma tokluğunu düşürdüğü Şekil 2. 20 de grafikte görülmektedir (Uz, 2018).



Şekil 2. 20 Y₂O₃ oranı göre Y-TZP'nin faz yapısı ve kırılma tokluğu (K_{1c}) (Uz, 2018)

Üstün özelliklerine rağmen, Kobayashi ve ark. Y-TZP seramiklerinin nemli ortamlarda 250 °C'ye yakın uygulamalar için ciddi bir kısıtlamaya sahip olduğunu keşfetmiştir. Bulgular, seramiklerin nemli bir atmosferde numuneler yüzeyinde, tetragonal ve monoklinik faz dönüşümüne maruz kalacağını, ardından mikro çatlama ve düşük sıcaklık bozulması (LTD) olarak bilinen kuvvette büyük bir kayıp olabileceğini ortaya koyar (Ragurajan vd. 2014). Y-TZP, su varlığında düşük sıcaklık bozulmasına (yaşlanma) eğilim göstermektedir. Yaşlanma, yüzey molekülleri tarafından tetiklenen, yüzey pürüzlendirme ve mikro-çatlama ile sonuçlanan yüzeyde aşamalı tetragonal-monoklinik dönüşüm ile oluşur. Bu kaçınılmaz olarak, kalça eklem başlarının aşınma performansını etkiler (Chevalier ve Gremillard, 2009).

İtriyum ilaveli zirkonya, mukavemet ve tokluk açısından seramik altın standartındaydı. Ancak uzun süreli stabilitenin olmaması tıbbi kullanım için önemli bir konudur. Şu anki araştırma, zirkonya bazlı seramiklerin ve bileşiklerin, su veya vücut sıvısı mevcudiyetinde yüzey bozunumu çekmeden faz dönüşüm sertleştirmesinden fayda sağlamayı hedeflemektedir. Yaşlandırma zirkonya örneklerinde çoğunlukla nemli bir atmosferde veya su altında deneysel olarak gerçekleşir. Bu nedenle, bugün, suyun mevcudiyetinin, zirkonya'daki tetragonal ve monoklinik dönüşümü nasıl etkileyebileceğini açıklamaya çalışan birkaç model bulunmaktadır. Birkaç deneysel sonuç, su radikallerinin nemli atmosfere maruz kalma esnasında zirkonya kafesine

nüfuz ettiğini göstermektedir. Y-TZP de, itriyumun üç değerli niteliğinden dolayı çok sayıda boşluk varlığı suyun difüzyon oranını diğer zirkonya seramiklerinden (yani CeO₂ katkılı ZrO₂) daha yüksek hale getirir (Chevalier ve Gremillard, 2009).

2.1.5.7.2 Ce-TZP (Seryum ile Stabilize Edilmiş TZP)

Zirkonya gelişiminin ilk aşamasında, 1980'lerde, farklı katkı maddeleri ile farklı sistemler önerilmiş ve karakterize edilmiştir. Bunların arasında Ce-TZP, Mg-PSZ ve Y-TZP en umut vericileriydi. O dönemde, mükemmel gücü sayesinde ortopedik uygulamalar için Y-TZP tercih edilmişti. Yalnızca gücü göz önüne alarak uzun ömürlü implantlar için farklı seçeneklerin potansiyelini çok düşüktü. Mukavemet bir seramiğin çatlama direnci üzerinde sadece bir kısım bilgi verir. Kırılma tokluğu ise seramik çatlama direnci üzerinde daha fazla bir fikir verir. Gerçek implantlar kaçınılmaz olarak dışsal kusurlar (işleme kusurları gibi) içerdiği halde, mukavemet her zaman çok küçük iyi hazırlanmış ve cilalanmış olarak numunelerdeki gibi ölçülmüştür. En iyi koşullar altında optimize dengeleyici içeriğiyle, Mg-PSZ ve özellikle Ce-TZP'in, tokluk açısından, Y-TZP'ye kıyasla daha iyi olabileceği bilinmektedir. Ayrıca zirkonyanın ilk gelişmeleri sırasında yaşlanmanın sonuçları da göz ardı edilmişti. İmplantlar üzerindeki düşük sıcaklık bozunumunun kritik sonuçları için Mg-PSZ ve Ce-TZP gibi yaşlanmaya daha dirençli seramiklerin kullanımı daha uygun olduğu açıktır (Chevalier ve Gremillard, 2009).

2.1.5.7.3 ZTA (Alüminyum-Zirkonya Kompozitleri)

Bu tür kompozitlerdeki zirkon tanelerinin stabilizasyonu, sert bir alümina matrisinin bulunması sayesinde sağlanır. Zirkonya tanelerinin itriyum ile takviye edilmesi gerekli değildir ve bu nedenle oksijen boşluğu oluşmaz. Dolayısıyla, su radikallerinin zirkonya kafesine yayılması, kuvvetli bir şekilde azaltılır. Ayrıca, yeterince düşük zirkonya içeriği (sızdırma eşiğinin altında) ve yeterince iyi dağılım için, zirkonya taneleri izole edilir ve bir taneden diğerine dönüşmenin önlenmesi engellenir. Yaşlanma direncinde Y-TZP'ye kıyasla belirgin bir iyileşme ve iyi bir çatlama direnci gösterirler. Zirkonya'nın ana faz olduğu ATZ olarak anılan bazı kompozitler de geliştirilmektedir. Bununla birlikte, bu kompozitler önemli bir yaşlanma derecesini göstermektedir, çünkü ana faz bir Y-TZP'dir (Chevalier ve Gremillard, 2009).

2.1.5.7.4 Ce-Y-TZP (Seryum ve İttriyum ile Stabilize Edilmiş TZP)

Y_2O_3 stabilize edilmiş tetragonal ZrO_2 polikristallerinin (Y-TZP) mükemmel mekanik özelliklere sahip olduğu iyi bilinmektedir. TZP'nin yüksek mukavemet ve kırılma tokluğunun, tetragonaldan monoklinik faza kadar strese bağlı transformasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, kırılma tokluğunun, nemli bir atmosferde veya sıcak sulu çözeltide düşük sıcaklıkta tavlama ile büyük ölçüde bozunacağı bildirilmiştir. Son zamanlarda, Y-TZP'nin termal stabilitesinin CeO_2 katkı maddeleri ile geliştirilebileceği öne sürülmüştür (Duh ve Wu, 1991).

Y-TZP seramiklerinin düşük sıcaklıkta bozulma oluşumu önlenemediği takdirde, seramik oksitlere (MgO , Al_2O_3 , ZnO , CaO ve CeO_2) eklenmesi yardımcı olmaktadır. CeO_2 genel olarak zirkonya tetragonal fazını stabilize etmek için kullanılır ve ayrıca cam seramikleri sinterlemesini, mukavemet ve termal kararlılığı arttırdığı bilinmektedir. Ce-TZP, Y-TZP'nin aksine, LTD'ye karşı bir dirence ve daha yüksek tokluğa sahiptir. Orta derecede Ce-TZP özelliklerinin artırılması, malzemenin insan vücudunda faz stabilitesi ve uzun ömürlü özellikler açısından gereksinimleri olan biyomedikal uygulamalar için birincil bir aday haline gelmesine neden olacaktır. Fischer ve Stawarczyk, Ce-TZP/ Al_2O_3 nanokompozitin geleneksel Y-TZP'ye kıyasla üstün mekanik özellikler sunduğunu keşfetti. Ayrıca, geleneksel Y-TZP ile karşılaştırıldığında, eğilme dayanımı aynı aralıkta kalmıştır ama kırılma tokluğu seryum ilavesiyle artmıştır. Mangalaraja ve ark. ile Takano ve ark. seryum ilavesinin etkisinin araştırmış ve seryumun Y-TZP'nin kırılma tokluğunu arttırdığı ifadesini desteklemiştir. (Ragurajan vd. 2014).

TZP'nin düşük sıcaklık degradasyonuna (LTD) duyarlılığı, mükemmel mekanik özelliklere ve biyoyumluluğa sahip bir malzeme için bir eksikliktir. Seryum oksidin (CeO_2) eklenmesi, malzemeyi LTD'ye inert kılar ancak mukavemet ve sertliği düşürür. Bu biyomedikal uygulamalarda kullanımını sınırlandırır ve zorlaştırır. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için, Y-TZP'ye ilave edilen CeO_2 miktarı, sinterleme yöntemleri ve sıcaklıkları, karıştırma yöntemleri ve kullanılan tozların saflığı gibi numune hazırlama faktörleriyle birlikte değiştirilebilir (Ragurajan vd. 2014).

TZP potansiyel ve çok yönlü uygulama nedeniyle bilim insanının ilgisini çekmeye devam etmektedir. Y-TZP'nin düşük sıcaklık bozulmasına karşı direnci ve Ce-TZP'nin orta dereceli gücünü arttırmak için, Ce-Y-TZP, Ti-Y-TZP ve Ce,Y-ZTA vb. gibi birçok üçlü sistem çalışılmıştır. Bu arada, Ce-Y – TZP ve Ti-Y-TZP'nin

hidrotermal ortamda $t \rightarrow m$ bozulma oluşumunu etkili bir şekilde engellediği düşünülmektedir. Bununla birlikte, Ti-Y-TZP, hidrotermal yaşlanmaya karşı dengesizliği ve mekanik özelliklerin azalmasına neden olan belirgin bir tane büyümesi sergiler. Sonuç olarak, Ce-Y-TZP seramiklerinin geliştirilmesi, bu yüzyılda TZP malzemelerinin daha fazla kullanılması için tek seçenek olabilir diye düşünülmüştür (Lin ve Duh, 2002).

Dong Lin ve arkadaşının yaptığı çalışmada Ce-Y-TZP seramiklerinin çeşitli koşullarda hidrotermal yaşlanmasına karşı mekanik özellikler ve direnç incelenmiştir. Ayrıca Ce-Y-TZP seramiklerinde eğilme dayanımı, kırılma tokluğu, sertlik ve hidrotermal yaşlanma direnci arasındaki ilişkiler özetlemektedir. Optimum bir kompozisyon bölgesi bulma denemesi yapılmış. Ce ve Y'nin uygun bileşimlerine sahip Ce-Y-TZP seramiklerinin yüksek eğilme dayanımı, kırılma tokluğu ve düşük sıcaklık bozulmasına karşı iyi direnç göstermesi gerektiğine inanılmaktadır. %6.5–7 mol CeO_2 ve %2.25–3 mol $YO_{1.5}$ optimum kompozisyon bölgesi olduğu tespit edilmiştir. 750-900 MPa gibi yüksek mukavemet, 10-17MPa $m^{1/2}$ yüksek tokluk ve düşük sıcaklık bozulmasına karşı yeterli direnç sergilediği anlaşılmaktadır. Ce-Y-TZP'nin hem kırılma mukavemeti hem de kırılma tokluğu için, çeşitli kompozisyonlar maksimum değerler vermiştir. Her ikisi de % 5.5 mol'den daha az seryum içeren Ce-Y-TZP bileşimlerine karşı duyarlıdır, daha fazla seryum ilaveleriyle güç ve tokluk üzerindeki etkisini azalttığı görülmektedir (Lin ve Duh, 2002).

%3 katkılı Y_2O_3 zirkonya seramikler, tetragonal-monoklinik dönüşüm sertleşmesi nedeniyle yüksek eğilme dayanımı ve kırılma tokluğu gösterirler. Ancak bu mükemmel mekanik özellikler nemli havadaki 150 ile 300 °C arasındaki sıcaklıklarda düşük sıcaklıkta tavlama ile büyük ölçüde bozulur. Ce_2 'nin Y_2O_3 katkılı ZrO_2 'ye eklenmesi, yüksek sıcaklıklarda nemli bir atmosfere uzun süre maruz kaldıktan sonra kabul edilebilir mekanik özelliklere sahip zirkonya esaslı seramikler elde etmek için önerilmiştir (Spielbochler ve Gritzner, 1992).

P. Spielbüchler ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ZrO_2 'nin sırasıyla % 3 mol Y_2O_3 ve %5, 10, 15 ve 20 mol CeO_2 ile katıldığında mekanik özelliklerini ve nemli havadaki tavlamanın 150 °C'de etkilerini araştırmaktadır. Ayrıca numuneler farklı sıcaklıklarda sinterlenerek (1300°C/1400°C/1500°C/1600°C/1700°C) etkisi incelenmiştir. Çalışmada sinterleme sıcaklığı 1500 ° C'ye kadar yükselince yoğunluğun Ce-Y-TZP kompozisyonlarında teorik olarak %97 değerine yükseldiği gördüler. % 99 mol CeO_2 içeren ve sinterleme sıcaklığı 1700 °C olan bir örnek için % 99 teorik olarak

en yüksek yoğunluk ölçülmüştür. Vickers sertlik değerleri ise 1400 °C ve üstü sıcaklıklarda sinterlenmiş numuneler için 12-20 GPa, 1300 °C sinterlenmiş numuneler için içeriği 4-6 MPa gibi daha düşük bir değer görüldü. K_{1c} değerleri ise sinterleme sıcaklığı ile arttığı ancak artan CeO_2 içeriği ile hafif azaldığı görülmüştür. Seryum konsantrasyonundaki artışlar eğilme dayanımında bir azalmaya neden oldu. Ayrıca CeO_2 'nin eklenmesi eğilme dayanımını 300-400 MPa ölçülürken, bu ilavenin Y-TZP'ye göre düşük değerler olduğu görülmüştür (Spielbochler ve Gritzner, 1992).

P. Spielbüchler ve arkadaşlarının ayrı bir çalışmada ise 1500 °C'de sinterlenen seramik numunelerin 24 saat boyunca 150 °C'de nemli bir hava akımına maruz bırakılmasıyla gerçekleştirdi. Ortalama bükülme dayanımları, % 3 mol Y_2O_3 ve % 5, 10, 15 ve %20 mol CeO_2 içeren numuneler için ölçüldü ve hepsi 1500 °C'de sinterlenmiştir. Tavlama öncesinde ve sonrasında eğilme kuvvetlerinde bir değişiklik gözlenmiştir. CeO_2 'nin ZrO_2 'ye Y_2O_3 ile katılması, tetragonal fazın dengelenmesine neden oldu ve hidrotermal tavlama sırasında mekanik özelliklerin bozulmasını önlemiştir. (Spielbochler ve Gritzner, 1992).

D. Ragurajan ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada çeşitli oranlarda CeO_2 eklerinin ve çeşitli sinterleme sıcaklıklarının Y-TZP'nin kütle yoğunluğuna etkisini, Vickers sertliği üzerindeki etkisi, Young modülü üzerindeki etkisi ve kırılma tokluğu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Özellikler CeO_2 -Y-TZP bileşimleri için ortak bir artış eğilimi gösterir. CeO_2 ilavesi, yoğunluğun artması, sinterleme sıcaklığı ile orantılı olduğundan yoğunlaşmaya yardımcı olmak için faydalı olmuştur. 1250°C de sinterlendiğinde, katkılı örnekler 1250 °C'de daha yüksek sertlik değerleri göstermiştir, ancak yine de teorik değer altında kalmıştır. Genellikle tüm numuneler artan sinterleme sıcaklığı profilleri ile benzer bir eğilim göstermiştir. 250 °C'de, katkısız Y-TZP için yaklaşık 177GPa olan, diğer tüm katkılı örnekler için young modulünün yaklaşık 210 GPa olduğu, neredeyse teorik değerine ulaştığı görüldü. 200GPa değerlerine $\geq 1300^\circ C$ sinterleme sıcaklıklarında ulaşılmıştır. Yoğunluk ile young modülü arasında ters orantılı bir ilişki vardır, çünkü düşük yoğunluklu malzeme daha yüksek esneklik sağlar. Y-TZP'nin matris sertliğini düzenleyen kütle yoğunluğunun önemli bir parametre olduğu sonucuna varılabilir. CeO_2 ilavesinin, Y-TZP'nin kırılma tokluğunun artırılmasında faydalı olduğu açıkça görülmüştür (Ragurajan vd. 2014).

J. G. Duh ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada yaşlanma davranışını değerlendirmek için düşük sıcaklıklı bir yaşlanma deneyi yapılmıştı. Yaşlanma sonrası mikroyapı, faz ve mekanik özellikler bakımından değişiklikler ölçülmüş ve

tartışılmıştır. Örnekler 1 ay boyunca suda 300 °C'de yaşlanma için özel olarak tasarlanmış paslanmaz çelik bir tutucuya yerleştirildi. Saf ZrO₂ ve Y₂O₃ katkılı ZrO₂ sonuçları ile karşılaştırıldığında, CeO₂ ile ZrO₂ seramiklerinin eklenmesinin, tetragonal fazı daha düşük bir sıcaklıkta stabilize etme eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu çalışmada Y₂O₃-CeO-ZrO₂ seramiklerinin tane büyüklüğünün Y₂O₃ miktarı arttıkça azaldığı görülmektedir. Tane büyüklüğünün Y₂O₃ içeriğine göre bağımlılığı yaşlanma sonrası durum içinde geçerlidir. Tane büyüklüğü, 1 ay boyunca 300 °C'de yaşlandıktan sonra biraz artmıştır. Bununla birlikte, yaşlanma sıcaklığı oldukça düşük olduğundan ve dolayısıyla tane büyümesi çok az olduğundan, tane büyüklüğündeki artışın miktarı kayda değer değildi. Numunenin yaşlanma öncesi ve sonrası aşamaları XRD metodu ile tespit edildi. Yaşlanma öncesi numuneler için sadece tetragonal faz mevcuttu. 300 °C'de 1 ay yaşlandırıldıktan sonra 3 numune de tetragonal fazdan başka hiçbir faz tespit edilmedi ve bu oldukça iyi bir termal stabilite olduğunu gösterir. Bununla birlikte yaşlanma sonrası bir az miktarda monoklinik faz gözlenmiştir. (Duh ve Wu, 1991).

Yapılan başka bir çalışmada kullanılan numunelerin yaşlanma öncesi ve sonrası örnekler için sertliği ve kırılma tokluğu da incelenmiştir. Yaşlanma öncesi ve sonrası örnekler için sertlikte ve kırılma tokluğunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. YO₂ içeriği % 1 ve % 4 mol olduğunda sertliğin bir miktar arttığı görülmüştür. Sertliğin Y₂O₃ içeriğine bağımlı olmasının aksine, Y₂O₃ içeriği arttıkça Kc değeri düştüğü görülmüştür. Nemli bir atmosferde düşük sıcaklıkta yaşlanma sırasında mukavemetinde önemli bir düşüş sergileyen Y-TZP veya YSZ'den farklı olarak, bu çalışmada Y₂O₃ katkılı CeO₂-ZrO₂ seramikleri, 1 aya kadar 300 ° C sıcaklıkta suda yaşlanma sırasında termal olarak oldukça stabil olduklarını görüldü. Bu çalışmada kullanılanlar gibi ZrO₂ bazlı seramiklerin, uygun şekilde tasarlanmış kompozisyonlarının, düşük sıcaklıkta yaşlanma sırasında oldukça dengeli davranmaları gerektiği anlaşılmaktadır. Üstelik uygun muamele ile uygun bileşimler, Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ sisteminin Y-TZP için potansiyel bir zorluk teşkil etmesine neden olacak yüzey tokluğunun artmasına neden olabilir (Duh ve Wu, 1991).

Mohamed Aboras ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptığı bir çalışmada Soğuk İzostatik Presleme (CIP) ile Ce-Y-TZP üretilmiştir. CIP ile takviye edilen %5 seryum (CeO₂) ilavesinin, itriyum stabilize zirkonya mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmayı amaçlamıştırlar. 1600 °C'de sinterlenen 3Y-TZP numunelerinden Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile alınan mikrografiler farklı boyutlarda gözenekliliğe sahip homojen olmayan bir mikro yapı gösterdi. Aynı sıcaklıkta

sinterlenen Ce-3Y-TZP numunesinin mikrografı homojen mikro yapıları olan neredeyse hiç gözenek göstermemiştir. Yoğunluk testinde 3Y-TZP numunelerinin sinterlenmiş yoğunluğu teorik yoğunluğun% 91.8'i iken Ce-3Y-TZP numunelerinin sinterlenmiş yoğunluğu teorik yoğunluğun % 98 olduğu görüldü. Gözenekliliğin varlığı, 3Y-TZP numunelerinin sinterlenmiş yoğunluğunu azaltan ana faktör olduğu söylenmiştir. Yapılan vickers sertlik testinin sonuçları ise 3Y-TZP'nin ortalama sertlik değerinin 10,33 GPa olduğunu, Ce-3Y-TZP'nin ortalama sertlik değerinin 14,14 GPa olduğunu görülmüştür. Slip döküm ve CIP ile oluşturulan Ce-Y-TZP numuneleri, tek başına slip döküm ile oluşturulan 3Y-TZP numunelerine göre daha az gözenekli daha homojen tane yapılarına sahiptir. Sonuçlar, Ce-Y-TZP yoğunluğunun teorik yoğunluğun% 91.8'den% 98'ine, sertliğin ise 10.33 GPa'dan 14.14 GPa'ya yükseldiğini göstermektedir. XRD sonuçları, fazın her iki malzeme için %100 tetragonal olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, ikinci konsolidasyon tekniği olarak CIP eşliğinde slip döküm, zirkonya mikro yapısının homojenliğini artırabilir, böylece mekanik özellikleri artırır (Aboras vd. 2015).

M. M. R. Boutz ve arkadaşları yaptığı bir çalışmada itriya ve seryum ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristallerinin (Y, Ce-TZP) kırılma tokluğu ve yaşlanma direncini değerlendirmiştir. Çok ince taneli, tamamen yoğun malzemeler nispeten düşük sıcaklıklarda (1150-1200°C) sinter dövme ile üretilebildiğini söylemişlerdir. % 2 mol Y_2O_3 ile stabilize TZP sıcak sudaki (185°C) yaşlanma direnci, seryum ile kuvvetli bir şekilde arttırıldığını görülmüştür. Tamamen yoğun olan Y, Ce-TZP'nin tokluğu ise 0,2 um'ye kadar olan tane büyüklükleri için 7-9 MPa $m^{1/2}$ 'dir. Araştırılan kompozisyonlar sadece %5 $YO_{1,5}$ içeren TZP , %4 $YO_{1,5}$ içeren TZP içerisine %2,4,6,8 CeO_2 ilavesi kullanılmış olup, numuneler iki adımda ilk önce 80-100 MPa'da ve son olarak 400 MPa'da soğuk izostatik sıkıştırma ile hazırlanmıştır. Yaşlanma testleri için örnekler 1150°C'de 10 saat sinterlendi veya 3 saat 1400c'de sinterlendi. Sinterleme sırasında ısıtma ve soğutma hızları sırasıyla 120 ve 240°C h^{-1} idi. Sinterleme sonrası numunelerin tane boyutu 0.20-0.66 um arası olurken, yoğunlukları ise %92-97 arası olmuştur (Boutz vd. 1995).

M. Turon-Vinas ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada, Y_2O_3 0-3 mol arası, CeO_2 ise 0-12 mol arası 12 farklı kompozisyon kullanılmıştır. Kompozisyonlar karıştırılma işleminde sonra 100 Mpa'da preslenmiş ve 2 saat dakikada 3°C ısıtma soğutma hızıyla 1450 °C de sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının etkisi, mekanik özellikleri artırma çalışmaları için % 0.45 mol Y_2O_3 ve % 10.2 mol CeO_2

kompozisyonu için 1350-1650 °C sıcaklıkları arasında her 50 °C sıcaklıklarda 2 saat sinterleme olacak şekilde çalışılmıştır. Sertlik deneylerinde max sertlik değeri 17 GPa ile sadece %3 mol Y₂O₃ içeren ZrO₂ ölçülürken, min sertlik değeri ise 12 GPa ile sadece %12 mol CeO₂ içeren ZrO₂ de ölçülmüştür. Malzeme içerisindeki Y₂O₃ miktarı arttıkça tane büyüklüğü azaldığı ve Y₂O₃ miktarı arttıkça malzemenin sertliğinde de artış gözlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı ile tane boyutu arasında da doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. Sinterleme sıcaklığının artması ve kompozisyon içerisinde CeO₂ miktarındaki artış tane boyutunu artırıp malzemenin sertliğini azaltmıştır. Kırılma toklukları ise Ce oranıyla arttığı görülmüştür. % 0.45 mol Y₂O₃ ve % 10.2 mol CeO₂ kompozisyonu için ölçülen kırılma tokluğu değeri ise yaklaşık 9 Mpa m^{1/2} olarak ölçülmüştür (Turon-Vinas, Roa, Marro ve Anglad, 2015).

C. Zhao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Ce-TZP yüksek kırılma tokluğunu, Y-TZP nin daha yüksek sertliğini kullanmak amacıyla bir kompozit üretmek amaçlanmıştır. Bunun için %3 mol Y₂O₃ ile stabilize edilmiş ZrO₂ ve %12 mol CeO₂ ile stabilize edilmiş ZrO₂ tozları ve 1450 °C sinterleme sıcaklığı ve 1 saat süre kullanılmıştır. Y₂O₃ bakımından zengin olan kompozisyonun tane büyüklüğünün, CeO₂ bakımından zengin olan kompozisyona göre küçük kaldığı görülmüştür. Elde edilen kompozitin sertliği 12.6 ile 10.3 Gpa arası ölçülmüştür. Kırılma tokluğu ise Ce-TZP yüzeyine doğru 10.2 Mpa m^{1/2} 'a kadar yükseldiği görülmüştür. (Zhao, Vleugels, Vandeperre, Basu ve Biest, 1998).

J. G. Duh ve J. U. Wan'nın yaptığı bir çalışmada yüksek sertleşmiş ve termal olarak kararlı bir zirkonya sisteminin geliştirilmesi araştırılmış ve Y₂O₃-Ce₂-ZrO₂ sistemi istenen mekanik özellikler için en uygun kompozisyon olarak incelenmiştir. Bu amaçlar için % 5.5 mol CeO₂ - 2 mol% YO_{1.5}-ZrO₂ oranlar belirlenmiş 1500 °C sıcaklıkta 1/2/4/6/8 saat süreyle sinterleme yapılmıştır. Bulunan sonuçlarda sinterleme süresinin artmasıyla tane büyüklüğünün arttığı, sertliğin giderek azaldığı görülmüştür. Ölçülen en yüksek sertlik 1 saat sinterleme süresiyle 9.2 Gpa ölçülürken, en düşük sertlik ise 8 saat sinterleme sonucu 8.1 Gpa olarak ölçülmüştür. Kırılma tokluğu ise sinterleme süresiyle direk bağlantılı olarak düzenli bir değişim göstermemiştir. Max kırılma tokluğu 2 saat sinterleme süresi sonucu 19,0 MPa m^{1/2} ölçülürken en düşük ise 8 saat sinterleme sonucu ölçülen 13,6 MPa m^{1/2}'dir. Ayrıca 200 °C sıcaklıktaki su içerisinde malzemenin yaşlanmasının, Ce oranının artmasıyla azaldığı görülmüştür (Duh ve Wan, 1992).

Jyung-Dong Lin ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, karşılaştırma için, % 6 mol $YO_{1.5}$ -TZP (6Y-TZP) ve % 12 mol Ce-TZP (12Ce-TZP) seramikleri test edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı için $1500^{\circ}C$ süre için ise 2 saat seçilmiştir. 6Y-TZP ve 12Ce-TZP'nin eğilme dayanımı sırasıyla 787.3 ± 129.1 ve 252.3 ± 17.6 MPa olduğu söylenmiştir. CeO_2 içeriği %3.5/ 5.5/ 8 mol, $YO_{1.5}$ içeriği %1.5/ 1.0/ 2.5/ 3.0/ 3.5/ 4.0 mol gibi değişken oranlarla farklı kompozisyonlar üzerinde çalışılmıştır. Kompozisyonlarda CeO_2 ilavesi Ce-Y-TZP'nin gücünü azaltacağını, buna karşılık, $YO_{1.5}$ 'in eklenmesi gücü artırma eğiliminde olduğu görülmüşlerdir. %3 mol üzeri $YO_{1.5}$ içeriğinden sonra dayanımın sapsması arttığı görülmüştür. Genel olarak, sertlik arttıkça kırılma mukavemeti artar.. Bu çalışmada, düşük sertlikteki numuneler ($Hv \sim 9$) nispeten düşük mukavemet göstermektedir (~ 300 MPa), yüksek sertlikteki numunelerin gücü (> 10 Gpa) ise 800-100MPa kadar yüksektir. $K_c < 5$ MPam^{1/2} için dayanıklılık artar, $K_c > 5$ MPa m^{1/2} için artan tokluk ile güç azalır. Ortalama tane büyüklüğünün bir fonksiyonu olarak Vickers sertliği ve kırılma tokluğu ilişki incelendiğinde ise, Ce-Y-TZP'nin sertliği artan tane büyüklüğü ile azalırken, Ce-Y-TZP içeriği % 8 mol CeO_2 'den fazla olan tane büyüklüğündeki değişiklikten bağımsız olarak değişmeden kalır. Bununla birlikte, kırılma tokluğu, tane büyüklüğü ile tutarlı bir şekilde artmakta olduğu görülmüştür. Çalışmada yaşlanma testi için ise $200^{\circ}C$ belirlenmiştir. Yaşlanma dayanımı için kritik bir bileşim gereklidir. Elde edilen sonuçlarda %8 mol CeO_2 / %2.5 mol $YO_{1.5}$, %8 mol CeO_2 / %2 mol $YO_{1.5}$, %5.5 mol CeO_2 / %4 mol $YO_{1.5}$ kompozisyonları için $200^{\circ}C$ sıcaklıkta 1000 saatte kadar tamamen yaşlanmanın önlenebileceği görülmüştür (Lin, Duh ve Lo, 2002).

3.YÖNTEM

3.1 Amaç

Bu çalışmanın amacı, farklı oranlarda itriyum (Y) ve seryum (Ce) ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP) kullanılarak belirlenmiş reçetelerdeki kompozisyonlar hazırlanacaktır. Bu malzeme şekillendirildikten sonra sinterleme aşamasına geçilecektir. Elde edilen numunelerin sinterleme sıcaklıklarının ve sinterleme sürelerini fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi belirlenecek, biyomalzeme olarak dental veya farklı uygulamalarda kullanılabilir oluşu test edilecektir.

Ağız sağlığı ve dişler görünümü insanların önem verdiği konulardandır. Zirkonya sahip olduğu fiziksel ve mekanik özelliklerinin yanı sıra biyouyumluluk özellikleriyle dental uygulamalara uygun ve kullanılabilir bir dental seramik malzeme olarak kabul edilmiştir. Tetragonal zirkonya polikristalleri TZP, halen yapılan çalışmalarda potansiyeli, üstün özellikleri, biyouyumluluğu ve çok yönlü uygulamaları nedeniyle fazlaca ilgi görmektedir.

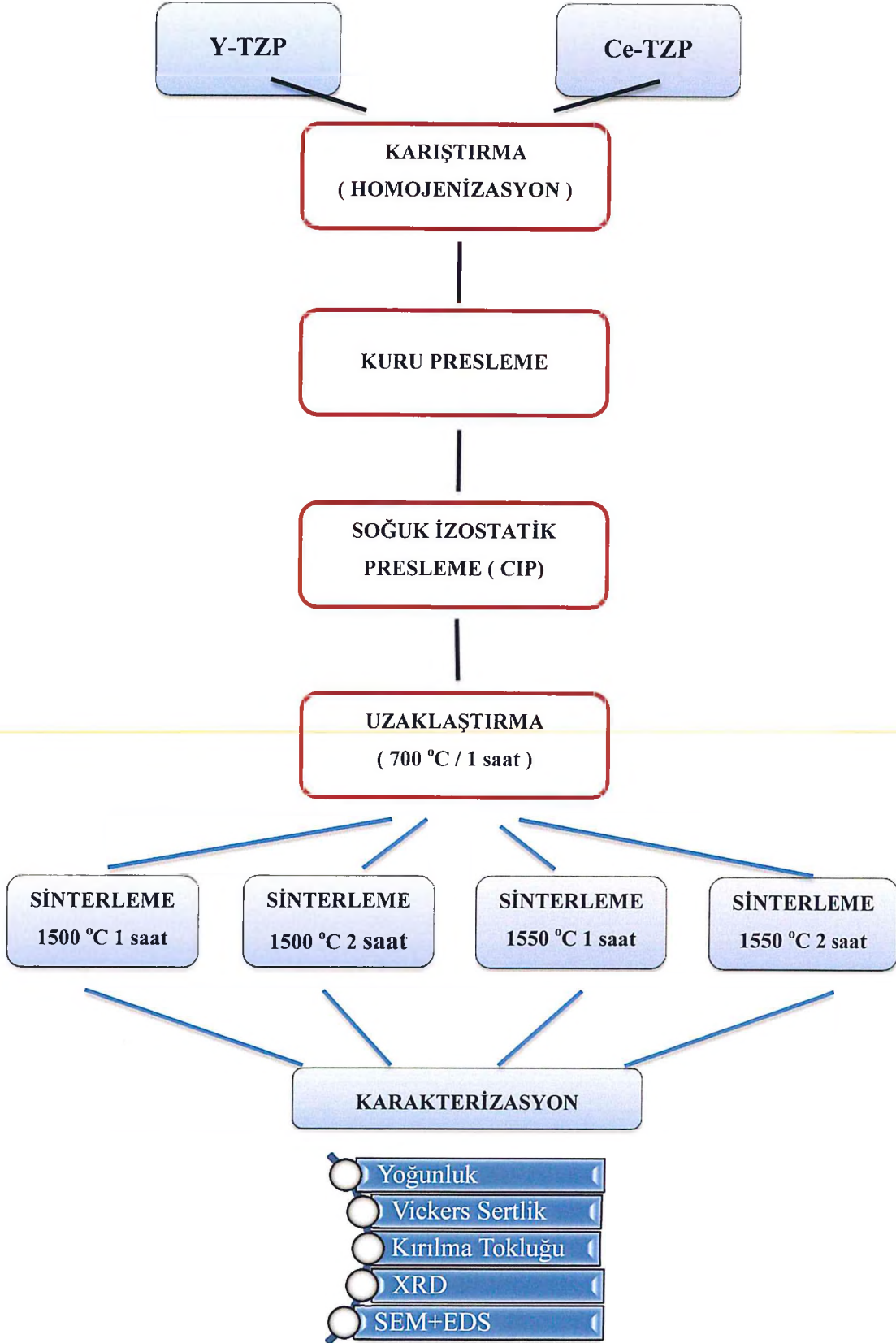
Bu çalışmada, itriyum (Y) ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristalleri (Y-TZP)'nin yüksek sertliği, seryum (Ce) ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristalleri (Ce-TZP)'nin yüksek kırılma tokluğu kullanılarak, yüksek sertlik ve yüksek kırılma tokluğu olan itriyum (Y) ve seryum (Ce) ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristalleri (Ce-Y-TZP)'nin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu üstün özelliklerle, dental ve farklı biyomalzeme uygulamalarında kullanılabilirlik için uygun kompozisyonlar ve uygun sinterleme şartları üzerine çalışılacaktır.

3.2 Deney Programı

Yapılan bu çalışmada sırasıyla aşağıdaki aşamalar izlenmiştir.

- Dental uygulamalar ve biyomalzeme olarak kullanmaya uygun malzemeyi üretmek için itriyum (Y) ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristalleri (Y-TZP) ve seryum (Ce) ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristalleri (Ce-TZP) yurtdışından temin edilmiştir.
- Araştırmalar ve literatür taramaları incelenerek kıyaslamalar için farklı kompozisyon oranları (%100 Y-TZP, %75 Y-TZP/ %25 Ce-TZP, %50 Y-TZP/ %50 Ce-TZP, %25 Y-TZP/ %75 Ce-TZP, %100 Ce-TZP), farklı sinterleme sıcaklıkları (1500 °C, 1550 °C) ve bu sıcaklık değerlerindeki sinterleme süreleri (1-2 saat) belirlenmiştir.

- Belirlenen kompozisyon oranları için kullanılacak tozların ağırlıkları hesaplanmış ve tartılmıştır. Tartılarak hazırlanan karışımlar gezegen tipi bilyalı değirmene konulmak üzere öğütme haznelere konulur. Haznelerin içerisine toz miktarının yarısı ağırlığında zirkonya bilyalar eklenerek, karıştırma ve homojenizasyon için 4 saat boyunca orta hızda değirmen çalıştırıldı.
- Değirmenin haznelere alınan tozlar bilyalardan ayrılmak üzere elendi ve karışımlar önce kuru presleme yöntemiyle 15MPa basınç ile şekillendirildi. Kuru presleme sonrası zımpara ile çapakları alınan numuneler kalıplandı ve soğuk izostatik pres yöntemiyle 250 MPa basınç ile tekrar preslenerek şekillendirildi.
- Şekillendirmeleri tamamlanan farklı oranlarda itriyum ve seryum ile stabilize zirkonya numuneleri ilk olarak 700 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle uzaklaştırma işlemi uygulanmış daha sonra ise 1500 °C 1 saat, 1500 °C 2 saat, 1550 °C 1 saat, 1550 °C 2 saat sinterleme işlemi yapılmıştır.
- Sinterleme işlemi gerçekleştirildikten sonra farklı oranlarda itriyum (Y) ve seryum (Ce) içeren, farklı sinterleme sıcaklığı ve süreleri kullanılarak hazırlanan numuneleri karakterize edilip, dental uygulamalar ve farklı biyomalzeme alanları için uygunluğu incelenmiştir.



Şekil 3. 1 Deney programı akış şeması

3.3 DeneYlerde Kullanılan Malzemeler

3.3.1 İtiryum (Y) İle Stabilize Edilmiş Tetragonal Zirkonya Polikristalleri (Y-TZP)

İtiryum (Y) ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristalleri (Y-TZP) yurt dışından temin edilmiştir. %3 itiryum ile stabilize edilmiş olan 3Y-TZP, 6,05g/cm³ yoğunluğa sahiptir.

3.3.2 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş Tetragonal Zirkonya Polikristalleri (Ce-TZP)

Seryum (Ce) ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristalleri (Y-TZP) yurt dışından temin edilmiştir. %12 seryum ile stabilize edilmiş olan 12Ce-TZP, 5,72 g/cm³ yoğunluğa sahiptir.

3.5 Kompozisyonların Belirlenmesi

Farklı karışım oranlarının, sinterleme sıcaklıklarının ve sinterleme sürelerinin numunelerin özelliklerine etkisi incelenmesi için ilk olarak numunelerin yüzdesel olarak oranlarına karar verilmiştir.

Tablo 3. 1 Belirlenen kompozisyonlar ve uygulanacak sinterleme işlemleri

Kompozisyon	Numune kodları	Sinterleme sıcaklığı	Sinterleme süresi
%100 Y-TZP	Y-TZP	1500-1550 °C	1-2 saat
%75 Y-TZP / %25 Ce-TZP	0.75Y-0.25Ce-TZP	1500-1550 °C	1-2 saat
%50 Y-TZP/ %50 Ce-TZP	0.50Y-0.50Ce-TZP	1500-1550 °C	1-2 saat
%25 Y-TZP/ %75 Ce-TZP	0.25Y-0.75Ce-TZP	1500-1550 °C	1-2 saat
%100 Ce-TZP	Ce-TZP	1500-1550 °C	1-2 saat

3.6 Karıştırma ve Homojenizasyon İşlemi

Numunelerin kompozisyonları belirlendikten sonra her bir değişken için, farklı testlere tabii tutulmak üzere gerekli olan 2'şer disk numune için gerekli toz miktarları hesaplanmıştır.



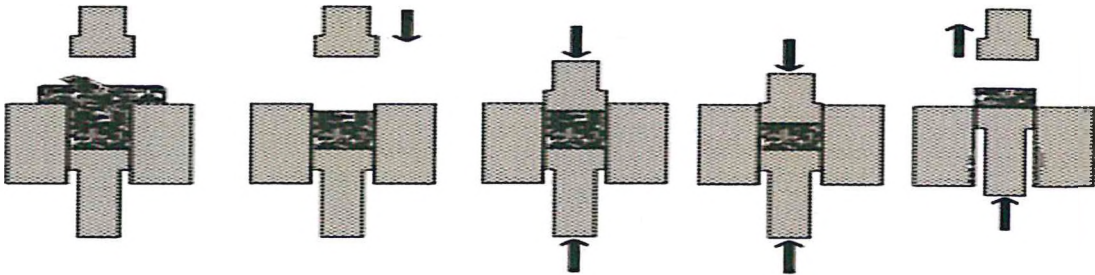
Şekil 3. 2 Gezege tipi bilyalı değirmen

Tüm kompozisyonlar için toplam toz miktarı hesaplandıktan sonra bilyalı değirmenlerin haznelerine konulmuş ve üzerine zirkonya bilyalar eklenerek 4 saat süreyle Şekil 3.2 de görülen gezege tipi bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra hazneden çıkarılan tozlar elekten geçirilmiş ve şekillendirme işlemine hazır hale getirilmiştir.

3.7 Şekillendirme

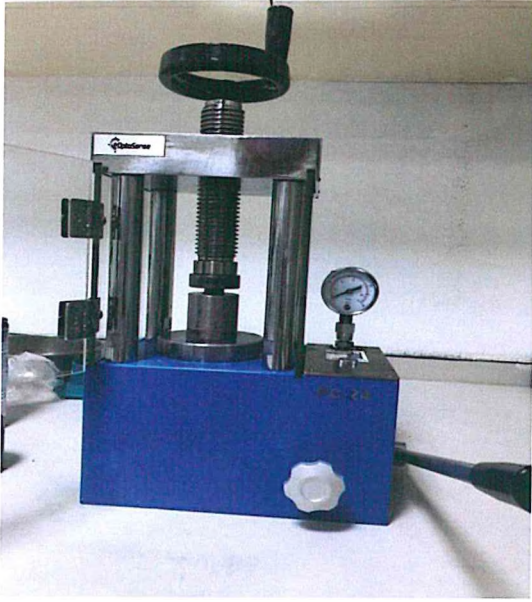
3.7.1 Kuru Presleme

Şekillendirme işlemi, reçetelerin hazırlanması ve gezege tipi değirmende bilyeler yardımıyla homojenleştirilen karışımın sonrasında yapılmıştır. Şekillendirme işleminin ilk aşaması olarak Şekil 3.3’de görülen şekilde kuru presleme yöntemiyle pres yapılmıştır. Kuru presleme genel anlamıyla kullanılacak kalıbın doldurulması, presin gerçekleşmesi ve preslenen numunenin çıkarılması aşamalarından oluşur.



Şekil 3. 3 Kuru presleme yönteminin şematik gösterimi

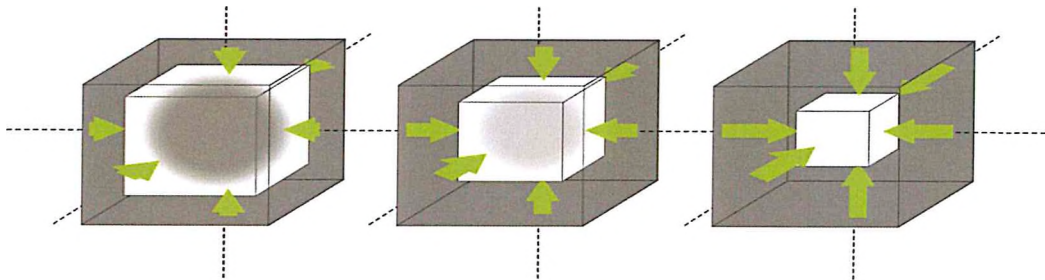
Kullanılan kalıba ve istenilen boyut için gerekli toz miktarı 7 gr hesaplandıktan sonra kalıp numunenin sıkışmasını engellemek için yağlanmış ve ardından tozlar doldurulmuş, kol yardımıyla da 14-15 Mpa basınç ile sıkıştırılıp, şekillendirilmiştir. Kalıptan çıkan numunelerde eğer çapak oluştuysa zımpara kullanılarak alınmıştır.



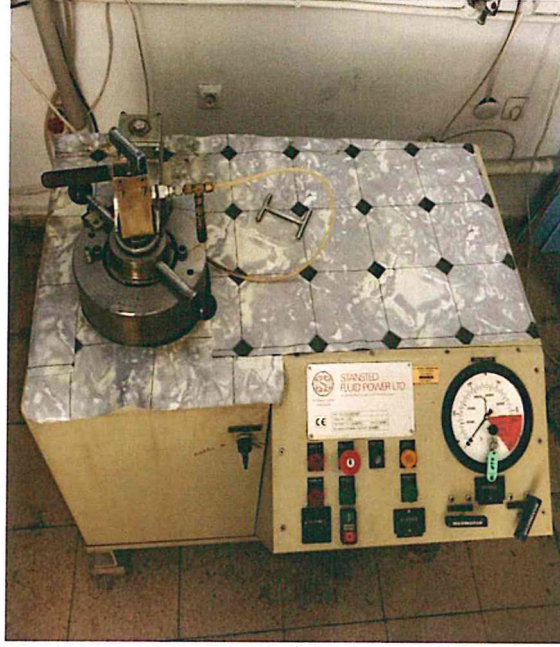
Şekil 3. 4 Kuru presleme yönteminde kullanılan pres ve elde edilen numune

3.7.2 Soğuk İzostatik Presleme

Kuru presleme sonrası yapılan izostatik presleme ise genel olarak düşük bir basınçla şekillendirilmiş numuneleri hidrostatik basınçla tekrar sıkıştırılması işlemidir. Şekil 3.5’de şematik gösterimi verilmiş olan soğuk izostatik presleme (CIP) için kuru presleme sonrasında oluşturduğumuz numuneler esnek, elastik bir kalıp içerisine vakumlanarak konulmuş ve kalıplar içerisi sıvı almayacak şekilde iyice bağlanmıştır. Kalıplar içerisi yağ dolu olan bir basınç kabına daldırılmıştır. Şekil 3.6’da görülen cihaz kullanılarak, soğuk izostatik presleme sırasında 250Mpa basıncın her yönden uygulanması numunelerin eşit bir şekilde basınca uğramasını sağlamıştır.



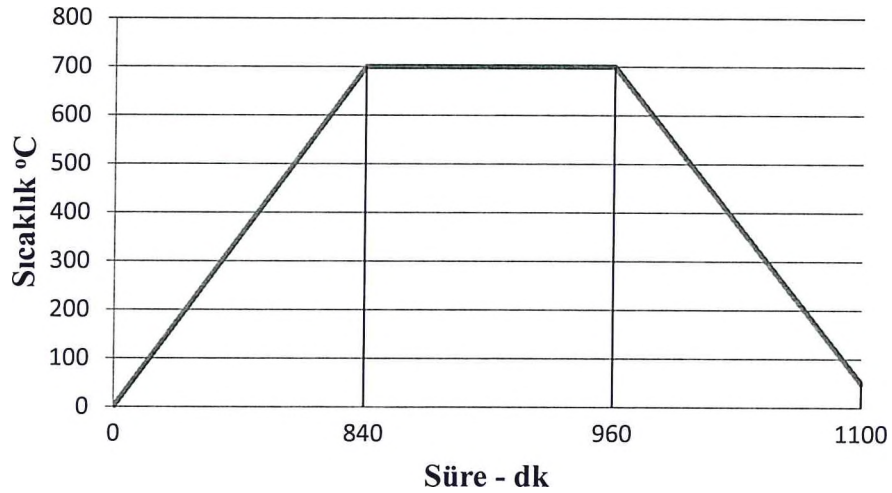
Şekil 3. 5 Soğuk İzostatik Preslemenin şematik gösterimi



Şekil 3. 6 Soğuk İzostatik Presleme (CIP) Cihazı

3.8 Uzaklaştırma

Numuneler Şekil 3.7 da görüldüğü gibi sinterleme öncesi fırında 700 °C'de 2 saat süreyle uzaklaştırılma işlemi uygulanmıştır. Numuneler 840 dakikada 700 °C' ye çıkarılmış, bu sıcaklıkta 2 saat süreyle bekletilmiş ve 150 dakikada 50 °C'ye soğutulmuştur.



Şekil 3. 7 Numunelere uygulanan uzaklaştırma aşaması

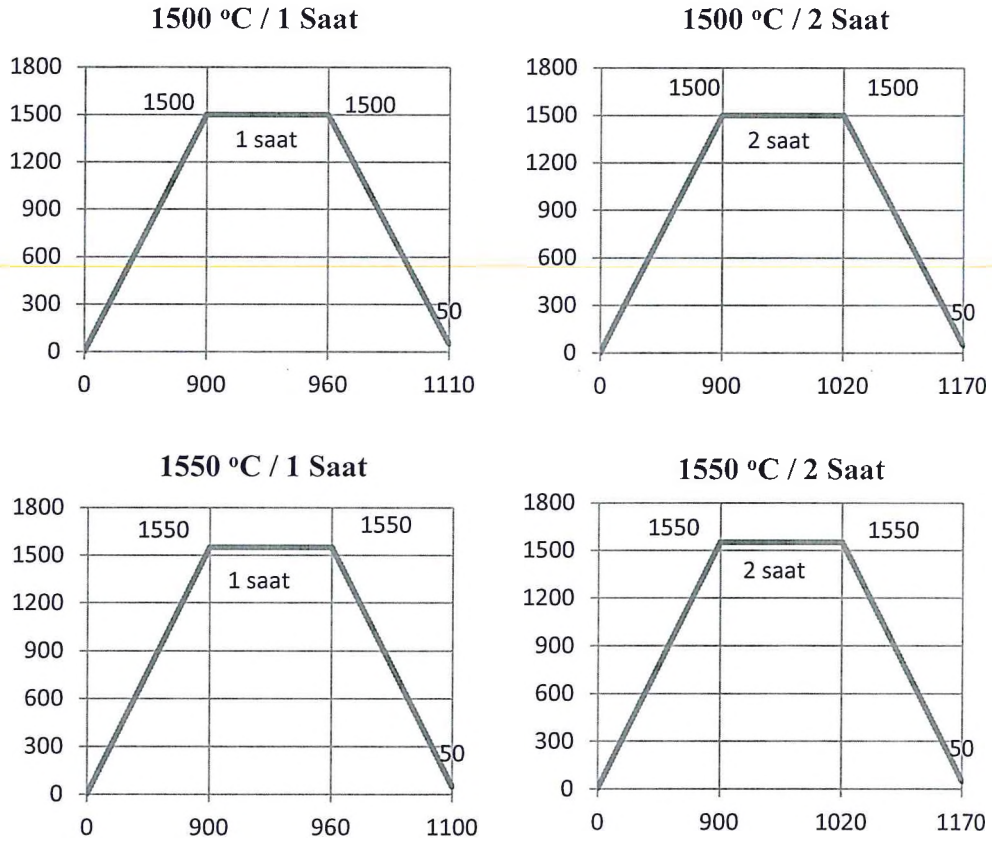
3.9 Sinterleme

Şekillendirme ve uzaklaştırma aşamalarından gelen numuneler, Tablo 3.8 de görüldüğü gibi daha önce belirlenmiş olan 1500-1550 °C sinterleme sıcaklıkları, 1-2 saat sinterleme süreleri belirlenmiş ve uygulanmıştır. Sinterleme için fırın yaklaşık 1,5-

1,6°C/dk ısıma hızına göre hesaplanıp ayarlanmıştır. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi numuneler belirlenen düzende fırına yerleştirilmiştir.

Tablo 3. 2 Sinterleme işlemleri ve aşamaları

Sinterleme İşlemi	1.Aşama – Çıkış	2.Aşama – Bekleme	3.Aşama - Soğuma
1500 °C / 1 saat	900 dk - 1500 °C	60 dk - 1500 °C	150 dk – 50 °C
1500 °C / 2 saat	900 dk - 1500 °C	120 dk - 1500 °C	150 dk – 50 °C
1550 °C / 1 saat	931 dk - 1550 °C	60 dk - 1550 °C	150 dk – 50 °C
1550 °C / 2 saat	931 dk - 1550 °C	120 dk - 1550 °C	150 dk – 50 °C



Şekil 3. 8 Sinterleme aşamaları



Şekil 3. 9 Sinterleme aşamasında kullanılan fırına numunenin yerleştirilmesi ve sinterleme sonrası numuneler

3.10 Numunelere Uygulanan Testler

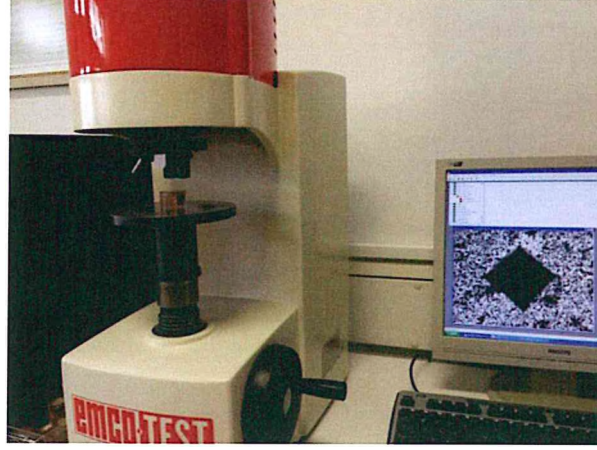
3.10.1 Sertlik Ölçümleri

Dental amaçla veya farklı uygulamalar için kullanılabilirliği incelenen, farklı oranlarda hazırlanan itriyum (Y) ve seryum (Ce) ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristal (Y-Ce-TZP) tozları şekillendirilip sinterlendikten sonra sertlik değerlerinin hesaplanması için öncelikle soğuk kalıplama yapılmıştır. Numuneler kalıplandıktan sonra zımparalanmış ve ardından Şekil 3.10 da görülen cihaz kullanılarak elmas disklerle parlatılmıştır.

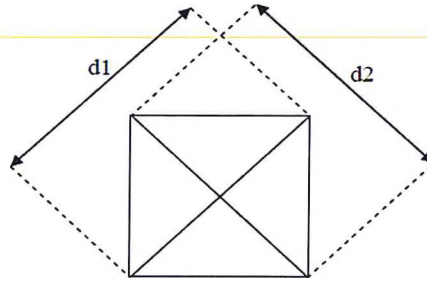


Şekil 3. 10 Soğuk kalıplanan numuneler ve kullanılan parlatma cihazı

Numunelerin Vickers sertlikleri bulunulması için Şekil 3.11 de görülen EMCOTEST M1C 010 sertlik ölçüm cihazı yardımıyla, tepe açısı 136° olan elmas piramit uç 30 kg yük ile numunelerin üzerine batırıldı. Şekil 3.12 görüldüğü gibi kaldırılan uçun bıraktığı dörtgen izin köşegenleri ölçülmüş ve bu sayede numunelerin Vickers sertlikleri ölçülmüştür.



Şekil 3. 11 Sertlik ve Kırılma Tokluğu ölçümlerinde kullanılan cihaz



Şekil 3. 12 Elmas piramit ucun bıraktığı iz ve izin köşegenleri

$$VSD = 2 \sin \left(\frac{\alpha}{2} \right) \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (3.1)$$

$$Hv = 1,8544 \frac{P}{d^2}$$

$Hv = \text{Vickers sertliği}$

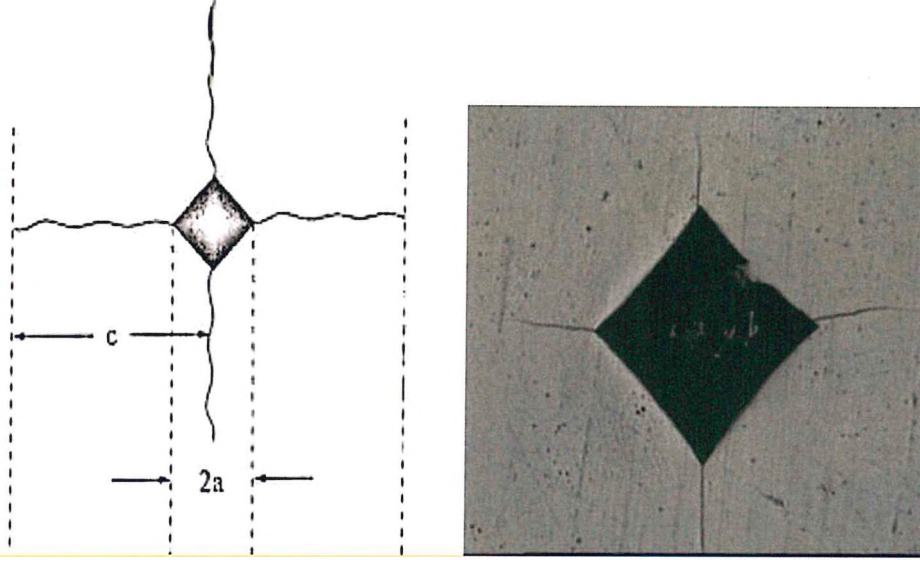
$\alpha = \text{tepe açısı} = 136^\circ$

$P = \text{yük} = 30 \text{ kg}$

$$d = \frac{d1 + d2}{2} \text{ mm}$$

3.10.2 Kırılma Tokluğu Ölçümleri

Malzemelerin kırılma toklukları, Vickers sertlik ölçümlerinde elde edilen çatlak izleri kullanılarak hesaplanmıştır. Elmas piramit uç ile bırakılan izler hesaplanmış ve literatürde en sık kullanılan Niihara denklemi kullanılarak kırılma toklukları hesaplanmıştır.



Şekil 3.13 Elmas piramit ucun bıraktığı iz ve oluşan çatlakların uzunlukları

$$K_{IC} = 0.018H\sqrt{a} \left(\frac{E}{H}\right)^{0.4} \left(\frac{c}{a} - 1\right)^{0.5} \quad (3.2)$$

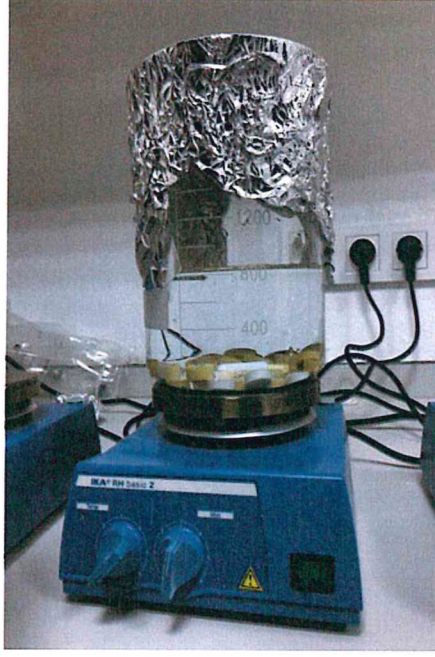
K_{IC} (Niihara) = Kırılma Tokluğu

E = Elastik Modülü

H = Sertlik (N)

3.10.3 Yoğunluk Ölçümü Ve Su Emme Oranı

Numuneler büyük bir beher içerisine koyuldu ve üzerine saf su doldurulmuştur. Daha sonra Şekil 3.14 de görüldüğü gibi ultrasonic karıştırma cihazının üzerine alındı ve içerisine manyetik balık konuldu. 4 saat süreyle kaynatıldı ve beher içerisinde su buharlaştıkça ilave edilmiştir. İçerisine su girmesi sağlanan numuneler işlemde önce kuru halde, üzerindeki fazla su alındıktan sonra su emdirilmiş hali ve Arşimed terazisi kullanılarak saf su içerisinde askıda tartılmıştır.



Şekil 3. 14 Su emdirme için kaynatma aşaması

Tartımlar aşağıdaki formüllerde kullanıldı ve numunenin bulk (yığın) yoğunluğu, açık porozite oranı, su emme oranı ve yüzde deneysel teorik yoğunluğu hesaplanmıştır.

m_0 = Kuru Tartım

m_1 = Su Emdirilmiş Yaş Tartım

m_2 = Saf Su İçerisinde Askıda Tartım

Bulk (yığın) Yoğunluk = (Kuru tartım) / (Yaş tartım – Askıda tartım)

$$\text{Bulk (yığın) Yoğunluk} = (m_0) / (m_1 - m_2) \quad (3.3)$$

Görünür Porozite Oranı = $100 \times (\text{Yaş Tartım} - \text{Kuru Tartım}) / (\text{Yaş Tartım} - \text{Askıda Tartım})$

$$\text{Görünür Porozite Oranı} = 100 \times (m_1 - m_0) / (m_1 - m_2) \quad (3.4)$$

Sinterlenmiş son halini almış numunenin, içerisine alabildiği su oranına su emme oranı denir. Numunenin emdiği su miktarının, numunenin kuru ağırlığına oranlanmasıyla bulunur.

$$\% \text{ Su Emme Oranı} = 100 \times (\text{Yaş Tartım} - \text{Kuru Tartım}) / (\text{Kuru Tartım})$$

$$\% \text{ Su Emme Oranı} = 100 \times (m_1 - m_0) / (m_0) \quad (3.5)$$

Farklı oranlarda hazırlanan numunelerin teorik yoğunlukları hesaplandı ve teorik yoğunluklarının, bulk (yığın) yoğunluklarına oranlanmasıyla % deneysel teorik yoğunluğu hesaplanmıştır.

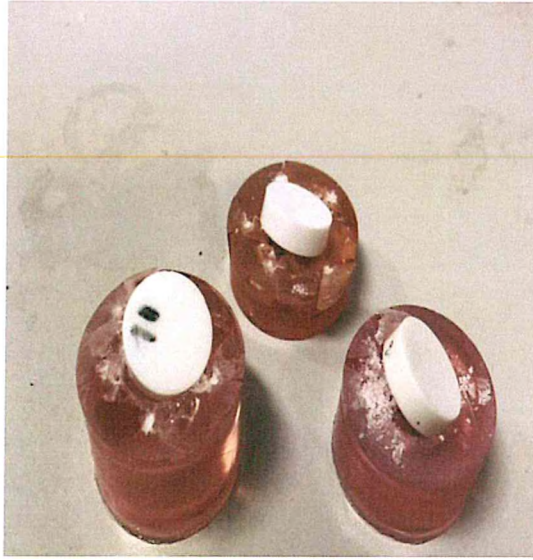
$$\text{Numunelerin Teorik Yoğunluğu} = d_1 V_1 + d_2 V_2 = d_s V_s \quad (3.6)$$

$$\% \text{ Teorik Yoğunluk} = 100 \times \text{Bulk (Yığın) Yoğunluk} / \text{Teorik Yoğunluk}$$

$$\% \text{ Deneysel Teorik Yoğunluk} = 100 \times (m_0) / (m_1 - m_2) / \text{Teorik Yoğunluk} \quad (3.7)$$

3.10.4 X-ışını difraksiyonu (XRD)

Sinterlenmiş ve parlatılmış numuneler Şekil 3.15 da görüldüğü gibi XRD için kalıplarından çıkarılmıştır.



Şekil 3. 15 XRD için kalıptan çıkartılan numuneler

Şekil 3.16 da görülen Rigaku MiniPlex600 marka X-ışını difraksiyonu (XRD) cihazı ile $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ tarama aralığında $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızı ve $70^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ tarama aralığında $0.5^\circ/\text{dakika}$ tarama hızı kullanılarak numunelerin kristallografik özellikleri ve içerdikleri fazlar belirlenmiştir. Analizlerde $\text{CuK}\alpha$ kaynağı 40 kV 'da, 10 mA 'da kullanılmıştır.



Şekil 3. 16 Kullanılan XRD cihazı

Malzemelerin monoklinik ve tetragonal faz oranlarının belirlenmesi için aşağıda verilen Toyoras yöntemi kullanılmıştır.

$$X_m = [I_m (-111) + I_m (111)] / [I_m (-111) + I_m (111) + I_t (101)] \quad (3.8)$$

X_m : Monoklinik fazın tamamlı şiddet oranı

$I_m (-111)$: 28° civarında bulunan monoklinik tepe noktasının şiddeti

$I_m (111)$: 31.5 civarında bulunan monoklinik tepe noktasının şiddeti

$I_t (101)$: 30.2 bulunan tetragonal tepe noktasının şiddeti

$$V_m = 1.311 X_m / (1 + 0.311 X_m) \quad (3.9)$$

$$V_t = 1 - V_m \quad (3.10)$$

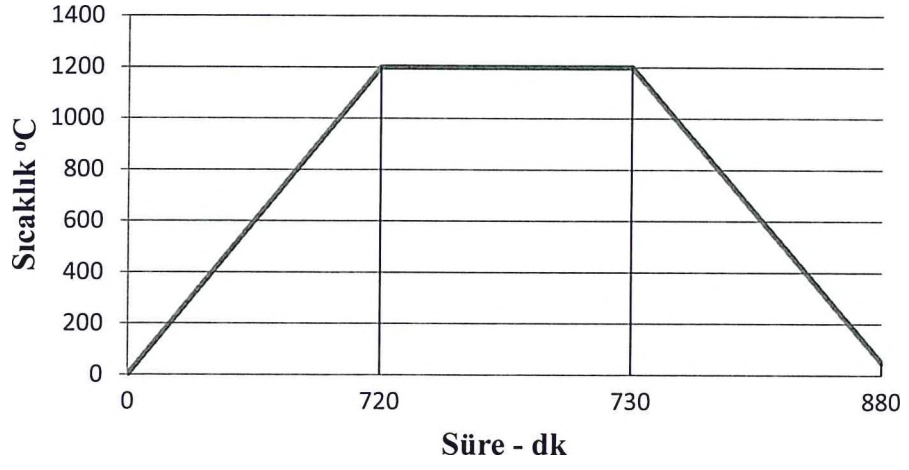
V_t : Tetragonal faz hacim oranı

V_m : Monoklinik faz hacim oranı

3.10.5 SEM ve EDS Analizleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile numunelerin mikroyapı analizi, Enerji dağılımlı x-ışınları analizi (EDS) ile elementlerin yüzdesel ağırlık ve yüzdesel atomik oranları hesaplanmıştır. Numunelerinin SEM görüntüleri 20.00 kV değerinde, 5-8 mm W.D. aralığında ve bir çok farklı büyütmelerde elde edilmiştir.

Numunelerin mikro analizinin yapılabilmesi, tane sınırlarının açığa çıkarılması için Şekil 3.17 de gösterilen termal dağlama işlemi yapılmıştır.



Şekil 3. 17 Termal dağlama işlemi

4.BULGULAR

4.1 Numunelere Uygulanan Testlerin Sonuçları

4.1.1 Fiziksel Testlerin Sonuçları

Seramik malzemelerin su emme oranları, bulk (yığın) yoğunlukları ve açık porozite oranlarını gibi fiziksel özelliklerini belirleyebilmek için suda kaynatma yöntemi kullanılmıştır. Arşimed metodu da denilen yöntemde öncelikle sinterleme sonrası kuru şekilde ölçülmüş daha sonra saf su içerisinde kaynatılarak su emdirilmiş ağırlıkları ve saf su içerisindeki askıda ağırlıkları ölçülmüştür. Bu ölçümler kullanılarak bulk yoğunluğu, su emme oranı ve açık porozite hesaplanmıştır. Olması gereken teorik yoğunlukları hesaplanan numunelerin işlemler sonrasında ulaştığı teorik yoğunluk yüzdesi bulunmuştur. Bu bulgular kompozisyonlara, sinterleme sıcaklığına ve sinterleme süresine göre kıyaslanmıştır. Numunelerin sinterleme sonrası azalmaları ise sinterleme öncesinde şekillendirilme aşamasındayken ölçümleri yapılan numunelerin, sinterleme sonrasındaki ölçümlerine oranlanmasıyla bulunmuştur.

4.1.1.1 %100 İttriyum (Y) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Fiziksel Test Sonuçları

%100 İttriyum (Y) ile stabilize edilmiş TZP numunelerinin şekillendirme işlemleri sonrasında tartımları ve sinterleme sonrası tartımları tabloda verilmiştir. Numunelerin sinterleme sonrasındaki azalmaları yüzdesel olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.1 de numunelerin sinterleme sonrası azalmaları verilmiştir.

Tablo 4. 1 %100Y-TZP numunelerinin şekillendirme sonrası ve sinterleme sonrası tartım tablosu

Numune	Şekillendirme Sonrası Tartım	Sinterleme Sonrası Tartım	Sinterleme Sonrası % Azalma
Y-TZP/1500/1	6,8184	6,6479	2,501%
Y-TZP/1500/2	6,7889	6,6281	2,369%
Y-TZP/1550/1	6,7821	6,6189	2,406%
Y-TZP/1550/2	6,9024	6,7229	2,601%
Y-TZP/1550/1	6,8540	6,6985	2,269%
Y-TZP/1500/2	6,8308	6,6726	2,316%
Y-TZP/1500/1	6,8835	6,7109	2,507%
Y-TZP/1550/2	6,8400	6,6883	2,218%

Numunelerinin sinterleme sonrasındaki tartımı ile su emdirildikten sonraki yaş haldeki tartımı ve saf su içerisinde askıda tartımları ve bu tartımlar kullanılarak hesaplanan su emme oranları ve görünür porozite oranları Tablo 4.2 de verilmiştir.

Tablo 4. 2 %100Y-TZP numunelerin kuru, yaş ve askıda tartım sonuçları ve % su emme ve % görünür porozite oranları

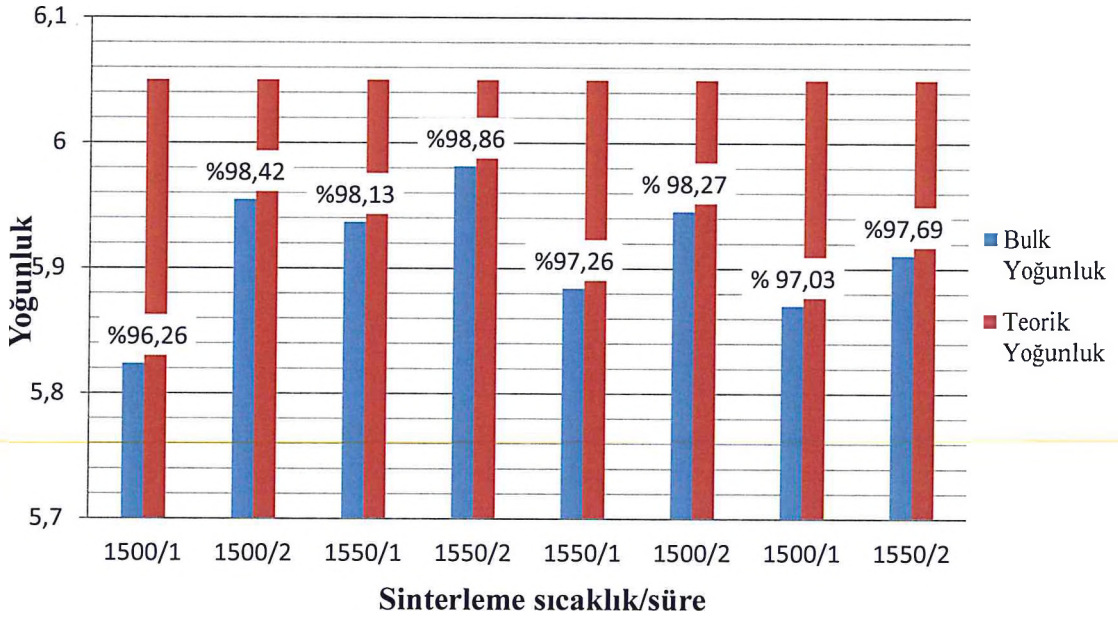
Numune	Kuru Tartım - m_0	Yaş Tartım - m_1	Askıda Tartım - m_2	% Su Emme	% Görünür Porozite
Y-TZP/1500/1	6,6479	6,6745	5,5330	0,4001	2,3303
Y-TZP/1500/2	6,6281	6,6405	5,5274	0,1871	1,1140
Y-TZP/1550/1	6,6189	6,6443	5,5294	0,3837	2,2782
Y-TZP/1550/2	6,7229	6,7501	5,6261	0,4046	2,4199
Y-TZP/1550/1	6,6985	6,7074	5,5690	0,1329	0,7818
Y-TZP/1500/2	6,6726	6,6792	5,5569	0,0989	0,5881
Y-TZP/1500/1	6,7109	6,7394	5,5962	0,4247	2,4930
Y-TZP/1550/2	6,6883	6,6961	5,5645	0,1166	0,6893

Tablo 4. 3 %100Y-TZP Numunelerin bulk (yığın) yoğunluk ve yüzde teorik yoğunlukları

Numune	Bulk (yığın) Yoğunluk	Teorik Yoğunluk	% Deneysel Teorik Yoğunluk
Y-TZP/1500/1	5,8238	6,0500	96,26%
Y-TZP/1500/2	5,9546	6,0500	98,42%
Y-TZP/1550/1	5,9368	6,0500	98,13%
Y-TZP/1550/2	5,9812	6,0500	98,86%
Y-TZP/1550/1	5,8841	6,0500	97,26%
Y-TZP/1500/2	5,9455	6,0500	98,27%
Y-TZP/1500/1	5,8703	6,0500	97,03%
Y-TZP/1550/2	5,9105	6,0500	97,69%

Sonuçlarda sinterleme sıcaklıkları sabit kalıp sinterleme sürelerinin artması numunelerin su emme oranlarını ve görünür porozite oranını belli oranda azalttığı görülmüştür. Sinterleme süreleri aynı olan, sinterleme sıcaklıkları arttığında ise yine su emme oranları ve görünür porozite oranları azalmasına neden olduğu görülmüş, görünür porozitelerin, kapalı poroziteye dönüştüğü düşünülmektedir. En iyi %100 Y-TZP numune sonuçları 1550 °C/ 2 saat ve 1500 °C/ 2 saat sinterleme sıcaklık ve sürelerinde görülmüştür.

Numunelerin verilen tartımlarından bulk (yığın) yoğunlukları hesaplanmış, daha önce hesaplanan teorik yoğunluklarla karşılaştırılarak ulaşılan deneysel teorik yoğunluk yüzdeleri bulunmuştur ve Tablo 4.3 de verilmiştir. Deneysel teorik yoğunluk yüzdeleri sinterleme süreleri ve sıcaklıkları arttığında daha iyi sonuçlar bulunmuştur. Genel olarak iyi sonuçlar elde edilmiştir ve yoğunluklar %96'in üzerinde olduğu görülmektedir. Poroziteler ve pres sürecindeki hatalar yoğunluğun bu seviyede çıkmasına neden olduğu düşünülmüştür. En iyi %100Y-TZP sonucu 1550 °C ve 2 saat sinterleme süresinde görülmüştür. Şekil 4.2 de yoğunluk yüzdeleri toplu şekilde karşılaştırılmıştır.



Şekil 4. 1 %100Y-TZP Numunelerin bulk (yığın) ve deneysel teorik yoğunlukları

4.1.1.2 %75 İtiryum (Y) ve %25 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Fiziksel Test Sonuçları

%75 İtiryum (Y) ve %25 Seryum (Ce) İle stabilize edilmiş TZP numunelerin şekillendirme işlemleri sonrasında tartımları ve sinterleme sonrasındaki tartımları ölçülmüş, bu numunelerin sinterleme sonrası % azalmaları hesaplanmış Tablo 4.4 de gösterilmiştir.

Tablo 4. 4 %75Y/%25Ce-TZP Numunelerinin şekillendirme sonrası ve sinterleme sonrası tartım tablosu

Numune	Şekillendirme Sonrası Tartım	Sinterleme Sonrası Tartım	Sinterleme sonrası % Azalma
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/1	6,7954	6,5823	3,136%
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/2	6,9297	6,6976	3,349%
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/2	6,8680	6,6556	3,093%

Tablo 4. 4 %75 Y/ %25 Ce-TZP Numunelerinin şekillendirme sonrası ve sinterleme sonrası tartım tablosu (Devamı)

0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/1	6,8870	6,6737	3,097%
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/1	6,8148	6,6672	2,166%
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/2	6,8719	6,6970	2,545%
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/2	6,9800	6,7224	3,691%
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/1	6,9282	6,7020	3,265%

Numunelerin sinterleme işlemi sonrası sonraki tartımı, su emdirildikten sonraki sonra ki yaş haldeki tartımı ve saf su içerisinde askıda tartımları tabloda verilmiştir. Bu tartımlar kullanılarak denklemlerden % su emme oranları ve % görünür porozite oranları hesaplanmıştır.

Tablo 4. 5 %75 Y/%25 Ce-TZP numunelerin kuru, yaş ve askıda tartımları ve % Su emme ve % Görünür Porozite oranları

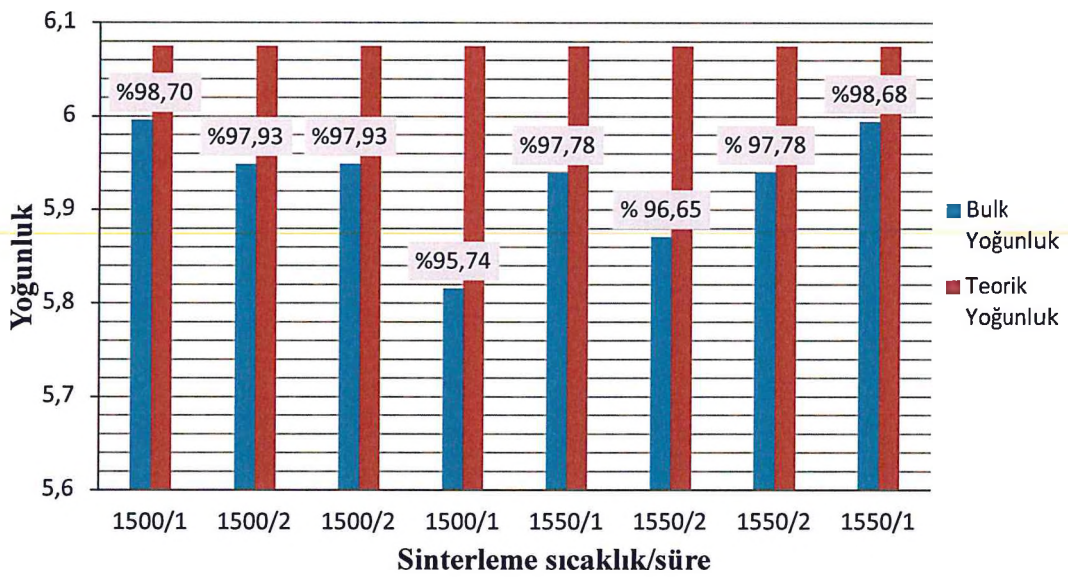
Numune	Kuru Tartım - m_0	Yaş Tartım - m_1	Askıda Tartım - m_2	% Su Emme	% Görünür Porozite
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/1	6,5823	6,6084	5,5106	0,3965	2,3775
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/2	6,6976	6,7074	5,5815	0,1463	0,8704
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/2	6,6556	6,6648	5,5460	0,1382	0,8223
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/1	6,6737	6,6864	5,5389	0,1903	1,1068
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/1	6,6672	6,6683	5,5458	0,0165	0,0980
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/2	6,6970	6,7060	5,56853	0,1344	0,7890
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/2	6,7224	6,7471	5,6154	0,3674	2,1826
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/1	6,7020	6,7115	5,5935	0,1417	0,8497

Sonuçlarda görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığının artmasıyla su emme oranlarında düşüş görülmüştür. Sinterleme sıcaklığın artması da su emme oranın düşmesine neden olduğu görülmüştür. Aynı şekilde görünür porozite oranlarında sinterleme sıcaklıklarının artması ve sinterleme sürelerinin artması yüzde görünür porozite oranının düşüşüne neden olmuştur. En iyi sonuçlar sıcaklık 1550 °C ve sinterleme süresi ise 2 saat olan numunelerde görülmüştür.

Numunelerin tartımlarından hesaplanan bulk (yığın) yoğunlukları hesaplanmış ve deneysel teorik yoğunluklarıyla karşılaştırılmıştır. Yoğunluk değerlerinin %95'in üzerinde çıktığı görülmüş. En iyi %75Y/%25Ce-TZP sonucu % 98,7 ile 1500 °C sıcaklık, 1 saat süreli sinterlemeden elde edilen numunede görülmüştür.

Tablo 4. 6 %75 Y/%25Ce-TZP Numunelerin bulk(yığın) yoğunluk ve yüzde deneysel teorik yoğunlukları

Numune	Bulk (yığın) Yoğunluk	Teorik Yoğunluk	% Deneysel Teorik Yoğunluk
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/1	5,9959	6,0747	98,70%
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/2	5,9487	6,0747	97,93%
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/2	5,9489	6,0747	97,93%
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/1	5,8159	6,0747	95,74%
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/1	5,9396	6,0747	97,78%
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/2	5,8710	6,0747	96,65%
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/2	5,9401	6,0747	97,78%
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/1	5,9946	6,0747	98,68%



Şekil 4. 2 %75 Y/ %25 Ce-TZP Numunelerin bulk(yığın) ve deneysel teorik yoğunlukları

4.1.1.3 %50 İtiryum (Y) ve %50 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Fiziksel Test Sonuçları

%50 İtiryum (Y) ve %50 Seryum (Ce) ile stabilize edilmiş TZP numunelerinin şekillendirme aşamalarından sonraki tartımı ve sinterleme aşamalarından sonraki tartımları tablo 4.7 de verilmiştir. Numunelerin sinterleme sonrası yüzdesel olarak azalmaları hesaplanmıştır.

Tablo 4. 7 %50 Y/%50 Ce-TZP Numunelerinin şekillendirme sonrası ve sinterleme sonrası tartım tablosu

Numune	Şekillendirme Sonrası Tartım	Sinterleme Sonrası Tartım	% Azalma
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/1	6,8663	6,6699	2,860%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/2	6,8472	6,6469	2,925%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/1	6,8650	6,6607	2,976%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/2	6,8964	6,6935	2,942%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/2	6,8902	6,7010	2,746%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/1	6,8327	6,6366	2,870%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/2	6,9148	6,7155	2,882%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/1	6,9270	6,7162	3,043%

Numunelerin sinterleme sonrasındaki kuru tartımı, su emdirme işleminden sonraki yaş tartımı ve saf su içerisindeki askıda tartımı tabloda verilmiştir. Numunelerin bu tartımları kullanılarak denklemlerde yerine yazılmış ve yüzde su emme oranı bulunmuştur. Ayrıca %50 Y/ %50 Ce –TZP numune tartımları görünür porozite oranı formülünde yerine konulmuş ve numunelerin yüzde görünür porozite oranları belirlenmiştir.

Tablo 4. 8 %50 Y/ %50 Ce-TZP numunelerin kuru, yaş ve askıda tartımları ve % Su emme ve % Görünür Porozite oranları

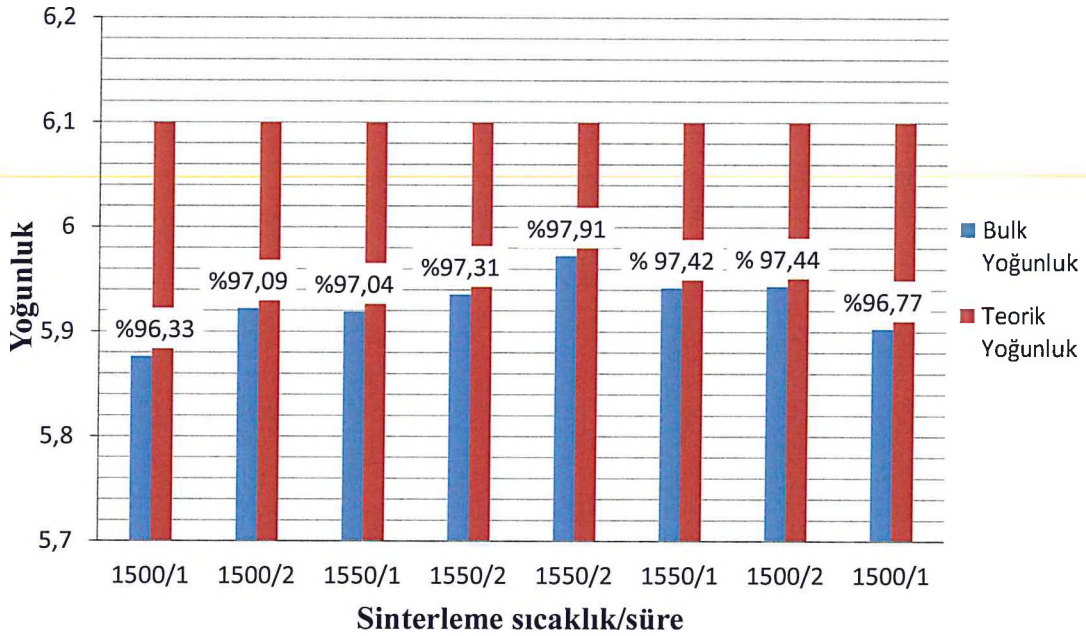
Numune	Kuru Tartım - m_0	Yaş Tartım - m_1	Askıda Tartım - m_2	% Su Emme	% Görünür Porozite
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/1	6,6699	6,6779	5,5428	0,1199	0,7048
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/2	6,6469	6,6525	5,5301	0,0842	0,4989
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/1	6,6607	6,667	5,5417	0,0946	0,5599
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/2	6,6935	6,7055	5,5778	0,1793	1,0641
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/2	6,7010	6,7148	5,5928	0,2059	1,2299
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/1	6,6366	6,6448	5,5279	0,1236	0,7342
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/2	6,7155	6,7220	5,5921	0,0968	0,5753
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/1	6,7162	6,7274	5,5896	0,1668	0,9844

%50Y/%50Ce-TZP numunelerinden elde edilen sonuçlarda en iyi su emme oranını 1500 °C sinterleme sıcaklığı, 2 saat sinterleme süresine tabii tutulan numunelerden elde edilmiştir. Görünür porozite oranında da aynı şekilde 1500 °C sinterleme sıcaklığı ve 1 saat sinterleme süresine tabii tutulan numune en iyi sonucu vermiştir. Diğer kompozisyonlardaki gibi sinterleme sıcaklığı veya sinterleme

sürelerinin artmasıyla azalan su emme ve görünür porozite oranı bu numunelerde görülmemiştir.

Tablo 4. 9 %50 Y/%50Ce-TZP Numunelerin bulk(yığın) yoğunluk ve yüzde deneysel teorik yoğunlukları

Numune	Bulk (yığın) Yoğunluk	Teorik Yoğunluk	% Deneysel Teorik Yoğunluk
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/1	5,8760	6,0996	96,33%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/2	5,9220	6,0996	97,09%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/1	5,9190	6,0996	97,04%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/2	5,9355	6,0996	97,31%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/2	5,9724	6,0996	97,91%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/1	5,9420	6,0996	97,42%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/2	5,9434	6,0996	97,44%
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/1	5,9028	6,0996	96,77%



Şekil 4. 3 %50 Y/ %50Ce-TZP Numunelerin bulk(yığın) ve deneysel teorik yoğunlukları

Numunelerin tartımlarından hesaplanan bulk(yığın) yoğunluğu, daha önceden hesaplanan deneysel teorik yoğunluklarıyla karşılaştırılmış ve ulaşılan yüzdeleri hesaplanmıştır. %50 Y/ %50 Ce -TZP numunelerinden en iyi sonucu %97,91 ile 1500 °C ve 2 saat sinterleme süresi kullanılan numunelerden elde edilmiştir. Sonuçlarda görülmüştür ki, sinterleme sıcaklığının artması veya sinterleme süresinin arttırılması ulaşılan teorik yoğunluğunun oranını arttırmıştır.

4.1.1.4 %25 İtiryum (Y) ve %75 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Fiziksel Test Sonuçları

%25 İtiryum (Y) ve %75 Seryum (Ce) ile stabilize edilmiş TZP numunelerinin şekillendirme aşamalarından sonraki tartımı ve sinterleme aşamalarından sonraki tartımları tablo 4.10 verilmiştir. Numunelerin sinterleme sonrası yüzdesel olarak azalmaları hesaplanmıştır.

Tablo 4. 10 %25 Y/ %75 Ce-TZP Numunelerinin şekillendirme sonrası ve sinterleme sonrası tartım tablosu

Numune	Şekillendirme Sonrası Tartım	Sinterleme Sonrası Tartım	Sinterleme sonrası % Azalma
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/1	6,8412	6,6392	2,953%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/2	6,8593	6,6536	2,999%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/1	6,8623	6,6489	3,110%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/1	6,8202	6,6342	2,727%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/2	6,8451	6,6517	2,825%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/2	6,9228	6,7238	2,875%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/1	6,8468	6,6709	2,569%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/2	6,8994	6,7060	2,803%

Numunelerin sinterleme işlemişinden sonraki tartımı, su emdirildikten sonraki sonra ki yaş haldeki tartımı ve saf su içerisinde askıda tartımları tablo 4.11'de verilmiştir. Bu tartımlar kullanılarak denklemlerden % Su emme oranları ve % Görünür Porozite oranları hesaplanmıştır.

Tablo 4. 11 %25Y/%75Ce-TZP numunelerin kuru, yaş ve askıda tartımları ve % Su emme ve % Görünür Porozite oranları

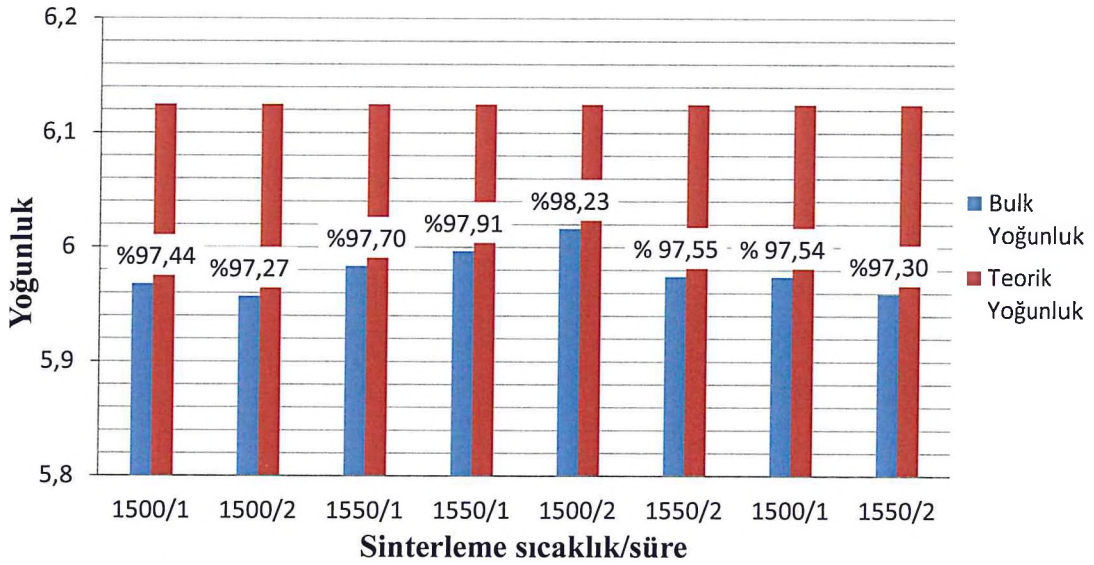
Numune	Kuru Tartım - m_0	Yaş Tartım - m_1	Askıda Tartım - m_2	% Su Emme	% Görünür Porozite
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/1	6,6392	6,6471	5,5346	0,1190	0,7101
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/2	6,6536	6,6662	5,5493	0,1894	1,1281
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/1	6,6489	6,6693	5,5581	0,3068	1,8359

Tablo 4. 11 %25Y/%75Ce-TZP numunelerin kuru, yaş ve askıda tartımları ve % Su emme ve % Görünür Porozite oranları (Devamı)

0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/1	6,6342	6,6475	5,5412	0,2005	1,2022
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/2	6,6517	6,6640	5,5584	0,1849	1,1125
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/2	6,7238	6,7386	5,6132	0,2201	1,3151
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/1	6,6709	6,6718	5,5552	0,0135	0,0806
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/2	6,7060	6,7145	5,5892	0,1268	0,7554

Tablo 4. 12 %25Y/%75Ce-TZP Numunelerin bulk (yığın) yoğunluk ve yüzde teorik yoğunlukları

Numune	Bulk (yığın) Yoğunluk	Teorik Yoğunluk	% Deneysel Teorik Yoğunluk
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/1	5,9678	6,1247	97,44%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/2	5,9572	6,1247	97,27%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/1	5,9835	6,1247	97,70%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/1	5,9967	6,1247	97,91%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/2	6,0164	6,1247	98,23%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/2	5,9746	6,1247	97,55%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/1	5,9743	6,1247	97,54%
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/2	5,9593	6,1247	97,30%



Şekil 4. 4 %25Y/%75Ce-TZP Numunelerin bulk(yığın) ve teorik yoğunlukları

%25Y/%75Ce-TZP numunelerin tartımlarından hesaplanan bulk(yığın) yoğunluğu, daha önceden hesaplanan teorik yoğunluklarıyla karşılaştırılmış ve ulaşılan yüzdeleri hesaplanmıştır. Genel olarak değerlerin %96'nın üzerinde olması iyi olarak değerlendirilmiş ve en iyi sonucu %98,23 ile 1500 °C ve 2 saat sinterleme süresi kullanılan numunelerden elde edilmiştir.

4.1.1.5 %100 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Fiziksel Test Sonuçları

%100 Seryum (Ce) ile stabilize edilmiş TZP numunelerinin şekillendirme işlemlerinden sonra tartımları ve sinterleme işlemlerinden sonraki tartımları tabloda verilmiştir. Bu tartımlar kullanılarak sinterleme sonrası yüzdesel azalmalar hesaplanmıştır.

Tablo 4. 13 %100 Seryum (Ce) Numunelerinin şekillendirme sonrası ve sinterleme sonrası tartım tablosu

Numune Kodu	Şekillendirme Sonrası Tartım	Sinterleme Sonrası Tartım	% Azalma
Ce-TZP/1500/1	6,8783	6,6757	2,945%
Ce-TZP/1500/2	6,8809	6,6685	3,087%
Ce-TZP/1550/1	6,8905	6,6819	3,027%
Ce-TZP/1550/2	6,8929	6,6735	3,183%
Ce-TZP/1550/2	6,8955	6,6833	3,077%
Ce-TZP/1550/1	6,9026	6,6785	3,247%
Ce-TZP/1500/2	6,8879	6,6808	3,007%
Ce-TZP/1500/1	6,9167	6,7055	3,053%

%100 Ce-TZP Numunelerinin sinterleme sonrası tartımları, saf su emdirildikten sonraki yaş tartımları ve saf su içerisinde askıda ağırlıkları ölçülmüştür. Numunelerin bu tartımları kullanılarak yüzde su emme oranları ve görünür porozite oranları denklemler yardımıyla hesaplanmıştır.

Tablo 4. 14 %100 Ce-TZP numunelerin kuru, yaş ve askıda tartımları ve % Su emme ve % Görünür Porozite oranları

Numune Kodu	Kuru Tartım - m_0	Yaş Tartım - m_1	Askıda Tartım - m_2	% Su Emme	% Görünür Porozite
Ce-TZP/1500/1	6,6757	6,6929	5,5512	0,2577	1,5065
Ce-TZP/1500/2	6,6685	6,6711	5,5420	0,0390	0,2303
Ce-TZP/1550/1	6,6819	6,6966	5,5640	0,2200	1,2979
Ce-TZP/1550/2	6,6735	6,6911	5,5766	0,2637	1,5792

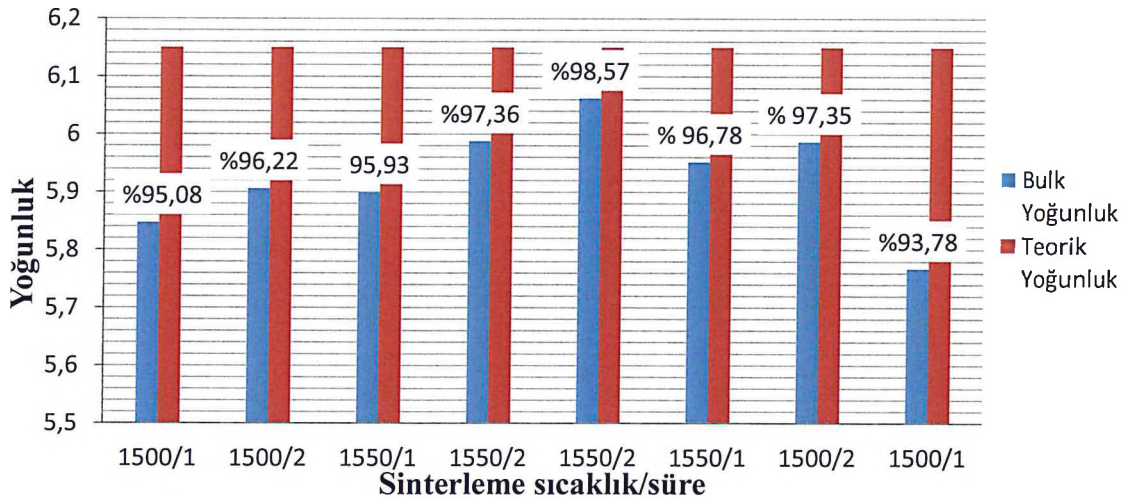
Tablo 4. 14 %100 Ce-TZP numunelerin kuru, yaş ve askıda tartımları ve % Su emme ve % Görünür Porozite oranları (Devamı)

Ce-TZP/1550/2	6,6833	6,6874	5,5849	0,0613	0,3719
Ce-TZP/1550/1	6,6785	6,6893	5,5672	0,1617	0,9625
Ce-TZP/1500/2	6,6808	6,6868	5,5709	0,0898	0,5377
Ce-TZP/1500/1	6,7060	6,7145	5,5892	0,1268	0,7554

%100 Ce-TZP numunelerine uygulanan testlerden en iyi su emme oranı ve görünür porozite oranı sonucu 1550 °C 2 saat sinterleme süresi kullanılarak elde ettiğimiz numunelerde görüldü. %100 Ce-TZP için su emme oranı ve görünür porozite oranı, sinterleme sıcaklığının ve sinterleme süresinin artmasıyla azaldığı gözlenmiştir.

Tablo 4. 15 %100 Ce-TZP Numunelerin bulk yoğunluk ve yüzde teorik yoğunlukları

Numune Kodu	Bulk (yığın) Yoğunluk	Teorik Yoğunluk	% Deneysel Teorik Yoğunluk
Ce-TZP/1500/1	5,8472	6,1500	95,08%
Ce-TZP/1500/2	5,9060	6,1500	96,03%
Ce-TZP/1550/1	5,8996	6,1500	95,93%
Ce-TZP/1550/2	5,9879	6,1500	97,36%
Ce-TZP/1550/2	6,0620	6,1500	98,57%
Ce-TZP/1550/1	5,9518	6,1500	96,78%
Ce-TZP/1500/2	5,9869	6,1500	97,35%
Ce-TZP/1500/1	5,7677	6,1500	93,78%



Şekil 4. 5 %100 Ce-TZP Numunelerin bulk ve teorik yoğunlukları

%100 Ce-TZP numunelerin tartımlarından hesaplanan bulk(yığın) yoğunluğu, daha önceden hesaplanan teorik yoğunluklarıyla karşılaştırılmış ve ulaşılan yüzdeleri hesaplanmıştır. Sonuçlar arasında %93,78 deneysel teorik yoğunluğa ulaşan numune için pres sırasında oluşan hataların yüzük yoğunluğa sebep olduğu düşünülmüştür. Numunelerin en iyi sonucu %98,57 ile 1550 °C ve 2 saat sinterleme süresi kullanılan numunelerden elde edilmiştir. En düşük ulaşılan teorik yoğunluk ise 1550 °C ve 2 saat sinterlenen %93,73'e ulaşan %100 Ce-TZP numunesi olmuştur.

4.1.1.6 Fiziksel Testlerin Toplu Sonuçları

%100Y-TZP, %75Y/%25Ce-TZP, %50Y/%50Ce-TZP, %25Y/%75Ce-TZP ve %100Ce-TZP numunelerinin değişen sinterleme sıcaklıkları (1500 ve 1550 °C) ve sinterleme sürelerine (1 ve 2 saat) bağlı değişen bazı fiziksel özellikleri toplu şekilde tabloda verilmiştir.

Tablo 4. 16 Farklı oranlarda hazırlanmış itriyum (Y) ve seryum (Ce) içeren TZP'lerin sinterleme sıcaklığı ve sinterleme sürelerine bağlı değişen fiziksel sonuçları

Numune	% Azalma	% Teorik Yoğunluk	% Su Emme	% Görünür Porozite
Y-TZP/1500/1	2,501%	96,26%	0,4001	2,3303
Y-TZP/1500/2	2,369%	98,42%	0,1871	1,1140
Y-TZP/1550/1	2,406%	98,13%	0,3837	2,2782
Y-TZP/1550/2	2,601%	98,86%	0,4046	2,4199
Y-TZP/1550/1	2,269%	97,26%	0,1329	0,7818
Y-TZP/1500/2	2,316%	98,27%	0,0989	0,5881
Y-TZP/1500/1	2,507%	97,03%	0,4247	2,4930
Y-TZP/1550/2	2,218%	97,69%	0,1166	0,6893
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/1	3,136%	98,70%	0,3965	2,3775
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/2	3,349%	97,93%	0,1463	0,8704
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/2	3,093%	97,93%	0,1382	0,8223
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/1	3,097%	95,74%	0,1903	1,1068
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/1	2,166%	97,78%	0,0165	0,0980
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/2	2,545%	96,65%	0,1344	0,7890

Tablo 4. 16 Farklı oranlarda hazırlanmış itriyum (Y) ve seryum (Ce) içeren TZP'lerin sinterleme sıcaklığı ve sinterleme sürelerine bağlı değişen fiziksel sonuçları (Devamı)

0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/2	3,691%	97,78%	0,3674	2,1826
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/1	3,265%	98,68%	0,1417	0,8497
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/1	2,860%	96,33%	0,1199	0,7048
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/2	2,925%	97,09%	0,0842	0,4989
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/1	2,976%	97,04%	0,0946	0,5599
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/2	2,942%	97,31%	0,1793	1,0641
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/2	2,746%	97,91%	0,2059	1,2299
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/1	2,870%	97,42%	0,1236	0,7342
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/2	2,882%	97,44%	0,0968	0,5753
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/1	3,043%	96,77%	0,1668	0,9844
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/1	2,953%	97,44%	0,1190	0,7101
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/2	2,999%	97,27%	0,1894	1,1281
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/1	3,110%	97,70%	0,3068	1,8359
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/1	2,727%	97,91%	0,2005	1,2022
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/2	2,825%	98,23%	0,1849	1,1125
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/2	2,875%	97,55%	0,2201	1,3151
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/1	2,569%	97,54%	0,0135	0,0806
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/2	2,803%	97,30%	0,1268	0,7554
Ce-TZP/1500/1	2,945%	95,08%	0,2577	1,5065
Ce-TZP/1500/2	3,087%	96,03%	0,0390	0,2303
Ce-TZP/1550/1	3,027%	95,93%	0,2200	1,2979
Ce-TZP/1550/2	3,183%	97,36%	0,2637	1,5792
Ce-TZP/1550/2	3,077%	98,57%	0,0613	0,3719
Ce-TZP/1550/1	3,247%	96,78%	0,1617	0,9625
Ce-TZP/1500/2	3,007%	97,35%	0,0898	0,5377
Ce-TZP/1500/1	3,053%	93,78%	0,1268	0,7554

Farklı oranlarda hazırlanan numuneler arasında en düşük su emme oranına 0,0135 ile 1500 °C / 1 saat sinterlenmiş bir %25Y/%75Ce-TZP numunesi, en yüksek su emme oranı ise 0,4247 ile 1500 °C / 1 saat sinterlenmiş bir %100Y-TZP numunelerinde görülmüştür. Su emme oranına paralel olarak, görünür porozite oranları da aynı numunelerde görülmüştür. Görünür porozite oranları 2,4930 ile %100Y-TZP numunesinde en yüksek, 0,0806 ile 1500 °C / 1 saat sinterlenmiş bir %25Y/%75Ce-TZP numunesinde en düşük orana ulaşıldığı görülmüştür.

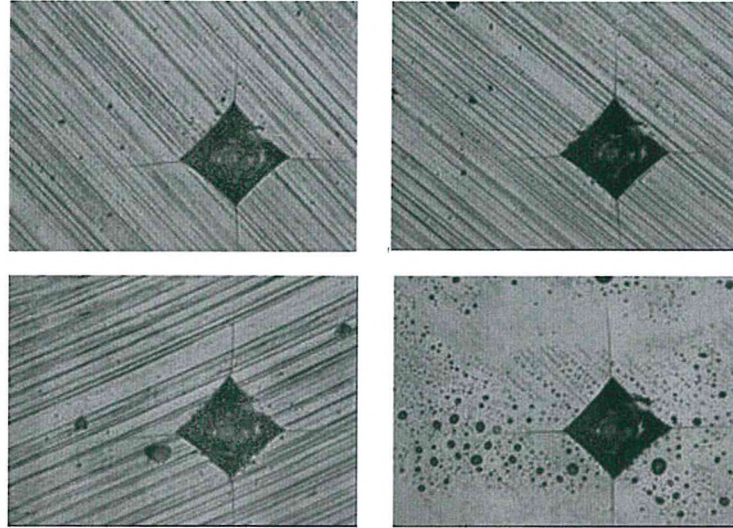
En yüksek deneysel teorik yoğunluk oranı 98,86% ile 1550 °C / 2 saat sinterlenmiş bir %100Y-TZP numunesinde, en düşük deneysel teorik yoğunluk ise 93,78% ile 1500 °C / 1 saat sinterlenmiş bir %Ce-TZP numunesinde görülmüştür. Sinterleme sonrası azalma olarak incelendiğinde ise en düşük oranda azalma 2,166% ile 1550 °C / 1 saat sinterlenmiş bir %75Y/%25Ce-TZP numunesinde, en yüksek oranda azalma ise 3,691% ile 1550 °C / 2 saat sinterlenmiş bir %75Y/%25Ce-TZP numunesinde görülmüştür.

4.1.2 Sertlik ve Kırılma Tokluğu Testlerinin Sonuçları

Şekillendirilen numuneler, 1500-1550 °C sıcaklık, 1-2 saat süreyle sinterlenmiştir. Numuneler sinterlendikten sonra sertlik değerleri bulunmak üzere ilk olarak soğuk kalıplanmıştır. Kalıplan numuneler zımparalanmış ve parlatılmıştır. Numunelerin Vickers sertlikleri bulunması için tepe açısı 136° olan elmas piramit uç kullanılmış ve 30 kg yük numunelerin üzerine batırılmıştır. Batırılan ucun numunede bıraktığı izin köşegen ölçüleri bulunmuş ve bu değerler kullanılarak Vickers sertlik değerleri ölçülmüştür. Numunenin 4 farklı noktası üzerinden alınan sertlik değerleri hesaplanmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır.

Numunelerin kırılma tokluğu hesaplanması ise üzerine batırılan elmas ucun yüzeyde bıraktığı izin köşelerinde ilerleyen çatlakların boyları ölçülmüş ve Niihara kırılma tokluğu denkleminde yerine konularak hesaplanmıştır. Numune üzerinde oluşturulan izlerin, 3 farklı noktadan elde edilen çatlak boyları denkleme konularak hesaplanmış ve kırılma tokluğu bu üç değerlerin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

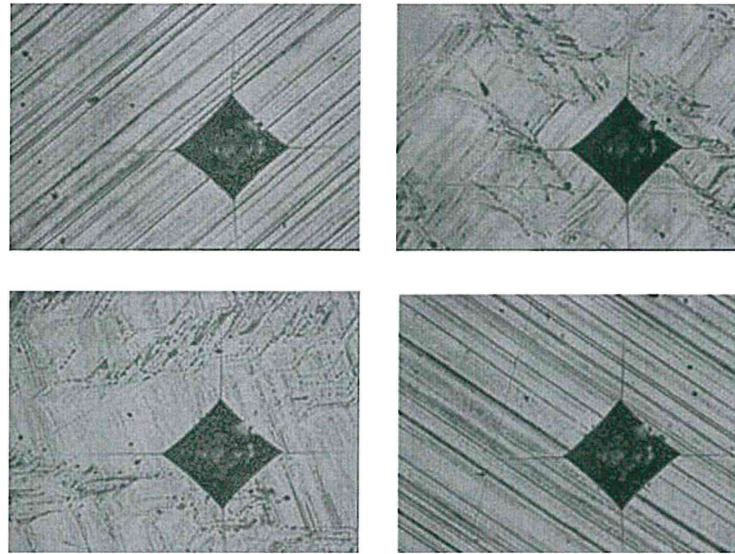
4.1.2.1 %100 İttriyum (Y) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Test Sonuçları



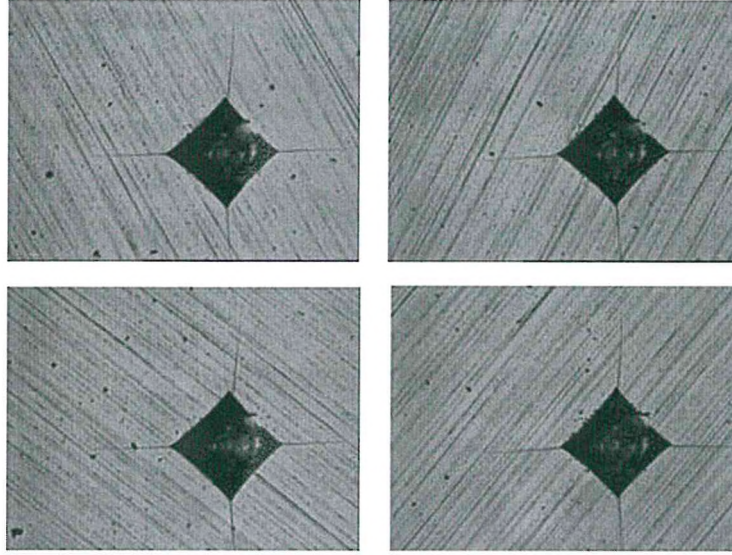
Şekil 4. 6 1500 °C 1 saat sinterlenmiş %100Y-TZP numunesi Vickers sertlik izleri

Tablo 4. 17 1500 °C 1-2 saat sinterlenmiş %100Y-TZP numunesinin sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları

Numune	Çatlak boyları		Çatlak boyları		Çatlak boyları		Ort. Sertlik-HV	Ort. Kırılma Tokluğu- K_{IC}
Y-TZP/1500/1	144,1	153,7	178,1	157,1	125,7	119,6	12,06 GPa	5,85 MPa.m ^{1/2}
	162,4	159,8	160,6	153,7	167,6	137,1		
Y-TZP/1500/2	173,9	164,1	154,5	135,3	136,4	124,8	12,01 GPa	5,93 MPa.m ^{1/2}
	151	146,7	144,9	146,7	136,2	150,2		



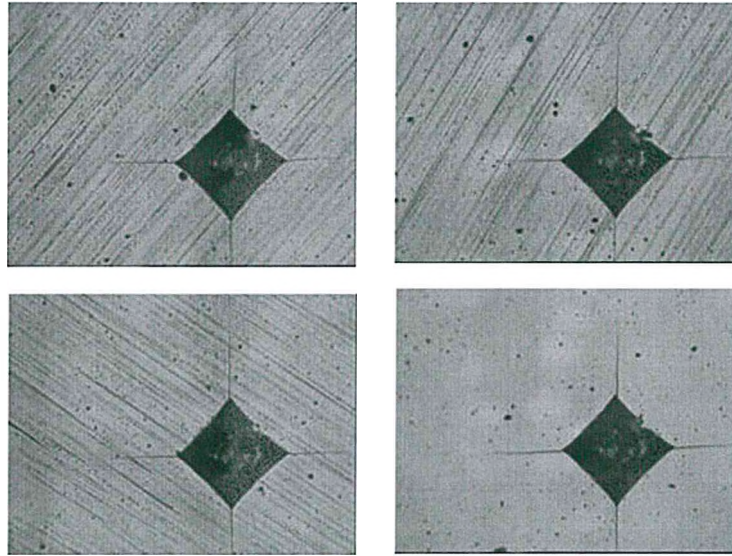
Şekil 4. 7 1500 °C 2 saat sinterlenmiş %100Y-TZP numunesi Vickers sertlik izleri



Şekil 4. 8 1550 °C 1 saat sinterlenmiş %100Y-TZP numunesi Vickers sertlik izleri

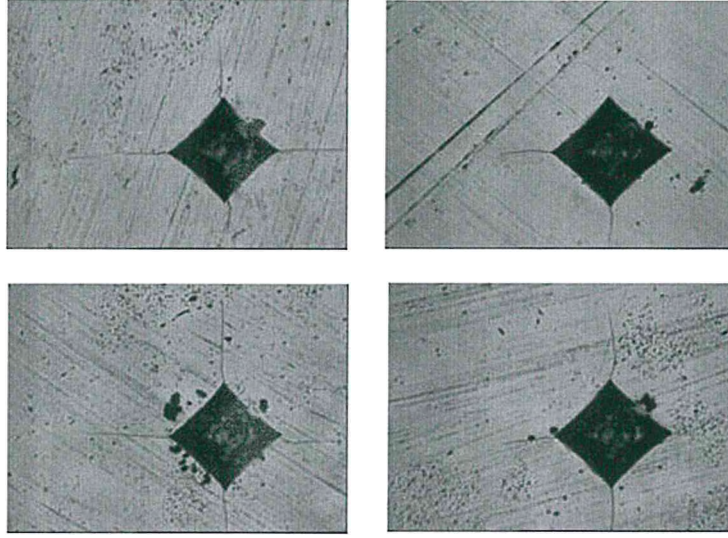
Tablo 4. 18 1550 °C 1-2 saat sinterlenmiş %100Y-TZP numunesi kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları

Numune	Çatlak boyları		Çatlak boyları		Çatlak boyları		Ort.Sertlik HV	Ort.Kırılma Tokluğu K_{IC}
Y-TZP/1550/1	167,6	154,5	140,6	127,5	154,5	151	11,77 GPa	5,90 MPa.m ^{1/2}
	156,3	149,3	134,4	124	153,7	165		
Y-TZP/1550/2	152,8	145,8	137,1	135,3	146,7	141,4	11,39 GPa	6,01 MPa.m ^{1/2}
	133,6	136,2	124,8	139,7	147,5	152,8		



Şekil 4. 9 1550 °C 2 saat sinterlenmiş %100Y-TZP numunesi Vickers sertlik izleri

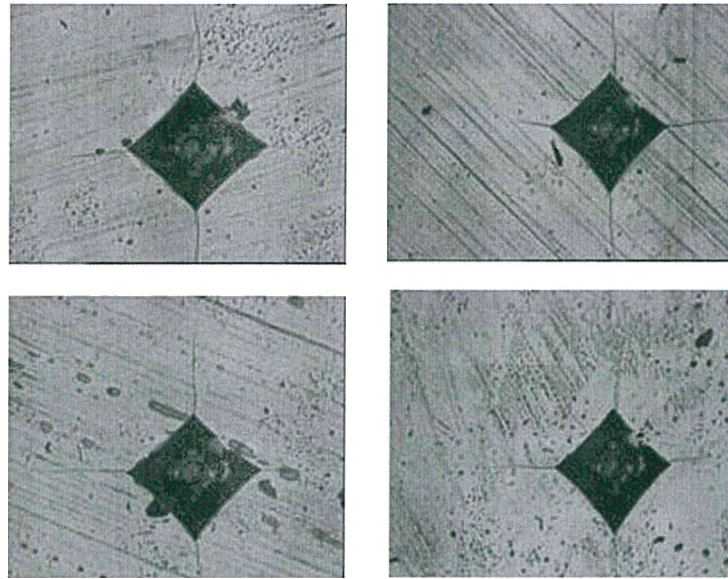
4.1.2.2 %75 İtiryum (Y) ve %25 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Test Sonuçları



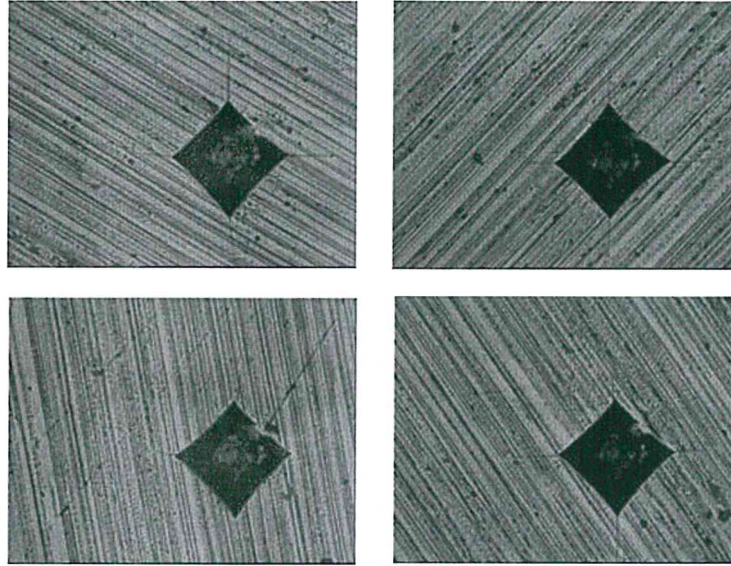
Şekil 4. 10 1500 °C 1 saat sinterlenmiş %75Y/%25Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri

Tablo 4. 19 1500 °C 1 saat sinterlenmiş %75Y/%25Ce-TZP numunesi sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları

Numune	Çatlak boyları		Çatlak boyları		Çatlak boyları		Ort.Sertlik HV	Ort.Kırılma Tokluğu - K_{IC}
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/1	182,5	131	125,7	52,4	197,3	178,1	10,84 GPa	5,87 MPa.m ^{1/2}
	214,8	168,5	198,2	141,4	145,8	140,6		
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/1	163,3	54,1	170,2	80,3	171,1	84,7	10,88 GPa	6,17 MPa.m ^{1/2}
	142,3	163,3	124,4	138,8	180,7	186,8		



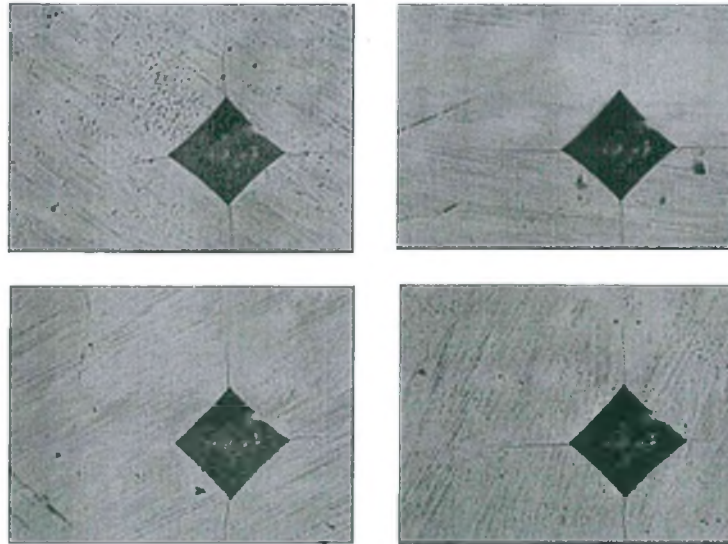
Şekil 4. 11 1500 °C 2 saat sinterlenmiş %75Y/%25Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri



Şekil 4. 12 1550 °C 2 saat sinterlenmiş %75Y/%25Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri

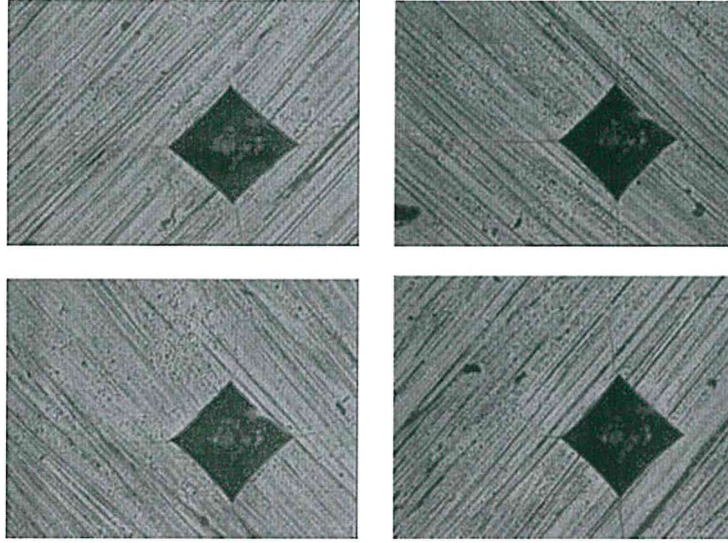
Tablo 4. 20 1550 °C 1-2 saat sinterlenmiş %75Y/%25Ce-TZP numunesi sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları

Numune	Çatlak boyları		Çatlak boyları		Çatlak boyları		Ort.Sertlik HV	Ort.Kırılma Tokluğu - K_{IC}
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/1	0	110	183,3	98,7	125,7	122,2	10,72 GPa	7,20 MPa.m ^{1/2}
	144,1	100,4	151	144,9	171,8	143,2		
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/2	55	0	116,1	149,3	100,4	141,4	10,66 GPa	8,67 MPa.m ^{1/2}
	0	68,1	120,5	135,3	69,8	122,2		



Şekil 4. 13 1550 °C 1 saat sinterlenmiş %75Y/%25Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri

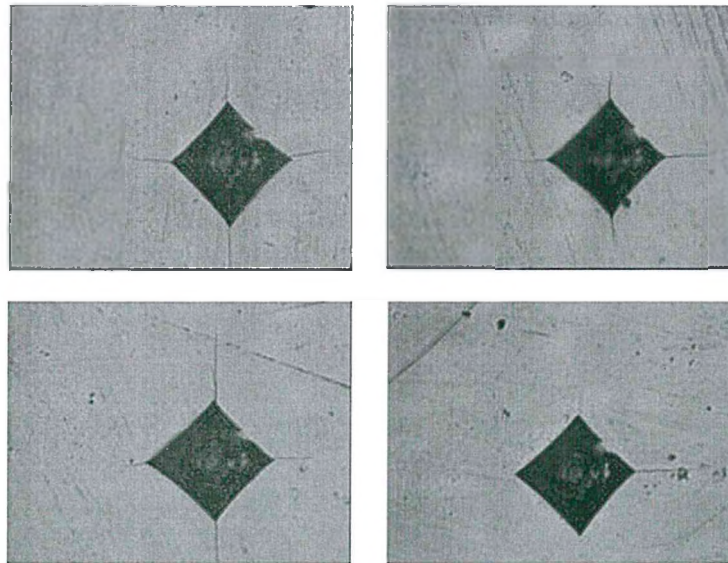
4.1.2.3 %50 İtiryum (Y) ve %50 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Test Sonuçları



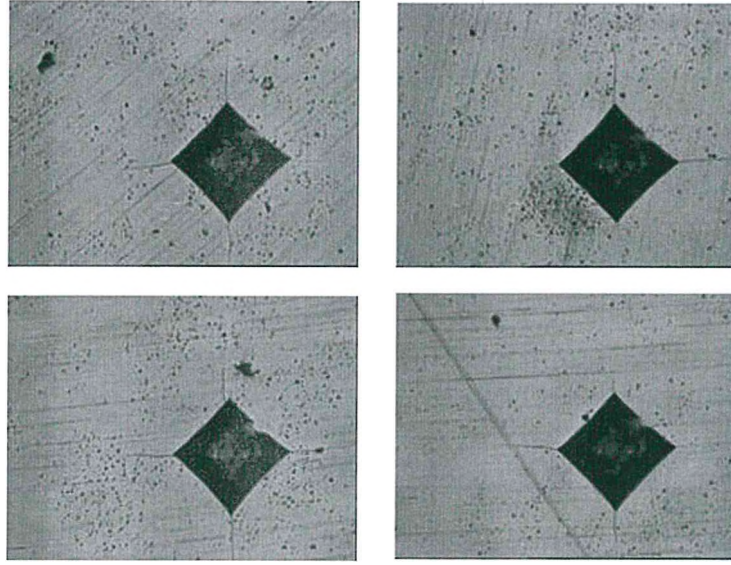
Şekil 4. 14 1500 °C 1 saat sinterlenmiş %50Y/%50Ce -TZP numunesi Vickers sertlik izleri

Tablo 4. 21 1500 °C 1-2 saat sinterlenmiş %50Y/%50Ce -TZP numunesi sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları

Numune	Çatlak boyları		Çatlak boyları		Çatlak boyları		Ort.Sertlik HV	Ort.Kırılma Tokluğu - K_{IC}
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/1	171,1	56,7	45,4	41,9	61,1	0	9,85 GPa	8,55 MPa.m ^{1/2}
	144,1	93,4	76	64,6	156,3	100,4		
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/1	53,3	71,6	0	92,5	79,4	126,6	10,20 GPa	9,42 MPa.m ^{1/2}
	146,7	158,9	0	35,8	117	64,6		



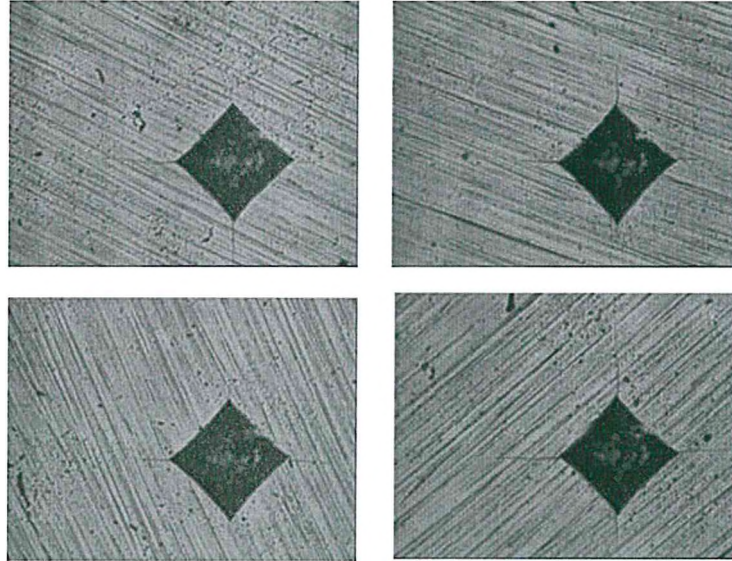
Şekil 4. 15 1500 °C 2 saat sinterlenmiş %50Y/%50Ce -TZP numunesi Vickers sertlik izleri



Şekil 4. 16 1550 °C 2 saat sinterlenmiş %50Y/%50Ce -TZP numunesi Vickers sertlik izleri

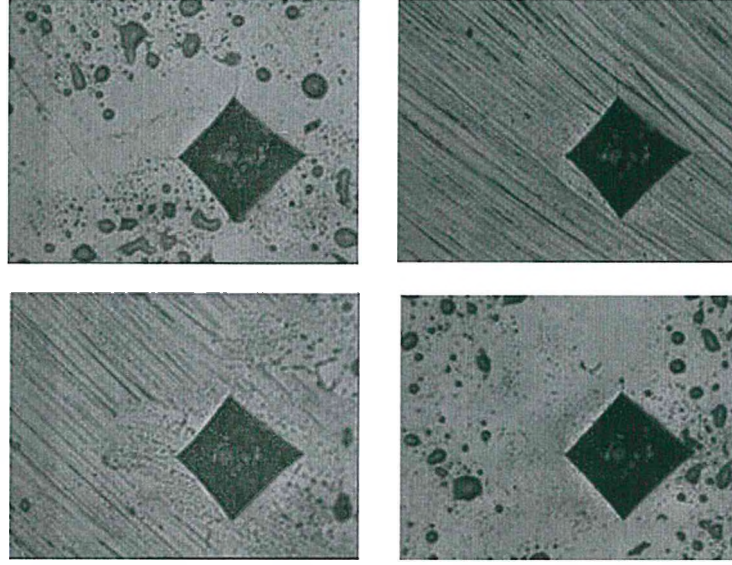
Tablo 4. 22 1550 °C 1-2 saat sinterlenmiş %50Y/%50Ce -TZP numunesi Sertlik(HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları

Numune	Çatlak boyları		Çatlak boyları		Çatlak boyları		Ort.Sertlik HV	Ort.Kırılma Tokluğu - K_{IC}
	1	2	3	4	5	6		
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/1	88,2	144,1	79,4	130,1	162,4	145,8	9,99 GPa	7,23 MPa.m ^{1/2}
	65,5	54,1	27,1	126,6	63,7	152,8		
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/2	73,3	18,3	81,2	67,2	15,7	126,6	10,20 GPa	8,78 MPa.m ^{1/2}
	63,7	33,2	103,9	137,9	28,8	102,1		



Şekil 4. 17 1550 °C 1 saat sinterlenmiş %50Y/%50Ce -TZP numunesi Vickers sertlik izleri

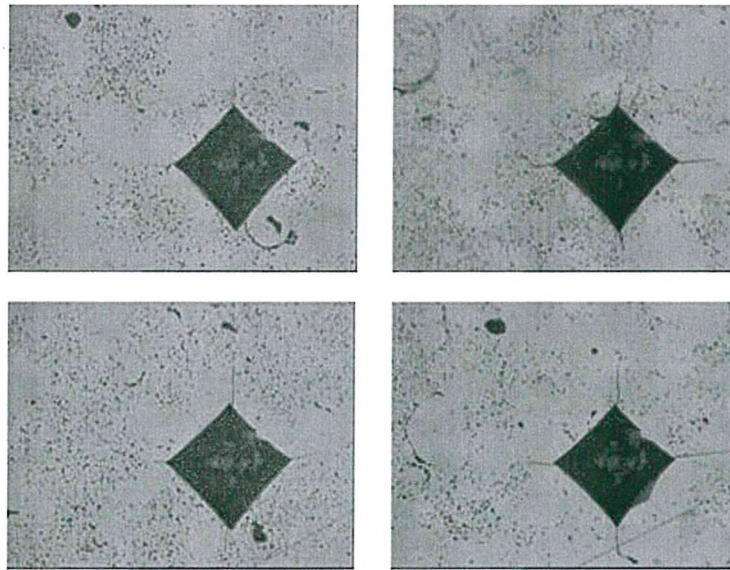
4.1.2.4 %25 İttriyum (Y) ve %75 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Test Sonuçları



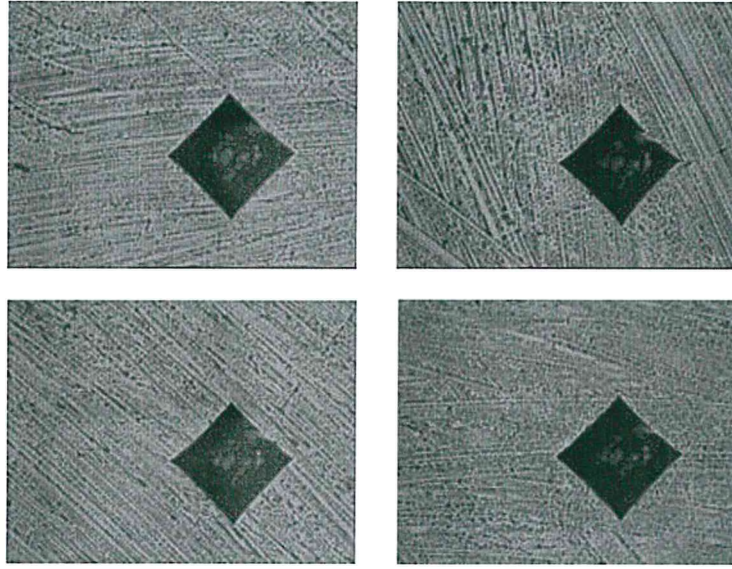
Şekil 4. 18 1500 °C 1 saat sinterlenmiş %25Y/%75Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri

Tablo 4. 23 1500 °C 1-2 saat sinterlenmiş %25Y/%75Ce-TZP numunesi sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları

Numune	Çatlak boyları		Çatlak boyları		Çatlak boyları		Ort.Sertlik HV	Ort.Kırılma Tokluğu - K_{IC}
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/1	74,2	0	14,8	0	32,3	33,2	8,98 GPa	17,03 MPa.m ^{1/2}
	0	11,3	38,4	14	61,1	64,6		
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/2	33,2	67,2	31,4	31,5	74,2	40,2	9,27 GPa	10,71 MPa.m ^{1/2}
	35,8	28,8	51,5	84,7	0	78,4		



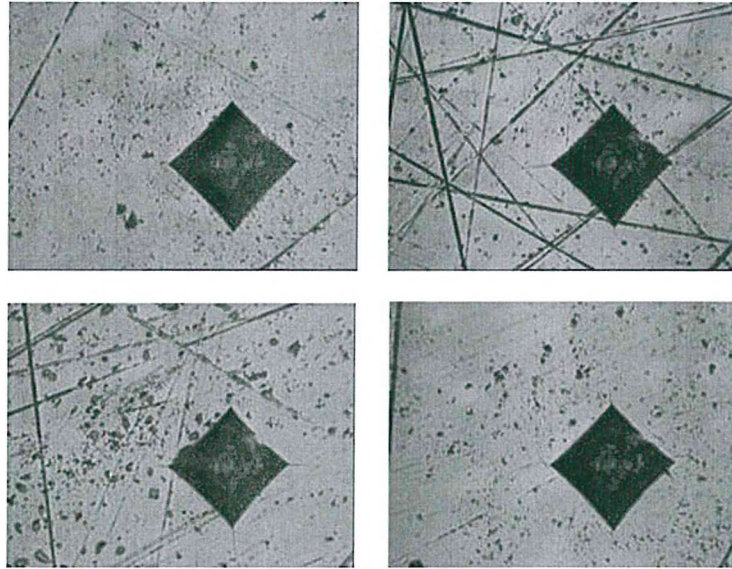
Şekil 4. 19 1500 °C 2 saat sinterlenmiş %25Y/%75Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri



Şekil 4. 20 1550 °C 1 saat sinterlenmiş %25Y/%75Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri

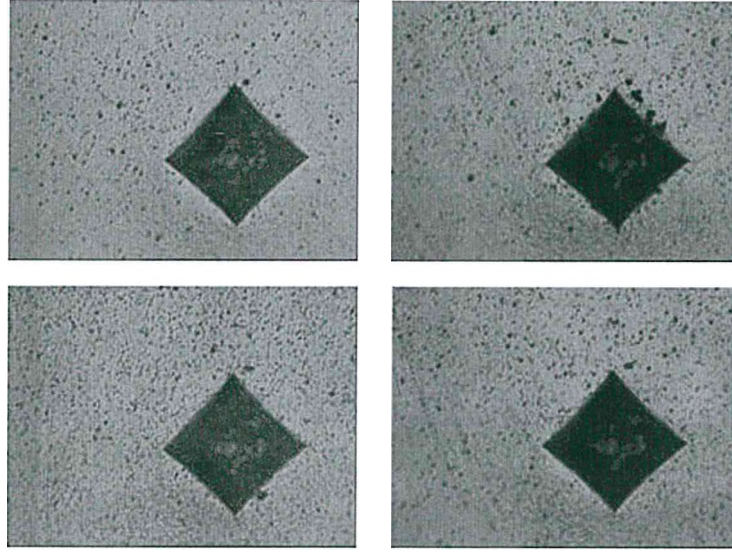
Tablo 4. 24 1550 °C 1-2 saat sinterlenmiş %25Y/%75Ce-TZP numunesi sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları

Numune	Çatlak boyları		Çatlak boyları		Çatlak boyları		Ort.Sertlik HV	Ort.Kırılma Tokluğu - K_{IC}
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/1	46,3	73,3	23,6	9,6	15,3	15,7	9,57 GPa	18,26 MPa.m ^{1/2}
	15,7	35,8	0	13,1	13,1	7,0		
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/2	48	21,8	21,8	37,5	17,5	17,5	9,46 GPa	17,42 MPa.m ^{1/2}
	15,7	14,0	0	21	8,7	11,3		



Şekil 4.26 1550 °C 2 saat sinterlenmiş %25Y/%75Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri

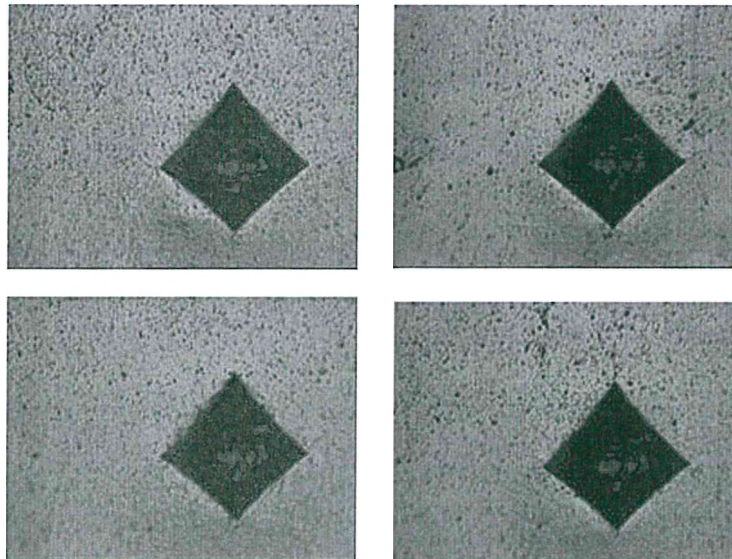
4.1.2.5 %100 Seryum (Ce) İle Stabilize Edilmiş TZP'nin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Test Sonuçları



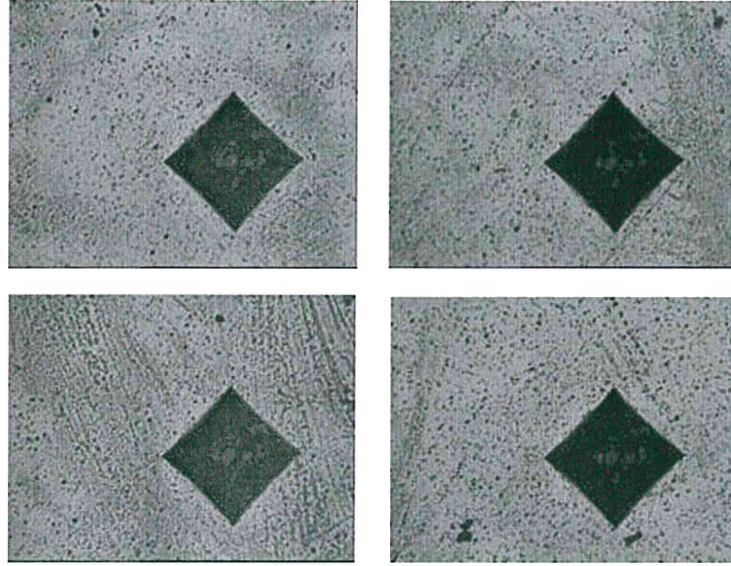
Şekil 4. 21 Tablo 4. 25 1500 °C 2 saat sinterlenmiş %100Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri

Tablo 4. 25 1500 °C 1-2 saat sinterlenmiş %100Ce-TZP numunesi sertlik (HV) ve kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları

Numune	Çatlak boyları		Çatlak boyları		Çatlak boyları		Ort.Sertlik HV	Ort.Kırılma Tokluğu - K_{IC}
Ce-TZP/1500/1	13,1	0	33,2	0	0	18,3	6,73 GPa	19,23 MPa.m ^{1/2}
	22,7	0	29,7	24,4	0	43,7		
Ce-TZP/1500/2	19	21	9,6	12,2	5,2	0	6,89 GPa	20,54 MPa.m ^{1/2}
	18,3	21,8	14	31,4	22,7	26,2		



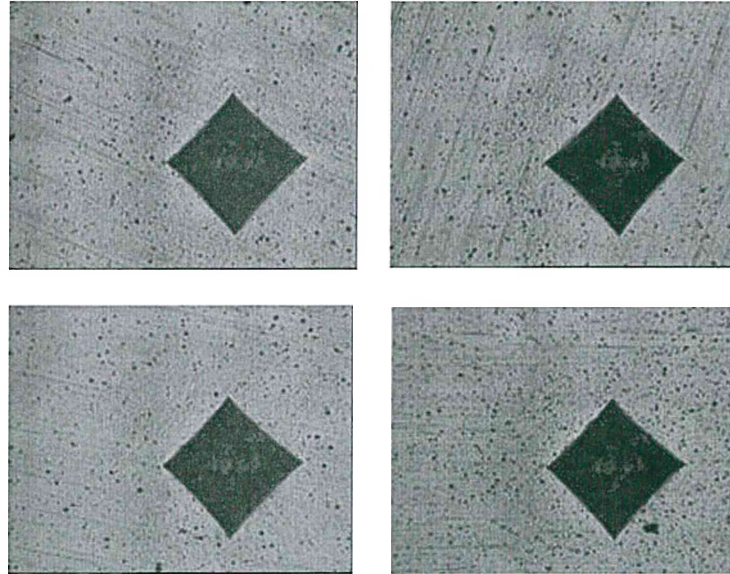
Şekil 4. 22 1500 °C 1 saat sinterlenmiş %100Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri



Şekil 4. 23 1550 °C 1 saat sinterlenmiş %100Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri

Tablo 4. 26 1550 °C 1 saat sinterlenmiş %100Ce-TZP numunesi sertlik (HV) kırılma tokluğu (K_{IC}) sonuçları

Numune	Çatlak boyları		Çatlak boyları		Çatlak boyları		Ort.Sertlik HV	Ort.Kırılma Tokluğu - K_{IC}
Ce-TZP/1550/1	16,6	0	42,8	21	7,9	8,7	7,42 GPa	20,07 MPa.m ^{1/2}
	15,7	0	19,2	19,2	0	0,01		
Ce-TZP/1550/2	0	0	13,1	0	0	0	7,43 GPa	23,24MPa.m ^{1/2}
	0	0	0	26,2	0	0		



Şekil 4. 24 1550 °C 2 saat sinterlenmiş %100Ce-TZP numunesi Vickers sertlik izleri

4.1.2.6 Sertlik ve Kırılma Tokluğu Testlerinin Toplu Sonuçları

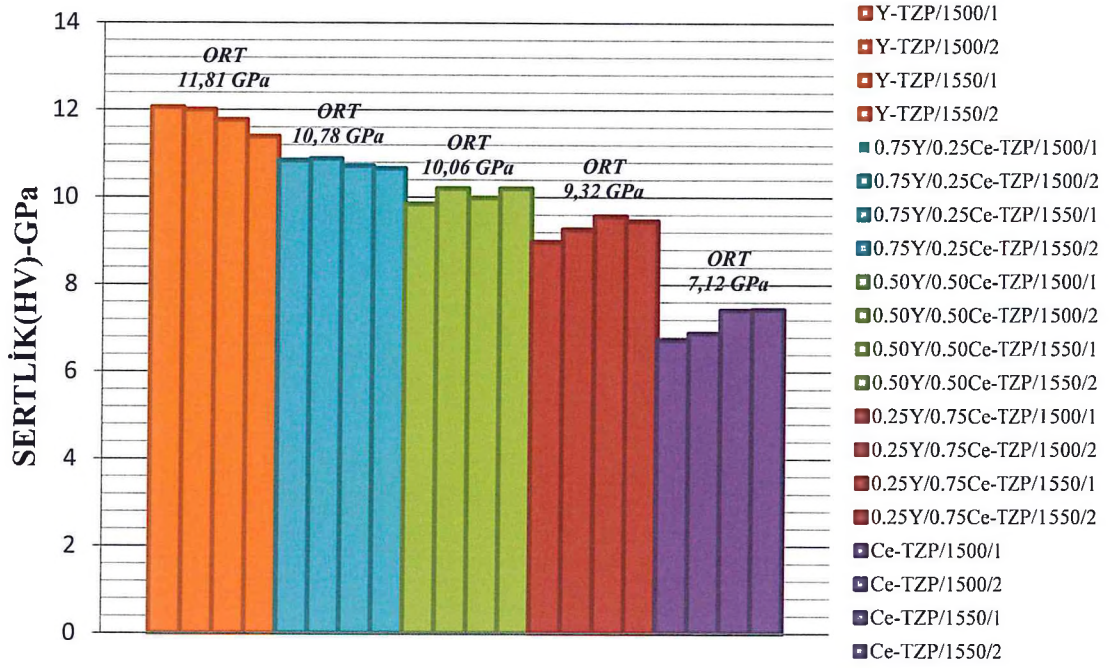
1500 °C ve 1550 °C sinterleme sıcaklıkları, 1 ve 2 saat sinterleme süreleriyle hazırlanmış olan %100Y-TZP, %75Y/%25Ce-TZP, %50Y/%50Ce-TZP, %25Y/%75Ce-TZP, %100Ce-TZP numunelerinin sertlik ve kırılma tokluğu testlerinin sonuçları verilmiştir.

Tablo 4. 27 Numunelerin sertlikleri (HV) ve kırılma toklukları (K_{IC}) toplu gösterimi

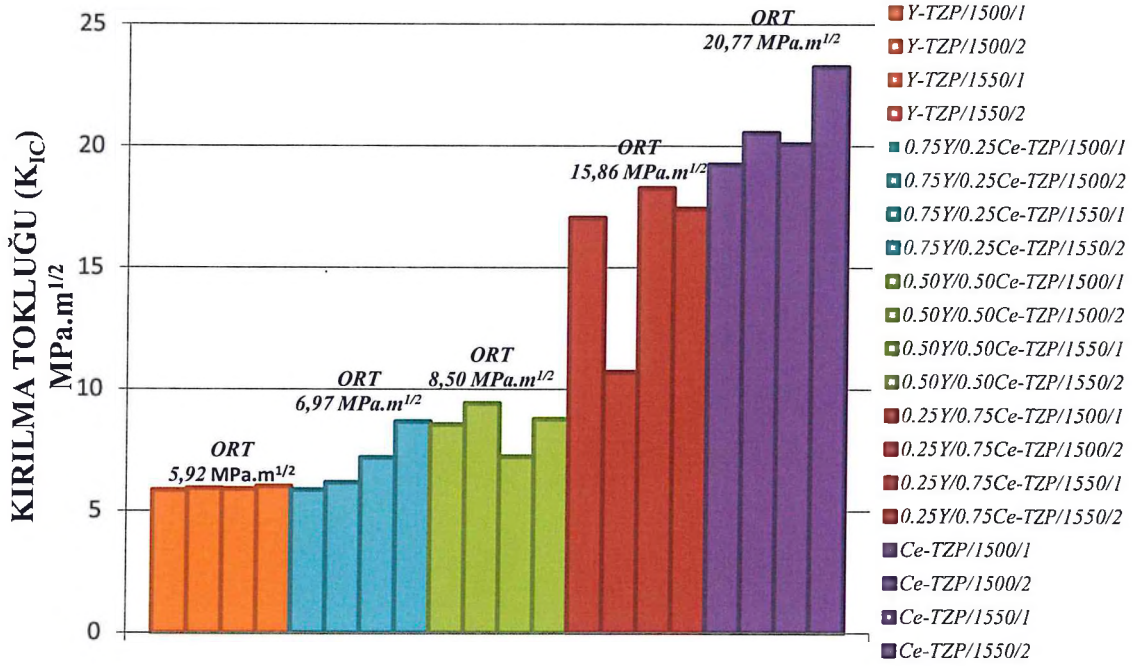
Numune	Sertlik (HV) GPa	Ort.Sertlik	Kırılma tokluğu (K _{IC}) MPa.m ^{1/2}	Ort. Kırılma Tokluğu
Y-TZP/1500/1	12,06	11,81	5,85	5,92
Y-TZP/1500/2	12,01		5,93	
Y-TZP/1550/1	11,77		5,90	
Y-TZP/1550/2	11,39		6,01	
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/1	10,84	10,78	5,87	6,97
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/2	10,88		6,17	
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/1	10,72		7,20	
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/2	10,66		8,67	
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/1	9,85	10,06	8,55	8,50
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/2	10,20		9,42	
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/1	9,99		7,23	
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/2	10,20		8,78	
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/1	8,98	9,32	17,03	15,86
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/2	9,27		10,71	
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/1	9,57		18,26	
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/2	9,46		17,42	
Ce-TZP/1500/1	6,73	7,12	19,23	20,77
Ce-TZP/1500/2	6,89		20,54	
Ce-TZP/1550/1	7,42		20,07	
Ce-TZP/1550/2	7,43		23,24	

Numunelerden elde edilen sonuçlarda en yüksek sertlik değerine 12,06 GPa ile 1500 °C, 1 saat sinterlenmiş bir %100Y-TZP numunesinde ulaşılırken, en düşük sertlik değeri ise 1500 °C, 1 saat sinterlenmiş bir %100Ce-TZP numunesinde 6,73 GPa ile görülmüştür. Numunelerin kırılma tokluklarına bakıldığında ise 5,85 MPa.m^{1/2} ile 1500

°C, 1 saat sinterlenmiş bir %100Y-TZP en düşük değer görülürken, 23,24 MPa.m^{1/2} ile 1550 °C, 2 saat sinterlenmiş numunede en yüksek kırılma tokluğu değeri görülmüştür.

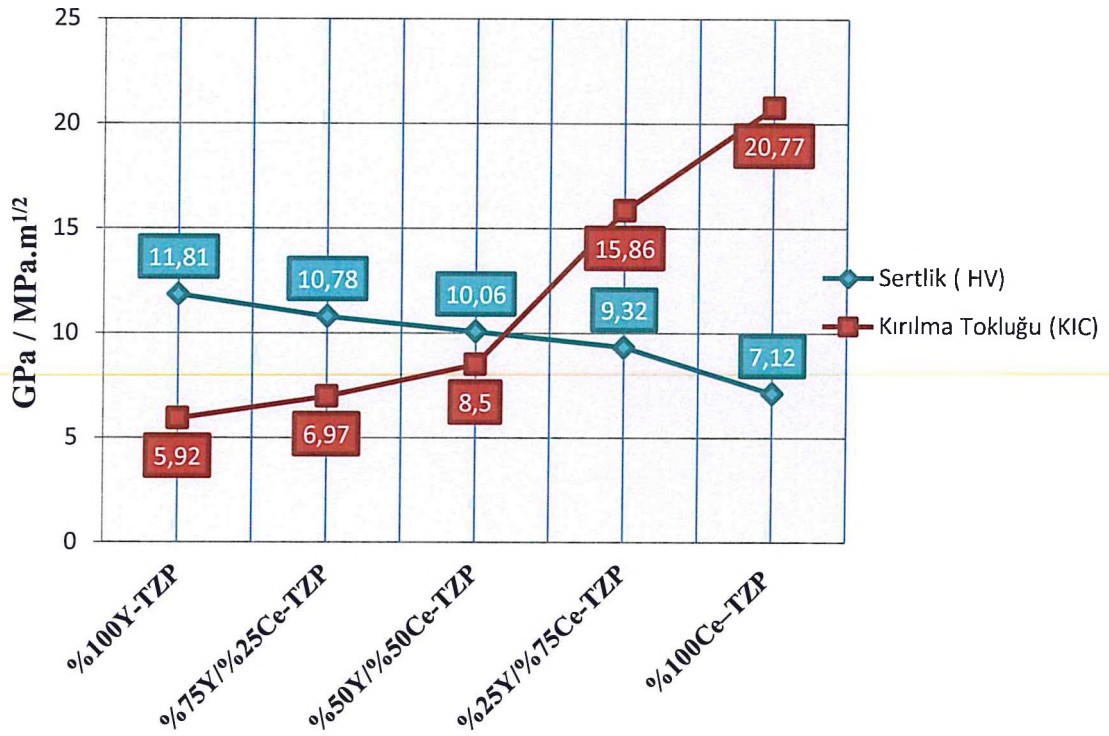


Şekil 4. 25 Numunelerin Vickers ortalama sertlik değerleri (HV)



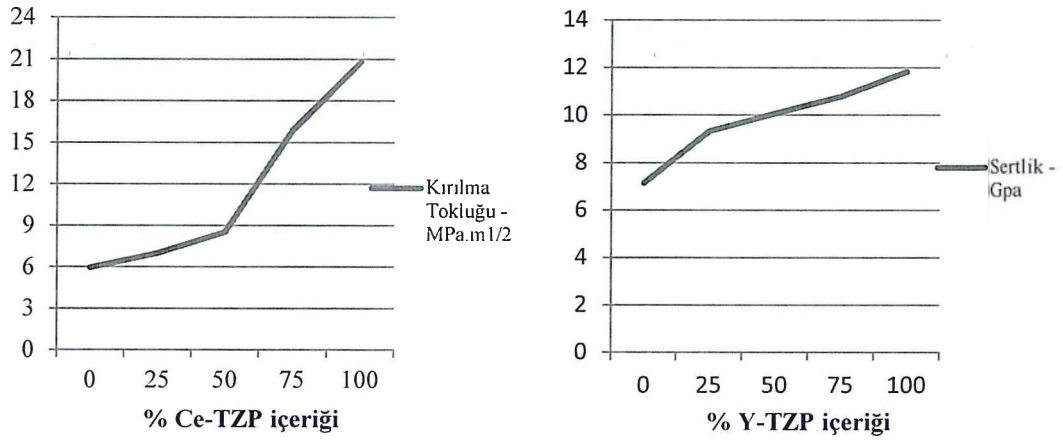
Şekil 4. 26 Numunelerin Kırılma Tokluğu değerleri (K_{1c})

Numunelerin ortalama sertlik ve kırılma tokluklarına bakıldığında en yüksek ortalama sertlik 11,81 GPa ile %100Y-TZP görülmüştür. Numunelerin itriyum (Y) içeriği azaldıkça beklendiği gibi sertliklerinde düşüş görülmüştür. En düşük sertlik ortalaması ise %100Ce-TZP numunelerinde 7,12 GPa ile ölçülmüştür. Kırılma tokluklarına baktığımız zaman ise seryum (Ce) içeriğindeki artışla beraber kırılma tokluğunun da arttığı gözlenmiştir. En yüksek kırılma tokluğu ortalaması %100Ce-TZP numunelerinde 20,77 MPa.m^{1/2} ile görülürken, en düşük ise 5,92 MPa.m^{1/2} ile %100Y-TZP numunelerinde görülmüştür.



Şekil 4. 27 Numunelerin ortalama Vickers sertliği ve Kırılma Tokluğu değerleri

Tahmin edildiği gibi kompozisyonların içerisindeki Y-TZP oranının artması, Y-TZP'nin sertlik değerinin Ce-TZP'nin sertliğinden daha fazla olmasına bağlı olarak, malzemenin de sertliğinin 12 GPa seviyesine kadar çıktığı Şekil 2.27 de görülmektedir. Aynı şekilde Ce-TZP'nin kırılma tokluğunun, Y-TZP'nin kırılma tokluğuna göre yüksek olduğu biliniyordu. Ce-TZP içeriğinin artmasıyla kırılma tokluğu değerinin 21-22 GPa seviyesine gelmesine neden görülmüştür.



Şekil 4. 28 Y ve Ce içeriği oranı ile sertlik/kırılma tokluğu değişimi

Malzemelerin kırılma toklukları literatürde birçok farklı denklemlerle ve hesaplama yöntemiyle hesaplanmaktadır. Araştırmalarda en çok kullanılan Bhat denklemi, Charles-Evans Denklemi ve bizimde dikkate aldığımız Nihara denklemi kullanılarak 3 farklı hesaplama yöntemiyle malzemelerin kırılma toklukları hesaplanmış ve Tablo 4.28'de verilmiştir.

Tablo 4. 28 Numunelerin 3 farklı denklemlerle hesaplanmış kırılma tokluğu değerleri (K_{IC})

Numune	Kırılma tokluğu (K_{IC}) MPa.m ^{1/2}	Kırılma tokluğu (K_{IC}) MPa.m ^{1/2}	Kırılma tokluğu (K_{IC}) MPa.m ^{1/2}
	Bhat	Charles - Evans	Nihara
Y-TZP/1500/1	5,85	5,31	5,85
Y-TZP/1500/2	5,93	5,44	5,93
Y-TZP/1550/1	5,90	5,37	5,90
Y-TZP/1550/2	6,01	5,52	6,01
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/1	5,87	5,16	5,87
0.75Y/0.25Ce-TZP/1500/2	6,17	5,61	6,17
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/1	7,20	6,98	7,20
0.75Y/0.25Ce-TZP/1550/2	8,67	8,40	8,67
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/1	8,55	8,05	8,55
0.50Y/0.50Ce-TZP/1500/2	9,42	8,80	9,42
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/1	7,23	6,90	7,23
0.50Y/0.50Ce-TZP/1550/2	8,78	8,78	8,78
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/1	17,04	11,90	17,03
0.25Y/0.75Ce-TZP/1500/2	10,71	10,07	10,71

Tablo 4. 28 Numunelerin 3 farklı denklemle hesaplanmış kırılma tokluğu değerleri (KIC)(Devamı)

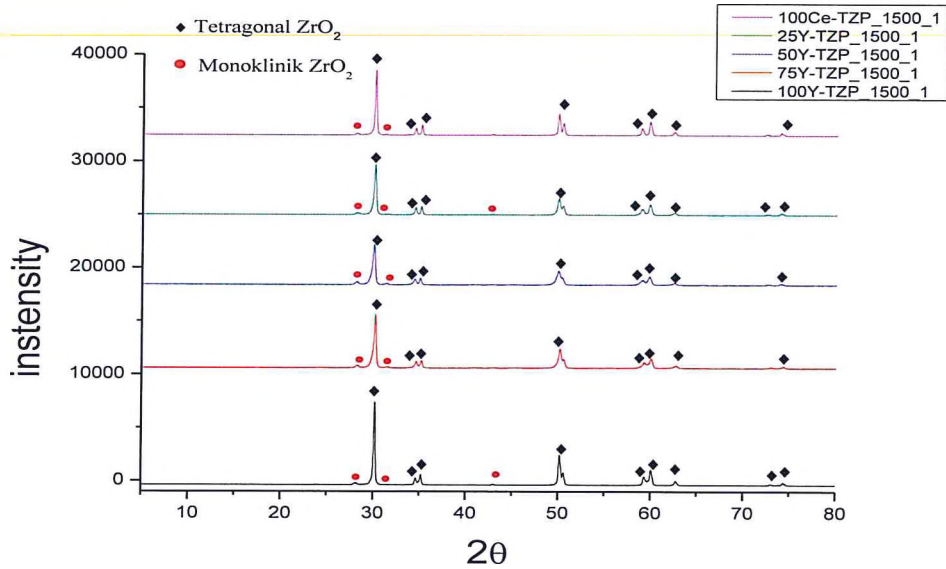
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/1	18,26	14,19	18,26
0.25Y/0.75Ce-TZP/1550/2	17,42	13,12	17,42
Ce-TZP/1500/1	19,23	11,21	19,23
Ce-TZP/1500/2	20,54	11,14	20,54
Ce-TZP/1550/1	20,07	12,24	20,07
Ce-TZP/1550/2	23,21	12,21	23,24

4.1.3 X-Işınları Difraktometresi (XRD) Faz Analizi Sonuçları

4.1.3.1 Sinterleme Koşullarına göre XRD Sonuçları ve Faz Analizi

Sinterlenen numunelerin $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ tarama aralığında 2° /dakika tarama hızı ile analizleri yapılmıştır. Sinterleme koşullarına göre elde edilen XRD görüntüleri aşağıdaki bölümde verilmiş ve fazların tespiti yapılarak tetragonal-monoklinik fazların oranları hesaplanmıştır.

4.1.3.1.1 1500°C -1 saat sinterlenmiş numunelerin XRD sonuçları



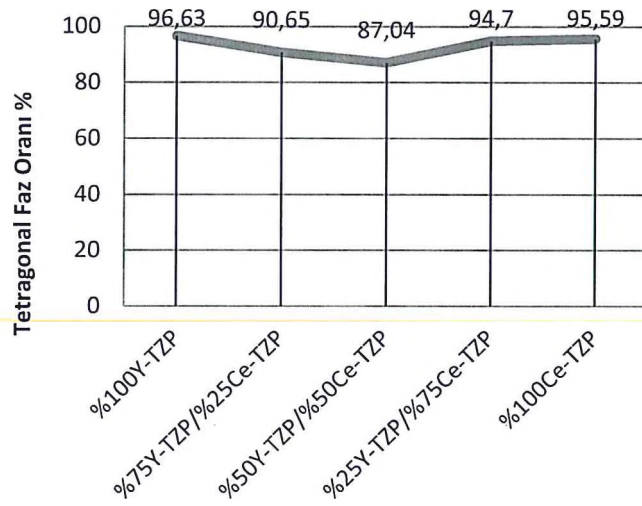
Şekil 4. 29 1500°C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin XRD paternleri

Sinterleme sıcaklığı olarak 1500°C , sinterleme süresi olarak ise 1 saat belirlenen numunelerin XRD paternleri Şekil 4.29 de, faz oranları ise Tablo 4.29 da verilmiştir. Tüm numuneler 30° tetragonal fazdaki en yüksek piklerini göstermiştir. 28° ve 31° civarında birer tane monoklinik faz gözlenmiş ve bu pikler yardımıyla numunelerin tetragonal-monoklinik fazlarının oranları hesaplanmıştır. $34-35^{\circ}$ civarında birer, 50° , 60° , 73° ve 75° civarında da yine tetragonal faz pikleri gözlenirken, bazı numunelerde

43° de küçük bir monoklinik fazı görülmüştür. En yüksek pik beklendiği gibi %100 Y-TZP numunesinde 30 ° 'de tetragonal fazda görüldü.

Tablo 4. 29 1500 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin Faz Oranları

Numune	Sinterleme	Tetragonal Faz Oranı	Monoklinik Faz Oranı
%100Y-TZP	1500°C-1 saat	96,63	3,36
%75Y-TZP/%25Ce-TZP	1500°C-1 saat	90,65	9,35
%50Y-TZP/%50Ce-TZP	1500°C-1 saat	87,04	12,96
%25Y-TZP/%75Ce-TZP	1500°C-1 saat	94,70	5,30
%100Ce-TZP	1500°C-1 saat	95,59	4,41

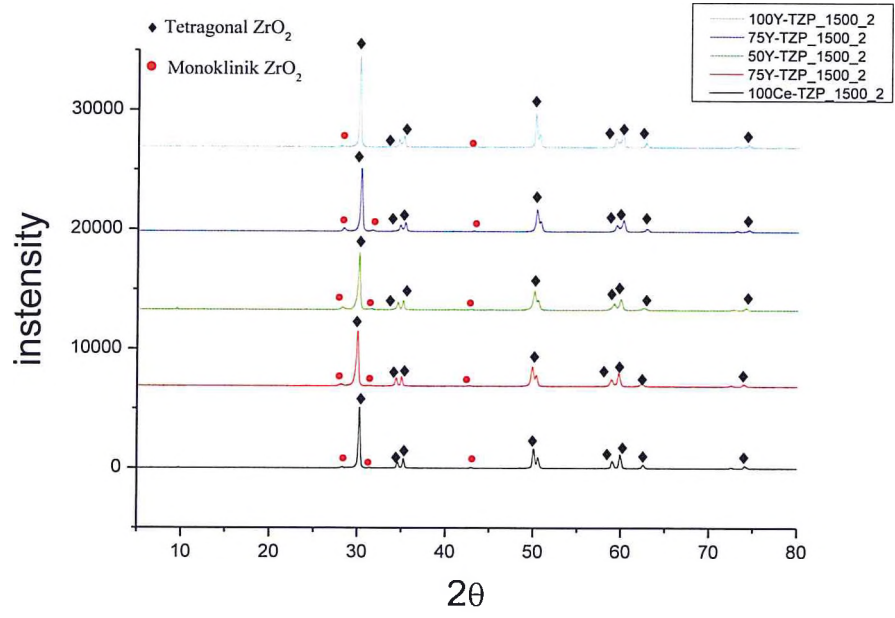


Şekil 4. 30 1500 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin Tetragonal Faz Oranları

Sonuçlar incelendiğinde Y-TZP oranının azalması ile ilk olarak tetragonal faz oranı da azalmış, daha sonra ise arttırdığı görülmektedir. %100Y-TZP, %100Ce-TZP ve %25Y-TZP/%75Ce-TZP numunelerinin tetragonal faz oranı yaklaşık %95 olduğu, monoklinik fazın %5 civarında kaldığı gözlenmiştir. En yüksek tetragonal faz oranı ise %96,63 ile %100Y-TZP numunesinde gözlenmiştir.

4.1.3.1.2 1500°C-2 saat sinterlenmiş numunelerin XRD sonuçlar

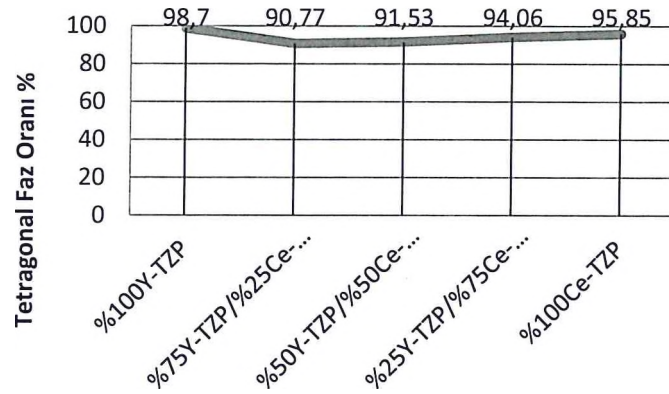
1500°C sıcaklık ve 2 saat boyunca sinterlemeye tabii tutulan numuneler, 1 saat sinterlenen numunelere benzer sonuçlar göstermiştir. Şekil 4.31 de görüldüğü gibi 30 ° 'de yüksek bir tetragonal piki görülmüştür.



Şekil 4. 31 1500 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin XRD paternleri

Tablo 4. 30 1500 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin Faz Oranları

Numune	Sinterleme	Tetragonal Faz Oranı	Monoklinik Faz Oranı
%100Y-TZP	1500°C-2 saat	98,7	1,3
%75Y-TZP/%25Ce-TZP	1500°C-2 saat	90,77	9,23
%50Y-TZP/%50Ce-TZP	1500°C-2 saat	91,53	8,47
%25Y-TZP/%75Ce-TZP	1500°C-2 saat	94,06	5,94
%100Ce-TZP	1500°C-2 saat	95,85	4,15

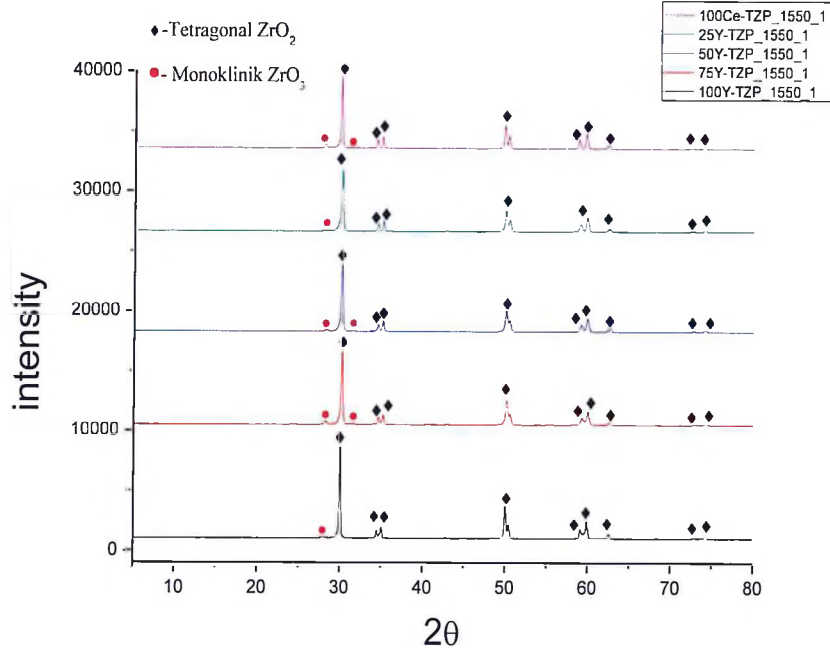


Şekil 4. 32 1500 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin Tetragonal Faz Oranları

1500°C-2 saat sinterlenen numunelerin sonuçlarına bakıldığında yine %100Y-TZP, %100Ce-TZP ve %25Y-TZP/%75Ce-TZP numunelerinin tetragonal faz

oranlarının en yüksek çıktığı görülmektedir. En yüksek tetragonal faz oranı 98,7 Y-TZP numunesinde görülürken, bu oranın 1 saatlik numuneye göre yükseldiği gözlenmiştir.

4.1.3.1.3 1550°C-1 saat sinterlenmiş numunelerin XRD sonuçları

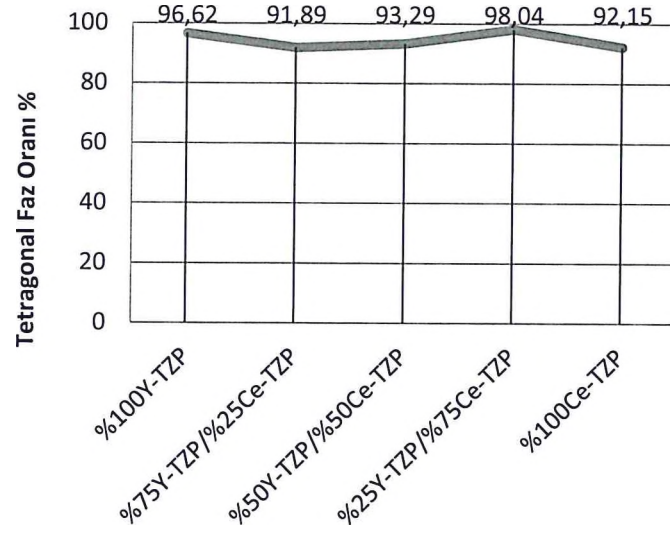


Şekil 4. 33 1550 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin XRD paternleri

Tablo 4. 31 1550 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin Faz Oranları

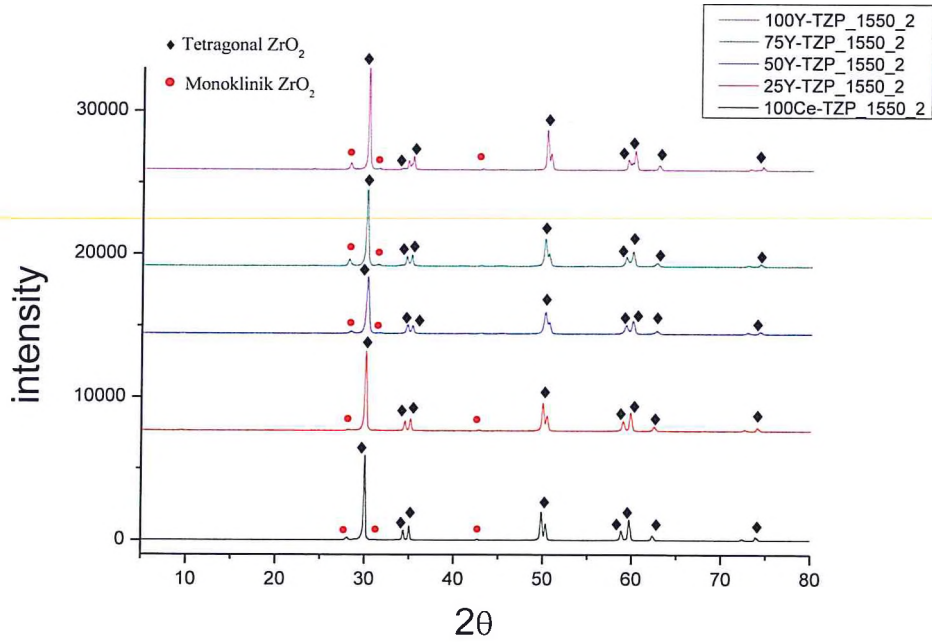
Numune	Sinterleme	Tetragonal Faz Oranı	Monoklinik Faz Oranı
%100Y-TZP	1550°C-1 saat	96,62	3,38
%75Y-TZP/%25Ce-TZP	1550°C-1 saat	91,89	8,11
%50Y-TZP/%50Ce-TZP	1550°C-1 saat	93,29	6,71
%25Y-TZP/%75Ce-TZP	1550°C-1 saat	98,04	1,96
%100Ce-TZP	1550°C-1 saat	92,15	7,85

1550°C-1 saat süreyle sinterlenen numunelerin sonuçlarına bakıldığında %25Y-TZP/%75Ce-TZP numunesinin tetragonal faz oranlarının %98 seviyesinde olduğu, monoklinik faz oranının %2'nin altında olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 34 1550 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin Tetragonal Faz Oranları

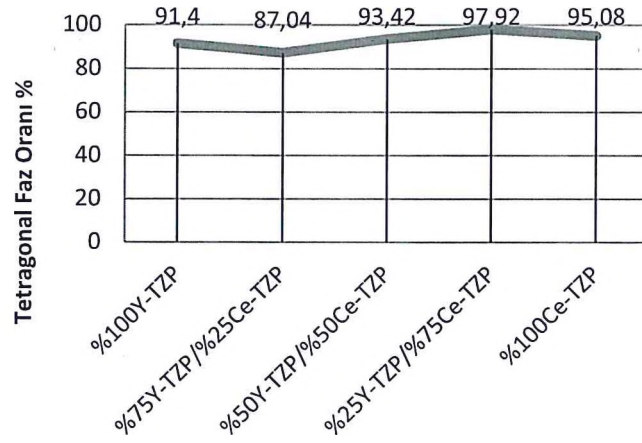
4.1.3.1.4 1550°C-2 saat sinterlenmiş numunelerin XRD sonuçları



Şekil 4. 35 1550 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin XRD paternleri

Tablo 4. 32 1550 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin Faz Oranları

Numune	Sinterleme	Tetragonal Faz Oranı	Monoklinik Faz Oranı
%100Y-TZP	1550°C-2 saat	91,4	8,6
%75Y-TZP/%25Ce-TZP	1550°C-2 saat	87,04	12,96
%50Y-TZP/%50Ce-TZP	1550°C-2 saat	93,42	6,58
%25Y-TZP/%75Ce-TZP	1550°C-2 saat	97,92	2,08
%100Ce-TZP	1550°C-2saat	95,08	4,92



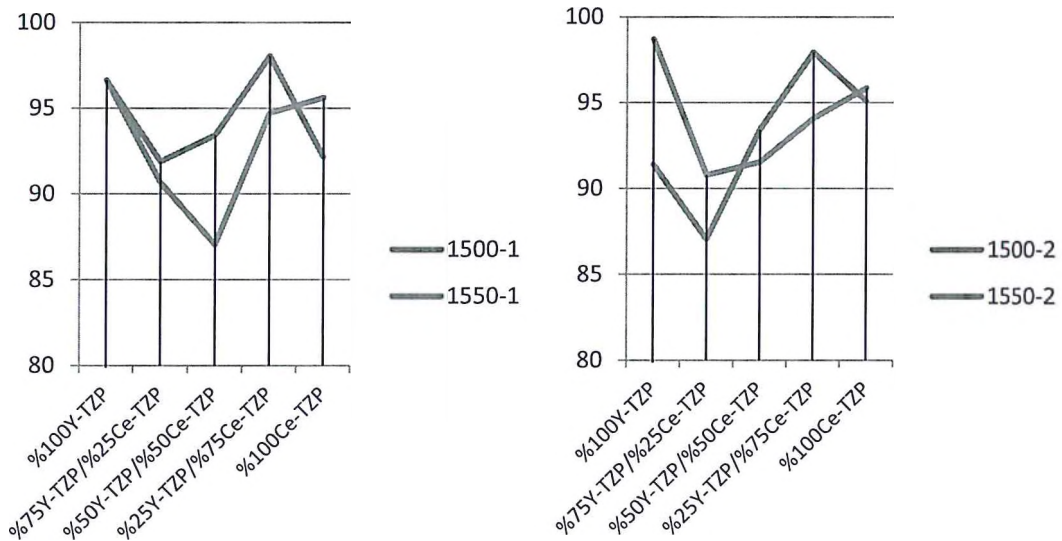
Şekil 4. 36 1550 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin Tetragonal Faz Oranları

1550°C-2 saat süreyle sinterlenen numunelerin sonuçlarına bakıldığında, aynı diğer sinterleme koşullarına benzer şekilde en iyi sonuç %25Y-TZP/%75Ce-TZP numunesinde, tetragonal faz oranlarının %98 seviyesine çıktığı, monoklinik faz oranının %2 olduğu görülmektedir.

4.1.3.2 Faz Oranlarının Sinterleme Süresi ve Sinterleme Sıcaklığına Bağlı Değişimi

4.1.3.2.1 Faz Oranlarının Sinterleme Sıcaklığına Göre Değişimi

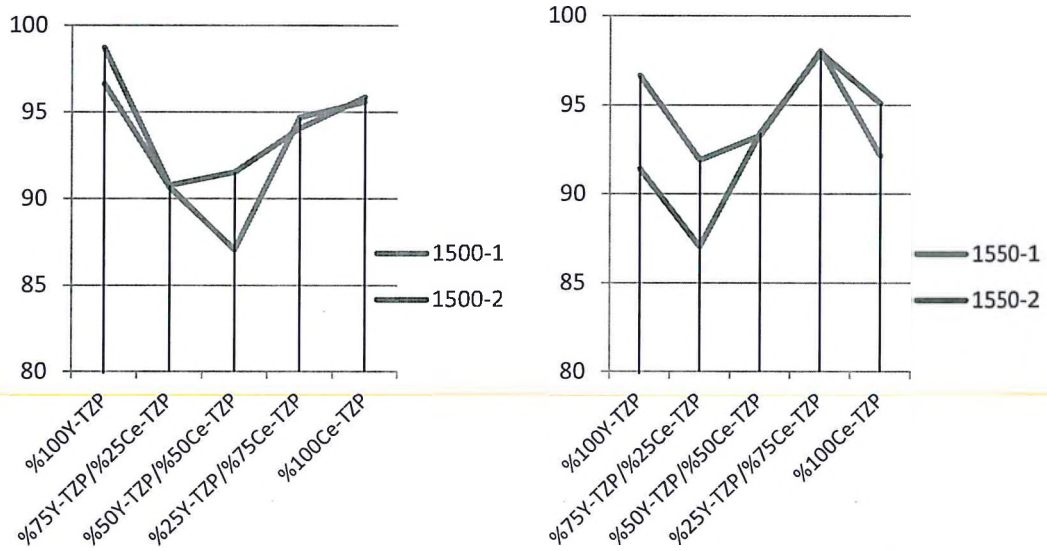
Sinterleme süresi 1-2 saat olan sinterleme sıcaklıkları 1500 ve 1550 °C olan numunelerin tetragonal faz oranları verilmiştir.



Şekil 4. 37 Sinterleme sıcaklığına bağlı numunelerin tetragonal faz oranları

Sonuçlardan görüldüğü gibi sinterleme süresi 1 saat olarak belirlendiğinde, sıcaklığın 1500°C'den 1550 °C'ye çıkarılması %100Ce-TZP içeren numuneler hariç, tetragonal faz oranlarının artmasına sebep olmuştur. Sinterleme süresi 2 saat seçilen numunelerden ise, %50Y-TZP/%50Ce-TZP ve %25Y-TZP/%75Ce-TZP numunelerinde sinterleme sıcaklığının 1500°C'den 1550°C'ye çıkmasıyla tetragonal faz oranında artışa sebep olduğu görülmüştür.

4.1.3.2.2 Faz Oranlarının Sinterleme Süresine Göre Değişimi



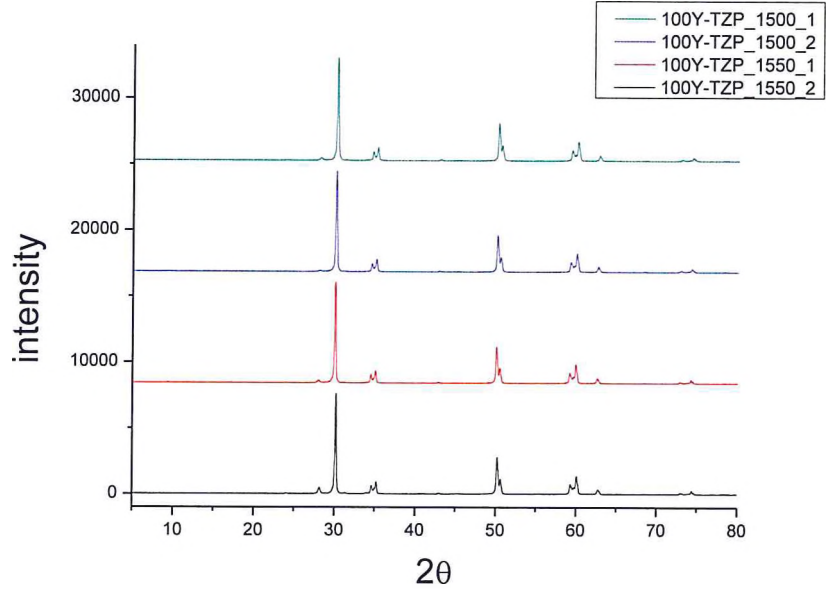
Şekil 4. 38 Sinterleme süresine bağlı numunelerin tetragonal faz oranları

Sinterleme sıcaklıkları aynı olup, sinterleme süreleri değişince malzemelerin faz oranlarındaki değişim yukarıda grafiklerde verilmiştir. 1500°C sıcaklıkta, sinterleme süreleri 1 saatten 2 saate çıkarılan numunelerde, %25Y-TZP/%75Ce-TZP hariç diğerlerinde tetragonal faz oranı artmıştır. 1500°C sıcaklıkta ise sürenin artmasıyla hiçbir numunede kayda değer bir artış görülmemiştir.

4.1.3.3 Kompozisyona Bağlı Faz Analizi

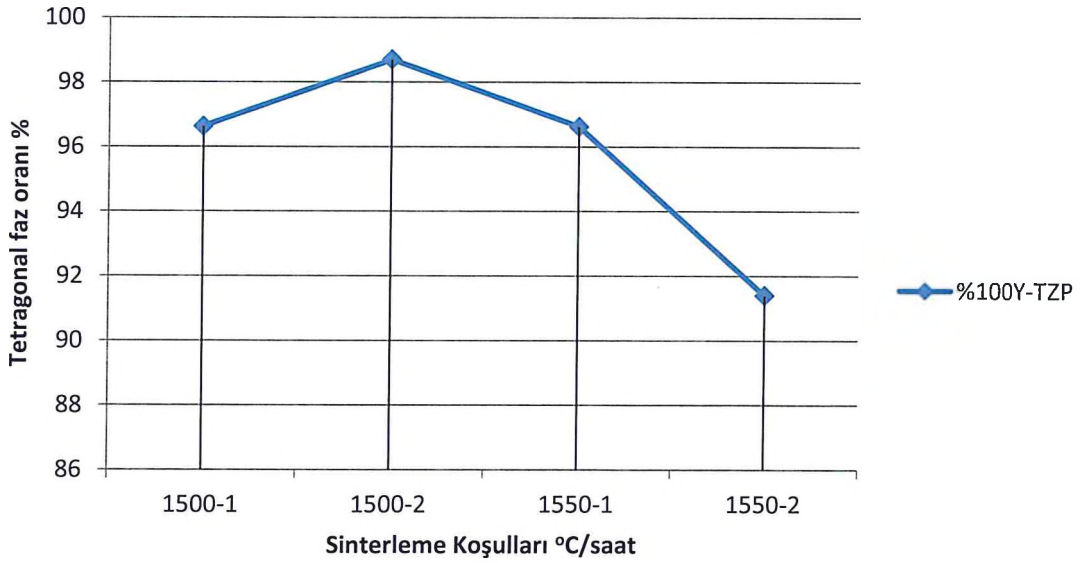
Numunelerin sıcaklığa ve sinterleme sürelerine bağlı toplu XRD paternleri ve faz oranları aşağıda verilmiştir.

4.1.3.3.1 %100Y-TZP'nin XRD sonuçları



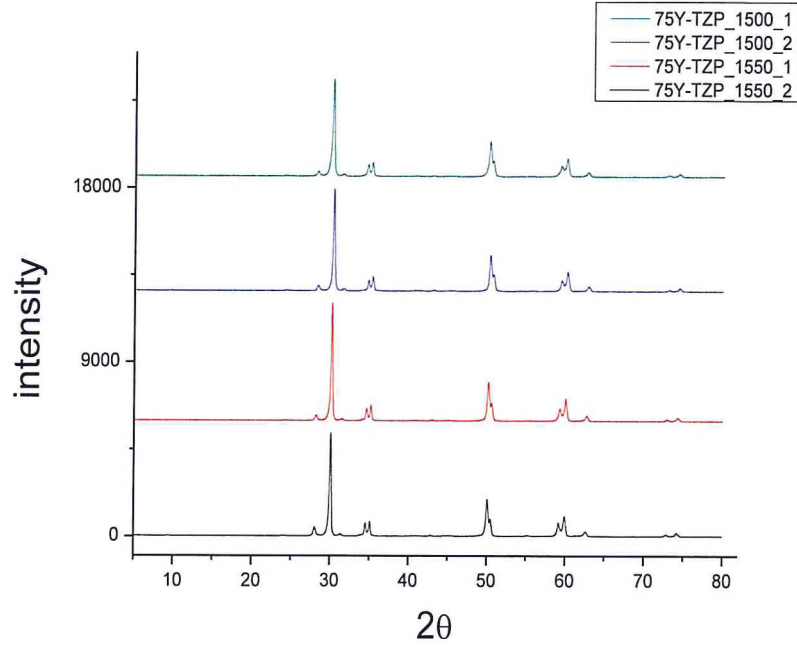
Şekil 4. 39 %100Y-TZP'nin XRD paternleri

Şekil 4.38 elde ettiğimiz pikler kullanılarak hesaplanan tetragonal fazın oranları Şekil 4.39 verilmiştir. 1550 °C – 2 saat sinterleme hariç diğer koşullarda tetragonal fazın oranının %95 üzerinde olduğu gözlenmiştir. %100Y-TZP için en uygun koşulun 1500 °C-2 saat olduğu görülmüş, bu koşullarda monoklinik fazın %2'nin altında çıktığı hesaplanmıştır.



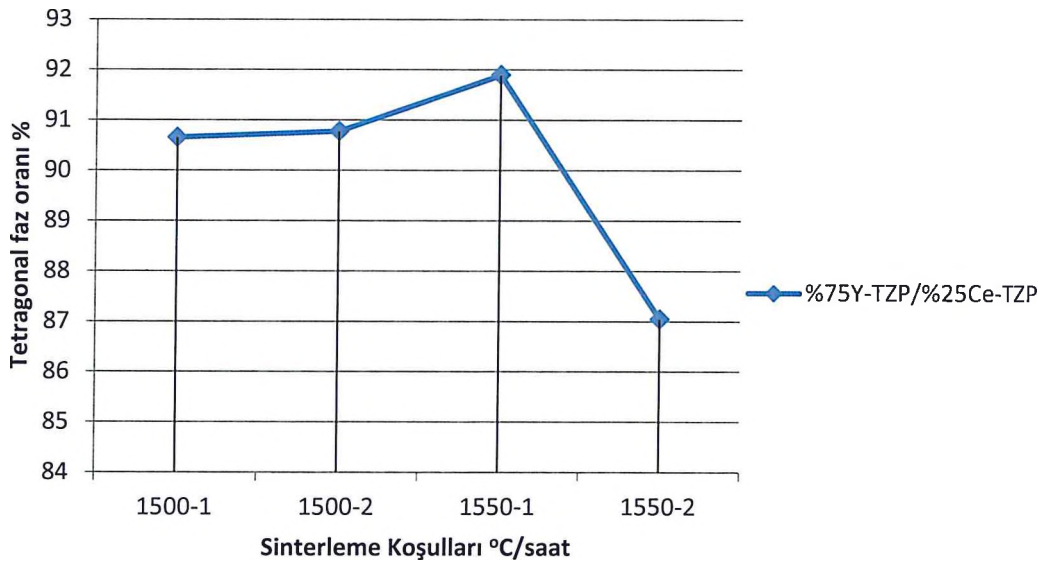
Şekil 4. 40 %100Y-TZP'nin tetragonal faz oranı

4.1.3.3.2 %75Y-TZP/%25Ce-TZP'nin XRD sonuçları



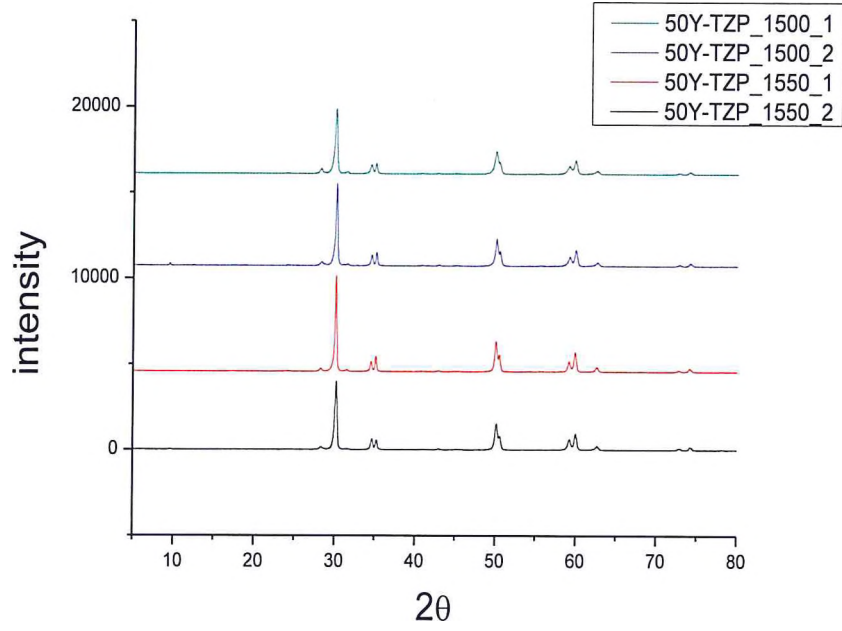
Şekil 4. 41 %75Y-TZP/%25Ce-TZP'nin XRD paternleri

%75Y-TZP/%25Ce-TZP numunelerinden elde ettiğimiz pikler kullanılarak hesaplanan tetragonal fazın oranları Şekil 4.42 oranları verilmiştir. 1550 °C – 2 saat sinterleme koşullarında %87 gibi düşük bir tetragonal fazın oranı gözlenirken, en düşük monoklinik faz ise 1550 °C – 1 saat sinterlemede yaklaşık %8 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 42 %75Y-TZP/%25Ce-TZP'nin tetragonal faz oranı

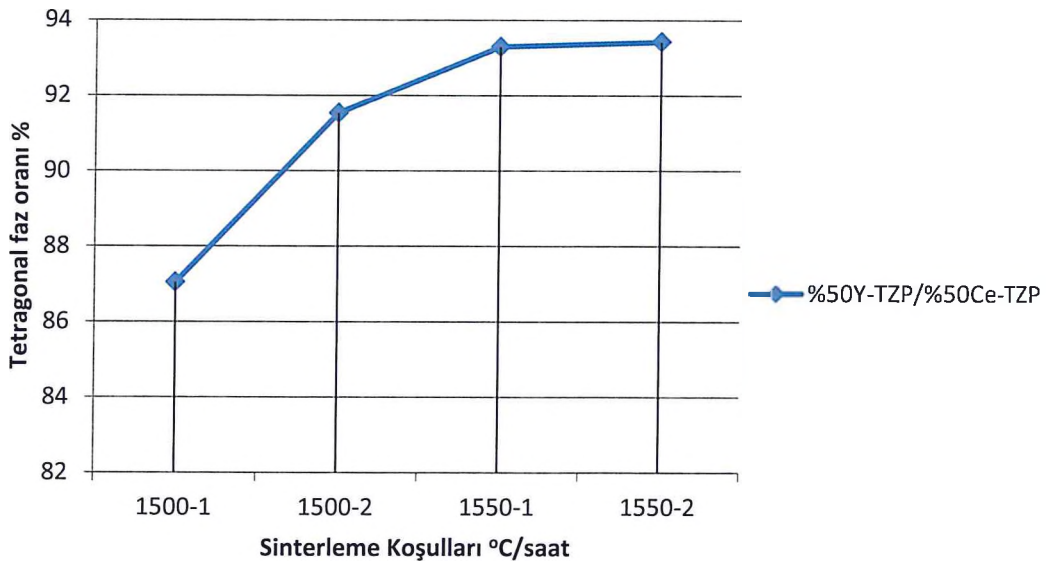
4.1.3.3.3 %50Y-TZP/%50Ce-TZP'nin XRD sonuçları



Şekil 4. 43 %50Y-TZP/%50Ce-TZP'nin XRD paternleri

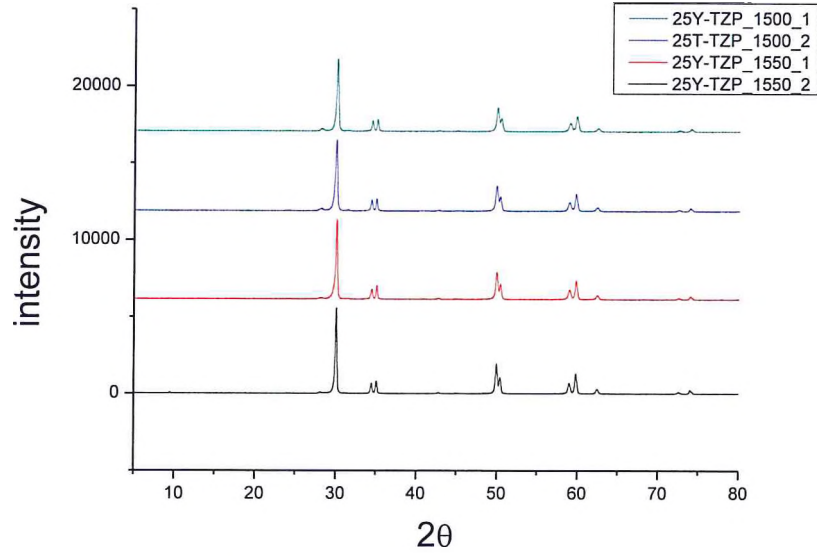
%50Y-TZP/%50Ce-TZP Numunelerin XRD paternleri Şekil 4.43 de verilmiştir.

Tetragonal faz oranları hesaplanan numunelerin, sinterleme sıcaklığın ve sinterleme süresinin artmasıyla monoklinik faz oranının azaldığı gözlenmiştir. En yüksek tetragonal faz oranı 1550°C- 2 saat sinterlenen numunelerde %93 ile görülmüştür



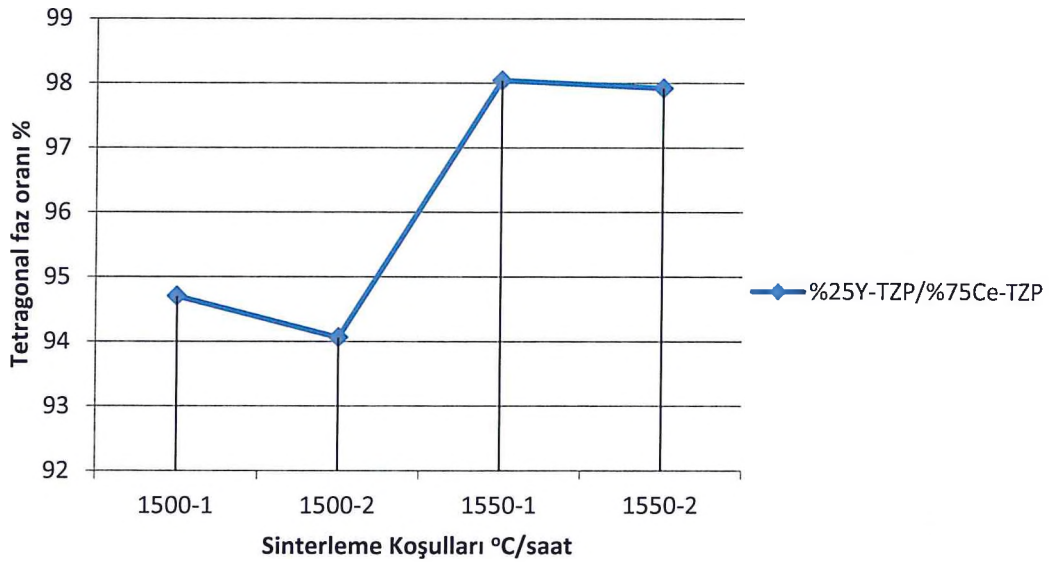
Şekil 4. 44 %50Y-TZP/%50Ce-TZP'nin tetragonal faz oranı

4.1.3.3.4 %25Y-TZP/%75Ce-TZP'nin XRD sonuçları



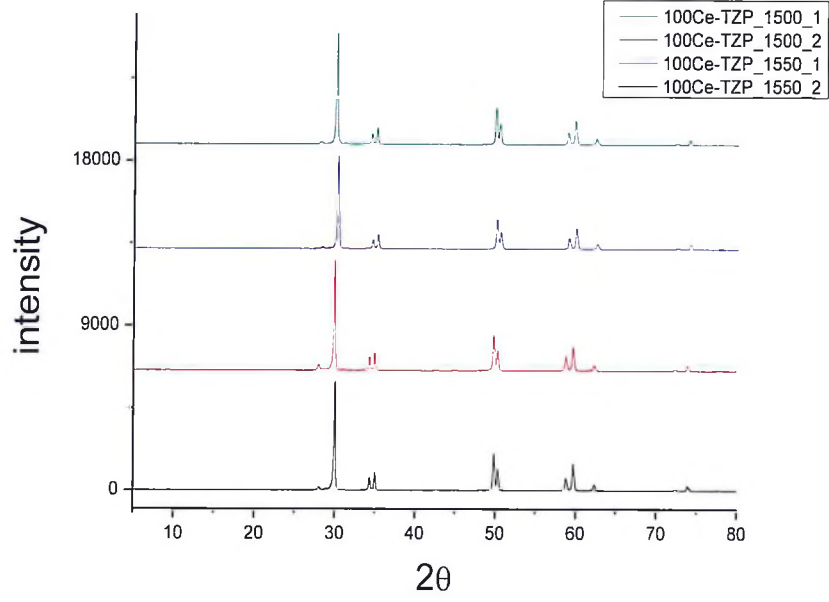
Şekil 4. 45 %75Y-TZP/%25Ce-TZP'nin XRD paternleri

%75Y-TZP/%25Ce-TZP Numunelerin XRD paternleri Şekil 4.45 de verilmiştir. Tetragonal faz oranları hesaplanan numunelerin, sinterleme sıcaklığın artmasıyla tetragonal fazın arttığı ve sinterleme süresinin artmasıyla ise tetragonal faz oranının azaldığı gözlenmiştir. En yüksek tetragonal faz oranı 1550°C - 1 saat sinterlenen numunelerde %98 ile görülmüştür.



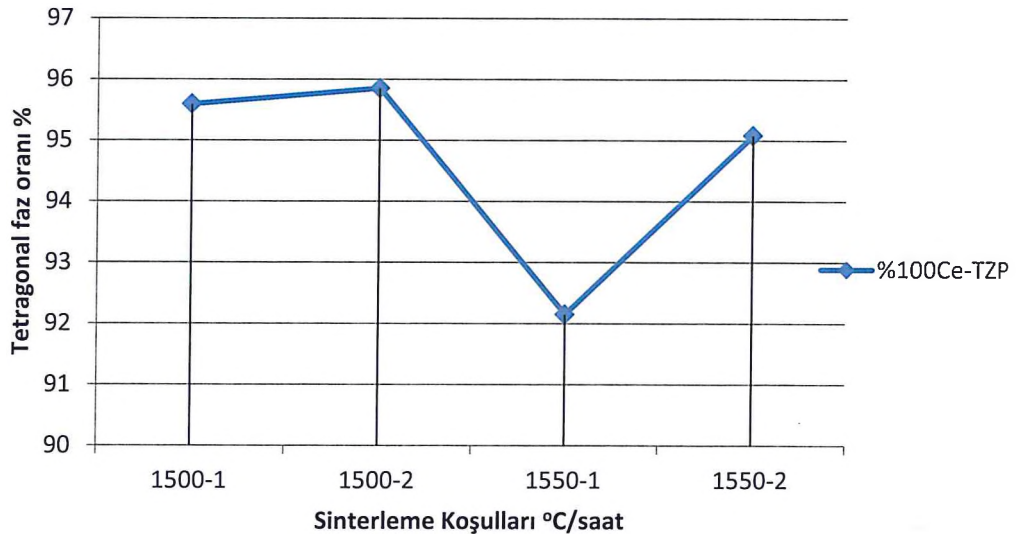
Şekil 4. 46 %75Y-TZP/%25Ce-TZP'nin tetragonal faz oranı

4.1.3.3.5 %100 Ce-TZP'nin XRD sonuçları



Şekil 4. 47 %100 Ce-TZP'nin XRD paternleri

Şekil 4.46 da ki %100 Ce-TZP'nin XRD paternindeki pikler kullanılarak hesaplanan faz oranları Şekil 4.48 de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığının artması monoklinik faz oranını arttırdığı görülmüştür. Sinterleme süresinin artması ise yapıdaki tetragonal faz oranını arttırmış ve monoklinik faz oranını azaltmıştır.

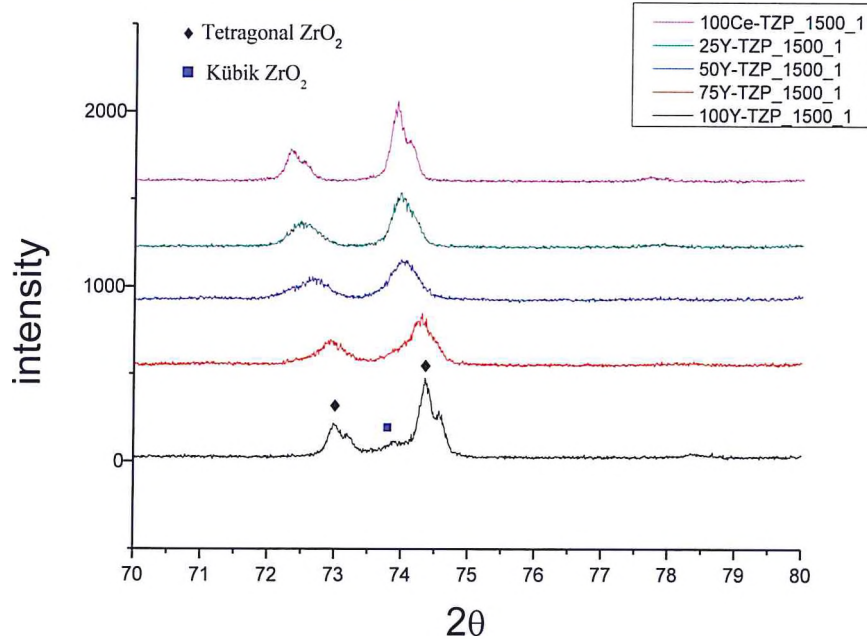


Şekil 4. 48 %100Ce-TZP'nin tetragonal faz oranı

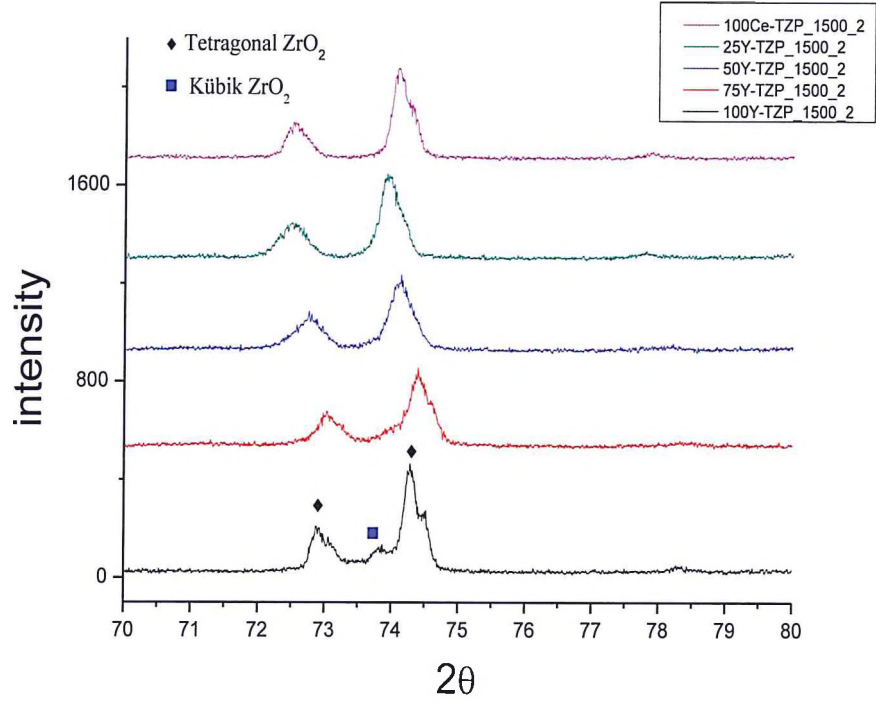
4.1.3.4 Numunelere Bölgesel Uygulanan (70-80 arası) XRD sonuçları

Elde edilen XRD sonuçlarında, 73°-75° arasında bulunan pikleri, kübik zirkonya ve tetragonal zirkonya olarak ayırımı yapabilmek için 70°-80° 2θ aralığında 0.5 °/dakika tarama hızı kullanılarak ekstra bir inceleme yapılmıştır. Garvie ve ark., 73,5°-74° kırınım açısı aralığında kübik zirkonya piklerinin, 73° ve 74,5°'te ise tetragonal zirkonya piklerinin mevcut olduğunu söylemiştir. %100Y-TZP numunelerinde bu bahsedilen kübik faz bir miktar görülmüş, ancak diğerlerinde bu kübik faz görülmemiştir.

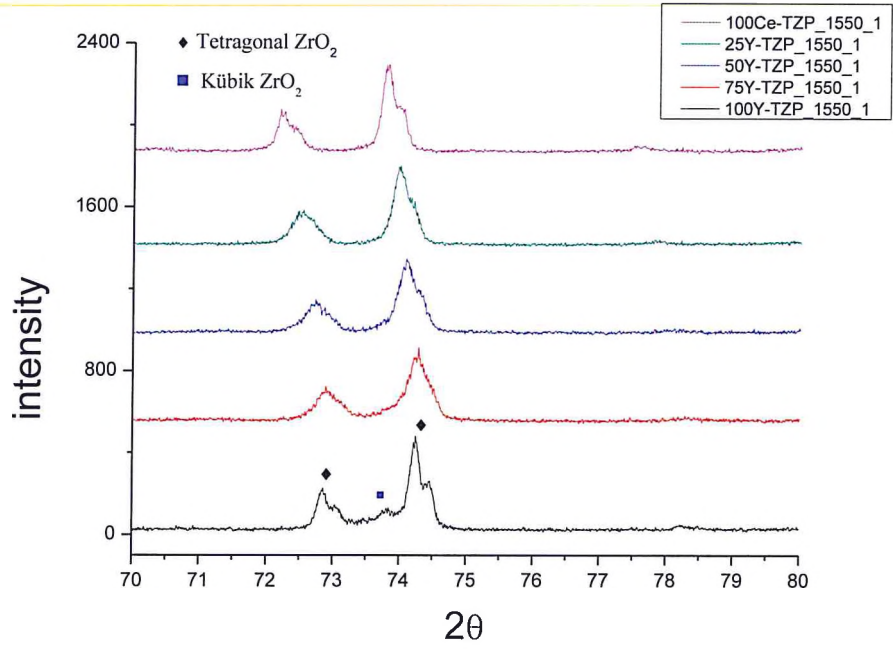
Sinterleme koşulları 1500°C-1 saat olan numunelerin 70° -80 ° aralığındaki XRD sonuçları Şekil 4. 49 de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde %100Y-TZP numunesinin XRD paterninde 73.8° -73.9° civarında kübik faz görülmüştür. Kompozisyonların içine Ce-TZP girmesiyle bu pik görülmemiştir. Aynı şekilde aşağıda Şekil 4.49, Şekil 4.50 ve Şekil 4.51 de verilen diğer sinterleme koşullarında da (1500°C-2 saat/1550°C-1saat/1550°C-2saat) aynı sonuçlar elde edilmiştir.



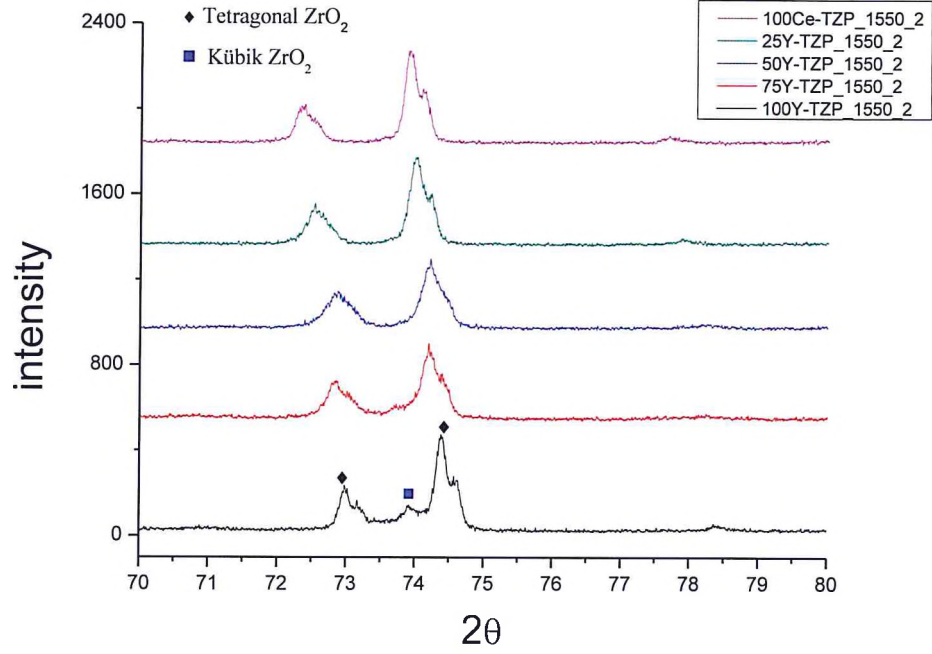
Şekil 4. 49 1500 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin 70°-80° arası XRD paternleri



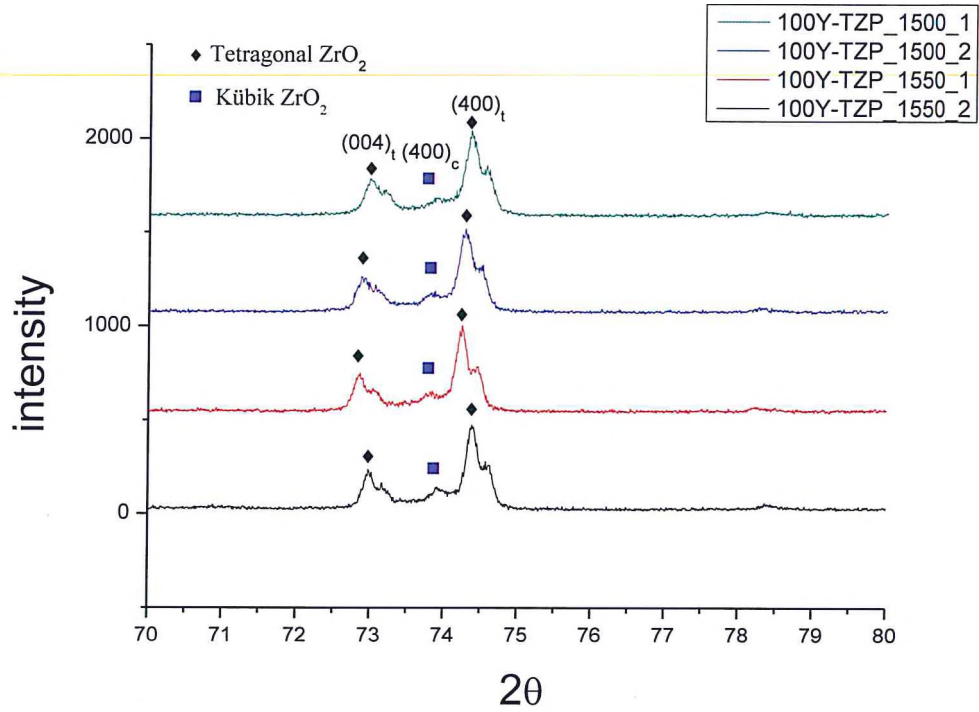
Şekil 4. 50 1500 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin 70°-80° arası XRD paternleri



Şekil 4. 51 1550 °C - 1 Saat Sinterlenen Numunelerin 70°-80° arası XRD paternleri



Şekil 4. 52 1550 °C - 2 Saat Sinterlenen Numunelerin 70°-80° arası XRD paternleri



Şekil 4. 53 %100Y-TZP Numunelerin 70°-80° arası XRD paternleri

Şekil 4.53 de görüldüğü gibi %100 Y-TZP numunelerinin XRD sonuçlarında 72,9°-73,2° 2θ arasında tetragonal zirkonya piklerinin, 73,8°-74° kırınım açısı aralığında kübik zirkonya piklerinin, 74°-74,5°'te ise yine tetragonal zirkonya pikleri görülmüştür. Bu kübik faz biyomalzeme uygulamaları için istenilen bir durum değildir.

Diğer kompozisyonlarda ise her iki tetragonal zirkonya pikleri görülmüş ancak kübik faza rastlanmamıştır. %100Y-TZP numunelerinde görülen bu kübik piklerin tam pozisyonları ve pik yükseklikleri Tablo 4.33 verilmiştir. Bunun fazın oluşumu itriyum stabilize iyonlarının eşit olmayan dağılımlarından kaynaklanmıştır. Kübik fazın artması tetragonal fazın azalmasına neden olmaktadır.

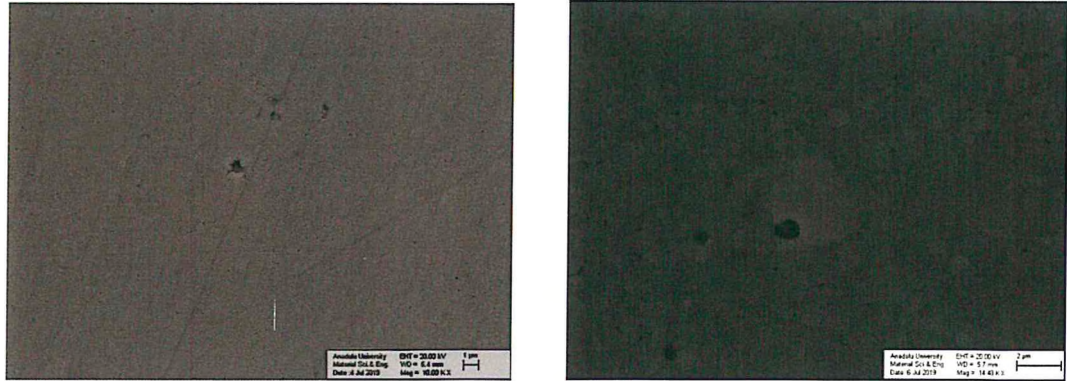
Tablo 4. 33 Kübik piklerin pozisyonu ve yüksekliği

Numune	Sinterleme	Kübik Pik Pozisyonu(2θ)	Pik Yüksekliği (cts)
%100Y-TZP	1500°C/1 saat	73.9°	119,167
%100Y-TZP	1500°C/2 saat	73.8°	126,667
%100Y-TZP	1550°C/1 saat	73.8°	120
%100Y-TZP	1550°C/2 saat	73.9°	144

4.1.4 SEM ve EDS Analizi Sonuçları

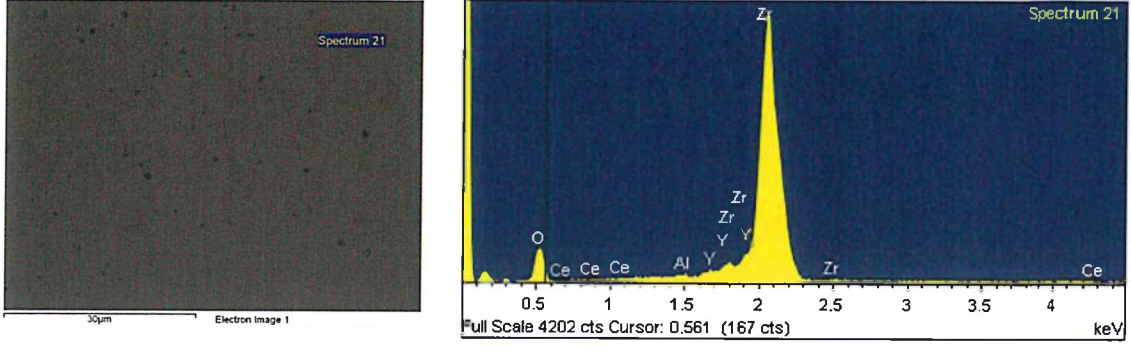
Termal dağılama sonrası 20.00 kV değerinde, 5-8 mm W.D. aralığında ve bir çok farklı büyütme bazı numunelerin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları elde edilmiştir. Sinterleme koşulları arasında en iyi sonuçları elde ettiğimiz şartlar 1550 °C sıcaklık ve 1 saat olduğu görülmüştür. Bu sinterleme şartlarında oluşturduğumuz %100 Y-TZP ve %100 Ce-TZP numuneleri, ayrıca en iyi sonuçları aldığımız karışım olan %25Y-TZP/%75Ce-TZP numunesinin SEM ve EDS analizleri yapılmıştır.

4.1.4.1 %100 Y-TZP Numunesinin SEM ve EDS Analiz Sonuçları



Şekil 4. 54 %100Y-TZP numunesinin SEM görüntüleri (10k X ve 14.48k X)

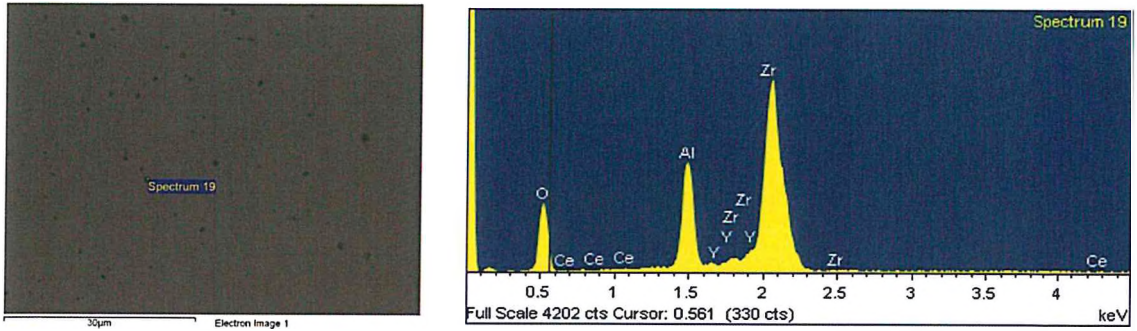
1550 °C sıcaklık ve 1 saat sinterlemeyle oluşturulan %100Y-TZP numunelerinin iki farklı büyüklükteki SEM görüntüleri Şekil 4. 54 de verilmiştir. Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'da numunelerin SEM görüntülerinde görülen beyaz ve siyah tanelerin EDS analizleri yapılmış ve Tablo 4.34 ve Tablo 4.35'de yüzdesel olarak sonuçları verilmiştir.



Şekil 4. 55 %100Y-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Beyaz Tanenin EDS Analizi

Tablo 4. 34 %100Y-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Beyaz Tanenin EDS Analiz Sonuçları

Element	%Ağırlık	%Atomik
O	27.36	68.02
Al	0.31	0.46
Y	2.52	1.13
Zr	69.44	30.29
Ce	0.37	0.11

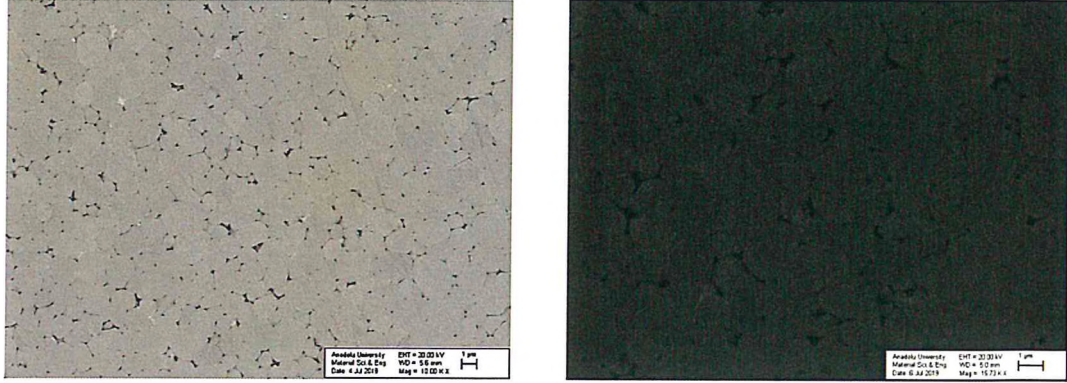


Şekil 4. 56 %100Y-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Siyah Tanenin ESM Analizi

Tablo 4. 35 %100Y-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Siyah Tanenin EDS Analiz Sonuçları

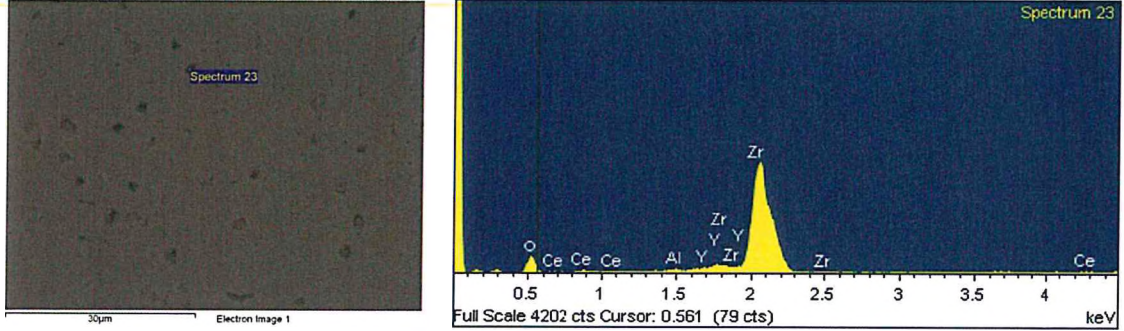
Element	%Ağırlık	%Atomik
O	39.09	72.38
Al	10.11	11.11
Y	1.33	0.44
Zr	49.46	16.07
Ce	0.00	0.00

4.1.4.2 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM ve EDS Analiz Sonuçları



Şekil 4. 57 %25Y-TZP/%75Ce-TZP numunesinin SEM görüntüleri (10k X ve 15.73k X)

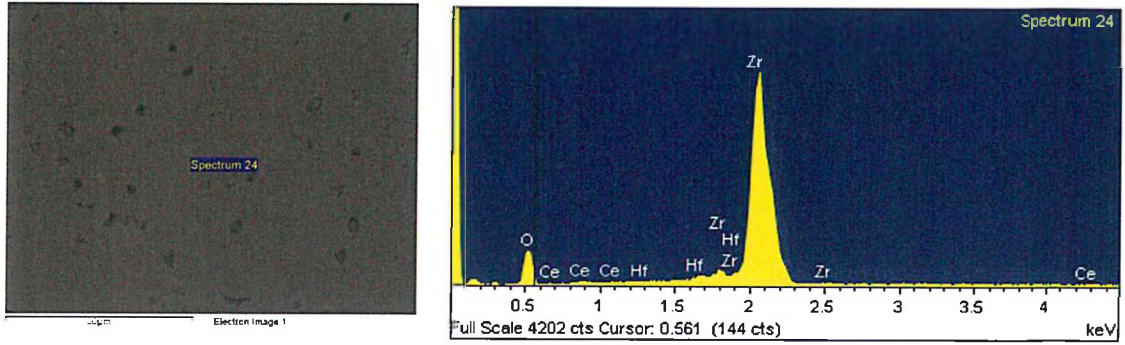
1550 °C sıcaklık ve 1 saat sinterlemeyle oluşturulan %25Y-TZP/%75Ce-TZP numunelerinin iki farklı büyüklükteki SEM görüntüleri Şekil 4. 57 de verilmiştir. Şekil 4.58, Şekil 4.59 ve Şekil 4.60’da numunelerin SEM görüntülerinde görülen siyah, gri ve beyaz tanelerin EDS analizleri yapılmış ve Tablo 4.36, Tablo 4.37 ve Tablo 4.38’da yüzdesel olarak sonuçları verilmiştir.



Şekil 4. 58 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Siyah Tanenin ESM Analizi

Tablo 4. 36 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Siyah Tanenin ESM Analiz Sonuçları

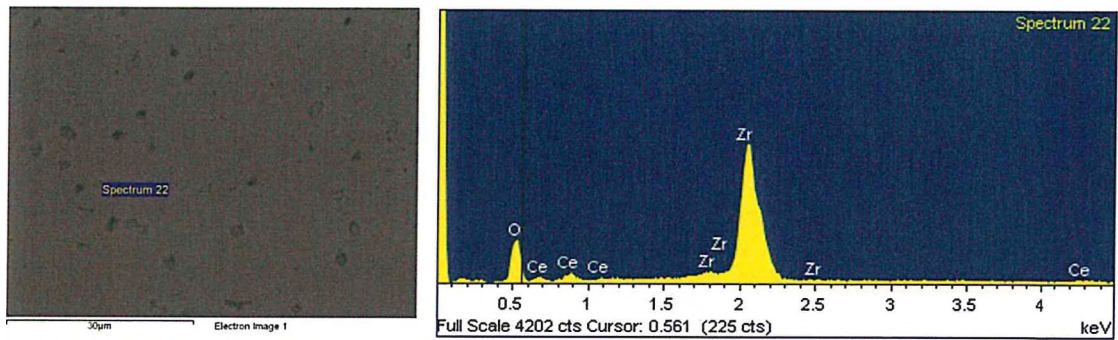
Element	%Ağırlık	%Atomik
O	20.85	61.46
Al	0.35	0.61
Y	0.00	0.00
Zr	63.21	32.68
Ce	15.60	5.25



Şekil 4. 59 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Gri Tanenin ESM Analizi

Tablo 4. 37 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Gri Tanenin ESM Analiz Sonuçları

Element	%Ağırlık	%Atomik
O	26.59	68.50
Al	0.00	0.00
Y	0.00	0.00
Zr	62.85	28.40
Ce	10.56	3.11

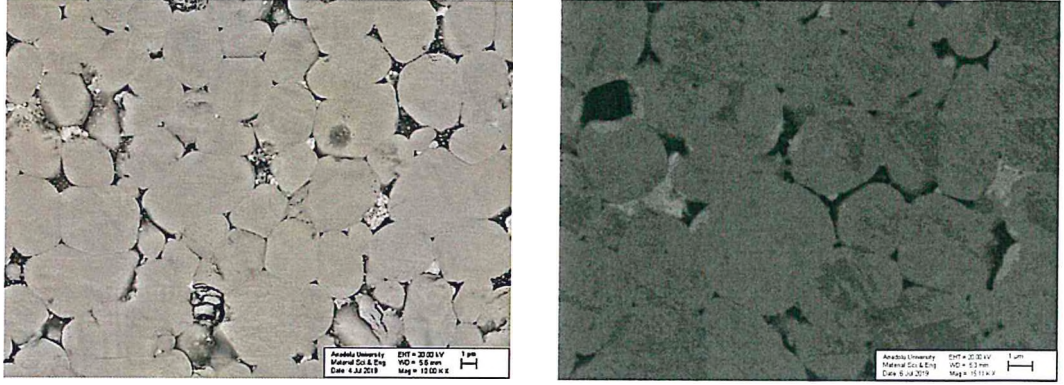


Şekil 4. 60 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Beyaz Tanenin ESM Analizi

Tablo 4. 38 %25Y-TZP/%75Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Beyaz Tanenin ESM Analiz Sonuçları

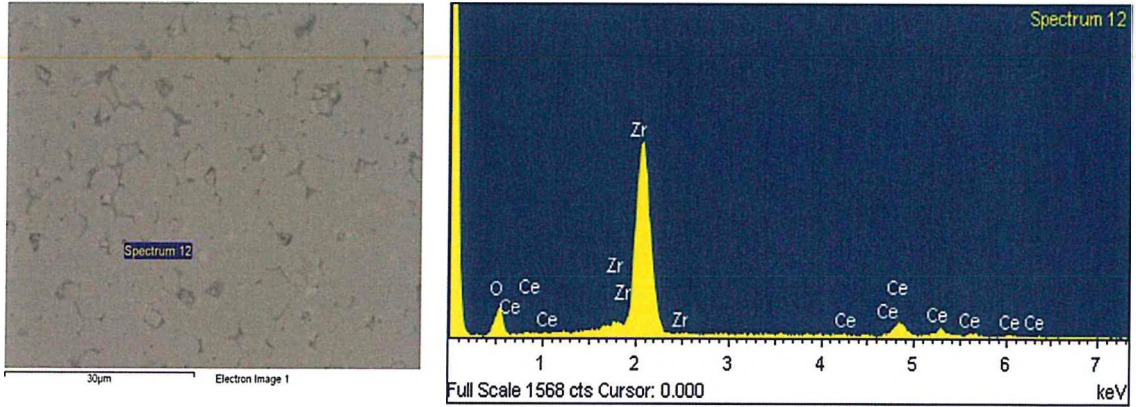
Element	%Ağırlık	%Atomik
O	24.73	68.49
Al	0.00	0.00
Y	0.00	0.00
Zr	45.50	22.10
Ce	29.77	9.41

4.1.4.3 %100 Ce-TZP Numunesinin SEM ve EDS Analiz Sonuçları



Şekil 4. 61 %100 Ce-TZP numunesinin SEM görüntüleri (10k X ve 15.11k X)

1550 °C sıcaklık ve 1 saat sinterlemeyle oluşturulan %100 Ce-TZP numunelerinin iki farklı büyüklükteki SEM görüntüleri Şekil 4. 61 de verilmiştir. Şekil 4.62 numunelerin SEM görüntülerinde görülen beyaz tanelerin EDS analizleri yapılmış ve Tablo 4.39’da yüzdesel olarak sonuçları verilmiştir.



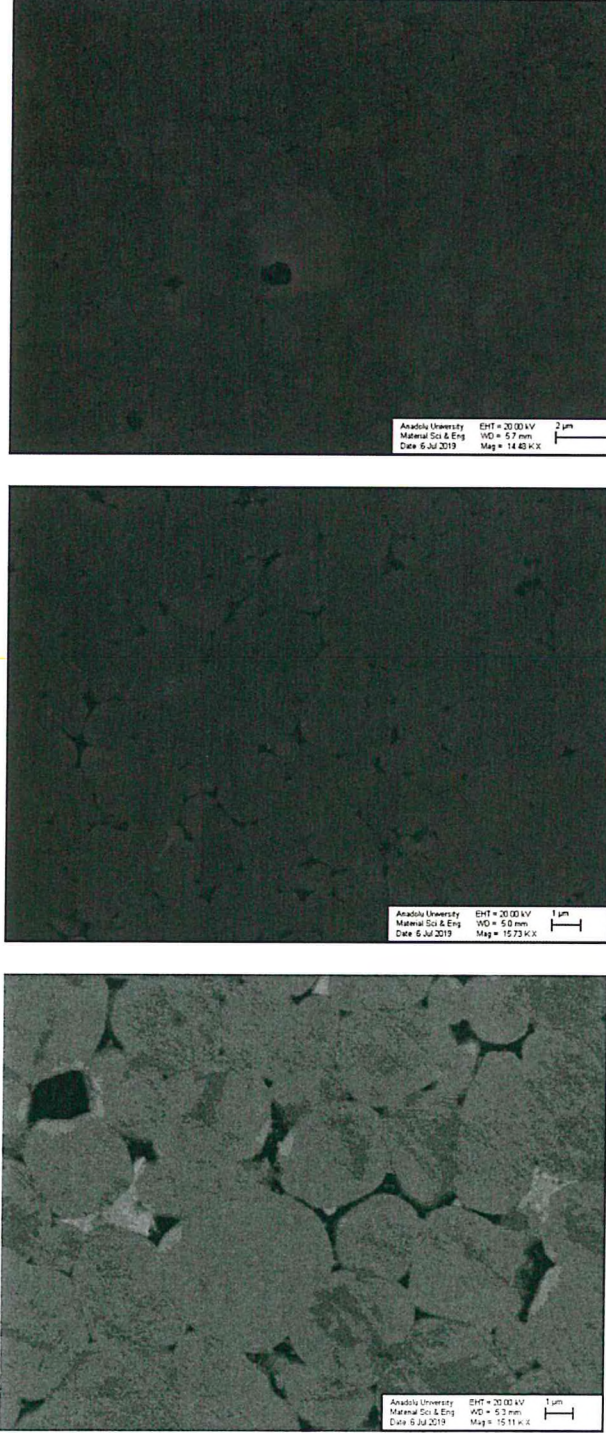
Şekil 4. 62 %100 Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Beyaz Tanenin EDS Analizi

Tablo 4. 39 %100 Ce-TZP Numunesinin SEM Görüntülerindeki Beyaz Tanenin EDS Analiz Sonuçları

Element	%Ağırlık	%Atomik
O	26.71	68.79
Al	0.00	0.00
Y	0.00	0.00
Zr	61.26	27.67
Ce	12.03	3.54

4.1.5 Numunelerin Toplu SEM Sonuçları

1550 °C sıcaklık ve 1 saat sinterlenmiş %100Y-TZP, %25Y-TZP/%75Ce-TZP ve %100Ce-TZP numunelerinin termal dağlama sonrası elde edilen yaklaşık 15k X büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.63’de verilmiştir.



Şekil 4. 63 1550 °C sıcaklık ve 1 saat sinterlenmiş %100Y-TZP, %25Y-TZP/%75Ce-TZP ve %100Ce-TZP numunelerinin SEM görüntüleri (14,48k X, 15,73k X, 15,11k X)

Şekil 4.62’de gösterilen SEM sonuçları incelendiğinde kompozisyon içerisindeki Y_2O_3 içeriğinin azalması, CeO_2 içeriğinin artmasıyla tane boyutu artmıştır. Literatürde bahsedildiği gibi ve sonuçlarda görüldüğü gibi Y_2O_3 oranının artmasına bağlı olarak azalan tane boyutu sertliği arttırmıştır. Aynı şekilde CeO_2 oranının artması ve bununla birlikte tane boyutunun artması malzemenin kırılma tokluğunu iyileştirmiştir.

5-SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, itriyum (Y) ve seryum (Ce) ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya polikristalleri (TZP) kullanılarak biyomalzeme ve dental uygulamalar için kullanılabilir biyouyumlu seramik malzeme oluşturulmuş ve malzemelerin karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmada öncelikle yurtdışından Y-TZP ve Ce-TZP temin edilmiştir. Literatür taramasından da yola çıkarak 5 farklı kompozisyon oranı (%100 Y-TZP, %75 Y-TZP/ %25 Ce-TZP, %50 Y-TZP/ %50 Ce-TZP, %25 Y-TZP/ %75 Ce-TZP, %100 Ce-TZP) belirlenmiştir. Optimum sonuç alabilmemiz için gerekli sinterleme sıcaklıklarına (1500 ve 1550°C) ve sinterleme sürelerine (1 ve 2 saat) karar verilmiştir.

Belirlenen kompozisyonlar için gerekli Y-TZP ve Ce-TZP tozlarının tam karışımın sağlanması için gerekli süre olarak belirlenen 4 saat boyunca orta hızda (15.00 değirmen hızı) değirmende kuru şekilde karıştırılmıştır. İlk deneme sonunda belirlenen süreninde yeterli olduğu ancak değirmen hızının artırılması (20.00 değirmen hızı) gerektiğine karar verildi. Daha sonra tozlar 14-15 MPa basınç ile elle preslendi ve soğuk izostatik presleme aşamasında ise elastik bir kalıp içerisine ve vakumlanarak konuldu. Kalıplanan numuneler 250 MPa basınç ile CIP işlemine tabii tutuldu.

Şekillendirmesi tamamlanan numuneler 700°C sıcaklıkta 2 saat süreyle uzaklaştırma işlemine tabii tutulmuş, daha sonra ise belirlenmiş sinterleme sıcaklıkları ve sürelerine göre sinterleme işlemi yapılmıştır. Sinterleme sırasında fırının ısınma hızı ve soğuma hızı belirlenmiş ve sinterleme sırasında numunelerde çatlama görülmemiştir. Sinterleme aşamasında fırının atmosferi için ekstra bir gaz kullanılmadan elde edilen numunelerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır;

- %100 Y-TZP tozlarından elde edilmiş numunelerin fiziksel sonuçları incelendiğinde sinterleme sonrası tüm numuneler için ortalama %2,398 sinterleme sonrası azalma, %97.74 deneysel teorik yoğunluğa ulaştığı görülmüştür. En düşük porozite ve hatanın bulunduğu düşünülen ve buna bağlı olarak en yüksek deneysel teorik yoğunluk oranı 1550 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmiş numunede %98,27 ile görülmüştür. %100 Y-TZP numunelerinde en düşük su emme oranı 1500 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmiş numunede %0.5881 ile görülürken, buna paralel olarak bu numunede en düşük görünür porozite oranına % 0.0989 olarak ölçülmüştür.

- Y-TZP ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalardaki ölçümleri incelendiğinde 11-14 GPa gibi yüksek bir sertliğe, 5-6 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğuna sahip olduğu görülmüştür. Yaptığımız çalışmada %100 Y-TZP numunelerine uygulanan Vickers sertliği ölçümlerinde ortalama 11,81 GPa, Vickers ölçümlerinde elde edilen çatlaklar kullanılarak Niihara denklemiyle hesaplanan kırılma tokluğu değeri ise ortalama 5,92 MPa.m^{1/2} olarak ölçülmüştür ve literatürde görülen değerlere benzer sonuçlar alınmıştır. %100 Y-TZP numuneleri için sinterleme sıcaklığının veya sinterleme süresinin artmasıyla sertlik değerlerinde azalma olduğu görülmüş, kırılma tokluklarında ise artış gözlenmiştir. En iyi sertlik değerine 1500°C sıcaklıkta 1 saat süreyle sinterlenmiş numunede 12.06 GPa ile ulaşılmış, en iyi kırılma tokluğu değerine ise 6,01 MPa.m^{1/2} ile 1550 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmiş numunede ölçülmüştür.
- %75 Y-TZP/%25 Ce-TZP oranı kullanılarak elde edilen numunelerin fiziksel özellikleri incelendiğinde numunelerin ortalama %3,043 sinterleme sonrası azalma, %97.65 deneysel teorik yoğunluğa ulaştığı görülmüştür. En yüksek deneysel teorik yoğunluk oranı %98.70 ile 1500°C sıcaklıkta 1 saat süreyle sinterlenmiş numunede görülmüştür. En düşük su emme oranı %0.0165, görünür porozite oranı ise %0.980 ile 1550°C sıcaklıkta 1 saat süreyle sinterlenen numunede görülmüştür.
- %75 Y-TZP/%25 Ce-TZP numunelerin Vickers sertlik ölçümlerinden, sertliği ortalama 10.78 GPa, ortalama kırılma tokluğu ise 6.97 MPa.m^{1/2} olarak ölçülmüştür. Ce-TZP'nin üstün kırılma tokluğu özelliği bilinmektedir. Oluşturulan kompozisyonla kırılma tokluğundaki artış görülmüştür. Ancak Y-TZP oranındaki artış, Ce-TZP'nin sertliğinin düşük olması nedeniyle numunelerin sertlik değerlerinde beklendiği gibi düşüş gözlenmiştir. En yüksek sertlik değerine 10.88 GPa ile 1500°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen numunede çıkılırken, en yüksek kırılma tokluğu değerine ise 1550°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen numunede 8.67 MPa.m^{1/2} ile ulaşılmıştır. %75 Y-TZP/%25 Ce-TZP oranıyla hazırlanan numunelere uygulanan sinterleme sıcaklığının artması sertliği düşürmüştür ancak kırılma tokluğunun artmasına neden olmuştur.
- %50 Y-TZP/%50 Ce-TZP oranıyla elde edilen numunelerin fiziksel sonuçlarına baktığımızda ortalama %2.906 pişme küçülmesi, %97.16 deneysel teorik

yoğunluk oranına ulaşılmıştır. En yüksek deneysel teorik yoğunluk 1550°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen numunede %97.91 ile ölçülmüştür. Su emme oranı %0.0842 ile en düşük olan 1500°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmiş numunenin görünür porozite oranı ise %0.4989 ile ölçülmüştür.

- %50 Y-TZP/%50 Ce-TZP'nin sertlik değerlerinde Y-TZP oranının azalmasıyla düşüş, Ce-TZP oranının artmasıyla kırılma tokluğu değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu numunelerin sertlikleri ortalama 10.06 GPa değerine düşerken, kırılma toklukları ise ortalama 8.50 MPa.m^{1/2} ölçülmüştür. Sinterleme sıcaklığındaki ve sinterleme süresindeki artış %50 Y-TZP/%50 Ce-TZP numuneleri için sertliği arttırmış, kırılma tokluğunu azaltmıştır. En yüksek sertlik değeri 10.20 ile 1550°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmiş numunede görülürken, en yüksek kırılma tokluğu değeri ise 9.42 MPa.m^{1/2} ile 1500°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmiş olan numune görülmüştür.
- %25 Y-TZP/%75 Ce-TZP olarak hazırlanmış numunelerden elde edilen fiziksel sonuçlarda ortalama %2.858 sinterleme sonrası azalma, %97.62 deneysel teorik yoğunluk hesaplanmıştır. En yüksek deneysel teorik yoğunluk yüzdesi %98.23 ile 1500°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmiş olan numunede görülmüştür. Numunelerin su emmelerine bakıldığında en düşük oran %0.0135 ile , %0.0806 görünür porozite oranına sahip 1500°C sıcaklıkta 1 saat süreyle sinterlenmiş numunede gözlenmiştir.
- %25 Y-TZP/%75 Ce-TZP numunelerinin sertlikleri iyice azalan Y-TZP oranıyla ortalama 9,32 GPa civarına düşerken, artan Ce-TZP oranı numunelerin ortalama kırılma tokluğu ise 15.86 MPa.m^{1/2} olarak ölçülmüştür. Sinterleme sıcaklığının artması %25 Y-TZP/%75 Ce-TZP numunelerinin sertliği ve kırılma tokluğunu arttırmıştır. Aynı şekilde sinterleme sürelerindeki artış numunelerin sertliği ve kırılma tokluğunu arttırmıştır. Ölçülen en yüksek sertlik 9.57 GPa ile 1550°C sıcaklıkta 1 saat süreyle sinterlenmiş numunede görülmüş, en yüksek kırılma tokluğuda yine aynı numunede 18.26 MPa.m^{1/2} ölçülmüştür.
- %100 Ce-TZP numunelerinin fiziksel sonuçlarına baktığımızda ortalama %3.078 sinterleme sonrası azalma, %96.36 deneysel teorik yoğunluk oranı ölçüldü. En yüksek deneysel teorik yoğunluk %98.57 ile 1550°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmiş numunede görülmüştür. 1500°C sıcaklıkta 2 saat

sinterlenmiş numunede %0.0390 su emme oranı ve buna paralel %0.2303 görünür porozite oranı ile en düşük değerler görülmüştür.

- %100 Ce-TZP numunelerinde beklenildiği gibi ortalama $20.77 \text{ MPa.m}^{1/2}$ gibi yüksek bir kırılma tokluğu, 7.12 GPa gibi düşük bir sertlik görülmüştür. Sinterleme süresinin ve sinterleme sıcaklığının artması numunelerin sertliğini ve kırılma tokluğunu arttırmıştır. En yüksek sertlik değeri 7.43 GPa ile 1550°C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmiş numunede görülürken, yine aynı numune de $23.54 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ile en yüksek kırılma tokluğu ölçülmüştür.
- Sinterlenen numunelerin $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ tarama aralığında $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızı ile analizlerinde en yüksek pik 30° tetragonal fazda görülmüştür. 28° ve 31° civarında birer monoklinik faz görülürken, $34-34^\circ$, 50° , 60° , 73° ve 75° 'de tetragonal pikleri görülmüştür. Biyomalzeme uygulamalarda genellikle yapının %5 monoklinik faz miktarına geçmemesi istenmektedir. Tetragonal fazının artmasıyla özelliklerde artarken, monoklinik fazının artmasıyla azalmaktadır. 30° de bulunan tetragonal pik, 28° ve 31° de bulunan monoklinik pikler kullanılarak numunelerin tetragonal-monoklinik faz oranları hesaplanmıştır. Bazı numunelerde 43° 'de küçük bir monoklinik faz görülmüştür.
- %100Y-TZP numunelerinin tetragonal oranı $1550^\circ\text{C} - 2$ saat sinterleme hariç diğer koşullarda tetragonal fazın oranının %95 üzerinde olduğu gözlenmiştir. $1500^\circ\text{C}-2$ saat sinterlemede 98.7 ile en yüksek tetragonal faz oranı görülmüştür. %75Y-TZP/%25Ce-TZP numunelerinde ise en yüksek tetragonal faz $1550^\circ\text{C} - 1$ saat sinterlemede yaklaşık %91.89 olduğu görülmüştür. %50Y-TZP/%50Ce-TZP için sonuçlar incelendiğinde $1550^\circ\text{C}-2$ saat sinterleme süresinde %93 ile en yüksek tetragonal faz görülürken, $1500^\circ\text{C}-1$ saat sinterlemede %87,04 ile düşük bir tetragonal faz içeriği gözlenmiştir. %100Ce-TZP'nin XRD sonuçları incelendiğinde $1550^\circ\text{C}-1$ saat sinterleme dışında %95'in üzerinde tetragonal faz görülmüştür.
- Mekanik özelliklerine bakıldığında en iyi sonuçları aldığımız %75Y-TZP/%25Ce-TZP numunelerinin XRD sonuçlarına baktığımızda $1500^\circ\text{C}-1$ saat sinterlemede %94.7, $1500^\circ\text{C}-2$ saat sinterlemede %94.06, $1550^\circ\text{C}-1$ saat sinterlemede %98.04 ve $1550^\circ\text{C}-2$ saat sinterlemede %97.92 gibi yüksek tetragonal faz oranları gözlenmiştir.

- XRD sonuçlarında, 73°-75° arasında bulunan pikleri, kübik-tetragonal olarak ayırt etmek için 70°-80° 2θ aralığında 0.5 °/dakika tarama hızı kullanılarak tekrar incelenmiştir. %100Y-TZP numunelerinin XRD paterninde 73.8° -73.9° civarında kübik faz görülmüştür. Ancak diğer kompozisyonlarda bu faz görülmemiştir. En düşük pik 1500 °C-1 saat sinterlenmiş %100Y-TZP numunesinde 73.9° 'de 119.167cts ile görülürken, en yüksek pik ise 1550 °C-2 saat de sinterlenmiş numunede 144cts ile ölçülmüştür.
- SEM sonuçları incelendiğinde Y₂O₃ içeriğinin azalması, CeO₂ içeriğinin artmasıyla tane boyutu artmıştır, Y₂O₃ oranının artmasına bağlı olarak azalan tane boyutu sertliği arttırmıştır. Aynı şekilde CeO₂ oranının artması ve bununla birlikte tane boyutunun artması malzemenin kırılma tokluğunu iyileştirmiştir.

6-KAYNAKLAR

- Aboras M., Muchtar A., Azhari C.H., Yahaya N. and Haoa C.C., (2015). Improvement of Mechanical Properties of Y-TZP via Ceria Addition and Cold Isostatic Pressing Method. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)* 77:6, 55–59. doi: 10.11113/jt.v77.6227.
- Akbarı S.S., (2015). *Processing and Analysis of Zirconia Based Refractories*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Arın M., (2007). *Zirkonya Seramiklerinin ve ZrO₂-Ti Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Asthana G. and Bhargava S., (2014). Bioactive Materials: A Comprehensive Review. *Sch. J. App. Med. Sci.*, 2(6e), 3231-3237.
- Bauer S., Schmuki P., Mark K.V.D. and Park J., (2013). Engineering Biocompatible Implant Surfaces Part I: Materials and Surfaces. *Progress in Materials Science*, 58, 261–326. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.09.001.
- Best S.M., Porter A.E., Thian E.S. and Huang J., (2008). Bioceramics: Past, Present and for The Future. *Journal of The European Ceramic Society*, 28, 1319–1327. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.001.
- Boutz M. R., Winnubst A. J. A., Van Langerak B., Olde Scholtenhuis R. J. M., Kreuwel K. and Burggraaf A. J., (1995). The Effect of Ceria Co-Doping on Chemical Stability and Fracture Toughness of Y-Tzp. *Journal Of Materials Science*, 30, 1854-1862.
- Boyacıoğlu T., (2007). *Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Elektrolit Malzemesi Olarak Kullanılan Kübik Zirkonyum Oksitin (C-ZrO₂) Değişik Oranlarda Metal Oksit Katkıları ile Oda Sıcaklığındaki Mekanik Özelliklerinin İyileştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bronzino J.D., (2006). Composite Biomaterials. *Biomedical Engineering Fundamentals*. CRC Press, third edition, Section V, Chapter 41.
- Bultan Ö., Öngül D. ve Türkoğlu P., (2010). Zirkonyanın Mikroyapılarına ve Üretim Şekillerine Göre Sınıflandırılması. *İstanbul Üniversitesi Dış Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 44,2, 197-204.
- Chevalier J., (2006). What Future for Zirconia As A Biomaterial? *Biomaterials*, 27, 535–543. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.07.034
- Chevalier J. and Gremillard L., (2009). Ceramics for Medical Applications: A Picture for The Next 20 Years. *Journal Of The European Ceramic Society*, 29, 1245–1255. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.025.
- Davis J.R., (2003). Handbook of Materials for Medical Devices. P1-11. doi: 10.1361/hmmd2003p001.
- Dos Santo V., Brandalise R.N., Savaris M., (2017). Engineering of Biomaterials, *Topics in Mining*. doi:10.1007/978-3-319-58607-6_2.
- Dubok V. A., (2000). Bioceramics; Yesterday, Today, Tomorrow. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 39, Nos. 7-8.

- Duh J. G. and Wan J. U., (1992). Developments in Highly Toughened CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂ Ceramic System. *Journal Of Materials Science*, 27, 6197-6203.
- Duh J. G. and Wu Y. S., (1991). Ageing Behaviour in Y₂O₃-CeO₂-ZrO₂ Ceramics. *Journal Of Materials Science Letters*, 10, 1003-1006.
- Duraccio D., Mussano F. and Faga M.G., (2015). Biomaterials for Dental Implants: Current and Future Trends. *J Mater Sci*, 50, 4779-4812. doi: 10.1007/s10853-015-9056-3.
- Ferreira G. and Inés M.,(2016). Bioactive Materials in Dentin Remineralization. *Odontostomatologia*, Vol. XVIII, 28.
- Gentleman E., Ball M.D. and Stevens M.M., (2010). Medical Sciences, Vol.II, Biomaterials. *Encyclopedia Life Support Systems*.
- Ghouli S., Ayatollahi M.R. and Bushroa A.R., (2018). Fracture characterization of ceria partially stabilized zirconia using the GMTSN criterion. *Engineering Fracture Mechanics*, 199, 647-657. doi:10.1016/j.engfracmech.2018.06.037.
- González A.F.R., (2009). Introduction to Biomaterials in Orthopaedic Surgery – Chapter 1. ASM International.
- Grimm M. J., (2004). Standard Handbook of Biomedical Engineering and Design, Orthopedic Biomaterials. Chapter 15.
- Gümüşderelioğlu M., (2002). Biyomalzemeler. *Tubitak Bilim ve Teknik – Yeni Ufuklara*.
- Günhan B., (2014). *Renkli Zirkonya Diş Bloklarının Üretimi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Güven Ş. Y., (2014). Biyouyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), 303-311.
- Hench L.L., (1991). Bioceramics: From Concept To Clinic. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(7) 1487-510.
- Hench L.L., (1998). Bioceramics: From Concept To Clinic. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(7) 1705-28.
- Helmus M. N., Gibbons D. F. and Cebon D., (2008). Biocompatibility: Meeting A Key Functional Requirement of Next-Generation Medical Devices, *Toxicologic Pathology*, 36, 70-80. doi: 10.1177/0192623307310949.
- Jaganathan K.S., Supriyanto E., Murugesan S., Balaji A. and Asokan M.K., (2014). Biomaterials in Cardiovascular Research: Applications and Clinical Implications. *Hindawi Publishing Corporation Biomed Research International*. doi:10.1155/2014/459465.
- Ke F. and Wang Y., (2017). Clinical Application of Ophthalmic Implant Materials and Biocompatibility. *MATEC Web of Conferences*, 100, 04020. doi: 10.1051 /matecon /201710004020.
- Khurshid Z. and Sheikh Z., (2014). Dental Materials-(Principles And Applications). Paramount Books (Pvt.), Pakistan.
- Koçak A., (2006). Diş Hekimliğinde Zirkonyum. *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Derg.* Cilt: 16, Sayı: 1, 41-45.

- Köroğlu V., (2013). *Refrakter Üretimine Yönelik Olarak Zirkonya Stabilizasyon Çalışmaları*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kükürtcü B., (2008). *Biyoaktif Cam ve Cam-Seramik Malzemelerin Üretimi ve Yapay Vücut Sıvısı İçerisindeki Davranımlarının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Lam M. T. and Wu J.C., (2010). Biomaterial Applications in Cardiovascular Tissue repair and Regeneration. *Expert Rev Cardiovasc Ther.* 10(8), 1039–1049. doi:10.1586/erc.12.99.
- Lasprilla A. J.R., Martinez G. A.R, Lunelli B. H., Jardini A.L. and Filho R. M., (2012). Poly-Lactic Acid Synthesis for Application in Biomedical Devices — A Review. *Biotechnology Advances*, 30, 321–328. doi:10.1016/j.biotechadv.2011.06.019.
- Lee S.W., Kim W.S., Koo B.H. and Bae D.S., (2008). Synthesis and Microstructure Of Y_2O_3 -Doped ZrO_2 - CeO_2 Composite Nanoparticles By Hydrothermal Process. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 313–314, 100–104. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.04.079.
- Lin J.G. and Duh J.G., (2002). Correlation Of Mechanical Properties and Composition in Tetragonal CeO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 Ceramic System. *Materials Chemistry and Physics*, 78, 246–252.
- Lin J.G., Duh J.G. and Lo C.L., (2002). Mechanical Properties and Resistance To Hydrothermal Aging of Ceria- and Ytria-Doped Tetragonal Zirconia Ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 77, 808–818.
- Muddugangadhar B.C., Amarnath G.S., Tripathi S., Dikshit and Divya M.S., (2011). Biomaterials for Dental Implants: An Overview. *International Journal of Oral Implantology and Clinical Research*, 2(1),13-24.
- Mukty S. and Adityateja KG., (2017). Application Strategies and Drawbacks of Biomaterials in Ocular Implants. *JOJ Ophthal*, 4, 3. doi: 10.19080 /JOJO.2017 .04. 555639.
- Navarro M., Michiardi A., Castan˜o O. and Planell J. A., (2008). Biomaterials in Orthopaedics. *R. Soc. Interface*, 5, 1137–1158. doi:10.1098/rsif.2008.0151.
- Özkan A., Şişik N. ve Öztürk U., (2016). Kompozit Malzemelerin Ağız, Yüz, Çene Cerrahisinde Kullanımı ve Malzeme Uygunluklarının Belirlenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, 4, 227-242.
- Parida P., Behera A. and Mishra S.C.(2012). Classification of Biomaterials Used in Medicine Patitapabana Parida. *International Journal of Advances in Applied Sciences (IJAAS)*. Vol.1, No.3, 31~35.
- Pignatello R., (2011). *Biomaterials Applications for Nanomedicine*. Published by InTech, Croatia.
- Píriz R.L., Fernández A., Ball L.G., Rivera S., Díaz L.A., Domínguez M.F., Prado C., Moya J.S., and Torrecillas R., (2017). Performance of A New Al_2O_3/Ce -TZP Ceramic Nanocomposite Dental Implant: A Pilot Study İn Dogs. *Materials*, 10, 614; doi:10.3390/ma10060614.
- Pirhonen E., (2006). Fibres and Composites for Potential Biomaterials Applications. *Tampere University of Technology*. 599.

- Raghavendra G.M., Varaprasad K. and Jayaramudu T., (2015). Biomaterials: Design, Development and Biomedical Applications Chapter 2. S. Thomas, Y. Grohens, N. Ninan: *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering*. doi:10.1016/B978-0-323-32889-0.00002-9.
- Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F. J. and Lemons J. E., (1947). *Biomaterials science : an introduction to materials in medicine*, Elsevier.
- Ragurajan D., Satgunam M., and Golieskardi M.(2014). The Effect of Cerium Oxide Addition On The Properties And Behavior Of Y-Tzp. *Hindawi Publishing Corporation International Scholarly Research Notices*, 5 pages. doi:10.1155/2014/828197.
- Sağlam O.E., (2005). *Farklı Oranlarda SiO₂ Katkılı Kübik Zirkonyada (8YSCZ) Sinterlenebilirlik ve Statik Tane Büyümesinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sajjan S.M.C., (2015). An Overview on Zirconia. *Tpdi*, Vol. 6, No. 2.
- Salernitano E. and Mighiaresi C., (2006). The Intersection of Biology And Materials Science. *Mrs Bulletin* , Volume 31.
- Schopka S., Schmid T., Schmid C. and Lehle K., (2010). Current Strategies İn Cardiovascular Biomaterial Functionalization. *Materials* ,3 , 638-655.
- Sharma M., Murray P. E., Sharma D., Parmar K., Gupta S. and Goyal P., (2013). Modern Approaches to Use Bioactive Materials and Molecules in Medical and Dental Treatments. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, Volume 2, Number 11, 429-439.
- Sönmez S., (2012). *Zirkonyumun İmplant Abutment, Diş Üstü Kuron ve İmplant Üstü Kuron Olarak Protetik Diş Hekimliğinde Kullanımı*. Bitirme Tezi, Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Spielbochler P. and Gritzner G., (1992). Mechanical Properties of Yttria- and Ceria-Doped Zirconia Ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, 11, 1426-1428.
- Sünbül A.E., (2007). *Müllit/Zirkonya Kompozitlerin, Müllit Tanelerinin Yönlenmesine Bağlı Tokluğu*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Snyder R.W. and Helmus M.N., (2003). Standard Handbook of Biomedical Engineering and Design, Chapter 14.
- Tekin Y.H., (2017). *Zirkonya Esaslı Tam Seramik ve Metal Destekli Seramik Kronların Marjinal Uyumlarının ve Çiğneme Simülatörü Sonrası Aşınma Miktarlarının Değerlendirilmesi*. Uzmanlık Tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Turon-Vinas M., Roa J.J., Marroa F.G. and Anglada M., (2015). Mechanical Properties of 12Ce–ZrO₂/3Y–ZrO₂. *Ceramics International*, 41, 14988–14997. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.08.044.
- Uz M. M., (2018). *Dental Uygulamalara Yönelik İttriya Katkılı Zirkonya Seramik Tozlarının Sentezi ve Kalıplanabilirlik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Williams D. F., (1987). Review Tissue-Biomaterial Interactions, *Journal Of Materials Science*, 22, 3421-3445.

Yazıcı E. G., (2013). *MgO-Kısmen Stabilize Zirkonya Dental Altyapı Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

Yelten A., (2010). *Sol-Jel Yöntemi ile Üretilmiş Alümina-Bovine Hidroksiapatit (BHA) Kompozitlerinin Özellikleri ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Yılmaz M., (2016). *Zirkonya ile Toklaştırılmış Alümina (ZTA) Biyo Seramik İmplant Malzemelerin Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Zahra A., Zahra S. and Mohammad J.A., (2017). Curr Trends Biomedical Eng & Biosci., 2(3). doi: 10.19080/CTBEB.2016.01.555588.

Zhao C., Vleugels J., Vandeperre L., Basu B. and Van Der Biest O., (1998). Y-TZP/Ce-TZP Functionally Graded Composite. *Journal of Materials Science Letters*, 17, 1453-1455.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Koray KAMBUROĞLU
Doğum Yeri ve Tarihi : Alanya/Antalya 01.09.1992
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0 542 266 07 42 / koraykamburoglu@gmail.com

Eğitim Geçmişi ve Mezuniyet yılı

Lise : Alanya Anadolu Lisesi - 2010
Lisans : Selçuk Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- 2014
Yüksek Lisans : Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Malzeme Bilimi
ve Mühendisliği Anabilim Dalı - 2019
