Fonksiyonel Derecelendirilmiş Si_3N_4 Esaslı Seramiklerin Üretiminde Farklı Soğuk İzostatik Pres (CIP) Basınçlarının Etkisinin İncelenmesi

Beyza Kasal^{1,2}, Yasemin Tabak^{3,*}, Ertançan Babaç^{2,4}, Bayise Kavaklı Vatansever⁵, Ayşen Kılıç⁶, Metin Usta^{2,7}

^{1*} TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, Türkiye,
(ORCID: [0000-0002-1970-8119](https://orcid.org/0000-0002-1970-8119)), b.kasal2020@gtu.edu.tr

² Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Gebze, Kocaeli, Türkiye,

³ TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, Türkiye,
(ORCID: [0000-0002-4912-8828](https://orcid.org/0000-0002-4912-8828)), yasemin.tabak@tubitak.gov.tr

⁴ TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, Türkiye, (ORCID: [0000-0001-9984-0728](https://orcid.org/0000-0001-9984-0728))

⁵ TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, Türkiye, (ORCID: [0000-0001-9726-1474](https://orcid.org/0000-0001-9726-1474)) bayise.kavakli@tubitak.gov.tr

⁶ TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, Türkiye, (ORCID: [0000-0001-7972-7234](https://orcid.org/0000-0001-7972-7234)) ayse.kilic@tubitak.gov.tr

⁷ TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, Türkiye, (ORCID: [0000-0002-3977-9192](https://orcid.org/0000-0002-3977-9192)) ustam@gtu.edu.tr

(İlk geliş tarihi: 12.01.2022 ve Kabul tarihi: 22.02.2022)

(DOI: [10.29228/JCHAR.57257](https://doi.org/10.29228/JCHAR.57257))

Sorumlu Yazar: Yasemin Tabak, yasemin.tabak@tubitak.gov.tr, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü, Gebze, Kocaeli, Tel: +902626773128, Fax: +902626412309

Referans göstermek B. Kasal, Y. Tabak, E. Babaç, B.K. Vatansever, A. Kılıç, M. Usta “Fonksiyonel Derecelendirilmiş Si_3N_4 Esaslı Seramiklerin Üretiminde Farklı Soğuk İzostatik Pres (CIP) Basınçlarının Etkisinin İncelenmesi” *J Characterization*, cilt. 2, no. 1, 36-48, Şubat, 2022, doi:10.29228/JCHAR.57257

Öz

Silisyum nitrür seramikler, sitotoksik olmamaları, yüksek kırılma tokluğu, yüksek aşınma direnci ve düşük sürünme katsayısı gibi üstün özellikler sergilemeleri, uzun ömürlü olmaları nedeniyle biyo uygulamalarda gün geçtikçe daha fazla kullanım alanı bulmaktadır. Bu çalışma kapsamında organik bazlı Si_3N_4 süspansiyonları hazırlanarak fonksiyonel derecelendirilmiş biyomalzeme üretimi için şerit döküm yöntemi kullanılmıştır. Ana hammadde olan Si_3N_4 ve solvent, bağlayıcı, plastikleştirici, sinterleme katkısı, gözenek yapıcı (grafit tozu) gibi diğer hammaddeler XRD, SEM ve tane boyutu ölçümleri ile analiz edilmiştir. Hazırlanan süspansiyonların zeta potansiyeli ve reolojik özellikleri belirlenmiş, optimum koşullarda şerit döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutulan ham şeritler belirlenen boyutlarda kesilerek 4 farklı gözenek oranında, her katman 5 şerit olacak şekilde, lamine edilmiş ve farklı basınçlarda (1000-1500-2000-2500 bar) soğuk izostatik presleme (CIP) yöntemi ile preslenmiştir. Şekillendirilen parçalar bağlayıcı giderme işlemi ardından hava ortamında 1500 °C’de sinterlenmiştir. SEM analizleri ile şeritler arasındaki bağlanma, grafitin gözenek oluşumuna etkisi, gözenek yapısı ve dağılımı, sinterlenmenin gelişimi belirlenmiş ve en iyi sonuçlar 2500 bar ile preslenen numunede alınmıştır. XRD analizleri 1500 °C’de ana fazın nirit olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzeme, Silisyum Nitrür, Soğuk İzostatik Presleme, Şerit Döküm

Examination of the Effect of Different Cold Isostatic Pressures in the Production of Functionally Graded Si₃N₄ Based Ceramics

Abstract

Silicon nitride ceramics are being used in many bio-applications since they are non-cytotoxic and have outstanding properties like high fracture toughness, high wear resistance, low creep coefficient and long service life. In this study tape casting method is used for production of functionally graded biomaterial and organic-based suspensions of Si₃N₄ are prepared for this purpose. All raw materials, besides the main raw material Si₃N₄, like solvent, binder, plasticizer, sintering additive and pore maker (graphite powder) are characterized by XRD, SEM and particle size measurements. Zeta potential and rheological measurements of the prepared suspensions are carried out and tape casting process is performed under optimal conditions. Raw tapes are dried, cut to the specified sizes and laminated at 4 different porosity ratios, each layer consisting of 5 tapes. Cold isostatic press (CIP) is used at different pressures (1000-1500-2000-2500 bar) to shape the tapes. After binder removal the formed parts are sintered at 1500 °C in air atmosphere. SEM studies are carried out to observe the adhesion between the tapes, the effect of graphite on pore formation, pore structure and distribution, and the development of sintering. Best results are obtained for the sample pressed at 2500 bar. XRD analyses revealed that the major phase attained at 1500 °C is niterite.

Keywords: Cold Isostatic Pressing, Functionally Graded Material, Silicon Nitride, Tape Casting

1. Giriş

Son yıllarda geliştirilen seramik malzemelerin yüksek sıcaklıklarda, yüksek mekanik özellik gerektiren yerlerde iyi kombine edilmiş mekanik, termal ve termo-mekanik özelliklerinden dolayı kullanılması; mükemmel kimyasal, tribolojik, yüksek aşınma direnci, biyouyumluluk özelliklerinden dolayı da biyoaktif malzeme olarak kullanılabilirliği kanıtlanmıştır [1-3]. Doğal olarak bulunabilen tek silisyum nitrür malzemesi meteorit taşların analizinde elde edilmiştir ve analiz edilen taşlarda silisyum nitrürün α -Si₃N₄ olarak çekirdeklendiği görülmüş ve niterite olarak isimlendirilmiştir. İlk sentetik silisyum nitrür malzemesi, 1896 yılında SiO₂'nin karbotermal redüksiyonu ile elde edilmiştir [2]. Silisyum nitrür'ün (Si₃N₄) yüksek mekanik özellikleri Si ve N atomları arasındaki kovalent bağdan kaynaklanmaktadır ve diğer biyomalzeme ürünlerinden (kalsiyum fosfat bazlı seramikler gibi) daha yüksek mekanik davranışa, biyoinertliğe, biyouyumluluğa ve yüksek sıcaklık dayanımına sahip olduğundan dolayı bu malzemelerin yerini almaktadır. Özellikle yoğun olarak üretilen silisyum nitrür seramikleri ortopedik uygulamalarda, implantlarda, çeşitli düz ve yassı kemik üretimi uygulamalarında kullanılmaktadır [3-10]

Silisyum nitrür biyoseramiklerini fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme (FGM) olarak entegre etme çalışmaları literatürde mevcuttur [4-5]. Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemeler (FGM) henüz çok yeni ve inovatif çalışmalar olmakla birlikte; malzemedeki bir özelliğin (mikroyapı ve kompozisyon) her katmanda makroskobik olarak yapısal değişiminin gözlemlendiği (artan ya da azalan olarak) malzemelerdir ve farklı tekniklerle üretilebilirler [6,7,8,11,12,13]. FGM olarak üretilen malzemelere örnek olarak SiAlON seramikleri, Si₃N₄ seramikleri gibi çalışmalar literatürde mevcuttur [14,15]. FGM üretim yöntemi olarak literatürde çeşitli yöntemler verilse de şerit döküm yöntemi ilgi çekici şekilde karşımıza çıkmaktadır [13]. Bu çalışmada silisyum nitrür malzemesinin üretiminde şerit döküm yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ince filmler ve şeritleri doktor bıçağı yardımıyla seramikleri ıslak şekillendirerek üretmek için birebir yöntemdir [16-21]. Şerit döküm işleminden sonra ise yapılan bu şeritler laminasyon ve soğuk izostatik pres işlemine tabi olurlar [13,16,22]. Soğuk izostatik pres (CIP) genelde su ve yağ karışımının basıncıyla birlikte numunenin bir kauçuk kalıp içine alınıp eşit şekilde preslendiği bir yöntemdir, 20MPa ila 1 GPa arasında değişen çeşitli basınç parametresine sahiptir [16,23]. Silisyum nitrür şeritlerinin üretiminde koloidal sistem ve özellikle bağlayıcı/plastikleştirici/katı yükü/dağıtıcı miktarı ve özellikleri önem arz etmektedir, çalışmamızda solvent bazlı bir sistem kullanılmıştır [4,5,10,24]. Şekillendirilen parçalara bağlayıcı giderme işlemi uygulanmış olup ardından hava ortamında sinterleme işlemi yapılmıştır. Sinterlenmiş olan gözenekli numunelerin SEM ile yapılan mikroyapı analizlerinde şeritler arasındaki bağlanma, grafitin gözenek oluşumuna etkisi, gözenek yapısı ve dağılımı, sinterlenmenin gelişimi incelenmiştir. Sinter sonrası XRD analizi yapılarak fazlar incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde 1500 °C'de sadece % 100 Nierit fazı mevcut olduğu saptanmıştır. SEM analizleri değerlendirildiğinde ise; soğuk izostatik pres basıncı açısından en iyi 2500 bar basınçtaki numuneye ait olduğu görülmüştür.

2. Materyal ve Metod

Bu çalışma kapsamında biyomalzeme uygulamaları için solvent bazlı sistemde silisyum nitrür esaslı seramikler şerit döküm (doktor bıçağı) yöntemi ile üretilmiştir. Hammaddelerin SEM görüntüsü, tane boyut dağılım analizi ve XRD analizleri yapılarak karakterize edilmiştir.

Reçete geliştirme çalışması kapsamında öncelikle Si_3N_4 tozu ve Tablo 1’de belirtilen solvent sistemi ile değirmende yaklaşık olarak 18 saat karıştırma şişelerinin içerisinde karıştırılarak 4 farklı reçete hazırlanmıştır. Hazırlanan reçeteler sırasıyla Şekil 1’de belirtildiği gibi 3 cm/dakika hızla doktor bıçağı ile şerit döküm işlemi gerçekleştirilmiş ardından ham şeritlerin (Şekil 2) cam altlık üzerinde oda sıcaklığında yaklaşık olarak 2 gün içerisinde kurutulması yapılmıştır. Kurutulan ham şeritler preslenmeden önce istenilen numune boyutlarında kesilerek lamine edilmiş olup ardından soğuk izostatik presleme (CIP) işlemine 1000 bar, 1500 bar, 2000 bar, 2500 bar basınçlarında tabi tutulmuştur. Presleme işleminden sonra bağlayıcı giderme işlemi yaklaşık olarak 900 °C mertebelerinde gerçekleştirilmiş ve soğuması beklenmiştir. Ardından 1500 °C’de sinterleme işlemiyle numuneler analiz için hazır hale getirilmiştir.

Tablo 1. Silisyum Nitrür Şeritlerde Kullanılan Formülizasyon Tablosu (ağırlıkça %)

Seçilen Reçete	Reçete No	Si_3N_4 (% ağı.)	MEK/ETOH + PVB + DBP + PEG400 + Darvan C-N*	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Grafit A
	ISC – 01	33,36	62,97	3,67	-
	ISC – 02	30,69	57,93	3,38	8
	ISC – 03	28,36	53,52	3,12	15
	ISC – 04	26,69	50,37	2,94	20

*Solvent sistemini oluşturan katkıların oranları kendi içinde her reçete için farklıdır.

3. Bulgular ve Tartışma

Formülasyonda silisyum nitrür oranı değiştirilerek katı yükleri değiştirilmiş olup; solvent olarak MEK/ETOH solvent sistemi, bağlayıcı olarak PVB, plastikleştirici olarak PEG 400 ve DBP sistemleri ve dağıtıcı(dispersant) olarak Darvan C-N kullanılmıştır. Sinter katkısı olarak Y_2O_3 ve Al_2O_3 kullanılmış olup, bu katkılarla sinterleme sıcaklığı düşürülmesi hedeflenmiştir. Gözenek oluşturuca katkı olarak grafit, ağırlıkça %’si değiştirilerek kullanılmıştır. Numune tasarımında en alt tabakada %0 grafit bulunmaktadır ve grafit yüzdesi üst katmanlara çıkıldıkça artırılmıştır. Bunun sebebi olarak kemik yapısına benzer gözenekli ve biyoaktif bir yapıyı elde etmek amaçlanmıştır.

Şekil 1. Şerit Döküm İşlemi Gösterimi

Şekil 2. Ham Şeritler

Çalışmada kullanılan silisyum nitrür ana seramik tozuna SEM, XRD, tane boyutu dağılımı analizi yapılmıştır. Sinter katkısı olarak kullanılan Y_2O_3 ve Al_2O_3 tozlarına ise SEM, XRD ve tane boyutu dağılımı analizi uygulanmıştır. Gözenek yapıcı ajan olan grafit ise yalnızca tane boyutu dağılımı analizi uygulanmıştır. Şerit döküm yöntemiyle üretilen silisyum nitrür ham şeritler, kesim ve laminasyon işleminden sonra $900\text{ }^{\circ}C$ 'de bağlayıcı giderme (ön sinterleme) ve $1500\text{ }^{\circ}C$ 'de sinterlenmiştir. Sinterleme işleminden sonra SEM, XRD analizleri yapılmış elde edilen sonuçlar yorumlanarak en uygun basınç miktarı saptanmıştır. Şekil 3'te silisyum nitrür tozunun SEM görüntüsü, Şekil 4'te XRD analizi verilmiştir. Silisyum nitrür tozunun XRD analizi sonucunda ana fazı $\alpha-Si_3N_4$ olup az miktarda β -fazı içerir. Şekil 5'te silisyum nitrür tozunun tane boyutu verilmiş olup bu değer $231,3\text{ nm}$ olarak saptanmıştır.

Şekil 3. Si_3N_4 Tozu SEM Görüntüsü

Şekil 4. Si_3N_4 Tozu XRD Analizi

Şekil 5. Si_3N_4 Tozu Tane Boyutu Analizi

Şekil 6'da Al_2O_3 tozuna ait SEM görüntüleri verilmiş olup; Şekil 7'de Al_2O_3 tozuna ait XRD analizi verilmiş olup, analiz sonucunda α -Alümina fazı saptanmıştır.

Şekil 6. Al_2O_3 Tozu SEM Görüntüsü

Şekil 7. Al₂O₃ Tozu XRD Analizi

Şekil 8’de Al₂O₃ tozuna ait tane boyut analiz sonucu verilmiş olup; alümina tozuna uygulanan tane boyutu dağılımı analizi sonucunda 255,3 nm olarak saptanmıştır. Şekil 9’da Y₂O₃ tozu SEM görüntüsü, Şekil 10’da Y₂O₃ tozu XRD analiz sonucu verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda Y₂O₃ tozuna uygulanan XRD analizi sonucunda Y₂O₃ fazı saptanmıştır. Şekil 11’de Y₂O₃ tozu tane boyutu analizi yapılmış olup; tane boyut dağılımı 181,8 nm olarak saptanmıştır. Şekil 12’de ise kullanılan grafitin tane boyutu analizi yapılmış olup; tane boyut dağılımı 190,4 nm olarak saptanmıştır.

Şekil 8. Al₂O₃ Tozu Tane Boyutu Analizi

Şekil 9. Y₂O₃ Tozu SEM Görüntüsü

Şekil 10. Y_2O_3 Tozu XRD Analizi

Şekil 11. Y_2O_3 Tozu Tane Boyutu Analizi

Şekil 12. Grafit A Tozu Tane Boyutu Analizi

Şekil 13. Si₃N₄ Ham Şerit Numune ve Sinterlenmiş Numune Görüntüleri

Silisyum Nitrür numuneler 1000 bar, 1500 bar, 2000 bar, 2500 bar basınçlarında CIP ile preslendikten sonra 1500 °C’de sinterlenmiştir. Şekil 13’de ham şerit numune ve sinterlenmiş numune görüntüleri verilmiştir. Şekil 14-17’de farklı basınçlarda (sırasıyla 1000 bar, 1500 bar, 2000 bar, 2500 bar) soğuk izostatik preste preslenmiş Si₃N₄ sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir.

Yapılan SEM analizlerinde en uygun basıncın, gerçek insan kondil femur kemiği ile karşılaştırılarak saptanması amaçlanmıştır. Kondil femur kemiği yapı olarak bir tarafı oldukça yoğun iken, diğer tarafına gidildikçe yoğunluk azalmakta dolayısıyla gözenek miktarı artmaktadır. Bilindiği üzere kemik dokusundaki onarım kendini yenileme biçiminde olmakta bu da rejenarasyon olarak adlandırılmaktadır. Burada kan dolaşımı olmaksızın yenilenme ve onarım meydana gelmemektedir. Bu nedenle yapay kemik dokusunun da yenilenmeye olanak sağlayacak ve kan dolaşımına izin verecek şekilde tasarlanması gerekmektedir.

Şekil 14. 1000 bar Basıncılı Soğuk İzostatik Preste Preslenmiş ve 1500 °C’de Sinterlenmiş Si₃N₄ Numunelerin SEM Görüntüleri

Şekil 15. 1500 bar Basıncılı Soğuk İzostatik Preste Preslenmiş ve 1500 °C'de Sinterlenmiş Si_3N_4 Numunelerin SEM Görüntüleri

Şekil 16. 2000 bar Basıncılı Soğuk İzostatik Preste Preslenmiş ve 1500 °C'de Sinterlenmiş Si_3N_4 Numunelerin SEM Görüntüleri

Şekil 17. 2500 bar Basıncılı Soğuk İzostatik Preste Preslenmiş ve 1500 °C'de Sinterlenmiş Si_3N_4 Numunelerin SEM Görüntüleri

Şekil 14'te en düşük basınç değeri olan 1000 bar basınçta şekillendirilen ve belirlenen sıcaklık olan 1500 °C'de sinterlenmiş Si_3N_4 numuneleri verilmiştir. Daha yüksek basınçlarda üretilen numuneler ile kıyaslandığında yeterli düzeyde porozite elde edilemediği gözlemlenmiştir. Şekil 15'te 1500 bar basınçta ve Şekil 16'da 2000 bar şekillendirilen ve sinterlenmiş Si_3N_4 numunelere ait görüntü verilmiştir. Artan basınçla birlikte bir miktar kapalı por oluşmuştur. İstenilen poroz yapı tam olarak elde edilememiştir. Buna karşın çalışmada denenmiş olan 2500 barlık en yüksek CIP basınç sonucunda elde edilen numunelerde hem daha poroz bir yapı hem de kemik yapısına daha çok benzer bir morfoloji gözlemlenmiştir. Dolayısıyla SEM analizleri değerlendirildiğinde, en iyi sonuç 2500 bar CIP basıncındaki numuneye ait olduğu görülmüştür.

Şekil 18. 1500 °C'de Sinterlenmiş Si_3N_4 Numunelerinin XRD Analizi

Şekil 18’de ise 1500 °C’de Sinterlenmiş Si_3N_4 Numunelerinin XRD Analizi verilmiştir. Silisyum nitrür biyoseramikler seçilen sıcaklık olan 1500 °C’de ASSN (açık hava sinterlemesi) olarak sinterlenmiştir çünkü insan kemiğine ait mekanik özellikler literatürde de belirtildiği gibi bu şekilde sağlanabilmektedir. Sinterlenmiş numunelere uygulanan XRD analizinde ise %100 Nierit ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) fazı gözlenmiştir.

4. Sonuçlar

- Hazırlanan şeritler, gözenek yapıcı katkı içermeyen şeritten başlayarak en fazla miktarda gözenek yapıcı içeren şerite doğru kademeli olarak üst üste lamine edilip soğuk izostatik preste 4 farklı (1000-1500-2000-2500 bar) basınçta preslenmiştir. Preslenen numunelere 800°C’de bağlayıcı giderme işlemi yapılmıştır. Ardından seçilen sıcaklık olan 1500 °C’de sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.
- Reçete olarak seçilen ISC reçete serisi; farklı oranlarda gözenek yapıcı içeren katmanlarla fonksiyonel hale getirilmiştir.
- % 0, % 8, % 15, % 20 oranlarında gözenek yapıcı ilave edilerek farklı miktarlarda gözenek içeren şeritler hazırlanmıştır
- Sinterlenen numunelere XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Yapılan Rietveld X-ışını analizine göre 1500 °C ana faz (majör faz) Nierit fazı mevcuttur.
- En düşük basınç değeri olan 1000 bar basınçta şekillendirilen ve belirlenen sıcaklık olan 1500 °C’de sinterlenmiş Si_3N_4 numuneleri daha yüksek basınçlarda üretilen numuneler ile kıyaslandığında yeterli düzeyde porozite elde edilemediği gözlemlenmiştir.
- 1500 bar basınçta ve 2000 bar basınçta şekillendirilen ve 1500 °C’de sinterlenmiş Si_3N_4 numunelere ait görüntülerde artan basınçla birlikte bir miktar kapalı por oluşmuştur. İstenilen poroz yapı tam olarak elde edilememiştir. Buna karşın çalışmada denenmiş olan 2500 barlık en yüksek CIP basınç sonucunda elde edilen numunelerde hem daha poroz bir yapı hem de kemik yapısına daha çok benzer bir morfoloji gözlemlenmiştir. Dolayısıyla SEM analizleri değerlendirildiğinde, en iyi sonuç 2500 bar CIP basıncındaki numuneye ait olduğu görülmüştür.
- Yapılan çalışma ile gerçek kemik yapısına uygun fonksiyonel derecelendirilmiş seramik biyomalzeme üretimi için detaylı veri sağlanmıştır.

5. Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK MAM – Malzeme Enstitüsü’nde yürütülmekte olan 120N266 kodlu projenin ön deneme çalışmalarının bir kısmını içermekte olup desteğinden dolayı TÜBİTAK’a teşekkür ederiz.

6. Kaynaklar

- [1] G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wotting, “Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction bonded silicon nitride,” *Journal of Material Science*, vol. 22, pp. 3041-3086, 1987.
- [2] E. Ayas, “ Si_3N_4 esaslı kompozit malzemelerin elektriksel ve ısı iletkenliklerinin geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- [3] B. Cecen, G. Topates, A. Kara, S. O. Akbulut, H. Havitcioglu, L. D. Kozacı, “Biocompatibility of silicon nitride produced via partial sintering & tape casting,” *Ceramics International*, vol. 47, no.3, Feb., pp.3938-3945, 2021.

- [4] H. Ünsal, “Biyomalzeme Üretiminde Su bazlı silisyum nitrür şerit döküm süspansiyonlarının reolojik optimizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli 2018.
- [5] Y. Tabak, “Silisyum nitrür esaslı biyomalzemelerin yapay kemik uygulamaları için şerit döküm yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu” Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli 2018.
- [6] L. Li, L. Sun, C. Liu, X. Wang, X. Wang, J. Zhang, “Microstructure and Properties of Porous Si₃N₄/Dense Si₃N₄ Joints Bonded Using RE–Si–Al–O–N (RE = Y or Yb) Glasses,” *Metals*, vol. 7, no. 500, Nov., 2017.
- [7] G. Topates, U. Petasch, J. Adler, F. Kara, H. Mandal, “Production and permeability of porous Si₃N₄ ceramics produced by starch addition,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, Sept., 2013.
- [8] S. Y. Shan, J. F. Yang, J. Q. Gao, W. H. Zhang, Z. H. Jin, R. Janssen, T. Ohji, “Fabrication of Porous Silicon Nitride with High Porosity,” *Key Engineering Materials*, vols. 336-338, Apr., pp. 1105-1108, 2007.
- [9] Q. Zhi, Z. Xu, H. Pan, J. Yang, Y. Deng, B. Wang, “Fabrication and strengthening of porous Si₃N₄ ceramics by replacement of oxide phase with Si₃N₄ at grain boundary through carbothermal nitridation,” *Materials Research Society*, June, 2017.
- [10] Y. Huang, J. Yang, *Novel Colloidal Forming of Ceramics*, Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2010.
- [11] J. J. Sobczak, L. Drenchev, “metallic functionally graded materials: a specific class of advanced composites,” *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 29, no. 4, pp. 297–316, 2013.
- [12] C. Petit, L. Montanaro, P. Palmero, “Functionally graded ceramics for biomedical application: Concept, manufacturing, and properties,” *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol.15, pp.820-840, 2018.
- [13] S. Jamaludin, F. Mustapha, D.M. Nuruzzaman, S. Basri, ” A review on the fabrication techniques of functionally graded ceramic-metallic materials in advanced composites,” *Academic Journals*, vol. 8, no.21, pp. 828-840, 2013.
- [14] M. J Pope, M. Patterson, W. Zimbeck, M. Fehrenbacher, “Laminated object manufacturing of Si₃N₄ with enhanced properties”, International Solid Freeform Fabrication Symposium, The University of Texas at Austin, 1997.
- [15] N. C Acikbas, E. Suvaci, H. Mandal, “Fabrication of functionally graded SiAlON ceramics by tape casting,” The American Ceramic Society, J. Am. Ceram. Soc., vol.89, no.10, pp. 3255–3257, 2006.
- [16] D.W. Richerson. *Modern Ceramic Engineering*, 3rd. edition, Chapter 13, Boca Raton, CRC Press, 2015.
- [17] D. Hotza, R. K. Nishihara, R. A. F. Machado, P.M. Geffroy, T. Chartier, S. Bernard, “Tape casting of preceramic polymers toward advanced ceramics,” *Int Journal of Ceramic Engineering & Science*, vol.1 pp.21-41. 2019.
- [18] M. Jabbari, R. Bulatova, A.I.Y. Tok, C.R.H. Bahl, E. Mitsoulis, J.H. Hattel, “Ceramic tape casting: A review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis,” *Materials Science and Engineering B*, no. 212, Aug., pp. 39–61, 2016.
- [19] M. Becka, K. Hattori, J. Kaschta, K. Kakimoto, A. Roosen, “Lamination and sintering behavior of tape cast, transparent Mg–Al–spinel ceramics,” *Ceramics International*, no. 41, Nov., pp. 3853–3859, 2014.
- [20] R. E. Mistler, E. R. Twinn, *The Tape Casting Theory and Practice*, Ohio, Wiley-Liss, 2000.
- [21] D. Hotza, P. Greil, “Review: aqueous tape casting of ceramic powders,” no. A202, Dec., pp. 206-217, 1994.

- [22] E. R. Twiname, The Tape Casting and Lamination , UnitedStates, Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses, Elsevier, 2020.
- [23] D. Galusek, P. Znasik, J. Majling, “The influence of cold isostatic pressing on compaction and properties of Mg-PSZ ceramics,” no. 18, Aug., 1347 – 1351, 1999.
- [24] C. Cheng, R. Fan, K. Yan, K. Sun, Q. Li, Q. Hou, G. Liu, P. Xie, “Effect of Ammonium Polyacrylate and Pre-oxidation on Rheological Properties of Si₃N₄ Slurries,” *Materials Science Forum*, , vol. 816, pp. 102-106, 2015.