İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM-POTASYUM MİKASI VE FLORAPATİT İÇEREN İŞLENEBİLİR CAM SERAMİKLERİN KRİSTALİZASYON DAVRANIŞLARI, İŞLENEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİ VE BİYOAKTİVİTE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Malz. Müh. Can ÇEKLİ

Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
Programı : SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ

ŞUBAT 2005

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM-POTASYUM MİKASI VE FLORAPATİT İÇEREN İŞLENEBİLİR CAM SERAMİKLERİN KRİSTALİZASYON DAVRANIŞLARI, İŞLENEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİ VE BİYOAKTİVİTE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Malz. Müh. Can ÇEKLİ
(506021301)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Aralık 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Ocak 2005

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Gültekin GÖLLER
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN
Prof. Dr. Mehmet KOZ (M.Ü.)

ŞUBAT 2005

ÖNSÖZ

Maddi ve manevi her türlü katkıyı sağlayarak, yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen sayın hocam Doç. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmam süresince yardım ve önerileri ile katkılarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında her zaman ilgilerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. E. Sabri KAYALI'ya, üretim aşamasındaki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Onuralp Yücel'e ve karakterizasyon aşamasındaki ince film XRD ve tarama elektron mikroskobu çalışmalarında yardımlarından dolayı Prof. Dr. Mustafa Ürgen'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm deneysel çalışmalarımın gerçekleşmesinde emeği geçen ve manevi desteğini esirgemeyen değerli ağabeyim Tek. Hüseyin SEZER'e, tez çalışmam esnasında yardımlarını ve desteklerini gördüğüm çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. İpek AKIN'a ve Ser. Müh. Ahmet SEÇKİNER'e teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana her türlü katkıda bulunan bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Üniversiteye girdiğim ilk günden beri, okul hayatının dolu dolu geçmesini sağlayan arkadaşlarım Met. Yük. Müh. Oytun SEPİN'e, Met. Müh. Ahmet KAHRAMAN'a, Met. Müh. Fatih AKDAŞ'a, Met. Müh. Emrah CİNBİŞ'e, Met. Müh. Anıl ZENGİL'e ve Met. Müh. Can AKYÜZ'e teşekkür ederim.

Bana her zaman güvenen, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyerek bugünlerime gelmemi sağlayan aileme, dedeme, anneanneme ve teyzeme çok teşekkür ederim.

Şubat 2005 Can ÇEKLİ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **vi**
TABLO LİSTESİ **vii**
ŞEKİL LİSTESİ **viii**
ÖZET **x**
SUMMARY **xii**

1. GİRİŞ **1**

2. CAMLAR **2**
2.1. Camların Genel Tanımı 2
2.2. Camların Yapıları 3
2.3. Camların Özellikleri 7
2.3.1. Camların termal genleşmesi 7
2.3.2. Camların kimyasal kararlılıkları 7
2.4. Bileşim ve Özelliklerine Göre Camlar 8
2.4.1. Soda-Kireç-Silikat Camları (Na_2O-CaO-SiO_2) 8
2.4.2. Bor-Silikat Camları (B_2O_3-SiO_2) 9
2.4.3. Kurşun-Silikat Camları (Na_2O-PbO-SiO_2) 10
2.4.4. Alumina-Silikat Camları 11
2.4.5. Fosfat Camları 11
2.5. Cam Oluşum Kriterleri 11
2.5.1. Goldschmidt Teorisi 12
2.5.2. Zachariasen Teorisi 12
2.5.3. Sun Teorisi 13
2.5.4. Stanworth Teorisi 13
2.6. Camların Faz Dönüşümleri 14
2.6.1. Camların kristalizasyonu 14
2.6.2. Çekirdeklenme 14
2.6.2.1. Homojen çekirdeklenme 15
2.6.2.2. Heterojen çekirdeklenme 16
2.6.3. Camlarda faz ayrışması 18

3. CAM SERAMİKLER **21**
3.1. Cam Seramiklerin Tanımı ve Tarihçesi 21
3.2. Cam Seramik Malzemelerin Üretimi 22
3.2.1. Klasik cam seramik üretim yöntemi 22
3.2.1.1. Cam üretimi 23
3.2.1.2. Camın şekillendirilmesi 23
3.2.1.3. Camın kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi 23
3.2.2. Toz yöntemleri ile cam seramik üretim yöntemi 26
3.2.3. Sol-Jel tekniği ile cam seramik üretimi 27
3.3. Cam Seramik Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendiriciler ve Özellikleri 27
3.4. Cam Seramiklerin Özellikleri 28
3.4.1. Mikroyapı ve porozite 28
3.4.2. Kimyasal kararlılık 29
3.4.3. Özgül ağırlık 29
3.4.4. Termal özellikler 30
3.4.4. Mekanik özellikler 30
3.5. Cam Seramiklerin Kullanım Alanları 30

4. İŞLENEBİLİR CAM SERAMİK MALZEMELER **32**
4.1. Mika Esaslı Cam Seramikler 32
4.1.1. %11,2 F ve %5,2 Na_2O işlenebilir cam seramikleri 33
4.1.1.1. Kristalizasyon 34
4.1.1.2. Çekirdeklenme ve kristalizasyon kinetiği 35
4.1.1.3. İşlenebilirlik 37
4.1.2. %11,5 F ve %6,4 Na_2O/K_2O işlenebilir cam seramikleri 40
4.2. Tıpta Kullanılan Biyocam Seramiklerde Gelişmeler 42
4.2.1. Giriş 42
4.2.2. Biyocam seramiklerde gelişmeler, şu anki durum, ihtiyaçlar ve hedef 42
4.2.3. İşlenebilir cam seramikler ve biyouyumluluktaki gelişmeler 44
4.2.3.1. Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F sistemindeki düzlemsel, yaprak şekilli mika kristallerine sahip işlenebilir cam seramik sistemi 44
4.2.3.2. Kavisli mika kristalleri sayesinde işlenebilirliği arttırılmış Na_2O/K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F sistemindeki cam seramiği 45
4.2.3.3. Mika ve kordierit kristallerine sahip Na_2O/K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F işlenebilir cam seramik sistemi 46
4.2.3.4. Biyoaktif cam seramiklerdeki gelişmeler 47
4.2.3.5. Fluorophlogopite mika kristallerinin çöktürüldüğü ana cam faza CaO ve P_2O_5 ilavesi 48
4.2.3.6. Kimyasal ve mekanik özellikler 49

5. BİYOMALZEMELERİN BİYOAKTİVİTE KARAKTERİZASYONU 51

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 54
6.1. Tozların Hazırlanması 54
6.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri (DTA) 55
6.3. Camlara Uygulanan Isıl İşlemler 56
6.4. Cam Seramiklerin X-Işınları Difraksiyon Analizi 57
6.5. Mikroyapı Karakterizasyonu 57
6.6. Mikrosertlik Testleri 57
6.7. İşlenebilirlik Testleri 57
6.8. Biyoaktivite Karakterizasyonu 58
6.8.1. Yapay Vücut Sıvısı (Simulated Body Fluid-SBF) Hazırlama 58
6.8.2. Yüzey Karakterizasyonu 59
6.8.3. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Analizi 59

7. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İNCELENMESİ 60
7.1. Bileşimlerin Camlaşma ve Döküm Özellikleri 60
7.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri 61
7.3. Isıl İşlem Uygulanan Numunelerin XRD Analizleri 63
7.4. Mikroyapı Karakterizasyonu 67
7.5. Mikrosertlik Testleri 69
7.6. İşlenebilirlik Testleri 71
7.7. Biyoaktivite Karakterizasyonu Sonuçları 74
7.7.1. Mikroyapı karakterizasyonu 74
7.7.2. İnce film XRD analizleri 76
7.7.3. FTIR analizleri 77
7.7.4. Yapay vücut sıvısının ICP analizleri 77
7.8. Genel Sonuçlar 80
7.7. Öneriler 81

KAYNAKLAR 82

ÖZGEÇMİŞ 84

KISALTMALAR

XRD	: X-ışınları Difraksiyonu
TF-XRD	: İnce film X-ışınları Difraksiyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HCA	: Hidroksikarbonaapatit
ICP	: Inductively Coupled Plasma
M65A35	: %65 Mika ve %35 Apatit içeren bileşim
M70A30	: %70 Mika ve %30 Apatit içeren bileşim
M75A35	: %75 Mika ve %25 Apatit içeren bileşim
SBF	: Yapay vücut sıvısı (simulated Body Fluid)

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	Spinodal ayrışma ile çekirdeklenme ve büyüme mekanizması arasındaki farklar…….……	20
Tablo 3.1.	Cam seramiklerde mikroyapı – özellik ilişkisi……..……..	29
Tablo 3.2.	Cam seramik sistemlerinin kullanım alanları……. …….	31
Tablo 4.1.	Tabakalı fluorophlogopite mika kristalleri içeren işlenebilir cam seramiklerin özellikleri (mol%) Na_2O 3-15, MgO 7-23, Al_2O_3 10-30, SiO_2 45-70, F 3-6……	45
Tablo 4.2.	Flourophlogopite mika kristallerine sahip en iyi işlenebilir cam seramiklerin özellikleri (mol %): M_2O 5-12, (Na_2O 0-8, K_2O 0-6) MgO 8-17, Al_2O_3 21-36, SiO_2 34-60, F 1-7…….	46
Tablo 4.3.	İşlenebilir mika (phlogopite) kordierit cam seramiklerin özellikleri……..	47
Tablo 5.1.	Yapay vücut sıvısı ve kan plazmasının iyon konsantrasyonları (ppm)……	52
Tablo 6.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan cam bileşimleri……...	55
Tablo 6.2.	X-ışınları difraksiyonu için toz numunelere uygulanan ısıl işlemler…….	56
Tablo 6.3.	Taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı analizi ve mikrosertlik testleri için silindir numunelere uygulanan ısıl işlemler…….	56
Tablo 6.4.	Disk numunelere uygulanan ısıl işlemler…….	57
Tablo 6.5.	Yapay vücut sıvısı hazırlamada kullanılan bileşikler……...	58
Tablo 7.1.	Bileşimlere ait F analizi sonuçları……	60
Tablo 7.2.	Bileşimlerin DTA sonuçları…….	63
Tablo 7.3.	Kompozisyonlara ait ısıl işlemlere bağlı mikrosertlik ölçüm sonuçları……...	72
Tablo 7.4.	İşlenebilirlik testleri sonuçları……..	73
Tablo 7.5.	Çözeltinin kalsiyum, fosfor, sodyum iyonları ile pH değerinin zaman bağlı değişimi……	78

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	**:** Camsı, sıvı ve katı haller arasındaki ilişki….....	2
Şekil 2.2	**:** Silikat yapıları için çeşitli anyon grupları.....	4
Şekil 2.3	**:** SiO_2 ile Na_2O arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı.....	5
Şekil 2.4	**:** SiO_2 ile CaO arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon ile oluşan camın yapısı.....	6
Şekil 2.5	**:** Camlarda faz dönüşümleri.....	14
Şekil 2.6	**:** Çekirdeğin büyümesi ile birlikte serbest enerjideki değişim.....	16
Şekil 2.7	**:** Katı alt tabaka üzerinde çekirdek oluşumu.....	17
Şekil 2.8	**:** Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının sıcaklıkla değişimi.....	18
Şekil 2.9	**:** Faz ayrışması gösteren hipotetik ikili sistemin faz ve serbest enerji-bileşim diyagramı	19
Şekil 3.1	**:** Cam seramiklerin ısıl işlemi…….....	24
Şekil 3.2	**:** Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının yakın olduğu sıcaklık-hız grafiği…….....	25
Şekil 3.3	**:** Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının farklı olduğu sıcaklık-hız grafiği……..	26
Şekil 4.1	**:** Magnezyum aluminosilikat 3'lü faz denge diyagramı.....	33
Şekil 4.2	**:** MAS sistemindeki camdan MgO ve Al_2O_3'ce zenginleştirilmiş silikat droplet fazın çökelmesi……..…….....	34
Şekil 4.3	**:** Şekil 4.2'deki MAS sistemindeki camın %11,2 mol Oksijen iyonunun florin iyonu ile yer değiştirmesi sonucunda oluşan mikroyapısı……..…….....	34
Şekil 4.4	**:** Bileşimine florin ve %5,2 mol Na_2O eklenmiş MAS bileşimindeki camın mikroyapısı……....	35
Şekil 4.5	**:** Şekil 4.4'deki camın hızlı soğutulması sonucu oluşan küçük dropletler…….	35
Şekil 4.6	**:** Şekil 4.5'de verilen camın yavaş şekilde tekrar ısıtılarak 780^oC de sellaite (MgF_2) ve norbergite ($2MS.MgF_2$) in kristalizasyonu..	36
Şekil 4.7	**:** Şekil 4.6'daki camın 980 ^oC nin üzerinde ısıl işlemi sonucu sellaite ve norbergit kristallerinin büyük sodium phlogopite mika kristallerine dönüşmesi……..	36
Şekil 4.8	**:** Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F ana cam fazdaki büyük sodyum phlogopite kristalleri……..……	37
Şekil 4.9	**:** Phlogopite yapısının şematik gösterimi…….	38
Şekil 4.10	**:** Phlogopite yapısının küçük bir parçasının şematik gösterimi…..	38
Şekil 4.11	**:** Phlogopite yapısındaki (001) düzleminin şematik gösterimi….....	39
Şekil 4.12	**:** Uzun süre ısıl işlem görmüş camdaki Na-phlogopite kristalleri…	40
Şekil 4.13-16	**:** Phlogopite kristallerinin sferifik lamelli düzeni …….....	41
Şekil 4.17	**:** (a) Teknik camdaki kordierit kristal hatası…..…….....	47

Şekil 4.17 :(b)Bükülmüş phlogopite mika kristallerindeki kordierit kristalleri 47
Şekil 4.18 : Az miktarda CaO/P_2O_5 eklenmiş ana camın hızlı soğutulmasından sonraki karışmaz yapı……. 48
Şekil 4.19 : Yüksek miktarda CaO/P_2O_5 eklenmiş ana camın hızlı soğutulmasından sonraki karışmaz yapı……..... 49
Şekil 6.1 : Biyoaktivite deney düzeneği……..... 59
Şekil 7.1 : M65A35 bileşiminin DTA grafiği.....……..... 61
Şekil 7.2 : M70A30 bileşiminin DTA grafiği...……..... 62
Şekil 7.3 : M75A25 bileşiminin DTA grafiği...……..... 62
Şekil 7.4 : M65A35 bileşiminin (1) döküm hali ve (2) 610^oC'de 1 saat çekirdeklenmiş halinin XRD verileri…….. 64
Şekil 7.5 : M65A35 bileşiminin XRD diyagramı (1) $610^oC/1s+690^oC/15dk$. (2) $610^oC/1s+795^oC/15dk$. (3) $610^oC/1s+905^oC/15dk$. (4) $610^oC/1s+905^oC/2s$…… 65
Şekil 7.6 : M70A30 bileşiminin XRD diyagramı (1) $580^oC/1s$ (2) $580^oC/1s+765^oC/15dk$. (3) $580^oC/1s+765^oC/2s$……. 66
Şekil 7.7 : M75A25 bileşiminin XRD diyagramı (1) $660^oC/1s$ (2) $660^oC/1s+765^oC/15dk$. (3) $660^oC/1s+765^oC/2s$……. 67
Şekil 7.8 : 610^oC'de çekirdeklendirilmiş 870^oC'de 3 saat kristalizasyon yapılmış numune…… 67
Şekil 7.9 : 580^oC'de çekirdeklendirilmiş 820^oC'de 3 saat kristalizasyon yapılmış numune; (a) x1500 büyütme, (b) x3500 büyütme……... 68
Şekil 7.10 : 660^oC'de çekirdeklendirilmiş 800^oC'de 3 saat kristalizasyon yapılmış numune; (a) x1500 büyütme, (b) x3500 büyütme……... 69
Şekil 7.11 : M65A35 bileşiminin zamana bağlı sertlik eğrisi (a) 610°C'de (b) 620°C'de çekirdeklenmiş numuneler……. 70
Şekil 7.12 : M70A30 bileşiminin zamana bağlı sertlik eğrisi (a) 580°C'de (b) 590°C'de çekirdeklenmiş numuneler……. 70
Şekil 7.13 : M75A25 bileşiminin zamana bağlı sertlik eğrisi (a) 660°C'de (b) 670°C'de çekirdeklenmiş numuneler……. 71
Şekil 7.14 : Yapay vücut sıvısı içerisinde 1 saat tutulmuş numunenin yüzey görüntüsü…… 74
Şekil 7.15 : 2 hafta süre ile yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilen numenin yüzey görüntüsü…….. 75
Şekil 7.16 : 4 hafta süre ile yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilen numenin yüzey görüntüsü…….. 75
Şekil 7.17 : 4 hafta süre ile yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilen numenin kesit görüntüsü……..……. 75
Şekil 7.18 : 1 saat, 1 gün, 1hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta SBF içinde bekletilmiş numunelerin TF-XRD analizi sonuçları…….. 76
Şekil 7.19 : SBF'de 4 hafta bekletilmiş numunenin FTIR analizi sonucu…… 77
Şekil 7.20 : Zamana bağlı olarak solüsyonun pH değişimi……... 78
Şekil 7.21 : Zamana bağlı olarak solüsyondaki Na iyonlarının değişimi..……. 79
Şekil 7.22 : Zamana bağlı olarak solüsyondaki Ca iyonlarının değişimi..……. 79
Şekil 7.23 : Zamana bağlı olarak solüsyondaki P iyonlarının değişimi..…….. 79

SODYUM-POTASYUM MİKASI VE FLORAPATİT İÇEREN İŞLENEBİLİR CAM SERAMİKLERİN KRİSTALİZASYON DAVRANIŞLARI, İŞLENEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİ VE BİYOAKTİVİTE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

İşlenebilir cam seramikler, diğer tüm cam seramik malzemelerde olduğu gibi, ergitme ve döküm sonrasında elde edilen cama kontrollü çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlemleri uygulanması sonucunda elde edilen malzemelerdir. İşlenebilir cam seramiklerin diğer cam seramik malzemelerden farklı olması, uygun çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısıl işlemleri sonucunda, malzemenin mekanik şekillendirmeye imkan sağlayan uygun mikroyapı ve mikrosertlik değerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. İşlenebilir cam seramikler; mekanik şekillendirmenin yanı sıra iyi elektriksel ve mekanik özelliklere sahiptirler. Bu malzemeler; kristal faza dönüşüm sonrasında, metallerin işlenmesinde yararlanılan aletler kullanılarak şekillendirilebilirler. İşlenebilirlik prosesleri; kesme, delme ve öğütme gibi şekillendirme proseslerini kapsamaktadır.

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında, farklı oranlarda sodyum potasyum mikası ve florapatit içerecek cam bileşimleri hazırlanıp, karıştırıldıktan sonra uygun sıcaklıklarda dökülmüşlerdir. Elde edilen camlar uygun boyutlara öğütülüp elendikten sonra diferansiyel termal analizleri (DTA) yapılmıştır. Bu analizler sonucunda endotermik ve ekzotermik ısıl etkiler belirlenerek bu ısıl etkilerin hangi fazlara ait olduğunu tanımlamak için X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri yapılmıştır.

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında, mikroyapı analizi, mikrosertlik ve işlenebilirliği karakterize etmek için, silindir ve disk şeklinde numuneler dökülmüştür. Elde edilen numuneler XRD sonuçları göz önüne alınarak ısıl işleme sokulmuştur. Daha sonra, ısıl işlem görmüş silindir numuneler tarama elektron mikroskobunda (SEM) mikroyapı karakterizasyonu yapılmış belirlenmiş ve mikrosertlik testlerine tabi tutularak sertlik yönünden karakterize edilmiştir. Nihai olarak elde edilen veriler doğrultusunda ısıl işlem uygulanmış disk numuneler matkap ile delinerek işlenebilirlik özellikleri belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalar, birinci bileşimde cam geçiş sıcaklığını temsil eden bir tane endotermik ve kristalizasyonu temsil eden üç tane ekzotermik ısıl etki bulunduğunu göstermiştir. İlk ekzotermik ısıl etki florapatitin, ikinci ekzotermik ısıl etki mikanın kristalizasyonunu gösterirken üçüncü ekzotermik ısıl etkinin mika ve florapatitin bozunmasıyla oluşan forsterit ve diopsidin kristalizasyonuna ait olduğu anlaşılmıştır. Diğer iki bileşimde ise cam geçiş sıcaklığını gösteren bir endotermik ısıl etki ve her iki fazın aynı anda kristalizasyonunun gerçekleştiğini gösteren bir ekzotermik ısıl etki tespit edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda numunelere uygulanacak kontrollü kristalizasyon ısıl işlem programları belirlenmiştir.

Silindir ve disk numunelere kontrollü kristalizasyon ısıl işlemleri uygulandıktan sonra yapılan mikrosertlik, mikroyapı analizleri ve işlenebilirlik testleri sonucunda en iyi işlenebilirlik özelliği gösteren numunenin yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde in-vitro biyoaktivite karakterizasyonu yapılmıştır. In-vitro biyoaktivite karakterizasyonu sonucunda numune yüzeyinde çökelen tabakayı oluşturan fazların belirlenmesi amacıyla ince film X-ışınları difraksiyonu (TF-XRD) analizi yapılmıştır. Numune yüzeyinin mikroyapı analizi için tarama elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yüzeyden görüntü alınmıştır. Yapay vücut sıvısı içerisine yerleştirilen numuneler ile çözelti arasındaki iyon alışverişinin belirlenmesi için ICP (inductively coupled plasma) tekniğinden faydalanılmıştır. Ayrıca numenelerin yüzeylerinde oluşan fazların moleküler bağ karakterlerini belirlemek amacıyla ise Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrometresi kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda, çalışılan bileşimlerde artan florapatit miktarı ile kristalleşme eğiliminin de arttığı belirlenmiştir. Bu nedenle, dökülen camların da bu doğrultuda saydamlıklarının azaldığı tespit edilmiştir. Tane boyutunun çekirdeklenme sıcaklığı ile olan ilişkisini belirlemek için farklı sıcaklıklarda yapılan çekirdeklenme ısıl işlemleri sonucunda, tane boyutunun çekirdeklenme sıcaklığı ile değişim göstermediği belirlenmiştir. Ayrıca, tane boyutunun mika miktarının artması ile arttığı ve mikrosertlik değerlerinin yüksek sıcaklık kristalizasyon işlemleri ile düştüğü gözlemlenmiştir. İşlenebilirlik özellikleri sadece cam bileşimi ile değil, mikroyapı ve mikrosertlik değerlerine bağlı olarak da değişmektedir. Buna paralel olarak düşük mikrosertliğe sahip, yüksek mika içeren numunelerin işlenebilirlik özelliklerinin arttığı belirlenmiştir. İşlenebilirlik özelliklerinin belirlenmesinden sonra, en iyi işlenebilirliğe sahip numunenin in-vitro biyoaktivite karakterizasyonu sonucunda, numune yüzeyinde hidroksikarbonaapatit tabakasının oluştuğu ve bu tabakanın kalınlığının zamana bağlı olarak arttığı görülmüştür.

THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR, MACHINABILITY AND BIOACTIVITY CHARACTERIZATION OF SODIUM-POTASSIUM MICA AND FLOURAPATITE CONTAINING GLASS CERAMICS

SUMMARY

Machinable glass ceramics are materials produced by the similar production methods of melting and casting that all glass ceramics undergo with controlled nucleation and crystallization. The property that makes machinable glass ceramics different and special is that they obtain proper microstructure and microhardness value that allows machinability after a heat treatment is applied. Machinable glass ceramics have high electrical and mechanical properties besides mechanical forming. These materials can be machined by metal machining devices after transforming to crystalline form. The forming methods include sawing, milling, turning, drilling, tapping, grinding and polishing.

In the first stage of the study, glass composition containing different ratios of sodium potasium mica and flourapatite have been prepared, mixed and casted at proper temperatures. The glass produced after casting is milled and sieved for differantial thermal analysis (DTA). According to DTA results, exothermic and endothermic heat effects are determined. In order to figure out which heat effect belongs to which phase, XRD analysis was applied to the powder specimens. For the microstructure analysis, micro hardness and machinability tests, specimens in cylindrical and in disc form were casted in the second section of this study. Thermal treatment methods was applied to the glass specimens in dependent with the XRD results. The microstructure of these specimens was determined with the scanning electron microscope and the hardness values by the microhardness testing device. After obtaining these results, the machinability of the specimens in disc form was tested by drilling.

As a conclusion of first stage of the experimental part, an initial endothermic heat effect representing the glass transition temperature and three exothermic heat effects representing the crytallization were detected at DTA result of first composition. It can be seen that the first exothermic heat effect represents the crystallization of flourapatite and the second represents the crystallization of mica. The third exothermic peak represents the crystallization of diopside and forsterite which forms due to the degradation of flourapatite and mica. A single endothermic peak showing the glass transition and a single exothermic peak showing the crystallization of both phases have been observed from DTA results of other two compositions. The controlled crystallization heat treatment programs are determined according to these results.

The in-vitro bioactivity characterization in simulated body fluid (SBF) was applied to the specimen showing the best machinablity according to the microstructure analysis, microhardness and machinablity test results of the cylinder and disc shaped specimens after the heat treatment processes. Thin film XRD analysis have been made for investigating the phases which were precipitated on the surface of the specimens. Microstructure analysis of the surfaces are made by using scanning electron microscope (SEM) and the surface images are investigated according to the results. The ion exchange between the specimens which are placed in SBF and the solution is determined using Inductively Coupled Plasma (ICP) technique. The molecular binding character of the phases which are formed on the surfaces of the specimens are investigated by using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer.

As a result of the second stage of the experimental part, it is observed that increasing the amount of flourapatite also increases the tendency of crystallization behaviour in the compositions studied which leads to a decrease at the transparency of the glasses after casting. In all three compositions a very thin microstructure is developed and changes have been observed with increasing temperatures in these cases. In the high temperature crystallization processes that cause the increase in the volume fraction of mica the microhardness of glass ceramics decrease, in accordance, the machinability increases. Moreover, microstructure also effects the machinability property not only the glass compositions. According to the microstructure and microhardness results the machinability properties are determined and in-vitro bioactivity characterization is applied to the specimen showing the best machinability. The results of the bioactivity analysis showed that hydroxycarbonaapatite layer was precipitated on the surfaces of the specimens and the thickness of the layer was increased according to the time.

1. GİRİŞ

Cam seramikler; özel bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, camlardan daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha yüksek refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir. Bu malzemelerin avantajları metallere oranla yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı daha dayanıklı ve kullanım yerine göre metal parçalardan daha düşük yoğunluğa sahip olmalarıdır. Bu avantajlara rağmen, seramik malzemelerin tokluk ve sünekliklerinin düşük olması geniş alanlardaki kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için seramik malzemelerin mikroyapıları geliştirilerek mekanik özellikleri iyileştirilebilir. Cam seramikler, mekanik özellikleri iyileştirilerek endüstriyel uygulamalarda metallerin yerine kullanılabildiklerinden dolayı ileri teknoloji seramikleri içinde önemli bir yer teşkil etmektedirler. Kullanım amacına uygun olarak geliştirilen cam seramikler saf malzemelerin karıştırılmasıyla üretilmekle beraber, doğal kayaçlardan (bazalt) ve metalurjik atıklardan da (curuf ve uçucu kül) üretilebilmektedir [1].

Cam seramikler, diğer malzemelerin cevap veremeyeceği sertlik, aşınma direnci, oksidasyona ve yüksek sıcaklığa dayanım, boyutsal kararlılık, optik özelliklerinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel uygulamalarda kullanılırlar. Cam seramiklerin genel kullanım alanlarına örnek olarak elektronik yalıtım, fırın üstleri, mutfak eşyaları, dişçilik ve vücut protezleri verilebilir.

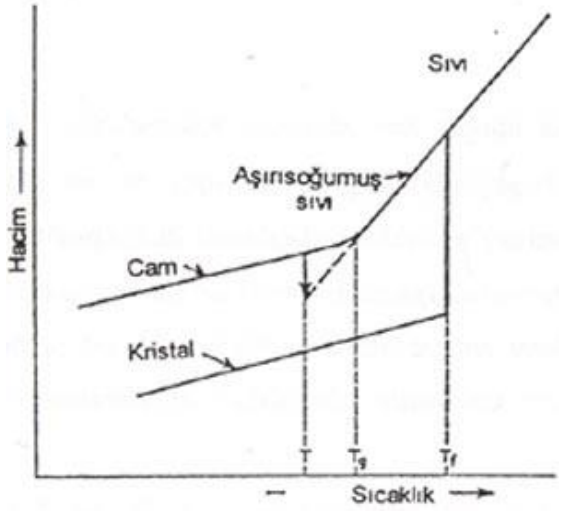
Cam seramiklerde işlenebilirlik özelliği, bileşimlerde en az 2/3 oranında mika fazının çöktürülmesi ile sağlanmaktadır. İşlenebilir cam seramiklerin insan vücudunda kemik ve diş implantı olarak kullanılabilmesi için cam bileşimine florapatit ilave edilerek malzemelere yüksek biyouyumluluk ve yüksek biyoaktivite özellikleri kazandırılır.

Bu çalışmada, ağırlıkça %65 mika %35 florapatit (M65A35), %70 mika %30 florapatit (M70A30) ve %75 mika %25 florapatit (M75A25) içeren bileşimlerin kristalizasyon davranışları, işlenebilirlik özellikleri ve en iyi işlenebilirlik özelliğine sahip olduğu belirlenen M70A30 bileşiminin in-vitro biyoaktivitesi incelenmiştir.

2. CAMLAR

2.1. Camların Genel Tanımı

Sıvı halden soğutma esnasında herhangi bir sıcaklıkta kristalizasyon veya birden fazla faza ayrışma gibi süreksizlik göstermeyen, aynı zamanda soğuma ile viskozitesinde sürekli bir artış olan amorf katı hale cam denir. Camsı hal, kristal ve sıvı hal arasındaki ilişkinin seçilen bir fiziksel özellik (hacim) ile nasıl değiştiği Şekil 2.1' de görülmektedir [2].



Şekil 2.1. Camsı, sıvı ve katı haller arasındaki ilişki [2].

Şekil 2.1'e göre sıvı halden soğutma sırasında iki farklı davranış söz konusudur. Birinci durum yavaş soğutma halidir. Bu şartlarda sistemde atomların yayınması için gerekli zaman sağlanır ve bu zaman içerisinde atomlar düzenli bir yapı oluşturur. Atomların düzenli bir yapı oluşturduğu bu duruma kristalin hal denir ve kristalleşme sonucu sıkı paketlenme meydana geldiğinden kristalizasyon sıcaklığında ani bir hacim düşüşü görülür. İkinci durum ise hızlı soğutma halidir. Bu durumda atomların yayınması için yeterli zaman yoktur. Hızlı soğutma ile sıvı faz içersindeki atomların düzenli bir yapı oluşturmalarını sağlayan itici güç ortadan kaldırılır ve atomlar bulundukları pozisyonlarda donmuş olarak kalırlar. Bu durum ise amorf hale geçişi beraberinde getirir ve bu geçişte süreksizlik yerine fiziksel özelliklerin sıcaklığa göre kademeli bir değişimi söz konusudur [2].

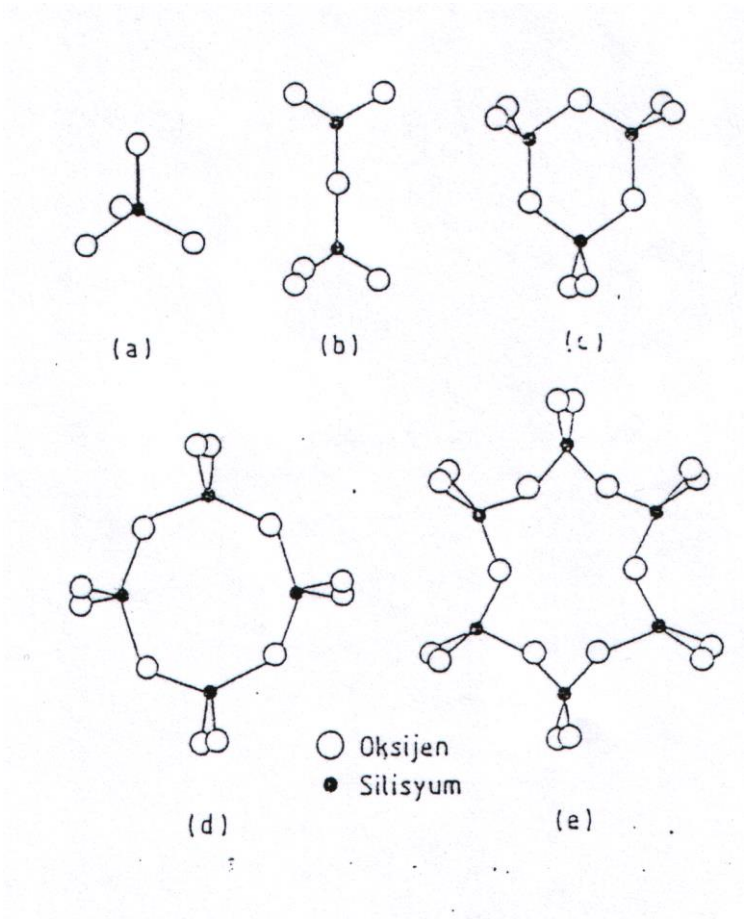
Cam ve diğer kristal olmayan maddelerin sıcaklık değişimleri karşısındaki davranışları doğrudan doğruya bunların yapı ve atomsal bağları arasındaki benzerlikleriyle ilgilidir. Camlar belirli bir katılaşma sıcaklığına sahip olmayıp, belirli bir sıcaklık aralığında yavaş yavaş daha viskoz durum gelerek sonuçta rijit bir katıya dönüşürler. Katılaşmakta olan camın rijit bir kütle şekline girmeye başladığı sıcaklığa cam-geçiş sıcaklığı, T_g, denir. Bu sıcaklığın altında cam kırılgan bir özellik gösterirken, üzerinde ise oldukça viskoz bir sıvı gibi akar [1].

2.2. Camların Yapıları

Camlar organik, inorganik ya da metalik esaslı olabilirler. Günlük kullanımda sıklıkla karşımıza çıkan cam eşyalar geniş hammadde seçeneğiyle üretilirler. Ancak, pencere camı, çeşitli amaçlarla kullanılan cam elyaflar ve cam seramik malzemeler oksit esaslı camlar olup, silika (SiO_2) ile birlikte diğer bazı oksitlerden oluşur. Son derece iyi camlaşma kabiliyetine sahip olan silika, geliştirilen pek çok camda yer almaktadır [3].

Silika ve silikatların temel yapı birimi, silisyum ve oksijen atomlarının oluşturduğu tetrahedradır. Silikat camlarının üç boyutlu ağ yapısında, SiO_4^{4-} tetrahedraları arasında çok sayıda köprü yapıcı oksijen bulunmaktadır. Silikatlar ile silika tetrahedraları arasında bir fark vardır; silika tetrahedrasında SiO_4^{4-} birimi birbirleri ile zincir şeklinde bağlanırken, silikatlarda ise zincir noktalarında Mg^{2+} veya Na^{+} gibi diğer katyonlar bulunur. SiO_4^{4-} birimi ve farklı yapıları ile Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi katyonlarla elektrik yükünün eşitlenmesi sonucu silikat kristalleri oluşturulur. SiO_4^{4-} ve diğer anyon yapıları şekil 2.2.'de gösterilmektedir.

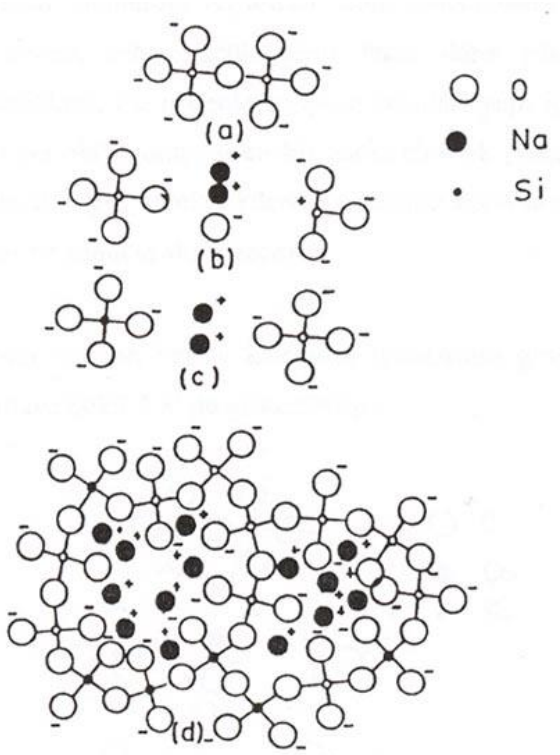
Bu yapıda Si-O ve O-O bağ uzunlukları kristalin silikatlardaki uzunluklara oldukça yakındır. Ancak cam içinde benzer bağlar arasındaki açılar her bir tetrahedrde aynı olmayıp, belirli sınırlar içinde değişir. Bağ açılarındaki bu düzensizlikler atomlar arası uzaklığın değişmesine ve kristalin malzemelerin karakteristik özelliği olan simetrinin bozulmasına neden olur [1,4].



Şekil 2.2. Silikat yapıları için çeşitli anyon grupları [3].

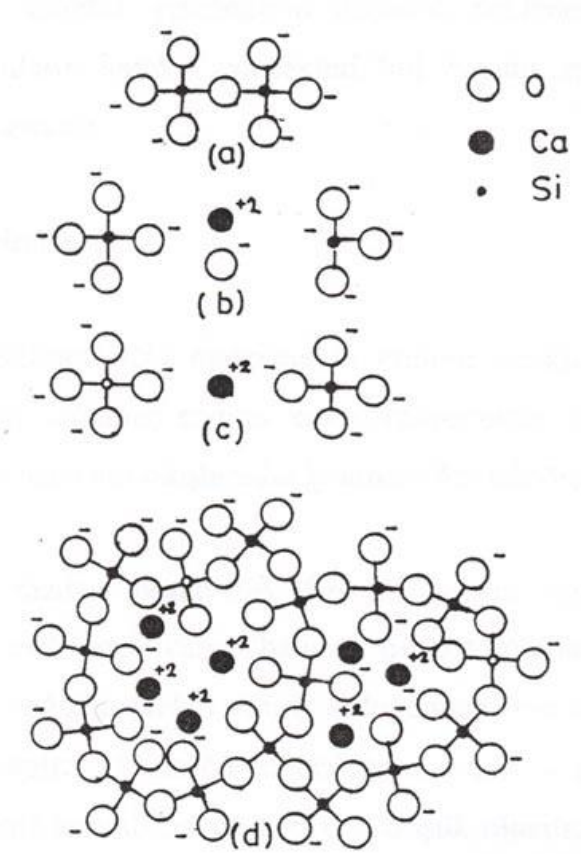
a. SiO_4^{4-} b. $Si_2O_7^{6-}$ c. $Si_3O_9^{6-}$ d. $Si_4O_{12}^{8-}$ e. $Si_6O_{18}^{12-}$

Silikat kristallerinde Si^{4+} ve O^{2-} iyonları dışındaki Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} gibi diğer iyonlar kristal yapısının belirlenmesinde işlevsel bir rol oynarlar. Bu tür iyonlar SiO_4^{4-} ağındaki arayer boşluklarında veya "hollerde" gelişigüzel biçimde yer alırlar. Cam içerisinde tetrahedrler arasındaki bağ açılarının sabit olmayışı, düzensiz boyut ve şekle sahip hollerin artmasına neden olur. Cam bileşiminde bulunan sodyum ve kalsiyum gibi katyonların ağ yapısı üzerindeki etkileri ve ağ içindeki konumları Şekil 2.3 ve 2.4' de iki boyutlu olarak gösterilmiştir [1,4].



Şekil 2.3 SiO_2 ile Na_2O arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı [4]. (a) SiO_2 yapısı, (b) Na_2O' in yapıya girmesi, (c) Na_2O' in oksijen bağını koparması, (d) Na^+ iyonlarının hollere yerleşmesi

Şekil 2.3.(a)' da Si-O ağ yapısı gösterilmiştir; (b) de, bu yapıya giren Na_2O' nun Si-O bağını koparıp köprü yapıcı oksijeni çıkardığı; (c) de ise çıkarılan köprü yapıcı oksijenin, bir oksijen atomu eksik olan sağdaki tetrahedrin silisyum atomu tarafından kuvvetli bir şekilde çekilmesi temsil edilmiştir. Yapıya çok sayıda Na_2O moleküllerinin girmesi durumunda bunların her biri Si-O bağlarını koparır ve tetrahedrlerdeki doymamış oksijen iyonları sodyum iyonları tarafından nötralize edilirler. Sonuçta oluşan cam yapısı Şekil 2.3.(d)' de gösterilmiştir. Bu yapıdan anlaşıldığı gibi, sodyum iyonları, elektriksel nötralizasyonu sağlayacak şekilde silikatın "açık yapısında" (hollerde) yer alırlar. Cam yapısındaki Na^+ iyonlarının O_2 iyonlarını tutma kuvveti, daha küçük çaplı fakat daha yüksek valanslı Si^{4+} iyonlarından daha düşüktür. Bu nedenle sodyum iyonları yapı içinde hareket etme eğilimi gösterirler. Eğer Na^+ iyonu içeren bir cama elektrik potansiyeli uygulanırsa sodyum iyonları katoda doğru hareket ederler ve camın anot tarafındaki Na^+ iyonu konsantrasyonu azalır ve sonuçta akım geçmez. Cam yapısına sodyum iyonları yerine kalsiyum iyonlarının girmesi ve $CaO\text{-}SiO_2$ cam yapısını oluşturması Şekil 2.4' de gösterilmiştir [4].



Şekil 2.4. SiO_2 ile CaO arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon ile oluşan camın yapısı [4]. (a) SiO_2 yapısı, (b) CaO' in yapıya girmesi, (c) CaO' in oksijen bağını koparması, (d) Ca^{2+} iyonlarının hollere yerleşmesi

Genel mekanizma yine SiO_4^{4-} tetrahedrlerindeki köprü yapıcı oksijenlerin Si-O bağlarının koparılması sonucu çıkarılması, pozitif ve negatif yüklerin dengelenmesidir. Ancak, Ca^{2+} iyonları yaklaşık olarak Na^+ iyonları ile aynı boyutta olmakla beraber elektrik yükü sodyum iyonunun iki katı olduğundan, oksijen iyonlarını tutma kuvveti daha yüksektir. Bağ kuvvetinin yükselmesi, ağ yapısındaki hollerde Ca^{2+} iyonlarının hareketinin daha sınırlı olmasına neden olur ve camın elektriksel iletkenliği düşer. Buna göre cam yapısındaki katyonların hareket yetenekleri boyut, valans ve ağ yapıcı oksijenlerle olan bağ kuvvetlerine bağlıdır [4].

2.3. Camların Özellikleri

2.3.1. Camların Termal Genleşmesi

Termal genleşme, atomların bir katı içinde harmonik olmayan vibrasyonlarından kaynaklanır. Katı malzemelerde atomlar arasında çekme ve itme kuvvetleri vardır. Bu kuvvetlerin dengelendiği mesafe atomlar arası denge mesafesidir. Denge mesafesini bozacak şekilde atomların birbirine yaklaştırılması veya uzaklaştırılması, karşı kuvvetleri harekete geçirir [5].

Lineer termal genleşme katsayısı → $$\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P \quad (1)$$

Hacimsel termal genleşme katsayısı → $$\beta = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2)$$

(1) ve (2) denklemlerinde; L = uzunluk, V = hacim, P = sabit basınç olarak ifade edilmiştir.

Cam gibi izotropik cisimler için $\beta = 3\alpha$'dır. Yapısal kimya açısından termal genleşme, atomlar arası çekim kuvvetlerinin yüksek olması durumunda, zayıf bağlardakine oranla daha düşük olacaktır.

Kompleks yapılı bileşiklerde birden fazla türde bağ olabilir ve farklı bağlardaki çekim kuvvetleri de birbirinden farklı olabileceğinden termal genleşme katsayısında anizotropi meydana gelir. Basit sıkı paketli bir latisin termal genleşmesi, simetri derecesi daha düşük ve daha kompleks yapılara göre daha yüksektir [5].

Camların termal genleşmesi şu açılardan önemlidir:

- Temperlenmiş camda olduğu gibi yüksek iç gerilmeler istendiği zaman genleşme büyük olmalıdır.
- Metal cam bağlantılarında olduğu gibi birleştirme işlemlerinin uygulandığı sistemlerde, termal genleşme katsayılarının uyumlu olması gerekir.

2.3.2. Camların Kimyasal Kararlılıkları

Kimyasal dayanım, kullanım koşulları altında, camın; sulu çözeltiler ve atmosferik koşullar altındaki kararlılığını belirleyen bir özelliktir. Böyle bir özellik, cam bileşimi, ortam koşulları (test koşulları) tarafından kontrol edilir. Esas olarak su, asidik çözelti ve bazik çözeltiler göz önüne alınırlar [5].

Camların sulu çözeltiyle temasları gerçekleştiğinde yüzeyden alkalilerin liç işlemi başlar ve yüzey silikaca zengin duruma geçer. Silikaca zenginleşmiş olan bu tabaka koruyucu film görevi yapar.

Asidik ortamda, çözeltideki H^+ iyonu ile camdaki alkali iyonunun yer değiştirmesi gerçekleşir. Alkali iyon ekstraksiyonu nispeten kısa sürelerde veya düşük sıcaklıklarda zamanın karekökü ile lineer olarak değişirken, uzun sürelerde veya yüksek sıcaklıklarda zamanla lineer olarak değişir [5].

Kimyasal dayanım ölçümlerini etkileyen faktörler:

1. Cam tanelerinin miktarı ve yüzey alanı
2. Cam ağırlığının liç çözeltisinin hacmine oranı
3. Liç çözeltisinin özellikleri ve çözeltinin yenilenme sıklığı
4. Liç sıcaklığı

Bu faktörler, ölçüm sonuçları verilirken ve karşılaştırma yapılırken mutlaka belirtilmelidir.

2.4. Bileşim ve Özelliklerine Göre Camlar

Camlar; tek bileşenli, iki bileşenli ve çok bileşenli camlar olarak 3'e ayrılırlar. Bu sistemler içerisinde en önemli olanları soda-kireç-silikat, bor-silikat, kurşun-silikat, alumina-silikat ve fosfat camlarıdır.

2.4.1. Soda-Kireç-Silikat Camları (Na_2O-CaO-SiO_2)

Ticari camların çoğu bu bileşim sisteminde yer alırlar. SiO_2 mükemmel cam yapma özelliği, kolay bulunabilirlik ve ucuzluk avantajlarına sahiptir. Ergime sıcaklığı yüksektir (1700°C). Bu sisteme Na_2O ilavesi ile ergime sıcaklığı ve viskozite düşürülür. CaO bu tür camların kimyasal kararlılığını arttırmak amacıyla kullanılır. Bu üç temel bileşenin dışında kontrollü olarak veya cam hammaddesinden istenmeden yapıya giren bazı bileşenler vardır. Özellikle kontrollü olarak kullanılan bileşenler MgO ve Al_2O_3'dür. Her ikisi de camın kimyasal kararlılığını arttırırlar. MgO özellikle viskozitenin sıcaklıkla değişim hızının kontrolü amacıyla kullanılır. Al_2O_3 ise kimyasal kararlılığı arttırmasının yanı sıra camın devitrifikasyon eğilimini bastırdığı için tercih edilir [5].

Kimyasal kararlılığın arttırılması için toplam alkali miktarı düşürülerek %14'ün altında tutulmaya çalışılır. Diğer camlarda olduğu gibi soda-kireç-silikat camlarında da alkaliler kimyasal kararlılığı düşürürler.

Tipik bileşimleri %72,19 SiO_2, %13,96 Na_2O, %9,55 CaO, %1,81 Al_2O_3, %1,51 MgO, %0,59 K_2O, %0,17 BaO, %0,16 SO_3, %0,12 Fe_2O_3 içermektedir.

Ticari soda-kireç camlarında, cam banyosundaki kabarcıkların (bubble) uzaklaştırılması için kullanılan bileşimlere iyileştirme katkıları (fining agents) katılır. Arsenik ve Antimon bu amaçla kullanılır [5].

$$As_2O_5 \rightarrow As_2O_3 + O_2$$

$$Sb_2O_5 \rightarrow Sb_2O_3 + O_2$$

As ve Sb düşük sıcaklıklarda oksijen alırlar ve yüksek sıcaklıklarda bu oksijeni bırakırlar. Rafinasyon üzerine bu etkileri $NaNO_3$ varlığında artar. Rafinasyon açısından istenen kabarcık boyutunun artması ve viskozitenin düşmesiyle büyüyen kabarcıkların yüzeye çıkmalarıdır.

Na_2O-SiO_2 ikili sistemi sıvı-sıvı- faz ayrışması gösterir. Üçüncü bileşen olarak CaO'nun ilave edilmesi ile karışmazlık bölgesi genişler. Bu bölgede kontrollü veya kontrolsüz bir şekilde meydana gelecek kristalleşme, ergitme işlemi ve ergitme atmosferinden önemli ölçüde etkilenebilir. Örneğin, vakum altında çekirdeklenme ve büyüme eğilimi artarken, aşırı oksijen bu eğilimi düşürür. OH ve F viskoziteyi düşürür ve kristalleşme eğilimini arttırılar [5].

Soda-Kireç camları en çok pencere camı gibi düz camların, şişe, kavanoz, elektrik ampulü gibi birçok cam eşyasının üretiminde kullanılırlar.

2.4.2. Bor-Silikat Camları (B_2O_3-SiO_2)

B_2O_3-SiO_2 sisteminde yarı kararlı karışmazlık vardır. Karışmazlık likidüs eğrisinin üstünde ise kararlı karışmazlık, altında ise yarı kararlı karışmazlık adını alır. Li, Ca gibi kuvvetli katyonların ilavesi ile yarı kararlı karışmazlık teşvik edilir. Amorf yapıdaki bor-silikat, etilsilikat ve boratların hidroliziyle elde edilir ve antikorozif kaplama olarak kullanılır. Sol-gel prosesi ile elde edilen B_2O_3-SiO_2 jelleri ise sıcak presleme ile cama dönüştürülebilirler. Esas önemli olan sistemler R_2O-B_2O_3-SiO_2 sistemleridir. Na_2O içeren bor-silikat camları en yaygın kullanılan teknik cam bileşimlerini oluştururlar [5].

Alkali içeren bor-silikat camlarının karakteristik özelliği yarı kararlı faz ayrışması göstermeleridir. Bu ayrışma özelliğinden yararlanılarak, silis içeriği %96'ya ulaşan yüksek saflıkta ve çok düşük ısıl genleşmeye sahip silikat camları ve bunlardan meydana gelen ürünler elde edilir. Bunlar Vycor camları olarak adlandırılırlar ve elde edildikleri prosese de Vycor prosesi denir [5].

Prosesin dayandığı prensip, uygun bileşimdeki cama uygun bir ısıl işlem uygulayarak faz ayrışması meydana getirmek, kimyasal kararlılıkları (asit dirençleri) birbirinden farklı olan bu fazlara bir liç işlemi uygulamak ve daha sonra tekrar ısıtarak yapıda yoğunluk artışına ve çekilmeye neden olan bir ısıl işlem uygulamaktır [5].

Uygun bileşimdeki cam döküldükten sonra, faz ayrışmasına neden olacak ısıl şlem uygulanır. Bu işlem sonucunda silikaca zengin camsı faz ile Na_2O ve B_2O_3'ce zengin ikinci camsı faz oluşur. Silis konsantrasyonun çok yüksek olduğu camsı fazın asit direnci B_2O_3 ve alkali içeren camsı fazdan yüksektir. Bu özellikten yaralanarak ısıl işlem sonrası 3N HCl ve 5N H_2SO_4 çözeltisinde 100°C'de liç işlemi uygulanır. Bu işlemde öncelikle Na sonra da B asit çözeltisine geçer ve geride SiO_4 iskeletini bırakırlar. Bu yapıdaki silis miktarı %96 mertebesindedir. Bu yapıya uygulanan sinterleme işlemi ile amorf yapılı silikanın viskoz akma sonucunda poroziteleri kapanır. Asit direnci yüksek, termal genleşme katsayısı düşük, ergime sıcaklığı yüksek silikat camı elde edilir [5].

Liç işleminden sonra, sinterleme işlemi uygulanmaz ise poroz yapılı malzeme filtre, katalist veya membran olarak kullanılabilir.

Vycor camının tipik bileşimi %60 SiO_2, %27,6 B_2O_3, %8,9 Na_2O ve %3,5 Al_2O_3 içermektedir. Bu bileşimin modifikasyonu ile özel aparat camları elde edilir. Bu tip camların kullanım alanları, büyük teleskop aynaları, laboratuar eşyaları, yüksek voltajlı elektronik tüplerinde ve yüksek sıcaklık termometreleridir.

2.4.3. Kurşun-Silikat Camları (Na_2O-PbO-SiO_2)

Soda-kireç camlarının bileşimlerinde CaO'nun yerine PbO'nun geçmesi ile türetilen camlardır. Ancak soda-kireç camlarında CaO miktarı yaklaşık %15 ile sınırlı iken, kurşun-silikat camlarında PbO oranı %80 ve üzerine kadar çıkabilir.

PbO flux etkisi gösterir, yumuşama noktasını düşürür ve camın işlenebilirliğini arttırır. Dekoratif olarak kullanımı yaklaşık olarak 300 yıl öncesine kadar gider. Cama yüksek derecede parlaklık özelliği verir. Dekoratif amaç dışında, elektriksel

amaçlı uygulamalarda ve yüksek absorpsiyon özelliği nedeni ile de X-ışınları gibi radyasyona karşı kalkan amaçlı kullanım bulmaktadır.

2.4.4. Alumina-Silikat Camları

Teknolojik öneme sahip alumina-silikat camları silis ve aluminanın dışında R_2O ve RO (alkali ve toprak alkali) oksitleri de içerirler. Al_2O_3-SiO_2 sisteminin önemli bir özelliği faz ayrışması göstermesidir. Nispeten düşük sıcaklıklarda, %7 - %55mol Al_2O_3 bileşim aralığında faz ayrışması cam içinde cam faz ayrışması şeklinde olur. Alkali ve toprak alkalilerin ilavesi bu faz ayrışmasını bastırıcı bir etki gösterir. K_2O-Al_2O_3-SiO_2, LiO_2-Al_2O_3-SiO_2 ve MgO-Al_2O_3-SiO_2 alumina-silikat camlarının önemli türlerindendir. MgO-Al_2O_3-SiO_2 sistemine az miktarlarda alkalilerin yanı sıra F ilavesi yapıldığında fluorophlogopite olarak adlandırılan işlenebilirliği sağlayan mika fazı oluşturulur [5].

Alkali içermeyen alumina-silikat camları yüksek yumuşama sıcaklıkları, düşük sıcaklıklarda çok yüksek viskoziteleri ve nispeten düşük termal genleşme katsayıları ile karakterize edilirler. Bu tür camlar, cam fiber üretiminde, deşarj lambalarında, yanma tüplerinde ve mutfak gereçlerinde kullanılırlar.

2.4.5. Fosfat Camları

Fosfat camlarının yapıları özellikle alkali oranı düşük olduğunda veya alumina oranı yüksek olduğunda silikat camlarının yapılarına çok benzerler. 5 valanslı P ve 4 valanslı Si iyonlarının boyutları birbirine yakın olup, P^{+5} iyonundaki fazla yük 3 valanslı Al ve bazen 2 valanslı Mg, Ca gibi iyonlarla nötralize edilir [5].

Saf fosfat camlarında 5 valanslı fosforun yapıya köprü yapmayan oksijenleri sokması nedeniyle, yapı çok zayıf hale gelir ve ergime sıcaklığı düşer. Bu nedenle alkali fosfat camlarının ergime sıcaklıkları bile saf fosfat camlarından daha yüksektir.

2.5. Cam Oluşum Kriterleri

Malzemelerin, ergime sıcaklığının altına aşırı soğutulmaları sonucunda cam oluşumu sağlanmaktadır. Aşırı soğuma miktarı, sıvının kristalleşmesi ve çekirdeklenmesi açısından termodinamik şartlarda bir engel oluşturur. Bir maddenin cam oluşturma kabiliyeti, ergime noktasının ya da likidüs sıcaklığının artması ile azalmaktadır. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda entropinin de yüksek olmasıdır. Cam oluşumunu

etkileyen faktörlerden biri de soğuma hızıdır. Teorik olarak sıvı fazdan başlayarak kristalizasyonu önleyecek kadar hızlı soğutulabilen her malzeme cam haline dönüştürülebilir. Ancak pratikte gerçekleştirilebilecek soğuma hızları sınırlı olduğundan, pratik olarak sağlanabilen soğuma hızlarıyla kristalizasyonun önlenmesi durumunda camsı faz elde edilebilir. Kolayca camlaşabilen malzemelerde ise, yüksek soğuma hızına ihtiyaç olmaz ve bu malzemelerde kristalleşme olursa çok düşük miktarda olur. Ayrıca, bu malzemelerde kristalizasyon hızı da oldukça düşüktür. Camları kalıcı kılan faktörlerden düşük kristalizasyon hızına ek olarak kristalleşmeye karşı direnç (viskozite) gösterilebilir. Viskozite değerinin ergime sıcaklığı civarında yüksek olması kalıcı cam oluşturmak için gereklidir [3].

Oksit esaslı malzemelerin cam oluşturma eğilimleri için önerilen değişik teoriler şunlardır;

1. Goldschmidt Teorisi
2. Zachariasen Teorisi
3. Sun Teorisi
4. Stanworth Teorisi

2.5.1. Goldschmidt Teorisi

A, bir metal katyonunu temsil etmek üzere, A_mO_n genel formülü ile ifade edilen bir oksit için, camlaşma eğilimi ile iyonik yarıçaplar arasında bir ilişki söz konusudur. Cam yapıcı oksitlerde R_A/R_O=0,2-0,4 arasındadır. Oksit esaslı iyonik bileşiklerde iyonik yarıçapların oranı koordinasyon sayısını belirler. R_A/R_O=0,225 ile 0,414 arasında olduğunda koordinasyon sayısı 4 olmakta ve silikat camlarının çoğunda görülen tetrahedral yapı ortaya çıkmaktadır. Tetrahedrler ise ağ yapısı oluşturarak camlaşmayı teşvik eder [1].

2.5.2. Zachariasen Teorisi

Zachariasen cam yapısının oluşabilmesi için şu kuralların gerekliliğini ortaya koymuştur;

1. Oksijen iyonları ikiden fazla katyona bağlı olmamalıdır.

2. Merkezi katyon etrafındaki oksijen iyonları koordinasyon sayısı 4 veya daha düşük olmalıdır.

3. Tetrahedrler birbirleri ile kenar ve yüzeylerinden değil, köşelerinden bağlı olmalıdır.

4. Tetrahedrlerin en az üç köşeleri diğerleri tarafından paylaşılmalıdır [1].

2.5.3. Sun Teorisi

Bu teori oksitlerdeki tek bağ mukavemeti ile ilgilidir. Bir malzemede kristalleşme atomik yeniden düzenlenme sonucu oluştuğundan, kristalleşme sırasında bazı bağların kopup yeniden düzenlenmeleri gerekmektedir. Bağlar ne kadar kuvvetli olursa yeniden düzenlenme o kadar yavaş olacak ve cam oluşumu kolaylaşacaktır. Ancak tek bağ mukavemeti yerine bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı arasında ilişki kuran kriter daha doğru ve hassas sonuçlar vermektedir. Bu kritere göre bağ mukavemeti ile ergim sıcaklığı oranı, bağların kopması için gerekli ısıl enerjinin bir ölçüsüdür [1].

2.5.4. Stanworth Teorisi

Bu teoriye göre oksitlerin cam yapıcı özellik taşıyabilmeleri için;

1. Katyon valansı 3 veya daha fazla olmalıdır.

2. Cam yapma eğiliminin artması için katyon boyutunun küçültülmesi gerekir.

3. Anyon ve katyonun elektronegativiteleri arasındaki fark Pauling skalasında 1,5 - 2,1 arasında olmalıdır.

Stanworth bu kriterlerin ışığında oksitleri 4 ana grupta toplamıştır;

1. Kuvvetli cam yapıcılar; SiO_2, GeO_2, P_2O_5, B_2O_3, As_2O_3.

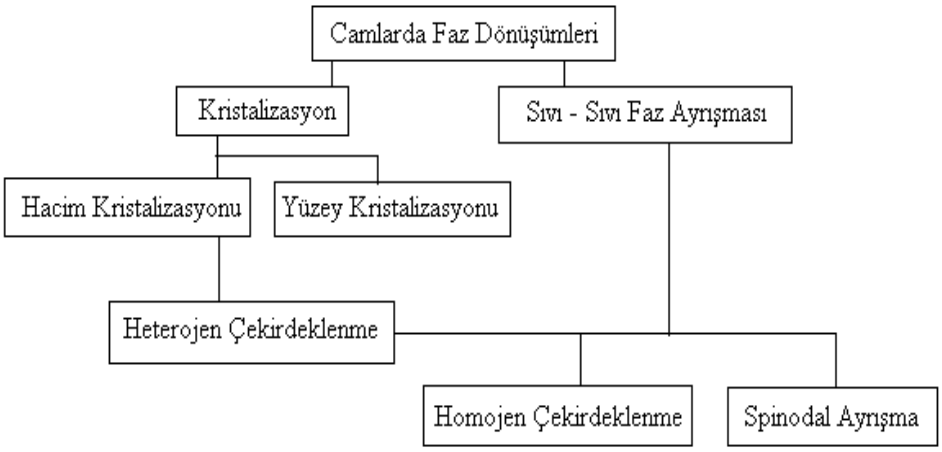
2. Orta derecede cam yapma eğilimi gösterenler; bunlar ancak hızlı soğutma ile cam oluşturabilirler. Sb, V, W, Te gibi metallerin oksitleri bu sınıfa girer.

3. Ara oksitler; bunların hızlı soğutma ile tek başlarına cam yapabilme özellikleri yoktur. Ancak cam oluşturan oksitlerle ikili kombinasyonlarında cam yapabilirler. Al, Ga, Ti, Ta, Nb, Zr gibi metallerin oksitleri bu özelliği taşır. Örneğin alümina tek başına cam oluşturamazken, cam şebekesinin oluşumunda yer alabilmektedir.

4. Cam yapmayan oksitler;Yukarıda açıklanan bu kriterler değişik oksitlerin camlaşma özelliklerini açıklamakla birlikte, bu kriterlere uymayan bazı istisnalar da vardır [1].

2.6. Camların Faz Dönüşümleri

Camların faz dönüşümleri şekil 2.5.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Camlarda Faz Dönüşümleri [5].

2.6.1. Camların Kristalizasyonu

Cam fazından bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çekirdeklenip büyümesine kristalleşme denir. Çekirdeklenen kristal fazlar, başlangıçtaki cam bileşimi ile aynı ya da farklı bileşimde olabilir.

Camların kristalleşmesi iki farklı şekilde olur. Bunlar hacim kristalizasyonu ve yüzey kristalizasyonudur. Hacim kristalleşmesinde, kristal büyümesi malzeme içindeki çekirdeklenme merkezlerinde başlar ve bütün hacimde kristalizasyon oluşur. Cam – atmosfer arayüzeyinde çekirdeklenen fazların büyümesi ile yüzey kristallenmesi meydana gelir. Yüzey kristallenmesinde, kristallenen fazlar genellikle arayüzeye dik yönde büyürler [6].

2.6.2. Çekirdeklenme

Kristallerin gelişimi çekirdeklenme adı verilen bir prosesle meydana gelmektedir. Hacim kristalleşmesinde çekirdeklenmenin başladığı merkezler çözeltide mevcut bazı katı maddelerden oluşmakta ise heterojen çekirdeklenme meydana gelir. Çekirdeklenmenin gerçekleştiği merkezler cam bileşenlerinde bulunan moleküllerden oluşmakta ise homojen çekirdeklenme meydana gelir. Yüzey

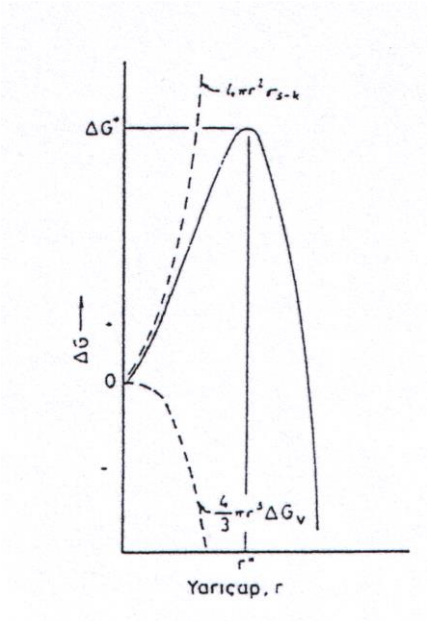
kristalizasyonu cam yüzeyinde gerçekleştiğinden iç kısımlarda kristalleşme olmaz. Hacim kristalleşmesi tüm cam kütlesinde gerçekleştiğinden cam seramik üretiminde daha önemli bir yer tutmaktadır. Atom grupları, çekirdek oluşturana kadar oluşur ve bozulurlar. Pek çok çekirdek oluşur ve yüzey alanlarının büyük olması nedeniyle yüksek serbest enerjileri vardır [6].

2.6.2.1. Homojen Çekirdeklenme

Çözünen moleküller (kristal gelişim sağlanacak olan) çözeltide bulunduğunda çoğu zaman çözücü moleküller ile sarılmaktadırlar. Saf halde katı olan bileşiklerde ise, çözünen moleküller arasında bir çekim kuvveti meydana gelmektedir. Çözünen moleküller sıklıkla birbirleri ile karşılaştıklarında, kısa bir süre birlikte kalacak, fakat daha sonra diğer kuvvetler sonucunda tekrar ayrılacaklardır. Bazı durumlarda ise iki molekül, üçüncü veya dördüncü molekül ile karşılaşacak kadar birlikte kalabilirler.

Homojen çekirdeklenmenin gerçekleşmesi için, çekirdeklerin belirli bir kritik boyuta ulaşmaları gerekir. Kritik boyut olarak adlandırılan durum, belirli sayıda çözünen molekülün bir araya geldiği durumdur. Bu durumda bir ön kristal formu olan protokristal, çekirdeklenme merkezi haline gelir. Meydana gelen bu protokristal, çözelti üzerinde yüzerken, diğer çözücü moleküllerle karşılaşır ve sahip olduğu çekim gücü ile moleküllerin yapıya katılmasına neden olur. Böylece kristal büyümeye başlar [6].

Çözünen moleküllerin meydana getirdikleri çekirdeklerin kritik boyutu aşamadığı durumlarda, oluşan yapıya embriyo adı verilir. Embriyolar kararsız yapıya sahiptirler ve oluştuktan sonra tekrar çözünürler. Oluşan embriyoların kritik boyuta ulaştığı ve çekirdek adını aldığı değerde, serbest enerji artışı da maksimum değerine ulaşır. Bunu takip eden çekirdeğin büyümesi aşaması boyunca serbest enerji artış miktarı azalmaya başlar. Bu olay şekil 2.6.'de gösterilmiştir [1].



Şekil 2.6. Çekirdeğin büyümesi ile birlikte serbest enerjideki değişim [1].

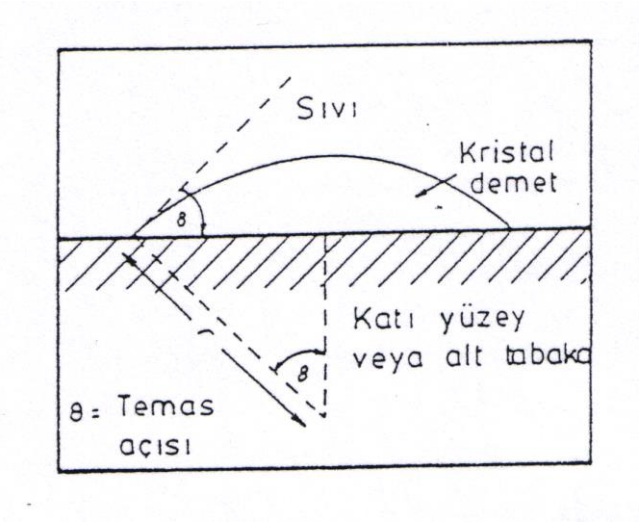
Çekirdek, çözeltide çözünmüş duruma gelene kadar büyüme devam eder, daha sonra çözeltiden ayrılma başlar. Ayrılmadan sonra, diğer çözünen moleküller, kristalin yüzeyinde büyümeye başlarlar ve kristaldeki çözünen moleküller ile çözünmüş durumdaki moleküller arasındaki denge oluşuncaya kadar da büyümeye devam ederler.

2.6.2.2. Heterojen Çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenme, prensip olarak homojen çekirdeklenmeye benzemektedir. Farklı olmaları; homojen çekirdeklenmede çözünen moleküller çekirdeklenme merkezini oluştururken, heterojen çekirdeklenmede hazır çekirdeklenme merkezlerinin (katı bir yüzey) sistemde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu farklılık sonucunda camların kristalizasyonu, heterojen çekirdeklenme ile daha kolay ve hızlı gerçekleşmektedir [6].

Katı yüzey, çözünen moleküllerin birleşmesi için bir alt tabaka oluşturur. Bu alt tabakayı, camın konulduğu kabın duvarı ya da sıvı içerisinde dağılmış bir katı oluşturabilir. Çözünen moleküller oluşan bu alt tabaka yüzeyi ile karşılaşırlar, bu yüzeye adsorbe olurlar ve çözelti deki diğer kuvvetlerle karşılaşmadan bir süre bu yüzey üzerinde kalırlar. Çözünen moleküller, yüzeye adsorbe olma ve toplanma eğilimi gösterirler. Toplanmanın meydana geldiği yerler, protokristalin oluştuğu yerlerdir ve homojen çekirdeklenme esnasında gerçekleşen prosesler aynı şekilde

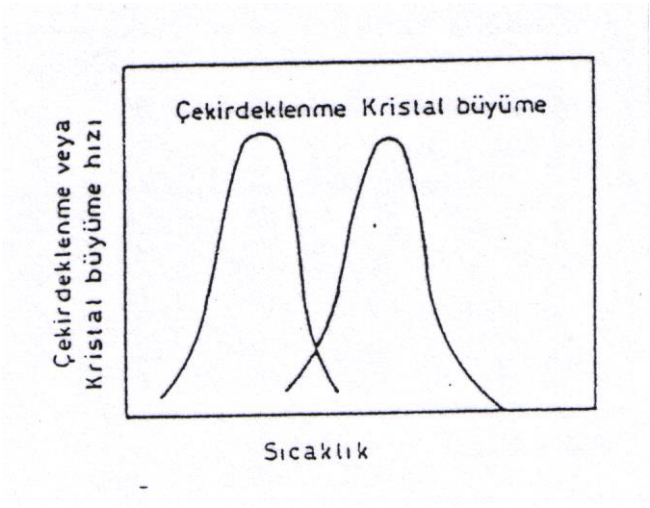
protokristal oluşumunu takiben meydana gelmektedir. Katı alt tabaka üzerinde çekirdek oluşumu şekil 2.7.'de gösterilmiştir [1].



Şekil 2.7. Katı alt tabaka üzerinde çekirdek oluşumu [1].

Heterojen çekirdeklenme prosesi, konsantrasyonun doyma sınırına ulaştığı bir çözeltide, kristallerin en hızlı biçimde büyümelerinin nedenini açıklamaktadır. Belirli bir hacimde çözünen molekül miktarının artması sonucu moleküllerin birbirleri ile karşılaşma olasılığının artmasını sağlar. Bu olasılığın artması sonucunda büyüme hızlanırken; çözeltinin ısıtılması molekül gruplarının birbirlerinden ayrılmalarına neden olacağından büyümeyi yavaşlatır ve istenmeyen bir olaydır [1].

Tek veya iki aşamalı ısıl işlemler uygulanarak çekirdeklenme ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucu çizilen çekirdeklenme ve büyüme eğrileri, çakışma gösterirse, partiküllerin çekirdekleneceği ve büyüyeceği tek bir ısıtma sıcaklığı kullanılabilir. Eğrilerde çakışma az ise çekirdeklenme bir sıcaklıkta gerçekleştirilir ve daha yüksek bir sıcaklıkta çekirdeklerin belirlenebilecek büyüklüğe ulaşması sağlanır. Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimini gösteren eğriler şekil 2.8.'de verilmiştir [1].



Şekil 2.8. Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının sıcaklıkla değişimi [1].

2.6.3. Camlarda Faz Ayrışması

Cam yapıcı bazı sistemlerin ısıl işlemi sonucunda, amorf yapıda iki faza ayrışma gerçekleşebilir. Likidüs sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta gerçekleşen faz ayrışması kararlı, altında gerçekleşen faz ayrışması ise yarı kararlı veya sıvı – sıvı faz ayrışması adını alır [7].

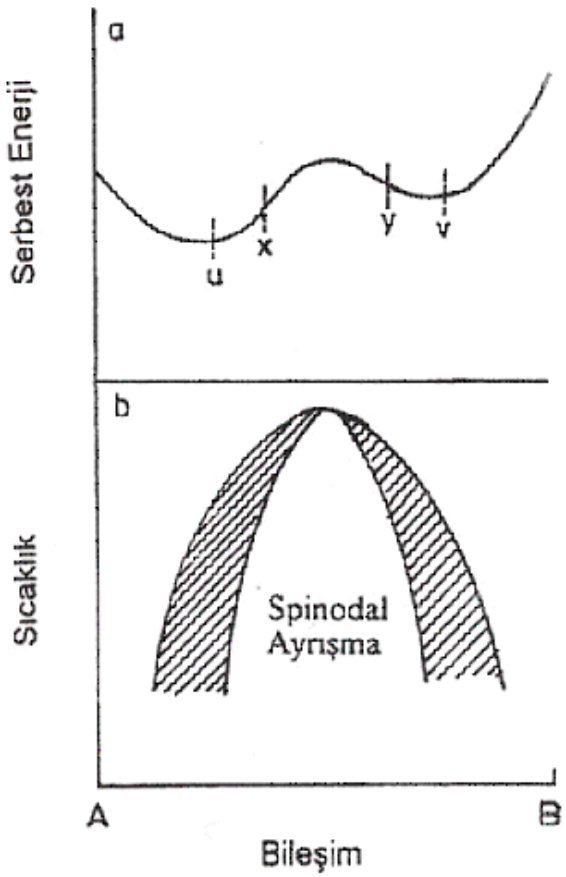
Camlarda gerçekleşen amorf faz ayrışmasının, kristal çekirdeklenmesi ve büyümesi prosesi ile bağlantılı olduğu kanıtlanmıştır. Belirli kompleks bileşimlerinde meydana gelen faz ayrışması sonucunda; yüksek oranda hacimsel çekirdeklenme ve dolayısıyla, ince taneli cam seramik oluşumu kolaylaşmaktadır. Günümüze kadar bu konuyla ilgili pek çok çalışma yapılmış olsa da; camlarda amorf faz ayrışmasının, camların kontrollü kristalizasyonu prosesine olan etkileri araştırmaya açık bir konudur [7].

Camlarda faz ayrışmasını; birinci mekanizma olarak, kristallerin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasına benzer olarak çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ve ikinci mekanizma olarak kristalizasyon için çekirdeklenmenin gerekli olmadığı spinodal faz ayrışması mekanizması ile gerçekleştirmek mümkündür [7].

Camlarda kristalizasyonun gerçekleşmesinden önce amorf faz ayrışmasının gerçekleştiği durumda, camın kristalizasyon davranışı ve mikroyapısı önemli derecede etkilenmektedir. Amorf faz ayrışması sonucu ayrışan fazlar, bu aşamayı takip eden kristalizasyon aşamasında heterojen çekirdeklenme merkezlerini oluştururlar. Ayrışan fazların difüzyon aktivasyon enerjilerini yükseltmesi ve

çekirdeklenme yoğunluğundaki artış, faz ayrışması gösteren camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen ince mikroyapının meydana gelmesini sağlamaktadır [7].

Camlarda faz ayrışması denge diyagramı ve serbest enerji diyagramıyla açıklamak mümkündür. Şekil 2.9'da Taralı alan, çekirdeklenme-büyüme bölgesini göstermektedir



Şekil 2.9. Faz ayrışması gösteren hipotetik ikili sistemin faz ve serbest enerji-bileşim diyagramı [1].

Serbest enerji eğrisinde iki minimum noktanın varlığı, göz önüne alınan bu sistemde faz ayrışmasının meydana geleceğini gösterir. Bu noktaların konumları sıcaklıkla değişir ve bu değişime bağlı olarak şekilde gösterilen denge diyagramındaki kubbeler oluşur.

Serbest enerji – bileşim diyagramında X ve Y noktaları dönüm noktalarını temsil ederler. X-Y aralığında $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}\right)$ değeri negatiftir. Bu nedenle, bu bileşim aralığında bileşimdeki çok küçük değişimler sistemin serbest enerjisinde düşmeye neden olur

ve bunun sonucu kararlı kristal büyümeleri gözlenir. Bu tür bir ayrışma çekirdeklenme ve büyümeye ihtiyaç göstermez ve spinodal faz ayrışması olarak adlandırılır [5].

Buna karşılık, U-X ve Y-V bileşim aralıklarında $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}\right)$ değeri pozitiftir. Bu nedenle, bileşimdeki küçük değişmeler serbest enerjide artışa neden olur. Bunun sonucu bu bölge içinde küçük bileşimsel değişmeler kararsız olurlar ve yeniden çözünürler. Ancak, bileşimsel farklılık gösteren partiküller kritik bir boyutu aşarlarsa büyüyebilirler. Bu nedenle spinodal bölge dışındaki aralıklarda faz ayrışması ancak çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasıyla gerçekleşebilir [5].

Spinodal faz ayrışması mekanizması ile çekirdeklenme ve büyüme mekanizması arasındaki farklar tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Spinodal ayrışma ile çekirdeklenme ve büyüme mekanizması arasındaki farklar.

	Fazların Bileşimi	**Fazlar Arasındaki Arayüzey**	**Morfoloji**
Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizması	Çekirdeklerin oluşum aşamasından itibaren ayrışan fazın bileşimi sabittir.	Fazlar arasında belirgin bir arayüzey söz konusudur.	Kristallenen fazlar genellikle küresel şekillidir. Fazlar arası mesafelerde düzensilikler vardır ve tanelerin birbirileri ile temas dercesi düşüktür.
Spinodal Ayrışma	Dengeye ulaşıncaya kadar bileşimde değişim gözlenir.	Arayüzey başlangıçta belirgin değildir, ileri aşamalarda belirginleşir.	Temas derecesi yüksek iğnesel şekilli kristaller vardır. Ayrışma olan bölgeler düzgün olarak birbirlerinden ayrılırlar.

3. CAM SERAMİKLER

3.1. Cam Seramiklerin Tanımı ve Tarihçesi

Cam seramikler; özel bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, camlardan çok daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha yüksek refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir [1].

Genel olarak seramik malzemeler metallere oranla yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı daha dayanıklı ve kullanım yerine göre metal parçalardan daha düşük yoğunluğa sahiptir. Bu avantajlarına karşın geleneksel seramik malzemelerin tokluk ve sürekliliklerinin düşük olması kullanım amaç ve alanlarını sınırlamaktadır. Bu durumu düzeltmek için, seramik malzemelerde mikroyapının geliştirilmesi ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi yoluna gidilmektedir. Mekanik özellikleri iyileştirilmiş ve endüstriyel uygulamada metallerin yerine kullanılmaya yönelik ileri teknoloji seramikleri içerisinde en önemli grup cam seramik malzemelerdir. Kullanılacağı yerin hizmet şartlarına göre geliştirilen cam seramikler çoğunlukla saf malzemelerin karıştırılmasıyla üretilmekle beraber, doğal kayaçlardan (bazalt) ve metalurjik atıklardan da (curuf, uçucu kül) üretilebilmektedir [1].

Camdan cam seramik malzemeye dönüşümü sağlayan kristalizasyon, cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısıl işlem programı ile elde edilir. Bu malzemelerde genellikle 1μm dolayında ve 1 μm'den daha küçük kristaller mevcuttur. Bu küçük kristallerin yanısıra ısıl işlem koşullarına ve camın bileşimine bağlı olarak artık kalan kalıntı cam fazlar da bulunmaktadır [1].

İç yapıları cam malzemeden kristallenme sonucu oluştuğundan cam seramik olarak isimlendirilirler. Ana cam içinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkendir. İstenilen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal

oluşumunu sağlamak için 1 cm^3 hacimde yaklaşık 10^{12} – 10^{15} çekirdek oluşumu gerekmektedir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek sıklığı elde etmek için camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi süreci sırasında çeşitli katkılar (çekirdeklendiriciler) kullanılır. En önemlileri TiO_2, Cr_2O_3, ZrO_2 ve P_2O_5 oksitleri ile platin grubu metalleri, diğer asil metaller ve floritler olan bu katkılar; çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonu sırasında bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çökelmesi sağlanır. Bu büyümenin morfolojisi çeşitli biçimlerde (dendritik, çubuk, levha, spiral, lamelar, sferülit, epitaksal) olabilir [1].

Geleneksel cam şekillendirme yöntemleri ile üretilen cam seramik malzemelerde amaç, kullanılan çekirdeklendiriciler ile ısıl işlem sıcaklık ve süresinin optimize edilerek, amorf olarak üretilmiş camın mikroyapısında ince taneli ve düzenli dağılmış kristallerin elde edilmesidir [1].

Camlarda kristallenme ile ilgili ilk bilgiler Fransız kimyacı Reamur tarafından 1739 yılında yapılan bazı deneylere dayansa da, cam seramiklerin tanımlanabilir ve tekrarlanabilir özelliklere sahip olarak ticari bir ürün şeklinde üretilmeleri bu çalışmalardan yaklaşık 200 yıl sonra Amerika Birleşik Devletleri'nde Corning Glass Works'da, S.D.Stookey'nin yaptığı araştırmalar sonucu olmuştur. Bir çalışma sırasında bir miktar ışığa duyarlı camı, bir aksama sonucu normal ısısının 300˚C üzerine çıkararak, erimiş cam kütlesi yerine orijinal camdan daha dayanıklı bir madde meydana getirmiştir. Bu yapıya Fotoceram adı verildi. Çekirdeklenmenin sağlanması için ışık kullanmak yerine, amorf yapılardan ısıl işlemler ile kristalize fazın fazla olduğu çekirdeklenmiş cam sistemleri geliştirildi. Bunun sonucunda; termal şoka dayanıklı ve yüksek dirençli cam seramik olarak adlandırılan malzemeler geliştirilmiştir [1].

3.2. Cam Seramik Malzemelerin Üretimi

3.2.1. Klasik Cam Seramik Üretim Yöntemi

Klasik cam seramik üretimi; homojen bir camın hazırlanması, istenilen şekilde şekillendirilmesi ve cam-seramiğe dönüştürülmesi için kontrollü ısıl işlem prosesinin uygulanarak kristalizasyonu aşamalarından oluşmaktadır [8].

3.2.1.1. Cam Üretimi

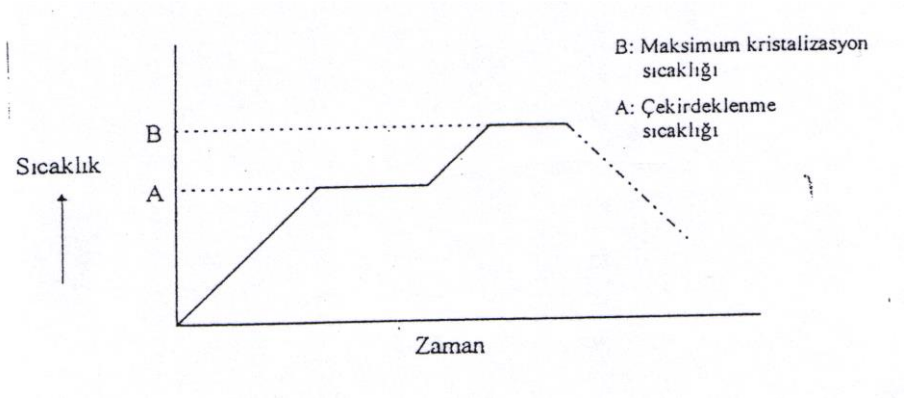
Cam seramik üretimi uygun özelliklere sahip camların üretimi ile başlar. Cam üretiminde kullanılan birçok hammadde vardır. Hammadde seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli noktalar; saflığı, fiyatı ve basit bileşimli olmasıdır. Ayrıca hammaddelerin hazırlanması, karıştırılması ve ergime dereceleri de göz önünde bulundurulması gereken diğer faktörlerdir. Camın ergime ve işlenme özellikleri ile cam seramiğin fiziksel ve mekanik özellikleri cam bileşimi ile kontrol edilir. Küçük miktarlardaki empüriteler bile camların ve cam seramiklerin özelliklerini etkileyebilir. Bu nedenle cam üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin mutlaka yüksek saflıkta olması gerekir. Başlangıç malzemeleri (hammaddeler) tartılıp karıştırıldıktan sonra cam fırınında ergitilirler. Ergitme küçük çaplı üretimlerde potalarda, büyük miktardaki üretim için tank fırınlarında cam bileşimine bağlı olarak 1250-1600°C sıcaklıkları arasında yapılır. Refrakter olarak yüksek kaliteli mullit esaslı refrakterler, mullitzirkon refrakterleri ve bazı bileşimler için platin kaplı potalar kullanılır [8].

3.2.1.2. Camın Şekillendirilmesi

Camlara şekil vermede kullanılan teknikler, cam seramik üretiminde kullanılacak camların şekillendirilmesinde de kullanılmaktadır. En basit teknik döküm olup bunun yanı sıra; haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle levha, şerit, boru, tüp veya çubukların üretimi mümkün olmaktadır. Üretilen camlarda soğuma sırasında meydana gelen gerilmeleri gidermek için kristalizasyon ısıl işleminde önce gerilme giderme tavlaması yapılır. Tavlama sıcaklığında camın viskozitesi 10^{12} - 10^{14} poise'dir [8].

3.2.1.3. Camın Kontrollü Kristalizasyon Isıl İşlemi

Cam-seramik üretiminde ısıl işlem prosesinin amacı, camı orijinal cam özelliklerinden çok daha iyi özelliklere sahip mikrokristalli seramiğe dönüştürmektedir. Burada geliştirilmek istenen en önemli özellik, mukavemet ve aşınma özellikleridir. Bu amaçla uygulanan ısıl işlemin genel karakteri şekil 2.1.'de verilmiştir.

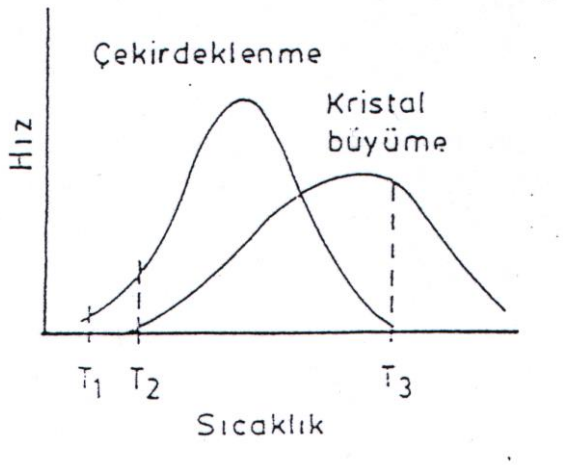


Şekil 3.1. Cam seramiklerin ısıl işlemi [8].

Daha az ve daha kaba kristaller üretmek yerine, daha sık ve daha ince kristaller üretme hedefi ısıl işlemin çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli ve daha kontrollü olunmasını da beraberinde getirir. Isıtma kademesi boyunca camın bileşimi çökelen değişik kristallere bağlı olarak değişmekte ve pek çok durumda kristalizasyon, kalıntı cam fazının refrakterlik özelliğini arttırmaktadır. Isıl işlem sırasındaki ısıtma ve soğutma hızı çok önemlidir ve dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Isıl işlem sırasında oluşan bazı kristal fazların yoğunluğunun orjinal cam faza göre değişebilmesinden dolayı, cam ile kristal fazlar arasında oluşan gerilmelerin cam seramiklerde çatlama ve kırılmalara yol açmasını önlemek için hızlı ısıtmadan kaçınılmalıdır. Yavaş ısıtma sayesinde bu gerilmeler cam fazın viskoz akışkanlığı ile önlenir [8].

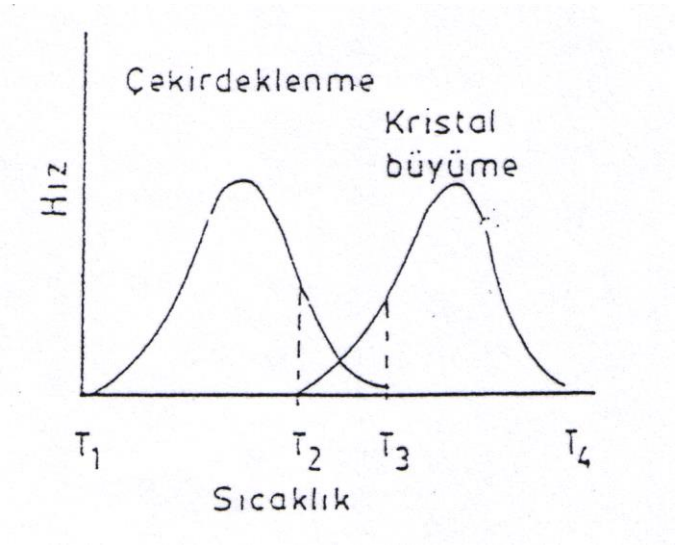
Kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi iki kademeden oluşmaktadır. İlk kademede, cam çekirdeklenme sıcaklığına kadar 2-10˚C/dk.'lık ısıtma hızı ile ısıtılır. Viskozitenin 10^{11} – 10^{12} poise olduğu sıcaklık optimum çekirdeklenme sıcaklığıdır. Cam bileşimine bağlı olarak bu sıcaklıkta bekleme süresi 0,5 – 2 saat arasında değişmektedir. Çekirdeklenmenin sağlanmasından sonra ikinci kademe olan kristallerin büyümesinin sağlandığı daha yüksek bir sıcaklığa kontrollü bir hızla ısıtılma gelir. En yüksek kristalizasyonun gerçekleştirildiği ve parçada önemli bir distorsiyonun olmadığı sıcaklık kristal büyütme sıcaklığı olarak kabul edilebilir. Yapılan iyi bir kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi sonucunda ortalama tane boyutu 1μm olan mikroyapı elde etmek mümkündür [1].

Kristallerin oluşumu çekirdek sayısına, kristal büyüme hızına ve camın viskozitesine bağlıdır. Uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işleminde çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıkları birbirlerine yakın olurlarsa kontrol etmek mümkün olamayacağından iyi bir sonuç almak da mümkün olmaz [1].



Şekil 3.2. Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının yakın olduğu sıcaklık – hız grafiği [1]

Uygulanan ısıl işlem Şekil 3.2.'deki gibi olursa, T_2 ve T_3 sıcaklıkları arasında oluşan çekirdekler oluşur oluşmaz büyümeye başlarlar ve sonuçta yapıda kalın kristallerin oluşmasına neden olurlar. Şekil 3.3.'de de gösterildiği gibi T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasındaki fark ne kadar büyük olursa bu iki kademe birbirinden o kadar iyi ayrılır ve kontrollü kristalizasyon ısıl işlem prosesini gerçekleştirmek de o kadar kolay olur. Bunun sonucunda yeterli sayıda çekirdek oluşturularak, daha sonra sıcaklığın T_3 ve T_4 sıcaklıklarına artırılması ile hızlı kristal büyümesini sağlamak mümkün olur [1].



Şekil 3.3. Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının farklı olduğu sıcaklık – hız grafiği [1].

3.2.2. Toz Yöntemleri ile Cam Seramik Üretimi

Klasik cam ve cam seramik hazırlamaya alternatif bir üretim yöntemi de toz tekniğidir ve tozların preslenip sinterlenmesi ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemin geleneksel seramiküretim yöntemlerine göre farkı, başlangıçtaki tozların amorf olmasıdır. Bu yöntemde fırınlarda ergitilmiş olan sıvı cam su içerisine dökülerek hızlı bir şekilde soğutulur. Küçük taneler halinde elde edilen camlar öğütülerek toz haline getirilir. Bu şekilde cam seramik üretiminde kullanılan tozlar genellikle 1-30 μm arasında değişen tane boyut dağılımına sahiptirler [6].

Preslenen cam tozlarının sinterlenmesiyle cam seramik üretiminde iki yol izlenir. Birinci yöntemde preslenen kompakt cam malzeme camsı bir yapı olacak şekilde sinterlenir ve daha sonra ısıl işlem uygulanır. Diğer yöntemde ise, sinterleme adımı için kullanılan aynı pişirme süreci boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme meydana gelir. Tozların direk sıcak preslenmesiyle de bir safhada cam seramik üretmek mümkündür. Bu, camların akışkanlığı ile gerçekleşir ve sinterleme sıcaklığı camların yumuşama ve oluşum sıcaklıkları arasındadır. Kristallerin oluşumu, cam tanelerinin kırılma yüzeyinde tüm numune boyunca homojen bir şekilde gerçekleşir. Fakat burada, presleme sırasında sinterleme ve kristalizasyonun birlikte gerçekleştirilebilmesi için şartların çok iyi ayarlanması ve kontrol edilmesi gereklidir [6].

3.2.3. Sol – Jel Tekniği İle Cam Seramik Üretimi

Camların ve cam seramiklerin diğer bir üretim yöntemi ise sol-jel tekniğidir. Bu yöntemin geleneksel cam üretiminden farkı; yüksek sıcaklıklarda eriyikten değil, oda sıcaklığında çözeltilerden yola çıkılmasıdır. Bu yüzden, bu yöntem soğuk metod olarak da tanımlanmaktadır. Başlangıç malzemeleri genelde alkoksitler ve metal tuzlarıdır. Su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu jel haline dönüşür. Daha sonra jeller ısıl işleme tabi tutularak cam haline dönüştürülür. Bu yöntem ile büyük boyutlu camların elde edilmesinde zorluklar vardır. Hidroliz ürünlerinin ve organik kalıntıların kurutma ile uzaklaştırılması sırasında numunede çatlaklar oluşabilir. Sol-jel yöntemiyle elde edilen amorf tozların preslenip sinterlenmesiyle cam seramik üretilir. Sol-jel ile üretilen cam tozlarından cam seramik üretiminde, yukarıda bahsedilen presleme + sinterleme + ısıl işlem, presleme + sinterleme veya sıcak presleme yollarından birisi izlenir. Sol-jel tekniğinin geleneksel klasik cam üretimine karşı en önemli avantajları; başlangıç malzemelerinin çok temiz olmasının yanı sıra molekül bazında karıştırılmasından dolayı çok saf ve temiz camların elde edilebilmesiyle, çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretilebilmesidir. Ayrıca, sol-jel tekniği kullanılarak fiber takviyeli cam-seramiklerin üretimi de mümkündür [6].

3.3. Cam Seramik Üretiminde Kullanılan Çekirdeklendiriciler ve Özellikleri

Cam seramiklerin üretiminde kullanılan çekirdeklendirici veya kristalizasyon katalistlerinin, cam içerisinde kolloidal boyutlarda partiküller halinde homojen olarak dağılması istenmektedir. Yapıya homojen olarak dağılan bu partiküller camların kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi prosesi esnasında çekirdeklenme merkezlerini oluştururlar [6].

Çekirdeklendirici olarak metaller veya oksitler kullanılmaktadır. Metallerin (Cu, Au, Ag ve Pt grubu) renklendirici olarak kullanıldığı uygulamalar da vardır. Çekirdeklendirici olarak sıklıkla kullanılan oksitler ise TiO_2, P_2O_5 ve ZrO_2'dir. Bu oksitlerin çekirdeklenme etkileri katı halde faz ayrışmasına neden olmalarıdır. Cam yapısı içerisinde bu oksitler çözünmüş halde bulunurlar ve faz ayrışması esnasında oksit bileşiği oluşturarak çekirdeklenme merkezlerinin meydana gelmelerini sağlarlar [6].

Teknolojik olarak cam seramik üretiminde çekirdeklendiricilerde olması gereken önemli özellikler aşağıda verilmiştir;

- Çekirdek ile çekirdeklendirici arasında arayüzey boyunca güçlü bir çekim kuvveti,
- Atom veya iyonların düşük sıcaklıklarda difüze olabilmeleri,
- Cam oluşum sıcaklığında çabuk ergiyebilmeleri,
- Çekirdeklenme için gerekli enerjinin, homojen çekirdeklenme durumundan daha düşük olmasıdır.

3.4. Cam Seramiklerin Özellikleri

3.4.1. Mikroyapı ve Porozite

Cam seramik malzemelerin sahip oldukları en belirgin özellikleri çok küçük tane boyutları olması ve bu özelliklerinin malzemenin son özelliklerini de etkilemesidir. Bu özelliklerinden dolayı cam seramik malzemeler; mikroyapısında kristallerin gelişigüzel tüm mikroyapıya dağıldığı, gerçek anlamda bir polikristal mikroyapısı gösterirler. Çoğunlukla uygulamalarda cam seramik malzemelerin ortalama kristal boyutunun mikron altı (500- 600 A°) mertebesinde olması istenmektedir. Cam seramik malzemelerin mikroyapılarında çeşitli boşluk veya gözenek gibi hatalar bulunmaz. Camdan cam seramiğe geçiş esnasında gerçekleşen hacimde azalma, minimum seviyededir; bazı cam seramiklerde ise kristalleşen fazların özgül ağırlıklarının camlara oranla daha az olmasına bağlı olarak geçiş esnasında hacimde artış da gerçekleşebilmektedir. Cam seramik malzemelerde mikryapının özelliklerle olan ilişkisi Tablo 3.1.'de verilmiştir [1].

Tablo 3.1. Cam seramiklerde mikroyapı – özellik ilişkileri [1].

Mikroyapı	Özellik
Porozite	Mukavemet
Kristal boyutu	Optik Özellikler
Kristal konsantrasyonu	Elektriksel Özellikler
Kristal Bileşimi	Termal Özellikler
Kristal yapısı	Kimyasal Özellikler
Kristal yönlenmesi	
Malzemenin uniformluğu	

3.4.2. Kimyasal Kararlılık

Kullanılacak olan cam seramik malzemelerden su ya da diğer bazı kimyasal sıvıların yarattığı etkilere karşı kimyasal açıdan dayanıklı olması beklenmektedir. Bazı tip cam seramikler korozyona karşı yüksek dayanıklılık göstermektedir. Yapılan basit korozyon deneyleri sonucunda, cam seramik numunelerin mikroyapısında, asidik ortamlarda genellikle mikronaltı tane büyüklüğü mertebesindeki kristallerin kararlılık gösterdiği, daha büyük taneli olan kristallerin ve artık cam fazın ise asitler tarafından aşındırıldığı gözlemlenmiştir [1].

3.4.3. Özgül Ağırlık

Cam seramiklerin özgül ağırlıkları ile camların veya geleneksel seramiklerin özgür ağırlıkları 2,42 ile 5,88 g/cm^3 arasında değişen, benzer mertebelerdedir. Bileşimde yer alan oksitlern özgül ağırlığa olan etkisi camlardaki ile aynıdır. Bunun nedeni camdan cam seramiğe geçiş esnasındaki hacim azalmasının minimum olmasıdır. Yapılarında BaO veya PbO içeren cam seramikler yüksek özgül ağırlıklara, yapılarında Li_2O içeren cam seramikler ise düşük özgül ağırlıklara sahiptirler. Bileşimlere ilave edilen bazı oksit fazlarının, bazı cam seramiklerin özgül ağırlıklarına önemli miktarda etkisi olabilmektedir [1].

3.4.3. Termal Özellikler

Cam seramik malzemelerde yüksek mekanik dayanıklılık ve kararlılığın sağlanabilmesi için oldukça yüksek termal şok dayanımına sahip olmaları gerekmektedir. Isıl genleşme katsayısının çok düşük olması ile oldukça yüksek termal şok dayanımının sağlanması mümkün olmaktadır. Cam seramik malzemelerin çok yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesinin nedeni de bu malzemelerin çok düşük hatta eksi değerlikli ısıl genleşme katsayılarına sahip olmalarıdır [1].

3.4.4. Mekanik Özellikler

Camlar ve diğer geleneksel seramiklerde de olduğu gibi, cam seramik malzemeler de düşük sıcaklıklar ve oda sıcaklığında gevrek ve kırılgan davranış göstermektedir. Ancak cam seramik malzemelerin mekanik mukavemetleri camlara oranla daha yüksektir. Cam seramik malzemelerin elastik modülleri de camlardan ve bazı tür seramiklerden yüksektir, fakat sinterlenmiş saf oksit seramiklerinden daha düşüktür [1].

3.5. Cam Seramiklerin Kullanım Alanları

Cam seramiklerin mühendislik seramikleri olarak ifade edilen genel malzemeler sınıfı içerisinde yer aldığı kabul edilir. Mühendislik bakımından seramiklerin yük altında, özellikle çekme gerilmesi altında kırılganlığı sürekli olarak üzerinde durulan bir konudur. Bu nedenle, seramik bir malzemeyi kullanma ihtiyacı ortaya çıktığı zaman dizayncılar çok dikkatli davranırlar ve son çare olarak bu malzemeleri kullanırlar. Cam seramikleri de içerisine alan seramik malzemeler grubu, genellikle mühendislik uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. Diğer herhangi bir malzeme grubununkine benzemeyen ve bu malzemelerin karşılayamayacağı sertlik, aşınma direnci, oksidasyona, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve diğer geçirim karakterlerinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel birtakım uygulamalarda kullanılırlar. Tablo 3.2.'de cam seramik sistemleri, genel özellikleri ve uygulama alanları özetlenmiştir [1,7,8].

Tablo 3.2. Cam seramik sistemlerinin kullanım alanları [1,7,8].

Sistem (katalist)	**Ana Kristal Faz**	**Özellik**	**Uygulama Alanı**
Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (ZrO_2,TiO_2)	β-kuvars, β-spodümen, β-ökriptit	Düşük ısıl genleşme, yüksek sıcaklık direnci, transperanlık	Mutfak eşyaları, teleskop aynaları, fırın üstleri
Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (P_2O_5)	Li_2O-$2SiO_2$	Dielektrik özellikler, kimyasal dirençli	Elektronik yalıtım, optik kodlama, manyetik kayıt kafası, elektrik kovanı
MgO-Al_2O_3-SiO_2 (TiO_2 - P_2O_5)	Kordierit	Radar geçirgen, düşük genleşme, yüksek mukavemet	Füze başlığı, radar kubbesi
PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2 (F)	Rankinit	Isı ve vakum yalıtımı	Elektroteknoloji, mikroelektronik devreler, kapasitör
BaO-Al_2O_3-SiO_2 (TiO_2)	Selsian $BaTiO_3$	Yüksek mukavemet, termal şok direnci	Mutfak eşyaları
SiO_2-Al_2O_3-MgO-K_2O (F)	Flogopit mika	Tornalanabilir, dielektrik özellik	Elektroteknoloji, izalatör, hermetik eklemler
SiO_2-CaO-Na_2O (P_2O_5)	Apatit	Vücuda uyum, mukavemetli, kimyasal dirençli	Dişçilik, vücut protezleri
SiO_2-Al_2O_3-MgO (TiO_2)	Mg-Al titanat	Sert, mukavemetli, aşınmaya dirençli	İnşaat malzemesi
SiO_2-Al_2O_3-CaO (ZnO)	Volastonit	Sert, mukavemetli, kimyasal dirençli	Dış cephe malzemesi
SiO_2- Al_2O_3-MgO-CaO (sülfit, florit, oksit)	Volastonit, Anortit, Piroksen, Diopsit	Sert, mukavemetli, aşınma ve kimyasal dirençli	Yer karosu, dış cephe malzemesi, pompa, boru

4. İŞLENEBİLİR CAM-SERAMİKLER

İşlenebilir cam-seramikler diğer tüm cam-seramik malzemeler gibi ergitme ve döküm işlemleri sonucunda elde edilen cama kontrollü olarak çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısıl işlemleri uygulanması sonucunda oluşturulan malzemelerdir. İşlenebilir cam-seramikleri özel kılan taraf çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısıl işlemleri sonucunda malzemenin mekanik şekillendirmeye imkan sağlayan uygun bir mikroyapıya sahip hale gelmesidir [1].

Cam-seramik malzemelerin bu grubu; mekanik şekillendirmenin yanında iyi elektriksel ve mekanik özellikleri birleştiren cam-seramik malzemeleri kapsar. Bu malzemeler, kristal faza dönüşüm sonrasında, çeliğin hızlı-şekillendirilmesi ve metallerin işlenmesinde yararlanılan aletler kullanılarak şekillendirilebilir. Bahsedilen şekillendirme işlemleri; kesme, ezme, delme ve öğütme proseslerini içerir [1].

4.1. Mika Esaslı İşlenebilir Cam Seramikler

İşlenebilir cam seramikler yeni bir araştırma konusudur. Bütün cam ve cam-seramikler ile makinelerde çalışılabilmesine rağmen, örneğin parlatma, elmas kesim, vs. gibi, işlenebilir cam seramikler daha özellikli parçaların imalinde kullanılmaları ile karakterize edilebilen yeni bir malzemedir [9].

İşlenebilir cam seramik, metaller gibi delinebilen, tornalanabilen, frezelenebilen veya tel haline getirilebilen cam seramik olarak tanımlanabilir. Bu cam seramikler, metalleri işlemekte kullanılan aletler ile işlemeye yatkın olmaları açısından diğerlerinden ayrılırlar (far-reaching application). Konvansiyonel cam veya cam-seramik uygulamalarında makineler çalışılan parça üzerinde çatlama ve kırılmalara neden olur [9].

Bu camlardaki gelişmenin temeli, mika fazının belirli ana cam fazından kontrollü çöktürülmesidir. İşlenebilir cam seramikler ilk defa Corning' de geliştirilmiştir (Patentleri Stoskey, Beall ve Grossman) ve Beall ve Grosmann tarafından

yayınlanmıştır. Uluslararası ilk ürün Macor adındadır ve aşağıdaki temel kompozisyondadır [9].

%44 SiO_2 %16 Al_2O_3 %8 B_2O_5 %16 MgO %10 K_2O %6 F

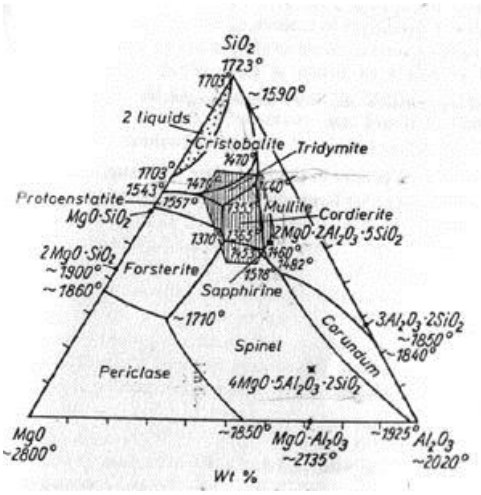
Cam yapımı ve seramikleştirme işlemi tipik diğer cam seramik prosesine benzer. Çökelen kristalin faz potassium phlogopite ($KMg_3(AlSi_3O_{10}F_2)$ dir. Toplam hacmin 2/3 den fazlasını oluşturan mika fazı işlenebilirliği sağlar [9].

Bu malzeme çok hızlı gelişen, çoğu uygulamalarda kullanılan, kısmi olarak da metallerin yerini alan bir malzemedir. Bu arada bu cam seramikler doğal olarak metallerin sünekliği ile yarışamaz. Tümüyle yeni özellik kombinasyonları sunar [9].

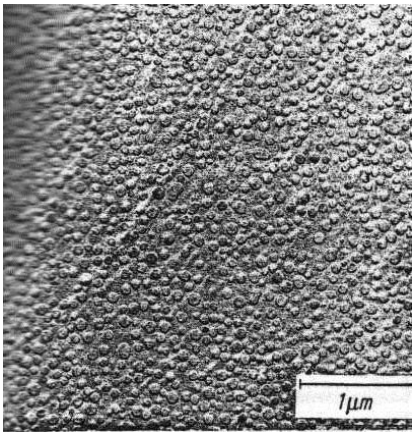
4.1.1. %11,2 F ve %5,2 Na_2O İşlenebilir Cam Seramikleri

Bu özel durumda temel cam formu üçlü MAS sisteminde seçilmiştir. Ağırlıkça %10 MgO, %21,1 Al_2O_3, %68.9 SiO_2. Şekil 4.1. de görüldüğü üzere, kompozisyon tridimit bölgesindedir, ancak kordierit e yakındır [9].

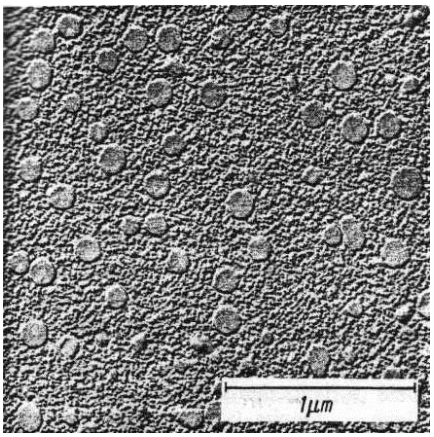
Bu bölge optimal sayılmıştır, çünkü yüksek SiO_2 içeriği yüksek kimyasal kararlılığı garanti eder. Tridimit ile kordierit arasındaki ötektik bölge teknolojik avantaj sağlar çünkü ergime sıcaklığı düşüktür öte yandan faz ayrışması eğiliminin düşmesi iç yapı oluşum prosesinin birinci derecede neden olduğu sonuç ürün özellikleri açısından dezavantajlıdır. Oksijen ile florin iyonlarının yer değiştirmesinin faz ayrışma eğilimini oldukça yükselttiği bilinmektedir. Bu nedenle %11,2 F damlacıklı (droplet) yapıya neden olur (Şekil 4.2.-4.3.) [9].



Şekil 4.1. Magnezyum alüminosilikat 3 lü faz denge diyagramı [9]



Şekil 4.2. MAS sistemindeki camdan MgO ve Al_2O_3 ce zenginleştirilmiş silikat droplet fazın çökelmesi [9]



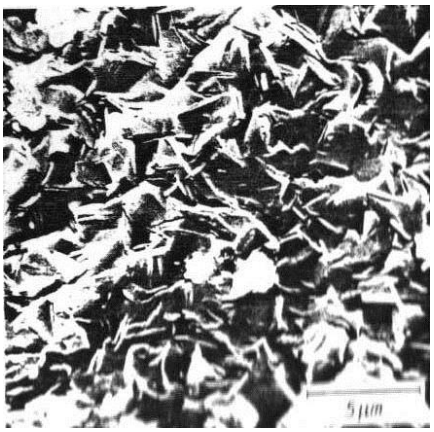
Şekil 4.3. Şekil 4.2'deki MAS sistemindeki camın %11,2 mol oksijen iyonunun florin iyonuyla yer değiştirmesi sonucunda oluşan mikro yapısı [9]

4.1.1.1. Kristalizasyon

F-olmayan temel cam ısıtıldığında, Mg ve Al içeren kararsız yüksek kuarz katı çözeltisi 960ºC civarında çökelir. Bu katı çözelti faz, eğer yapıda %8 molden yüksek ($MgO+Al_2O_3$) gömülü (embedded) olarak yüksek kristal latiste bulunuyorsa oda sıcaklığında kararlıdır. 1130ºC ye çıkıldığında kararlı kordierit fazı $Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$ görülür. Bu etki faz ayrışmasının işlemesine açıklık sağlar. Bu droplet fazdaki Mg, Al iyonlarının zenginleşmesine yol gösterir, yani kompozisyon kordierit bölgesine ilerler [9].

Eğer F içerikli temel cam aynı ısıl işleme tabi tutulursa, 960ºC de F-siz camda yüksek silika katı çözeltisi oluşurken, 910ºC de kordierit fazı çökelir. F-siz cam da

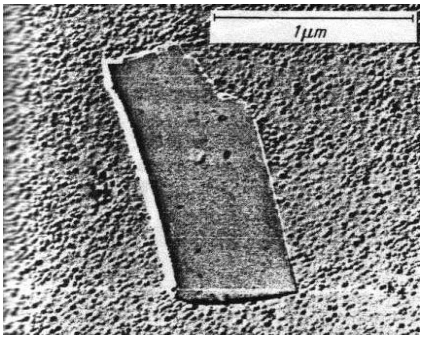
ısının artmasıyla oluşanlar, karışmazlığın artması olarak da adlandırılabilir, F içerikli camda, kristal fazın çökelmesinin doğasına etki eden florin ve oksijenin yer değiştirmesi ile gelişir. Ancak bir koşul göz önünde bulundurulmalıdır. Her iki tür durumda da kristalizasyon prosesi sadece yüzeyde oluşur, geri kalan kısımda kristalizasyon gerçekleşmez. Görünüşe göre, yüzeydeki oksijen miktarının artması, yüksek valans iyonlarının koordinasyonunda çok önemli bir rol oynamakta, bu da kristalizasyona neden olmaktadır. Eğer F (MAS) sistemine %5,2 Na_2O da ilave edilirse, oksijen varlığı artar, ani hacim kristalizasyonu oluşur. Ancak bu durumda çökelen faz bir mika fazıdır: Sodium phlogopite ($Na_{0,5\text{-}1}Mg_3$ ($AlSi_3O_{10}F_2$)) (Şekil 4.4.) [9].



Şekil 4.4. Bileşimine flor ve %5,2 mol Na_2O eklenmiş MAS bileşimindeki camın mikro yapısı [9]

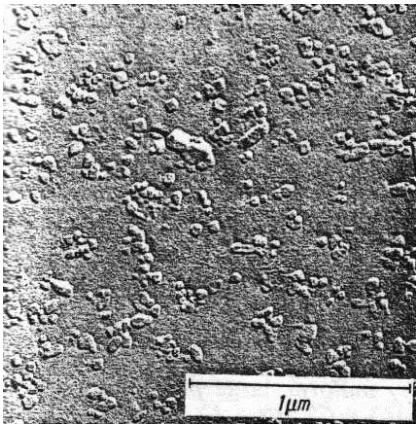
4.1.1.2. Çekirdeklenme ve Kristalizasyon Kinetiği

Eğer temel cam formu Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F ergitilip hemen soğutulursa çok sayıda küçük taneli droplet-shaped (damla şekilli) içeren, karışmaz (immiscibility) mikroyapı ortaya çıkar (Şekil 4.5).



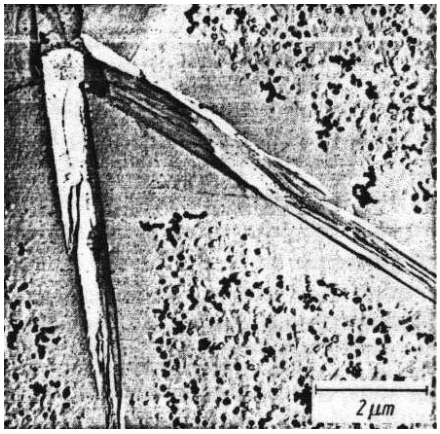
Şekil 4.5. Şekil 4.4'deki camın hızlı soğutulması sonucu oluşan küçük dropletler [9]

Tekrar ortam sıcaklığını 780°C ye çıkararak ısıtıp, burada 48 saat tutulduğunda, damlacıklı yapı tamamen kristalleşir. Mikroyapıda, sellaite (MgF_2) ve norbergite ($2MgO.SiO_2.MgF_2$) fazları oluşur (Şekil 5.14) [10].



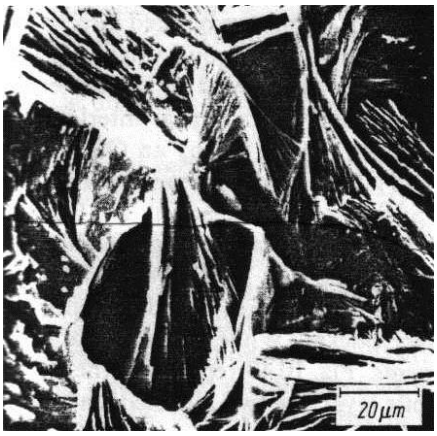
Şekil 4.6. Şekil 4.5'de verilen camın yavaş şekilde tekrar ısıtılarak 780°C de sellaite (MgF_2) ve norbergite ($2MS.MgF_2$) in kristalizasyonu [9]

Sıcaklığı 780°C den 980°C ye çıkarıp 15dk. tutma sonunda, sellaite ve norbergite, Na-phologopite'e (Şekil 5.15) dönüşür. Proses tamamıyla fosfatlarla opaklaştırılmış camların kristalizasyonuna benzer.



Şekil 4.7. Şekil 4.6'daki camın 980°C nin üzerinde ısıl işlemi sonucu sellaite ve norbergit kristallerinin büyük sodium phlogopite mika kristallerine dönüşmesi [9]

780°C lık sellaite ve norbergite formasyon sıcaklığı yavaş geçilirse, uniform ve küçük phologopik kristalleri oluşur. Eğer hızlı geçilir veya ergime sıcaklığından 980°C ye indirilirse büyük phogopite kristalleri oluşur (Şekil 4.8).

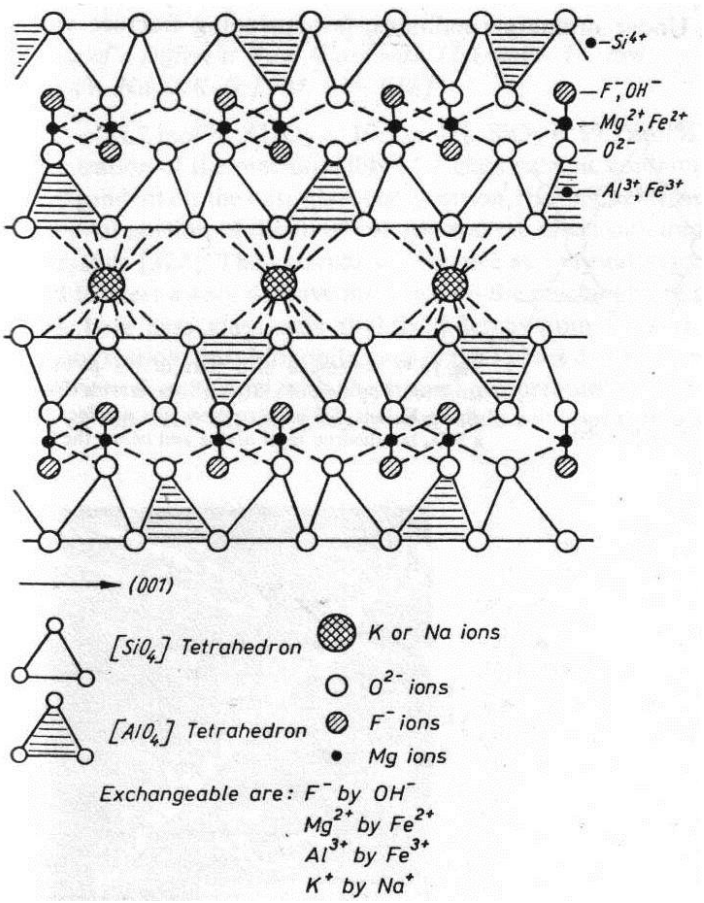


Şekil 4.8. Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F ana cam fazdaki büyük sodyum phlogopite kristalleri [9]

4.1.1.3. İşlenebilirlik

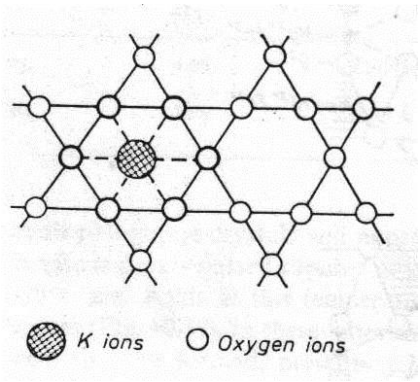
İşlenebilirlik tamamen ve birinci derecede, camdan mika kristal fazının kontrollü çökelmesine bağlıdır. Mikalar, katmanlı yapıda ve 001 tabakasından mükemmel sıyrılabilen tabakalı silikatlardır. Yapıları, Na^+ veya K^+ tabaka paketi iyonları arasındaki zayıf bağ ile karakterize edilir (Şekil 4.9.). Bu tabaka paketleri (layer packets) sıkı bağlanmış 2 $(Si_2O_5)^{2-}$ tabakası ile ilişkidedir. Karakteristik olarak, her tabakadaki dördüncü tetra hedron, AlO_4 tetra hedronunun 6. halkası olur. Sıkı bağlı bir tabaka yapısı, Mg^{3+} ve F^+ iyonlarının brusit tabakası formunu oluşturması ile meydana gelir [9,13].

Şekil 4.10 da şematik olarak gösterildiği üzere, Mg^{2+} iyonları, tetra hedronların köşelerini temsil eden O^{2-} iyonlarına direk temas halindedir. Mg^{2+} iyonunun 2. valansı da her zaman tetra hedronun merkezinde bulunan F^- iyonuyla ilişiktir. Bu şekilde 2 tetra hedron içten kilitlidir (inter locked). Mg^{2+} iyonu Fe^{2+} ile F^- iyonu da OH^- iyonu ile yer değiştirebilir. Gene şekilde gösterildiği üzere Mg^{2+} iyonlarının bağlandığı 2 tetrahedron tabakasının valansı 6 koordinasyon sayısına sahiptir. Her 3 tabaka paketi K^+ ve Na^- iyonlarıyla zayıf bağlanmıştır. SiO_4 veya AlO_4 tetra hedrlerindeki çıkıntı yapan kararsız O^{2-} iyonlarının şarj dengesi bu alkali iyonlarının bir fonksiyonudur [9].

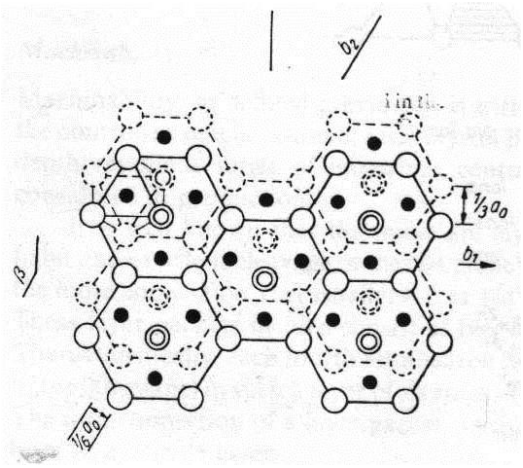


Şekil 4.9. Phlogopite yapısının şematik gösterimi [13]

Şekil 4.10 a göre bütün alkali iyonları, her biri 1 tabaka paketine ait olan 6 O^{2-} iyonuyla 12 koordinasyon yapar. Şekil 3.11, phlogopite (001) tabaksının tam yapısınını temsil eder. Paketteki 2 terahedron tabakası bir şekilde sendeler (staggered).



Şekil 4.10. Phlogopite yapısının küçük bir parçasının şematik gösterimi [9]



Şekil 4.11. Phlogopite yapısıdaki (001) düzleminin şematik gösterimi [9]

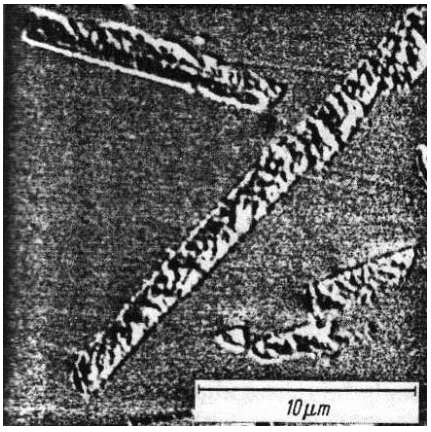
Alkali iyon tabakasının (001) düzleminde hızlı gelişmesi, mika yapısının işlenebilirliğinde önem taşımaktadır. Normal koşullarda, yapının hızlı yayılması hatalara neden olur. Phlogopite seramiklerde özel bir durum "card house" yapısı olarak adlandırılır. Alkali tabakanın gelişimi, her zaman (001) yönünde olur ve bir düzlemden diğer komşu düzleme geçer. Yapının işlenebilir olması için yayılma sabit olarak yön değiştirmeli ve çabuk bozunmalıdır [9].

Cam seramiklerin mekanik özellikleri sadece yapı içindeki kristalin fazın varlığına bağlı olmayıp aynı zamanda kristallerin yapıdaki dağılımına da bağlıdır. Çoğu konvensiyonel cam seramikte, kristaller cam matriste gelişi güzel olarak disperse olurlar, bu da tokluk ve dayanımı düşürür. Mika cam seramiklerinin işlenebilirliği, mikro sertliklerine ve kırılma tokluklarına bağlıdır. Tamamen içten kilitli (inter-locked) mika kristallerine sahip, 2-3 GPa gibi düşük sertlik değerine sahip malzeme, mika kristallerinin kolayca deformasyona uğramasını sağlar. Mika tanelerinin beklenen tane boyutu homojen değişik bir dağılım göstermediği için mika cam seramiklerinin mikro sertliklerinin açıklanmasında problem vardır. Şekil (Boy/çap) oranının düşük olması durumunda işlenebilirlik için hacimsel olarak 2/3 oranında mika kristallerinin var olması gerekir. Boy/çap oranının ve kristalleşmenin artması ile mikro sertlik düşer [9].

Mikrokristalin fazı mika ve apatit içeren işlenebilir biyoaktif cam seramikler iyi mekanik dayanım, yüzey tokluğu, biyouyumluluk ve istenilen ölçüde biyoaktiflik gösteren malzemelerdir. Bu sınıf cam seramikler, gelişi güzel yönlenip cam matriks fazında üniform olarak dağılan yüksek oranda tabakalı mika kristallerinin varlığından ötürü, diğer cam seramiklere göre daha iyi işlenebilirliğe sahiptir. Diğer cam

seramiklerde olduğu gibi işlenebilir cam seramiklerin özellikleri malzemedeki birincil kristal fazın, çeşidine, büyüklüğüne ve hacim oranına bağlıdır [13].

İşlenebilirliği etkileyen bir diğer çok önemli husus da kristal boyutudur. Küçük phlogopite kristalleri içeren cam seramiğin işlenebildi ği ancak işlenebilirliğin büyük kristaller içeren cam seramikler kadar iyi olmadığı bulunmuştur. Öte yandan eğer kırılma yayınması olayı çok hızlı olursa, yeni sıyrılma prosesi için tekrarlanan enerji gereksinimi hasıl olur. Bu nedenle kesin optimum kristal boyutu tespit edilmiştir. Yeniden kristalleşme ısıl işlemi programının kontrollü olarak yapılmaması işlenebilirliği kötü etkiler. Şekil 5.20 de görüldüğü üzere, genelde uzun çubuksu yapılar ince taneli yapının dönüşmesine neden olurlar. Bu, komşu kristallerin kolay kırılmasını teşvik eder ve bu da işlenebilirliği etkiler [9].



Şekil 4.12. Uzun süre ısıl işlem görmüş camdaki Na-phologopite kristalleri [9]

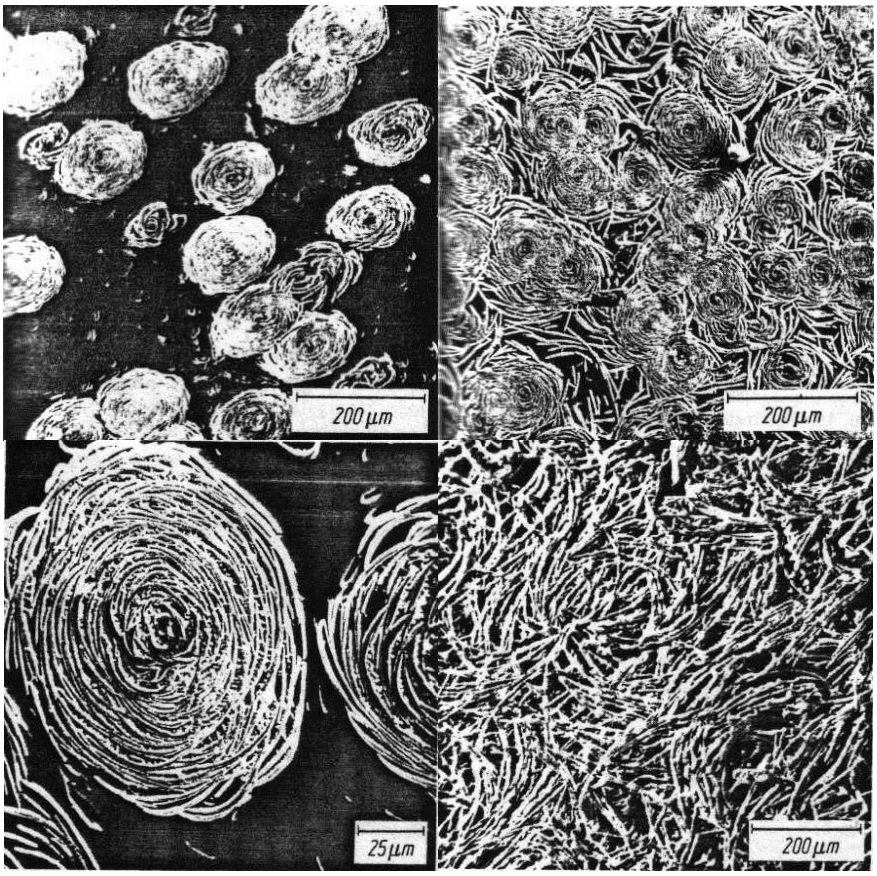
4.1.2. %11,5 F ve %6,4 Na_2O/K_2O İşlenebilir Cam Seramikleri

MgO: %21,2 Al_2O_3: %19,2 SiO_2: %59,3

Mika içerikli cam seramiklerin işlenebilirliğinin optimizasyonu; temel cam bileşimine, camın ısıl işlemine, toplam hacimdeki kristal oranına ve kristallerin yönlü konfigürasyonuna bağlıdır. Dış görünüm ve kristal agregasyonu da cam seramiğin işlenebilirliğini etkileyen diğer faktörlerdir [9].

Bu camların önceki camlara olan ufak farkı ısıl işlem sıcaklığıdır. 750-1000°C arasında, phlogopite kristalleri, düz yapraklı (flat sheets) yapıya nazaran sferik lamelli yapıda gözükür, bu da lahana (cabbage) şeklindeki yapıya benzer (Şekil 4.13-16). Bu da işlenebilirliğin 4-5 kat artmasını sağlar. Sferifik yapı, ilk phlogopite kristalinin çökelmeye başladığı zaman görünür. 1000-1200°C de cam yeniden

temperlendiğinde, phlogopite kristalleri yeniden çekilir. Şekil 4.16 prosesin başlangıçtan sonraki durumunu göstermektedir. Gerilmiş hal (streched state), numunenin hızlı soğutulması ile kendini korur. İlk yapı analizleri, bu yeni phlogopite kristallerinin şeklini, Na^+ ve K^+ konsantrasyonlarının geliştirilmesi kadar, kristallerin dioktahedron-trioktahedron modifikasyonuna da başladığını gösterir. Bu işlem doğal olarak çok komplekstir, bu durum her bileşenin konsantrasyonunu ayarlamak ile kontrol edilebilir [9].



Şekil 4.13-4.16. Phlogopite kristallerinin sferifik lamelli düzeni [9]

Toplam (Al_2O_3+MgO) içeriğinin sistematik artışı, SiO_2 nin phlogopite kristallerinin (sperifik lamelli konfigürasyon) kordierit kristallerine geçişini teşvik eder. Eğer sodyum ve potasyum iyonları tetrahedronların stabilize etmek için gerekli miktarda bulunmaz ise, kordierit tetrahedron halkasında oluşur. Kordierit içindeki bütün $[AlO_{4/2}]^-$ grupları, Mg^{2+} iyonları ile stabilize edilir [9].

4.2. Tıpta Kullanılan Biyocam Seramiklerde Gelişmeler

4.2.1. Giriş

Son on yıl içinde tıp alanında yeni cihazların yanında yeni malzemelerdeki gelişmeler çok ileri gitmiştir. Modern tıptaki gelişmeler, metal ve alaşımlar, sinterlenmiş korundum, organik polimerler (kompozit malzemeler), camsı karbon vs. gibi malzemeler olmadan düşünülemez. Biyocam seramikler doğa bilimleri ve tıp alanında daha hala başlangıç aşamasında olan yeni araştırma alanları açmıştır. Çok değişik özellik varyasyonlarının geliştirilebilmesinden dolayı, tıpda kullanılan biyocam seramikler, diğer geleneksel implant malzemelere göre büyük avantajlara sahiptir. Biyo camların temel 2 özelliği: biyo-uyumluluk (malzemenin toksit etki ortaya çıkarmaksızın vücuda olan uyumu) ve biyo-aktiflik (vücutta büyüme) özellikleridir. Halen kullanılmakta olan biyocam seramikler vertebra, orta kulak, gırtlak, burun, göz, bütün kafatasında kullanılmasının yanı sıra, kol, bacak, eklem, diş kökü, diş yapısı olarak kullanılabilir. Uzun zaman ve yük altında bu kemik-biyocam-seramiklerin davranışları sorusu daha tam olarak cevaplanamamıştır. Bütün araştırma alanları halihazırda bunu açıklamak için çok yenidir. Ancak malzemenin olumsuz etkileri henüz gözlenememiştir [9].

4.2.2. Biyo-cam seramiklerdeki gelişmeler, mevcut durum, ihtiyaçlar ve hedef

Tıp alanında halihazırda önemli gelişmeler olmasına rağmen, gün geçtikçe ilerleme olmaktadır. Silikofosfat camları, genellikle metallere, sinterlenmiş aluminyum oksitlere ve diğer implant malzemelere ince film olarak kaplanmaktadır. Bu camlar yüksek apatit içeriğinden dolayı, kemik yapısına çok yakındır. Ayrıca bu cam filmler ısıl işlem ile kısmen kristalin apatit yapısına dönüştürülüp kullanılmaktadır. Bu cam-ilişkili camlar veya cam seramik filmler kısmen biyoaktivite ve biyouyum göstermektedir. Ancak bu filmler zamanla çözünmekte ve etkisini kaybetmektedir. Bu özellik diğer uygulamalar için cam seramiklerdeki gelişmeleri hızlandırmıştır. Ayrıca sinterlenmiş seramikler katı malzeme olarak geliştirilmiştir. Sinterlenmiş ürünlerden kristalin apatit üretim yöntemi de vardır. Toz formundaki fosfat camlarından ısıl işlemler ile kristalin apatit üretmek de sinterlenmiş ürünlere girer. Fosfat cam tozları ile silikat cam tozlarının sinterlendikten sonra beraber çöktürülmesi ürünün özelliklerini modifiye eder. Bu ürünün biyo aktifliği veya

porozitesi, apatit fazının varlığı ile azalır ya da çoğalır. Bunlar sert metal aletleri ile işlenebilir. Porozite ve göreceli düşük mekanik mukavemet sıklıkla büyük dezavantajdır [9].

Cam seramik ürün üretimindeki önemli bir ilerleme, katı camın ısıl işlem görmek suretiyle cam seramik üretilmesidir. Hentch et al. bu konuda ilk önemli adımı atmıştır. Kullandığı temel camın bileşimi %45 SiO_2, %24,5 CaO, %24,5 Na_2O, %6 P_2O_5 olup, yetmişli yıllarda yüksek kimyasal dirençli "Ceravital" isimli malzemeyi üretmiştir. Ceravital in temel cam formu: SiO_2-Na_2O-CaO-$Ca_3(PO_3)_2$-MgO-CaF_2 olup, ardarda gelen gelişmeler çeşitli avantajların ortaya çıkmasını da sağlamıştır. Yapılan araştırmalar sistemin iyi bir biyoaktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Ancak kemikler ve cam seramik arasındaki mesafe cam seramiğin yüksek çözünürlüğü nedeniyle genişleyeceğinden bu olay, malzemenin kemikle uzun süre temas etmesi durumunda dengeye ulaşmayacağını göstermektedir. Sınır bölgesindeki mekanik gerilmeler düşük tutulursa, implant malzemedeki bu tehlike azalacaktır. Ancak diğer uygulamalar için sınır bölgesi yeterli kararlılığı gösterebilir. Bu yeni malzemenin ana kristal fazları: apatit $Ca_5[F/(PO_4)_3]$, wollastonite $Ca_3[Si_3O_9]$ ve/veya devitrite $Na_2O.3CaO.6SiO_2$ dir [9].

Yeni geliştirilen her biyocam seramik yeni özellikler sunar. Mikroproses hakkındaki bilgiler, ergimiş camın katılaşması veya camın cam seramiğe kontrollü kristalizasyonu ile ilgilidir. Tıp alanındaki ihtiyaçlar çok değişiktir. Şu ana kadar olan biyo cam seramiklerdeki gelişmeler bir çok alanda kullanılabilen yüksek safiyet çelikler ile karşılaştırılabilir durumdadır. Bir biyocam malzemeden istenen özellikler:

- tam biyo-uyumluluk
- yüksek biyo-aktivite
- olabilecek yüksek mekanik dayanım
- özellikle vücut sıvısı içinde yüksek kimyasal kararlılık
- yerine konulacak malzeme kadar işlenebilmedir

İn vivo (canlı ortam) ve in vitro (yapay vücut sıvısı) testlerdeki sonuçlar hiçbir şekilde geri çevirme veya toksit özellik göstermediği ve bununla birlikte implant ile kemik arasındaki sınırda birleşme olduğu zaman, iyi biyo-uyumluluk sağlanmış olur.

1982 yılında Vogel ve Holand, fluorophlogopite ve apatit içeren ve insan vücudunda kemik yerinde kullanılabilen ilk işlenebilir biyo-aktif cam seramiği bulmuşlardır [9].

4.2.3. İşlenebilir Cam Seramikler ve Biyo-uyumluluktaki gelişmeler

4.2.3.1. Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-F sistemindeki düzlemsel, yaprak şekilli mika kristallerine sahip işlenebilir cam seramik sistemi:

İşlenebilir cam seramikler, metal işlemede kullanılan cihazlar ile metallere uygulanan talaşlı imalat yöntemleri ile normal seramiklerde olduğu gibi çatlama parçalanma olmaksızın çeşitli şekiller verilebilen malzemelerdir. İşlenebilirliği değerlendirmek için sert metal uçlu matkap ile belirli bir süre de açılacak deliğin derinliği ve uygulanan yük göz önünde bulundurulur [9].

Beall, Grossmann 1970 yılında iyi işlenebilirliğe sahip olması için belirli bir tane boyutuna sahip olmasını gerektiren mika kristallerinin camdan, yapı içerisinde kontrollü çöktürülmesini bulmuştur. Kristaller birbirine temas etmeli ve seramiğin toplam hacminin 2/3 ünü kaplamalıdır [9].

Alkali metal oksit (%5,2 mol), %11,2 mol oksijen iyonunun flor yerine geçtiği temel cam bileşimine eklenmiştir (%15,5 mol MgO, %12,6 mol Al_2O_3, %71,9 SiO_2). Camdaki kontrollü faz ayrışması, sodyum phlogopite ($Na_{0,5-1}Mg_3[AlSi_3O_{10}F_2]$ kristallerinin özel olarak ayrışması ve mikanın içinde gerekli miktarda sodyum phlogopite kristalleri olması ile meydana gelir. Bu malzeme, bilimsel aletlerde, mekanik mühendislik amaçlı durumlarda kullanılır, aynı zamanda biyo-uyumludur ve birçok uygulamada tıp alanında kullanılmaktadır. Malzemeye ait kesin fiziksel özellikler Tablo 4.1 de listelenmiştir [9].

Tablo 4.1. Tabakalı fluorophlogopite mika kristalleri içeren işlenebilir cam seramiklerin özellikleri (mol%) Na_2O 3-15, MgO 7-23, Al_2O_3 10-30, SiO_2 45-70, F 3-6 [9]

Yoğunluk	2,5 g/cm^3
Doğrusal termal gerilme katsayısı (20-450°C)	75.10^{-7} K^{-1}
Eğme mukavemeti	90 MPa
E modülü	50 GPa
Çarpma tokluğu	2.0 kN/m
Hidrolitik derecesi	1-2
Asitlik derecesi	3
Bazlık derecesi	1-3
Yüzey Pürüzlülüğü	0,15 m
İşlenebilirlik	Çok iyi

4.2.3.2. Kavisli mika kristalleri sayesinde işlenebilirliğini arttırılmış Na_2O/K_2O-MgO-Al_2O_3- SiO_2- F sistemindeki cam seramiği

Bu yeni mika fazı %11,2 mol F^- ve 6,4 Na_2O/ K_2O ile zenginleştirilerek modifiye edilmiş standart temel cam (%21,2 mol MgO, %19,5 Al_2O_3, %59,3 SiO_2) bileşimindedir. Mika kristalleri düz yaprak şeklide olmayıp lahana şeklinde bükülmüş ve gruplanmış şekildedir. X-ışınları mikro analizleri ile Mg ve Al pikleri arasında karşılaştırma yapıldığında, Al konsantrasyonunun artması ile kavisli mika plakalarının düz olanlara göre arttığını göstermiştir. Toplam (Al_2O_3 + MgO) oranının cam içindeki SiO_2 ye göre arması ile, Mg^{2+} iyonları kısmen Al^{3+} iyonları ile yer değiştirerek yeni bir tip mika kristalini oluşturur. Bu şekilde mika mikro yapısındaki oktahedral tabakada gerilme meydana gelir, böylelikle mika kristallerinin eğilmesini sağlar. X-ışınları difraksiyonu ile ispat edilen bu durum kristallerin dioktahedral-trioktahedral karakterlerinin modifikasyonu ile bağlantılıdır. Eğer (Al_2O_3 + MgO) konsantrasyonu daha fazla arttırılırsa kordierit kristalleri çökelir ($Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$), kordierit içindeki [$AlO_{4/2}$] grupları Mg^{2+} iyonları ile kararlı hale gelir. Kavisli mika kristallerinin işlenebilirlik özellikleri düz mika kristallerine nazaran 4-5 kat daha iyidir. Bu işlenebilir cam seramik biyo uyumlu olup bundan önce bahsedilenler gibi bir çok tıp alanında kullanılabilir. Ana özellikleri Tablo 4.2 de gösterilmiştir [9].

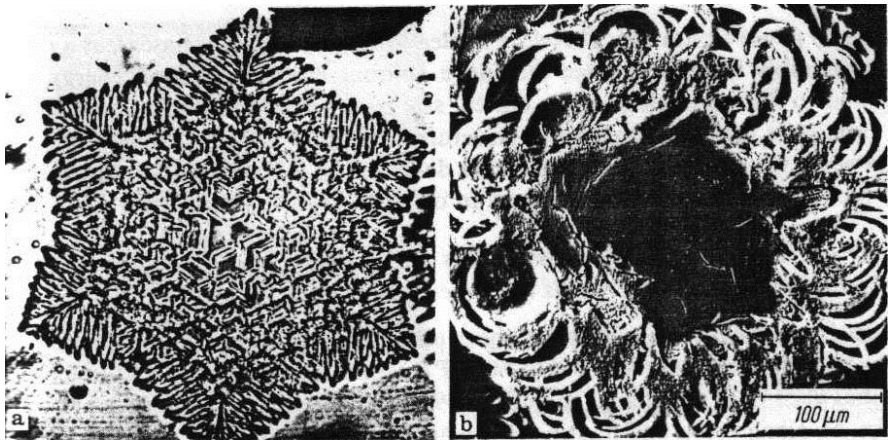
4.2.3.3 Mika ve Kordierit kristallerine sahip Na_2O/K_2O-MgO-Al_2O_3- SiO_2- F işlenebilir cam seramik sistemi

Sadece mika kristalleri içeren işlenebilir cam seramikler, sadece kordierit kristalleri ($Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$) içeren cam seramikler olarak tanımlanırlar. Kordierit kristalleri özellikle yüksek mekanik dayanım ve tokluk verir [9].

Tablo 4.2. Flourophlogopite mika kristallerine sahip en iyi işlenebilir cam seramiklerin özellikleri (mol %): M_2O 5-12, (Na_2O 0-8, K_2O 0-6) MgO 8-17, Al_2O_3 21-36, SiO_2 34-60, F 1-7 [9]

Lineer termal genleşme katsayısı	$50\text{-}75.10^{-7}$ K^{-1}
Eğme mukavemeti	110 MPa nın üzerinde
Hidrolitik derece	1-2
Bazlık derecesi	1-3
İşlenebilirlik	Mükemmel

Özellikli olarak modifiye edilmiş bileşiminden (SiO_2 43-50, Al_2O_3 26-30, MgO 11-15, Na_2O/ K_2O 7-10,5 , F^- 3,3-4,8, Cl^- 0,01-0,6, CaO 0,1-3, P_2O_5 0,1-5) Mika ve kordierit kristalleri kontrollü faz ayrışması ile beraberce çöktürülebilirler. Bu cam seramiğin avantajı, işlenebilirlik ve yüksek tokluğun beraber elde edilebilmesidir. Bu özelliklerin yanında tam biyo uyumluluk, iyi parlatma kapasitesi, çok düşük yüzey sertliği ve dyability malzemenin diş protezlerinde kullanabilmesini sağlar. Şekil 4.17 teknik cam içindeki cam hatası olarak kordierit kristallini göstermektedir. Karşılaştırmak maksadıyla Şekil 4.18 de tarifi verilen cam seramikten, kordierit ve mika kristalizasyonu göstermektedir. Tablo 4.3. da işlenebilir biyo uyumlu mika kordierit cam seramiklerin göze çarpan bazı özellikleri verilmiştir [9,16].



Şekil 4.17. (a) Teknik camdaki kordierit kristal hatası (b) Bükülmüş phlogopite mika kristallerindeki kordierit kristalleri [9]

Bütün üç tip cam seramik de tıpda biyo uyumlu malzeme olarak kullanıldığı gibi bilimsel ve teknolojik uygulamalarda da kullanılmaktadır.

Tablo 4.3. İşlenebilir mika (phologopite) kordierit cam seramiklerin özellikleri [9]

Yoğunluk	2,5 g/cm^3
Doğrusal termal gerilme katsayısı (20-400°C)	75-125. 10^{-7} K^{-1}
Eğme mukavemeti	90-140 MPa
E modülü	70 GPa
Basma mukavemeti	450 MPa
Kırılma tokluğu K_{IC}	1,9 Pa.m$^{1/2}$ üzerinde
Vickers sertliği	8000 MPa üzerinde
Hidrolitik derece	1-2
Asitlik derecesi	3
Bazlık derecesi	1
Yüzey Pürüzlülüğü	0,1 m
İşlenebilirlik	İyi-çok iyi arası

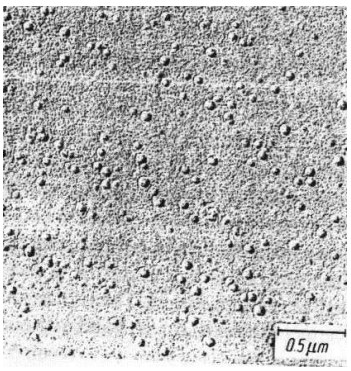
4.2.3.4. Biyoaktif cam seramiklerdeki gelişmeler

Önceki bölümlerde izah edilen işlenebilir cam seramiklerin biyo uyumlu yani yaşayan hücrelere rahatsızlık vermediği ispatlanmıştır. İmplant malzeme apatit kristalleri içerdiği zaman biyoaktif olur ve arayüzey reaksiyonları sonucu kemikle bağ oluşturur. Ancak değişken oranlarda mika ve apatit, ergimiş camdan aynı anda çökmezler. Camdan kontrollü kristalizasyonun temeli, kontrollü faz ayrışmasına

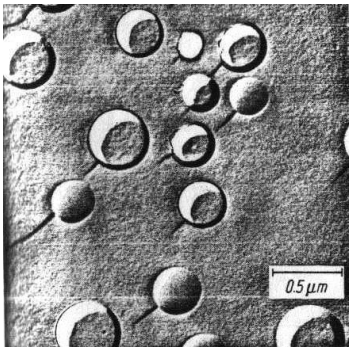
dayanır. Kararlı moleküler yapıdaki oluşum ve bunların partikül alanlarındaki konsantrasyonu, faz ayrışmasına neden olur. Bundan dolayı droplet fazın çekirdeklenmesi oldukça kolaylaşır. Yapıdaki bu droplet faza sahip camın çekirdeklenmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi, homojen yapıdaki ana cam fazın çekirdeklenmesi için gerekli olandan düşüktür. İşlenebilir cam seramiği oluşturan temel cam fazın karışmazlığı da bu şekilde kanıtlanabilir [9].

4.2.3.5. Fluorophlogopite mika kristallerinin çöktürüldüğü ana cam faza CaO ve P_2O_5 ilavesi

Eğer düz levha şeklindeki phologopite kristallerinin çöktürüldüğü ana cam faza az miktarda CaO ve P_2O_5 ilavesi yapılırsa, ilk cam fazın karışmaz yapısında bir değişim olmaz. Şekil 4.18, Mg, Al, alkali metal ve fluorine iyonlarınca zengin, matris fazı SiO_2 ce zengin silikat droplet fazı göstermektedir. Ancak aynı bileşimdeki ana cam faza yüksek oranlarda CaO ve P_2O_5 ilave edildiğinde karışmazlık özelliğinde önemli değişimler meydana gelir: orijinal silikat droplet faz kaybolur ve silikat matris fazda P_2O_5' ce zengin oldukça büyük dropletler oluşur (Şekil 4.19) . Bu iki cam da özel bir ısıl işleme tabi tutulursa, CaO ve P_2O_5 in az olduğu temel camdan düz phologopite kristalleri çökelir. Yüksek oranda bulunduğu zaman ise sadece apatit kristalleri ana cam fazdan çökelir, phlogopite kristalleri aynı anda oluşmaz. İlk olumsuz sonuç her iki camın karışmazlık proseslerinin kinetikleri arasındaki fark ile açıklanabilir [9,17].



Şekil 4.18. Az miktarda CaO/P_2O_5 eklenmiş ana camın hızlı soğutulmasından sonraki karışmaz yapı [9]



Şekil 4.19. Yüksek miktarda CaO/P_2O_5 eklenmiş ana camın hızlı soğutulmasından sonraki karışmaz yapı [9]

Şekil 4.18'de, az miktardaki CaO/P_2O_5, bilinen kristalizasyon davranışında önemli bir değişim oluşturmaksızın, tamamen homojen olarak droplet faz tarafından absorbe edilir. Şekil 4.19'da, yüksek miktarda CaO/P_2O_5 ilavesinde, katı temel camdan Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, K^+/Na^+ ve F^- ce zengin saf bir fosfat droplet fazı oluşur. Yüksek orandaki Mg^{2+}, Al^{3+} ve alkali metal iyonları sonuç olarak orijinal silikat-droplet fazdan çıkarılır yani fosfat droplet fazın oluşumuyla bu faz kaybolur [9].

Temel camdaki fluorine miktarının artması yüksek bir viskozite düşüşü nedeniyle bu prosesi oluşumunu destekler. Bu temel cam ısıl işleme tabi tutulduğunda sadece apatit kristalleşecektir. Beraber çökelme için gerekli olan phologopite kaybolur [9].

4.2.3.6. Kimyasal ve Mekanik Özellikler

Kimyasal maddelerle biyo cam seramik malzemenin yüzey davranışı arasındaki ilişki, uygulamalarına dair özel merak uyandırmaktadır. Standart prosedürlere göre biyo cam seramiklerin su dayanım değeri 1-2 arasında olması istenir. Yüksek apatit içerikli işlenebilir cam seramiklerde hidrolitik derece 2 iken düşük apatit içerikli ancak yüksek phlogopite içeriklilerde derece 3 olur. Bilinen 2 işlenebilir olmayan biyo cam seramikte Hidrolitik derece ise 5 dir. Standart prosedürlere göre elde edilen PH değerleri 1-3 arasındadır. Bu iki özellik tıp uygulamalarında yapılan testlerde göz önünde bulundurulan vücut koşulları ile karşılaştırılamayacak kadar az önem taşımaktadır [9].

Ringer solüsyonu insan vücut sıvısına benzemesi açısından model alınan bir sıvıdır. 40 saat bu vücut sıvısında pişirilen işlenebilir biyocam seramikte yüzey pürüzlülüğü

değeri sadece 0,5µm. Yapılan bir testte, ringer solüsyonunun içindeki Na^+ ve K^+ iyon konsantrasyonunun artış hızının azaldığı görülmüştür [9,15].

Apatit içeren işlenebilir cam seramiklerin özellikleri, apatit/mika oranının değiştirilmesi ile büyük oranda değişir. Cam seramik numunenin mekanik eğme mukavemeti 3 noktadan eğme deneyi ile belirlenir. Bu değerler düşük apatit içeren numunede 140 MPa iken yüksek apatit içeren numunede 220 MPa a çıkar [9].

5. BİYOMALZEMELERİN BİYOAKTİVİTE KARAKTERİZASYONU

Bir biyomalzemenin istenen şekil ve özellikleri; implant malzeme olarak kullanılacak koşullara bağlıdır. Bir çok implantasyon uygulaması için biyomalzemeden istenen özellikler, mekanik özellikleri ve yüzey kimyasal davranışlarıdır. İstenen sonuç özelliklerin elde edildiğinden emin olabilmek için biyomalzemelerin karakterizasyonu esastır.

Karakterizasyon, malzemenin bileşim ve yapı özellikleri hakkında bilgi verir. Kimyasal bileşim, partiküllerin boyut, şekil ve yüzeyleri, faz yapısı, mikroyapı ve yüzey özellikleri gibi geliştirilebilecek özelliklerin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon yapılır [10].

Standart in vitro biyoaktivite karakterizasyonu, in vivo biyoaktivitesinin göstergesi olarak bilinen, biyomalzemelerin yapay vücut sıvısı içerisinde kemik (kalsiyum fosfat) oluşturma kabiliyetinin zamana bağlı olarak değişimini ortaya çıkarmak ve anlamak için yapılmaktadır.

İn vitro biyoaktivite deneyleri; vücut ortamının, kan plazmasındaki iyon konsantrasyonları kullanılarak, ortam sıcaklığı 37,5 ºC ve pH'ı 7,4 olacak şekilde simule edilerek oluşturulan solüsyon içerisinde yapılan deneylerdir [10].

Biyoaktivite testleri, numunelerin yapay vücut sıvısı içerisine çeşitli zamanlarda bekletilmesi ile yapılmaktadır. Tablo 5.1'de kan plazmasının ve yapay vücut sıvısının iyon konsantrasyonları verilmiştir.

Biyoaktivite karakterizasyonunda in vitro deney süresince yüzeyde meydana gelen reaksiyon ve tabakaları karakterize etmek için ince film x-ışını difraksiyon (TF-XRD) yöntemi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) gibi cihazlardan faydalanılmaktadır, ayrıca yapay vücut sıvısında meydana gelen reaksiyon mekanizmaları ve çözeltinin iyon konsantrasyonundaki değişimlerin belirlenmesinde ICP (inductively coupled plasma) tekniği kullanılmaktadır. [10].

Tablo 5.1. Yapay vücut sıvısı ve kan plazmasının iyon konsantrasyonları (ppm) [10]

İyon	**Yapay vücut sıvısı**	**Kan plazması**
Na^{+}	142,0	142,0
K^{+}	5,0	5,0
Mg^{+2}	1,5	1,5
Ca^{+2}	2,5	2,5
Cl^{-}	147,8	103,0
HCO^{-}_{3}	4,2	27,0
HPO_4^{-2}	1,0	1,0
SO_4^{-2}	0,5	0,5

Biyomalzemelerin kemiğe bağlanma özelliğinin temeli malzemenin vücut sıvıları içindeki kimyasal reaksiyonlarıdır. Yüzey kimyasal reaksiyonları kemiğin bağlanabildiği hidroksikarbonaapatit (HCA) tabakasının oluşumu sonucu oluşur. Bağlanma, ardı ardına gelen reaksiyonlar sonucu meydana gelir [10].

Biyoaktif özellikler gösteren malzemeler yapay vücut sıvısı içerisine batırıldığında liç, çözünme ve çökelme olan üç genel proses oluşur. Liç, toprak alkali ya da alkaline elementlerinin serbest kalmasıyla, genellikle H^{+} yada H_3O^{+} iyonlarının katyon değişimi ile, karakterize edilir. Bu iyon değişim prosesi pH'ın 7.4'den büyük değerlere çıkmasına neden olur. Ağ yapısının çözünmesi hidroksil iyonlarının hareketi içinden –Si-O-Si-O-Si- bağlarının kırılması ile aynı zamanda oluşur. Kırılma bölgesel olur ve silikanın solusyon içinde silisik asit [$Si(OH)_4$] olarak serbest kalmasına neden olur. Çökelme reaksiyonunda, kalsiyum ve fosfat iyonları camdan ve yüzeyde solusyon formundaki CaP (kalsiyum-fosfat) zengin tabakasından birlikte kurtulurlar [10,15].

İn-vitro ortamda CaP tabakası genellikle silika jelin üstünde yer alır. Daha sonra solusyondan α-CaP fazından karbonat iyonlarının birleşmesi ile HCA yapısında kristalize olur.

HCA'nın çekirdeklenme ve büyüme mekanizması hidrate olmuş silikanın hazır bulunmasıyla hızlanır.Böylece malzeme arayüzeyinde oluşan reaksiyonların beş aşamadan ibaret olduğu bulunmuştur.

Bu aşamalar;

Aşama 1: Liç ve sianol (SiOH) iyonlarının oluşması

Aşama 2: Çözünebilir silika kaybı ve sianollerin oluşumu

Aşama 3: Sianol iyonlarının hidrate siika jel şeklinde büyümesi

Aşama 4: Amorf kalsiyum fosfat tabakasının oluşumu

Aşama 5: Hidroksikarbonaapatit tabakasının oluşumu

Bu reaksiyonlar implant doku ara yüzeyinde implant üzerinde ortamda dokuların bulunmasıyla bir farklılık göstermeksizin yapay vücut sıvısı içerisinde gerçekleşir. Dokulara bağlanma reaksiyonları ise çok az tanımlanabilmiş ve reaksiyon oranlarını kontrol eden faktörler henüz tam olarak açıklanamamıştır [10].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, ağırlıkça %65-35, %70-30 ve %75-25 oranlarında Sodyum-Potasyum Mikası $Na(Mg_3AlSi_3O_{10})F_2$-$K(Mg_3AlSi_3O_{10})F_2$ ve Florapatit $Ca_5(PO_4)_3F$ içeren (M65A35, M70A30, M75A25) cam-seramik sistemlerinin kristalizasyon davranışları, mikroyapı karakterizasyonu ve mikrosertlik değerlerinin değişimi incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmalar aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır.

- Cam bileşiminin hazırlanması ve dökümü
- Döküm sonrası elde edilen camların diferansiyel termal analizleri
- Camlara ısıl işlem uygulanması
- Isıl işlem uygulanmış camların X-ışını difraksiyon yöntemiyle faz analizleri
- Isıl işlem uygulanmış silindir numunelerin taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı karakterizasyonu
- Isıl işlem uygulanmış silindir numunelerin sertliklerinin belirlenmesi
- Isıl işlem uygulanmış disk numunelere matkap ile delme yoluyla işlenebilirlik özelliklerinin belirlenmesi
- En iyi işlenebilirlik özelliği gösteren numunenin in-vitro biyoaktivite karakterizasyonunun yapılması.

6.1. Tozların Hazırlanması

Cam bileşimlerinin hazırlanmasında Merck kalitesi başlangıç malzemeleri kullanılmıştır. Cam bileşimleri ve kullanılan başlangıç malzemelerinin ağırlıkça yüzdeleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan cam bileşimlerinin ağırlıkça yüzdeleri.

Bileşenler	Başlangıç Malzemesi	M65A35 (ağ%)	M70A30 (ağ%)	M75A25 (ağ%)
SiO_2	SiO_2	28,32	30,5	32,67
MgO	MgO	19,02	20,48	21,95
CaO	$CaCO_3$	8,69	5,51	2,33
Na_2O	Na_2CO_3	2,37	2,55	2,74
K_2O	K_2CO_3	3,8	4,09	4,4
Al_2O_3	Al_2O_3	8,02	8,65	9,26
F	CaF_2	7,68Ca | 7,3F	7,97Ca | 7,57F	8,26Ca | 7,83F
P_2O_5	P_2O_5	14,8	12,68	10,56

Yukarıda ağırlıkları verilen başlangıç malzemeleri, homojen bir karışım oluşturulması amacıyla 2 saat karıştırıcıda karıştırılmış, 950°C'de kalsinasyon sonrası M65A35 bileşimi 1350°C, M70A30 ve M75A25 bileşimleri 1450°C'de kapalı platin potada ergitilmiştir. Ergitme işleminden sonra homojenizasyonu sağlamak amacıyla 2 kere suya dökülüp öğütülen camlar, sonraki aşamalar için öncelikle oda sıcaklığındaki daha sonra 500°C'ye ısıtılmış silindir şeklindeki grafit kalıplara dökülmüşlerdir.

Suya dökülerek granüler hale getirilen cam, öğütülerek daha küçük parçalar haline getirilip elenmiştir. Bu camlardan, -1,6+1mm tane boyutuna sahip olan kısmın diferansiyel termal analizleri; geri kalan kısmın ise X-ışını difraksiyonu yöntemiyle faz analizleri yapılmıştır.

Önceden ısıtılmış silindirik (çap 10 mm yükseklik 15 mm) ve disk numune kalıplarına (çap 50 mm yükseklik 10 mm) dökülen camlar ise tavlama sıcaklığındaki fırına yerleştirilerek oda sıcaklığına yavaş soğutularak elde edilmiştir.

6.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)

Diferansiyel termal analizler (DTA), cam bileşimlerinin cam geçiş sıcaklıkları, yapıda oluşan fazların kristalleşme sıcaklıkları ve kristalleşme eğilimlerini karakterize etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışılan bileşimlerdeki 30-40 mg ağırlığındaki -1,6+1mm tane boyutuna sahip olan ısıl işlem görmemiş döküm halindeki camlar DTA analiz cihazında, 10ºC /dak. Isıtma hızı ve maksimum T= 1000ºC koşullarında diferansiyel termal analizleri yapılmış ve her bir bileşimin cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları tespit edilmiştir.

6.3. Camlara Uygulanan Isıl İşlemler

DTA'dan elde edilen bilgiler doğrultusunda belirlenen sıcaklıklarda; mikroyapı, sertlik ve cam fazından çökelen kristalleri karakterize etmek amacıyla ısıl işlemler yapılmıştır. X-ışınları difraksiyon analizleri için toz numunelere, taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı karakterizasyonu ve mikrosertlik testleri için silindir numunelere uygulanan ısıl işlemler Tablo 6.2 ve Tablo 6.3'de verilmiştir. Isıl işlem süresi seçiminde, sıcaklığın numunelere homojen olarak dağılmaları esas alınmıştır. Bu doğrultuda toz numunelere 15 dakika ısıl işlem uygulanırken silindir numunelere 1 saat uygulanmıştır.

Tablo 6.2. X-ışınları difraksiyonu için toz numunelere uygulanan ısıl işlemler.

M65A35	**M70A30**	**M75A25**
615ºC/1s	580ºC/1s	660ºC/1s
615ºC/1s + 690ºC/15dk.	580ºC/1s + 765ºC/15dk.	660ºC/1s + 765ºC/15dk.
615ºC/1s + 795ºC/15dk.	580ºC/1s + 765ºC/2s	660ºC/1s + 765ºC/2s
615ºC/1s + 905ºC/15dk.	-	-
615ºC/1s + 905ºC/2s	-	-

Tablo 6.3. Taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı analizi ve mikrosertlik testleri için silindir numunelere uygulanan ısıl işlemler.

M65A35	**M70A30**	**M75A25**
610°C/1s + 690°C/1s	580°C/1s + 820°C/1s	660°C/1s + 800°C/1s
610°C/1s + 795°C/1s	580°C/1s + 820°C/2s	660°C/1s + 800°C/2s
610°C/1s + 905°C/1s	580°C/1s + 820°C/3s	660°C/1s + 800°C/3s
610°C/1s + 870°C/1s	580°C/1s + 820°C/4s	660°C/1s + 800°C/4s
610°C/1s + 870°C/2s	590°C/1s + 820°C/1s	670°C/1s + 800°C/1s
610°C/1s + 870°C/2,5s	590°C/1s + 820°C/2s	670°C/1s + 800°C/2s
610°C/1s + 870°C/3s	590°C/1s + 820°C/3s	670°C/1s + 800°C/3s
610°C/1s + 870°C/4s	590°C/1s + 820°C/4s	670°C/1s + 800°C/4s
620°C/1s + 870°C/1s	-	-
620°C/1s + 870°C/2s	-	-
620°C/1s + 870°C/3s	-	-
620°C/1s + 870°C/4s	-	-

6.4. Cam Seramiklerin X-Işınları Difraksiyon Analizi

X-ışını difraksiyon analizleri, Philips marka X-ışını difraktometresi kulanılarak, DTA diyagramları ile belirlenen ısıl etkilerin hangi fazların kristalizasyonu ile ilgili olduğunu ve fazların hangi sırayla çökeldiklerini karakterize etmek için yapılmıştır.

6.5. Mikroyapı Karakterizasyonu

Tablo 6.3'te verilen sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem uygulanmış olan silindir numuneler, metalografik yüzey hazırlama işlemleri sonrası %2,5HF çözeltisi ile 15 sn süreyle dağlanmıştır. Dağlama sonrası, yüzeyler altın kaplanarak, mikroyapıda oluşan fazların morfolojilerini belirlemek amacıyla elektron mikroskobu incelemeleri yapılmıştır.

6.6. Mikrosertlik Testleri

Tablo 6.3'te verilen sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem uygulanmış olan silindir numuneler, yüzey parlatma işlemlerine tabi tutulduktan sonra Leica VMHT MOT marka mikrosertlik ölçüm cihazıyla, 1kg yük altında mikrosertlikleri belirlenmiştir.

6.7. İşlenebilirlik Testleri

Disk şeklinde dökülen numuneler, yüzey parlatma işlemlerine tabi tutulup Tablo 6.4'de verilen ısıl işlemler uygulandıktan sonra 4 mm ve 5 mm elmas uçlu, kontrolsüz yük uygulanan matkap ile 700 devir/dak hızla delinerek işlenebilirliğinin bileşim ve süre ile değişimi belirlenmiştir.

Tablo 6.4. Disk numuneler uygulanan ısıl işlemler

Bileşim	Isıl işlem	
M65A35	610C 1saat + 870C 3saat	620C 1saat + 870C 4saat
M70A30	580C 1saat + 820C 3saat	590C 1saat + 820C 3saat
M75A25	660C 1saat + 800C 3saat	670C 1saat + 800C 3saat

6.8. Biyoaktivite Karakterizasyonu

6.8.1. Yapay Vücut Sıvısı (Simulated Body Fluid-SBF) Hazırlama

Yapay vücut sıvısı aşağıda belirtilen şekilde tablo 6.5.'deki bileşikler kullanılarak hazırlanmıştır.

- Bütün şişe ve kaplar 1 N HCl solüsyonu, nötral deterjan ve iyon değiştirilmiş ve distile edilmiş su ile yıkatılıp kurutulmuştur.
- 1 litre polietilen şişeye 500 ml iyon değiştirilmiş ve distile edilmiş su konup saat camı ile kapatılmıştır.
- Magnetik karıştırıcı ile şişe karıştırılmış ve bileşikler sıra ile eklenerek çözünmeleri sağlanmıştır.
- Şişedeki solüsyon sıcaklığı, su banyosu içerisinde olacak şekilde 36,5 ºC'ye ayarlanmıştır. 1 N HCl solüsyonu ile titre edildikten ve karıştırıldıktan sonra pH: 7,40'a ayarlanmıştır.
- Solüsyon şişeden volumetrik cam kaba transfer edilmiştir.
- Solüsyona toplam hacmi iyon değiştirilmiş ve distile edilmiş su eklenerek 1 litre tamamlanmıştır[11].

Tablo 6.5. Yapay vücut sıvısı hazırlamada kullanılan bileşikler [11]

Sıra	Bileşik	Saflık	Miktar
1	NaCl	Biyolojik çalışma için	7,996 gr
2	$NaHCO_3$	Biyolojik çalışma için	0,350 gr
3	KCl	Biyolojik çalışma için	0,224 gr
4	$K_2HPO_4.3H_2O$	% 99	0,228 gr
5	$MgCl_2.6H_2O$	% 99,7	0,305 gr
6	1N-HCl		40 ml
7	$CaCl_2$	% 99,6	0,278 gr
8	Na_2SO_4	Biyolojik çalışma için	0,071 gr
9	$NH_2C(CH_2OH)_3$	Biyolojik çalışma için (% 100)	6,057 gr

İşlenebilirlikleri belirlenmiş olan cam seramik numunelere yapay vücut sıvısı içerisinde 1 saat, 1 gün, 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta bekletilerek biyoaktivite testi uygulanmıştır. Akvaryum içine yerleştirilen yapay vücut sıvısı dolu plastik

beherin inert olmasını sağlamak amacıyla havayla teması kesilerek içerisine azot gazı üflenmiştir. Yapay vücut sıvısı içerisinde, kan akış hızının elde edilmesi amacıyla 80 rpm'ye hızı ayarlanan karıştırıcı kullanılmıştır, aynı zamanda ortam sıcaklığı 36,5°C'ye ayarlanmıştır. pH metre ile yapay vücut sıvısının zamana bağlı olarak pH değerindeki değişimi ölçülmüştür. Şekil 6.1'de biyoaktivite deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 6.1. Biyoaktivite deney düzeneği

6.8.2. Yüzey Karakterizasyonu

Yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilen işlenebilir cam seramik numunelerin yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. İnce film XRD karakterizasyonu, numunelerin yüzeylerinde biyoaktivite deneyleri sonucunda oluşan fazların karakterizasyonu amacıyla yapılmıştır. Oluşan fazların moleküler bağ karakterlerini belirlemek amacıyla ise Fourier Transform Infrared spektrometresi (FTIR) ile analizler yapılmıştır.

6.8.3. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Analizi

Biyoaktivite testlerinin SBF analizleri, sodyum (Na), kalsiyum (Ca) ve fosfor (P) iyonlarının bekletilme zamanının fonksiyonuna göre elementel konsantrasyon değişimleri ICP (inductively coupled plasma) kullanılarak belirlenmiştir.

7. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İNCELENMESİ

7.1. Bileşimlerin Camlaşma ve Döküm Özellikleri

M65A35 bileşiminin dökümü 1350°C'de önce soğuk kalıba daha sonra da sıcak kalıba olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir. İncelenen bileşimin soğuk kalıba dökümü sonrası elde edilen camlar opak karakter gösterirken, 500°C'ye ısıtılmış kalıplara döküm sonrası camların saydamlığının arttığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, soğuk kalıba döküm esnasında çatlama eğiliminin, ısıtılmış kalıba döküme oranla oldukça fazla olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, kalıp sıcaklığı ile döküm sıcaklığı arasındaki farkın azaltılarak, camda oluşacak termal şokun giderilmesidir. Ayrıca, döküm esnasında kapalı platin pota kullanılmasının bileşimdeki F miktarının korunmasında etkili olduğu yapılan F analizi doğrultusunda anlaşılmıştır (Tablo 7.1).

Tablo 7.1. Deneysel çalışmalarda seçilen bileşimlere ait F analizi sonuçları

	M65A35		M70A30		M75A25	
	Başlangıç	Analiz sonucu	Başlangıç	Analiz sonucu	Başlangıç	Analiz sonucu
F miktarı	10,05	9,58	7,53	7,32	7,841	7,58

M70A30 bileşiminin 1350°C'de dökümü esnasında, ergimiş sıvı faz içerisinde katı partiküllerin gözlenmesi nedeniyle döküm sıcaklığı 50°C arttırılmış ve uygun döküm sıcaklığı olarak 1400°C belirlenmiştir. Isıtılmış grafit kalıplara döküm sonunda opak silindirik numuneler elde edilirken çatlama eğiliminin önemli oranda azaldığı gözlenmiştir.

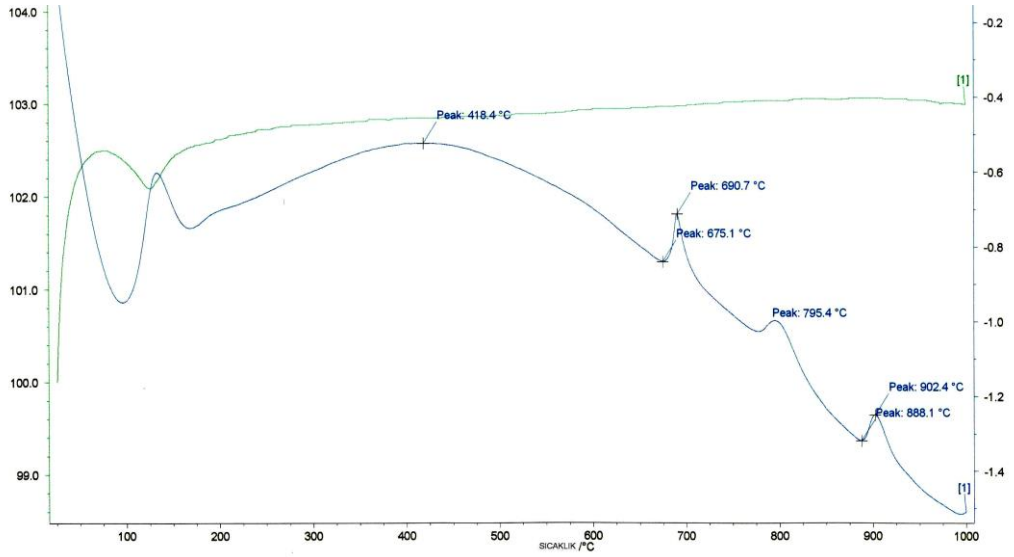
M75A25 bileşiminin dökümü de M70A30 bileşimi ile benzer şekilde gerçekleşmiştir. Her iki bileşim de 1400°C'de uygun döküm koşullarını sağlamıştır. Isıtılmış grafit kalıplara dökülerek elde edilmiş olan silindir numunelerin tamamı opak karakter göstermiştir.

7.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri

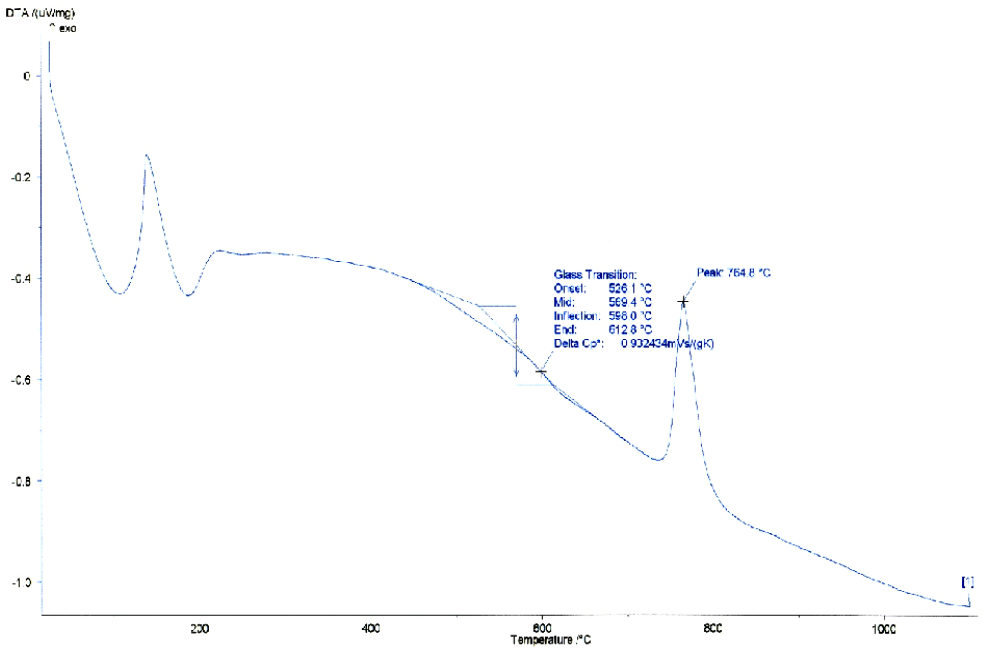
M65A35 bileşiminin diferansiyel termal analizi sonucu kristalizasyon sıcaklıklarını gösteren üç ekzotermik pik belirlenmiştir (Şekil 7.1). Cam geçiş sıcaklığını belirten endotermik pik ise belirgin olmadığından ortalama değer (T_g=600°C) seçilmiştir. Ayrıca kristalizasyon sıcaklıklarını belirten 690°C, 795°C ve 905°C'de 3 ekzotermik ısıl etki bulunmaktadır.

M70A30 bileşiminin diferansiyel termal analizi sonucunda belirgin bir cam geçiş sıcaklığı elde edilmemiştir. T_g için ortalama değer olarak 570°C seçilmiştir. Kristalizasyon sıcaklığını belirten ekzotermik ısıl etki 765°C'de gözlemlenmiştir. (Şekil 7.2)

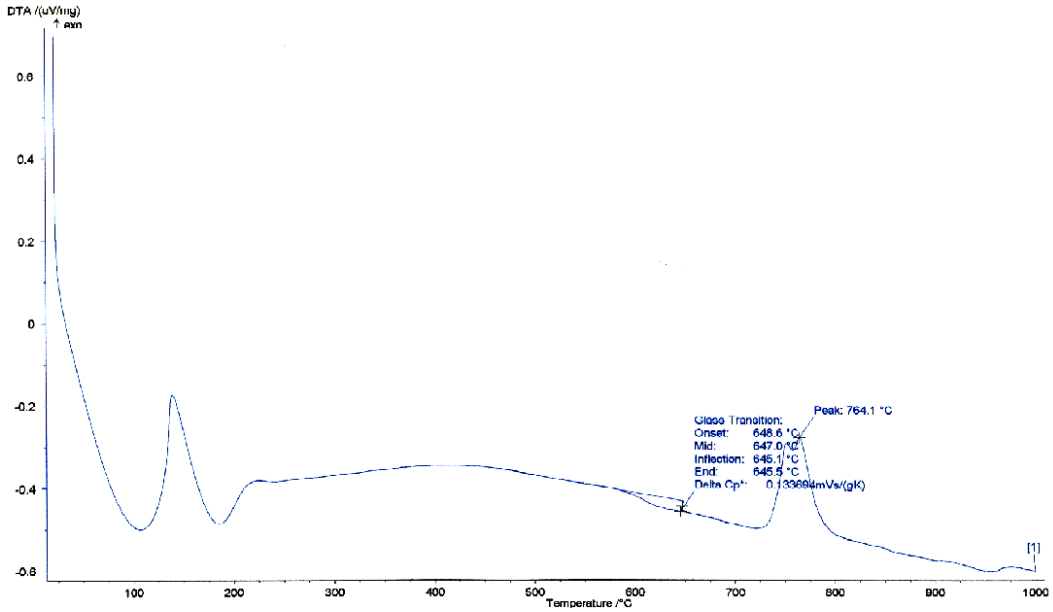
M75A25 bileşimin DTA sonucu da M70A30 bileşimine benzer şekildedir. Kristalizasyon sıcaklığını gösteren 765°C'de bir ekzotermik pik ve belirgin olmayan cam geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. T_g için ortalama değer olarak 650°C seçilmiştir.



Şekil 7.1. M65A35 bileşiminin DTA grafiği.



Şekil 7.2. M70A30 bileşiminin DTA grafiği



Şekil 7.3. M75A25 bileşiminin DTA grafiği

Yukarıda açıklanan bilgiler ve verilen diyagramlar ışığında, söz konusu olan bileşimlere ait toplam DTA analizi sonuçları Tablo 7.2'de özetlenmiştir.

Tablo 7.2. Bileşimlerin DTA sonuçları

	M65A35	**M70A30**	**M75A25**
$\mathbf{T_g}$	600°C	570°C	650°C
$\mathbf{T_{p1}}$	690°C	765°C	765°C
$\mathbf{T_{p2}}$	795°C	-	-
$\mathbf{T_{p3}}$	905°C	-	-

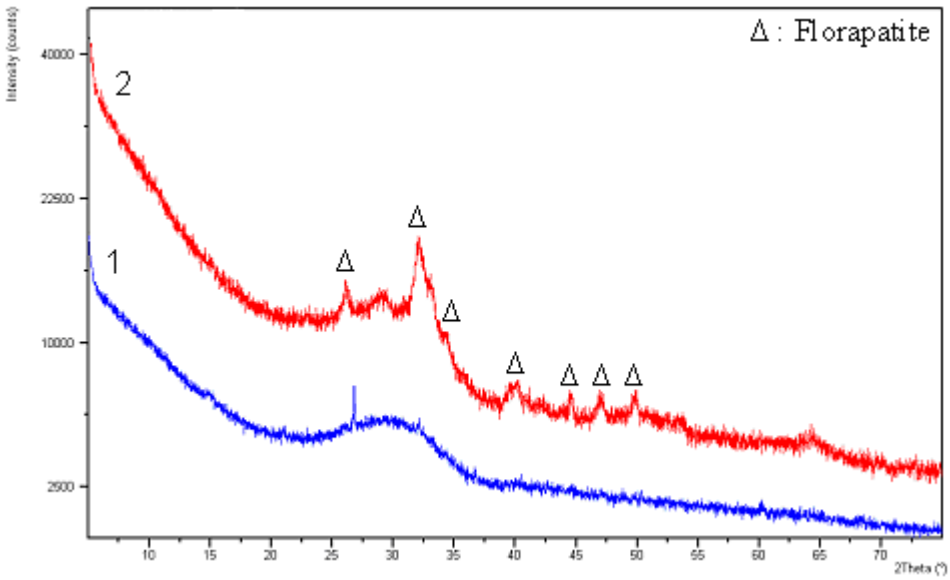
DTA verilerinden elde edilen endotermik ve ekzotermik ısıl etkiler doğrultusunda, M65A35 bileşimi için cam geçiş sıcaklığının üzerinde iki farklı çekirdeklendirme sıcaklığı (610°C-620°C) seçilerek uygun çekirdeklendirme ısıl işlemi sıcaklığının belirlenmesi planlanmıştır. Kristalizasyon ısıl işlemi sıcaklığı için son kristalizasyon piki olan 905°C'nin üstünde ve son kristalizasyon pikinin başlangıç değeri olan 885°C'nin altında olmak üzere iki farklı sıcaklık seçilerek uygun kristalizasyon ısıl işlemi sıcaklığının belirlenmesi yoluna gidilmiştir.

M70A30 bileşimi için uygun çekirdeklenme sıcaklığının belirlenmesi için ise 580°C ve 590°C'de çekirdeklenme ısıl işlemi yapılması planlanmıştır. Ayrıca DTA sonucunda ekzotermik tek bir kristalizasyon piki olduğu görüldüğünden bu kristalizasyon pikinin tamamlandığı sıcaklık olan 820°C'de kristalizasyon ısıl işleminin yapılması uygun görülmüştür.

M75A25 bileşimi için ise çekirdeklenme ısıl işlemi sıcaklıkları olarak cam geçiş sıcaklığının üzerindeki 660°C ve 670°C'de ısıl işlem uygulanması kararlaştırılmıştır. Kristalizasyon ısıl işlemi sıcaklığı olarak son kristalizasyonun tamamlandığı 800°C seçilmiştir.

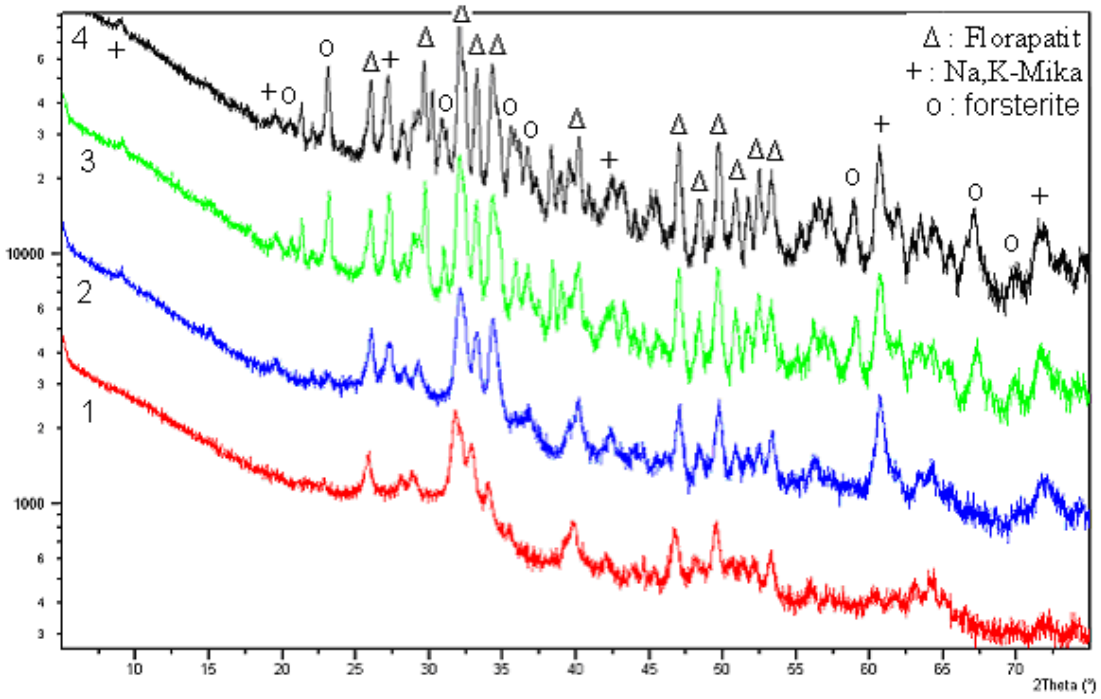
7.3. Isıl İşlem Uygulanan Numunelerin XRD Analizleri

DTA verilerinden elde edilen ekzotermik pik sıcaklıklarında cam tozlarına uygulanan ısıl işlemler sonucunda oluşan fazların karakterizasyonu için XRD analizleri yapılmıştır. M65A35 bileşimi için çekirdeklenme sıcaklığı olan 610°C'deki cam numunesinin XRD analizi sonucunda küçük şiddetlerde florapatit'e ait pikler olduğu görülmüştür. Bu olay, çekirdeklenme sıcaklığında numunede yüzey kristalizasyonu gerçekleştiğini işaret etmektedir.



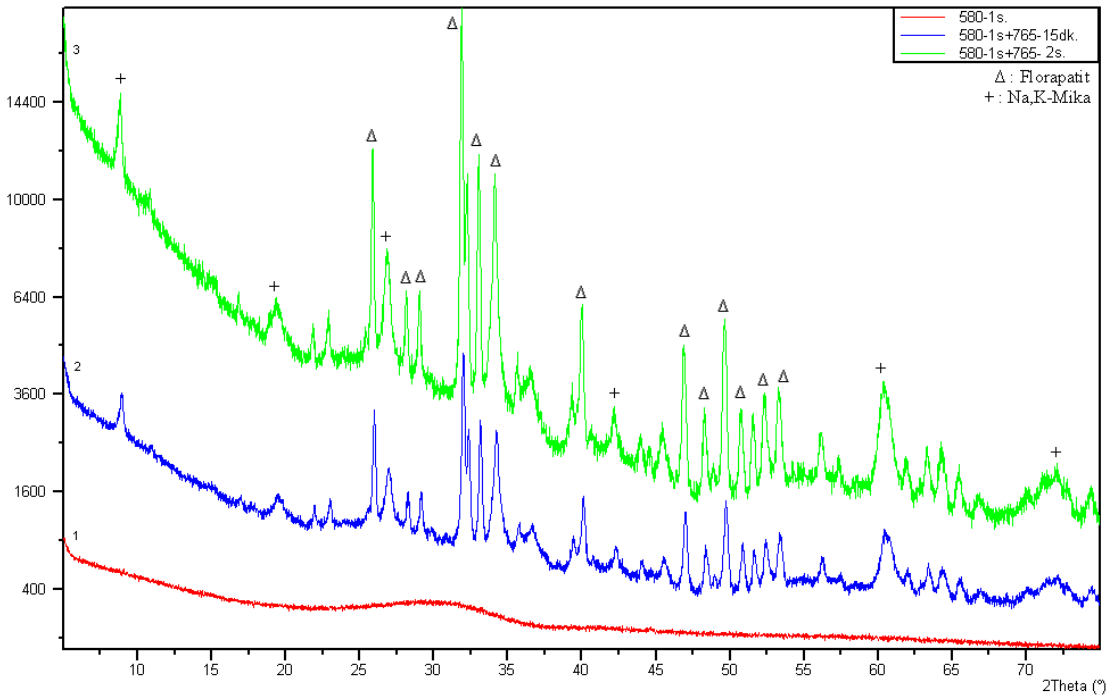
Şekil 7.4. M65A35 bileşiminin (1) döküm hali ve (2) 610°C'de 1 saat çekirdeklenmiş halinin XRD verileri

M65A35 bileşimine ait DTA diyagramında birinci, ikinci ve üçüncü kristalizasyon sıcaklıklarında 15'er dakika tutulan örneklerin XRD diyagramları şekil 7.5'de verilmiştir. İlk kristalizasyon sıcaklığında (690°C) 15 dakikalık sürede florapatitin tüm karakteristik çizgileri XRD diyagramında belirlenmiştir (Kart Referans No: 15-876). Bu veriler, DTA diyagramındaki ilk ekzotermik ısıl etkinin florapatitin kristalizasyonu ile ilgili olduğunu göstermektedir. İkinci kristalizasyon sıcaklığında (795°C) 15 dakika tutulan toz numunenin XRD diyagramında florapatitin difraksiyon çizgilerinin yanı sıra Na ve K mikalarının (Kart Referans No: 25-0842 ve No: 16-0352) kuvvetli çizgileri belirlenmiştir. Buna göre, DTA diyagramındaki ikinci ısıl etki, Na ve K mikalarının camsı fazdan birlikte kristalizasyonunu temsil ettiğini göstermektedir. Üçüncü kristalizasyon sıcaklığında (905°C) 15 dakika ve 2 saat tutulan toz numunelerin XRD diyagramlarında ise florapatit ve mikanın difraksiyon çizgilerinin yanı sıra florapatitin bozunması ile oluşan diopside (Kart Referans No: 82-0599) ve mikanın bozunması ile oluşan forsterit'e (Kart Referans No: 34-0189) ait difraksiyon çizgileri belirlenmiştir. Bu verilerden hareketle, söz konusu bileşimin (M65A35) üretiminde izlenecek ısıl işlemin florapatit ve mika fazlarının bozunma sıcaklığı olan 905°C'nin altında bir değerde optimize edilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.



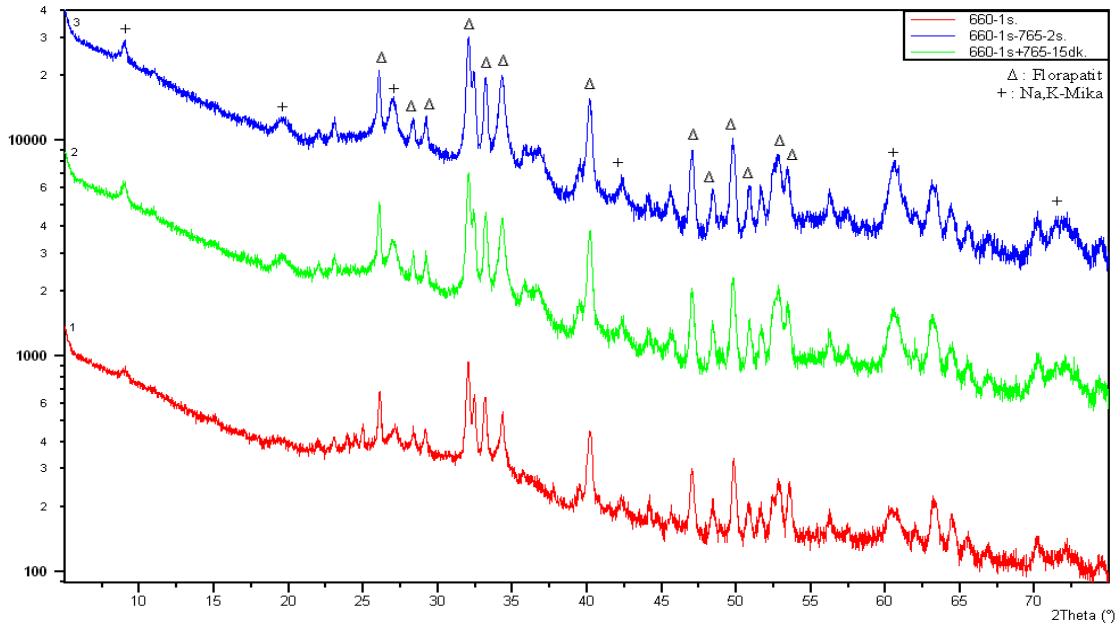
Şekil 7.5. M65A35 bileşiminin XRD diyagramı (1) 610°C/1s+690°C/15dk. (2) 610°C/1s+795°C/15dk. (3) 610°C/1s+905°C/15dk. (4) 610°C/1s+905°C/2s

M70A30 bileşimine ait DTA diyagramında çekirdeklenme sıcaklığında 1 saat kristalizasyon sıcaklığında 15 dakika ve 2 saat tutulmuş numunelerin XRD diyagramları şekil 7.6'da verilmiştir. Kristalizasyon sıcaklığında (765°C) 15 dakikalık sürede florapatitin ve Na ve K mikalarının tüm karakteristik çizgileri XRD diyagramında belirlenmiştir. Bu veriler, DTA diyagramındaki ekzotermik ısıl etkinin florapatit ve Na,K mikalarının birlikte kristalizasyonu ile ilgili olduğunu göstermektedir. Kristalizasyon sıcaklığında numunelerin 2 saat tutulması ile yapıda florapatitin ve Na,K mikasının bozunmasını temsil eden piklere rastlanmamıştır. Bu verilerden hareketle, söz konusu bileşimin (M70A30) üretiminde izlenecek ısıl işlemin florapatit ve mika fazlarının kristalizasyon sıcaklığı olan 765°C'nin üzerinde kristalizasyonun tamamlandığı 820°C'de gerçekleştirilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 7.6. M70A30 bileşiminin XRD diyagramı (1) 580°C/1s (2) 580°C/1s+765°C/15dk. (3) 580°C/1s+765°C/2s

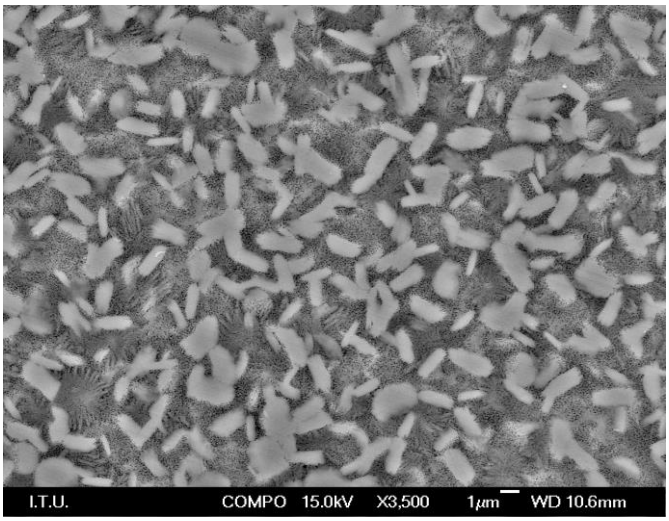
M75A25 bileşimine ait DTA diyagramında çekirdeklenme sıcaklığında 1 saat kristalizasyon sıcaklığında 15 dakika ve 2 saat tutulmuş numunelerin XRD diyagramları şekil 7.7'de verilmiştir. Çekirdeklenme sıcaklığında 1 saat tutulmuş numunenin XRD verilerinden, çekirdeklenme sıcaklığında florapatitin yüzey kristalizasyonunun gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Kristalizasyon sıcaklığında (765°C) 15 dakikalık sürede florapatitin ve Na ve K mikalarının tüm karakteristik çizgileri XRD diyagramında belirlenmiştir. Bu veriler, DTA diyagramındaki 765°C'deki ekzotermik ısıl etkinin florapatit ve Na,K mikalarının birlikte kristalizasyonu ile ilgili olduğunu belirtmektedir. Kristalizasyon sıcaklığında numunelerin 2 saat tutulması ile yapıda florapatitin ve Na,K mikasının bozunmasını temsil eden piklere rastlanmamıştır. Bu verilerden hareketle, M75A25 bileşiminin üretiminde izlenecek ısıl işlemin, florapatit ve mika fazlarının kristalizasyon sıcaklığı olan 765°C'nin üzerinde kristalizasyonun tamamlandığı 800°C'de gerçekleştirilmesi gerektiğini işaret etmektedir.



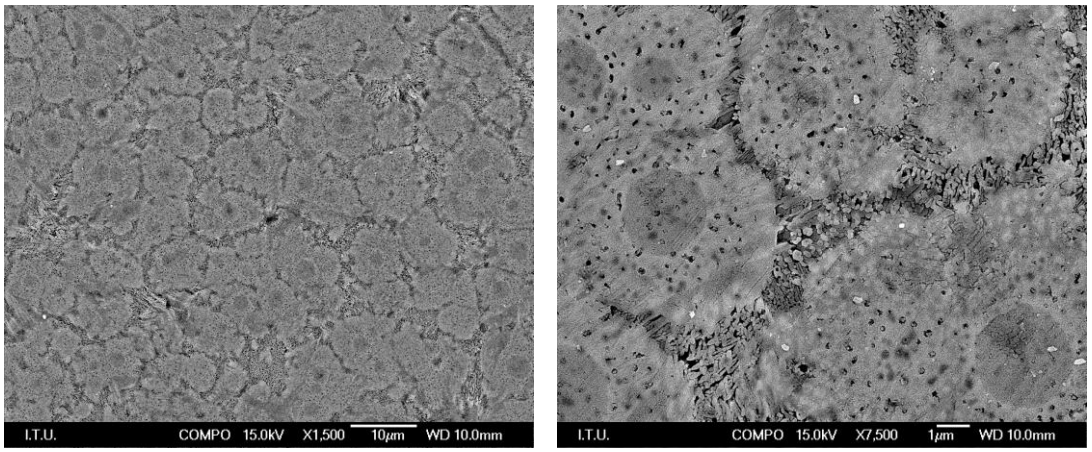
Şekil 7.7. M75A25 bileşiminin XRD diyagramı (1) 660°C/1s (2) 660°C/1s+765°C/15dk. (3) 660°C/1s+765°C/2s

7.4. Mikroyapı Karakterizasyonu

M65A35 bileşimine ait, 610°C'de çekirdeklendirilmiş daha sonra 870°C'de 3 saat kristalizasyon uygulanmış numunenin, tarama elektron mikroskobundan alınan geri saçılmış elektron görüntüsünde, apatit matriks fazı üzerinde, literatürde belirtildiği gibi açık renkte birbiri içine geçmiş şekilde uzanan Na ve K mikalarına ait yapı görülmektedir (Şekil 7.8). Bu fazların oranlarının ise görüntü analiz programı kullanılarak yapılan analizler sonucunda M65A35 bileşimini sağladığı anlaşılmıştır.



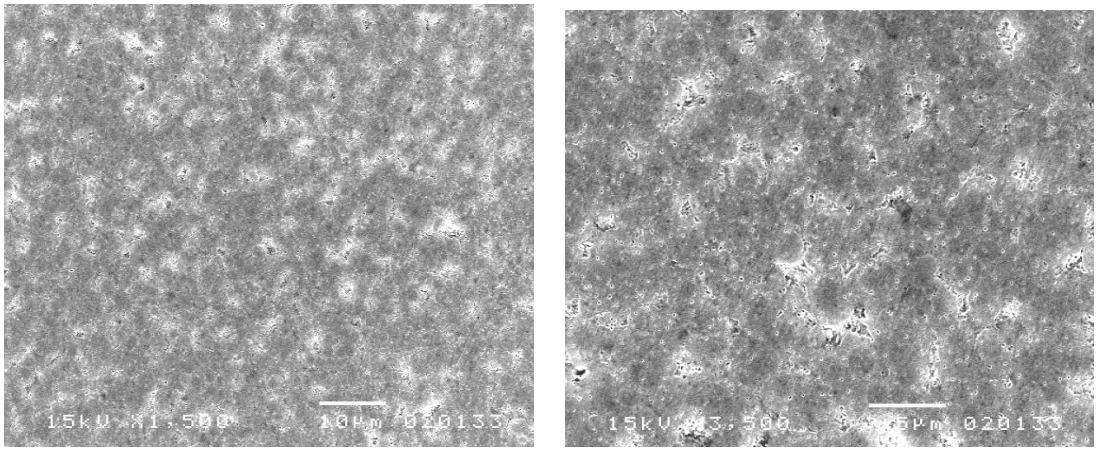
Şekil 7.8. 610°C'de çekirdeklendirilmiş 870°C'de 3 saat kristalizasyon yapılmış numune



(a) (b)

Şekil 7.9. 580°C'de çekirdeklendirilmiş 820°C'de 3 saat kristalizasyon yapılmış numune; (a) x1500 büyütme, (b) x7500 büyütme.

M70A30 bileşimine ait aynı bölgenin farklı büyütmelerini gösteren mikroyapı görüntüleri Şekil 7.9.'da görülmektedir. Geri saçılmış elektron görüntüsünden elde edilen mikroyapıda, tane boyutunun ortalama 3-4 μm olduğu gözlemlenirken, bu değerin M65A35 bileşiminde ortalama 1 μm olduğu görülmüştür. M65A35 bileşimine oranla bu bileşimin tane boyutunun daha büyük olması, sertlik değerinin daha düşük olacağını işaret etmektedir. Sertlik değerinin azalması işlenebilirlik açısından önemli olduğundan bu mikroyapıyı oluşturacak şekilde, M70A30 bileşimindeki disk numuneye 580°C/1s+820°C/3s'lik kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmalıdır. Teorik kısımda da belirtildiği üzere, bu yapıda 1 cm^3 hacim içerisinde 10^{12}-10^{15} tane çekirdek oluşumu sağlanarak istenilen büyüklükte ve düzende kristal yapısının meydana getirildiği düşünülmektedir. Sonuçta, üretilen malzemenin mekanik özelliklerinin gelişmesi beklenebilir. Mikroyapıda ayrıca az miktarda porozitenin varlığı da gözlemlenmiştir. Porozitenin nedeni, döküm esnasında camın viskozitesinin istenen değere ulaşamaması nedeniyle gerçekleşmiş olabilecek döküm boşlukları olabilir.



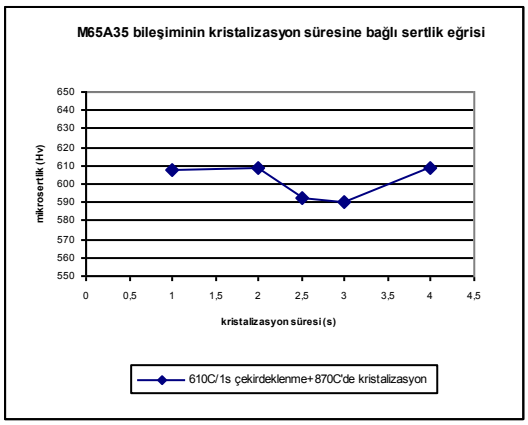
(a) (b)

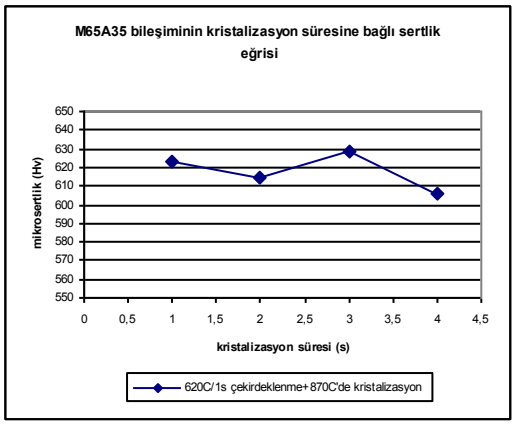
Şekil 7.10. 660°C'de çekirdeklendirilmiş 800°C'de 3 saat kristalizasyon yapılmış numune; (a) x1500 büyütme, (b) x3500 büyütme.

M75A25 bileşiminin mikroyapısı Şekil 7.10'da verilmiştir. M70A30 bileşimine oranla bu bileşimin tane boyutunun daha küçük ancak M65A35 bileşimine oranla daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu bileşime ait mikroyapı tane boyutu 1-2 μm olarak belirlenmiştir. Mika taneleri birbirleri içine geçecek şekilde apatit matriks üzerinde oluşmuşlardır.

7.5. Mikrosertlik Testleri

Isıl işlem uygulanmış olan silindir numunelere parlatma işlemi uygulandıktan sonra sertlikleri belirlenmiştir. Sertlik ölçümleri esnasında elmas ucun numune üzerinde çatlamalar ve kırılmalara neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu koşullarda yapılan sertlik ölçümlerinin sonuçları Tablo 7.3'de verilmiştir. M65A35 bileşiminden elde edilen değerler sonucunda işlenebilirlik için uygun çekirdeklenme ve kristalizasyon ısıl işlem prosedürünün seçilmesine yönelinmiş ve sonuçta en düşük sertlik değerinin elde edildiği 610°C/1s + 870°C/3s seçilmiştir. Şekil 7.11'de 610°C ve 620°C'de çekirdeklenme ısıl işlemi uygulandıktan sonra 870°C'de kristalizasyon ısıl işlemi uygulanan numunelerin kristalizasyon sürelerine bağlı sertlik eğrileri verilmiştir.

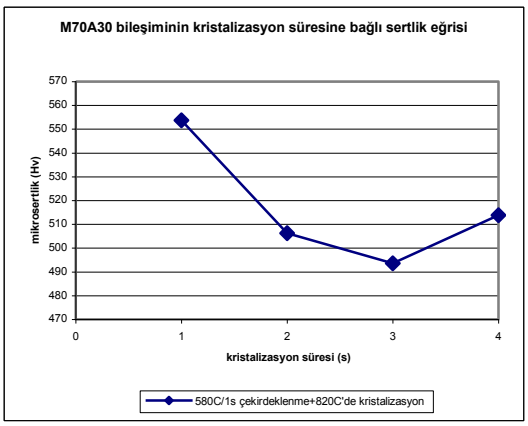


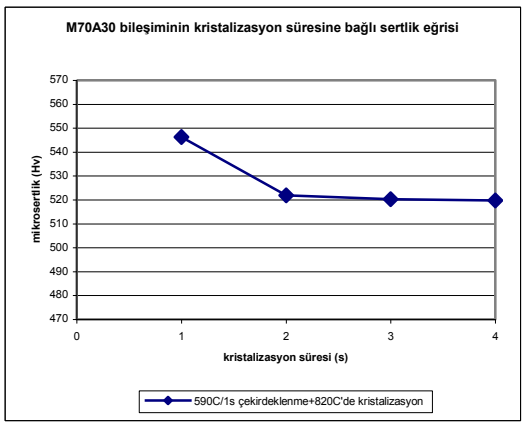


(a) (b)

Şekil 7.11. M65A35 bileşiminin zamana bağlı sertlik eğrisi (a) 610°C'de (b) 620°C'de çekirdeklenmiş numuneler.

M70A30 bileşiminden elde edilen değerler sonucunda işlenebilirlik için uygun çekirdeklenme ve kristalizasyon değeri olarak sertlik değerinin en düşük olduğu 580°C/1s + 820°C/3s seçilmiştir. Şekil 7.12'de 580°C ve 590°C'de çekirdeklenme ısıl işlemi uygulandıktan sonra 820°C'de kristalizasyon ısıl işlemi uygulanan numunelerin zamana bağlı sertlik eğrileri verilmiştir.

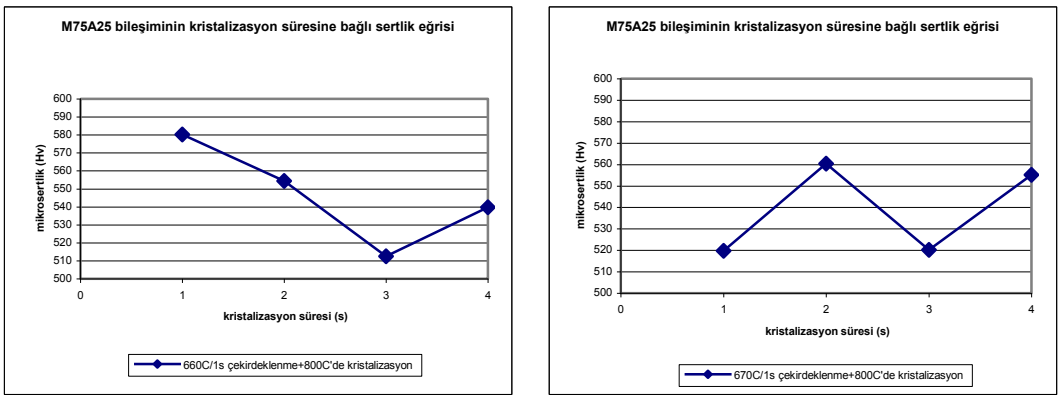




(a) (b)

Şekil 7.12. M70A30 bileşiminin zamana bağlı sertlik eğrisi (a) 580°C'de (b) 590°C'de çekirdeklenmiş numuneler.

M75A25 bileşiminden elde edilen değerler sonucunda işlenebilirlik için uygun çekirdeklenme ve kristalizasyon değeri olarak sertlik değerinin en düşük olduğu 660°C/1s + 800°C/3s seçilmiştir. Şekil 7.13'de 660°C ve 670°C'de çekirdeklenme ısıl işlemi uygulandıktan sonra 800°C'de kristalizasyon ısıl işlemi uygulanan numunelerin zamana bağlı sertlik eğrileri verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 7.13. M75A25 bileşiminin zamana bağlı sertlik eğrisi (a) 660°C'de (b) 670°C'de çekirdeklenmiş numuneler.

7.6. İşlenebilirlik Testleri

M65A35 bileşimine ait işlenebilirlik testi için üretilmiş disk numuneye, 610°C 1saat + 870°C 3saat'lik ısıl işlem uygulandıktan sonra 5 mm'lik elmas uçlu matkap ile kontrolsüz yük altında, 700 devir/dak hızla, sürekli su ile soğutma ile delinerek işlenebilirliğinin süre ile değişimi incelenmiştir. Bu numunenin 9 dak. sonunda, delinmesine 2 mm kalmış iken kırıldığı belirlenmiştir. Matkap ile delinme esnasında işlenebilirliğin oldukça iyi düzeyde olduğu numunenin üzerinden talaş kalkmasından anlaşılsa da, numunenin kırılması sonucu işlenebilirlik engellenmiştir.

Tablo 7.3. Kompozisyonlara ait ısıl işlemlere bağlı mikrosertlik ölçüm sonuçları

M65A35				
12sn - 1kg yük - 25µm/s	ortalama	min.	max.	st.sapma
610C 1saat + 870C 1saat	608	584	628	17,88
610C 1saat + 870C 2saat	609	590	625	14,65
610C 1saat + 870C 2,5saat	592	582	605	9,42
610C 1saat + 870C 3saat	590	570	615	18,49
610C 1saat + 870C 4saat	609	596	639	18
M65A35				
12sn - 1kg yük - 25µm/s	ortalama	min.	max.	st.sapma
620C 1saat + 870C 1saat	623	592	652	24,29
620C 1saat + 870C 2saat	614	564	645	30,42
620C 1saat + 870C 3saat	629	595	668	26,28
620C 1saat + 870C 4saat	606	593	627	13,32
M70A30				
12sn - 1kg yük - 25µm/s	ortalama	min.	max.	st.sapma
580C 1saat + 820C 1saat	553,75	520,88	574,34	24,93
580C 1saat + 820C 2saat	506,25	458,75	549,46	38,13
580C 1saat + 820C 3saat	493,6	463,45	519,68	21,54
580C 1saat + 820C 4saat	513,77	471,54	557,95	32,28
M70A30				
12sn - 1kg yük - 25µm/s	ortalama	min.	max.	st.sapma
590C 1saat + 820C 1saat	546,31	526,85	565,61	15,22
590C 1saat + 820C 2saat	521,83	442,17	569,36	47,92
590C 1saat + 820C 3saat	520,31	498,93	534,17	16,71
590C 1saat + 820C 4saat	519,72	494,21	537,62	19,47
M75A25				
12sn - 1kg yük - 25µm/s	ortalama	min.	max.	st.sapma
660C 1saat + 800C 1saat	580,27	560,36	613,8	23,12
660C 1saat + 800C 2saat	554,33	527,72	571,32	18,08
660C 1saat + 800C 3saat	512,53	506,45	518,62	5,48
660C 1saat + 800C 4saat	539,7	529,15	558,24	11,13
M75A25				
12sn - 1kg yük - 25µm/s	ortalama	min.	max.	st.sapma
670C 1saat + 800C 1saat	519,72	506,02	538,95	14,1
670C 1saat + 800C 2saat	560,4	551,82	569,12	7,89
670C 1saat + 800C 3saat	520,2	509,37	528,46	7,23
670C 1saat + 800C 4saat	555,17	546,47	568,6	8,74

M70A30 bileşimine ait disk numunelere farklı çekirdeklenme sıcaklıklarında çekirdeklenme ısıl işlemi uygulandıktan sonra kristalizasyon sıcaklığı ve süresi olarak seçilen 820ºC'de 3 saat kristalizasyon yapılarak işlenebilirlik testi için hazırlanmıştır. 580ºC'de çekirdeklendirilen disk, mükemmel işlenebilirlik göstererek 4,5dak. sonunda 7mm'lik delik açılmıştır. 590ºC'de çekirdeklendirilmiş ikinci disk numuneye ise 8,5 dak sonunda 9mm'lik delik açılmıştır. Bu veriler sonucunda M70A30 bileşiminin işlenebilirlik özelliğinin mükemmel olduğu belirlenmiştir.

İşlenebilirlik testleri sırasında soğutma suyunun etkisini belirlemek amacıyla 580°C'de çekirdeklenme ısıl işlemi uygulanan disk numuneye soğutma suyu kullanılmadan işlenebilirlik testi yapılmıştır. Bu test sonucunda 3 dakikada 2mm'lik oyuk açıldıktan sonra numunenin kırıldığı gözlenmiştir. Aynı ısıl işlem uygulanmış bir başka numune soğutma suyu kullanılarak maksimum yük altında 55 saniyede 7mm'lik oyuk açılarak delinmiştir. Bunun sonucunda bu ısıl işlem koşulları altında üretilen numunelerin mükemmel işlenebilirliğe sahip olduğu anlaşılmıştır.

M75A25 bileşimine ait disk numunelere ise 660ºC ve 670ºC'de çekirdeklenme ısıl işlemi uygulandıktan sonra 800ºC'de kristalizasyon ısıl işlemi yapılıp işlenebilirlik testleri için hazırlanmışlardır. 660ºC'de çekirdeklendirilmiş olan ilk numune çok iyi talaş kaldırarak oldukça iyi işlenebilirlik özelliği göstermiştir fakat 8dak. sonunda 7mm'lik oyuk açıldıktan sonra kırılmıştır. Bu kırılmanın malzemenin işlenebilirliğiyle ilgili olmadığı, işlenebilirlik için gerekli olan mikroyapıda beklenen tane boyutu ve mika içeriğinin sağlandığı ancak numunenin tabanının düzgün olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu bileşime ait 670°C'de çekirdeklenme ısıl işlemi uygulanmış disk numunenin işlenebilirlik testi sonucunda 6,5 dakikada 8 mm'lik oyuk açılarak delik delinmiştir. Yapılan deneye göre bu bileşimin işlenebilirlik özelliğinin mükemmel olduğu belirlenmiştir.

Her üç bileşime ait disk numunelerin ısıl işlem koşullarına göre işlenebilirlik özellikleri Tablo7.4'de özetlenmiştir.

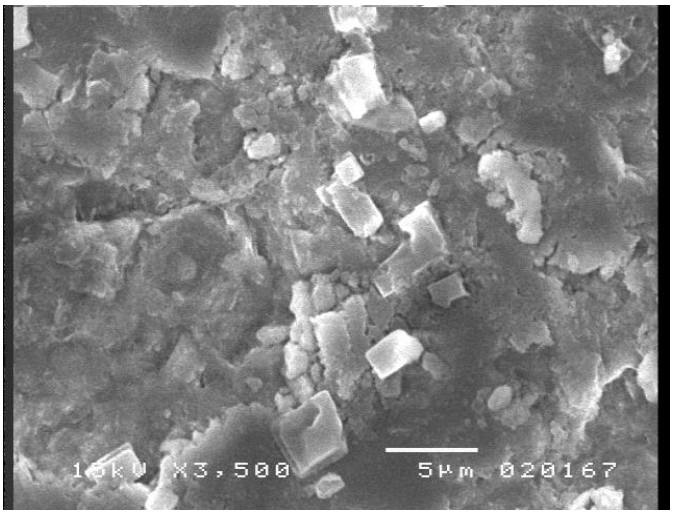
Tablo7.4. İşlenebilirlik testleri sonuçları.

Bileşim	Isıl işlem	
M65A35	610ºC 1saat + 870ºC 3saat	620ºC 1saat + 870ºC 4saat
	9dak. kırıldı – işlenebilirlik iyi	-
M70A30	580ºC 1saat + 820ºC 3saat	590ºC 1saat + 820ºC 3saat
	4,5dak. kırılmadı – işlenebilirlik mükemmel	8,5dak. kırılmadı – işlenebilirlik mükemmel
M75A25	660ºC 1saat + 800ºC 3saat	670ºC 1saat + 800ºC 3saat
	8dak. kırıldı – işlenebilirlik mükemmel	6,5dak. kırılmadı – işlenebilirlik mükemmel

7.7. Biyoaktivite Karakterizasyonu Sonuçları

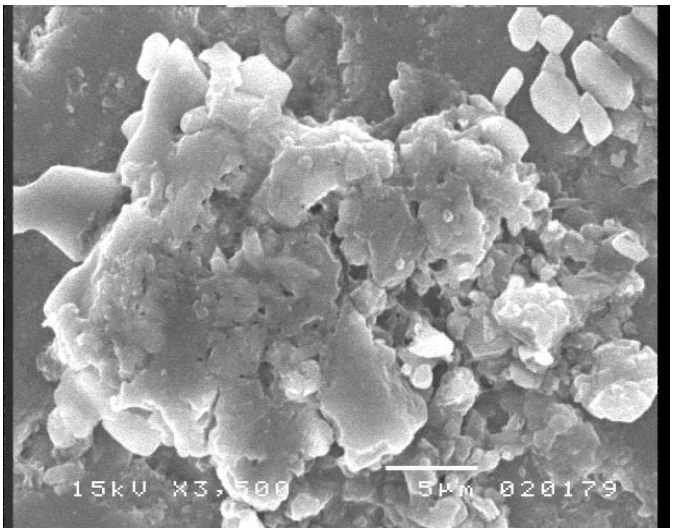
7.7.1. Mikroyapı karakterizasyonu

Biyoaktivite deneyleri doğrultusunda yapay vücut sıvısı içerisine yerleştirilen M70A30 bileşimine ait işlenebilir cam seramik numunelerin yüzeylerinde ilk saatten itibaren apatit çökeltilerinin oluştuğu görülmüştür. Şekil 7.14'de 1 saat süre ile yapay vücut sıvısı içerisinde bulunan M70A30 bileşimine ait numunenin mikroyapısı verilmiştir. Bu mikroyapı fotoğrafından 1 saat sonucunda apatit oluşumun başladığı anlaşılmaktadır. Oluşan apatit tanelerinin boyutlarının 3-4 μm olduğu ve dikdörtgen plakalar şeklinde çökeldikleri mikroyapıdan anlaşılmaktadır.

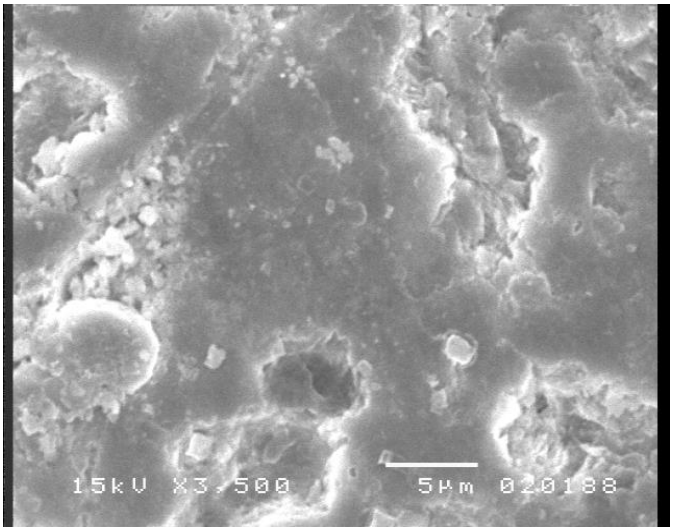


Şekil 7.14. Yapay vücut sıvısı içerisinde 1 saat tutulmuş M70A30 bileşimine ait numunenin yüzey görüntüsü

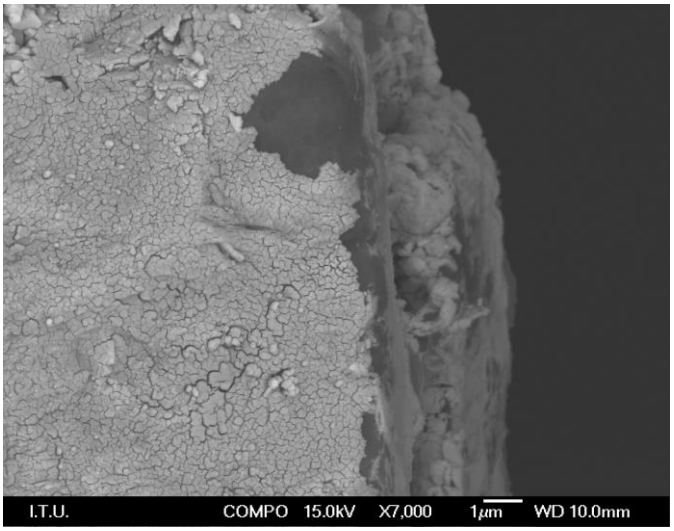
Yapay vücut sıvısı içerisinde 2 hafta ve 4 hafta bekletilen numunelerin mikroyapıları şekil 7.15 ve şekil 7.16'da verilmiştir. Bu şekillerden, 2 hafta sonunda çökelen tanelerin zamanla birleşerek 20-25 μm boyutlarında apatit tabakaları oluşturdukları, 4 hafta sonunda ise yüzeyin tamamen apatit tabakası ile kaplandığı ve yeni katmanın oluşmaya başladığı belirlenmiştir. Daha uzun bekletme sürelerinde oluşan apatit tabakasının yoğunluğunun ve kalınlığının arttığı Şekil 7.17'deki numune kesitinden alınan geri saçılmış elektron görüntüsünden anlaşılmaktadır. 4 hafta yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilen numuneye ait olan kesit görüntüsünde kaplama kalınlığının 2-3 μm'ye ulaştığı belirlenmiştir.



Şekil 7.15. 2 hafta süre ile SBF içerisinde bekletilen numenin yüzey görüntüsü.



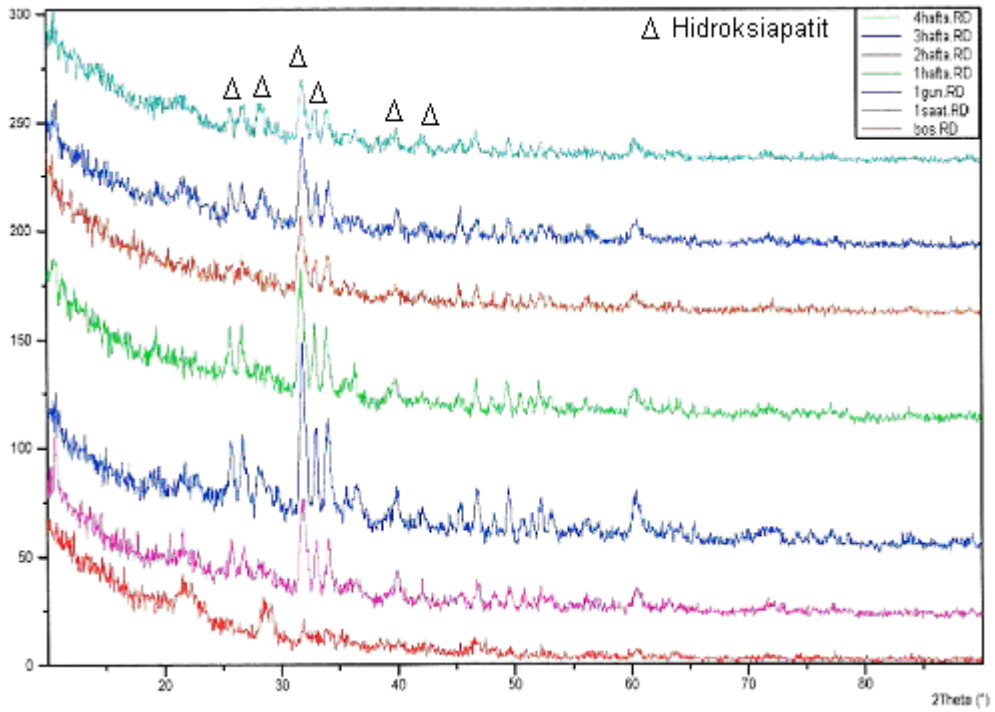
Şekil 7.16. 4 hafta süre ile SBF içerisinde bekletilen numenin yüzey görüntüsü.



Şekil 7.17. 4 hafta süre ile SBF içerisinde bekletilen numenin kesit görüntüsü.

7.7.2. İnce Film XRD Analizleri

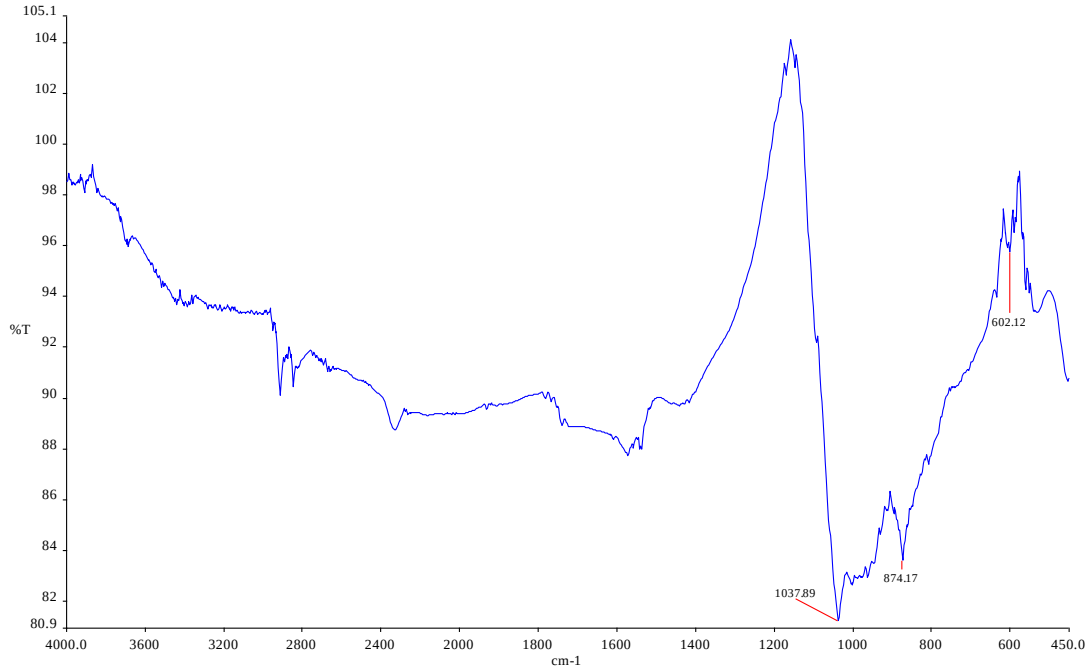
Biyoaktivitenin zamana bağlı değişimi, XRD diyagramlarındaki yüzeydeki reaksiyon tabakasının kalınlığının artışıyla birlikte pik şiddetlerindeki kısmi bir azalmanın meydana gelmesi ve daha sonra oluşacak farklı pikler ile açıklanabilir. İnce film XRD analizleri sonucunda, zamana bağlı olarak biyoaktivite deneyleri uygulanmamış numuneye ait olan piklerin şiddetlerinde azalma gözlemlenirken, işlem görmemiş numunedeki florapatit ait karakteristik pikler ile biyoaktivite deneyleri sonucunda oluşması beklenen hidroksiapatit tabakasının karakteristik pikleri birbirine çok yakın değerlerde olduklarından yeni oluşan piklere rastlanamamıştır (Şekil 7.18). Mikroyapı analizlerinde gözlemlenen apatit oluşumu XRD verilerini yorumlarken referans olarak kullanılmıştır. Florapatit'e ait pikler (Kart Referans No: 15-876), hidroksiapatit'e ait piklere (Kart Referans No: 9-432) oldukça benzemektedir ve ayırt edilememiştir ancak SBF uygulanmamış numunedeki Na ve K mikalarına ait piklerin zamanla yok olduğu mikroyapı verileri ile desteklenerek numune yüzeyinin Hidroksiapatit ile kaplandığı tespit edilmiştir. 4 hafta sonunda karbonaapatit tabakasının karakteristik yapısının elde edildiği TF-XRD analizi sonucunda belirlenmiştir.



Şekil 7.18. 1 saat, 1 gün, 1hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta SBF içinde bekletilmiş numunelerin TF-XRD analizi sonuçları.

7.7.3. FTIR Analizleri

FTIR verilerinde 1060 cm^{-1}'de P-O stretchi nedeniyle band oluşumu gözlemlenmiştir. Bu, numune yüzeyinde kalsiyum fosfat tabakasının oluştuğunu ifade etmektedir. Ayrıca P-O çiftinin 605 cm^{-1}'de oluşumu ise kalsiyum fosfat tabakasının hidroksikarbonaapatit formunda kristalize olduğunu belirtirken, aynı şekilde 875 cm^{-1}'deki karbonat absorbsiyon bandı da hidroksikarbonaapatit oluşumu ile ilgilidir. Şekil 7.19'da 4 hafta yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilmiş numunenin FTIR analizi sonucu verilmiştir.



Şekil 7.19. SBF'de 4 hafta bekletilmiş numunenin FTIR analizi sonucu

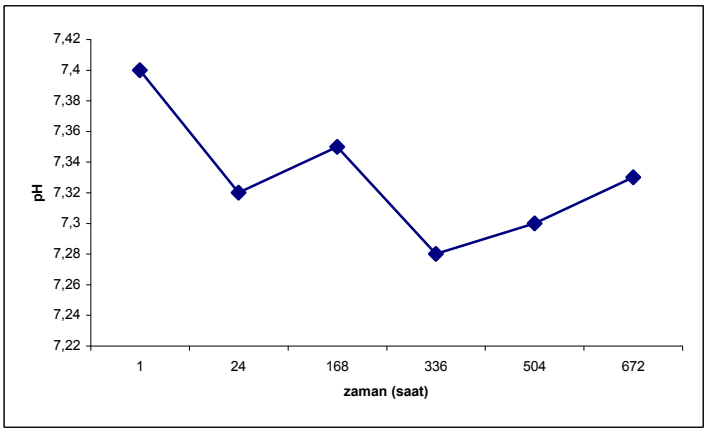
7.7.4. Yapay Vücut Sıvısının ICP Analizleri

Yapay vücut sıvısının zamana göre pH değişimi, kalsiyum, fosfor ve sodyum iyonlarının değişimi ICP tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo 7.5.'de verilmiştir.

Tablo 7.5. Çözeltinin kalsiyum, fosfor, sodyum iyonları ile pH değerinin zaman bağlı değişimi.

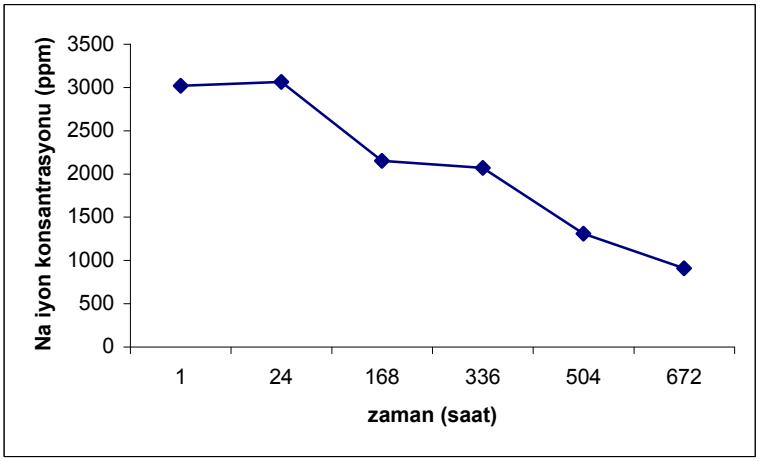
Zaman	Na(ppm)	Ca(ppm)	P(ppm)	pH
1 saat	3018,75	66,6	30,34	7,4
1 gün	3062,5	72,05	29,61	7,32
1 hafta	2150	61,25	25,23	7,35
2 hafta	2070	57,85	23,35	7,28
3 hafta	1307,5	49,93	21,38	7,3
4 hafta	907,5	44,55	18,36	7,33

Solüsyonun pH'ının değişimi literatürde ifade edilen numune ile solüsyon arasındaki iyon alışverişleri ile açıklanabilir [10]. Yapay vücut sıvısının zamana göre pH değerinin değişimini gösteren grafik Şekil 7.20'de verilmiştir.

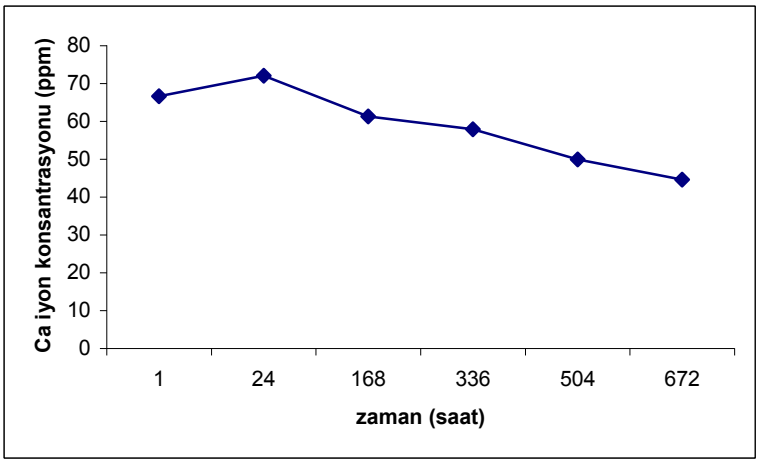


Şekil 7.20. Zamana bağlı olarak solüsyonun pH değişimi

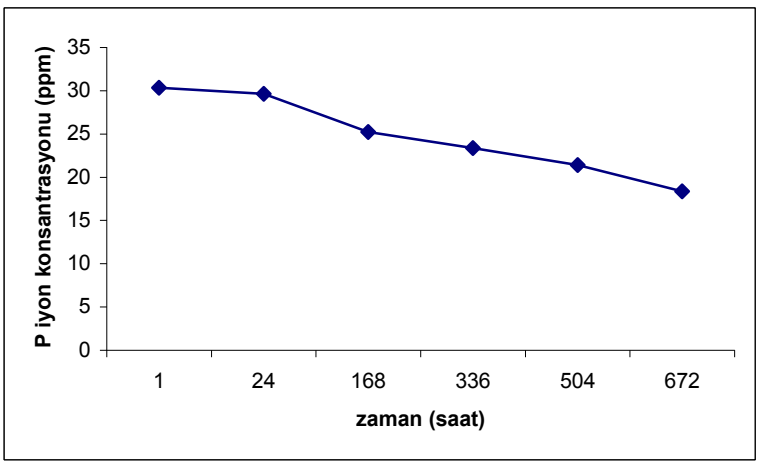
Çökelme reaksiyonları esnasında, kalsiyum ve fosfat iyonları numuneden ve yüzeyde solusyon formundaki kalsiyum-fosfat zengin tabakasından birlikte çökelmişlerdir. Tablo 7.5'de verilen sonuçlar doğrultusunda oluşan Na, Ca ve P iyon konsantrasyonlarının zaman bağlı değişimlerini veren grafikler şekil 7.21-23'de verilmiştir.



Şekil 7.21. Zamana bağlı olarak solüsyondaki Na iyonlarının değişimi



Şekil 7.22. Zamana bağlı olarak solüsyondaki Ca iyonlarının değişimi



Şekil 7.23. Zamana bağlı olarak solüsyondaki P iyonlarının değişimi

7.8. Genel Sonuçlar

- Seçilen bileşimler, cam oluşturma özelliğine sahiptir ve normal soğutma koşullarında kristalleşme eğilimi göstermeyen opak cam oluşturmaktadırlar. 500°C'ye ısıtılmış kalıplara dökülen camların saydamlıkları artmaktadır. Camların ergime ve döküm sıcaklıkları 1350-1400°C arasındadır ve artan mika oranı ile döküm sıcaklığı artmaktadır.
- Her üç cam bileşiminde de cam geçiş sıcaklığını temsil eden belirgin bir endotermik ısıl etki görülmemektedir. M65A35 bileşiminde kristalizasyonu temsil eden üç ekzotermik ısıl etki bulunurken, bunlardan ilki florapatitin, ikincisi mikanın ve sonuncusu ise mika ve florapatitin bozunması ile oluşan forsterit ve diopsidin kristalizasyonu ile ilgilidir. M70A30 ve M75A25 bileşimlerinde ise kristalleşmeyi temsil eden bir ekzotermik ısıl etki bulunmaktadır. Bu ısıl etki mika ile florapatitin birlikte kristalleştiğini göstermektedir.
- Çalışılan bileşimlerde artan florapatit oranı ile birlikte kristalleşme eğilimi de artmaktadır. M65A35 bileşiminde, çekirdeklenme ısıl işlemi esnasında yüzey kristalizasyonu gerçekleşmesi bu fikri desteklemektedir.
- Mika fazının hacim oranındaki artış ile numunelerin mikrosertlikleri düşmektedir ve bu doğrultuda işlenebilirlik özelliği artmaktadır. İşlenebilirlik özelliği mikrosertlik değerine bağlı olduğu kadar mikroyapı ile de değişim göstermektedir. En düşük mikrosertlik değeri ve mikroyapı tane boyutu 3-4μm arasında olan numunelerin en iyi işlenebilirlik özelliğine sahip oldukları görülmektedir.
- En iyi işlenebilirlik özelliği gösteren M70A30 bileşimine ait numune aynı zamanda biyoaktiftir, yapay vücut sıvısı içerisine yerleştirildiğinde yüzeyinde apatit tabakası oluşmaktadır ve standard testlerde bu tabakanın kalınlığının 4 hafta sonunda 2-3 μm'ye ulaştığı belirlenmiştir.

7.9. Öneriler

- Üretilen cam seramiklerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonunda kırılma tokluğu ve aşınma direnci testleri de yapılabilir.
- İn-vitro testleri yapılmış olan işlenebilir cam seramik malzemenin in vivo testleri yapılarak doku yanıtı belirlenebilir.

KAYNAKLAR

[1] **McMillan, P.W.,** 1979, Glass-Ceramics, Second Edition, Academic Press, London, New York, San Francisco.

[2] **Jones, G.O.,** 1971, Glass, Second Edition, Chapman and Hall Ltd. and, Science Paperbacks, London.

[3] **Lewis, M.H.,** 1989, Glasses and Glass Ceramics, Chapman and Hall, London, New York, U.S.A.

[4] **Tooley, F.V.,** 1974, The Handbook of Glass Manufacture, Volume II Books For Industry, Inc.

[5] **Demirkesen, E.,** 1992, Camlar ve Cam Seramikler Ders Notları, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[6] **Simmons, J.H., Uhlman, D.R., Beall, G.H.,** Advances in Ceramics, Nucleation and Crystallization in Glasses, Vol:4

[7] **Strnad, Z.,** 1986, Glass Ceramic Materials: Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.

[8] **Yılmaz, Ş.,** 1997, Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[9] **Vogel, W.,** 1994, Glass Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, **300-344**.

[10] **Hench,L.L., Wilson, J.,** 1993, Introduction to Bioceramics, World Scientific Publications, Singapore.

[11] **I. Rehman, J.C.Knowles, W. Bonfield,** 2000, Analysis of in-vitro reaction layers formed on bioglass using thin film x-ray diffraction and ATR-FTIR microspectroscopy, *J.Biomed Mater Res*, 2000, 50(2), 97-100.

[12] **Wei, M., Zhang, Y., Sun, X., Zhou, L. and Wang, K.**, 2002, Low melting temperature machinable glass ceramics, *Bioceramics*, **15**, 241-244.

[13] **Chen, X., Hench, L., Greenspan, D., Zhong, J. and Zhang, X.**, 1998, Investigation on phase separation, nucleation and crystallization in bioactive glass-ceramics containing fluorophlogopite and fluorapatite, *Ceramics Inernational*, **24**, 401-410.

[14] **Taruta, S., Mukoyama, K., Suzuki, S.S., Kitajima, K., and Takusagawa, N.**, 2001, Crystallization process and some properties of calcium mica-apatite glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **296,** 201-211.

[15] **Höland, W., Vogel, W., and Naumann, K.**, 1985, Interface reactions between machinable bioactive glass-ceramics and bone, *Journal of Biomedical Materials Research*, **19**, 303-312.

[16] **Höche, T., Habelitz, S., and Avramov, I.**, 1999, Crystal morphology engineering in SiO_2-Al_2O_3-MgO-K_2O-Na_2O-F^- mica glass-ceramics, *Acta Mater.*, **47**, 735-744.

[17] **James, P.F., Iqbal, Y., Jais, U.S., Jordery, S., and Lee, W.E.**, 1997, Crystallization of silicate and phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **219**, 17-29.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul'da doğan Can ÇEKLİ, 1997 yılında İSTEK Vakfı Özel Tarabya Kemal Atatürk Lisesini, 2002 yılında İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü bitirip aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Seramik Mühendisliği Programında Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır