

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KEMİK KÜLÜ İÇEREN CAMLARDA ZrO_2 İLAVESİNİN
CAM-SERAMİK OLUŞUMU ÜZERİNE ETKİSİ

FATİH KURTULDU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KEMİK KÜLÜ İÇEREN CAMLARDA
ZrO₂ İLAVESİNİN CAM-SERAMİK
OLUŞUMU ÜZERİNE ETKİSİ

FATİH KURTULDU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

GEBZE
2015

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

**EFFECT OF ZrO₂ ADDITION ON GLASS-
CERAMIC FORMATION IN BONE ASH
CONTAINING GLASSES**

FATİH KURTULDU
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

GEBZE
2015

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29 / 06 / 2015 tarih ve 2015 / 41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 23 / 07 / 2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Fatih KURTULDU'nun tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet Yavuz ORAL

ÜYE

: Prof. Dr. Şenol YILMAZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, doğal kemik külü içeren CaO-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-MgO esaslı camdan kristalleşme ısıl işlemi ile geliştirilecek cam-seramiklerin biyomalzeme olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Başlangıç cam kompozisyonuna çekirdekleştirici olarak ağırlıkça % 1, 3 ve 5 oranlarında ZrO₂ ve ergime sıcaklığını düşürmek amacıyla da B₂O₃, Na₂O ve Li₂O eklenmiştir. CaO ve P₂O₅ sisteme kalsine edilmiş doğal kemik külü şeklinde katılmıştır.

Bu çalışmaların sonucunda ısıl işlem süresindeki artışla birlikte yoğunlukta düşüş meydana gelmektedir. Maksimum yoğunluk değeri 2,52 gr/cm³ ile 800°C'de 30 dakika ısıl işlem gören %3 ZrO₂ içeren numunelerde gözlenmiştir. Elastik modülüs ve eğilme mukavemetindeki maksimum değerler yoğunluk değerlerine paralel olarak 800°C'de 30 dk. ısıl işlem gören %3 ZrO₂ içeren numunelerden elde edilmiştir. Mekanik özellikler; artan ZrO₂ miktarı ile %3 oranına kadar yükseliş eğiliminde iken, %5 ZrO₂ içeren numunelerde tüm mekanik özelliklerde hafif bir düşüş meydana gelmiştir. Mukavemet değerleri 800°C'de 30 dk. ısıl işlem gören %3 ZrO₂ içeren numuneler için 58 MPa iken, %5 ZrO₂ içeren numuneler için 53 MPa'dır.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda, 800°C'de 30dk süresince ısıl işlem gören ağırlıkça % 3 ZrO₂ içeren numuneler in-vitro olarak simüle edilmiş yapay vücut sıvısında (SBF) sırasıyla 3, 7, 14 ve 21 gün süresince bekletilmiştir. Parlatılarak hazırlanan numunelerin yüzeyi, x-ışınları ve taramalı elektron mikroskobu teknikleri ile incelenerek biyoaktif etkileşim sonucu yüzeyde bir tabaka oluşup oluşmadığı ve karakteri incelenmiştir. Diğer setteki numunelerin içinde bulunduğu yapay vücut sıvısı ise İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ile incelenmiştir.

In-vitro çalışmalar sonucunda, yüzeyde bir hidroksiapatit tabakası oluşturularak, kemik külü içeren camlardan geliştirilen cam-seramik malzemelerin etkili bir biçimde biyoaktif cam-seramik malzemeler geliştirilebileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyocam, Biyoaktif Malzeme, Cam-seramik, Hidroksi apatit, Kemik külü.

SUMMARY

The purpose of this study is to investigate the possibility of using as a biomaterial of a glass-ceramic which can be obtained with an heat treatment from natural bone ash containing glasses based on CaO-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-MgO system. ZrO₂ added to glasses composition as a nucleation agent with the amounts of 1, 3, 5 % (wt) and B₂O₃, Li₂O and Na₂O were also added to the glass composition to ease the melting. CaO and P₂O₅ were incorporated into glass batch as calcined bone ash.

As a result of this study, density was found to decrease gradually with the increase of heat treatment times. The best result is reached with glass-ceramic containing 3% ZrO₂ with a heat treatment given at 800°C for 30 minutes. The maximum values of elastic modulus and bending strength obtained from glass-ceramic containing 3% ZrO₂ that heat treated at 800°C for 30 minutes. The results were parallel to the results of densification results. Flexural strength values tend to rise with the amount of ZrO₂, up to %3. However, they started to decrease when ZrO₂ addition reached about 5%. The typical flexural strength values were 58 MPa for 3% ZrO₂ and 53 MPa for 5% ZrO₂ containing glass ceramics.

The glass ceramic samples, containing 3% ZrO₂, that were being heat treated at 800°C for 30 minutes were tested in SBF (Simulated Body Fluid) solution for 3, 7, 14 and 21 days. Following in-vitro test the sample surfaces were analyzed by XRD and SEM to detect the nature of bioactivity of glass-ceramics. The other set of samples were used as sintered, and soaked in static condition in order to evaluate the concentration of the elements released by the glass-ceramics. After extraction, SBF was chemically analyzed by ICP-OES.

The results of in-vitro studies demonstrated that the glass ceramics developed from natural animal bone ash containing glass can be effectively used for the development of bioactive glass ceramics.

Key Words: Bioglass, Bioactive material, glass-ceramic, hydroxy apatite, bone ash.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmam süresince, her türlü yardım ve desteğini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet Çapoğlu'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar sırasında, cam ergitme ve döküm işlemlerinde yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Yunus Azaklı'ya, laboratuvar çalışmalarında ve analizlerde yardımcı olan laboratuvar teknisyeni Adem Şen'e, Uzman Ahmet Nazım'a ve ICP-OES analizleri konusunda yardımcı olan Doç. Dr. Mehmet Salim Öncel'e teşekkür ederim.

2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu 2014/3 kapsamında burs sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve her zaman yanımda olan, eğitim hayatım boyunca ilgisini ve desteğini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
1.2. Literatür Araştırması	2
2. TEORİK BİLGİLER	7
2.1. Cam-Seramikler	7
2.1.1. Cam-Seramiklerin Tarihçesi	7
2.1.2. Cam-Seramiklerin Avantajları	8
2.1.3. Camlarda Faz Dönüşümleri	9
2.1.3.1. Kristalizasyon	10
2.1.3.1.1. Homojen Çekirdeklenme	12
2.1.3.1.2. Heterojen Çekirdeklenme	14
2.1.3.1.3. Kristal Büyümesi	16
2.1.3.2. Faz Ayrışması	17
2.1.4. Cam-Seramik Üretim Yöntemleri	19
2.1.4.1. Cam Üretimi	19
2.1.4.2. Isıl İşlem Prosesi	21
2.1.4.3. Toz Yöntemleri İle Cam-Seramik Üretimi	23
2.1.4.4. Sol-Jel Yöntemi ile Cam-Seramik Üretimi	24
2.2. Biyomalzemeler	25

2.2.1. Biyoseramikler	26
2.2.1.1. Biyoseramik-Doku Arayüzey Türleri	28
2.2.1.2. Biyoseramik-Doku Bağlanma Türleri	32
3. MATERYAL ve DENEYSEL YÖNTEMLER	34
3.1. Giriş	34
3.2. Hammaddeler	35
3.3. Camların Ergitilmesi	37
3.4. Öğütme	39
3.5. Tane Boyut Analizi	39
3.6. Pelet ve Çubuk Şekilli Numunelerin Eldesi	40
3.7. Isı Mikroskobu	40
3.8. Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Ağırlık Kaybı Analizi	40
3.9. Numunelerin Isıl İşlemi	40
3.10. Karakterizasyon Teknikleri	41
3.10.1. Yoğunluk Ölçümü	41
3.10.2. Elastik Modülüs Ölçümü	41
3.10.3. Üç Nokta Eğme Testi	42
3.10.4. X-Işınları Kırınım Analizi	42
3.10.5. Mikroyapı Analizleri	42
3.11. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Analizi	43
3.12. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektropisi (ICP-OES)	46
4. DENEYSEL SONUÇLAR	47
4.1. Giriş	47
4.2. Camların Kimyasal Analiz Sonuçları	47
4.3. Tane Boyut Analiz Sonuçları	48
4.4. Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Ağırlık Kaybı Analiz Sonuçları	49
4.5. X-Işınları Kırınım Analiz Sonuçları	50
4.6. Isı Dilatometresi ve Isı Mikroskobu Sonuçları	65
4.7. Mikroyapı Görüntüleri	68
4.7.1. Optik Mikroskop Görüntüleri	68
4.7.2. SEM ile Mikroyapı Görüntüleri	74
4.7.3. Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektropisi Sonuçları	79

4.8. Mekanik Test Sonuçları	83
4.8.1. Yoğunluk Sonuçları	84
4.8.2. Elastik Modülüs Ölçüm Sonuçları	85
4.8.3. Üç Nokta Eğme Testi Sonuçları	86
4.9. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Analizi Sonuçları	87
4.9.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektropisi (ICP-OES) ile Yapay Vücut Sıvısının Analizi	88
4.9.2. X-Işınları Kırınım Analizi Sonuçları	89
4.9.3. SEM ile Mikroyapı Görüntüleri	91
5. SONUÇLAR	93
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	98

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
(θ)	: Islatma açısı
ΔG	: Toplam serbest enerji
ΔG^*	: Çekirdeklenmenin olması için aşılması gereken enerji
R	: Gaz sabiti (8,314 J/mol)
r	: Çekirdek yarıçapı
r^*	: Kritik çekirdek yarıçapı
T	: Sıcaklık
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı veya dönüşüm sıcaklığı
T_m	: Ergime sıcaklığı
Apatit	: $Ca_{10}(PO_4)_6(F/OH)_2$
Biyoaktif	: Kemikle ve yumuşak doku ile reaksiyona girerek bağ oluşturan
Biyoinert	: Kemikle veya diğer dokularla reaksiyona girmeyen
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışınları spektropisi
HA	: Hidroksiapatit $Ca_{10}(PO)_6(OH)_2$
HCA	: Hidroksikarbonat apatit
HF	: Hidroflorik asit
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektropisi
In-Vitro	: Laboratuvar ortamında ya da yapay koşullarda yapılan biyolojik çalışma
In-Vivo	: Canlı organizma içerisinde yapılan biyolojik çalışma
JCPDS	: Joint Community for Powder Diffraction Standart
Mika	: $(Na/K)Mg_3AlSi_3O_{10}F_2$
Nahpoite	: Na_2PO_4
Nefelin	: $Na_3KAlSi_4O_{16}$
Nephelline	: $NaAlSiO_4$
SBF	: Yapay vücut sıvısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Spurrite	: $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$
OM	: Optik Mikroskop

XRD : X-ışınları difraksiyonu
XRF : X-ışınları floresans

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1:	Camlarda Görülen Faz Dönüşümleri 9
2.2:	Sıcaklık düşünün (T/T_1) bir fonksiyonu olarak Çekirdekleşme hızı (I) ve Kristal Büyüme Hızı (V). T_1 sıvılaştırma sıcaklığını temsil etmekte. OM Ostwald-Miers kararsız hızlı soğuma aralığı. 10
2.3:	Yüzey kristalizasyonu. 11
2.4:	Cam'dan cam-seramik dönüşümü. 11
2.5:	Toz camlarından cam-seramik üretimi. 12
2.6:	Çekirdek büyümesi ile Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişim. 14
2.7:	Heterojen çekirdeklenme için bir model. H heterojen altlık, S çekirdek/katı, L ana sıvı faz, (θ) ısıtma açısı. 14
2.8:	a) Faz Ayrışması Gösteren Bir Sistemin Bileşim-Serbest Enerji Diyagramı, b) Spinodal (Taralı Bölge) ve Çekirdeklenme-Büyüme Mekanizmasıyla Meydana Gelen Faz Ayrışması Gösteren Sistemin Denge Diyagramı. 18
2.9:	Camın cam-seramiğe kristalizasyonu. 22
2.10:	Camın cam-seramiğe tek kademeli ısıl işlem ile dönüşümü. 23
2.11:	Biyoseramiklerin klinik kullanımı. 27
2.12:	Vücudun sentetik biyomalzemeye karşı genel tepkisi. 30
2.13:	Farklı biyoseramik malzemede oluşan arayüzeyin karşılaştırılması. 31
2.14:	Çeşitli biyoseramik implant malzemeleri için biyoaktiflik spektromu. 33
3.1:	Deney akış şeması. 35
3.2:	Kemik külüne ait x-ışını kırınım indis deseni. 36
3.3:	Cam ergitme işlemi için hazırlanan farklı boyutlarda ki potalar. 37
3.4:	Ergitme sonrası firit halde elde edilen CAM19 kompozisyonuna ait x-ışını kırınım indis deseni. 38
3.5:	Değirmen Potaları. 39
3.6:	Dinamik rezonans tekniği ile elastik modülüs ölçümü. 41

3.7:	WiseBath® - WSB-30 su banyosu.	45
3.8:	Perkin Elmer Optima 1000 DV Cihaz Sistemi	46
4.1:	%0, 1, 3, 5 oranlarında ZrO ₂ içeren camların tane boyut dağılımı	48
4.2:	Üretilen CAM19 numunesinin DTA ve TG Grafiği	49
4.3:	CAM19-A 650°C'de X-ışınları kırınım indis deseni çözümleme örneği.	51
4.4:	CAM19-A 800°C'de X-ışınları kırınım indis deseni çözümleme örneği.	52
4.5:	CAM19-A 900°C'de X-ışınları kırınım indis deseni çözümleme örneği.	52
4.6:	CAM19 – A Kompozisyonunun 120dk süreyle 650 – 900 °C derece arası sıcaklıklarda ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.	53
4.7:	CAM19 – B Kompozisyonunun 120dk süreyle 650 – 900 °C derece arası sıcaklıklarda ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.	54
4.8:	CAM19 – C Kompozisyonunun 120dk süreyle 650 – 900 °C derece arası sıcaklıklarda ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.	55
4.9:	CAM19 – D Kompozisyonunun 120dk süreyle 650 – 900 °C derece arası sıcaklıklarda ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.	56
4.10:	CAM19 – A Kompozisyonunun 800°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.	58
4.11:	CAM19 – A Kompozisyonunun 825°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.	59
4.12:	CAM19 – B Kompozisyonunun 800°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.	60

4.13:	CAM19 – B Kompozisyonunun 825°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.	60
4.14:	CAM19 – C Kompozisyonunun 800°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.	61
4.15:	CAM19 – C Kompozisyonunun 825°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.	61
4.16:	CAM19 – D Kompozisyonunun 800°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.	62
4.17:	CAM19 – D Kompozisyonunun 825°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.	62
4.18:	Farklı miktarlarda ZrO ₂ içeren CAM19 kompozisyonuna ait ısı mikroskobu grafiği.	65
4.19:	CAM19 – A Kompozisyonuna ait ısı mikroskobu sonuçları.	66
4.20:	CAM19 – B Kompozisyonuna ait ısı mikroskobu sonuçları.	67
4.21:	CAM19 – C Kompozisyonuna ait ısı mikroskobu sonuçları.	67
4.22:	CAM19 – D Kompozisyonuna ait ısı mikroskobu sonuçları.	68
4.23:	CAM19 – A kompozisyonuna ait sırasıyla 800°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. ve 825°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. sinterleme uygulanmış optik mikroskop görüntüsü.	70
4.24:	CAM19 – B kompozisyonuna ait sırasıyla 800°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. ve 825°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. sinterleme uygulanmış optik mikroskop görüntüsü.	71
4.25:	CAM19 – C kompozisyonuna ait sırasıyla 800°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. ve 825°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. sinterleme uygulanmış optik mikroskop görüntüsü.	72
4.26:	CAM19 – D kompozisyonuna ait sırasıyla 800°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. ve 825°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. sinterleme uygulanmış optik mikroskop görüntüsü.	73

4.27:	CAM19 – A kompozisyonuna ait 800°C’de 60 dk. ısıtıl işlem görmüş ve 15sn süresince %3 HF asidi ile dağlanmış SEM görüntüleri.	75
4.28:	CAM19 – B kompozisyonuna ait 800°C’de 60 dk. ısıtıl işlem görmüş ve 15sn süresince %3 HF asidi ile dağlanmış SEM görüntüleri.	76
4.29:	CAM19 – C kompozisyonuna ait 800°C’de 60 dk. ısıtıl işlem görmüş ve 15sn süresince %3 HF asidi ile dağlanmış SEM görüntüleri.	77
4.30:	CAM19 – D kompozisyonuna ait 800°C’de 60 dk. ısıtıl işlem görmüş ve 15sn süresince %3 HF asidi ile dağlanmış SEM görüntüleri.	78
4.31:	CAM19 – A kompozisyonuna ait 800°C’de 60dk ısıtıl işlem gören numunenin EDS görüntüleri.	80
4.32:	CAM19 – C kompozisyonuna ait 800°C’de 60dk ısıtıl işlem gören numunenin EDS görüntüleri.	81
4.33:	CAM19 – C kompozisyonuna ait 800°C’de 60dk ısıtıl işlem gören numunenin EDS alan taraması görüntüleri.	82
4.34:	800°C’de farklı ısıtıl işlem sürelerindeki yoğunluk değişimi	85
4.35:	800°C 15 dk. süre ile sinterlenmiş CAM19 – B numunesine ait fotoğraf.	86
4.36:	800°C’de farklı ısıtıl işlem sürelerindeki elastik modülük değişimi	86
4.37:	800°C’de farklı ısıtıl işlem sürelerindeki kırılma mukavemeti Değişimi	87
4.38:	Yapay vücut sıvısında ki Na, Ca, Mg, P, Si, B ve Al İyonlarının Zamana Göre Değişimi	88
4.39:	CaO.SiO ₂ temelli cam ve cam-seramiklerde HA tabakasının oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.	89
4.40:	CAM19 – C numunesine ait, yapay vücut sıvısında 0-21 gün arasında bekletilen numunelere ait XRD kırılma indisi.	90
4.41:	CAM19-C numunesi ait, SBF’de bekletilmemiş ve 21 gün süre ile bekletilmiş numunelerin XRD kırınım indisi deseni.	91
4.42:	Yapay vücut sıvısında bekletilen numunelerin SEM görüntüleri.	92

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: BİOGLASS® ve doku arasında oluşan bağın oluşum mekanizması.	4
2.1: Çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları ile spinodal ayrışma arasındaki farklılıklar.	19
2.2: Bioseramik malzemelerin biçimi, fazı ve işlevi.	26
2.3: Seramik Üretim Yöntemleri	28
2.4: Ara yüzeyde oluşan etkileşimlere neden olan faktörler.	29
2.5: İmplant-Doku etkileşimleri: Sonuçlar	29
2.6: Biyoseramik - Doku Bağlanma Türleri	32
3.1: Kemik Külü Kimyasal Kompozisyonu	36
3.2: Yapay vücut sıvısı ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonu (mmol/dm ³)	43
3.3: 1L'lik SBF Hazırlamak için Gerekli Malzemeler	45
4.1: Cam malzemelerin kimyasal analiz sonuçları.	47
4.2: Artan ZrO ₂ Oranlarına Göre Tane Boyutu	48
4.3: CAM19 – A,B,C ve D kompozisyonlarına ait farklı sıcaklıklarda mikroyapıda gelişen ve x-ışınları kırınım analizi ile tespit edilen kristaller.	57
4.4: CAM19 – A,B,C ve D kompozisyonlarına ait 800 ve 825°C derece sıcaklıklarda farklı ısıl işlem sürelerinde mikroyapıda gelişen ve x-ışınları kırınım analizi ile tespit edilen kristaller.	64
4.5: ICP-OES Analiz Sonuçları (mg/L).	88
4.6: Yapay vücut sıvısında bekletilen numunelerin ait mikroyapıda gelişen ve x-ışınları kırınım analizi ile tespit edilen kristaller.	91

1. GİRİŞ

Cam-seramikler; kristalleşmeye uygun camlara, çekirdeklenme ve kristal büyümesi aşamalarından oluşan kontrollü bir ısı işlem uygulanmasıyla üretilen mikro kristalin malzemelerdir. Kristalleşen fazların tane boyutu birkaç µm seviyesinde olabileceği gibi mikron altı boyutlarda üretim de mümkündür. Ana cam içerisinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması cam seramiklerin tokluk, darbe direnci, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir. Yapıda istenen büyüklükte ve düzende kristal oluşumu için 1 cm^3 hacimde yaklaşık $10^{12} - 10^{15}$ çekirdek oluşumu gerekmektedir. Bu yoğunlukta ve çoklukta çekirdek oluşumu için cama ergitme ve şekillendirme süreci esnasında çekirdeklendiriciler ilave etmek gerekir. Çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda önemli rol oynayan çekirdeklendiricilerden en önemlileri; TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 oksitleri ile platin grubu metalleri, floritler ve diğer asil metallerdir.

Isıl işlemin geniş bir bileşim aralığındaki camlara uygulanabilirliği ve böylece kontrollü oranlarda değişik tipte kristallerin elde edilebilme imkânı, cam-seramik prosesinin önemli bir özelliğidir. Bu özellik sayesinde cam-seramiğin fiziksel özellikleri de kontrollü bir şekilde değiştirilebilir. Bu durum değişik uygulamalara yönelik cam-seramiklerin geliştirilmesi açısından önemli bir avantaj sağlar. Günümüzde cam-seramikler; metallere kıyasla üstün korozyon ve aşınma dayanımı, camlara göre üstün darbe direnci ve tokluk özelliklerinden dolayı birçok ileri teknoloji alanında uygulamaya sahiptir. Biyomedikal uygulamalar, süper iletken malzemeler, yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, malzeme bağlantıları, elektronikte altlık uygulamaları bunlardan bazılarıdır.

Bu çalışmada doğal kemik külü içeren $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ esaslı cam-seramik malzemelerin biomalzeme olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sisteme çekirdekleştirici olarak ağırlıkça %0, 1, 3 ve 5 oranlarında ZrO_2 ve ergime sıcaklığını düşürmek amacıyla B_2O_3 , Na_2O ve Li_2O eklenmiştir. CaO ve P_2O_5 sisteme doğal kemik külü şeklinde katılmıştır. Suda hızlı soğutma ile elde edilen frit camlar, toz haline getirilerek $650^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ arasında farklı sürelerde ısı işlem gören cam-seramik malzemelerin kristalizasyon ve mikro yapıya olan etkileri X-Ray Difraktometresi (XRD), Optik Mikroskop, Isı Mikroskobu, Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar

doğrultusunda 800°C ve 825°C de ısıl işlem gören numunelerin yoğunluk, elastik mukavemet ve eğme mukavemeti ölçülerek mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmaların sonucunda 800°C'de 30dk süresince ısıl işlem gören ağırlıkça %1 ve 3 ZrO₂ içeren numuneler in vitro olarak simüle edilmiş vücut sıvısının (SBF) da 3-7-14 ve 21 gün süresince bekletilmiştir. SBF'ye konulan örnekler 2 set olarak hazırlanmış, bir set yüzeylerini incelemek üzere parlatılarak SBF içerisine konmuştur. Aynı zamanda dinamik bir etki yakalamak için SBF 2 günde bir yenilenmiştir. Diğer bir set ise parlatılmadan konulmuştur, SBF ise sıvıda ki iyon değişimini gözlemlemek üzere değiştirilmemiştir. Yüzeyi parlatılan ilk set numunelerin yüzeyi Raman spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile incelenerek bioaktif etkileşim sonucu oluşan tabaka gözlenmiştir. Diğer setteki numunelerin ise sıvısı endüktif olarak eşleşmiş plazma spektroskopisi (ICP-OES) ile incelenmiştir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Kemik külü doğasında hidroksiapatit esaslı bir mineraldir ve içerik olarak %95 oranında CaO ve P₂O₅'dan oluşmaktadır. Bu durum, kemik külünü potansiyel olarak bioaktif cam ve cam-seramik üretimi için düşük maliyete sahip bir ham madde yapmaktadır. Bu çalışmanın amacı; kemik külü içeren karışımlardan cam eldesini sağlamak ve sonrasında elde edilen cama çekirdekleştirici ajan olarak ağırlıkça %5'e kadar ZrO₂ ilave ederek elde edilen camların kristalleşme davranışı üzerine etkisini araştırmaktır. İlave olarak, mekanik özelliklerinin karakterize edilmesinden sonra cam-seramik malzemelerin üzerinde benzeştirilmiş vücut sıvısı (SBF) ile yapılacak in vitro çalışmalar sonucunda biouyumlu ve bioaktif kemik dokusu davranışına sahip hidroksiapatit tabakası oluşup oluşmadığının tespit edilmesi bu çalışmanın hedefidir.

1.2. Literatür Araştırması

İnsan kemiğindeki ana inorganik madde biyolojik apatit'dir. Biyolojik saf olmayan hidroksiapatit'in bir türevidir ve Na, K ve (CO₃)⁻² gibi diğer iyonları da yapısında bulundurur. Bioaktif malzemelerin tarihi gelişiminden bahsedilecek olursa, ilk çalışmanın Larry Hench ve arkadaşları tarafından 1968 yılında Birleşik Devletler

Ordusu, Tıbbi Araştırma ve Geliştirme Komutanlığına sunulan ve aşağıda verilen basit hipotez ile başladığı gerçeğinin vurgulanması yerinde olur [1];

“İnsan vücudu; metalik ve sentetik polimerden oluşan malzemeleri, yaralı bir doku oluşturarak reddediyor. Çünkü canlı doku bu malzemelerle birleşmiyor. Kemik, hidratlı kalsiyum fosfat olan hidroksiapatit'den (HA) oluşuyor ve böylelikle eğer malzeme yüzeyinde HA tabakası in vitro olarak oluşturulabilirse insan vücudu tarafından ret edilmeyebilir.”

Desteklenen bu hipotezle ilgili çalışmalar sonucunda bioaktif cam ve cam-seramiklerin kemik ile bağ yapmasıyla ilgili ilk makale 1971 yılında yapılmıştır [2]. $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ sistemine ait olan bu biocam, mükemmel biyouyumluluğun yanında kemikle bağ yapma özelliğine de sahipti [3]. Bu keşiften sonra birleşmiş devletler askeri araştırma ve geliştirme komutanlığı, “An Investigation of Bonding Mechanisms at the Interface of a Prosthetic Material” (Protez Malzemelerin Yüzeyinde Meydana Gelen Bağlanma Mekanizması Üzerine İnceleme) adlı projeyi 10 yıl daha desteklemiştir. Bu süre boyunca canlı doku ile malzeme arasında meydana gelen doku üzerine aşağıda listelenen sorular ortaya çıkmıştır [1];

- Oluşan bağı fiziksel, kimyasal ve biyolojik doğası nedir?
- Bağı oluşturan reaksiyon mekanizması nedir?
- Bağ ne kadar hızlı oluşuyor?
- Bağın mekanik mukavemeti ne kadardır?
- Bağın oluşum hızı, özelliği ve stabilitesi implant malzeme tarafından etkileniyor mu?
- Ara yüzeyde oluşan bağ yük altında ki uygulamalara dayanabilir mi?
- Bioaktif malzemelere diğer dokuların tepkisi nasıl?

Tüm bu sorular 10 yıl boyunca çok farklı-disiplinler arası çalışan bir ekip tarafından cevaplanmıştır. Tüm bu çalışmalar sonucunda en yüksek bioaktifliğe sahip bioaktif cam 45S5-Bioglass® ortaya çıkarılmıştır. Aynı zamanda, bu camın yumuşak doku ile bağ yaptığı da gösterilmiştir. Camın kimyasal bileşimi; ağırlıkça %45 SiO_2 , %24,5 CaO , %6 P_2O_5 ve %24,5 Na_2O şeklindedir. Bu iki önemli keşfin ardından ilk klinik uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Yakın bir zamanda biyoaktif camın bulunuşunun öyküsü Larry Hench tarafından yayınlanmıştır [1]. 70 ve 80'li yıllarda birçok farklı seramik malzeme biyoaktif olarak tarif edilmiştir. Bunlara yeni eritilmiş

camlar, yoğun ve gözenekli hidroksiapatit de dâhildir [4]. Daha sonrasında ise biyoaktif reaksiyonu hızlandırmaya ve/veya mekanik özellikleri iyileştirmek üzerine yoğunlaşan birçok çalışma yapılmıştır [4]–[8]. Bu doğrultuda farklı kompozisyonlardaki camlar üzerine ve farklı üretim teknikleri ile sentezleme üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunlara örnek olarak sol-gel ve şablon tekniği verilebilir [4].

Cao ve Hench Bioglass®'ın biyoaktif özelliklerini Tablo 1.1'de verilen 11 aşamada açıklamışlardır. Camdaki SiO₂ ve silikat yapısı önemli bir rol oynamaktadır. Bu yapı, kemik dokusu oluşumunun ana mekanizmasını oluşturur. SiO₂ jel tabakasının cam yüzeyinde oluşumunun ardından fosfatlar sisteme girerek hidroksikarbonat apatit (HCA) oluşumunu sağlar. Biyolojik olarak aktif Ca²⁺ ve Si⁴⁺ iyonları biyoaktif camlarda önemli bir rol oynar [8]–[10].

Tablo 1.1: BİOGLASS® ve doku arasında oluşan bağın oluşum mekanizması.

No.	Proses
1 ve 2	Biyoaktif cam yüzeyinde ≡SiOH bağlarının başlaması ve oluşumu
3	≡SiOH 'ların polikondasyonu ≡SiOH+≡SiOH → ≡Si-O-Si≡
4	Camsı Ca ²⁺ + PO ₄ ³⁻ + CO ₃ ²⁻ + OH ⁻ absorblanması
5	HCA'in kristalleşmesi
6	HCA tabakasına biyolojik parçaların absorblanması
7	Makrofajların aktivitesi
8	Kök hücrelerin bağlanması
9	Kök hücrelerin farklılaşması
10	Matriksin oluşması
11	Matriksin kristalleşmesi

Cam malzeme; ısı işlem görek kontrollü bir şekilde kristalleştirilerek birçok farklı faz içeren, tane boyutu, şekli kontrol edilebilen cam-seramik malzemelere dönüştürülebilir. Doğal kemik; içeriğinde küçük HA kristalleri ve kollajen fiberler ile takviye edilmesiyle oluşan kompozit bir malzemedir. Kokubo ve arkadaşları tarafından 1982'de takviye olarak β-wollastonit (CaO.SiO₂) içeren benzer bir kompozit yapı olan Apatit/Wollastonit (A/W) cam-seramik geliştirilmiştir [9]. Ticari adı Cerabone® - A/W olan ve cam tozlarından yüzey kristalleştirilmesiyle elde edilen

cam-seramik malzemenin kompozisyonu; ağırlıkça %34 SiO₂, %44,7 CaO, %4,6 MgO, %16,2 P₂O₅ ve %0,5 CaF₂ içerecek şekildedir. Cam tozları yaklaşık olarak 830°C’de tamamen yoğunlaştırılmıştır [11].

Bu tip A/W cam-seramiklerin eğme mukavemetinin 215 MPa, basma mukavemetinin 1080 MPa ve kırılma tokluk değerlerinin 2.0 MPa.m^{0.5} olduğu tespit edilmiştir [10].

Larry Hench tarafından 1971 yılında yayınlanan “Bonding Mechanisms at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials” adlı makalenin yayınlanmasından kısa bir süre sonra E. Pfeil ve H. Brömer tarafından SiO₂-MgO-Na₂O-K₂O-CaO-P₂O₅ sisteminde, cam ve cam-seramiklerden oluşan ve ana fazı apatit olan, Ceravital® ticari isimli ürün geliştirilmiştir [12]. Kompozisyon aralıkları; ağırlıkça %40-50 SiO₂, %30-35 CaO, %2,5-5,0 MgO, %5-10 Na₂O, %0,5-3 K₂O ve %10-15 P₂O₅ şeklinde olan camların, 600°C’de 24 saat süreyle sinterlenmesi sonucu cam-seramik elde edilmiştir. Aynı camın 750°C’de 24 saat süresince sinterlenmesi ile apatit kristalleri elde edilmiştir. Ek olarak, ağırlıkça %5-15 Al₂O₃, %0-5 Ta₂O₅ ve %5-15 TiO₂ içeren kompozisyonlar da çalışılmıştır [10]. İlk başta yük taşıyan uygulamalar için düşünülen Ceravital® cam-seramikleri, istenen mekanik özellikleri sağlayamamıştır. Mekanik özelliklerini artırmak üzerine kaplama yapmak, kompozit yapmak gibi birçok farklı çalışma gerçekleştirilmiştir. Fakat hiç biri klinik olarak başarılı olmamıştır [12].

Bioverit® I, II ve III ticari adına sahip, üç farklı kompozisyonda işlenebilir mika-apatit kristalleri içeren cam-seramiklerdir. Mika kristalleri tahmin edilebilir işlenebilir malzeme özellikler geliştirilmesine olanak sağlamaktadır [10], [13]. Bioverit® I ürünü; SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O-K₂O-F-CaO-P₂O₅ sisteminde, kontrollü çekirdeklenme ve ısıl işlem uygulanmasıyla üç farklı camsı faz ayrışması ile elde edilmektedir. Bioverit® II ürünü ise ana faz olarak mika ve kordiyerit gibi ikincil fazlar içermektedir. SiO₂-Al₂O₃-MgO-Na₂O-K₂O-F-CaO-P₂O₅ sisteminden oluşan camlar, silika camı olarak adlandırılmaktadır. Ana cam malzeme ısıl işlem sırasında iki camsı faza ayrışır ve mika kristalleri ısıl işlem sırasında meydana gelir. Bioverit® I ve II, yüksek miktarda mika içerdiğinden dolayı işlenebilir cam-seramik malzemelerdir. Bioverit® III ise CaO-Al₂O₃-P₂O₅-Na₂O (ZrO₂-FeO/Fe₂O₃) sistemindedir. Bu üründe faz ayrışması gözlenmez. Apatit, AlPO₄ kristalleri ve diğer fosfat kristalleri ısıl işlem ile büyürler [13].

Doğal kemik külünün biyoaktif malzeme olarak kullanımı üzerine ise literatürde, 45S5-Bioglass® kompozisyonu kemik külü kullanarak modifiye edilerek Barbieri ve

ark. tarafından 2013 yılında bir çalışma gerçekleştirildi [14]. Barbieri ve ark. tarafından yapılan çalışmada 4S5-Bioglass® üretmek için genelde hammadde olarak kullanılan $Ca_3(PO_4)_2$ yerine doğal kemik külü kullanılmıştır. Elde edilen karışım, platinyum potalarda 1450°C’de eritilerek cam haline getirilmiştir. Sonrasında yapay vücut sıvısı ile in-vitro olarak yapılan çalışmalar neticesinde yüzeyde biyoaktif hidroksi apatit tabakası oluştuğu tespit edilmiştir [14]. Yapılan bu çalışma sonucunda pahalı hammaddelere alternatif olarak doğal kemik külünün kullanılabilirliği kanıtlanmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Cam-Seramikler

Cam-seramikler, başlangıçta cam, amorf olan bir malzemenin ısı ile işleme kontrollü bir şekilde kendiliğinden veya çekirdekleştirici takviyesi ile kristalleştirilmesiyle üretilen çok kristalli malzemelerdir. İlk olarak 1950'li yıllarda Dr. S. D. Stookey tarafından kazara bulunmuştur.

2.1.1. Cam-Seramiklerin Tarihçesi

Corning Glass Works'da Dr. S. D. Stookey ışığa duyarlı olarak opaklaştırılmış lityum-silikat kompozisyonunda bir cam malzeme üzerinde çalışmalarda bulunuyordu, bir gün fırının malzemenin camsı geçiş sıcaklığı olan 450°C yerine 850°C'ye yükselmesiyle birlikte, camın ergimesi yerine çok kristalli opak seramiğe dönüştüğü belirtilmiştir. Bu yeni malzemenin mekanik özellikleri orijinal cam malzemeye oranla çok daha yüksekti. Camdan seramiğe dönüşüm şekilsel olarak distorsiyona uğramadan boyutlarda küçük değişimlerle gerçekleşmiştir. Bu malzeme ilk gerçek cam-seramik olarak kabul edilir. Bu ilk çalışmada kompozisyon da yer alan ışığa duyarlı opaklaştırma için kullanılan Ag, çekirdekleştirici olarak görev almıştır [10].

Cam-seramik malzemelerin keşfini şu şekilde özetleyebiliriz [10];

- $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ camında ışığa duyarlı gümüş çökeltisi elde etmek; Fırın fazla ısınır, Ag çekirdekleştirici rolü oynayarak $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ kristal fazı elde edilir. İlk cam-seramik.
- $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde sifıra yakın termal genişlemeye sahip fazlar bildirilir [15].
- TiO_2 çekirdekleştirici olarak kullanılır.
- Aluminasilikat cam-seramikler geliştirilir. (Örneğin: Corning Ware®)

Bu ilk çalışmada gümüşün çekirdekleştirici olarak rol alması, diğer tür çekirdeklenme katalistlerinin geliştirilmesinin yolunu açmıştır. Bu yöntemler

genellikle, çekirdeklenme merkezi etkisi gösteren koloidal partiküllerin cam içerisinde çökeltmesi ile ilgilidir. Dr. S. D. Stookey çekirdeklenme kristali olarak TiO_2 içeren geniş bir bileşim aralığına sahip camları geliştirmiştir. Bu tip camlarda TiO_2 'in yanı sıra Cu, Ag ve Au gibi metaller de çekirdeklenme katalisti olarak kullanılmıştır. Camların kontrollü kristallizasyonunda metalik fosfatların kullanımı İngiltere'de McMillan ve çalışma arkadaşları tarafından bulunmuştur [16]. Daha sonra yapılan çalışmalarda, değişik araştırmacılar tarafından cam-seramik üretiminde kullanılan çok değişik türde çekirdeklenme katalisti bulunmuştur [10], [17], [18].

2.1.2. Cam-Seramiklerin Avantajları

Cam-seramikler termal, kimyasal, biyolojik ve dielektrik özellikleri bakımından genel olarak bu alanlarda metallere ve organik polimerlere göre daha üstün özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda, inorganik malzemeler olan cam ve seramik malzemelere göre de üstün olan özellikler sergilemektedirler. Geniş çeşitlilikteki kompozisyonları ve özel mikroyapılar geliştirilme olasılığı özellikle dikkate alınmalıdır [10].

İsminden de anlaşıldığı üzere cam-seramikler inorganik cam ve seramikler arasında sınıflandırılırlar. Cam-seramik malzemelerde ana yapı içinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması, bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir. İstenilen büyüklüklerde ve düzenlerde kristal oluşumunu sağlamak için 1 cm^3 hacimde yaklaşık $10^{12} - 10^{15}$ çekirdek oluşumu gerekmektedir. Bir cam-seramik yüksek oranda kristal fazdan oluşabilir veya kalıntı camsı fazda içerebilir. Bir veya daha fazla camsı veya kristalin faz içerebilir. Kontrollü kristalleşme ile üretilen bu cam-seramikler de yeni kristal faz direk cam fazdan büyümeye başlar ve aynı zamanda camsı fazın kompozisyonunu yavaş bir şekilde değiştirir [10], [17].

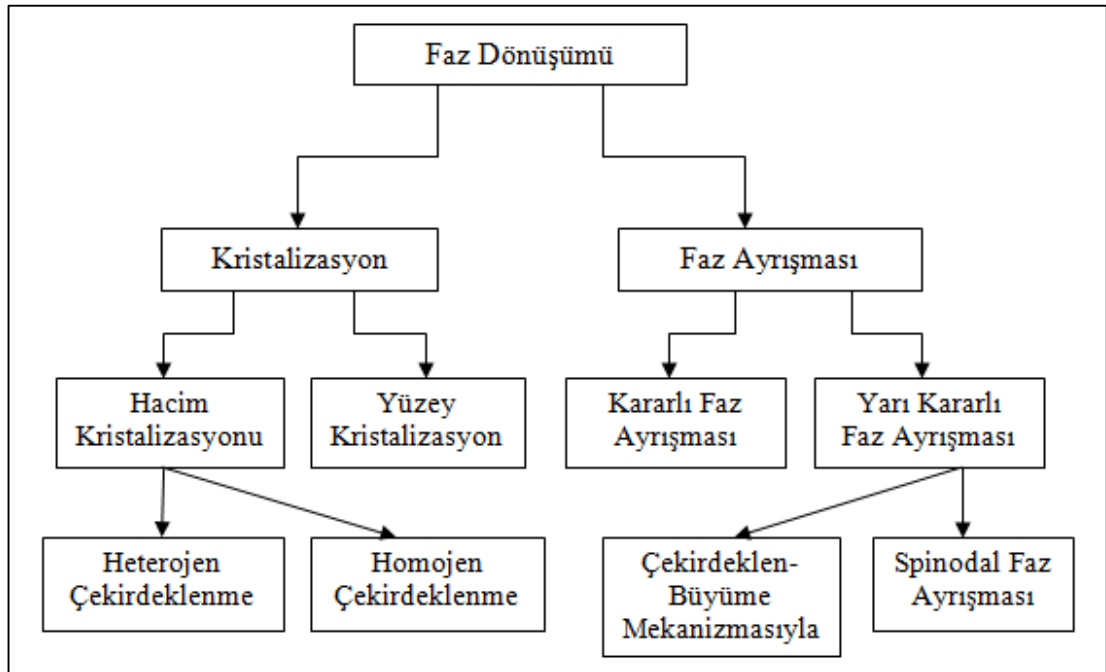
Cam fazının üretimi cam-seramik malzemelerinin geliştirilmesinde önemli bir basamak olarak ortaya çıkar. Geleneksel olarak eritip şekillendirmeden, sol-gel, kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemlere kadar birçok farklı yöntemle cam üretmek mümkündür. Cam-seramik geliştirmek karmaşık ve zaman alıcı bir süreçtir, geniş bir spektrumda yer alan kimyasal kompozisyonları farklı özellikler geliştirmek için faydalıdır [10].

Cam-seramik oluşumunun en önemli avantajı, geniş bir çeşitlilikte bulunan özel mikro yapılarıdır. Birçok mikroyapı farklı bir yöntemle elde edilemez. Camsı fazın kendisi bile farklı yapılarda bulunabilir. Buna ek olarak oluşan fazlar, mikroyapı içerisinde farklı morfolojilerde yer alabilirler. Kristal fazlar ise çok daha geniş bir aralıkta karakteristik özellikler gösterirler. Kristal fazlar belli bir yapı için özel morfolojiler geliştirebilir, yine büyüme moduna göre dikkate alınması gereken morfoloji farklılıkları da mevcuttur. Tüm bu farklılıklar, kontrollü çekirdeklenmeye, kristalleşmeye ve aynı zamanda ana cam kompozisyonuna bağlıdır [10].

2.1.3. Camlarda Faz Dönüşümleri

Camlarda şekil 2.1. de verilen faz dönüşüm türleri görülmektedir. Camlarda iki esas faz dönüşümü mevcut olup, bunlar;

- Kristalizasyon,
- Faz ayrışmasıdır.

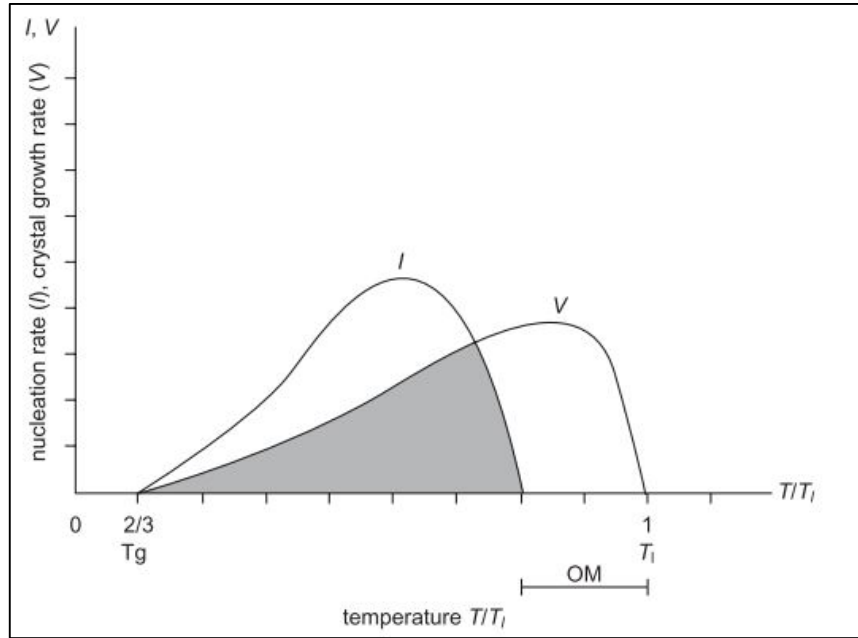


Şekil 2.1: Camlarda Görülen Faz Dönüşümleri.

2.1.3.1. Kristalizasyon

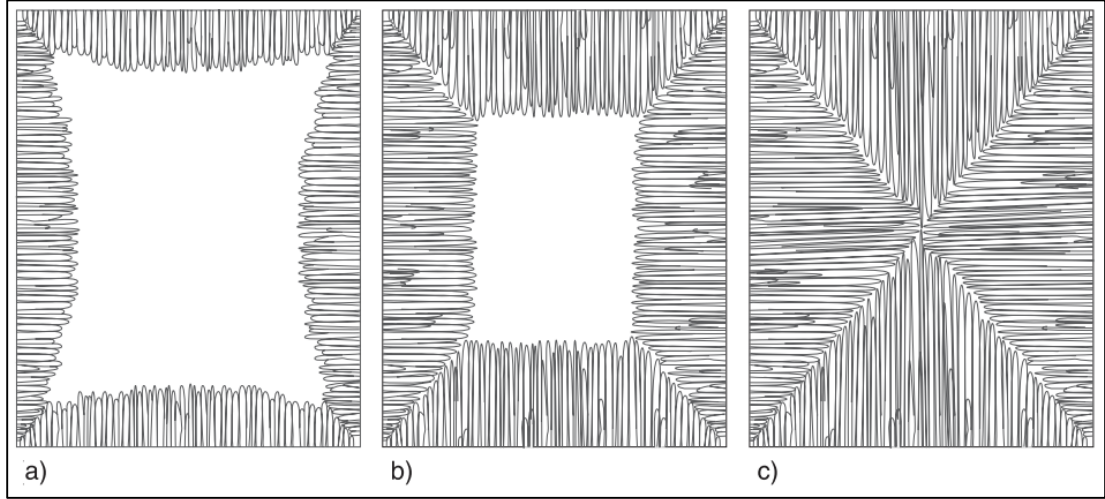
Kristalizasyon, cam fazından bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çekirdeklenip büyümesidir. Oluşan kristal fazlar, camın başlangıç bileşimi ile aynı veya farklı bir bileşimde olabilirler. Yapılan çalışmalar sonucunda, bir cam bileşiminin dönüşüm ve kristalleşme sıcaklığı arasındaki fark ne kadar yüksek olursa cam oluşturma özelliğinin o kadar iyi olduğu, kolay işlenebildiği ve ısıl işlem ile cam-seramiğe dönüştürülmesinde daha kolay kontrol sağlandığı tespit edilmiştir [18].

Kristalizasyon prosesinde dönüşüm; ana cam fazından aynı anda oluşmaktadır. Dönüşüm farklı merkezlerden gelişmekte olup ilk oluşan en küçük kristal ya da çekirdek üzerinde malzeme birikimi yoluyla kristal büyümesi gerçekleşir. Bu sebeple kristalizasyon prosesi çekirdeklenme ve kristal büyümesi şeklinde iki aşamaya ayrılır. Tammann tarafından 1933 yılında camlarda çekirdeklenme ve kristalleşmenin sıcaklığa bağlı olması tarif edilmiştir, Stookey bu bağıntıyı cam-seramikleri geliştirmek için kullandı. Çekirdeklenme hızı (I), kristal büyüme hızı (V)'nin sıcaklık düşüşüne göre bağıntı (T/T_1) Şekil 2.2.'de gösterilmiştir [10].



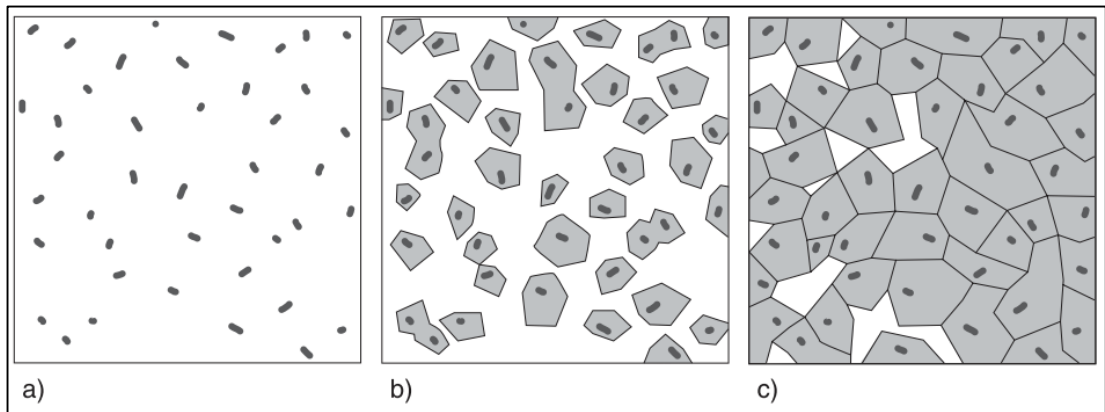
Şekil 2.2: Sıcaklık düşüşünün (T/T_1) bir fonksiyonu olarak Çekirdeklenme hızı (I) ve Kristal Büyüme Hızı (V). T_1 sıvılaştırma sıcaklığını temsil etmekte. OM Ostwald-Miers kararsız hızlı soğuma aralığı.

Çekirdek oluşumu; cam-atmosfer ara yüzeyinde yani, malzemenin yüzeyinde bir çekirdekleştirici ajan katkısı olmadan gerçekleşebilir. Bu olay; yüzey kristalizasyonu olarak adlandırılır. Yüzey kristalizasyonunda kristal fazlar, Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi, genelde ara yüzeye dik yönde büyürler.



Şekil 2.3: Yüzey kristalizasyonu. a) Yüzey kristalizasyon başlangıcı, b) Yüzey kristalizasyon ilerlemesi, c) Yüzey kristalizasyon tamamlanması.

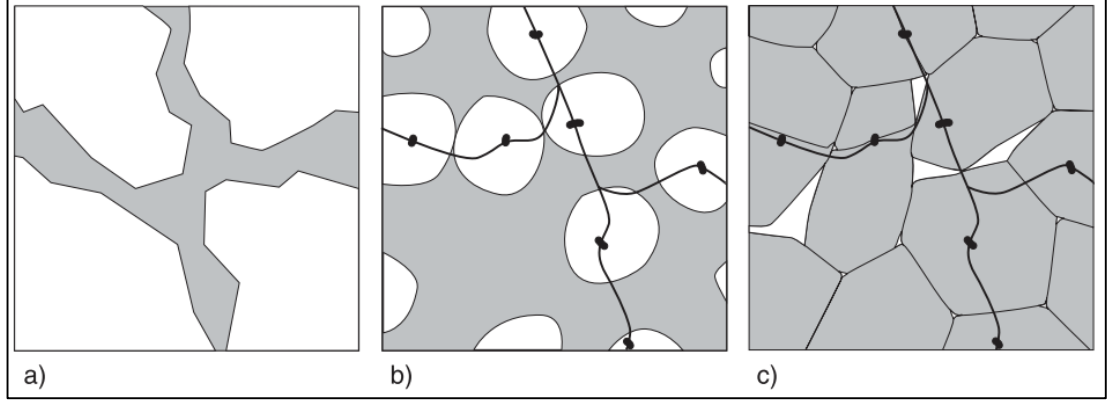
Hacim kristalizasyonunda ise kristal büyümesi malzeme içerisinde yer alan çekirdekleştirici ajanların yüzeyinde başlar ve bütün bir hacimde kristalleşme meydana gelir. Yüzey kristalleşmesinde Şekil 2.3.'de a ve b görsellerinde gözüktüğü gibi iç kısımlarda kristalizasyon meydana gelmeyebilir.



Şekil 2.4: Cam'dan cam-seramik dönüşümü. a) Çekirdek oluşumu, b) Çekirdek büyümesi, c) Cam-seramik mikroyapısı.

Son yıllarda toz halinde ki cam malzemelerin sinterlemesiyle elde edilen üretim tekniği gelişmiştir. Bu yaklaşım, hacim kristalleşmesine karşı bazı avantajları

bulunmaktadır. İlk geleneksel seramik üretim metotları kullanılabilir, presleme, ekstürüzyon gibi. İkinci olarak kristalizasyondan önce ki yüksek akışkanlık hızları metal veya diğer seramik malzemeler üzerine kaplama uygulamalarını mümkün kılmaktadır. Şekil 2.5’de şematik olarak toz metodu ile cam-seramik üretimi gösterilmiştir [10].



Şekil 2.5: Toz camlarından cam-seramik üretimi. a) Toz halinde ki kompakt cam, b) Yoğunlaşma ve kristalizasyon başlangıcı, c) Cam-seramik.

2.1.3.1.1. Homojen Çekirdeklenme

Camlarda sıvı fazdan itibaren meydana gelecek kristalizasyon diğer malzemelerde olduğu gibi çekirdeklerin oluşumu ve oluşan bu çekirdeklerin büyümesi aşamalarından oluşmaktadır. Klasik çekirdeklenme-büyüme teorisinde olduğu gibi, homojen çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için çekirdeklerin kritik boyuta ulaşması gerekmektedir. Bu kritik boyuta ulaşan çekirdekler kararlılık kazanır ve kristal büyümesi gerçekleşir. Kritik boyuta erişemeyen çekirdekler ise embriyon olarak adlandırılır ve tekrardan sıvı içerisinde çözünürler. Bu mekanizma dinamik olarak gerçekleşir. Matematiksel ifadenin basitliği adına r yarıçaplı küresel partiküller olduğu kabul edilir. Oluşacak çekirdeğin yeni yüzeyini meydana getirmek için gerekli enerji, $\gamma \cdot \Delta G_v$ hacim başına çekirdek oluşumu için serbest enerji değişimidir. ΔG_E ise yapı değişiminden dolayı oluşan elastik distorsiyon enerjisidir. Matematiksel olarak ihmal edilebilir, fakat camların kristalleşmesinde özellikle kontrollü yüzey kristalleşmesinde dikkate alınmalıdır [10], [19].

Homojen çekirdeklenme için gerekli serbest enerjideki değişim. Eşitlik 2.1’de verilen denklem gereği hesaplanabilir. Çekirdek büyümesi ile Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişim grafik olarak Şekil 2.6’da görülmektedir.

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma + \Delta G_E \quad (2.1)$$

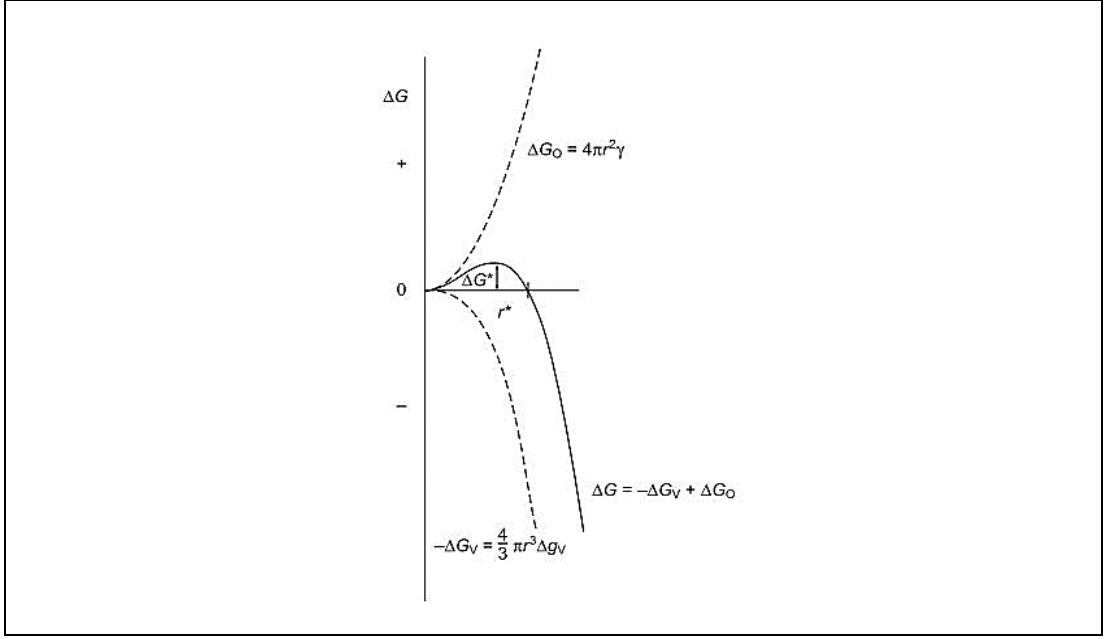
ΔG negatif olduğu zaman partikülün büyümesi için gerekli koşul sağlanmıştır. 2.1. nolu denklemde yüzey enerjisi ($4\pi r^2 \gamma$) ve elastik gerinim enerjisi (ΔG_E)’nin toplamı hacim enerjisi ($-(4/3)\pi r^3 \Delta G_v$)’den küçüktür. Bu durumda partikül kritik yarıçap olan r^* (kritik çekirdek boyutu) sağlamış olur. Kingery ve arkadaşları tarafından kritik yarıçap ΔG_E göz ardı edilerek teorik olarak çıkarılmıştır (Eşitlik 2.2) [20].

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta g_v} \quad (2.2)$$

Kritik çekirdek boyutu, r^* , kritik gibbs serbest enerjisine bağlıdır. Kritik gibbs serbest enerjisi, Eşitlik 2.3’de gösterildiği şekilde tespit edilir.

$$\Delta G^* = -\frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta g_v)^2} \quad (2.3)$$

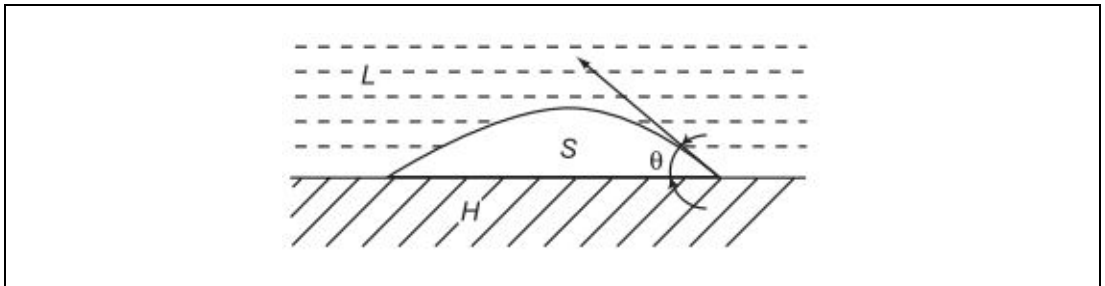
Yeni oluşan partikül, kristal kritik yarıçap boyunda ve daha büyük ise büyüme özelliğine sahiptir. Embriyo olarak adlandırılan kritik yarıçapın altında olan partiküller ise büyüme yetisine sahip değildir ve sistemde çözünürler.



Şekil 2.6: Çekirdek büyümesi ile Gibbs serbest enerjisinde meydana gelen değişim.

2.1.3.1.2. Heterojen Çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenmede çekirdek, yabancı bir katı yüzeyi üzerinde oluşur. Altlık, kabın duvarı ya da sıvı içinde dağılmış bir katıdan gelişebilir. Eğer soğumakta olan bir sıvıya uygun bir altlık, çekirdekleştirici ilave edilirse çekirdeklenme bariyeri düşürülebilir. Burada çekirdekleştirici malzeme seçimi önemlidir. Çekirdekleştirici sıvı tarafından tamamen ıslatılabilmelidir. Aralarında yakın bir uyum yoksa sıvı kristelleşmez. Şekil 2.7’de heterojen çekirdeklenme modeli şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.7’de H heterojen altlık, S çekirdek/katı, L ana sıvı faz, (θ) ıslatma açısını ifade etmektedir [18].



Şekil 2.7: Heterojen çekirdeklenme için bir model.

Heterojen çekirdeklenmedeki oluşum için gerekli kritik gibbs enerjisi ıslatma açısının young denklemi (Eşitlik 2.4 ve 2.5) ile ilişkisinden çıkarılmıştır;

$$\Delta G_H^* = \Delta G^* f(\theta) \quad (2.4)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (2.5)$$

Şekil 2.6'e göre 3 özel durumdan bahsetmek gerekirse;

İlk olarak, eğer heterojen altlık, (H), ıslatılmaz ise, ıslatma açısı, θ , 180° 'ye eşit olur. Bu durumda $f(\theta)$ 1'e eşit olur. Bu şartlarda kullanılan altlık, çekirdekleştirici katkının bir işlevi yoktur ve bu nedenle homojen çekirdeklenme gerçekleşir. İkinci durum olarak ise, altlık malzemenin tamamen ıslatıldığı yani; θ açısının 0° olduğu düşünülürse, $f(\theta) \geq 0$ olur ve ΔG_H^* çok küçük bir değer alır. Bu sebeple, $\theta < 180^\circ$ olduğu durumlarda homojen çekirdeklenmeden çok heterojen çekirdeklenme gerçekleşir. Böylece kritik yarıçap için daha düşük enerji gerekir.

Heterojen çekirdeklenme sırasında meydana gelen 3 farklı fazın, oluşan kristal (S), heterojen altlık (H) ve sıvı faz (L), aralarındaki ara yüzey enerji farkları arasındaki ilişki de çekirdekleştirici ajanın efektifliği hakkında bazı bilgiler vermektedir.

Altlık ile sıvı faz ara yüzey enerjisi arasındaki ilişki Eşitlik 2.6. da verilmiştir.

$$\gamma_{HL} = \gamma_{SH} + \gamma_{SL} \cos\theta \quad (2.6)$$

Efektif heterojen çekirdeklenme için arzu edilen kriterler aşağıda sunulmuştur;

- Küçük γ_{SH} değeri, heterojen çekirdekleştirici ile yeni oluşan kristal fazı arasındaki ara yüzey enerjisinin düşük olduğunu belirtir.
- Büyük γ_{HL} değeri, termal genişleme katsayısında büyük bir uyumsuzluğu belirtir.
- Heterojen çekirdekleştirici ile yeni oluşan kristalin latis parametrelerindeki benzerlik katı hal reaksiyonun epidaksiye göre oluşacağını belirtir.

Epitaksi olarak adlandırılan olay farklı kristallerin benzer latis parametrelerine sahip olduğu durumda ortaya çıkar. Latis parametrelerindeki fark %15'den düşük ise epitaksi oluşur.

Epitaksinin oluşumundan ek olarak Şu parametrelerde sorumludur;

- Latis yapılarında ki benzerlik (büyüyen latis düzlemlerinde ki yapısal uyum),
- İki kristal arasındaki bağlanma durumu,
- Gerçek yapı (hataların etkisi) ve
- Yeni oluşan kristal yüzeyinin çekirdekleştiriği kaplama derecesi.

2.1.3.1.3. Kristal Büyümesi

Kristalizasyonun ikinci aşamasını oluşturan kristal büyümesi; kararlılık kazanmış olan çekirdeklere atomik veya moleküler hareket ile taşınım sonucu gerçekleşir. Atomların çekirdek yüzeyine taşınma hızı ve kristal yapısını oluşturma hızı büyüme hızını etkiler. Kristalin büyümesinde, viskoziteye bağlı olan kinetik engel önem taşır. Sıcaklığın artması, viskoziteyi düşürüp atomik hareketleri (difüzyon) arttırdığından büyüme hızı artar. Kristal büyüme aşamasının uygun bir süre içerisinde tamamlanması önemlidir. Büyüme hızı çok yüksek olduğunda ince taneli bir mikro yapının oluşma ihtimali azalır. Bu şekilde gerçekleşen tane büyümesi, küçük kristallerin yeniden çözünmesi ve büyük tanelerin daha ileri seviyede büyümeleri sonucu gerçekleşir. Ayrıca, amorf bir fazdan kristalin fazın veya fazların oluşumunun kolay veya zor olması cam bileşimi ile ilgilidir. Yapıda kristalin fazların oluşumu, atomik veya moleküler yeniden düzenlenmeyi gerektirdiğinden, basit yapılı camlarda kristalizasyon kolay iken, çok bileşenli karmaşık yapılı camlarda kristalleşme zorlaşır. Kristalleşen fazların büyüme hızında çekirdeklenme katalistin de etkisi önemlidir. Bu etki, kristalleşen faz ile çekirdeklenme katalisti arasındaki ara yüzey enerjisi ve çekirdek ile kristalleşen fazın latis parametresi arasındaki fark gibi faktörlere bağlıdır [10], [18].

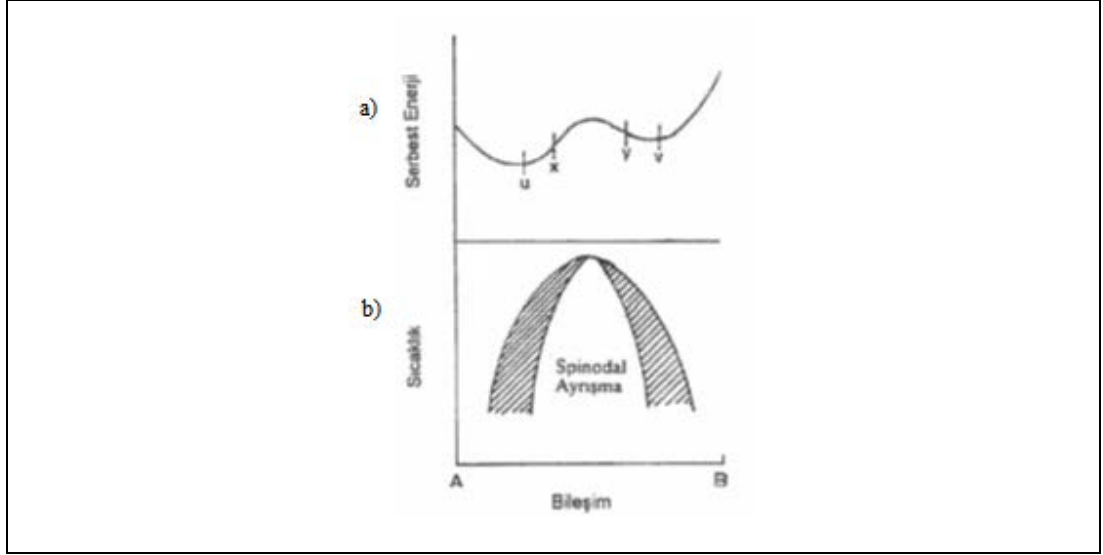
2.1.3.2. Faz Ayrışması

Cam yapıcı bazı sistemlere uygulanan ısı işlemler, kristal olmayan iki farklı faz ayrışmasına neden olabilir. Bu faz ayrışması likidüs sıcaklığının üzerinde olursa “kararlı karışmazlık”, likidüs sıcaklığının altında meydana gelirse “yarı kararlı karışmazlık” veya “cam içinde cam fazı ayrışması” olarak isimlendirilir [18]. Cam içerisinde çekirdeklenme ve kristal büyümesinden önce faz ayrışmasının oluşması durumunda, cam-seramik üretimi için gerekli olan kontrollü ısı işlem esnasında çekirdeklenme ve kristal büyüme kinetiğinin önemli derecede etkilenmesi olağandır [17]. Cam-seramik malzemelerin üretimi açısından önem taşıyan cam içinde cam fazı ayrışması iki mekanizma ile meydana gelir. Bunlar:

- i) Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması,
- ii) Spinodal faz ayrışması.

Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması kristallerin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasına benzer bir şekilde gerçekleşir. Spinodal faz ayrışmasında ise çekirdeklenmeye ihtiyaç duyulmaz. Faz ayrışmasını gösteren ikili bir sistemde serbest enerji-bileşim ve bileşim-sıcaklık diyagramları Şekil 2.8’de gösterilmiştir.

Serbest enerji-bileşim diyagramında u ve v ile temsil edilen iki minimum nokta u - v bileşim aralığında faz ayrışmasının meydana geleceğini göstermektedir. Sıcaklık-bileşim diyagramında iki kubbe görülmektedir. Dıştaki kubbe, serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi sırasında u ve v noktalarının konumlarının geometrik yerini temsil eder. Sıcaklık düştüğünde iki minimum nokta birbirinden ayrılırken, sıcaklık yükseldikçe bu noktalar birbirine yaklaşırlar. Böylece, u ve v noktalarının konumlarının sıcaklığa bağlı olarak değişmesi sonucu dış kubbe çizilmiş olur [17], [18].



Şekil 2.8: a) Faz Ayrışması Gösteren Bir Sistemin Bileşim-Serbest Enerji Diyagramı, b) Spinodal (Taralı Bölge) ve Çekirdeklenme-Büyüme Mekanizmasıyla Meydana Gelen Faz Ayrışması Gösteren Sistemin Denge Diyagramı.

İki minimum noktanın çakıştığı T_c sıcaklığında (kritik sıcaklık) kubbenin tepesi oluşur. Serbest enerji eğrisinde, x ve y ile gösterilen noktalar “büküm noktalarıdır”. x ve y arasındaki bileşim aralığında serbest enerji-bileşim eğrisinin ikinci mertebeden diferansiyeli d^2G/dC^2 negatiftir. Bu sebeple, bu bölgede bileşimdeki küçük değişimler serbest enerjide azalmaya neden olur. x-y aralığındaki bileşim değişimleri, serbest enerjide düşme meydana getirdiğinden kararlı olup, büyüme gösterirler. Bu bölge içindeki faz ayrışması çekirdeklenmeye ihtiyaç duymaz ve “spinodal ayrışma” olarak isimlendirilirler. Denge diyagramındaki iç kubbe, serbest enerji diyagramında x ve y büküm noktalarının sıcaklıkla değişiminin geometrik yerini oluşturur. T_c sıcaklığında x ve y noktaları çakışırlar. İçteki kubbenin oluşturduğu spinodal faz ayrışması bölgesinde çekirdeklenmeye ihtiyaç duyulmadan kristalizasyon meydana gelir. İç ve dış kubbeler arasında yer alan u-x ve v-y bileşim aralığında, d^2G/dC^2 pozitif olup bu aralıkta bileşimde meydana gelen değişimler kararsızdırlar ve serbest enerjide artışa neden olurlar. Bu nedenle, u-x ve v-y aralığında bileşim değişimi sonucu oluşan çekirdeklerin kararlılık kazanmaları için kritik boyut engelini aşmaları gerekir.

Çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile spinodal faz ayrışması mekanizmaları arasındaki farklılıklar Tablo 2.1’de verilmiştir [17].

Tablo 2.1: Çekirdeklenme ve büyüme mekanizmaları ile spinodal ayrışma arasındaki farklılıklar.

	Çekirdeklenme ve Büyüme Mekanizması	Spinodal Ayrışma
Fazların Bileşimi	Ayrışan fazın bileşimi çekirdeklerin oluşum aşamasından itibaren sabittir.	Denge durumuna ulaşıncaya kadar bileşim değişir.
Fazlar Arasındaki Arayüzey	Fazlar arasında belirgin bir ara yüzey vardır.	Arayüzey başlangıçta belirgin değil iken, ayrışmanın ileri aşamasında belirginleşir.
Morfoloji	Kristallene fazlar genellikle küresel şekillidir. Fazlar arası mesafelerde düzensizlikler vardır tanelerin birbiri ile temas derecesi düşüktür.	Büyüyen kristaller iğnesel şekillidir. Ayrışmanın meydana geldiği bölgeler düzgün bir şekilde birbirinden ayrılırlar ve tanelerin birbiri ile temas derecesi yüksektir.

Faz ayrışmasını gösteren denge diyagramına göre; camın, ayrışma sıcaklığının üstündeki bir sıcaklıkta soğutulması sırasında, önce çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasının, daha sonra da spinodal faz ayrışması mekanizmasının geçerli olduğu bölgelerden geçileceği Şekil 2.8'den anlaşılmaktadır. Bu nedenle, normal bir soğumanın yapıldığı sistemlerde; faz ayrışmasının, spinodal ayrışmadan daha çok, çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile meydana gelmesi muhtemeldir [18].

2.1.4. Cam-Seramik Üretim Yöntemleri

Cam-seramiklerin üretimi; homojen cam hazırlanması, şekillendirilmesi ve kontrollü ısı ile camın çok kristalli cam-seramiğe dönüşümünü kapsar [17].

2.1.4.1. Cam Üretimi

Camlar “harman” olarak adlandırılan hammadde karışımlarının birlikte yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla oluşur. Cam haline getirilen bu harmanlar daha sonra ergime

sıcaklığındaki viskozite değerinden daha yüksek viskoziteye sahip olduğu çalışma sıcaklığına (daha düşük bir sıcaklığa) getirilerek şekillendirilirler. Malzemeyi gerekli forma getirmek için birçok farklı şekillendirme metodu uygulanabilir.

Cam üretmek için kullanılan hammadde seçiminde dikkat edilmesi gereken hususları şu şekilde sıralanabilir: hammaddelerin saflığı, fiyatı ve basit bileşimli olması. Hammadde kompozisyonu; özelliklerin dikkatli bir şekilde kontrol edilebilmesi için belli limitler dâhilinde sabit olmalıdır. Ekonomik etmenler de hammadde seçiminde önemli rol oynarlar. Örneğin; optik camlar gibi pahalı malzemeler için yüksek saflıktaki hammaddeler kullanılırken, daha ucuz cam tipleri için ise saflığı daha düşük olan hammaddeler kullanılır. Cam-seramik üretiminde oldukça yüksek saflıkta hammaddeler kullanılır. Çünkü çok düşük oranlardaki safsızlıklar bile malzemenin nihai özelliklerini, mikroyapısını etkileyebilmektedirler [17], [18].

Camın en önemli bileşeni, tartışmasız olarak, birçok cam malzemedeki cam yapıcı oksit olarak bulunan silikadır. En iyi silika kaynağı kuvars kumudur. SiO_2 oranı %99,5 veya daha yüksektir. Geleneksel cam sistemleri, silisyumun yanı sıra alüminyum, bor, sodyum, potasyum, kalsiyum gibi elementlerin oksitlerinin karışımını da içerirler. Sülfütlü, klorürlü ve florürlü hammaddeler de cam üretiminde kullanılırlar. CaO , MgO , Na_2O , K_2O , BaO gibi cam bileşenleri genellikle karbonat minerali şeklinde ilave edilirler. Al_2O_3 ilavesi hidrate alümina veya kalsine alümina, B_2O_3 ise borik asit (H_3BO_3) veya boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) şeklinde ilave edilir. Lityum esaslı cam-seramiklerin üretimi için kullanılan lityum genellikle karbonatlıdır (Li_2CO_3). Aynı zamanda, lityum, Petalit ($\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$) ve Spodümen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) olarak da ilave edilebilir. Ayrıca, silisyum ile alüminyum, sodyum feldspat ($\text{NaKAlSi}_4\text{O}_{16}$)'tan da sağlanabilir. Ergitme sırasında oluşan reaksiyonlar dolayısıyla açığa çıkan gaz kabarcıklarından, banyonun arındırılması için camın rafinasyonu gereklidir. Bunun için de cam karışımına arsenik ve antimuan trioksit de ilave edilir. Oksitleyeci ajan olarak cama seryum oksit katılır [10], [17], [18].

Hammaddeler, tam olarak tartılıp karıştırma işlemi gerçekleştirildikten sonra fırına konularak ergitme sıcaklığına çıkarılırlar. Bu sıcaklık, camın kompozisyonuna bağlı olarak 1250°C ile 1600°C arasında değişiklik göstermektedir. "Cullet" olarak bilinen, doğru kompozisyona sahip önceden ergitilmiş, cam da bazı durumlarda ergitmeyi ve homojenizasyonu sağlamak amacıyla kompozisyona katılmaktadır. Cam ergitme küçük potalarda veya üretim miktarına bağlı olarak tank fırınlarda

gerçekleştirilebilir. Fırın refrakteri olarak camın korozif etkisini minimuma indirmek için yüksek kaliteli Mullit esaslı refrakterler, Müllit-Zirkon refrakterleri ve bazı bileşimler için platin kaplı potalar kullanılır [17].

2.1.4.2. Isıl İşlem Prosesi

Cam-seramik malzemelerin ısıl işlemleri, termal analiz verilerine göre yapılmaktadır. Cam-seramiklerin üretiminde ısıl işlemin amacı; camı orijinal özelliklerinden çok daha üstün özelliklere sahip mikro kristalli seramiğe dönüştürmektir. Çok iyi dağıtılmış ince kristallerin ve boşluksuz yapının mukavemete katkısı büyüktür, bu durum geniş bir yelpazede cam seramik gelişimini teşvik eder. Isıl işlem parametreleri şu şekilde sıralanabilir: ısıtma hızı, çekirdeklenme sıcaklığı, kristalleşme sıcaklığı ve ısıl işlem uygulama süresi. Daha az ve daha kaba kristaller yerine, daha sık ve daha ince kristaller üretme hedefi, ısıl işlemin çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli ve daha kontrollü olunmasını gerektirir [18], [21], [22].

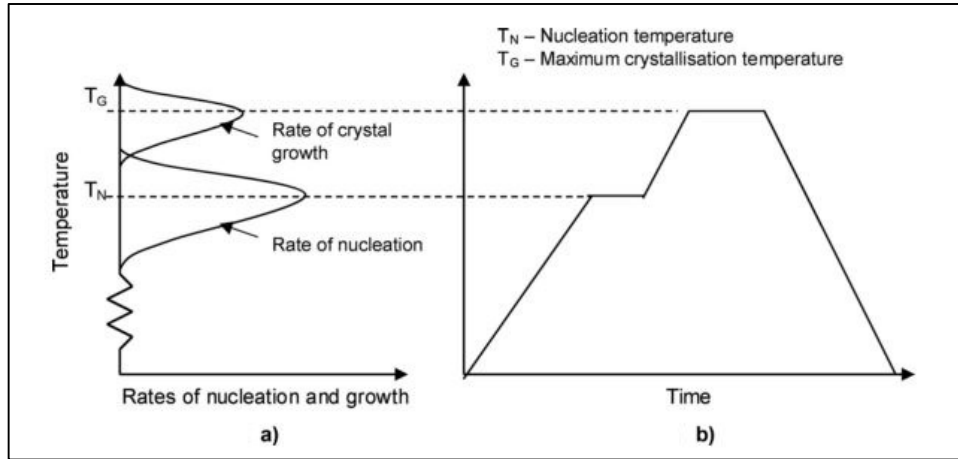
Etkili çekirdekleştirme; daha az ve kaba kristaller yerine daha sık ve fazla miktarda küçük kristallerin oluşumuna neden olur. Bu durum da, cam-seramik üretim prosesinin ana amacıdır. Bu sebeple, camın kristal büyümesine çekirdeklenme sıcaklığında izin vermek için gerekli çekirdeklenme sıcaklığına ulaştırılması gerekir. Bu işlem, cam-seramik malzemenin ısıl işlem sırasında deforme olmaması için son derece dikkatli bir şekilde ısıtma hızı ile kontrol edilir. Isıl işlem sırasında hızlı ısıtmadan ötürü oluşan bazı kristal fazların, yoğunluğun cam faza göre değişebilmesinden dolayı, cam ile kristal faz arasında oluşan gerilmelerden ötürü çatlama ve kırılmalar meydana gelebilir. Isıtma hızı düşükse deformasyon olma olasılığı oldukça düşüktür. Kalan camsı faz, sıcaklık artışıyla birlikte düşmektedir. Bu gerilmeler, yavaş ısıtma sayesinde camsı fazın viskoz akışkanlığı ile önlenir [18], [22].

Isıl işlem programının optimizasyonu için camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesi kritiktir. Camsı geçiş sıcaklığı, (T_g), erimiş camın amorf bir katı haline dönüştüğü sıcaklıktır. Optimum çekirdeklenmenin camın tavlama sıcaklığına yakın sıcaklıkta olduğu tespit edilmiştir. Böylelikle, camın; camsı geçiş sıcaklığının biraz üstünde çekirdeklenmesi gerekmektedir. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı, genellikle camsı geçiş sıcaklığı ile 100°C üzeri arasında bulunmaktadır [22]. Çekirdeklenme

sıcaklığında tutma süresi, cam bileşimine bağlı olarak, genellikle 30-120 dk. arasında değişebilir. Bazı durumlarda ise bu süre 4-5 saate çıkabilmektedir [17].

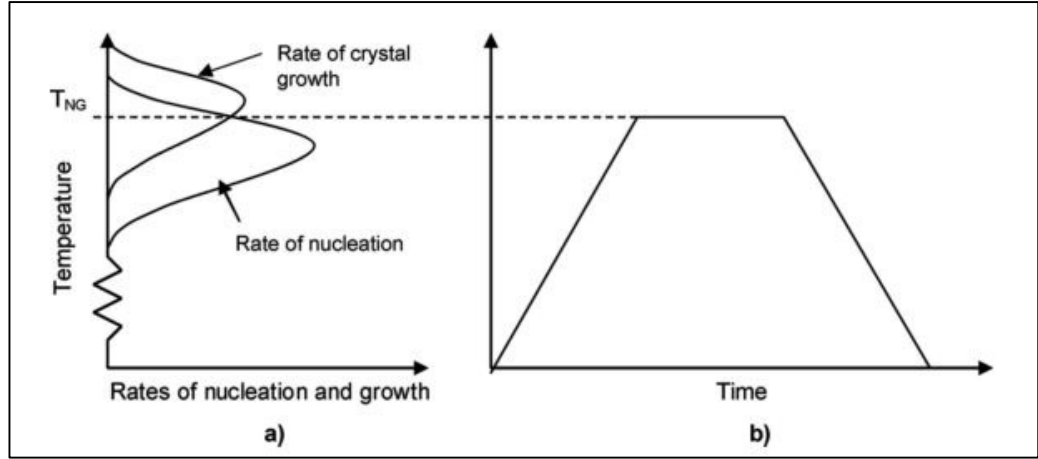
Çekirdeklenme ısısal işleminden sonra kristallerin büyümesi için cam, kontrollü bir şekilde daha yüksek sıcaklığa çıkartılıp belirli bir süre bu sıcaklıkta tutulur. Kristal büyütme sıcaklığı, malzemede önemli ölçüde distorsiyon meydana getirmeyen, maksimum düzeyde kristalizasyon sağlamaya uygun bir sıcaklık olmalıdır. Bu sıcaklık, deneysel olarak belirlenmektedir. İyi bir ısısal işlem ile bazı durumlarda kristal tane boyutu 50-100 nm arasında olabilen cam-seramik malzemeler elde edilebilir. Genellikle, ortalama tane boyutu 1 mikron olan bir mikroyapı elde edilir [18].

Çekirdeklenme ve büyüme prosesleri ayırt edilebilirse, yani; T_N ve T_G sıcaklıkları birbirinden ne kadar farklı ise prosesin kontrolü o derece kolay yapılır. Şekil 2.9. a)'da sıcaklığa bağlı olarak çekirdekleşme ve büyüme hızları verilmiştir. Çakışan ufak kısım görmezden gelinerek, kristal büyümesine izin vermeden çekirdekletmek mümkündür. Bu şekilde T_N sıcaklığında, yeterli sayıda çekirdek oluşturduktan sonra sıcaklık T_G 'ye getirilir ve böylece hızlı kristal büyümesi sağlanır [18], [23].



Şekil 2.9: Camın cam-seramiğe kristalizasyonu. a) Sıcaklığa bağlı olarak çekirdeklenme ve kristal büyüme hızı, b) İki aşamalı ısısal işlem prosesi.

Cam malzemelerin çekirdeklenme ve büyüme eğrileri birbiri ile çakışıyorsa T_G ve T_N sıcaklıkları birbirine çok yakın olur. Bu sebeple Şekil 2.10'da görüleceği şekilde bir T_{GN} sıcaklığında ısısal işlem tek kademedeyle gerçekleştirilir. Hız eğrisi, özellikle çekirdekleşme eğrisi, kompozisyona duyarlıdır. Çekirdekleştirici ajan yardımı ile modifiye edilerek çakıştırmak mümkündür [18], [23].



Şekil 2.10: Camın cam-seramiğe tek kademeli ısıl işlem ile dönüşümü. a) Sıcaklığa bağlı olarak çekirdeklenme ve kristal büyüme hızı, b) Tek aşamalı ısıl işlem prosesi.

Geleneksel iki kademeli ve tek kademeli ısıl işlem gören kristalizasyon sistemlerine ek olarak Petrucing yönteminden de bahsedilebilir. Bu yöntem ilk olarak “Silceram” cam-seramiklerinin üretimi ile keşfedilmiştir. Camın oda sıcaklığından T_{NG} sıcaklığına veya erimiş camın T_{NG} sıcaklığına soğutulması arasında çok az bir fark vardır. Bu durum; camın erimiş halden kontrollü ve genellikle çok yavaş bir şekilde soğutulmasıyla cam-seramik üretilmesine izin vermektedir. Modifiye edilmiş geleneksel metot (tek kademeli) ve Petrucing yöntemi geleneksel iki kademeli ısıl işleme göre daha ekonomiktir [23].

2.1.4.3. Toz Yöntemleri ile Cam-Seramik Üretimi

Klasik yöntemle cam-seramik üretimindeki çekirdeklenme, kristal büyütme ısıl işlemlerindeki kontrol zorlukları ve ekonomik olarak maliyetinin pahalı olması önemli dezavantajlar olarak gözükmektedir. Cam üretimi esnasında sistemde kalan gözenek gibi hatalar, cam-seramiklerin mekanik özelliklerini düşürmektedir. Camlarda hataların giderilmesi için rafinasyon dediğimiz camın temizlenmesi ve hataların giderilmesi işlemi yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürelerde yapılması gerekmektedir [18].

Soğuk presleme ile şekillendirilen tozların yüksek sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutularak üretilmesi, seramikler için geleneksel bir üretim tekniğidir. Bu yöntem cam-seramik malzemelerde de kullanılmaktadır. Seramiklerden farkı başlangıç tozlarının amorf olmasıdır. Bu yöntemle üretilen malzemelerde soğuk preslemeden kaynaklı

şekil ve boyut limitleri bulunmaktadır. Aynı zamanda, amorf tozların üretiminin maliyetli olması, bu yöntemi sadece fayda sağlayan belirli uygulamalarda kullanılmasıyla sınırlandırmaktadır [23].

Birçok durumda cam-seramik tozların sinterlenmesinin getirdiği bir avantaj bulunmamaktadır. Çünkü sinterlemek için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir ve diğer yöntemlerle üretilenlere ek bir avantaj sağlamamaktadır. Cam tozları ile üretim yapmak daha avantajlıdır. Bu durumda sinterleme, sıvı faz sinterleme mekanizması ile daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Sıvı faz sinterlemesinde viskoz akış ve kristalizasyon ve bu prosesler arasındaki ilişki iyi bir şekilde değerlendirilmelidir. Eğer, kristalleşme oranı yüksek ise bu düşük sinterleme sıcaklıklarında yüksek oranda poroziteye neden olabilir. Diğer yandan sinterleme, kristalizasyondan önce tamamlanırsa son ürün diğer yöntemlere göre önemli farklar göstermez [23].

Bu yöntemle, fırında ergitilmiş olan sıvı haldeki cam bir kap içindeki suya dökülerek hızlı bir şekilde soğutulur. Burada, cam ergitmede uzun süreler, rafinasyon gibi aşamalar gerekmediği için önemli ekonomik avantajlar sağlanmaktadır. Elde edilen frit öğütülerek istenilen tane boyut dağılımı sağlanabilmektedir. Bu şekilde cam-seramik üretiminde kullanılan tozlar genellikle 1-30 µm arasında değişen tane boyut dağılımına sahiptirler [18].

Kompozisyonun ve sinterleme sıcaklığının optimizasyonu; geleneksel üretim yöntemlerine göre farklı mikroyapılara hatta farklı fazların oluşumuna yol açabilir. Basınç; yoğunluk kazandırmada önemli bir parametredir. Sıcak pres gibi yöntemler de cam-seramik üretiminde başarıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemler neredeyse tam yoğunluk elde edilmesini sağlarlar. Ancak, diğer metotlara göre oldukça pahalıdırlar [23].

2.1.4.4. Sol-Jel Yöntemi ile Cam-Seramik Üretimi

Sol-jel yönteminin geleneksel cam üretiminden farkı, yüksek sıcaklıklarda eriyikten değil de, oda sıcaklığındaki çözeltilerden yola çıkılmasıdır. Bu yöntemlerde; cam malzeme toz veya bulk olarak elde edilebilir. Başlangıç malzemeleri genelde alko-oksitler ve metal tuzlarıdır. Su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu jel haline dönüştürülür. Bu yöntem ile büyük boyutlu camların eldesinde zorluklar bulunmaktadır. Hidroliz

ürünlerinin ve organik kalıntılarının kurutma ile uzaklaştırılması sırasında numunede çatlaklar meydana gelebilir. Sol-jel yöntemiyle üretilen amorf tozların preslenip sinterlenmesiyle cam-seramik üretilir. Sol-jel tekniğinin geleneksel cam üretimine göre en önemli avantajı başlangıç malzemesinin çok temiz olmasının yanı sıra molekül bazında karıştırılmasından dolayı çok saf ve temiz camların elde edilebilmesiyle, çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretilmesidir [18], [23].

2.2. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler; insan veya hayvan gibi biyolojik sistemlerle temas halinde bulunan malzemeleri tanımlamak için kullanılmaktadır. Biyomalzemeler katı, sıvı ve jel gibi farklı tipte malzemelerden oluşabilirler. Biyomalzemelerin bu geniş tanımı, yıllar içerisinde biyomalzemelerin gelişimi ile yeni uygulamaların eklenmesiyle oluşmuştur [6].

Biyomalzeme tipleri, sentetik, doğadan türetilmiş malzemeler ve yarı sentetik veya hibrit malzemeler gibi üç farklı şekilde özetlenebilirler. Sentetik biyomalzemeler; metaller, polimerler, seramikler ve kompozit malzemeleri içerirler [24].

Metalik malzemeler; çoğunlukla yük taşıyıcı uygulamalarda kullanılmaktadır, örneğin; ortopedik implantlar ve dental uygulamalar. Tıbbi amaçla en çok kullanılan metal ve alaşımları değişik derecelerdeki paslanmaz çelik, saf titanyum ve titanyum alaşımları ile kobalt bazlı alaşımlardır [24].

Polimer malzemeler; genellikle yük taşıyıcı olmayan uygulamalar için tercih edilmektedir. Damar protezi, sonda, ilaç salınım sistemleri, yüz protezi, deri, kırık, göz protezi veya metallerle bağlantı noktalarında kullanılmaktadır [24].

Sert ve kırılğan olan seramik malzemelerin birçok yük taşıyıcı uygulamalarda kullanılması zordur. Fakat yüksek basma mukavemetleri, aşınma dirençleri gibi özellikleri ile tıbbi kullanımları açısından ön plana çıkmaktadırlar [24]. Bu çalışmanın da konusunu oluşturan biyoseramikler Bölüm 2.2.1'de daha detaylı incelenecektir.

Doğal biyomalzemeler, biyolojik sistemin tanıdığı metabolik süreçlerden geçebilecek malzemelerdir. Bu durum, malzemenin moleküler seviyede çalışmasını ve iltihaplı oluşumunu baskılar. Doğal malzemeler, genellikle sentetik malzemelerin oluşturduğu toksin problemleri barındırmazlar. Ek olarak biyo kimyasal olarak sinyaller gönderip doku iyileşmesini hızlandırabilmektedirler. En büyük dezavantajı

ise düşük sıcaklıklarda yapısı bozulabilmektedir. Bu durum, üretim prosesini ve sentezlenmesini zorlaştırmaktadır. Yeni bir alan olan doğal biyo malzemeler detaylı olarak incelenmemiştir. Günümüzde iyileşmeyi başlatan ve teşvik eden özellikle doku tamiri ve yenilenmesinde kullanılan malzemelerdir [24].

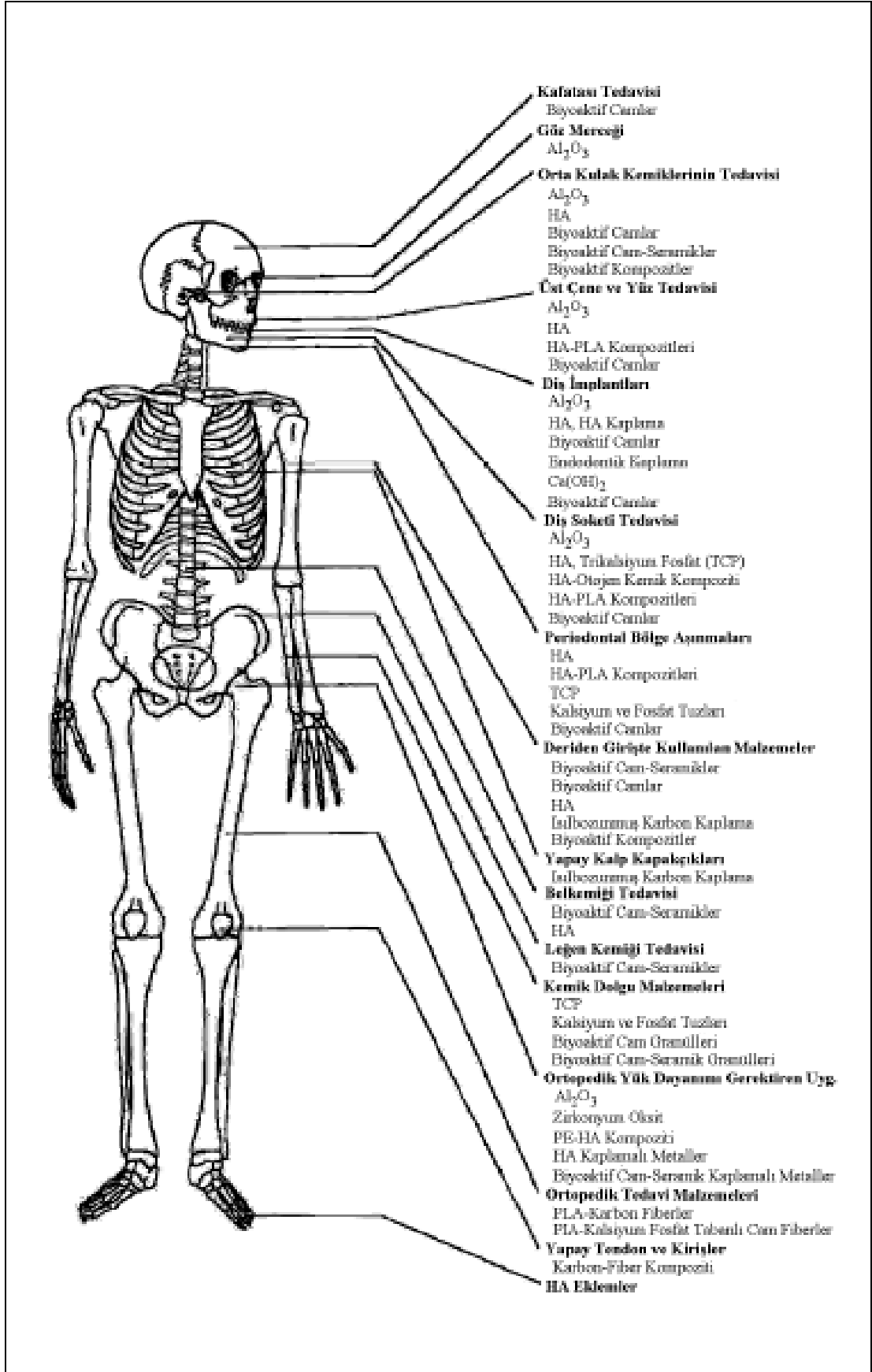
2.2.1. Biyoseramikler

Biyoseramikler birçok farklı formda ve fazda insan vücudunu tamir etmede kullanılmaktadırlar. Genel olarak kullanım alanları Tablo 2.2. ve Şekil 2.11’da özetlenmiştir [25]. Bir çok uygulamada biyoseramikler bulk formda, spesifik şekilde implant ve protez olarak kullanılırlar. Biyoseramikler, aynı zamanda, doğal yenilenme süreci, aktif hale gelene kadar boşluk doldurmak amacıyla da kullanılmaktadırlar. Diğer durumlarda kaplama olarak veya kompozitlerde ikinci bir faz olarak kullanılmaktadır [25].

Tablo 2.2: Bioseramik malzemelerin biçimi, fazı ve işlevi.

Biçim	Faz	İşlev
Toz	Çok kristalli, cam	Boşluk doldurma, terapotik tedavi, doku yenilenmesi.
Kaplama	Çok kristalli, cam, cam-seramik	Doku bağı, pıhtılaşma direnci, korozyon koruması
Bulk	Tek kristal, çok kristalli, cam, cam-seramik ve kompozit (multi-faz)	Doku yerini tutma ve doku büyütmesi, işler parçanın yerini gelme.

Biyoseramik malzemeler birçok farklı fazda üretilebilirler. Tek kristalli olabilirler (safir), çok kristalli (alümina veya hidroksiapatit), cam (Bioglass®), cam-seramik (A/W cam seramikleri) veya kompozit (polietilen-hidroksiapatit) olabilirler. Faz ve fazlar ihtiyaç duyulan özelliklere göre geliştirilmektedir. Örneğin; tek kristalli safir, yüksek mukavemetinden ötürü dental uygulamalarda kullanılır. A/W cam-seramikleri, yüksek mukavemeti ve kemikle bağ yapmasından ötürü, omurga kemiklerinde kullanılırlar. Biyoaktif camlar düşük mekanik özelliklere sahiptir. Fakat, kemik ile hızlı bağ kurması sebebiyle kemik hatalarını tedavi etmede kullanılırlar [25].



Şekil 2.11: Biyoseramiklerin klinik kullanımı.

Biyoseramik malzemeleri üretim yöntemine ve üretilen mikroyapısına göre sekiz farklı kategoride sıralayabiliriz. Tablo 2.3 seramik üretim metotları sıralanmıştır.

Tablo 2.3: Seramik Üretim Yöntemleri.

Seramik Üretim Yöntemi	Örnek
Cam	45S5 Bioglass®
Döküm veya hızlı katılaştırılmış çok kristalli seramik	HA kaplama
Çok kristalli cam-seramik	Ceravital®
Sıvı faz ile sinterlenmiş seramik	Cam-HA
Katı hal ile sinterlenmiş seramik	Alumina, zirkonya
Sıcak preslenmiş seramik veya cam-seramik	A/W cam-seramikleri
Sol-jel cam veya seramik	52S biyoaktif jel-cam
Çok fazlı kompozit	PE-HA

2.2.1.1. Biyoseramik-Doku Arayüzey Türleri

Vücuda takılan hiçbir malzeme inert değildir. Tüm malzemelerin dokuya karşı bir tepkisi bulunmaktadır. Bu karşı durum; doku ile implant malzeme arayüzeyinde meydana gelir ve birçok farklı faktöre bağlıdır. Bunlar Tablo 2.4’de listelenmiştir.

Genel olarak dört farklı implant-doku tepkisi bulunmaktadır. Bunlar Tablo 2.5’de özetlenmiştir. İmplant malzemesini çevreleyen dokulardaki hücreleri öldüren veya kimyasal yollarla salınarak vücut sıvısında dolaşarak hastada sistematik hatalara sebep veren toksinlerden kaçınmak, kritik önem arz eder. Toksin içermeyen biyoseramiklere ilgilinin artmasının esas sebeplerinden biri budur [25].

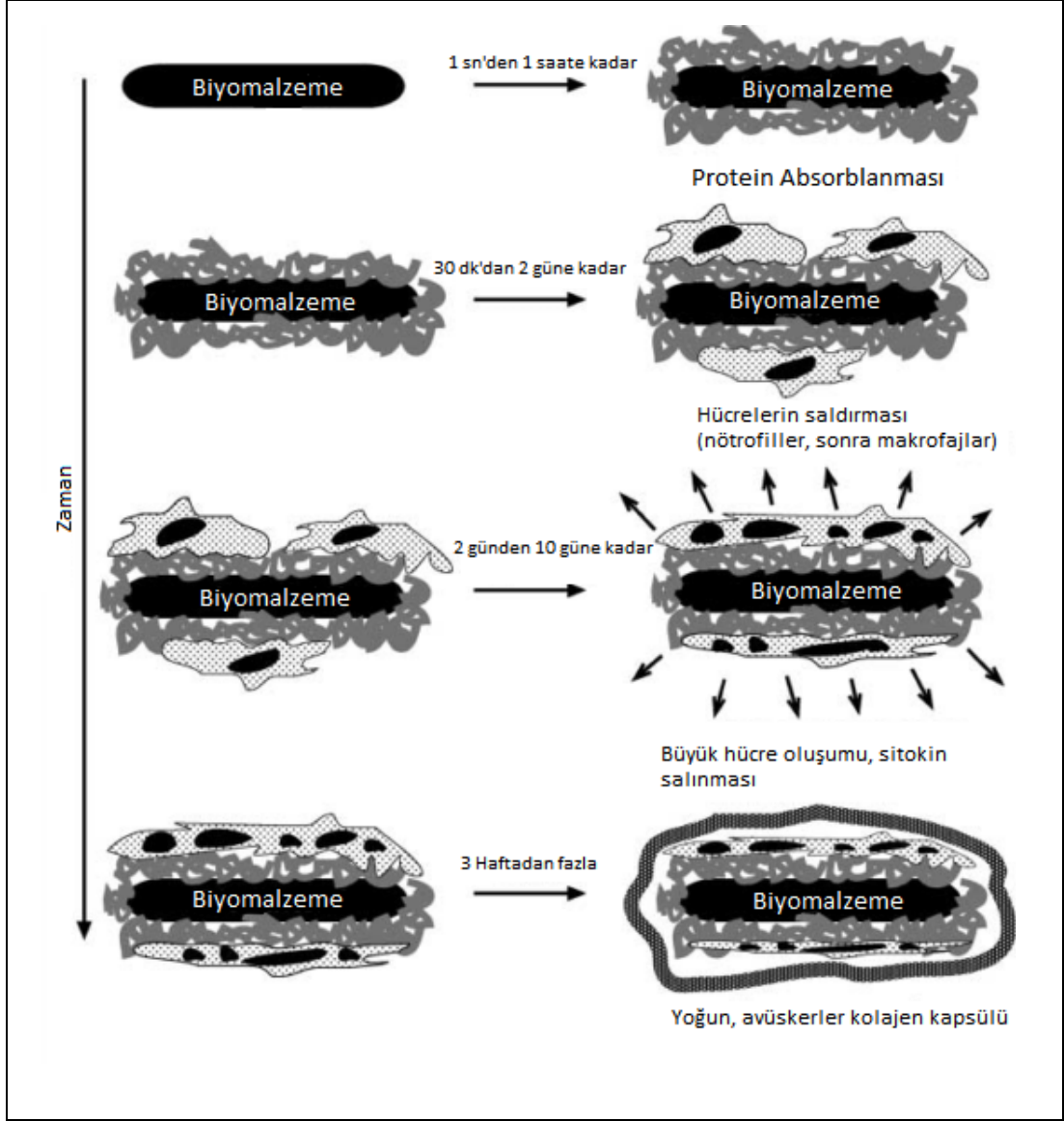
Tablo 2.4: Ara yüzeyde oluşan etkileşimlere neden olan faktörler.

Doku Tarafı	İmplant Tarafı
Doku türü	İmplantın kompozisyonu
Dokunun sağlıklı olup olmaması	İmplantta bulunan fazlar
Dokunun yaşı	Faz tane sınırları
Dokuda ki kan dolaşımı	Yüzey morfolojisi
Ara yüzeyde ki kan dolaşımı	Yüzey gözenekliliği
Ara yüzeyin hareketliliği	Meydana gelen kimyasal reaksiyonlar
Mekanik uyumluluğu	Mekanik uyumluluğu
Uygulanan yük	Uygulanan yük

Doku ile implantın etkileşime geçmesiyle meydana gelen en yaygın tepki; yapışmayan fiberli kapsüllerin oluşumudur. Bu bir savunma mekanizmasıdır. Zamanla malzemeyi tamamen kapsül içerisine alma gerçekleşebilir. Bu durum Şekil 2.12’de gösterilmiştir [6]. Metal ve birçok polimer malzemede bu tip bir tepki meydana gelmektedir [6], [25].

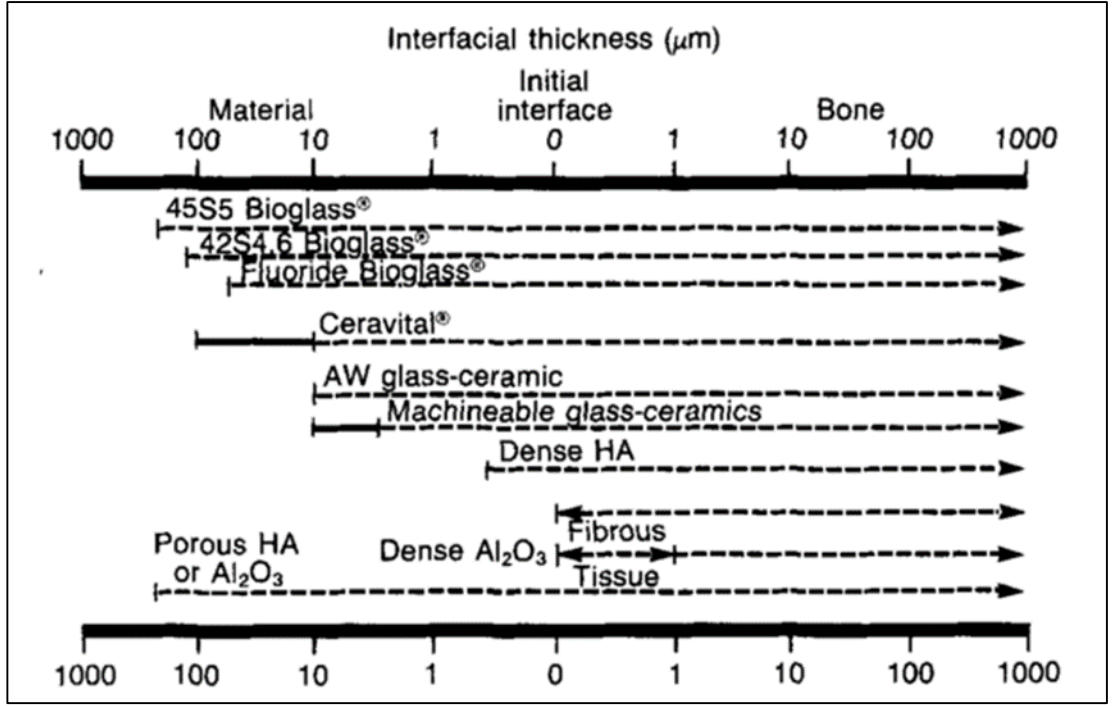
Tablo 2.5: İmplant-Doku etkileşimleri: Sonuçlar.

İmplant-Doku Etkileşimleri	Sonuçlar
Toksin	Doku ölür
Biyolojik olarak inert	Doku bağlı olmayan fiberli kapsüllerle implant malzemesini çevreler
Biyoaktif	Doku implant ile arayüzeyde bağ oluşturur veya doğal dokuyu yeniler.
İmplantın çözünmesi	Doku implantın yerini alır.



Şekil 2.12: Vücudun sentetik biyomalzemeye karşı genel tepkisi.

Biyolojik olarak aktif olmayan, inerte yakın olan, alümina, zirkonya gibi seramik malzemelerde ara yüzeylerinde bu tip fiberli kapsüller oluştururlar. Fiberli tabakanın kalınlığı Tablo 2.3'de belirtilen faktörlere bağlıdır. Alümina ve zirkonyanın kimyasal olarak inert olması bu tabakanın optimum seviyelerde çok ince olarak oluşmasını sağlar. Bunun yanında unutulmaması gerekir ki bu tabakanın kalınlığı Tablo 2.4'de belirtilen diğer faktörlere de bağlıdır [25]. Bu tabakanın malzemelere göre karşılaştırması Şekil 2.13'de verilmiştir [9].



Şekil 2.13: Farklı biyoseramik malzemelerde oluşan arayüzeyin karşılaştırılması.

Tablo 2.4’de belirtilen üçüncü tür ara yüzeyde oluşan tepki ise implant ve doku ara yüzeyinde bir bağ oluşması durumudur. Bu durum biyoaktif ara yüzey olarak adlandırılmaktadır. Ara yüzeyde meydana gelen bu bağ iki malzeme arasında hareketi engeller ve oluşan bağ doğal dokuyu taklit ederek kendisini tamir etmesini sağlar. Bu tip ara yüzey malzemenin kontrollü kimyasal reaktifliğinin hızının kontrol edilebilmesini gerektirir [25].

Biyoaktif ara yüzeyin oluşumu yeterince hızlı ise malzeme çözünüyor veya absorblanıyorsa, malzemeyi çevreleyen doku tarafından yenilenirler. Çözünebilir malzemeler vücut sıvısında kimyasal olarak kolayca çözünmelidir. Çözünen ürünler toksin olmamalı ve hücrelere zarar vermeden çözünmelidir [25].

İmplant malzemeler üzerine yapılan kırılma analizleri göstermiştir ki kırılma; genellikle biyomalzeme ile doku arayüzeyinde meydana gelmektedir. Ara yüzeyde kimyasal veya biyolojik bir bağ bulunmadığı zaman hem yumuşak dokuda hem de sert dokuda yapışma olmayan fiberli kapsüllü tabakada bağıl bir hareket oluşur. Bu hareket kaçınılmaz olarak malzemenin, dokunun veya her ikisinin de işlevini yitirmesine neden olmaktadır [9].

2.2.1.2. Biyoseramik-Doku Bağlanma Türleri

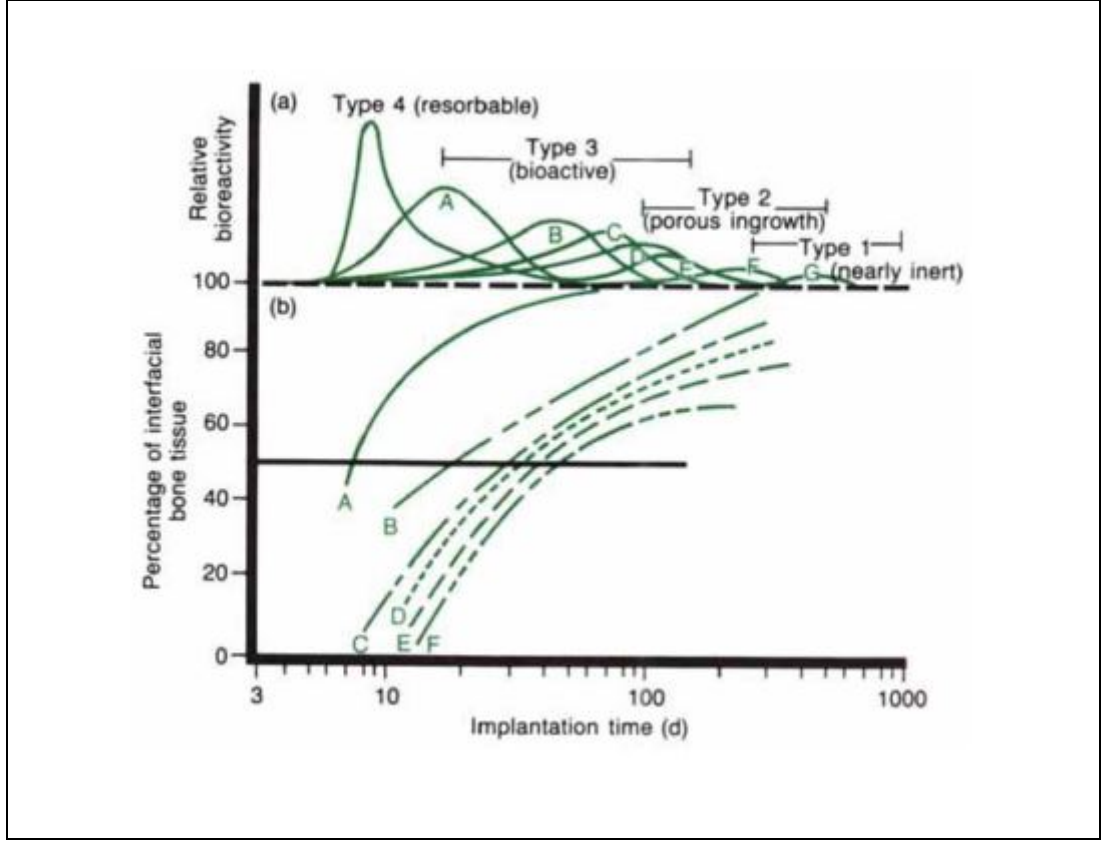
Dokunun implanta bağlanma mekanizması, dokunun implant arayüzeyine verdiği tepki ile ilişkilidir. [25] Dört farklı tip biyoseramik malzeme vardır, her biri farklı bir bağlanma mekanizması göstermektedir. Bu mekanizmalar, Tablo 2.6.'da örneklerle özetlenmiştir. Tablo 2.4'te listelenen doku-implant ara yüzeyini etkileyen faktörler Tablo 2.5'de listelenen bağlantı türlerinin stabilizesini etkilemektedir [25].

Tablo 2.6: Biyoseramik - Doku Bağlanma Türleri.

İmplant Türü	Bağlantı Türü	Örnek
Neredeyse İnerit	Mekanik Kenetlenme (Morfolojik sabitleme)	Al ₂ O ₃ , Zirkonya
Gözenekli	Dokunun gözenekler içinde büyümesi (Biyolojik sabitleme)	Hidroksiapatit (HA), HA- Kaplmalı gözenekli metaller
Biyoaktif	Ara yüzeyde doku ile bağ oluşumu (Biyoaktif sabitleme)	Biyoaktif camlar, biyoaktif cam-seramikler, HA
Çözünebilir (Resorbable)	Dokunun yenilenmesi	Tri-kalsiyum fosfat, Biyoaktif camlar

Farklı tip biyoseramiklerin kimyasal reaktiflikleri Şekil 2.14'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Şekil 2.14'de yer alan biyoseramikler (A) 45S5 Bioglass®, (6) KGS Ceravital®, (C) 55S4.3 Bioglass®, (D) A/W cam-seramikleri, (E) HA, (F) KGX Ceravital®, ve (G) Al₂O₃-Si₃N₄ şeklinde verilmiştir. Şekil 2.14 a'da reaktiflik ile arayüzey de kemik ve implant arasında oluşan bağın ilişkisi gösterilmiştir.

Hiçbir biyoaktif malzeme tüm uygulamalar için uygun değildir. Vücutta ki işlevine göre biyoaktif implant malzemenin formu, içerdiği fazlar, özellikleri ve bağlanma hızının uyuşması gerekmektedir, Tablo 2.2.'de gösterildiği gibi. Kompozisyonda ki ufak değişiklikler biyoseramik malzemenin inert, çözünebilir veya biyoaktif olmasına neden olabilmektedir [3], [25].



Şekil 2.14. Çeşitli biyoseramik implant malzemeleri için biyoaktiflik spektromu. a) Biyoaktifitenin göreceli hızı, b) İmplant ara yüzünün kemik ile bağ yapmasının zamana bağlı grafiği.

Tüm biyoaktif malzemelerin karakteristik özelliği vücuda yerleştirildikten sonra yüzeylerinde hidroksi-karbonat apatit (HCA) tabakasının oluşmasıdır. HCA fazı kompozisyon ve yapı olarak kemik mineral yapısının aynısıdır. HCA katmanı çok kristalli bir yapı olarak büyür. Kollajen fiberleri HCA tabakası ile birleşir, böylece implant yüzeyi doku ile bağ yapmış olur. Biyoaktif malzemelerin yüzeyinde oluşan stres gradyeni doğal stres gradyenine yakındır [25].

Belli biyoaktif cam kompozisyonlarının 45S5 Bioglass® gibi kemikle bağ yaptığı gibi yumuşak doku ile de bağ yaptığı 1981 yılında Larry Hench tarafından keşfedilmiştir. Bu malzeme tüm biyo aktif malzemeler içerisinde en yüksek yüzey reaktifliğine sahiptir [25].

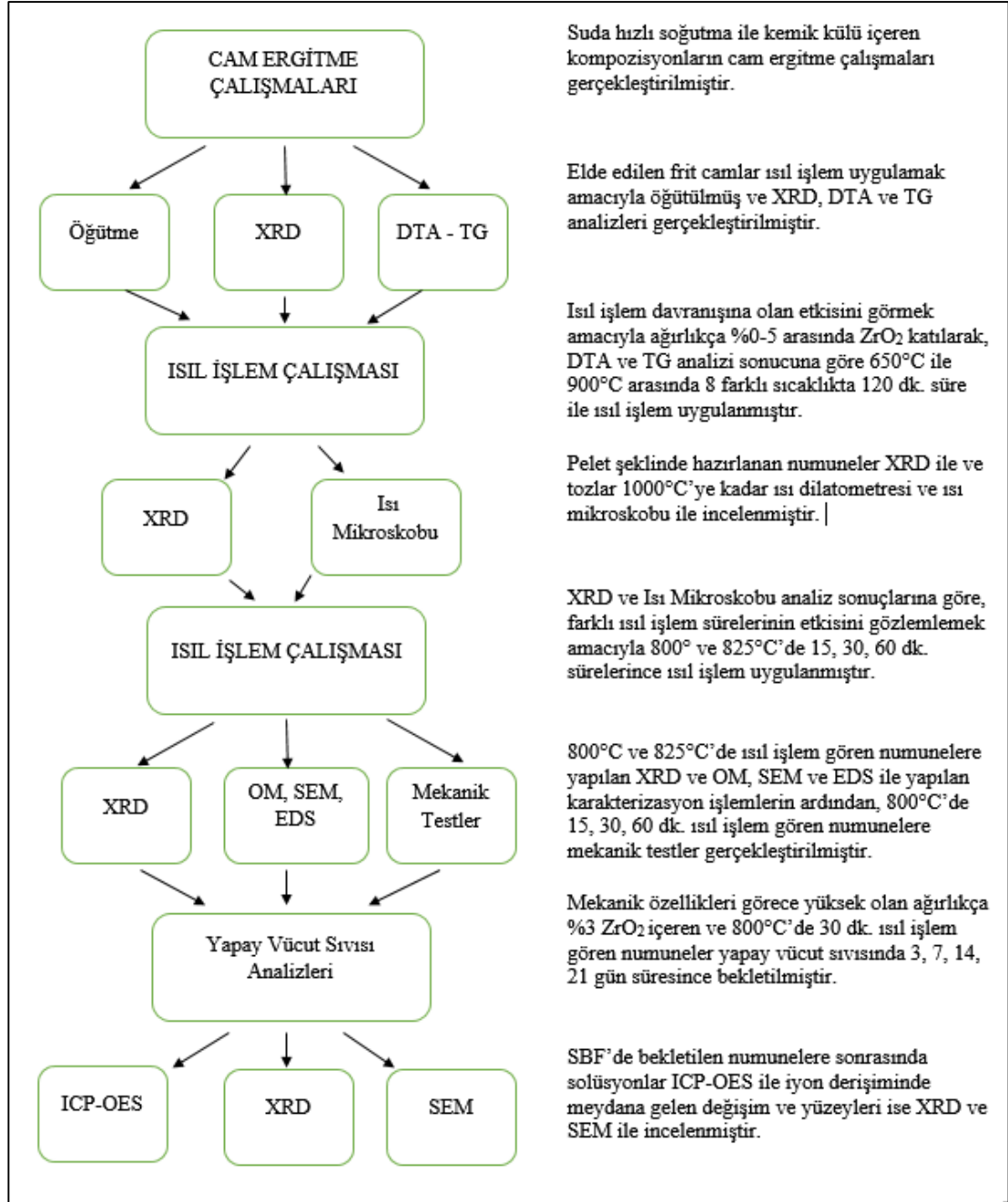
3. MATERYAL ve DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. GİRİŞ

Çalışmalara, arzu edilen kristal faz/fazları geliştirecek şekilde uygun cam-seramik malzeme geliştirilmek üzere cam fritlerinin üretilmesiyle başlanmıştır. Cam fritlerini üretmek amacıyla yapılan ön çalışmalar sonucu doğal kemik külü içeren kompozisyonlar hazırlanarak tamamen amorf cam elde edilmeye çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu tamamen amorf yapıda elde edilen cam kompozisyonuna % 1, 3 ve 5 oranlarında ZrO_2 ilave edilerek yeni camlar ergitilmiştir. Ergitme sonrası frit olarak elde edilen camlar sulu öğütme işlemine tabi tutularak toz haline getirilerek pelet dikdörtgen prizma çubuk şekilli numuneler kuru presleme yöntemi ile üretilmişlerdir. Bu numuneler üzerinden farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işlemler uygulanarak gelişen fazlar incelenmiştir.

Yapılan ısıl işlem çalışmasının ardından mikroyapının içerdiği fazlar ve numunelerin yoğunluk kazanımı gibi parametreler göz önüne alınarak belirlenen sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem gören numuneler üzerinden oda sıcaklığında mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, ısıl işlem ile cam-seramiğe dönüştürülen camların biyoaktif davranışını incelemek adına SBF testleri ve bu testten geçen numuneler üzerinden analizler gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde, uygun cam malzemesinin üretimi, ısıl işlem ile cam-seramik oluşumu, mekanik testler ve biyoaktiflik davranışını incelemek amacıyla kullanılan yöntemleri içeren deneysel çalışmalardan ayrıntılı olarak bahsedilmiştir. Deneyin akış şeması ise Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Deney Akış Şeması.

3.2. Hammaddeler

CaO-P₂O₅-Al₂O₃-SiO₂-MgO-Li₂O-Na₂O-B₂O₃ sisteminde cam malzeme üretilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sistemde kullanılan malzemeler yüksek saflıkta hammadde olarak sisteme eklenmiştir. SiO₂ kaynağı olarak yüksek saflıktaki kuvars kumu, CaO, MgO, Li₂O, Na₂O ise yüksek saflıktaki karbonat (CaCO₃, MgCO₃, Li₂CO₃, Na₂CO₃) formlarında sisteme eklenmiştir. Al₂O₃ ise

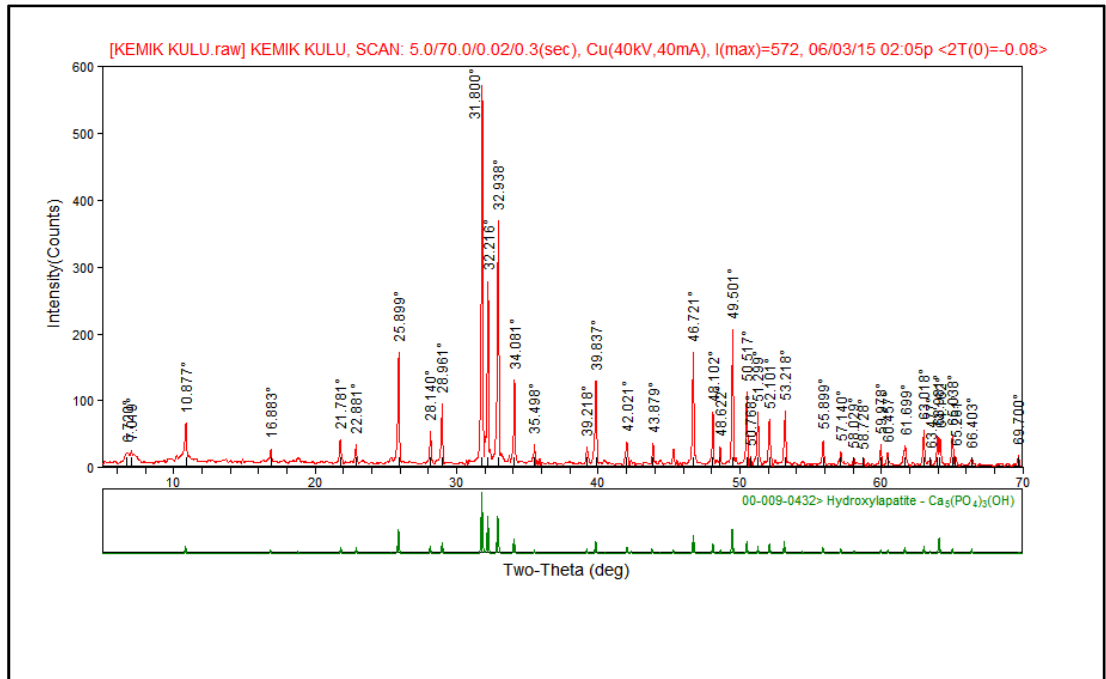
Al(OH)₃ formunda cam harmanına eklenmiştir. B₂O₃ ise borik asit (H₃BO₃) olarak kullanılmıştır.

CaO ve P₂O₅ kaynağı olarak ise doğal kemik külü kullanılmıştır. Kemik külü üretimi için kasaptan alınan dana kemikleri Nabertherm marka LT 60/14 kutu fırında 1100°C derece sıcaklıkta 3 saat boyunca kalsine edilmiştir, sonrasında öğütülerek cam üretiminde kullanılmak üzere toz haline getirilmiştir. Kemik külüne ait XRF kimyasal analiz sonucu Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kemik Külü Kimyasal Kompozisyonu (%ağ).

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

Kemik külüne ait XRD analiz sonucu da Şekil 3.2’de gösterilmektedir. Kalsine kemik külünün X-ışını kırınım indis desenin çözümünden kemik külünün hidroksi apatit formunda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.2: Kemik külüne ait x-ışını kırınım indis deseni.

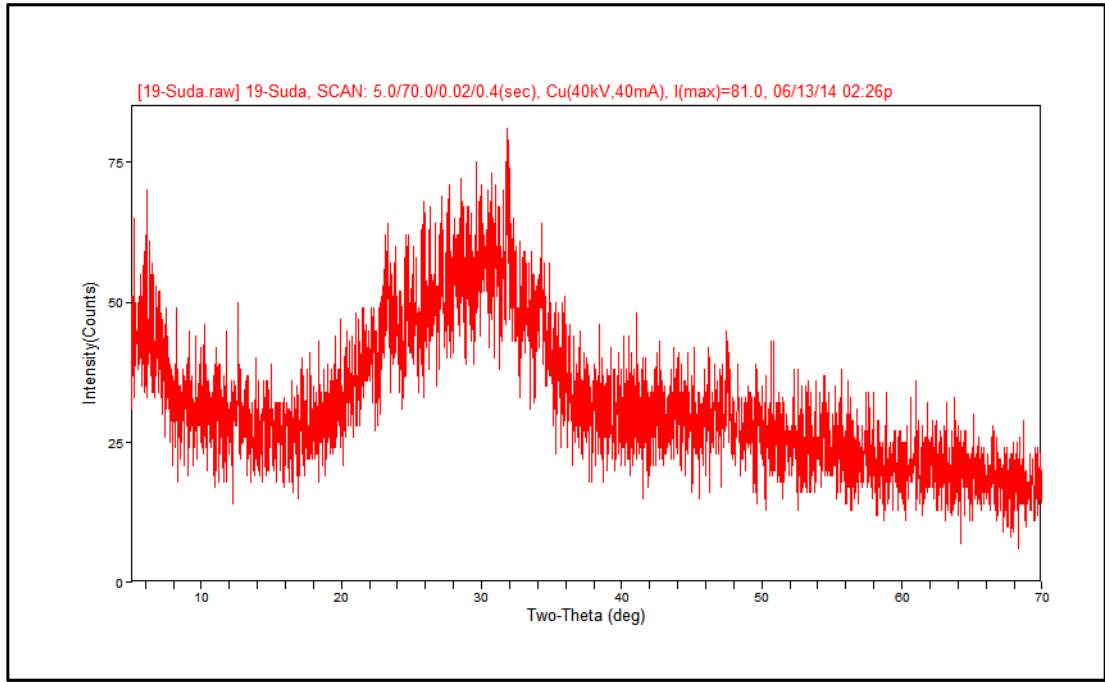
3.3. Camların Ergitilmesi

Cam kompozisyonlarına eklenecek oksit miktarlarına göre hazırlanan hammaddeler hassas terazi ile dikkatli bir şekilde tartıldıktan sonra ıslak olarak zirkonya bilyeler ile polietilen şişede 24 saat süresince değirmende karıştırılmıştır. Karıştırılan kompozisyonlar WTC Binder marka etüvde 100°C de 24 saat süresince kurularak homojen olarak karışmış kompozisyonlar elde edilmiştir. Karışımlar laboratuvarında hazırlanan alümina potalara konarak, Nabertherm LT 60/14 fırında ergitme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan alümina potalar Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Şekilde görülen küçük potalarda ilk denemeler yapılmış, başarılı olan kompozisyonlardan mekanik ve yapay vücut sıvısı analizlerinde kullanılmak üzere fazla miktarda elde edilmek için şekildeki büyük boyuttaki potalar kullanılmıştır.



Şekil 3.3: Cam ergitme işlemi için hazırlanan farklı boyutlarda ki potalar.

Cam ergitme çalışmaları yapılan ön denemeler neticesinde, kemik külü içeren, tamamen amorf olarak elde edilen ve CAM19 olarak kodlanan ilk cam kompozisyonu 1360°C derece sıcaklıkta bir saat süre homojen bir karışım oluşması için bekletilerek elde edilmiştir. Ergitilen cam, oda sıcaklığındaki suya dökülerek frit şeklinde elde edilmiştir. Frit halindeki cama ait olan şekil 3.4’de verilen X-ışını kırınım indis deseni malzemenin tamamen amorf olduğunu göstermektedir. Kristal yapısı bulunmayan cam malzemeler şekilde göründüğü gibi pik vermezler.



şekil 3.4: Ergitme sonrası frit halde elde edilen CAM19 kompozisyonuna ait x-ışını kırınım indis deseni.

CAM19 kompozisyonuna cam-seramik oluşumuna olan etkisini araştırmak üzere, ağırlıkça % 1, 3 ve 5 oranlarında ZrO₂ katılarak sırasıyla CAM19-A, B, C ve D olarak kodlanan camlar ergitildikten sonra oda sıcaklığındaki suda hızlı soğutulurak, frit halinde elde edilmişlerdir. Ergitilen her bir camdan tekrar x-ışını analizi gerçekleştirilmiştir. Bu camlardan da şekil 3.4’deki gibi kırınım indis deseni elde edilmiştir. Dolayısıyla, ergitilen tüm camların tamamen amorf yapıda oldukları belirlenmiştir.

3.4. Öğütme

Oda sıcaklığındaki suda soğutularak elde edilen cam fritler alümina esaslı değirmen kaplarında, su ve alümina bilye yardımıyla 24 saat süresince öğütme işlemine tabi tutulmuşlardır. Öğütme işlemi ile ısı işlem uygulanacak numunelerin hazırlanması için gerekli cam tozları elde edilmiştir. Öğütme işlemi için kullanılan değirmen kapları Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Değirmen kapları.

3.5. Tane Boyut Analizi

Öğütme işleminin tamamlanmasından sonra tane boyut dağılımı analizi için sulu karışımdan az miktarda örnek alınmıştır. Ultrasonik titreşim cihazı yardımıyla tozların topaklanması ve çökmesi engellenerek mobil halde olmaları sağlandıktan sonra Malvern Mastersizer marka lazer kırınımlı parçacık boyut cihazı kullanılarak karışımların tane boyut dağılımı analizleri yapılmıştır.

3.6. Pelet ve Çubuk Şekilli Numunelerin Eldesi

Toz haline getirilmiş camlara ısıtılma işlemi uygulanması için pelet ve dikdörtgen prizması şeklindeki numuneler, Carver marka manuel hidrolik pres yardımıyla preslenerek şekillendirilmiştir. Numuneler yeterli miktarda toz eklenerek 12,7 mm çapında kalıp yardımıyla pelet şeklinde 30 MPa basınç uygulanarak preslenmiştir. Mekanik testler için ise 70x5x4 mm ölçülerinde çubuklar basılmıştır.

3.7. Isı Mikroskobu

Ergitilen camlarda sıcaklık artışına bağlı olarak gelişebilecek hacimsel değişimi gözlemek amacıyla ısı mikroskobunda deneyler gerçekleştirilmiştir. 3 mm yüksekliğinde, 2mm çapında preslenerek hazırlanan silindirik numuneler, Misura HSM Isı Mikroskobu ve Optik Dilatometre cihazının fırın bölümünde alümina altlık üzerine yerleştirilerek 80°C/dk. ısıtma hızıyla, 1000°C'ye kadar ısıtılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.8. Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Ağırlık Kaybı Analizi

Ergitilen camların diferansiyel ısı analiz ve ısı ağırlık kaybı analizi Netzsch STA 449F3 marka cihaz ile yapılmıştır. Toz halindeki numuneler; alümina kroze içerisinde yaklaşık 54 mg olacak şekilde yerleştirilerek, 5 K/dk. hız ile 1000°C'ye kadar ısıtılmasıyla deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.9. Numunelerin Isıl İşlemi

Kuru presleme ile elde edilen numuneler farklı sıcaklıklarda meydana gelen faz değişimlerini gözlemek amacıyla öncelikle 600 ile 900°C arasında 50°C'lik aralıklarla ve daha sonra 750 ile 850°C arasında 25°C'lik aralıklarla 120 dakika süresince ısıtılma tabi tutulmuşlardır. Sonrasında, malzemelerin XRD sonuçlarına göre belirlenen 800 ve 825°C'de 15 – 30 – 60 dk. sürelerinde ısıtılma tabi tutularak

ıslı işlem süresinin mikroyapı üzerine etkisi araştırılmıştır. Isıl işlem için Nabertherm HT 16/17 laboratuvar tipi kutu fırın kullanılmıştır.

3.10. Karakterizasyon Teknikleri

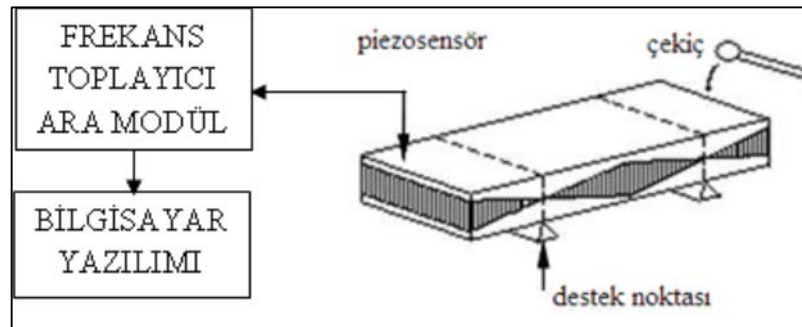
3.10.1. Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen numunelerin boyutları; kumpas yardımı ile alınan en az 6 ölçümün ortalaması olarak belirlenmiştir. Sonrasında hassas terazi yardımıyla ağırlıkları belirlenen numunelerin yoğunlukları; kütle/hacim eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

3.10.2. Elastik Modül Ölçümü

Malzemenin elastik modül ölçümleri; dinamik rezonans tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Frekans ölçümü için Grindo-Sonic® marka Mk5 modeli kullanılmıştır. Elastik modül ölçüm mekanizması Şekil 3.6'da verilmiştir [26]. Malzemenin boyuna göre Şekil 3.6'da görülen destek noktaları arası mesafe değişmektedir. Gerekli X mesafesi (3.1)'de ki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. (TB: Malzemenin Uzunluğu).

$$X = (TB - (TB \times 0,45)) - 3,1 \quad (3.1)$$



Şekil 3.6: Dinamik rezonans tekniği ile elastik modül ölçümü.

3.10.3. Üç Nokta Eğme Testi

Seramik numunelerin mukavemet değeri, genellikle üç nokta eğme testi ile belirlenir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve yoğunlukları ölçülen mukavemet çubuklarının eğme mukavemetleri 5569 model Instron cihazı ile ölçülmüştür. ASTM C1161-90 standartlarına dayanarak destekler arası mesafe 50 mm olarak hazırlanmış ve yükün uygulanma hızı da 1mm/dakika olarak belirlenmiştir. Malzemenin uygulandığı orta noktada eğilmeye karşı zorlanma daha fazla olduğundan akmaya başlaması ilk bu noktada meydana gelmektedir. Numunenin kırıldığı andaki maksimum yük, kırılma yükü olarak kabul edilmiş ve numunenin eğme mukavemeti de bu yük değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

3.10.4 X-Işınlari Kırınım Analizi

Cam-seramik numunelerdeki fazları tespit etmek amacı ile x-ışınları kırınım analizleri yapılmıştır. Uygulanan her ısıl işlem sıcaklığı için bir numune agat havanda toz haline getirildikten sonra XRD analizi Rigaku D-max marka ve 2200 serisi cihazla gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında Cu-K α radyasyonu kullanılan tüpün voltajı, 40 kV ve akımı, 40 mA olarak ayarlanmıştır. Numuneler 20/dakika tarama hızında ve 0,1 tarama kademesinde 10-70 derece arasında taramaya tabi tutulmuştur. Farklı açılı ve şiddetlerde açığı çıkan piklere karşılık gelen kristal kafesi ve düzlemler arası mesafe değeri söz konusu olan kristallere ait standart (J.C.P.D.S Joint Community for Powder Diffraction Standart) değerleri ile karşılaştırılarak mikro yapıda gelişmiş mevcut kristal fazların belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. SBF sonrası katı haldeki numunelerde ise XRD analizi Bruker Advaced D8 X – ışınları kırınımı cihazı kullanılarak numune yüzeylerinden gerçekleştirilmiştir. Numuneler; CuK α ışınımı kullanılarak 0,02° tarama kademesinde, 2 θ /s hızı ile 5 – 70° arasında taratılarak analiz edilmişlerdir.

3.10.5. Mikroyapı Analizleri

Kristalizasyon ısıl işlemi sonrasında elde edilen cam-seramik malzemelerde gelişen mikroyapıları ve SBF analizi sonrasında numunelerin yüzeyinde gelişen durumu incelemek üzere yüzey işlemlerden geçirilerek hazırlanan numuneler Philips

XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu ve EDAX marka elementle analiz detektörü ile incelenmiştir. Isıl işlem görmüş numunelerin incelenecek yüzeyi sırası ile 200/320/500/800/1000/1200 zımpara kâğıdı ile zımparalandıktan sonra elmas pasta ile son parlatma işlemi uygulanmıştır. Ardından numuneler %3'lik HF çözeltisi ile dağlandıktan sonra altın ile kaplanıp taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir.

SBF'de analiz edilen örnekler ise solüsyona daldırılmadan önce aynı parlatma işlemlerinden geçirilmiş ve solüsyondan çıkarıldıktan sonra dağlama yapmadan altın ile kaplanarak yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

3.11. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Analizi

Biyoaktif malzemenin yüzeylerinde meydana gelen hidroksi apatit (HA) tabakasının oluşup oluşmadığını gözlemlemek için in vitro olarak simüle edilmiş yapay vücut sıvısında analizler yapılmıştır. Kokubo ve arkadaşları tarafından SBF ile yapılan analiz sonuçları ile in vivo olarak hayvansal çalışmaların sonuçları tahmin edilebileceği kanıtlanmıştır [27]–[29]. SBF ile insan kan plazmasının iyon konsantrasyonları Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Yapay vücut sıvısı ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonu (mmol/dm³).

İyon	Yapay Vücut Sıvısı (SBF)	İnsan 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

Numuneler SBF'de 3, 7, 14 ve 21 gün sürelerince bekletilmiştir. Aşırı doymuş bir çözelti olan SBF zamanla çökelmekte ve solüsyonun konsantrasyonu değişmektedir. Bu sebeple 2 set numune hazırlanmıştır. Birinci set numunelerde

dinamik bir etki yakalamak amacıyla malzemelerin bulunduğu tüplerdeki solüsyon 2 günde bir değiştirilmiş ve SBF 5 günde bir yeniden hazırlanmıştır. Birinci sette bulunan numuneler sıvıdan çıkarıldıktan sonra yüzeyde biyoaktif bir apatit tabakası oluşup oluşmadığını doğrulamak üzere numune yüzeylerinde XRD ve SEM ile incelemelerde bulunulmuştur. İkinci set numunelerde ise malzemeden solüsyona geçen iyonlar olup olmadığını ve solüsyondaki konsantrasyon değişimini gözlemlemek amacıyla solüsyon yenilenmemiş ve sonrasında indüksiyonlu plazma spektroskopisi (ICP-OES) ile solüsyonlar analiz edilmiştir.

Bir litrelik SBF hazırlamak için şu adımlar izlenmiştir;

- Kullanılan cam malzemeler hidroklorik asit ile ve sonrasında ultra-saf su ile temizlenmiştir.
- İlk olarak bir litrelik SBF hazırlamak için behere 750 ml ultra saf su kullanılarak manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve sıcaklık 36,5°C ayarlanmıştır. Tablo 3.3’de verilen kimyasallar sırasıyla 8. sıraya kadar eklenmiştir. 9 numaralı kimyasal ise lokal olarak pH artışına neden olmamak için 1g’den az olacak şekilde yavaş yavaş solüsyona eklenmiştir.
- Sonrasında solüsyona pH metre konarak pH HCl asit ile pH 7.40’a sabitlenmiştir.
- Solüsyon miktarı ultra-saf su ile 1L’ye tamamlanarak cam bir kap içerisinde 5-10°C arasında soğutucuda saklanmıştır.
- Solüsyon 2-3 gün sonra gözden geçirilerek çökme olup olmadığı kontrol edilmiştir ve 5 günde bir solüsyon tekrar yeniden hazırlanmıştır.

SBF analizi yapılacak olan numuneler 10x5x3 mm ölçülerinde hazırlanarak, Kokubo tarafından önerilen yüzey alanı ve kullanılması gereken solüsyon bağıntısı yardımıyla (3.1) gerekli miktarda solüsyon içerisine konmuştur. Denklik 3.2.’de ki eşitlikte; V_s solüsyon miktarı (ml), S_a numune yüzey alanı (mm^2) [27].

$$V_s = \frac{S_a}{10} \quad (3.2)$$

Tablo 3.3: 1L'lik SBF Hazırlamak için Gerekli Malzemeler. [27]

Sıra	Malzemeler	Miktar
0	Ultra Saf Su	750ml
1	NaCl	7,996 g
2	NaHCO ₃	0,350 g
3	KCl	0,224 g
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,228 g
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305 g
6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
7	CaCl ₂	0,278 g
8	Na ₂ SO ₄	0,071 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057 g
10	1 kmol/m ³ HCl	pH ayarlanana kadar

Hazırlanan numuneler 15 ml polipropilen malzemeden yapılmış falcon tüpler içerisine yerleştirilmiş ve solüsyonlar eklenmiştir. Analiz süresince 36,5°C sabit tutacak ve dinamik bir etki yaratma adına çalkalayacak olan WiseBath® marka WSB-30 model su banyosuna tüpler yerleştirilmiştir, sistem Şekil 3.7'de gösterilmektedir.

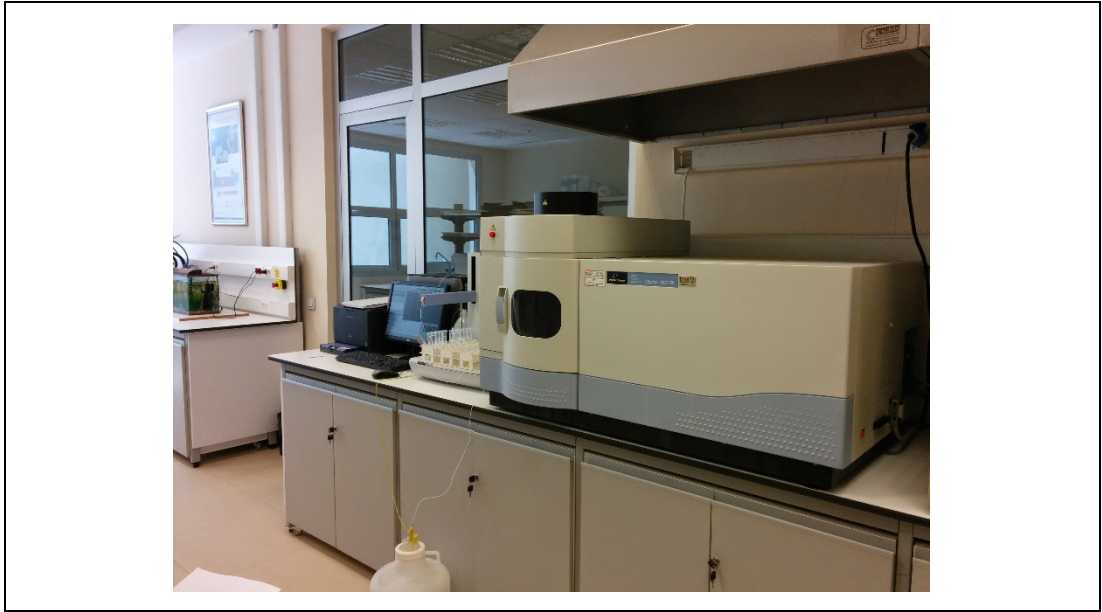


Şekil 3.7: WiseBath® - WSB-30 su banyosu.

3.12. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektropisi (ICP-OES)

Bu çalışmada, SBF analizi sonrasında solüsyonlardaki iyonların konsantrasyonunu belirlemek amacıyla Perkin Elmer marka Optima 7000 DV indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopi cihazı kullanılmıştır. Cihaz Şekil 3.8’de gösterilmektedir.

SBF’de 3, 7, 14 ve 21 gün süresince bekletilen cam-seramik malzemeler, solüsyondan çıkarıldıktan sonra solüsyonlar analiz edilmiştir. Na, Ca, Mg, P, Si ve Al iyonlarının derişimleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.8: Perkin Elmer Optima 1000 DV Cihaz Sistemi.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Giriş

Doğal kemik külü kullanılarak elde edilen CAM19 kodlu cam kompozisyonuna; cam-seramik oluşumu üzerine etkisini gözlemlemek amacıyla %1-5 arasında ZrO₂ ilavesi yapılmıştır. Bu bölümde daha önce bahsedilen analiz ve deneysel yöntemler kullanılarak elde edilen sonuçlar verilmiştir.

4.2. Camların Kimyasal Analiz Sonuçları

CAM19 kompozisyonuna ağırlıkça % 1, 3 ve 5 oranında ZrO₂ ilavesi ile elde edilen camların kimyasal analizleri x-ışınları flüorans metodu ile gerçekleştirilmiştir. Ergitilen camlar içerdikleri ZrO₂ oranlarına göre sırası ile CAM19-A, B, C ve D şeklinde kodlanmışlardır. Yapılan XRF analizi sonucunda kompozisyonda yer alan LiO₂ tespit edilememiştir, LiO₂ hariç elde edilen sonuçlar Tablo 4.1’de listelenmiştir. İlave edilen ZrO₂ miktarındaki kompozisyona bağlı değişim ve bu ilave ile birlikte kompozisyondaki diğer bileşenlerin miktarındaki değişim Tablo 4.1’de açıkça görülmektedir.

Tablo 4.1: Cam malzemelerin kimyasal analiz sonuçları.

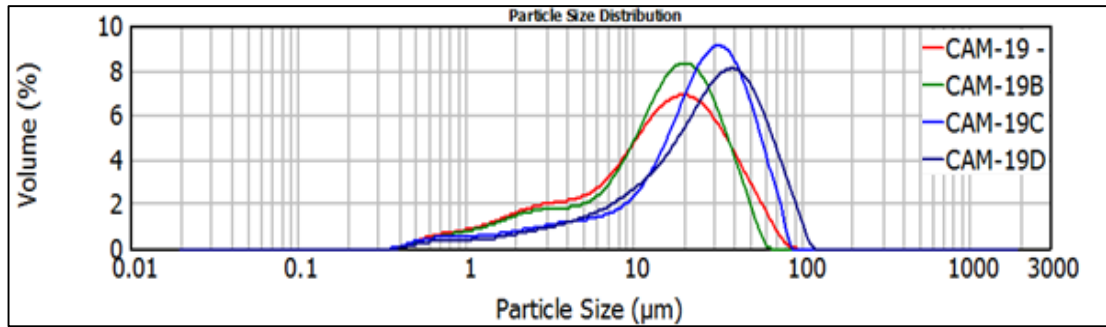
İçerikler	CAM19 - A	CAM19 - B	CAM19 - C	CAM19 - D
CaO	31,65	31,02	29,40	28,88
Al ₂ O ₃	25,3	25,2	24,4	24,4
SiO ₂	16,47	16,27	15,86	15,11
P ₂ O ₅	12,08	11,94	11,77	11,19
B ₂ O ₃	7,3	7,9	8,4	9,0
Na ₂ O	4,76	4,64	4,72	4,778
MgO	1,95	1,87	1,86	1,77
ZrO ₂	-	0,9818	3,279	4,778
F	0,23	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	0,0874	0,2748	0,4131
WO ₃	0,0834	-	-	-
HfO ₂	-	-	0,0652	0,107
SO ₃	0,0621	0,0586	-	-

Tablo 4.1: Devam

K₂O	0,0540	0,0454	-	0,038
TiO₂	0,0506	-	-	-

4.3. Tane Boyut Analizi

Değişen oranlarda ZrO₂ içeren ve frit formunda elde edilen camların ince toz haline getirilebilmesi için 24 saat süresince sulu ortamda öğütme işlemine tabi tutulduktan sonra ölçüm sonucu elde edilen tane boyut dağılımı grafikleri Şekil 4.1.'de görülmektedir. Öğütülen camların ortalama tane boyutları ile ilgili istatistik bilgileri ise Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Şekil 4.1: %0, 1, 3, 5 oranlarında ZrO₂ içeren camların tane boyut dağılımı.Tablo 4.2: Artan ZrO₂ Oranlarına Göre Tane Boyutu

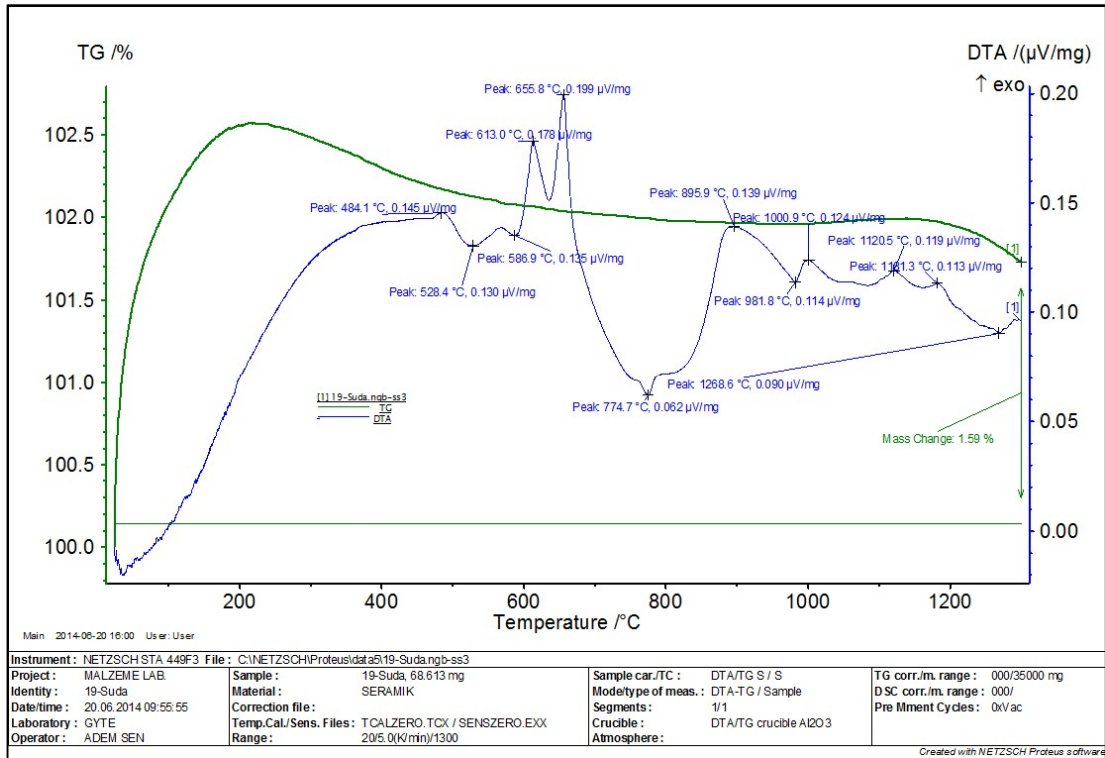
	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
CAM19 – A (%0 ZrO ₂)	2,319	14,861	39,943
CAM19 – B (%1 ZrO ₂)	2,540	15,517	34,776
CAM19 – C (%3 ZrO ₂)	4,129	25,243	52,744
CAM19 – D (%5 ZrO ₂)	5,269	28,263	64,760

Öğütme sonucunda ergitilen tüm camların tozları, cam kompozisyonuna bağlı olarak 10 ila 30 mikron arasında değişen bir maksimum etrafında öbikleşecek şekilde benzer unimodal bir tane boyut dağılımı sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca, grafiklerden de görüldüğü üzere az miktardaki 5 mikron altı taneler grafikte bir kuyruk ucu etkisi oluşturmaktadır. Aynı şartlar altında ve aynı sürelerde öğütülen camların ortalama tane boyutlarında da bir farklılık gözlenmiştir. Camın içeriğindeki ZrO₂ miktarı arttıkça

ortalama tane boyutunun da görece arttığı tespit edilmiştir. Bu durum; cama ilave edilen ZrO_2 içeriğinin, camın sertliğini etkilemesinden kaynaklanabilir.

4.4. Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Ağırlık Kaybı Analizi

Ergitilen camların kristalleşme ısıl işlem sıcaklıklarının tespit edilebilmesi amacıyla temel cam olarak kullanılan CAM19 kodlu kompozisyonu, diferansiyel termal analiz ve termal ağırlık kaybı analizi ile incelenmiştir. $5^\circ\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızında 1250°C dereceye kadar gerçekleştirilen analiz sonucunda elde edilen grafik Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2: Üretilen CAM19 numunesinin DTA ve TG Grafiği

Şekil 4.2.’de görülen, DTA eğrisinde 484°C ile 528°C sıcaklıkları arasında camsı geçiş sıcaklığı olduğu görülmektedir. Bunu takiben, maksimum noktaları 613°C ve 655°C olan sıcaklıklarda iki adet ekzotermik pik oluşmuştur. Sonrasında minimum dip noktası 774°C olan sıcaklıkta endotermik ve maksimum noktaları sırasıyla 895°C , 1000°C , 1120°C ve 1161°C olan sıcaklıklarda dört adet ekzotermik pikler tespit edilmiştir. 1000°C , 1120°C ve 1161°C tespit edilen piklerin şiddeti

895°C'deki pike göre daha düşüktür. Bu durum, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kristalleşmenin sınırlı miktarda yüzey kristalleşmesi şeklinde gelişebileceğine işaret eder. 1265°C civarında gözlemlenen endotermik pik ise camın ve camda oluşan kristallerin çözüldüğü, camın ergidiği sıcaklığı temsil eder.

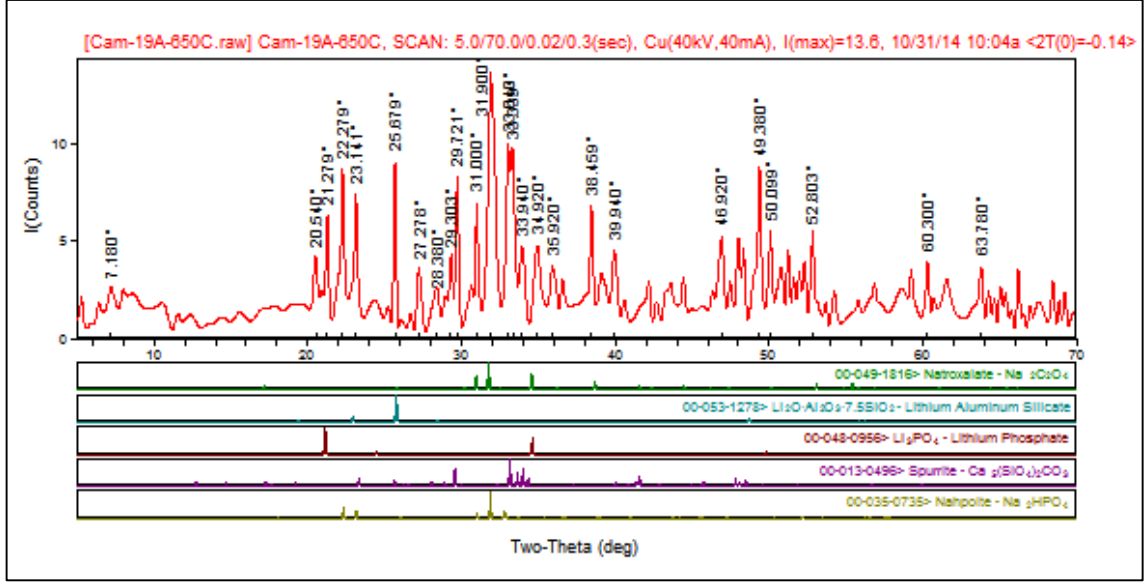
Termogravimetri, ağırlık değişimi analizi sonucunda camın; oda sıcaklığından itibaren 200°C'ye kadar olan aralıktaki sıcaklık artışında %2,5'a varan bir ağırlık kazanımı söz konusudur. Daha sonra 1200°C'ye kadar varan sıcaklık artışında ise bu kazandığı ağırlığın %0.5'ini kaybettiği de gözlenmiştir.

DTA analiz sonuçlarına göre 500-600°C derece sıcaklıklar arasında meydana gelen kristal fazlarının 774°C'de çözüldüğü tekrar camsı faza geçtiği düşünülmektedir. DTA analizinde gözlemlenen ekzotermik piklerin, ne tür kristalleşme reaksiyonlarını temsil ettiğini tespit etmek amacıyla cam tozları pelet şeklinde hazırlanarak sırasıyla, 650-700-750-775-800-825-850-900°C sıcaklıklarda 120dk süreyle ve 800-825°C sıcaklıklarda da 15, 30 ve 60 dk. süreyle ısıtılma tabii tutulmuşlardır. Daha sonra bu numuneler üzerinden x-ışınları kırınım analizi gerçekleştirilerek oluşan faz değişimleri gözlenmiştir.

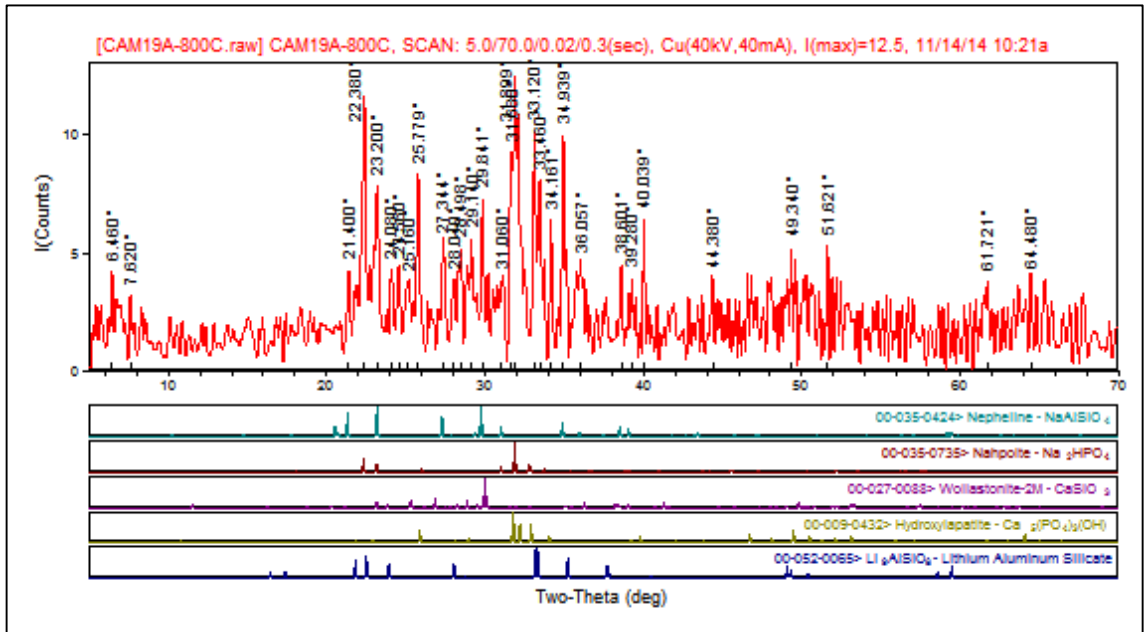
4.5. X-Işınları Kırınım Analizi

Toz haline getirilen camların 650 ile 900°C arasında 50°C'lik aralıklarla değişen sıcaklıklarda 120 dakika süresince ve 800°C ile 825°C sıcaklıklarda 15, 30, 60 ve 120 dakika sürelerinde, cam-seramiğe dönüşmek üzere ısıtılma işlemi gördükten sonra mikroyapılarında gelişen fazlar ve bunların sıcaklığa bağlı değişimi x-ışınları kırınım analizi ile incelenmiştir. Bu kırınım indis desenleri üzerinden mikroyapıda gelişen fazların tespiti piklerin referans piklerle karşılaştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3-4.5'de fazların tespit edilmesini gösterir şekilde, CAM19-A kodlu camdan 650°C, 800°C ve 900°C'ta cam seramiğe dönüştürülen numuneler için seçilen 3 örnek sergilenmiştir. Elde edilen kırınım indislerinin sıcaklığa bağlı olarak değişiminin toplu halde gösterimi Şekil 4.6-4.9'da her bir cam kompozisyonu için ayrı ayrı verilmiştir. Her bir kırınım indis deseninin çözümünden, ısıtılma şartlarına bağlı olarak her bir camdan gelişen cam-seramiğin mikroyapısında tespit edilen fazlar liste halinde Tablo 4.3. özetlenmiştir. 800°C ile 825°C sıcaklıklarında farklı ısıtılma sürelerinde elde edilen kırınım indis desenleri toplu halde gösterimi Şekil 4.10-4.17'de her bir cam

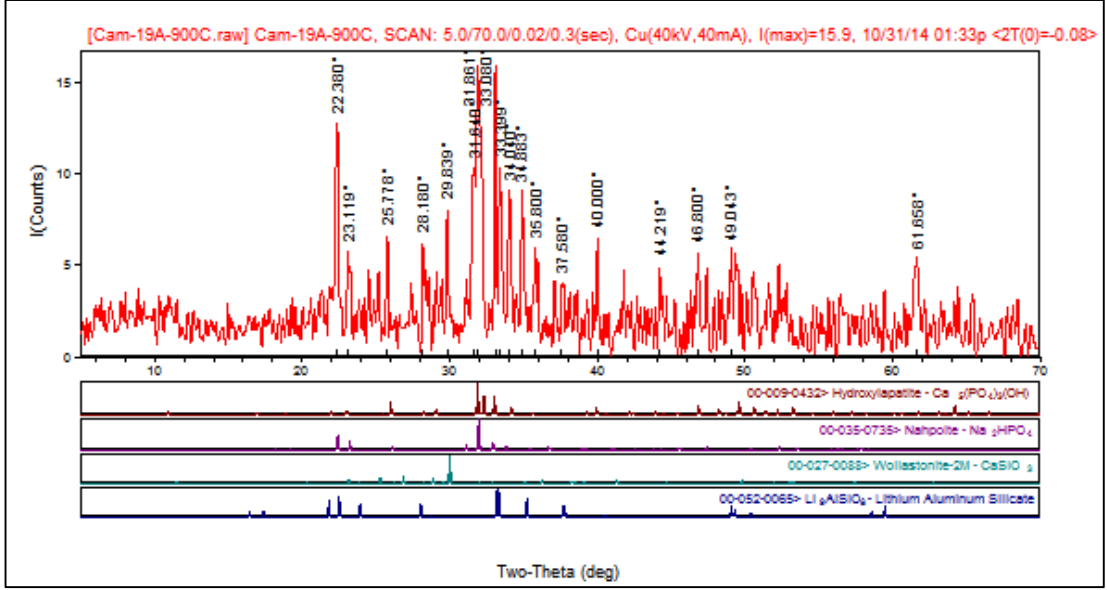
kompozisyonu için ayrı ayrı verilmiştir. Her bir kırınım indis deseninin çözümünden, ısıl işlem şartlarına bağlı olarak her bir camdan gelişen cam-seramiğin mikroyapısında tespit edilen fazlar liste halinde Tablo 4.4. özetlenmiştir.



Şekil 4.3: CAM19-A 650°C’de X-ışınları kırınım indis deseni çözümleme örneği.

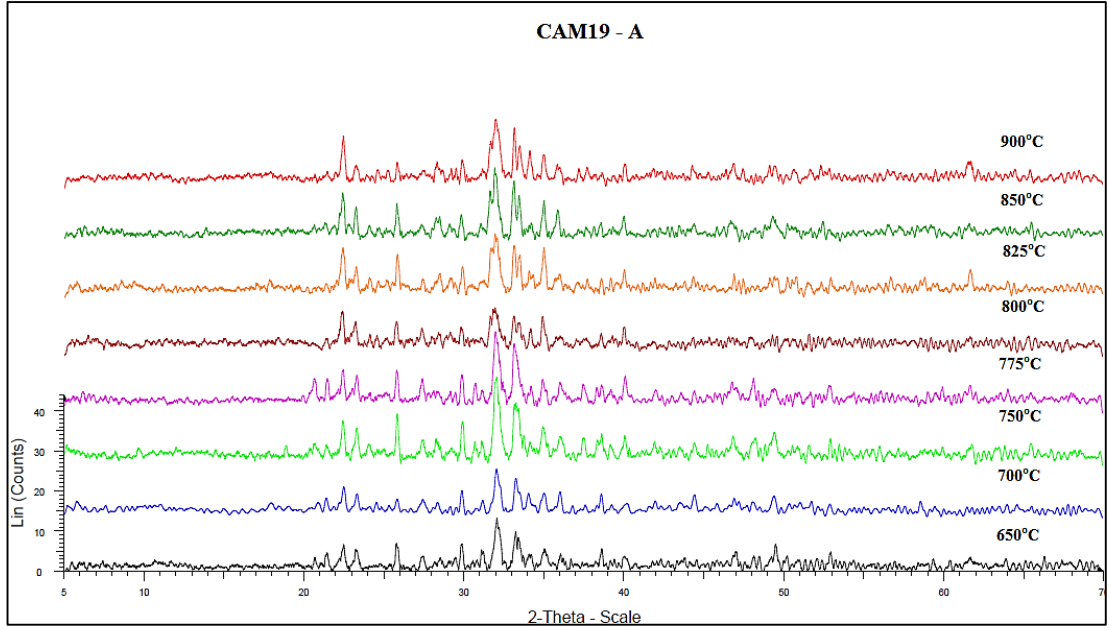


Şekil 4.4: CAM19-A 800°C’de X-ışınları kırınım indis deseni çözümleme örneği.



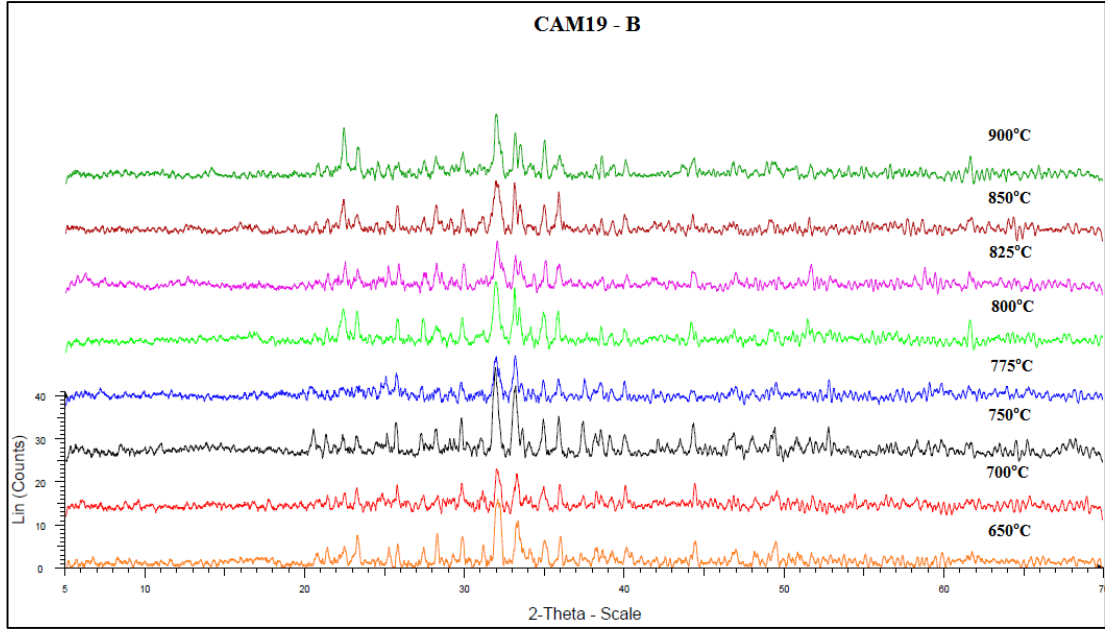
Şekil 4.5: CAM19-A 900°C’de X-ışınları kırınım indis deseni çözümleme örneği.

Şekil 4.6’de verilen kırınım indis desenleri CAM19 – A kodlu ZrO₂ içermeyen temel cam kompozisyonuna aittir. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak çizilen kırınım indis desenleri; sıcaklık artışıyla birlikte mikroyapıdaki kristal fazlarda meydana gelen değişimleri sergilemektedir. 650°C derece sıcaklıkta nahpoite (JCPDS No: 00-035-0735 Na₂HPO₄), lityum alümina silikat (JCPDS No: 00-053-1278 Li₂O.Al₂O₃.7,5.SiO₂), Na₂C₂O₄ (JCPDS No: 00-049-1816) ve Spurrite (JCPDS No: 00-13-0496 Ca₂(SiO₄)₂CO₂) fazları oluşmuştur. Meydana gelen Na₂C₂O₄ ve Ca₂(SiO₄)₂CO₂ gibi fazların sulu öğütme sırasında camın korozyona maruz kalması sonucu oluşan karboksil ve karboksisilikatlar nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir. 700°C derece ve üstü sıcaklıklarda bu iki faz gözlenmemiştir. 700°C’den itibaren hidroksiapatit (JCPDS No: 00-009-0432 Ca₅(PO₄)₃OH) ve wollastonit (JCPDS no: 00-027-0088 CaSiO₃) kristalleri oluşmaya başlamıştır. 750°C-800°C derece sıcaklıklar arasında ek olarak nephelline (JCPDS no: 00-035-0424 NaAlSiO₄) kristallerine ait pikler gözlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise bu faz yok olmuştur. 800°C-900°C derece sıcaklıklar arasında kararlı olarak hidroksiapatit, nahpoite, wollastonit ve lityum alümina silikat kristallerinin varlığı tespit edilmiştir.



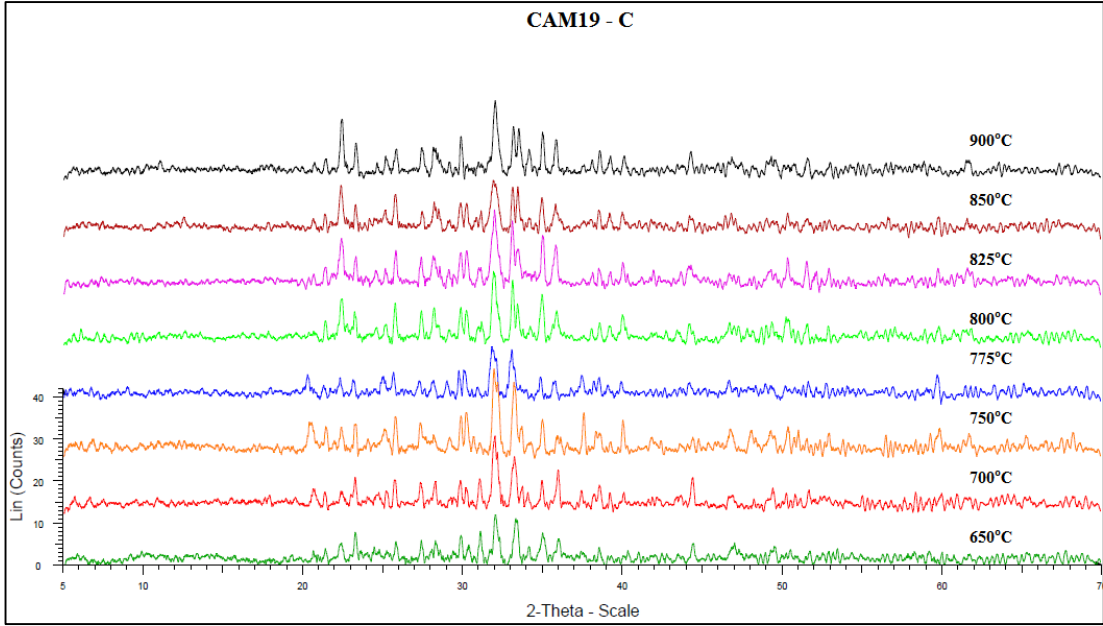
Şekil 4.6: CAM19 – A Kompozisyonunun 120dk süreyle 650 – 900 °C derece arası sıcaklıklarda ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.

Şekil 4.7.'de verilen kırınım indis desenleri CAM19–B kodlu %1 ZrO₂ içeren cam kompozisyonuna aittir. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak çizilen kırınım indis desenleri; sıcaklık artışıyla birlikte kristal fazlarda meydana gelen değişimleri göstermektedir. 650°C derece sıcaklıkta nahpoite (JCPDS No: 00-035-0735, Na₂HPO₄), Na₂C₂O₄ (JCPDS No: 00-049-1816) ve spurrite (JCPDS No: 00-013-0496, Ca₂(SiO₄)₂CO₂) fazları oluşmuştur. 700°C derece sıcaklıkta bunlara ek olarak Lityum Alumina Silikat (JCPDS No: 00-052-0065 Li₂AlSiO₈) fazı meydana gelmiştir. 750°C-775°C derece sıcaklıkları arasında Na₂C₂O₄ ve spurrite fazları yok olarak Hidroksiapatit (JPDS No: 00-009-0432, Ca₅(PO₄)₃OH) ve vollastonit (JCPDS No: 00-027-0058, CaSiO₂) kristalleri meydana gelmiştir. 800°C derece sıcaklıkta lityum alüminyum silikat kristalleri yok olarak nephelline (JCPDS no: 00-035-0424, NaAlSiO₄) kararsız fazı meydana gelmiş ve daha yüksek sıcaklıklarda bu faz tekrardan yok olmuştur. 825°C - 900°C derece sıcaklıklar arasında kararlı olarak hidroksiapatit, nahpoite ve vollastonit kristalleri gözlenmiştir.



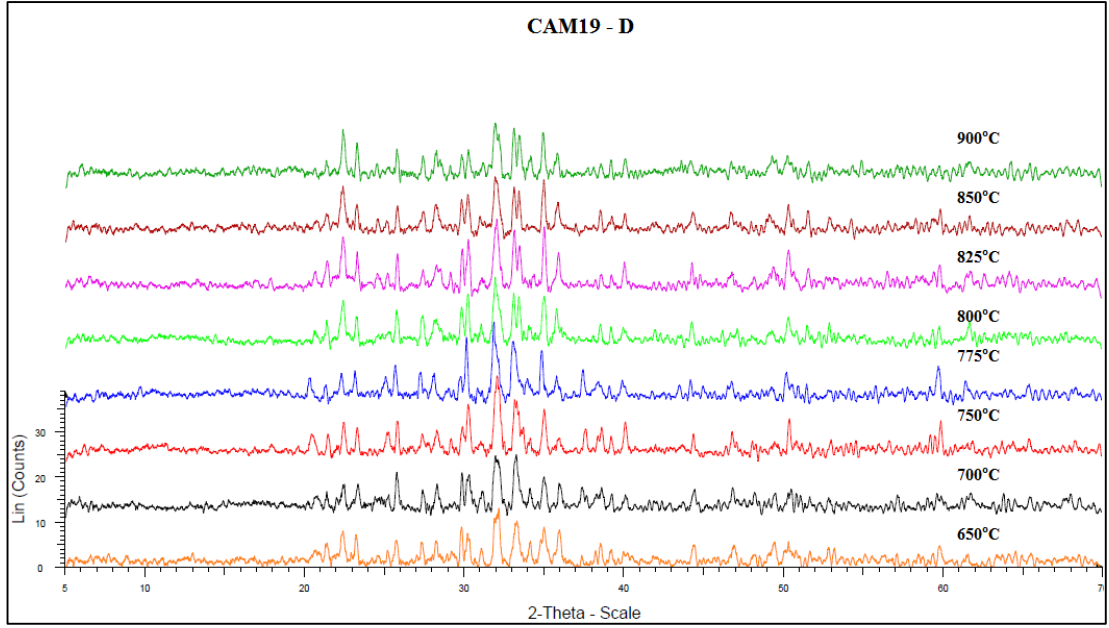
Şekil 4.7: CAM19 – B Kompozisyonununun 120dk süreyle 650 – 900 °C derece arası sıcaklıklarda ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.

Şekil 4.8.'de verilen kırınım indis desenleri CAM19 – C kodlu %3 ZrO₂ içeren cam kompozisyonuna aittir. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak çizilen kırınım indis desenleri; sıcaklık artışıyla birlikte kristal fazda meydana gelen değişimleri göstermektedir. 650°C derece sıcaklıkta nahpoite (JCPDS No: 00-035-0735, Na₂HPO₄), Lityum alümina silikat (JCPDS No: 00-053-1278, Li₂O.Al₂O₃.7,5SiO₂), spurrite (JCPDS no: 00-013-0496, Ca₅(SiO₄)₂CO₃) ve önceki kompozisyonlardan farklı olarak lityum fosfat (JCPDS No: 00-048-0998, Li₂PO₄) kristalleri gözlenmiştir. 700°C derece sıcaklıktan itibaren hidroksiapatit kristalleri oluşmaya başlamış ve Li₂PO₄ kristalleri sistemde çözülmüştür. 750 – 775°C derece sıcaklıkları arasında nephelline (JCPDS no: 00-035-0424, NaAlSiO₄) kristalleri oluşmuş ancak daha yüksek sıcaklıklarda nephelline kristalleri gözlenmemiştir. Spurrite kristalleri 750°C derece sıcaklıktan itibaren kaybolarak, vollastonit (JCPDS no: 00-027-0058, CaSiO₂) kristalleri oluşmuştur. 800 – 900°C derece sıcaklıklar arasında kararlı olarak hidroksiapatit, nahpoite, vollastonit ve lityum alumina silikat kristallerinin mevcudiyeti tespit edilmiştir.



Şekil 4.8: CAM19 – C Kompozisyonunun 120dk süreyle 650 – 900 °C derece arası sıcaklıklarda ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.

Şekil 4.9.'de verilen kırınım indis desenleri CAM19 – D kodlu %5 ZrO₂ içeren cam kompozisyona aittir. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak çizilen kırınım indis desenleri; sıcaklık artışıyla birlikte kristal fazlarda meydana gelen değişimleri sergilemektedir. 650°C sıcaklıkta; Hidroksiapatit (JCPDS no: 00-009-0432, Ca₅(PO₄)₃OH), Nahpoite (JCPDS no: 00-048-0998, Na₂HPO₄), Vollastonit (JCPDS no: 00-027-0088, CaSiO₂), Lityum Alumina Silikat (JCPDS no: 00-053-1278, Li₂O.Al₂O₃.7,5SiO₂) ve Lityum Fosfat (JCPDS no: 00-048-0998, Li₃PO₄) kristalleri mevcuttur. Li₂PO₄ daha yüksek sıcaklıklarda gözlenmemiştir. 750 – 800°C derece sıcaklıkları arasında Nephelline (JCPDS no: 00-035-0424, NaAlSiO₄) kristalleri oluşmuş ancak bu faz daha yüksek sıcaklıklarda gözlenmemiştir. 800 – 850°C sıcaklıkları arasında spurrite (JCPDS no: 00-013-0432 Ca₅(SiO₄)₂CO₃) kristalleri gözlenmiştir. 650 – 900°C derece sıcaklıkları arasında tüm sıcaklıklarda Hidroksiapatit, Nahpoite, Vollastonit ve Lityum Alumina Silikat kristalleri gözlenmiştir.



Şekil 4.9: CAM19 – D Kompozisyonunun 120dk süreyle 650 – 900 °C derece arası sıcaklıklarda ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.

Tablo 4.3.'de tüm camların mikroyapılarında tespit edilen kristal fazlar ısıl işlem sıcaklıklarına göre listelenmiştir. Listede yer alan A: Hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), B: Nahpoite (Na_2HPO_4), C:Vollastonit (CaSiO_3), D:Lityum Alumina Silikat ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_5.7,5\text{SiO}_2$), E:Nephelline (NaAlSiO_4), F: Na_2CO_4 , G: Spurrite ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$) ve H: Lityum fosfat (Li_2PO_4) kristallerini ifade etmektedir.

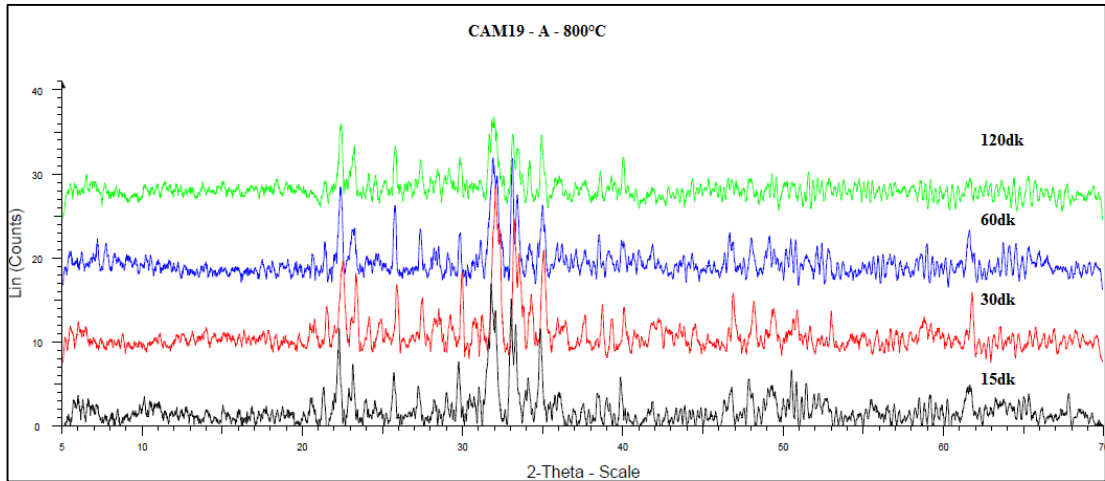
Tablo 4.3: CAM19 – A,B,C ve D kompozisyonlarına ait farklı sıcaklıklarda mikroyapıda gelişen ve x-ışınları kırınım analizi ile tespit edilen kristaller.

Malzeme	Sıcaklık	A	B	C	D	E	F	G	H
CAM19 A	650°C	-	+	-	+	-	+	+	-
	700°C	+	+	+	-	-	-	-	-
	750°C	+	+	+	-	+	-	-	-
	775°C	+	+	+	-	+	-	-	-
	800°C	+	+	+	+	+	-	-	-
	825°C	+	+	+	+	-	-	-	-
	850°C	+	+	+	+	-	-	-	-
	900°C	+	+	+	+	-	-	-	-
CAM19 B	650°C	-	+	-	-	-	+	+	-
	700°C	-	+	+	+	-	+	+	-
	750°C	+	+	+	+	-	-	-	-
	775°C	+	+	+	+	-	-	-	-
	800°C	+	+	+	-	+	-	-	-
	825°C	+	+	+	-	-	-	-	-
	850°C	+	+	+	-	-	-	-	-
	900°C	+	+	+	-	-	-	-	-
CAM19 C	650°C	-	+	-	+	-	-	+	+
	700°C	+	+	-	-	-	-	+	-
	750°C	+	+	+	-	+	-	-	-
	775°C	+	+	+	-	+	-	-	-
	800°C	+	+	+	+	-	-	-	-
	825°C	+	+	+	+	-	-	-	-
	850°C	+	+	+	+	-	-	-	-
	900°C	+	+	+	+	-	-	-	-
CAM19 D	650°C	+	+	+	+	-	-	-	+
	700°C	+	+	+	+	-	-	-	-
	750°C	+	+	+	+	+	-	-	-
	775°C	+	+	+	+	+	-	-	-
	800°C	+	+	+	+	+	-	+	-
	825°C	+	+	+	+	-	-	+	-
	850°C	+	+	+	+	-	-	+	-
	900°C	+	+	+	+	-	-	-	-

Bu kısma kadar verilen XRD sonuçlarının tamamı 120 dk. süresince ısıl işleme tabi tutulan numunelere aittir. Isıl işlem süresinin etkisini gözlemlemek amacıyla cam tozlarından üretilen numuneler ayrı ayrı 800 ve 825°C sıcaklıklarda 15, 30, 60 ve 120

dk. sürelerinde ısıtılma işlemine tabi tutulduktan sonra XRD ile analizleri gerçekleştirilmiştir.

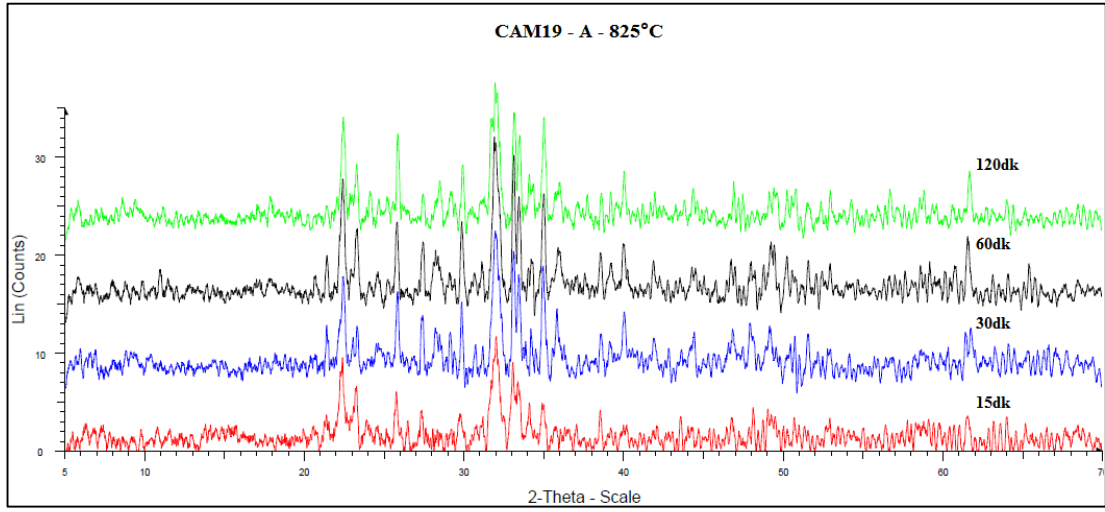
Şekil 4.10’da verilen kırınım indis desenleri 800°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dk. süresince ısıtılma işlemi gören CAM19 – A kodlu kompozisyona aittir. Tüm ısıtılma işlem sürelerinde Hidroksiapatit (JCPDS no: 00-009-0432, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), Nahpoite (JCPDS no: 00-035-0735, Na_2HPO_4), Vollastonit (JCPDS no: 00-027-008, CaSiO_2) ve Nephelline (JCPDS no: 00-035-0424, $\text{Na}_2\text{AlSiO}_4$) kristallerine ait pikler bulunmaktadır. Vollastonite ait piklerin şiddeti artan ısıtılma işlem süresiyle birlikte düşmektedir. 15, 30 ve 60 dk. sürelerinde oluşan LiAlSiO_4 (JCPDS no: 00-046-0631) pikleri, 120 dk. ısıtılma işlem süresi sonrasında kaybolarak Lityum Alumina Silikat (JCPDS no: 00-52-0065) piklerine dönüşmüştür. Hidroksiapatite ait piklerin şiddetleri 15 ve 30 dk. süresince ısıtılma işlemine tabi tutulan numunelerde görece daha yüksektir.



Şekil 4.10: CAM19 – A Kompozisyonunun 800°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıtılma işlemi gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.

Şekil 4.11’de verilen kırınım indis desenleri 825°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dk. süresince ısıtılma işlemi gören CAM19 – A kodlu kompozisyona aittir. Tüm ısıtılma işlem sürelerinde Hidroksiapatit (JCPDS no: 00-009-0432, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) ve Nahpoite (JCPDS no: 00-035-0735, Na_2HPO_4) kristallerine ait pikler bulunmaktadır. 30 dk ısıtılma işlem süresinden itibaren vollastonit (JCPDS no: 00-027-0088, CaSiO_2) pikleri oluşmaktadır. Vollastonite ait piklerin şiddeti ısıtılma işlem süresi arttıkça düşmektedir. 15, 30 ve 60 dk. ısıtılma işlem sürelerinde var olan LiAlSiO_4 (JCPDS no: 00-046-0631) ve Li_2PO_4 (00-078-0998) pikleri, 120 dk. ısıtılma işlem süresinde

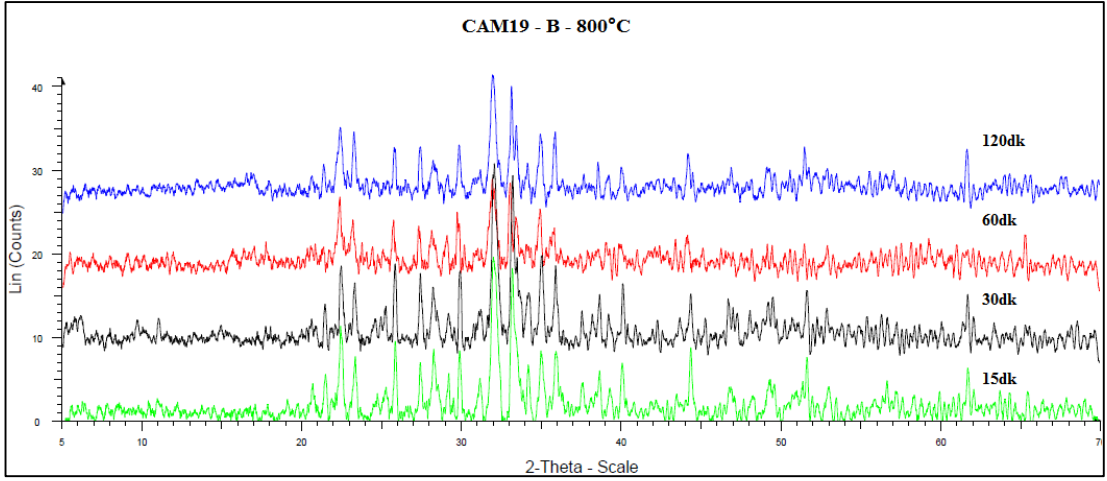
gözlenmemektedir. 120 dk. ısıl işlem süresinde Lityum Alümina Silikat pikleri mevcuttur.



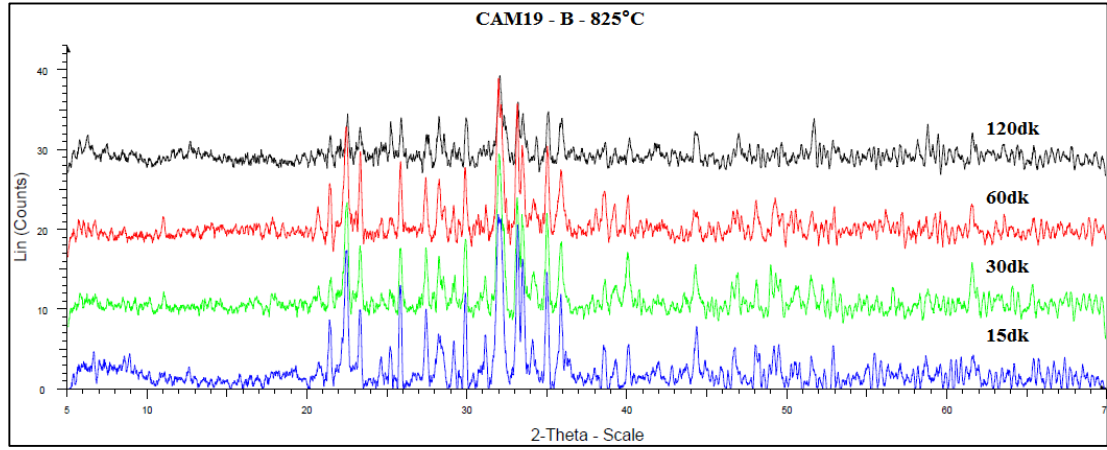
Şekil 4.11: CAM19 – A Kompozisyonunun 825°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.

Şekil 4.12’de verilen kırınım indis desenleri 800°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dk. süresince ısıl işlem gören CAM19 – B kodlu kompozisyona aittir. Tüm ısıl işlem sürelerinde Hidroksiapatit (JCPDS no: 00-009-0432, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), Nahpoite (JCPDS no: 00-035-0735 Na_2HPO_4), Vollastonit (JCPDS no: 00-027-0088, CaSiO_2) ve nephelline (JCPDS no: 00-035-0424, $\text{Na}_2\text{AlSiO}_4$) kristallerine ait pikler bulunmaktadır. Vollastonite ait piklerin şiddeti ısıl işlem süresi arttıkça düşmektedir. 15 ve 30 dk. ısıl işlem sürelerinde oluşan LiAlSiO_4 (JCPDS no: 00-046-0631) kristalleri daha uzun ısıl işlem sürelerinde gözlenmemektedir.

Şekil 4.13’da verilen kırınım indis desenleri 825°C sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dk. süresince ısıl işlem gören CAM19 – B kodlu kompozisyona aittir. Tüm ısıl işlem sürelerinde Hidroksiapatit, Nahpoite ve Vollastonit kristallerine ait pikler bulunmaktadır. Vollastonite ait piklerin şiddeti ısıl işlem süresi arttıkça düşmektedir. 15, 30 ve 60 dk. ısıl işlem sürelerinde oluşan LiAlSiO_4 ve Li_2PO_4 (JCPDS no: 00-048-0998) kristalleri 120 dk. ısıl işlem süresinde gözlenmemektedir.



Şekil 4.12: CAM19 – B Kompozisyonunun 800°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıtım işlemi gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.

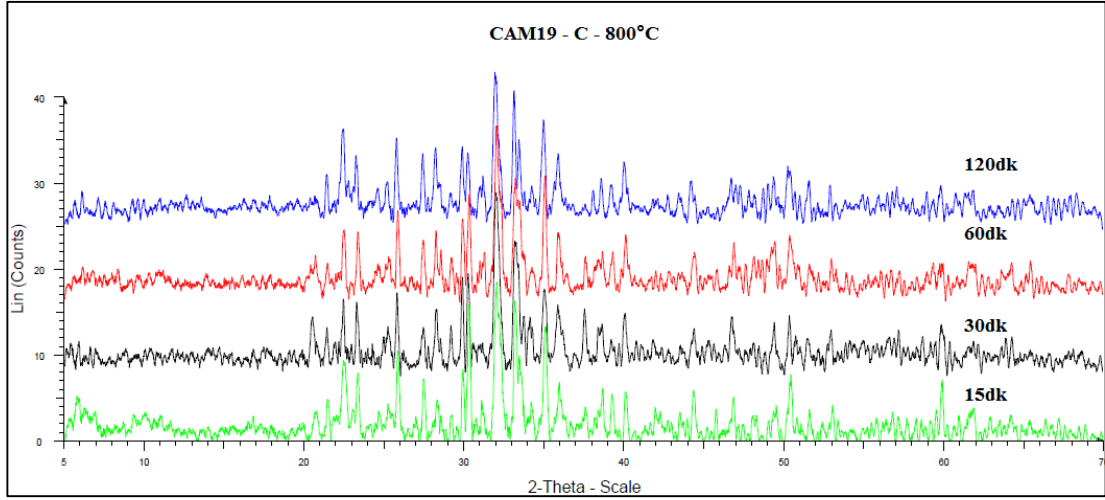


Şekil 4.13: CAM19 – B Kompozisyonunun 825°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıtım işlemi gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.

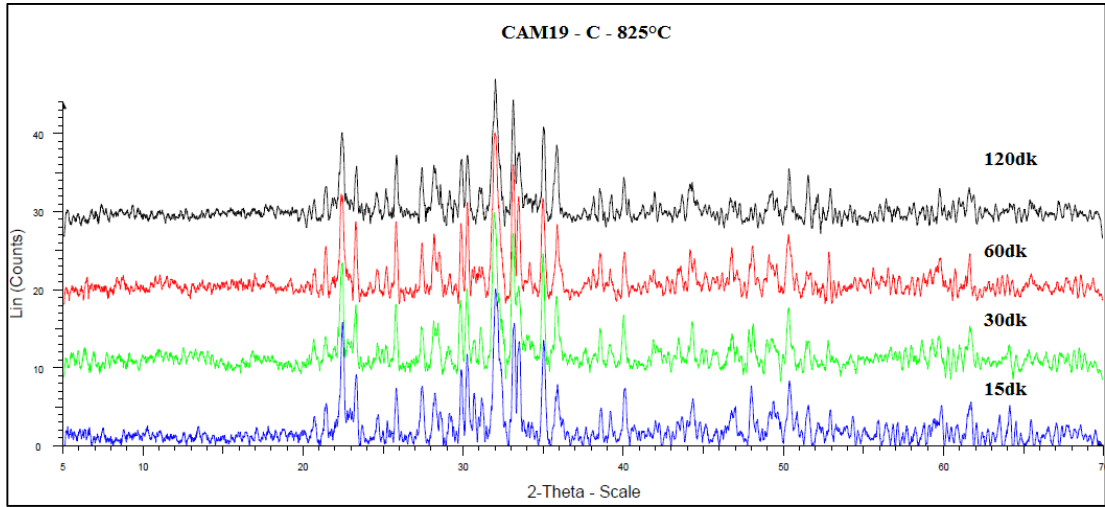
Şekil 4.14’de verilen kırınım indis desenleri 800°C sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dk. süresince ısıtım işlemi gören CAM19 – C kodlu kompozisyona aittir. Tüm ısıtım işlem sürelerinde Hidroksiapatit (JCPDS no: 00-009-0432, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), Nahpoite (JCPDS no: 00-035-0735 Na_2HPO_4), Vollastonit (JCPDS no: 00-027-0088, CaSiO_2) ve nephelline (JCPDS no: 00-035-0424, $\text{Na}_2\text{AlSiO}_4$) kristallerine ait pikler tespit edilmiştir. 15, 30 ve 60 dk. ısıtım işlem sürelerinde oluşan LiAlSiO_4 ve Li_2PO_4 (JCPDS no: 00-048-0998) kristali 120 dk. ısıtım işlem süresinde gözlenmemiştir.

Şekil 4.15’de verilen kırınım indis desenleri 825°C sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dk. süresince ısıtım işlemi gören CAM19 – C kodlu kompozisyona aittir. Tüm ısıtım işlem sürelerinde Hidroksiapatit, Nahpoite, Vollastonit ve Nephelline kristallerine ait pikler tespit edilmiştir. 15, 30 ve 60 dk. ısıtım işlem sürelerinde oluşan LiAlSiO_4 (JCPDS no:

00-046-0631) ve Li_2PO_4 (JCPDS no: 00-048-0998) kristalleri 120 dk. ısıtılma süresinde tespit edilmemiştir.



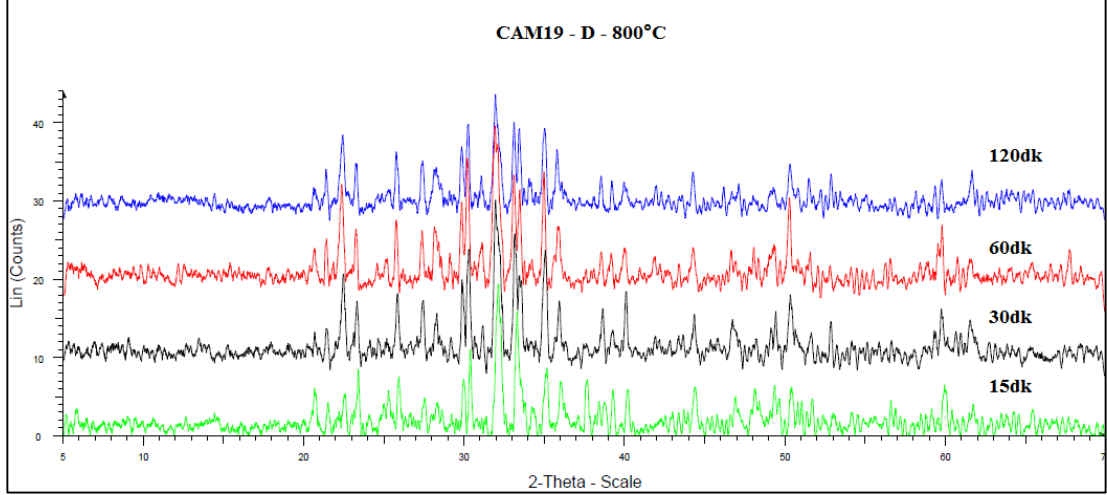
Şekil 4.14: CAM19 – C Kompozisyonunun 800°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıtılma süresinde elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.



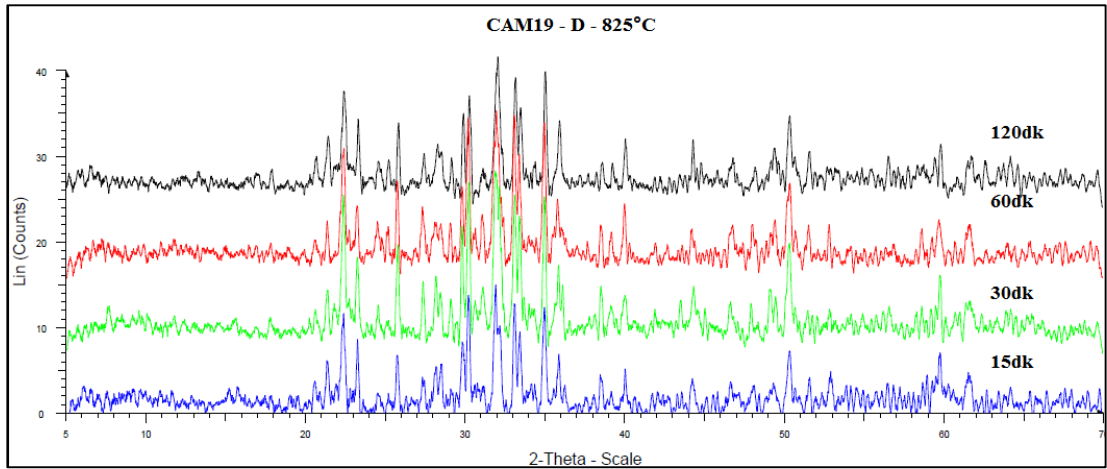
Şekil 4.15: CAM19 – C Kompozisyonunun 825°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıtılma süresinde elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.

Şekil 4.16’de verilen kırınım indis desenleri 800°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dk. süresince ısıtılma süresinde CAM19 – D kodlu kompozisyona aittir. Tüm ısıtılma sürelerinde Hidroksiapatit (JCPDS no: 00-009-0432, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), Nahpoite (JCPDS no: 00-035-0735 Na_2HPO_4), Vollastonit (JCPDS no: 00-027-0088, CaSiO_2), nephelline (JCPDS no: 00-035-0424, $\text{Na}_2\text{AlSiO}_4$) ve lityum alümina silikat (JCPDS no: 00-52-0065, $\text{Li}_2\text{AlSiO}_8$) kristallerine ait pikler tespit edilmiştir.

Nephelline ve lityum alümina silikat kristallerine ait piklerinin ısıl işlem süresi artııkça şiddetleri artmaktadır. 120 dk. ısıl işlem süresinde Li_2PO_4 (JCPDS no: 00-048-0998) kristallerine ait pikler de bulunmaktadır.



Şekil 4.16: CAM19 – D Kompozisyonunun 800°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.



Şekil 4.17: CAM19 – D Kompozisyonunun 825°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dakika ısıl işlem gören numunelerden elde edilen x-ışını kırınım indis deseni.

Şekil 4.14’de verilen kırınım indis desenleri 825°C derece sıcaklıkta 15 – 30 – 60 – 120 dk. süresince ısıl işlem gören CAM19 – D kodlu kompozisyona aittir. Tüm ısıl işlem sürelerinde Hidroksiapatit (JCPDS no: 00-009-0432, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), Nahpoite (JCPDS no: 00-035-0735 Na_2HPO_4), Vollastonit (JCPDS no: 00-027-0088, CaSiO_2) ve Lityum alümina silikat (JCPDS no: 00-52-0065) kristallerine ait pikler bulunmaktadır. 15 ve 30 dk. ısıl işlem sürelerinde oluşan Nephelline (JCPDS no: 00-

035-0424, NaAlSiO₄) kristalleri daha uzun ısıl işlem sürelerinde tespit edilmemektedir. 120 dk. ısıl işlem süresinde Li₂PO₄ (JCPDS no: 00-048-0998) kristallerine ait pikler de bulunmaktadır.

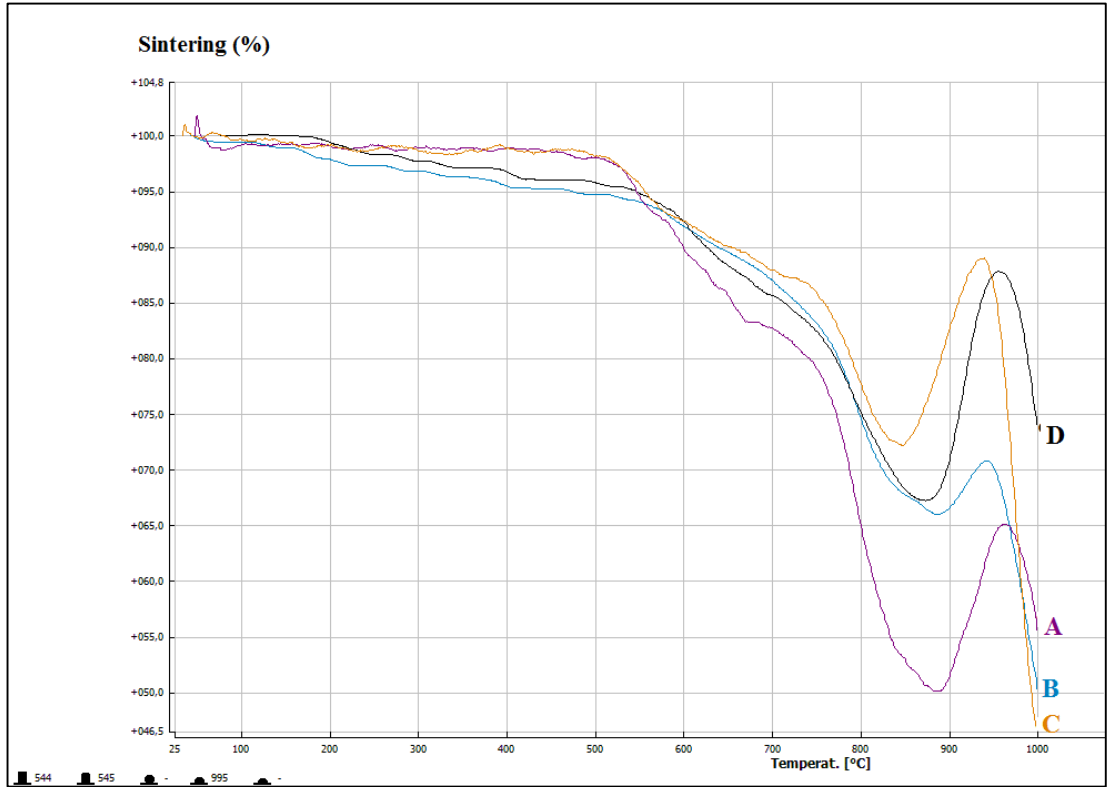
Tablo 4.4.'de farklı ısıl işlem sürelerine bağlı olarak mikroyapılarda tespit edilen kristal fazlar sıcaklıklara göre listelenmiştir. Listede yer alan A: Hidroksiapatit (JCPDS no: 00-009-0432, Ca₅(PO₄)₃(OH)), B: Nahpoite (JCPDS no: 00-035-0735, Na₂HPO₄), C:Vollastonit (JCPDS no: 00-027-0088, CaSiO₂), D:Lityum Alümina Silikat (Li₂O.Al₂O₅.7,5SiO₂), E:Nephelline (JCPDS no: 00-035-0424, NaAlSiO₄), F:LiAlSiO₄ (JCPDS no: 00-046-0631) ve G:Li₂PO₄ (JCPDS no: 00-078-0998) kristallerini ifade etmektedir.

Tablo 4.4: CAM19 – A,B,C ve D kompozisyonlarına ait 800 ve 825°C derece sıcaklıklarda farklı ısıtım sürelerinde mikroyapıda gelişen ve x-ışınları kırınım analizi ile tespit edilen kristaller.

No	Sıcaklık	Süre (dk.)	A	B	C	D	E	F	G
CAM19 A	800°C	15	+	+	+	-	+	+	
		30	+	+	+	-	+	+	
		60	+	+	+	-	-	+	
		120	+	+	+	+	+	-	
	825°C	15	+	+	-	-	+	+	
		30	+	+	+	-	+	+	
		60	+	+	+	-	+	+	
		120	+	+	+	+	-	-	
CAM19 B	800°C	15	+	+	+	-	+	+	
		30	+	+	+	-	+	+	
		60	+	+	+	-	+	-	
		120	+	+	+	-	+	-	
	825°C	15	+	+	+	-	+	+	
		30	+	+	+	-	+	+	
		60	+	+	+	-	+	+	
		120	+	+	+	-	-	-	
CAM19 C	800°C	15	+	+	+	-	+	+	
		30	+	+	+	-	+	+	
		60	+	+	+	-	+	-	
		120	+	+	+	+	-	-	
	825°C	15	+	+	+	-	+	+	
		30	+	+	+	-	+	+	
		60	+	+	+	-	+	+	
		120	+	+	+	+			
CAM19 D	800°C	15	+	+	+	-	+	+	
		30	+	+	+	-	+	+	
		60	+	+	+	-	+	-	
		120	+	+	+	+	+	-	+
	825°C	15	+	+	+	-	+	+	
		30	+	+	+	-	+	+	
		60	+	+	+	+	-	-	
		120	+	+	+	+	-	-	+

4.6. Isı Dilatometresi ve Isı Mikroskobu Sonuçları

Toz haline getirilen numunelerin pelet halinde şekillendirilmesinden sonra ısı işlem görmesi sırasında kristalleşmeye paralel olarak gelişen sinterleme yani; yoğunluk kazanım prosesi de gerçekleşir. Camın sinterlenmesi sırasında etkin mekanizma viskoz faz sinterlemesidir, yani; cam tozlarının yoğunluk kazanımı sırasında etkin parametrelerden biri de camın ısı işlem sıcaklığı sırasında sahip olduğu viskozite değeridir. Cam tozlarının ısı işlem sırasında sergileyeceği yoğunluk kazanım davranışı ve beraberinde gerçekleşecek hacimsel çekilme ve/veya genleşme hakkında ısı işlem öncesi bilgi sahibi olmak için cam tozları üzerinden ısı dilatometresi ve ısı mikroskobu analizi gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığı ile 1000°C sıcaklık arasında gerçekleştirilen deneyler neticesinde camlardan elde edilen ısı dilatometre grafikleri Şekil 4.18’te verilmiştir.

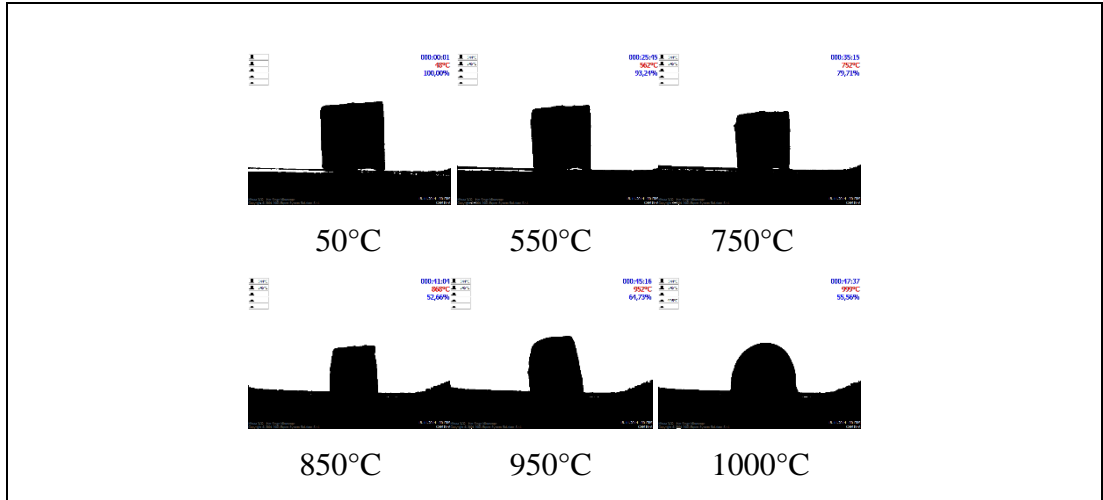


Şekil 4.18: Farklı miktarlarda ZrO₂ içeren CAM19 kompozisyonuna ait ısı mikroskobu grafiği.

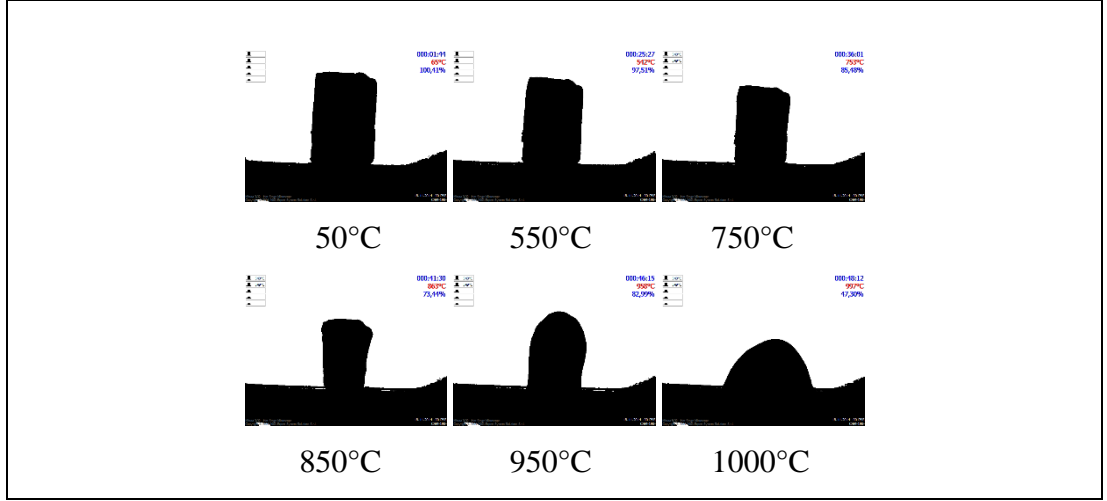
Şekil 4.18’den de görüldüğü üzere camlar benzer bir büzülme ve akabinde genleşme davranışı sergilemişlerdir. Fırın ortam sıcaklığı 550°C civarına geldiğinde

camlarda büzülme başlamıştır ve sıcaklığın artışına bağlı olarak büzülme 880°C civarına kadar artarak devam etmiştir. En fazla büzülme miktarı sergileyen cam zirkonya içermeyen kompozisyona sahip olanıdır. Bu sıcaklıktan sonra sıcaklığın yükselmesiyle beraber camlar büzülme yerine genleşme davranışı sergilemektedirler. Cam kompozisyonuna göre 950 ile 980°C arasında değişen sıcaklıklarda maksimum miktarına ulaşan genleşme davranışı yerini tekrar bzlmeye bırakmaktadır. Bzlmeden sonra en az genleşme davranışı sergileyen cam %3 zirkonya içeren kompozisyona sahip olanıdır. Camların ısıtılmaları sırasında meydana gelen büzüşme; paketlenmesi sırasında cam tozlarının arasındaki boşlukların sinterleme dolayısıyla kısmen de olsa yok olması nedeniyledir. Bzşme sırasında 880°C civarında tekrar genleşme meydana gelmesi ise cam tozları içinde gaz oluşturabilecek bileşenlerin mevcut olmasından kaynaklanabilir.

Camların ısı mikroskobunda ısııl işlemleri sırasında sıcaklığa bağlı olarak numunedeki hacimsel değişimi gösteren seçilmiş 6 farklı sıcaklıktaki ısı mikroskobu görüntüleri Şekil 4.19-22’de verilmiştir.

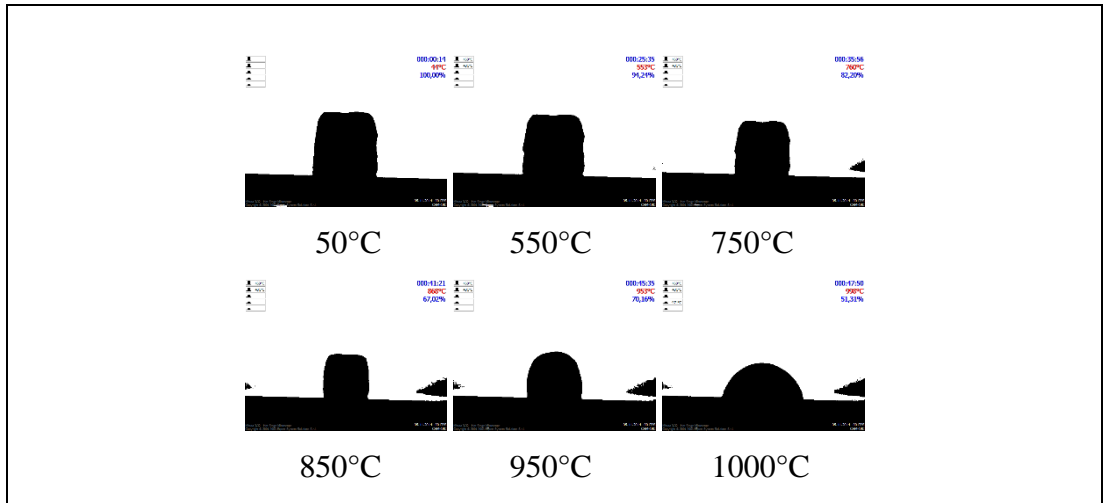


Şekil 4.19: CAM19 – A Kompozisyonuna ait ısı mikroskobu sonuçları.

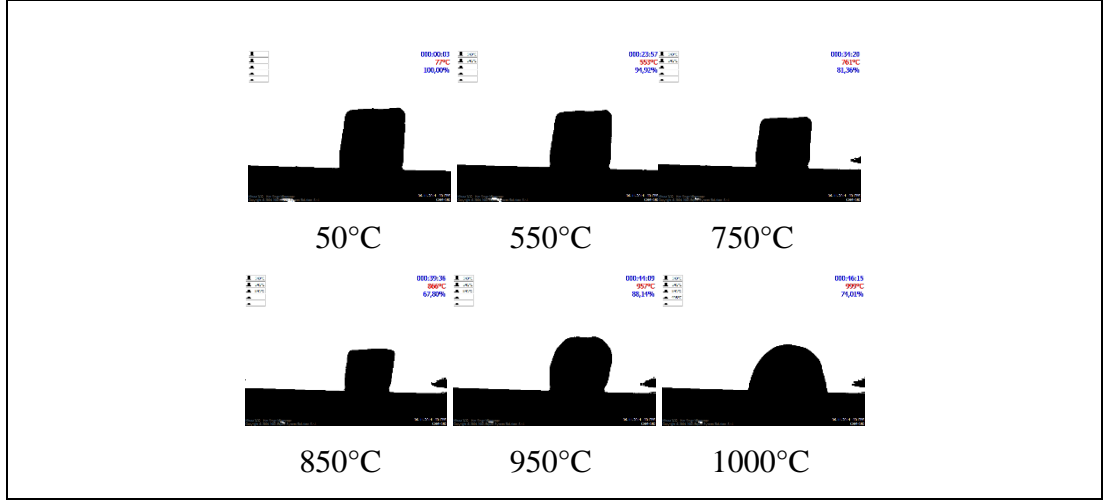


Şekil 4.20: CAM19 – B Kompozisyonuna ait ısı mikroskobu sonuçları.

Fotoğraf görüntülerinden de anlaşıldığı üzere, 800-900°C arasında numune hacminde belirgin bir artış meydana gelmektedir. Son görüntülerde ise numune şeklini koruyamayıp yayılmaktadır. Buradan camın yüzeyi ıslatma açısı da hesaplanabilmektedir.



Şekil 4.21: CAM19 – C Kompozisyonuna ait ısı mikroskobu sonuçları.



Şekil 4.22: CAM19 – D Kompozisyonuna ait ısı mikroskobu sonuçları.

4.7. Mikroyapı Görüntüleri

800 ve 825°C ısı işlem sıcaklıklarında farklı sürelerde ısıl işlemler yapıldıktan sonra mikroyapıda gelişen gözeneklerin boyut ve dağılımlarının gözlemlenmesi amacıyla optik mikroskopta ve dağlama reaktifi kullanılarak ta mikro yapıda gelişen farklı tipteki kristallerin; şeklini, morfolojisini ve yapıdaki dağılımını gözlemlemek amacıyla SEM ve EDX ile analizler gerçekleştirilmiştir.

4.7.1. Optik Mikroskop Görüntüleri

800 ve 825°C derece sıcaklıkta 15, 30, 60 ve 120 dakika sürelerde sinterleme işlemi yapıldıktan sonra gözenek boyutu ve dağılımını gözlemlemek amacıyla optik mikroskopta 100x büyütme ile elde edilen görüntüler Şekil 4.23–4.26’da gösterilmiştir.

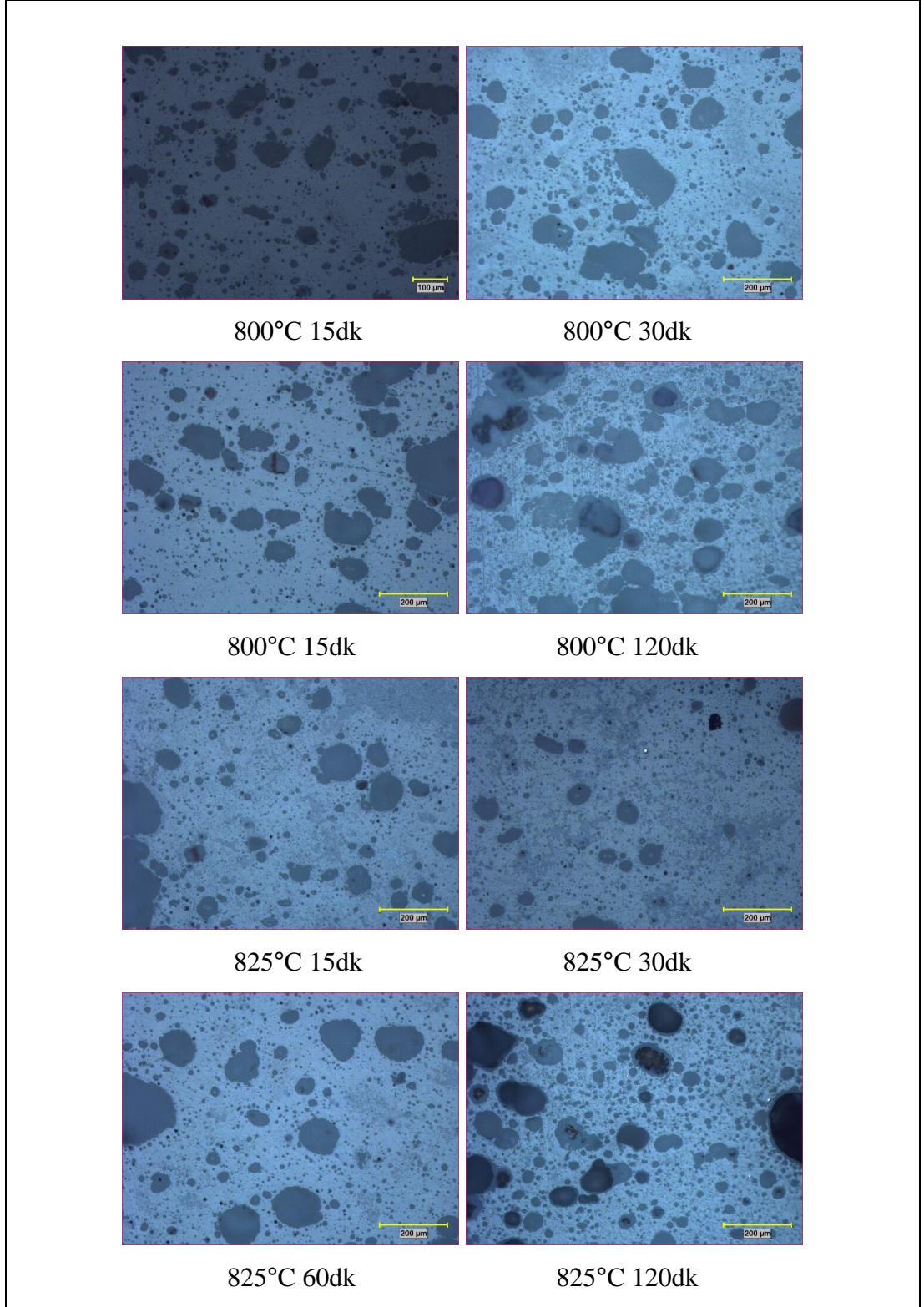
Şekil 4.23’den görüleceği üzere CAM19–A kodlu kompozisyonun her iki sıcaklık değerlerinde (800°C ve 825°C) ve farklı ısıl işlem sürelerinde (15, 30, 60, 120 dk.) gözenek miktarı ve boyutu daha yüksektir. Isıl işlem süresi arttıkça gözenek boyutları da artmaktadır. Gözenek miktarlarındaki artış, Şekil 4.23’de mikroyapı görüntülerinde de gözlenebilmektedir.

Şekil 4.24’de verilen CAM19–B kompozisyonuna ait numunede gözenek boyutları diğer kompozisyonlara oranla daha ufaktır. 825°C’de ısıl işlem görmüş

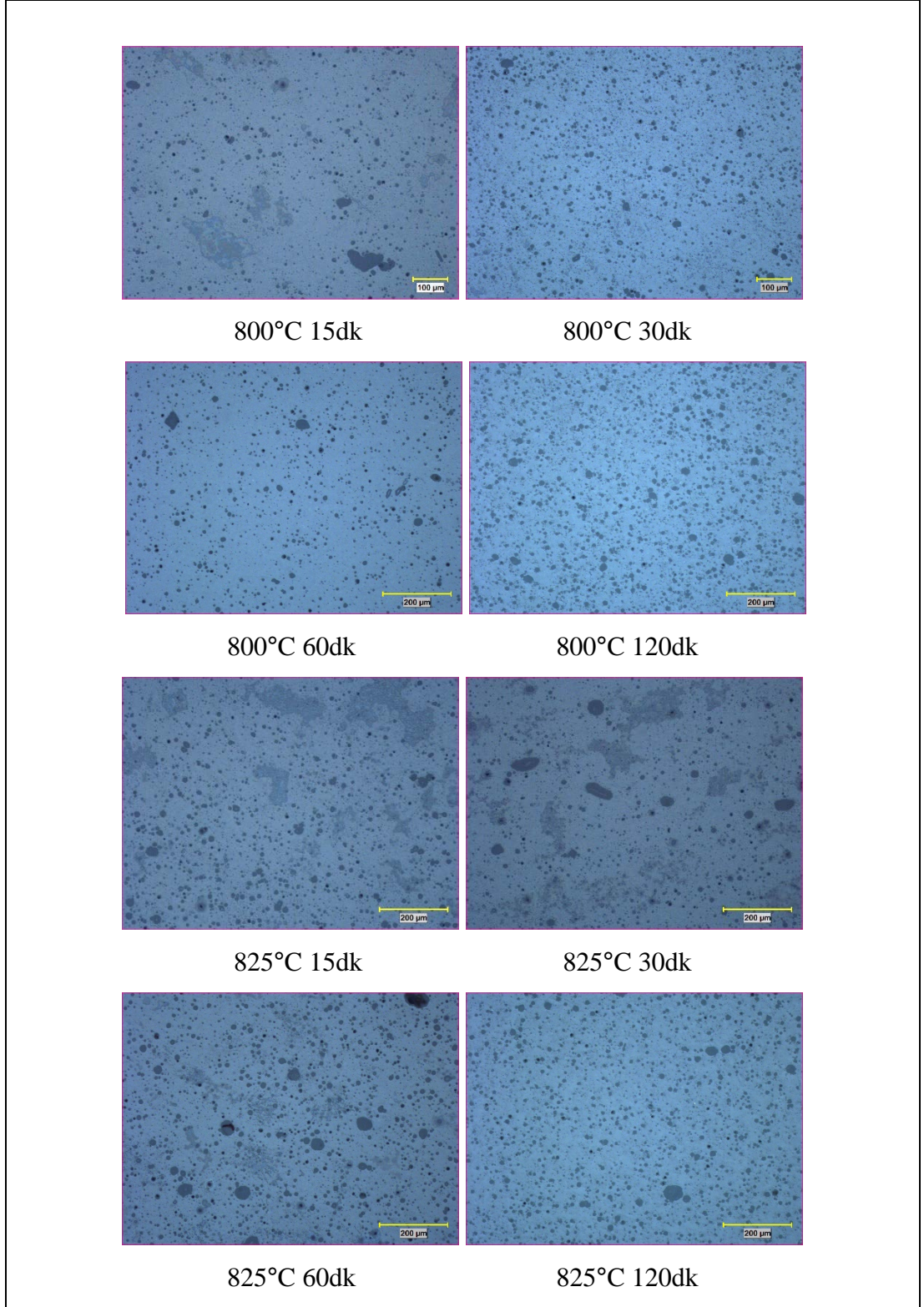
numunede ise gözenek boyutları daha büyüktür. Bu sebeple, bu numunede 800°C'ye oranla daha düşük yoğunluk kazanımı elde edilmiştir.

Şekil 4.25'de verilen CAM19-C ve Şekil 4.26'de verilen CAM19-D numunesindeki gözeneklerin miktar ve boyutlarında CAM19-B numunesine göre artış gerçekleşmiştir. Bu durum yoğunluk kazanım değerlerinden de anlaşılmaktadır.

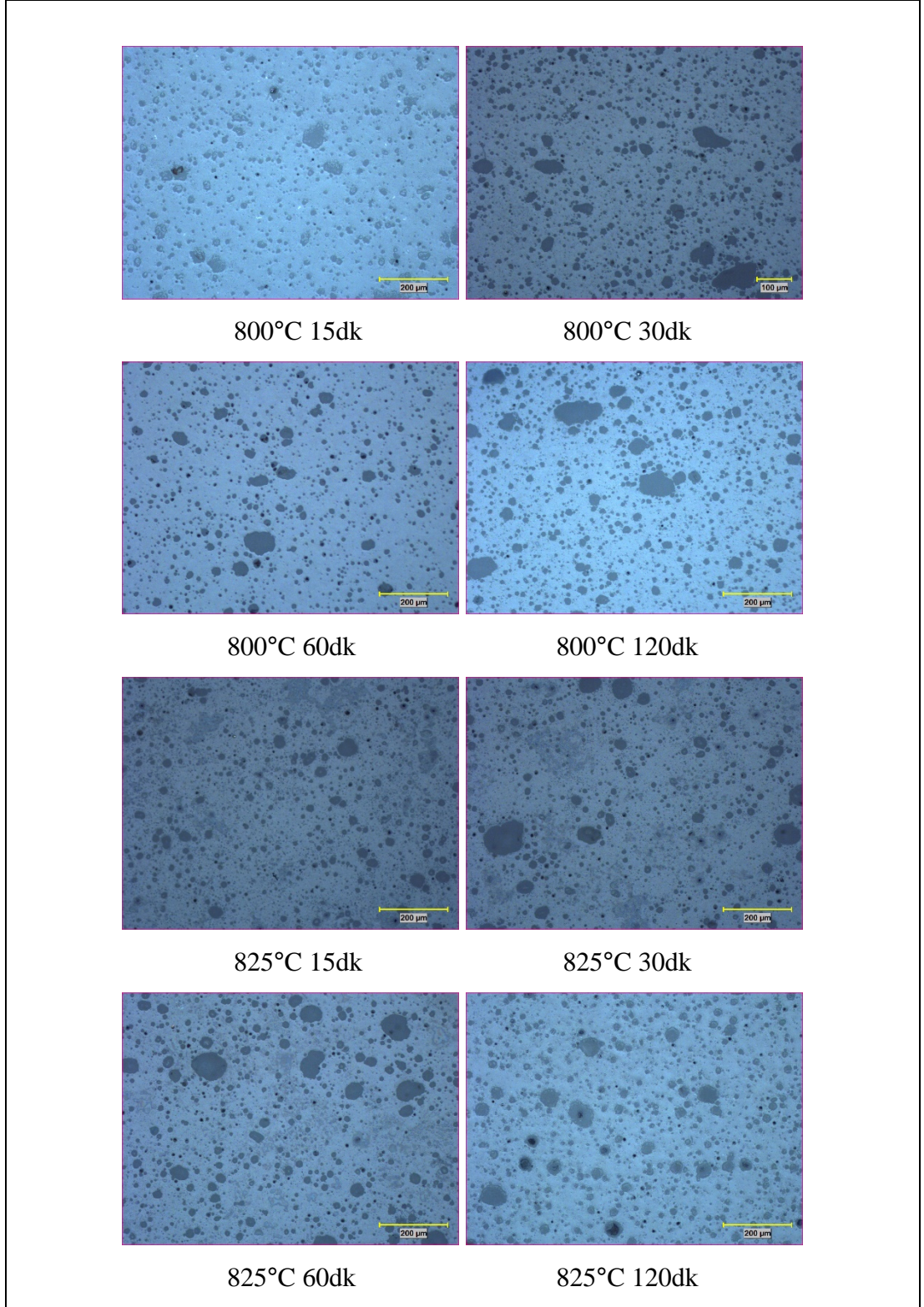
Optik mikroskop görüntülerinden anlaşıldığı üzere sıcaklık artışı ve içerdiği ZrO₂ miktarına göre numunedeki gözeneklerin boyutu değişmektedir. Gözenek miktarı ve boyutu ürünün mekanik özelliklerini etkilemektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda mekanik testleri gerçekleştirmek üzere hazırlanan numunelerin 800°C derece sıcaklıkta 15, 30, 60 dk. ve 825°C'de 30 dk. ısıl işlem görmesine karar verilmiştir. Bu şartlar altında hazırlanan örneklere ait mekanik test sonuçları Bölüm 4.8'de verilmiştir.



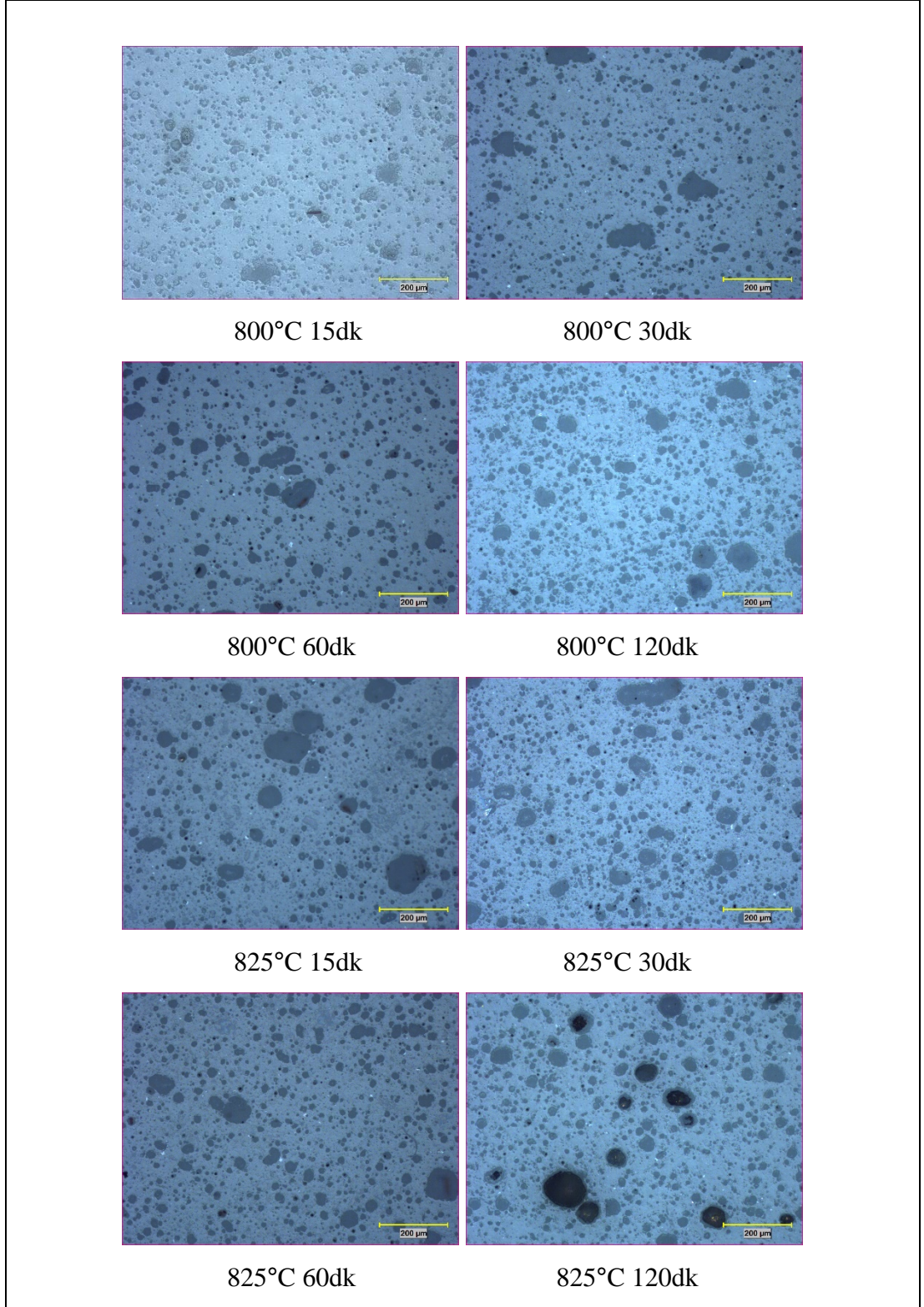
Şekil 4.23: CAM19 – A kompozisyonuna ait sırasıyla 800°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. ve 825°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. sinterleme uygulanmış optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 4.24: CAM19 – B kompozisyonuna ait sırasıyla 800°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. ve 825°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. sinterleme uygulanmış optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 4.25: CAM19 – C kompozisyonuna ait sırasıyla 800°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. ve 825°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. sinterleme uygulanmış optik mikroskop görüntüsü.



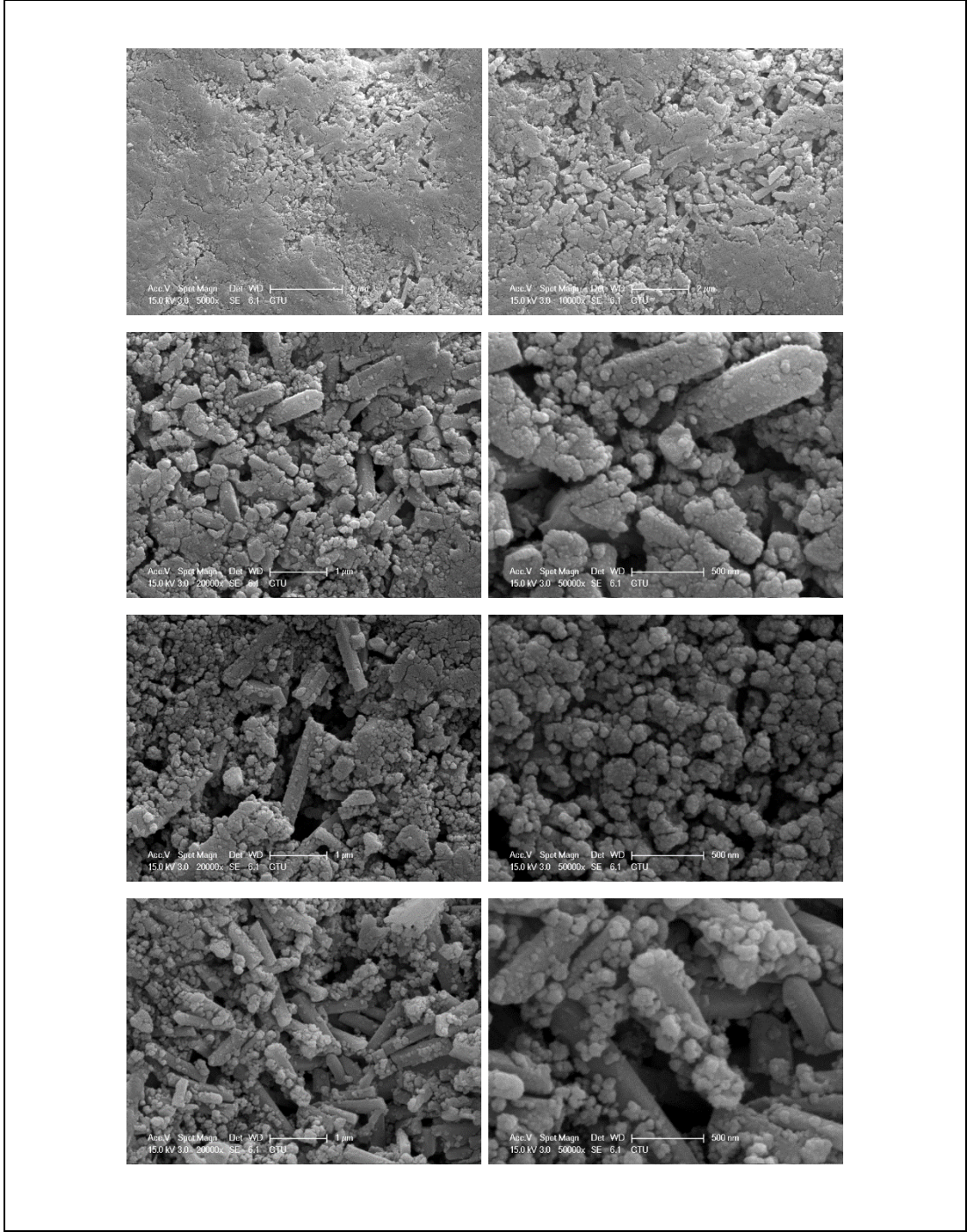
Şekil 4.26: CAM19 – D kompozisyonuna ait sırasıyla 800°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. ve 825°C 15 – 30 – 60 – 120 dk. sinterleme uygulanmış optik mikroskop görüntüsü.

İncelenen tüm örnekler göz önünde bulundurulduğunda; 825°C’de ısıl işlem gören numunelerdeki gözenek boyutu 800°C’de ısıl işlem gören numunelerdeki

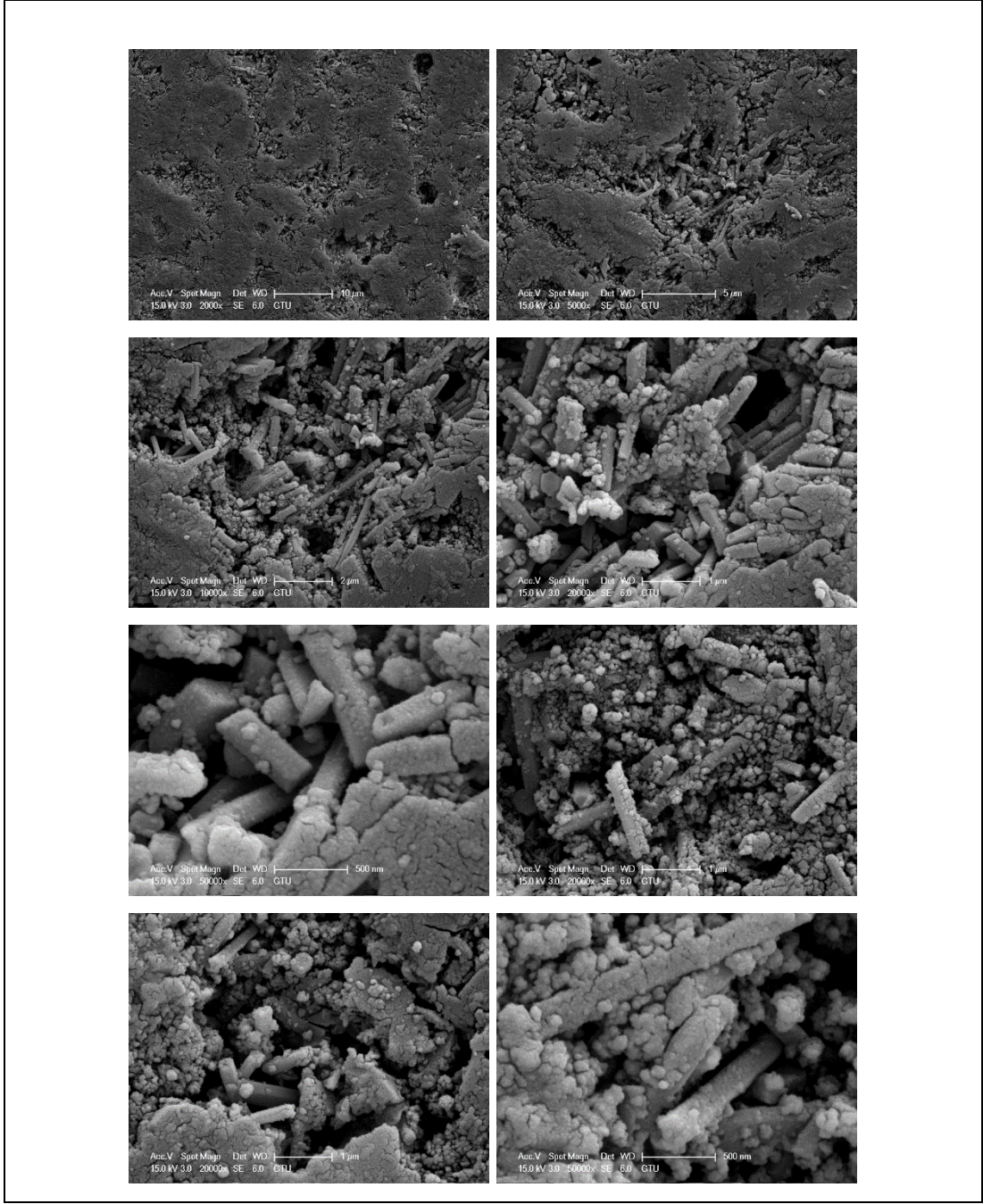
gözeneklerin boyutuna oranla daha büyüktür. Bu durum düşüş gösteren yoğunluk değerleri ile de örtüşmektedir.

4.7.2. SEM ile Mikroyapı Görüntüleri

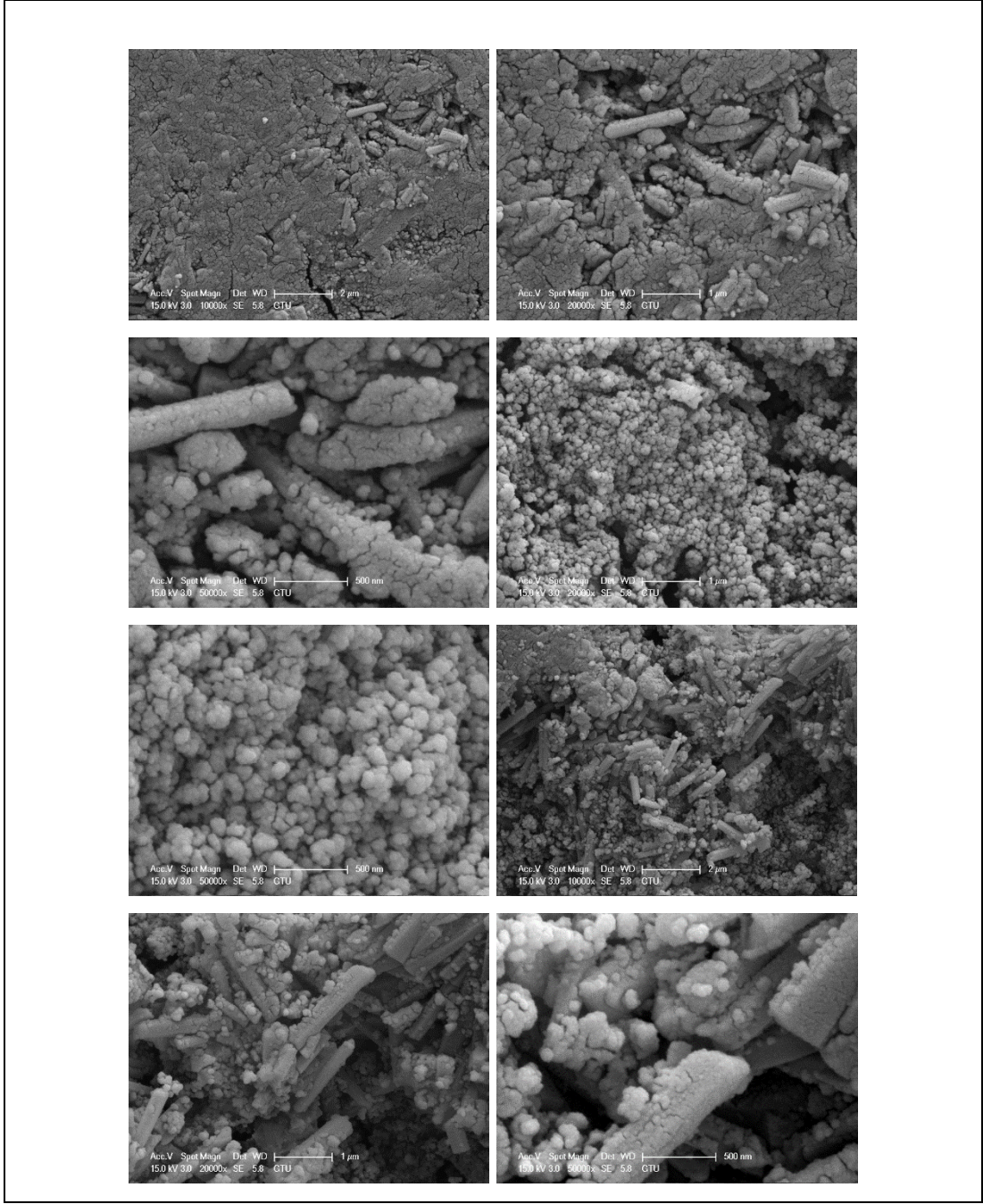
Isıl işlem gerçekleştirildikten sonra parlatılan numuneler %3'lük HF asit ile 15 saniye süresince dağlanmışlardır. Sonrasında mikroyapıda gelişen kristal fazların, morfolojilerini gözlemek amacıyla, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. 800°C'de 60 dakika süresince ısıl işlem gören numunelerden farklı büyütme oranlarında elde edilen görüntüler her bir cam grubu için ayrı ayrı Şekil 4.27 ve Şekil 4.30 arasında gösterilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde; kompozisyon değişimlerinden bağımsız olarak tüm cam grupları için benzer bir mikroyapı gelişimi gözlenmiştir. Mikroyapıda belirgin olarak iki farklı yapı söz konusudur. Birinci yapı; genellikle nanometre düzeyinde, 250 nm civarında boyuta sahip yuvarlak tomurcuklar şeklinde gelişip yayılan kristalleri içermektedir. Diğer yapıda ise dar uzun çubuklar şeklinde kristaller hâkimdir. Çubuk şekilli kristaller belirli bir yönde tercihli olarak gelişen değil de gelişigüzel olarak farklı yönlerde gelişen kristaller şeklindedirler. Bu kristallerin genişlikleri 100 nm uzunlukları da 1 μ m civarındadır. Kristallerin boyutları kompozisyonla beraber çok fazla değişim göstermemektedir.



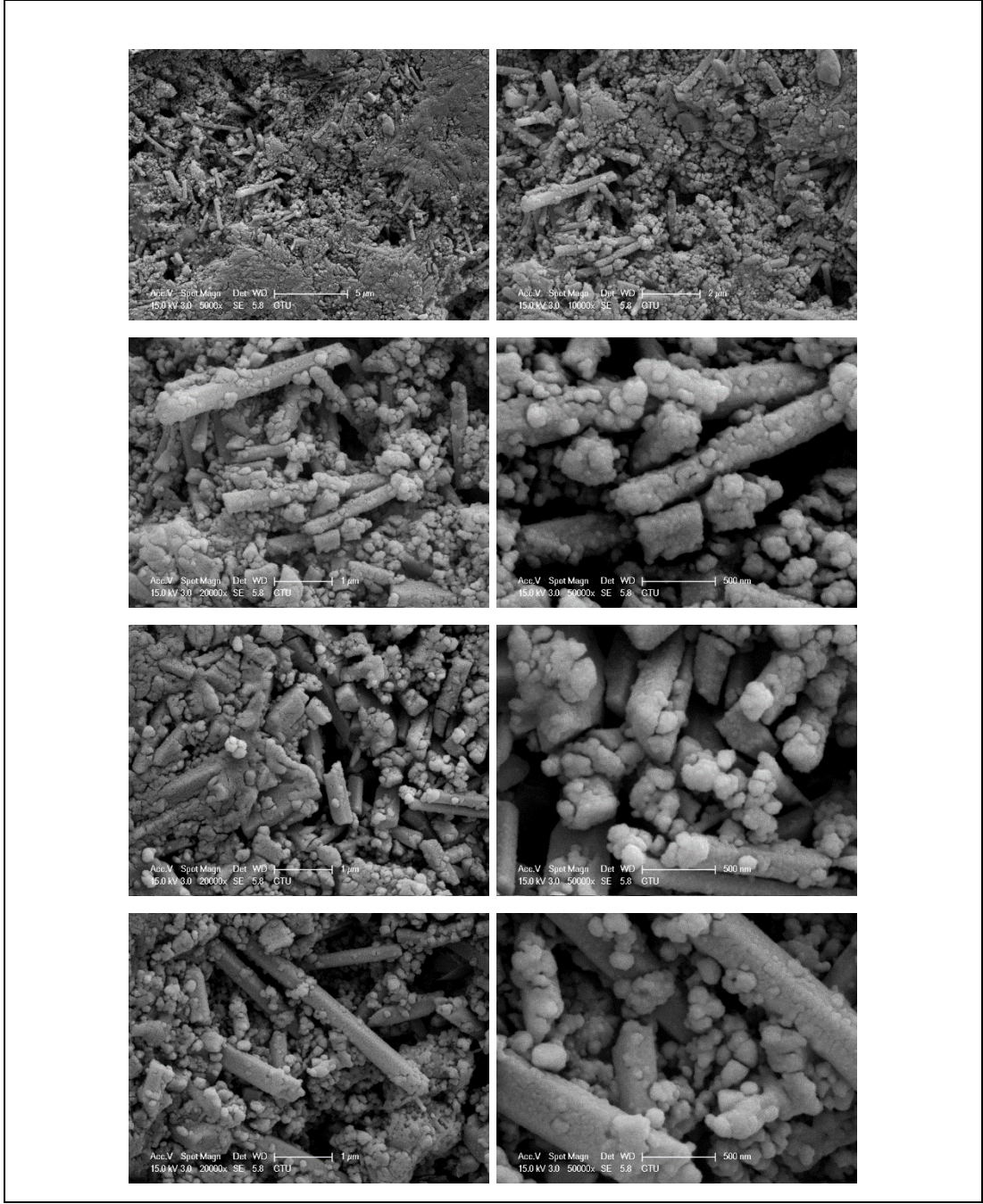
Şekil 4.27: CAM19 – A kompozisyonuna ait 800°C’de 60 dk. ısıtılmış ve 15sn süresince %3 HF asidi ile dağlanmış SEM görüntüleri.



Şekil 4.28: CAM19 – B kompozisyonuna ait 800°C’de 60 dk. ısıtılmış ve 15sn süresince %3 HF asidi ile dağlanmış SEM görüntüleri.



Şekil 4.29: CAM19 – C kompozisyonuna ait 800°C’de 60 dk. ısıtılmış ve 15sn süresince %3 HF asidi ile dağlanmış SEM görüntüleri.



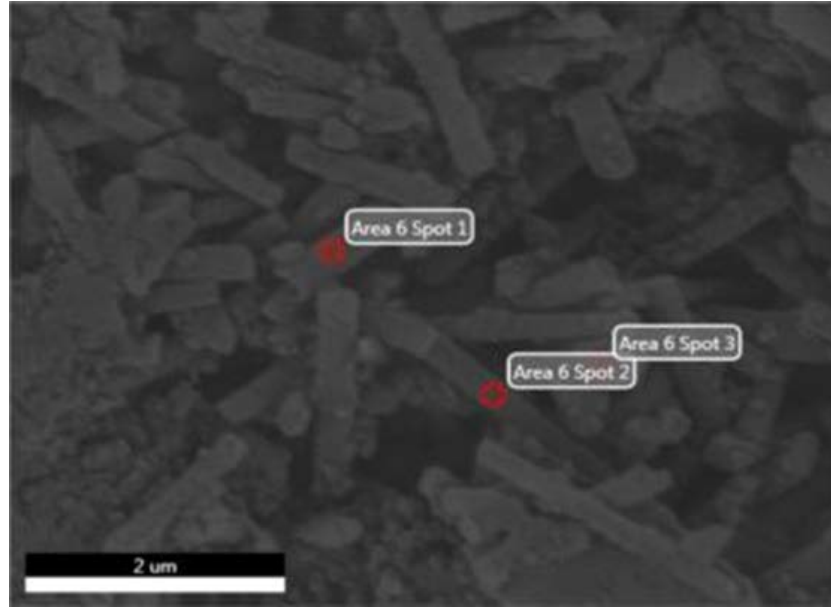
Şekil 4.30: CAM19 – D kompozisyonuna ait 800°C’de 60 dk. ısıtılmış ve 15sn süresince %3 HF asidi ile dağlanmış SEM görüntüleri.

Mikroyapıda gözlemlenen bu farklı yapıların hangi kristallere ait olduğu EDS analizleri ve paralelinde gerçekleştirilen XRD sonuçlarıyla desteklenerek tespit edilmeye çalışılmıştır.

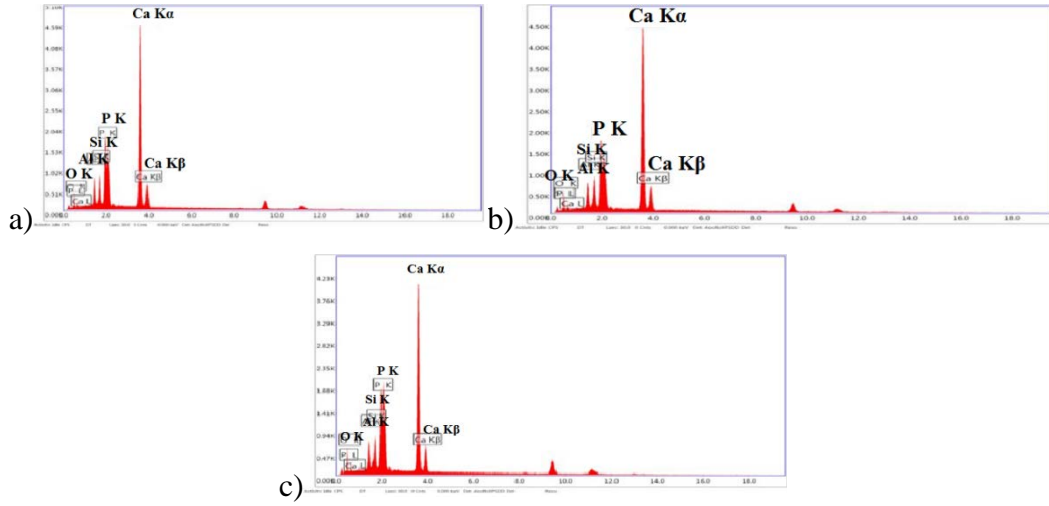
4.7.3. Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektropisi (EDS)

ZrO₂ içermeyen CAM19 – A camına ait 800°C’de 60 dk. ısıtım işlem görmüş numunenin dağlanmış bölgesinde farklı konumlardan alınan EDS analiz sonuçları Şekil 4.31’de verilmiştir. Şekildeki görüntünün 3 farklı noktasından alınan EDS sonuçlarından aynı pikler elde edilmiştir. Piklerin hangi elementlere ait olduğu pikler üzerinde belirtilmiştir, XRD sonuçları da göz önünde bulundurulduğunda bu kristallerin hidroksiapatit olduğu sonucuna varılmıştır. Analizi gerçekleştirdiğimiz enerji dağılımlı x-ışınları spektropisi sistemi ile lityumu tespit edilememektedir. EDS sonuçları ile elde edilen Si, Al ve O pikleri XRD sonuçlarını da göz önünde bulundurduğumuzda lityum alümina silikata ait olduğu düşünülebilir. Bölüm 4.5’de verilen XRD sonuçlarında lityum alümina silikat pikleri tespit edilmiştir. Dolayısıyla, mikroyapıda ağırlıklı olarak hidroksiapatit ve lityum alümina silikat fazları vardır şeklinde ifade edilebilir.

Şekil 4.32’de %3 ZrO₂ içeren CAM19 – C cama ait 800°C’de 60 dk. ısıtım işlem görmüş numunenin dağlanmış bölgesinde yapılan EDS analiz sonuçları verilmiştir. Şekildeki görüntünün 5 farklı noktasından alınan EDS sonuçlarından iğnemsî yapıdaki kristallerden alınan ilk üçünde aynı pikler elde edilmiştir. Piklerin hangi elementlere ait olduğu pikler üzerinde belirtilmiştir. XRD sonuçları da göz önünde bulundurulduğunda bu kristallerin lityum alümina silikat olduğu sonucuna varılmıştır. 4 ve 5. Noktalardan alınan sonuçlar ise hidroksi apatit kristallerine ait olabilir. Farklı bölgelerden alınan EDS sonuçları incelendiğinde hemen hemen hepsinde benzer elementler tespit edilmiştir. Buda farklı şekilli kristallerin hangi faza ait olduğunun tespitini güçleştirmektedir. Mikroyapıları detaylı incelendiğinde çubuk şeklindeki kristallerin üzerinde yuvarlak tomurcuk şekilli kristallerin olduğunu ve EDS uygulaması sırasında bunlardan da sinyal alınabileceği gerçeği de göz önünde bulundurularak ve literatürden faydalanarak çubuk şekilli kristallerin lityum alümina silikat fazına yuvarlak tomurcuk şekilli kristallerin de hidroksi apatit kristallerine ait olduğu düşünülmüştür. Ayrıca, çubuk şeklindeki kristaller üzerinden elde edilen EDS sonuçlarında görülen Si, Al ve O pikleri, XRD sonuçlarını da göz önünde bulundurulduğunda kristallerin lityum alümina silikata ait olduğu düşünülebilir.

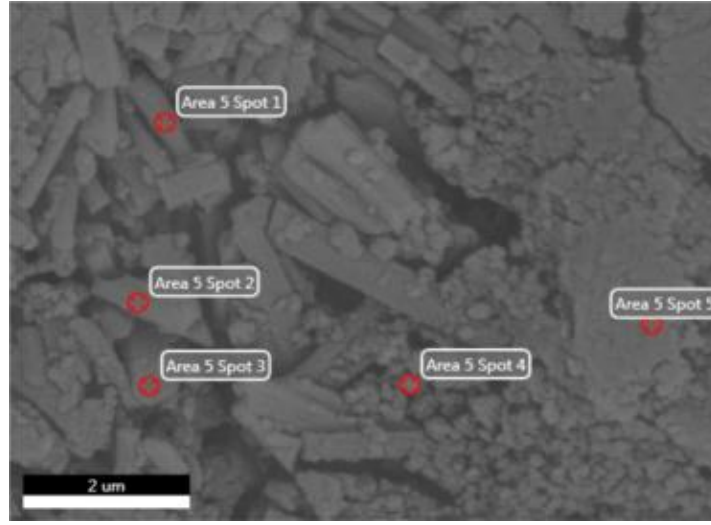


EDS Analizi Yapılan Mikroyapı Görüntüsü.

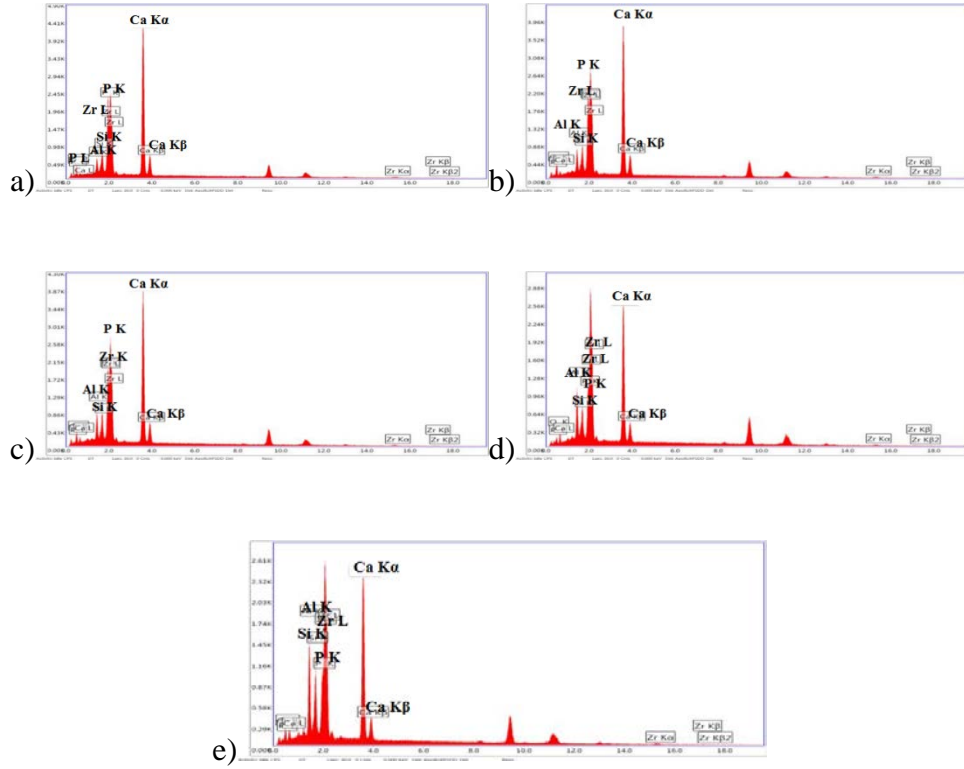


EDS Analizine Ait Noktasal Analiz Sonuçları.

Şekil 4.31: CAM19 – A kompozisyonuna ait 800°C’de 60dk ısıtılma işlemi gören numunenin EDS görüntüleri. a) Mikroyapı da ki 1.noktaya ait eds sonucu, b) Mikroyapı da ki 2.noktaya ait eds sonucu, c) Mikroyapı da ki 3.noktaya ait eds sonucu.



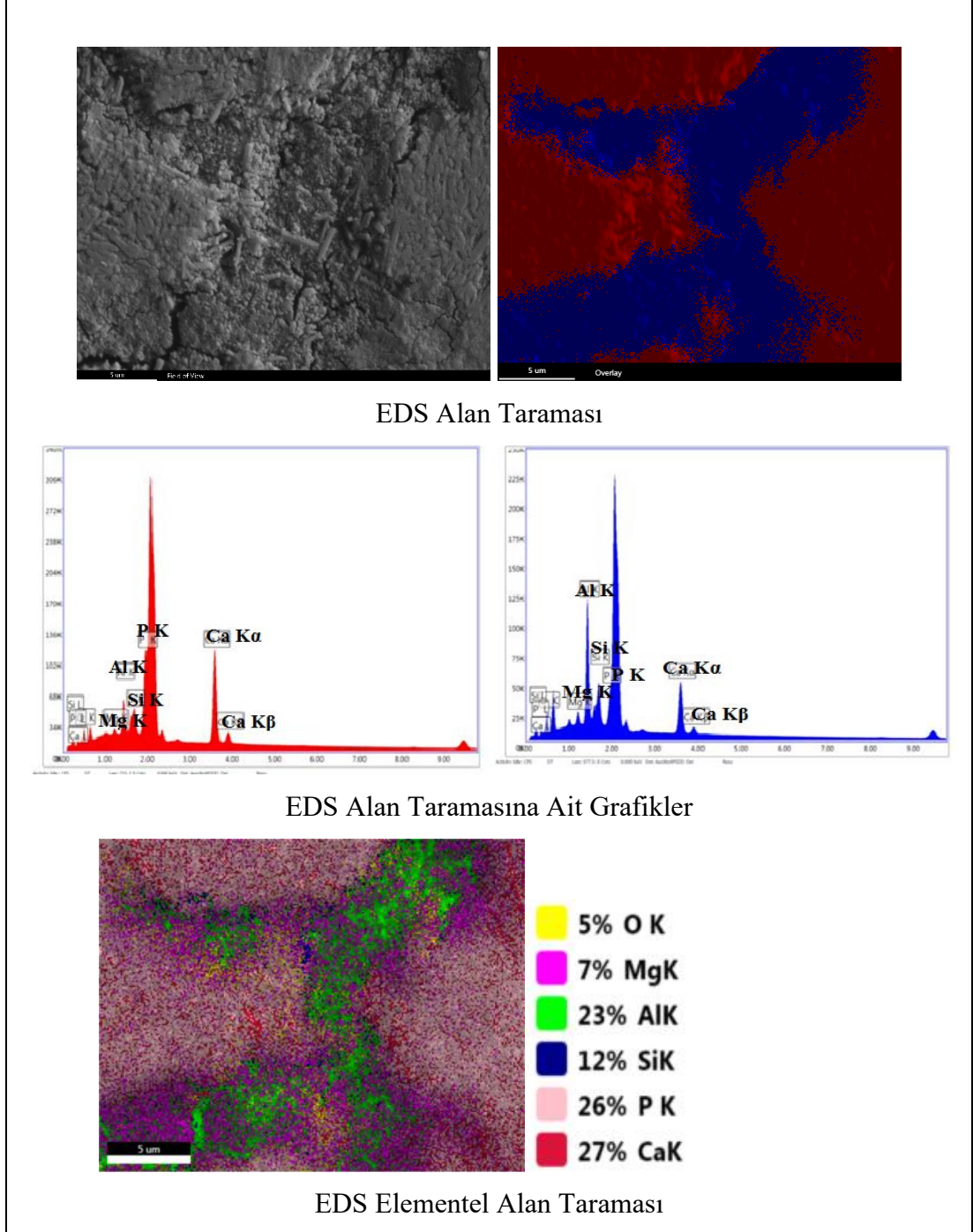
EDS Analizi Yapılan Mikroyapı Görüntüsü.



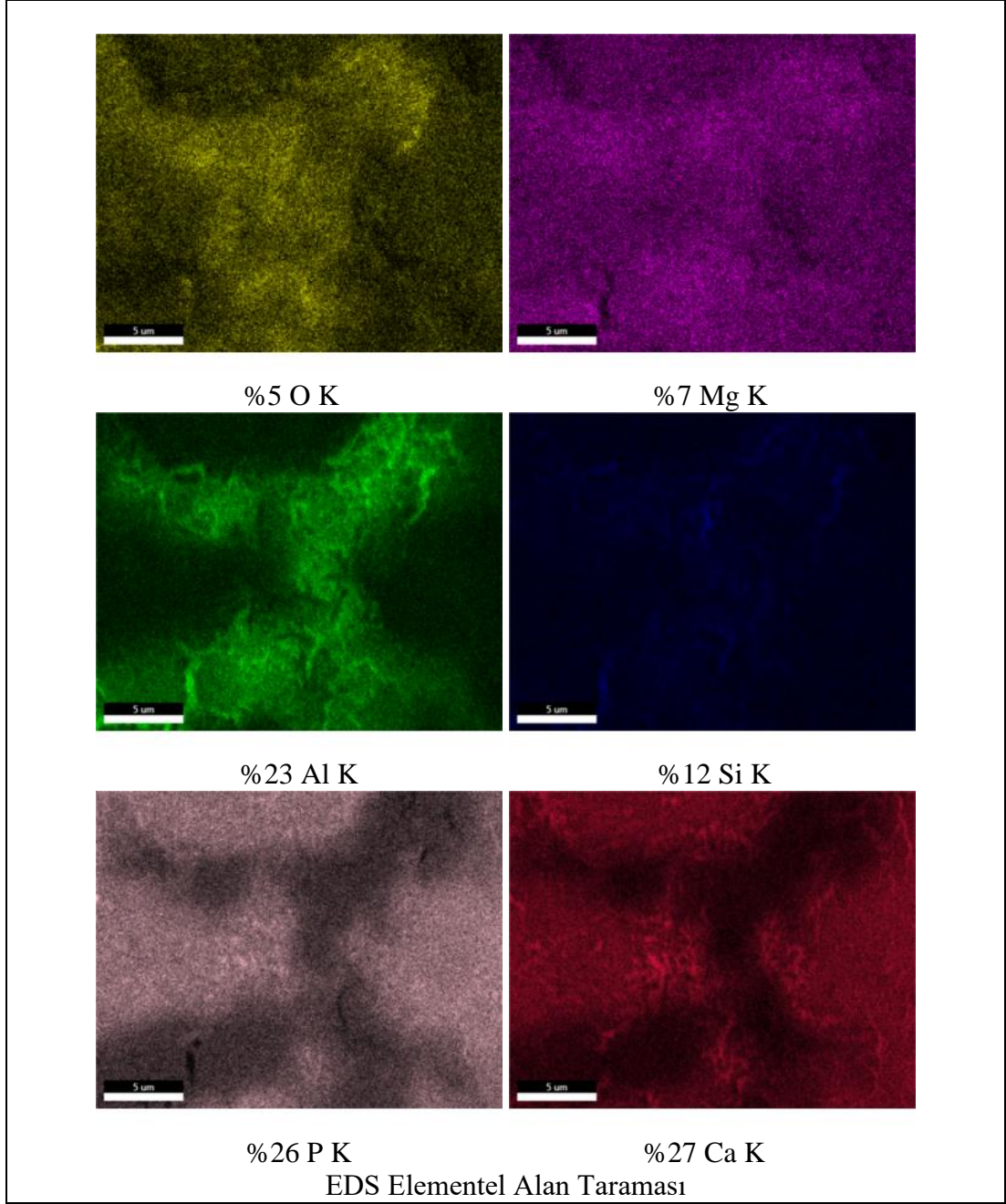
EDS Analizine Ait Noktasal Analiz Sonuçları.

Şekil 4.32: CAM19 – C kompozisyonuna ait 800°C’de 60dk ısııl işlem gören numunenin EDS görüntüleri. a) Mikroyapı da ki 1.noktaya ait eds sonucu, b) Mikroyapı da ki 2.noktaya ait eds sonucu, c) Mikroyapı da ki 3.noktaya ait eds sonucu, d) Mikroyapı da ki 4.noktaya ait eds sonucu, e) Mikroyapı da ki 5.noktaya ait eds sonucu.

Şekil 4.33’da verilen görüntülerde EDS ile yapılan alan taramalarından elde edilen mikroyapıdaki element haritalama sonuçları gözükmemektedir. Alan taramasında görüldüğü üzere iki farklı fazın dağılımı gözlenmektedir.



Şekil 4.33: CAM19 – C kompozisyonuna ait 800°C’de 60dk ısıtılma işlemi gören numunenin EDS alan taraması görüntüleri.



Şekil 4.33: Devam

4.8. Mekanik Test Sonuçları

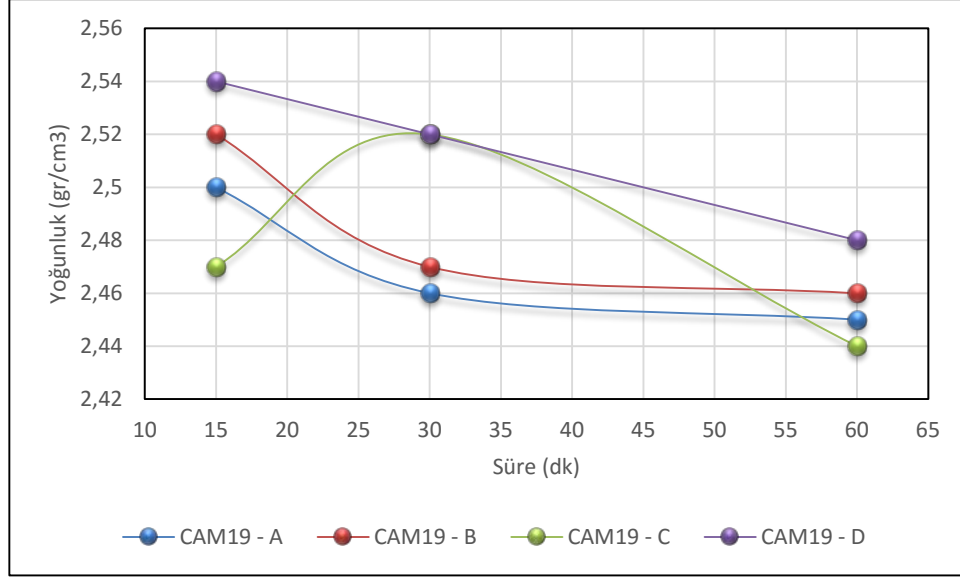
Isıl işlem sıcaklığının ve süresinin mekanik özellikler üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla ağırlıkça % 1, 3 ve 5 ZrO₂ içeren kompozisyonların tozlarından 800°C derece sıcaklıkta 15, 30 ve 60 dakika ve 825°C sıcaklıkta 60 dakika sürelerinde ısıl işlem görmek üzere numuneler hazırlanmıştır. Isıl işlem görerek cam seramiğe

dönüştürülen numunelerin eğme mukavemet deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

4.8.1. Yoğunluk Sonuçları

Sinterlenen numuneler hassas terazi yardımıyla tartıldıktan sonra boyutları numunenin en az 6 farklı yerinden kumpas ile ölçülüp ortalaması alınarak belirlenmiştir. Yoğunluk değerleri kütle hacme oranlanmasıyla hesaplanmıştır. Yoğunluk değerleri Şekil 4.34'deki grafikte gösterilmektedir. Yoğunluk değerleri; %3 ZrO₂ içeren CAM19–C kompozisyonu haricindeki diğer kompozisyonlarda sinterleme süresi arttıkça düşüş göstermektedir. CAM19–C kompozisyonun yoğunluğu 800°C'deki ısı işlem süresinin 15 dk'dan 30 dk'ya çıkmasıyla artış göstermiş, sinterleme süresinin 60 dk'ya artırılmasıyla da tekrar düşüş göstermiştir. C numunesinde en düşük yoğunluk değeri ise 825°C 30 dk. sinterme süresi ile elde edilmiştir. %0 ve %1 ZrO₂ içeren CAM19–A ve B kompozisyonlarında ise 800°C'de sinterleme süresi ile beraber yoğunlukta düşüş gerçekleşmiş, ısı işlem sıcaklığı 825°C'ye çıkınca yoğunlukta tekrar artış gözlenmiştir. %5 ZrO₂ içeren CAM19–D numunesinde ise 800°C'de sinterleme süresindeki artışla birlikte yoğunluk değerinde düşüş gözlenmiştir. Sıcaklığın 825°C'ye çıkması ile ise yoğunluk değerindeki en yüksek oranlı düşüş gözlenmiştir.

Yoğunluk değerleri; sinterleme süresi ve sıcaklık artışı ile özellikle %5 ZrO₂ içeren numunelerde düşüş eğilimindedir. Bu durum ısı mikroskobu analizlerinde de gözlemlendiği gibi gözeneklerin şişmesinden kaynaklanmış olabilir.

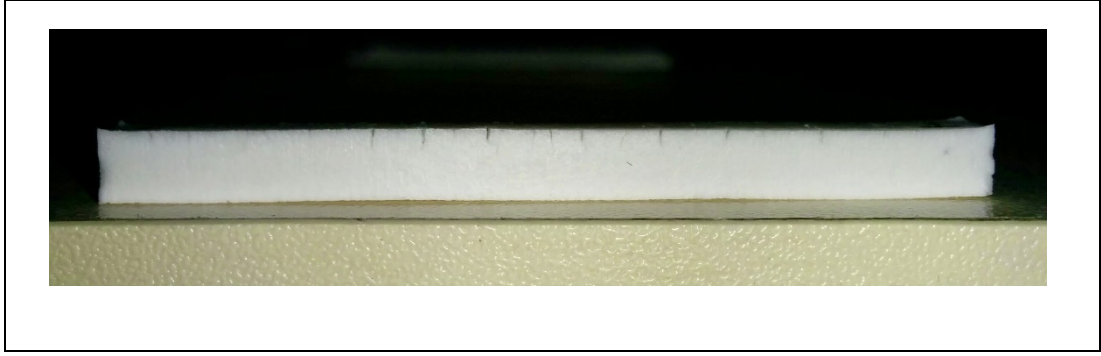


Şekil 4.34: 800°C’de farklı ısıtım sürelerinde ki yoğunluk değışimi

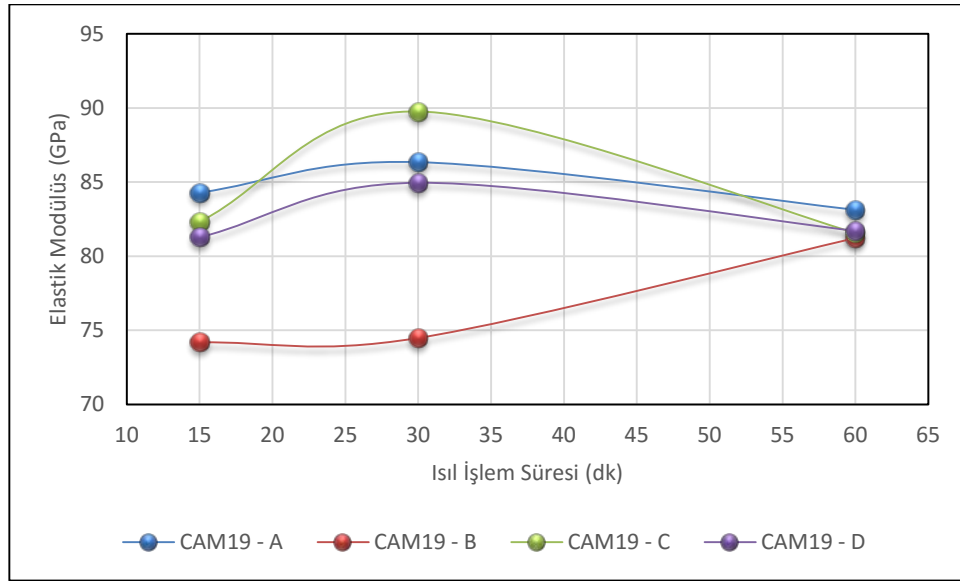
4.8.2. Elastik Modülüs Ölçüm Sonuçları

Mekanik özelliklerin belirlenmesinde önemli bir parametre olan elastik modülüs değeri, dinamik rezonans tekniğı ile belirlenmiştir. Cam seramiğe dönüştürülen tüm camların Elastik modülüs ölçüm sonuçları Şekil 4.36’da verilmiştir.

Yapı sıklığının ve katılığının bir ölçüsü olan elastik modülüs, malzemenin içerdiği gözenek miktarına ve şekline göre değışim göstermektedir. Şekil 4.33’de verilen sonuçlarda elastik modülüsünde gözlemlenen değışimler yapılan ısı mikroskobu, optik mikroskopta elde edilen veriler ve Şekil 4.34’de verilen yoğunluk değeri ile genel olarak paralellik göstermektedir. 800°C’de 15dk sinterleme ile hazırlanan numunelerde ise bir sapma mevcuttur. Bunun nedeni ise numunenin ısıtım sırasında fırındaki konumuna göre üst yüzeyinde gelişen makro boyutlu çatlaklar olabilir. Şekil 4.35’de görülen bu çatlaklar daha uzun sinterleme sürelerinde gözükmemektedir. Yüksek sıcaklıklarda camsı fazın viskozitesinin düşmesiyle birlikte bu gözenekler kapanmış olabilirler.



Şekil 4.35: 800°C 15 dk. süre ile sinterlenmiş CAM19 – B numunesine ait fotoğraf.

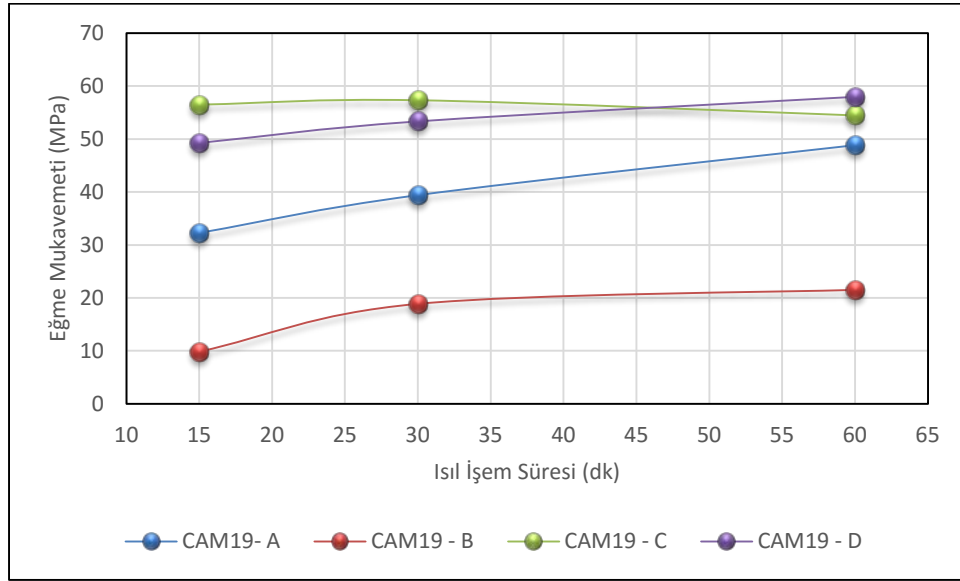


Şekil 4.36: 800°C’de Farklı Isıl İşlem Sürelerinde ki Elastik Modülük Değişimi.

4.8.3. Üç Nokta Eğme Testi Sonuçları

Isıl işlem süresinin ve sıcaklığının mukavemete etkisini görmek amacıyla uygulanan üç nokta eğme testinin sonuçları Şekil 4.37’de verilmiştir. En düşük mukavemet değerleri %1 ZrO₂ içeren CAM19-B kompozisyonundan elde edilmiştir. Bunun nedeni düşük ısıl işlem sürelerinde yüzeylerinde meydana gelen makro boyutlardaki çatlaklardır. Şekil 3.35’de bu çatlakları gösteren fotoğraf verilmiştir. Bu çatlaklar sıvı faz sinterleme mekanizması ile ısıl işlem süresindeki ve sıcaklıktaki artış ile ortadan kalkmış ve mukavemet değerleri de yükselmiştir. A ve D kodlu camlarda üretilen numunelerin kırılma mukavemet değerleri 800°C’de sinterleme sürelerindeki artış ile beraber artış göstermiştir. 825°C’de ise B kompozisyonu hariç diğer

kompozisyonlardan üretilen numunelerin mukavemetlerinde düşüş gözlenmektedir. Mukavemetteki bu düşüş gözenek boyutlarındaki artıştan kaynaklanmaktadır.



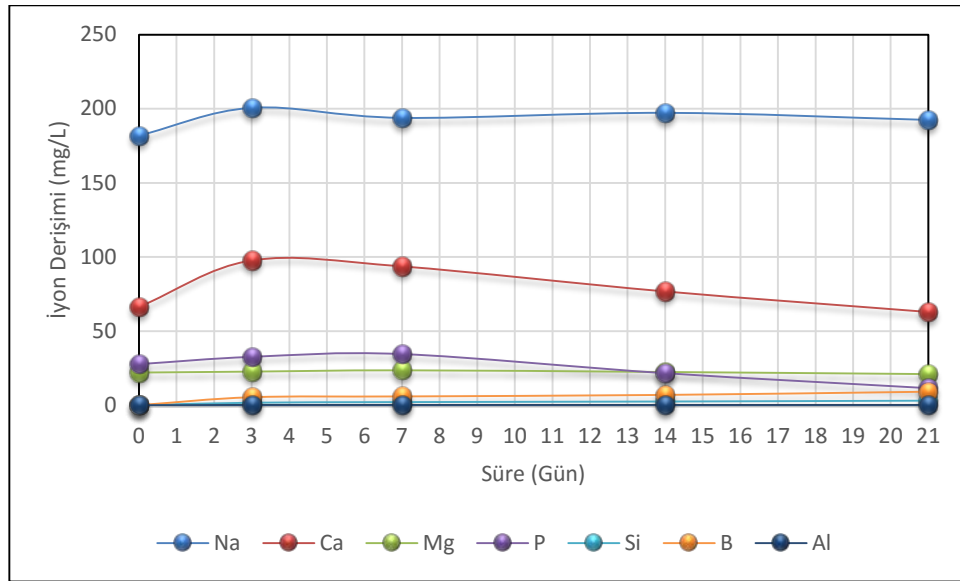
Şekil 4.37: 800°C’de Farklı Isıl İşlem Sürelerinde ki Kırılma Mukavemeti Değişimi.

4.9. Yapay Vücut Sıvısı Analizleri (SBF)

Isıl işlem yaparak cam seramiğe dönüştürülen ve mikroyapısında hidroksi apatit kristallerinin geliştiği tespit edilen cam-seramiklerin, vücut içindeki davranışlarını simüle etmek amacıyla yapay vücut sıvısı içerisinde değişik sürelerde bekletilerek analizler gerçekleştirilmiştir. Bölüm 4.8’de açıklanan mekanik test sonuçları doğrultusunda görece iyi değerler sağlayan 800°C’de 30dk ısıtılmış %3 ZrO₂ içeren CAM19-C numuneleri SBF analizi için seçilmiştir. SBF içinde in-vitro testine tabi tutulan cam-seramik numuneler CAM19-C-3, 7, 14, 21 şeklinde kodlanmışlardır. 3, 7, 14 ve 21 rakamları, yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilme süresini ifade etmektedir. İki set olarak hazırlanan örneklerden ilkinin solüsyonu sabit tutularak, iyonların derişimindeki değişim ICP-OEM cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Diğer bir sette ise dinamik bir etki yaratmak için iki günde bir solüsyonlar yenilenmiş ve beş günde bir solüsyon yeniden hazırlanmıştır. Numunelerin solüsyon içerisine konmadan önce yüzeyleri parlatılmış ve sonrasında yüzeyleri XRD ve SEM yöntemleri ile analiz edilmiştir.

4.9.1. ICP – OES Yöntemi ile Yapay Vücut Sıvısının Analizi

Bölüm 3.9’da bahsedildiği gibi, hazırlanan yapay vücut sıvısı; öncesinde ve içinde numuneler 3, 7, 14 ve 21 gün süresince bekletilmesinin ardından, İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektropisi (ICP-OES) cihazı kullanılarak Na, Ca, Mg, P, Si, B ve Al iyonlarının derişimlerdeki farklılıklar analiz edilmiştir. Yapay vücut sıvısındaki iyonlarının zamana göre değişimini gösteren analiz sonuçları Tablo 4.5’de liste halinde ve Şekil 4.34’de grafik halinde verilmiştir.



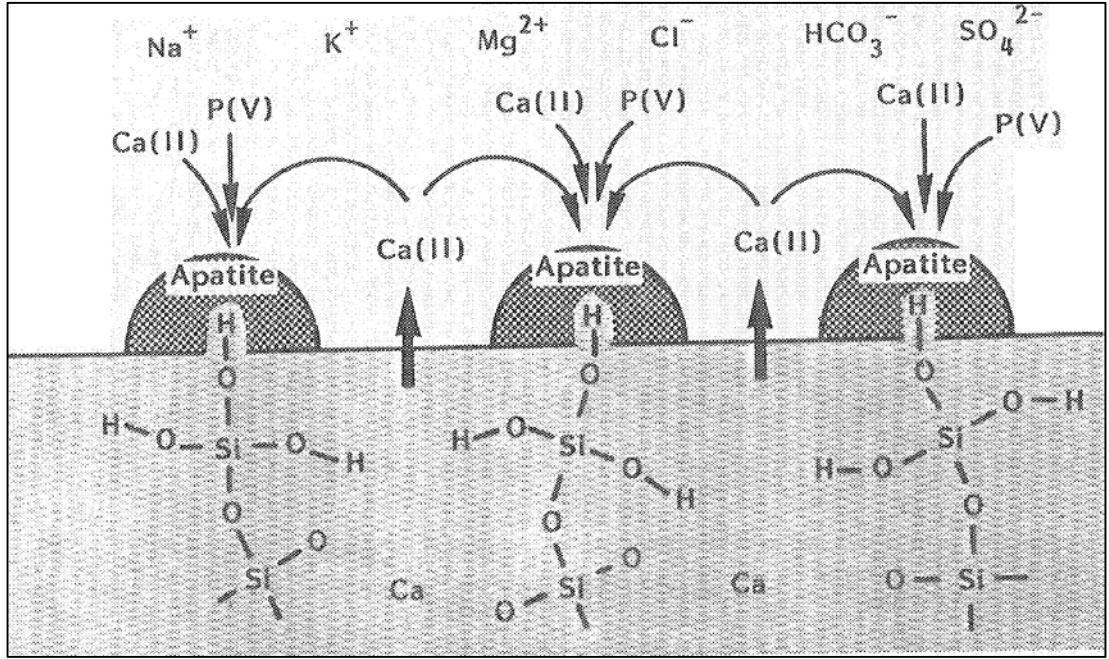
Şekil 4.38: Yapay vücut sıvısında ki Na, Ca, Mg, P, Si, B ve Al İyonlarının Zamana Göre Değişimi.

Tablo 4.5: ICP-OES Analiz Sonuçları (mg/L).

Örnek/Gün	Na	Ca	Mg	P	Si	B	Al
0	181,8	66,42	22,18	27,83	0,03	0	0
3	200,6	97,7	22,82	32,75	1,735	5,4	0
7	193,8	93,7	23,69	34,63	2,175	5,95	0
14	197,2	76,83	22,55	21,72	2,588	6,989	0
21	192,4	63	21,14	11,61	3,19	9,19	0

Tablo 4.6 ve Şekil 4.34’ten görüleceği üzere yapay vücut sıvısı içindeki iyonların derişimindeki zamana bağlı en dikkat çekici değişiklik; Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ve P⁵⁺ iyonlarında gözlenmiştir. İyonların derişimindeki görece daha düşük değişiklik ise Si⁴⁺

ve B^{3+} iyonlarında tespit edilmiştir. Çözeltideki iyonlarının miktarının artışı, cam seramiklerin yapısında bulunan iyonlarının çözünerek yapay vücut sıvısı çözeltisine geçmesiyle açıklanabilmektedir. Bekleme süresinin artmasıyla beraber, özellikle yedinci günden sonra yapay vücut sıvısı içinde çözünen Ca^{2+} ve P^{5+} iyonlarının miktarının tekrar azalması ise Tablo 1.1’de Bioglass® ile doku arasında oluşan bağın oluşum mekanizmasında olduğu gibi, numunelerin yüzeylerinde öncelikle amorf kalsiyum fosfat oluşumu, ardından çözeltideki Ca^{2+} ve P^{5+} iyonlarının tüketilmesi ile kristalin HA tabakasının oluşumu mekanizması ile açıklanabilir. Şekil 4.35’de HA tabakasının cam ve cam-seramiklerde oluşum mekanizması şematik olarak gösterilmektedir [11].



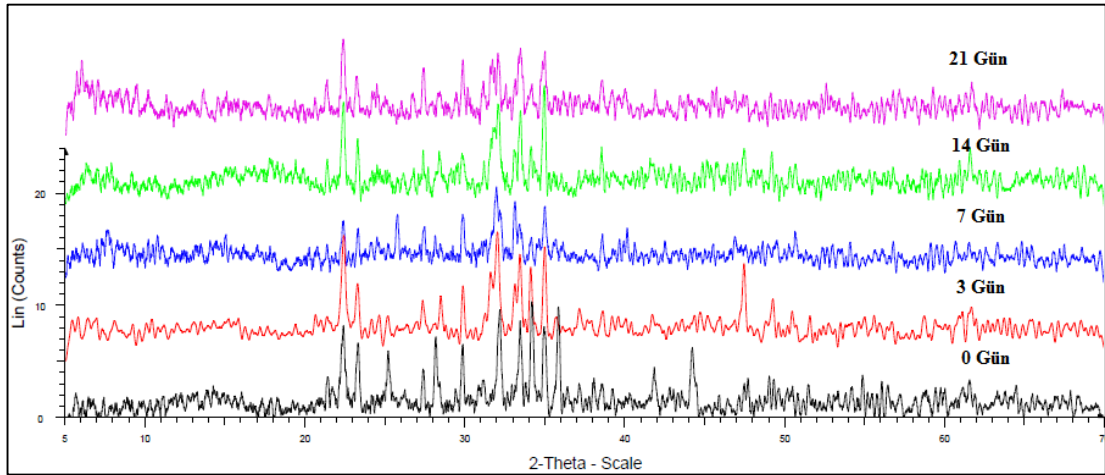
Şekil 4.39: $CaO.SiO_2$ temelli cam ve cam-seramiklerde HA tabakasının oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.

4.9.2. X-Işınları Kırınım Analiz Sonuçları

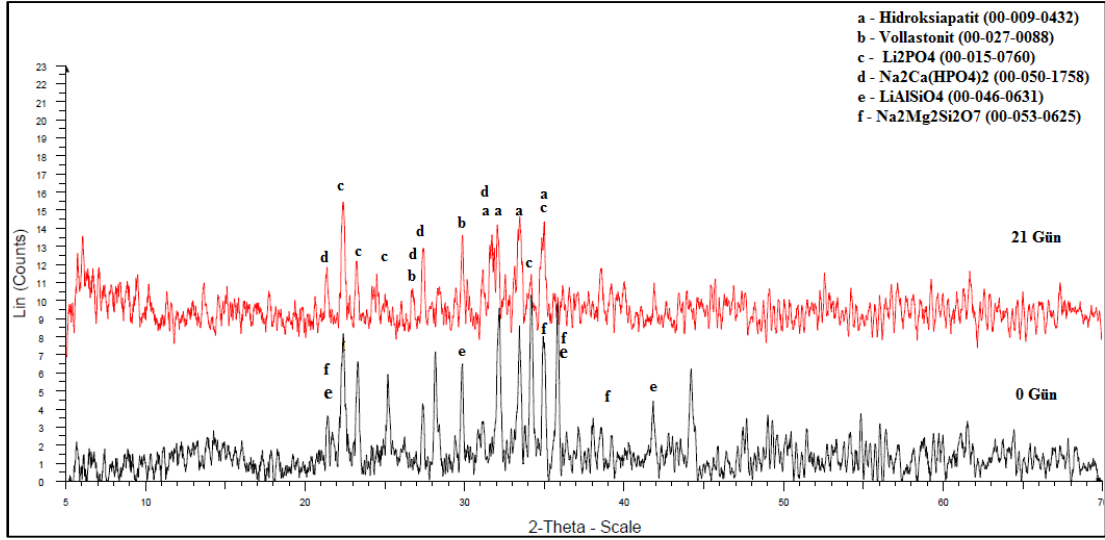
%3 ZrO_2 içeren cam-seramik numuneleri yapay vücut sıvısında bekletildikten sonra X-ışınları ile analiz edilmişlerdir. Daha önce Bölüm 4.5’de verilen X-ışını sonuçları toz haline getirilen numuneler üzerinden elde edilirken SBF testine tabi tutulan numunelerin x-ışınları ile analizi direkt olarak numunenin yüzeyinden gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.40’da %3 ZrO_2 içeren CAM19-C kompozisyonuna ait 0, 3, 7, 14 ve 21 gün süresince yapay vücut sıvısında bekletilen numunelere ait X-ışını

kırınım indis desenleri verilmiştir. Tablo 4.6’da yapay vücut sıvısında bekletilen numunelerin yüzeylerinde oluşan kristaller liste halinde verilmiştir.

Yapay vücut sıvısına konmayan numunenin yüzeyinde Li_2PO_4 (JCPDS no: 00-015-0760), LiAlSiO_4 (JCPDS no: 00-046-0631), vollastonit (JCPDS no : 00-027-0088, CaSiO_2), Sodyum magnezyum silikat (JCPDS no: 00-053-0625, $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), $\text{Ca}(\text{PO}_2)_2$ (JCPDS no: 00-50-0584) ait kristaller bulunmaktadır. Numunenin yüzeyinde hidroksiapatite (JCPDS no: 00-009-0432) ait pikler tespit edilememiştir. 3 gün bekletilen numunelerden itibaren HA kristallerine ait pikler oluşmaya başlamıştır. SBF’de hiç bekletilmeyen numunede Bölüm 4.5’deki X-ışını sonuçlarından farklı olarak hidroksiapatit kristallerine ait pikler elde edilememiştir. Bunun nedeni, Bölüm 4.5’de yer alan XRD sonuçları toz numuneden alınmasından dolayıdır. Buradaki sonuçlar katı haldeki numunenin yüzeyinden alınmıştır. Bu durum ısı işlem ile cam-seramiğe dönüşen numunelerde oluşan kristallerin yüzeyde çok yaygın olarak oluşmadığını veya oluşan küçük kristallerin X-ışınları tarafından tespit edilemediğini göstermektedir. Yüzeyde tespit edilen sodyum magnezyum silikat kristalleri zamanla çözünmektedir. ICP-OEM ile yapılan analizlerde çözeltideki sodyum iyonlarının miktarının artması bu duruma işaret etmektedir. Şekil 4.41’de ise 0 gün ve 21 gün bekletilen numunelerin karşılaştırması verilmiştir.



Şekil 4.40: CAM19 – C numunesine ait, yapay vücut sıvısında 0-21 gün arasında bekletilen numunelere ait XRD kırınım indis deseni.



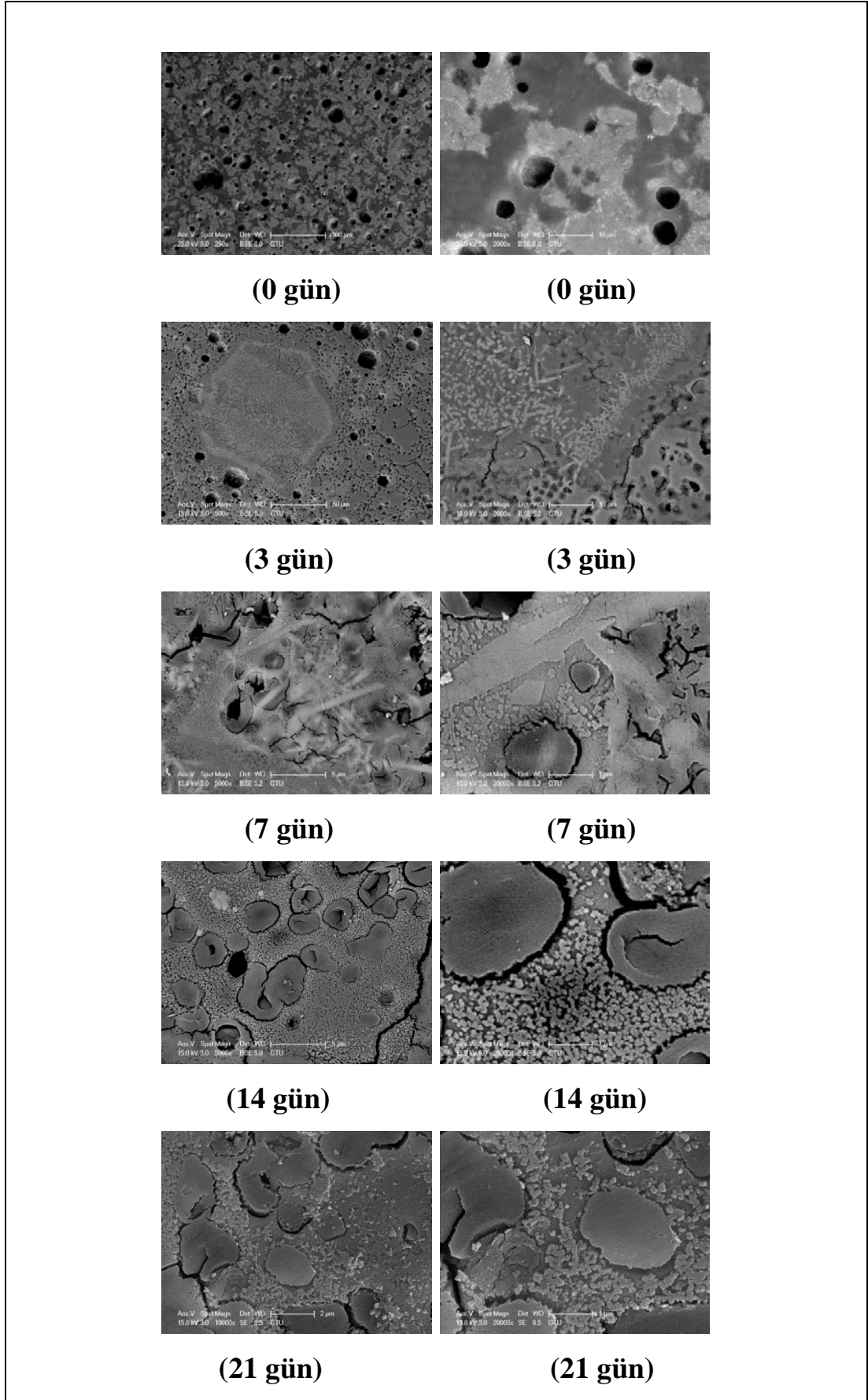
Şekil 4.41: CAM19-C numunesi ait, SBF’de bekletilmemiş ve 21 gün süre ile bekletilmiş numunelerin XRD kırınım indis deseni.

Tablo 4.6: Yapay vücut sıvısında bekletilen numunelerin ait mikroyapıda gelişen ve x-ışınları kırınım analizi ile tespit edilen kristaller.

Numune	Süre	Hidroksiapatit	Li ₂ PO ₄	LiAlSiO ₄	Vollastonit	Na ₂ Mg ₂ Si ₂ O ₇
CAM19 C	0 Gün	-	+	+	+	+
	3 Gün	+	+	+	+	-
	7 Gün	+	+	+	+	-
	14 Gün	+	+	+	+	-
	21 Gün	+	+	+	+	-

4.9.3. SEM ile Mikroyapı Görüntüleri

Yapay vücut sıvısından çıkarılan numuneler, taramalı elektron mikroskopunda gözlemlenmek üzere altın ile kaplandıktan sonra incelemelerde bulunulmuştur. 3. günden itibaren yüzeyde hidroksiapatit tabakası oluşmaya başlamıştır. Daha uzun bekletme sürelerinde ise bu hidroksiapatit tabakasının arttığı gözlemlenmiştir. Oluşan yeni kristaller Şekil 4.42’de verilen mikroyapı görüntülerinde görülmektedir.



Şekil 4.42: Yapay vücut sıvısında bekletilen numunelerin SEM görüntüleri

5. SONUÇLAR

Doğal kemik külü içeren ve $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-MgO}$ sisteminde kompozisyonlar hazırlanarak üretilen camlar ve ZrO_2 katkısı ile birlikte ısıtım işlemi ile cam-seramik üretmek amacıyla yapılan bu çalışmada aşağıda özetlenen sonuçlar elde edilmiştir:

- Deneysel çalışmalar neticesinde kemik külü içeren CAM19 kompozisyonu 1360°C 'de başarılı bir şekilde alümina potalarında eritilerek, oda sıcaklığında ki suya dökmek suretiyle tamamen amorf yapıda camlar elde edilmiştir.
- 650°C ve 900°C arasında yapılan XRD sonuçlarına göre ana olarak Hidroksiapatit, Vollastonit, Nahpoite ve Lityum Alümina Silikat kristalleri elde edilmiştir.
- Farklı oranlarda ki ZrO_2 ilavesinin kristalleşme miktarına ve morfolojisini yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde katkısı tespit edilmemiştir.
- 800°C 'de farklı ısıtım sürelerinde yapılan mekanik testler sonucunda ağırlıkça %3 ZrO_2 oranına kadar mekanik özelliklerde görece yükselmiş, ZrO_2 oranı ağırlıkça %5'e çıktığı zaman düşüş gözlenmiştir.
- Isıtım işlemi süresinde ki artışla birlikte gözeneklerde ki büyümeden ötürü mekanik özellikler düşmektedir.
- $2,52 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluk değeri, 58 MPa eğme mukavemeti, 90 GPa elastik modülük değeri ile en iyi mekanik özellikler 800°C 'de 30 dk. ısıtım işlemi gören CAM19 – C numunesine aittir.
- 800°C 'de 30 dk. ısıtım işlemi görmüş CAM19 – C numunesine in-vitro olarak yapay vücut sıvısı (SBF) ile 3,7,14 ve 21 gün süresince yapılan çalışmalar neticesinde yüzeyinde 3. günden itibaren hidroksiapatit tabakası oluştuğu XRD ve SEM çalışmaları sonucunda belirlenmiştir.
- Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan mikroyapı analizleri sonucunda: numunelerin SBF analizi öncesine göre farkları ve yüzeyde oluşan kristaller gösterilmiştir.
- ICP-OES ile zamana bağlı olarak SBF içerisinde ki iyon değişim miktarları hesaplanmış ve yüzey karakterizasyon sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda doğal kemik külü içeren $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-MgO}$ sistemindeki camlardan ısıtım işlemi ile cam-seramiğe dönüştürülen malzemelerin, biyoaktif malzeme uygulamalarında kullanılabilir özelliklere sahip malzemeler olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Hench L. L., (2006), “The story of Bioglass”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17 (11), 967–978.
- [2] Hench L.L., Splinter R. J., Allen W.C., Greenlee T.K., (1971), “Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials”, *J. Biomed. Mater. Res.*, 5 (6), 117–141.
- [3] Kaur G., Pandey O. P., Singh K., Homa D., Scott B., Pickrell G., (2013) “A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication, and apatite formation.”, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 254–274.
- [4] Salinas A.J., Vallet-Regí M., (2013) “Bioactive ceramics: from bone grafts to tissue engineering”, *RSC Adv.*, 3 (28), 11116, 2013.
- [5] Wu C., Chang J., (2013) “A review of bioactive silicate ceramics.”, *Biomed. Mater.*, 8 (3), 032001.
- [6] Ratner B.D., Bryant S.J., (2004) “Biomaterials: where are we and where are we going?”, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 6, 41–75.
- [7] Hench L.L., Thompson I., (2010) “Twenty-first century challenges for biomaterials.”, *J. R. Soc. Interface*, 7 (4), 379-391.
- [8] Cao W., Hench L.L., (1996) “Bioactive materials”, *Ceramic International*, 22 (6), 493-507.
- [9] Hench L.L., (1991), “Bioceramics: From Concept to Clinic”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1487-1510.
- [10] Höland W., Beall G.H., (2012), *Glass-Ceramic Technology*, Second Edition, A John Wiley & Sons Inc.
- [11] Kokubo T., (2013), “A/W Glass-Ceramic: Processing and Properties”, *An Introduction to Bioceramics*, Second Edition, Imperial College Press, 171-189.
- [12] Gross U.M., Müller-Mai C., Voigt C., (2013), “Ceravital® Bioactive Glass-Ceramics”, *An Introduction to Bioceramics*, Second Edition, Imperial College Press, 209-214.
- [13] Höland W., Vogel W., (2013) “Machinable and Phosphate Glass-Ceramics”, içinde *An Introduction to Bioceramics*, Second Edition, Imperial College Press, 215-228.
- [14] Barbieri L., Andreola F., Bellucci D., Cannillo V., Lancellotti I., Lugari A., Rincon J.M., Romero M., Sola A., (2014), “Preliminary studies on the

valorization of animal flour ash for the obtainment of active glasses”, *Ceram. Int.*, 40 (4), 5619-5628.

- [15] Hummel F.A., Reid H.W., (1951), “Thermal Expansion of Some Glasses in the System MgO-Al₂O₃-SiO₂”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 34 (10), 319-321.
- [16] McMillan P.W., (1982) “The crystallisation of glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 52 (3), 67–76.
- [17] McMillan P.W., (1979), *Glass-Ceramics*, Second Edi., London: Academic Press.
- [18] Günay V., Yılmaz Ş., (2010), *Cam-Seramikler Bilim ve Teknolojisi*. Tübitak Marmara Araştırma Merkezi.
- [19] Holand W., Rheinberger V., Schweiger M., (2003), “Control of nucleation in glass ceramics”, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 361 (1804), 575–589.
- [20] Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R., (1976), *Introduction to Ceramics*, Second Edi., John Wiley & Sons Inc.
- [21] Lewis M.H., Metcalf-Johensan J., Bell P.S., (1979), “Crystallization Mechanisms in Glass-Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 (5-6), 278–288.
- [22] El-Meliegy E., Noort R., (2012) *Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications*, First Edition, Springer.
- [23] Rawlings R.D., Wu J.P., Boccaccini A.R., (2006), “Glass-ceramics: Their production from wastes—A Review”, *J. Mater. Sci.*, 41 (3), 733–761.
- [24] Anglin C., (2013), *"Regulatory Affairs for Medical Devices"*. Woodhead Publishing Limited.
- [25] Hench L.L., (2013), *An Introduction to Bioceramics*, Second Edition, Imperial College Press.
- [26] Özer A., (2012) “Sert Seramik Katkıların Cr₃C₂-NiCr Sermetlerin Mekanik ve Aşınma Özelliklerine Etkisi”, *Doktora Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [27] Kokubo T., Takadama H., (2006), “How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?”, *Biomaterials*, 27 (15), 2907–2915.
- [28] Oyane A., Kim H.M., Furuya T., Kokubo T., Miyazaki T., Nakamura T., (2003), “Preparation and assessment of revised simulated body fluids.”, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 65A (2), 188-195.
- [29] Bohner M., Lemaître J., (2009), “Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution?”, *Biomaterials*, 30 (12), 2175–2179.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İzmit/Kocaeli’nde doğan Fatih Kurtuldu, 2013 yılında Kocaeli Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliğinden mezun olmuştur. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. 2015 yılından itibaren Sakarya Üniversitesinde araştırma görevlisi olarak çalışma hayatını sürdürmektedir.