

**POTASYUM MİKASI VE FLORAPATİT İÇEREN CAM
SERAMİKLERİN KRİSTALİZASYON DAVRANIŞLARI,
İŞLENEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE DEĞİŞEN ORANDA
ÇEKİRDEKLENME KATALİSTİ (TiO₂) İLAVESİNİN ETKİSİNİN
İNCELENMESİ VE BİYOAKTİVİTE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Malz. Müh. İpek AKIN
(506031300)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9 Mayıs 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 2 Haziran 2005**

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

HAZİRAN 2005

ÖNSÖZ

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

Yüksek lisans tez çalışmam süresince yardım ve önerileriyle katkılarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım esnasında ilgilerini esirgemeyen ve önerileriyle destek veren değerli hocalarım Prof. Dr. E. Sabri KAYALI'ya, üretim aşamasındaki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e, ince film XRD karakterizasyonu için Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e, ICP analizlerindeki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Servet TİMUR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm deneysel çalışmalarımın gerçekleşmesinde emeği geçen, yardımlarını ve manevi desteklerini esirgemeyen Tek.Hüseyin SEZER'e, çalışma arkadaşlarım Met.Yük.Müh.Can ÇEKİLİ'ye ve Ser.Müh.Ahmet SEÇKİNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım süresince bana katkıda bulunan ve yardımlarını esirgemeyen tüm bölüm hocalarıma ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan, maddi ve manevi beni her konuda destekleyen ve bugünlere gelmemi sağlayan değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2005

İpek AKIN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. CAMLAR	3
2.1. Camların Genel Tanımı	3
2.2. Camın Yapısı	4
2.3. Camların Özellikleri	7
2.3.1. Camların Termal Genleşmesi	7
2.3.2. Camların Kimyasal Kararlılıkları	9
2.4. Bileşim ve Özelliklerine Göre Camlar	9
2.4.1. Vitrikiye Silis	9
2.4.2. Soda-Kireç-Silika Camları ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$)	10
2.4.3. Bor-Silikat Camları ($\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)	11
2.4.4. Kurşun-Silikat Camları ($\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$)	12
2.4.5. Alumina-Silikat Camları ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$)	12
2.4.6. Fosfat Camları	13
2.5. Cam Oluşum Kriterleri	13
2.5.1. Goldschmidt Teorisi	14
2.5.2. Zachariasen Teorisi	14
2.5.3. Sun Teorisi	14
2.5.4. Stanworth Teorisi	15
3. CAM SERAMİKLER	16
3.1. Camlarda Faz Dönüşümleri	17
3.1.1. Camların Kristalizasyonu	17
3.1.2. Çekirdeklenme	18
3.1.3. Camlarda Faz Ayrışması	22
3.1.4. Kontrollü Kristalizasyon Isıl İşlemleri	26
3.1.5. Cam-Seramiklerde Kullanılan Çekirdeklenme Katalistleri	28

4. İŞLENEBİLİR CAM SERAMİKLER	38
4.1. Mika Esaslı İşlenebilir Cam Seramikler	38
4.1.1. %11,2 F ve %5,2 Na ₂ O İşlenebilir Cam Seramikleri	39
4.1.1.1. Kristalizasyon	41
4.1.1.2. Çekirdeklenme ve Kristalizasyon Kinetiği	42
4.1.1.3. İşlenebilirlik	43
4.1.2. %11,5 F ve %6,4 Na ₂ O/K ₂ O İşlenebilir Cam Seramikleri	47
4.2. Tıpta Kullanılan Biyocam Seramiklerde Gelişmeler	48
4.2.1. Giriş	48
4.2.2. Biyocam Seramiklerdeki Gelişmeler, Mevcut Durum, İhtiyaçlar ve Hedefler	49
4.2.3. İşlenebilir Cam Seramikler ve Biyo-Uyumlulukdaki Gelişmeler	50
4.2.3.1. Na ₂ O-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -F Sistemindeki Düzlemsel, Yaprak Şekilli Mika Kristallerine Sahip İşlenebilir Cam-Seramik Sistemi	50
4.2.3.2. Kavisli Mika Kristalleri İle İşlenebilirliği Arttırılmış Na ₂ O/K ₂ O-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -F Cam-Seramik Sistemi	51
4.2.3.3. Mika ve Kordierit Kristallerine Sahip Na ₂ O/K ₂ O-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -F Cam-Seramik Sistemi	52
4.2.3.4. Biyoaktif Cam-Seramiklerdeki Gelişmeler	53
4.2.3.5. Florophlogopite Mika Kristallerinin Çöktürüldüğü Ana Cam Faza CaO ve P ₂ O ₅ İlavesi	54
4.2.3.6. Kimyasal ve Mekanik Özellikler	55
5. BİYOMALZEMELERİN BİYOAKTİVİTE KARAKTERİZASYONU	56
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	59
6.1. Camların Hazırlanması ve Döküm	59
6.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)	61
6.3. Camlara Uygulanan Isıl İşlemler	61
6.4. Cam-Seramiklerin X-Işınları Difraksiyon Analizi	62
6.5. Mikroyapı Analizleri	62
6.6. Mikrosertlik Testleri	62
6.7. İşlenebilirlik Testleri	63
6.8. Biyoaktivite Karakterizasyonu	63
6.8.1. Yapay Vücut Sıvısı (Simulated Body Fluid-SBF) Hazırlama	63
6.8.2. Yüzey Karakterizasyonu	65
6.8.3. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Analizi	65

7. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İNCELENMESİ	66
7.1. Bileşimlerin Camlaşma ve Döküm Özellikleri	66
7.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri	66
7.3. Kristalizasyon Isıl İşlemleri Uygulanan Numunelerin XRD Analizleri	68
7.4. Mikroyapı Analizleri	71
7.5. Mikrosertlik Testleri	75
7.6. İşlenebilirlik Testleri	78
7.7. Biyoaktivite Karakterizasyonu Sonuçları	79
7.7.1. Mikroyapı karakterizasyonu	79
7.7.2. İnce Film XRD Analizleri	82
7.7.3. FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrometre) Analizleri	84
7.7.4. Yapay Vücut Sıvısının ICP Analizleri	85
7.8. Genel Sonuçlar	88
7.9. Öneriler	90
KAYNAKLAR	91
EKLER	94
ÖZGEÇMİŞ	97

KISALTMALAR

XRD	: X-ışınları Difraksiyonu
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TF-XRD	: İnce film X-ışınları Difraksiyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T0	: TiO ₂ içermeyen bileşim
T1	: Ağırlıkça %1 TiO ₂ içeren bileşim
T2	: Ağırlıkça %2 TiO ₂ içeren bileşim
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HCA	: Hidroksikarbonapatit
ICP	: Inductively Coupled Plasma
M7A3	: Ağırlıkça 7:3 oranında mika ve apatit içeren bileşim
SBF	: Yapay vücut sıvısı (Simulated Body Fluid)

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1. Macor'a ait bileşenlerin ağırlık %'si olarak kompozisyonu.....	38
Tablo 4.2. Corning işlenebilir cam seramiklerinin özellikleri.....	39
Tablo 4.3. Mol yüzdesi olarak 3-15 Na ₂ O, 7-23 MgO, 10-30 Al ₂ O ₃ , 45-70 SiO ₂ , 3-6 F olarak verilen bileşime sahip malzemenin fiziksel özellikleri.....	51
Tablo 4.4. Flourophlogopite mika kristallerine sahip en iyi işlenebilir cam seramiklerin özellikleri.....	52
Tablo 4.5. İşlenebilir mika (phologopite) kordierit cam seramiklerin özellikleri.....	53
Tablo 5.1. Yapay vücut sıvısı ve kan plazmasının iyon konsantrasyonları.....	57
Tablo 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan cam bileşimleri.....	60
Tablo 6.2. X-ışınları difraksiyonu analizi için hazırlanan numunelere uygulanan ısı işlemler.....	61
Tablo 6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı analizi ve mikrosertlik testleri için silindir numunelere uygulanan ısı işlemler.....	62
Tablo 6.4. Disk numunelere uygulanan ısı işlemler.....	63
Tablo 6.5. Yapay vücut sıvısı (SBF) hazırlamada kullanılan bileşikler.....	64
Tablo 7.1. Bileşimlere ait cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları.....	68
Tablo 7.2. Kompozisyonlara ait mikrosertlik değerleri.....	75
Tablo 7.3. İşlenebilirlik test sonuçları.....	79
Tablo 7.4. Çözeltilerin pH değerlerinin zamana bağlı değişimleri.....	85
Tablo 7.5. %0, %1 ve %2 TiO ₂ içeren numunelere ait çözeltilerin zamana bağlı olarak kalsiyum, fosfor ve sodyum iyonlarının değişimi.....	86

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Sıcaklık-Hacim Değişimi	3
Şekil 2.2 : SiO ₂ 'nin (a) kristal ve (b) amorf yapısı.	4
Şekil 2.3 : Silikat yapıları için çeşitli anyon grupları	5
Şekil 2.4 : SiO ₂ ile Na ₂ O arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı.....	6
Şekil 2.5 : SiO ₂ ile CaO arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon ile oluşan camın yapısı.....	7
Şekil 3.1 : Camdan cam-seramik oluşumu.....	16
Şekil 3.2 : Camlarda Faz Dönüşümleri	17
Şekil 3.3 : Viskos bir sıvı için homojen çekirdeklenme ve büyüme hızları.....	19
Şekil 3.4 : (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.....	24
Şekil 3.5 : Cam seramiklerin ısıtılması.....	26
Şekil 3.6 : Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının yakın olduğu sıcaklık – hız grafiği.....	27
Şekil 3.7 : Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının farklı olduğu sıcaklık – hız grafiği.....	27
Şekil 3.8 : Çok bileşenli lityum-silikat camında oluşan lityum disilikat kristalleri.....	34
Şekil 4.1 : MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemine ait faz diyagramı.....	39
Şekil 4.2 : MAS sistemindeki camdan MgO ve Al ₂ O ₃ 'ce zenginleştirilmiş droplet fazın çökmesi.....	40
Şekil 4.3 : Şekil 4.2'deki MAS sistemindeki camın %11,2 mol oksijen iyonunun flor iyonu ile yer değiştirmesi sonucunda oluşan mikroyapı görüntüsü.....	41
Şekil 4.4 : F ve %5,2 mol Na ₂ O ilave edilmiş MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ bileşimindeki camın mikroyapı görüntüsü.....	42
Şekil 4.5 : Şekil 4.4'de görülen camın hızlı soğutulması sonucu oluşan küçük dropletler	42
Şekil 4.6 : Şekil 4.5'de verilen camın tekrar ısıtılarak 780°C'de sellaite (MgF ₂) ve norbergite (2MgO.SiO ₂ .MgF ₂)'nin kristalizasyonu.....	43
Şekil 4.7 : Şekil 4.6'da verilen cama 980°C'de ısıtılmasıyla elde edilen büyük sodyum phlogopite kristalleri.....	43
Şekil 4.8 : Na ₂ O-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -F ana cam fazında oluşan büyük sodyum phlogopite kristalleri.....	44
Şekil 4.9 : Phlogopite yapısının şematik gösterimi.....	44
Şekil 4.10 : Phlogopite yapısının küçük bir parçasının şematik gösterimi.....	45
Şekil 4.11 : Phlogopite yapısındaki (001) düzleminin şematik gösterimi.....	45

Şekil 4.12	: Uzun süre ısıtıl işlem görmüş camdaki Na-phlogopite kristalleri.....	47
Şekil 4.13-		
4.14	: Phlogopite kristallerinin küresel lamelli düzeni.....	47
Şekil 4.15-		
4.16	: Phlogopite kristalinin küresel lamelli dizilimi.....	48
Şekil 4.17	: (a) Teknik camdaki kordierit kristal hatası (b) Bükülmüş phlogopite mika kristallerindeki kordierit kristalleri.....	53
Şekil 4.18	: Az miktarda CaO/P ₂ O ₅ eklenmiş ana camın hızlı soğutulmasından sonraki karışmaz yapı.....	54
Şekil 4.19	: Yüksek miktarda CaO/P ₂ O ₅ eklenmiş ana camın hızlı soğutulmasından sonraki karışmaz yapı.....	54
Şekil 5.1	: CaO-SiO ₂ içeren bir cam-seramikte yüzeyde apatit oluşumunun şematik gösterimi.....	58
Şekil 6.1	: Biyoaktivite deney düzeneği.....	65
Şekil 7.1	: M7A3(%0 TiO ₂) bileşimine ait DTA eğrisi.....	67
Şekil 7.2	: M7A3(%1 TiO ₂) bileşimine ait DTA eğrisi.....	67
Şekil 7.3	: M7A3(%2 TiO ₂) bileşimine ait DTA eğrisi.....	68
Şekil 7.4	: M7A3 (%0 TiO ₂) bileşimine ait XRD diyagramı.....	69
Şekil 7.5	: M7A3 (%1 TiO ₂) bileşimine ait XRD diyagramı.....	70
Şekil 7.6	: M7A3 (%2 TiO ₂) bileşimine ait XRD diyagramı.....	71
Şekil 7.7	: TiO ₂ içermeyen numuneye 610°C’de 1 saat çekirdeklendirme, 820°C’de 4 saat kristalizasyon ısıtıl işlemi uygulanan durumdaki mikroyapı. (a) x1000 büyütme, (b) x3500 büyütme.....	72
Şekil 7.8	: %1 TiO ₂ içeren bileşime ait mikroyapı görüntüsü.....	73
Şekil 7.9	: %2 TiO ₂ içeren bileşime ait mikroyapı görüntüsü.....	74
Şekil 7.10	: M7A3 (%0 TiO ₂) grubu numunelerin zamana bağlı sertlik değerleri.....	76
Şekil 7.11	: M7A3 (%1 TiO ₂) grubu numunelerin zamana bağlı sertlik değerleri.....	77
Şekil 7.12	: M7A3 (%2 TiO ₂) grubu numunelerin zamana bağlı sertlik değerleri.....	77
Şekil 7.13	: TiO ₂ içermeyen numunenin yapay vücut sıvısı içerisinde 1 saat bekletildikten sonraki yüzey görüntüsü.....	80
Şekil 7.14	: TiO ₂ içermeyen numunenin yapay vücut sıvısı içerisinde 2 hafta bekletildikten sonraki yüzey görüntüsü.....	80
Şekil 7.15	: TiO ₂ içermeyen numunenin yapay vücut sıvısı içerisinde 4 hafta bekletildikten sonraki kesit görüntüsü.....	81
Şekil 7.16	: %1 TiO ₂ içeren numunenin yapay vücut sıvısı içerisinde 4 hafta bekletildikten sonraki kesit görüntüsü.....	81
Şekil 7.17	: %2 TiO ₂ içeren numunenin yapay vücut sıvısı içerisinde 4 hafta bekletildikten sonraki kesit görüntüsü.....	82
Şekil 7.18	: TiO ₂ içermeyen numuneye ait TF-XRD sonuçları.....	83
Şekil 7.19	: %1 TiO ₂ içeren numuneye ait TF-XRD sonuçları.....	83
Şekil 7.20	: %2 TiO ₂ içeren numuneye ait TF-XRD sonuçları.....	84
Şekil 7.21	: M7A3 bileşimine (%0, %1, %2 TiO ₂) ait numunelerin FTIR analizi sonuçları.....	85
Şekil 7.22	: Numunelere ait çözeltilerdeki fosfor iyonlarının değişimi.....	86
Şekil 7.23	: Numunelere ait çözeltilerdeki kalsiyum iyonlarının değişimi.....	87
Şekil 7.24	: Numunelere ait çözeltilerdeki sodyum iyonlarının değişimi.....	87

**POTASYUM MİKASI VE FLORAPATİT İÇEREN CAM SERAMİKLERİN
KRİSTALİZASYON DAVRANIŞLARI, İŞLENEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE DEĞİŞEN ORANDA ÇEKİRDEKLENME KATALİSTİ (TiO₂)
İLAVESİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ VE BİYOAKTİVİTE
KARAKTERİZASYONU**

ÖZET

İşlenebilir cam-seramikler, diğer tüm cam-seramikler malzemeler gibi çekirdeklenme ve kristal büyütme ısıtma işlemleri ile üretilmektedirler. Mikrokristaller halinde mika ve florapatit fazları içeren işlenebilir cam seramikler vücutta kemik implantı ve kemik ikame olarak kullanılabilen yeni malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Cam matris içerisinde uniform olarak dağılmış ve rastgele sıralanmış mika tabakaları ile diğer cam seramiklerden daha iyi işlenebilirlik özelliğine sahip malzemeler elde edilebilmektedir.

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında ağırlıkça 7:3 oranında potasyum mikası ve florapatit içeren cam bileşimlerine farklı oranlarda çekirdeklenme katalisti (TiO₂) ilavesi yapılarak cam bileşimleri hazırlanmıştır ve uygun sıcaklıklarda dökülerek bu kompozisyonlara ait camlar elde edilmiştir. Diferansiyel termal analiz (DTA) ile cama ait cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları, X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri ile yapı içinde oluşan fazlar ve oluşma sıraları belirlenmiştir. Yapılan XRD analizleri ile her bileşim için florapatit ile mikanın aynı sıcaklıkta temel cam fazından çıktığı belirlenmiştir. Elde edilen DTA ve XRD verilerinden cam seramik üretimi için gerekli ısıtma işlem sıcaklıkları belirlenmiştir.

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında mikroyapı karakterizasyonu, mikrosertlik ve işlenebilirlik testleri için silindir ve disk şeklinde numuneler dökülmüştür. Elde edilen numunelere belirlenen sıcaklıklarda ısıtma işlemleri uygulanarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı karakterizasyonu, mikrosertlik testleri ile sertlikleri ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda disk numunelere matkapla delerek işlenebilirlik testleri uygulanmıştır.

Çalışılan bileşimlere yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde in-vitro biyoaktivite testi uygulanmıştır. In-vitro biyoaktivite karakterizasyonu sonucunda numune yüzeyinde oluşan tabakanın hangi faza ait olduğunun belirlenmesi amacıyla ince film XRD (TF-XRD) analizi yapılmıştır. Numune yüzeyinde oluşan tabakanın morfolojisinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Yapay vücut sıvısı (SBF) içerisine yerleştirilen numuneler ile çözelti arasındaki iyon alışverişinin belirlenmesi için ICP (inductively coupled plasma) tekniğinden yararlanılmıştır. In-vitro biyoaktivite testi sonucunda numune yüzeyinde oluşan fazların moleküler bağ karakterizasyonunun belirlenmesi için FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda, çalışılan bileşimlerde artan TiO₂ ile birlikte camlara ait cam geçiş sıcaklıklarının düştüğü, TiO₂ ilavesi ile mikroyapının farklılık gösterdiği belirlenmiştir.

Cam bileşimine ağırlıkça %4 ve %6 TiO₂ ilavesi ile potasyum mikasının yapı içerisinde elde edilememesi, sadece florapatit piklerine rastlanması ile çekirdeklenme katalisti olarak ilave edilen TiO₂'nin florapatitin kristalleşmesini teşvik ettiği sonucuna ulaşılmıştır.

Kullanılan kompozisyonlarda yapı içerisinde mika fazının oluşturulması ile işlenebilir cam-seramiklerin elde edildiği gözlenmiştir. İşlenebilirlik özelliklerinin yanı sıra malzemelere uygulanan in-vitro biyoaktivite karakterizasyonu sonucunda numune yüzeylerinde hidroksikarbonapatit tabakasının oluştuğu ve bu tabaka kalınlığının zamanla arttığı gözlenmiştir.

THE EFFECT OF NUCLEATING AGENT (TiO₂) ADDITION ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR, MACHINABILITY OF POTASSIUM MICA AND FLOURAPATITE CONTAINING GLASS CERAMICS AND BIOACTIVITY CHARACTERIZATION

SUMMARY

Machinable glass ceramics are produced by similar production methods like other glass ceramics with nucleation and controlled crystallization heat treatment. Machinable glass ceramics containing microcrystalline phases of mica and apatite can be considered as new materials for bone implants and substitutes in human body. Such a glass ceramic has a better machinability than others due to the large amount of layered mica phase which is oriented randomly and distributed uniformly in glass matrix.

In the first stage of the experimental studies, glass compositions having 3:7 weight ratio of flourapatite to potassium mica with different amount of nucleation agent (TiO₂) were prepared and melted at proper temperatures. Differential thermal analysis (DTA) and X-Ray diffraction (XRD) methods were applied in order to determine glass transition and crystallization temperatures and characterize phase precipitation sequence and identify phases. According to the DTA and XRD results, heat treatment programmes of glass-ceramic production were determined.

In the second stage of the experimental studies, disc and cylindrical shaped samples were prepared to determine the microstructural and mechanical properties in terms of microhardness and machinability. Heat treatment methods were applied to the glass specimens in order to make microstructural characterization by using scanning electron microscope (SEM) and microhardness test for determining hardness values of the specimens and according to the obtained results, machinability test was applied by drilling.

In order to investigate the bioactivity of the obtained glass-ceramics, samples were characterized by in-vitro characterization in simulated body fluid (SBF). The thin film X-Ray Diffraction (TF-XRD) analysis was used to investigate the phases which were precipitated on the surfaces of the specimens. Microstructure analysis of the surfaces was made by scanning electron microscope (SEM). Changes in the concentrations of calcium, sodium and phosphorous of these solutions were made by Inductively Coupled Plasma (ICP) spectrometer. The molecular bonding characterization was applied by using Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR).

As a result of the experimental studies, when the titania addition increases, glass transition temperature of the compositions decreases and some microstructural changes are observed.

It is observed that, the formation of potassium mica phase is empeded by the addition of 4wt% and 6wt% titania. In these two compositions, only flourapatite crystals are precipitated from base glass system, so it can be concluded that, titania enhances the formation of flourapatite.

For selected glass ceramic compositions, machinability is obtained by the precipitation of potassium mica in the base glass matrix. The results of the bioactivity characterization show that hydroxycarbonateapatite (HCA) layer formation on the surfaces are obtained for all glass-ceramic compositions.

1. GİRİŞ

Cam seramikler; özel bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen, camlardan daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha yüksek refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısı genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir. Bu malzemelerin avantajları metallere oranla yüksek sıcaklıklarda kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı daha dayanıklı ve kullanım yerine göre metal parçalardan daha düşük yoğunluğa sahip olmalarıdır. Bu avantajlara rağmen, seramik malzemelerin tokluk ve sünekliklerinin düşük olması geniş alanlardaki kullanımlarını sınırlamaktadır. Seramik malzemelerin mikroyapıları geliştirilerek mekanik özellikleri iyileştirilebilir [1].

Cam seramikler, sertlik, aşınma direnci, oksidasyona ve yüksek sıcaklığa dayanım, boyutsal kararlılık, optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı özel uygulamalarda kullanılırlar. Cam seramiklerin genel kullanım alanlarına örnek olarak elektronik yalıtım, fırın üstleri, inşaat malzemeleri, dişçilik ve vücut protezleri verilebilir [2].

Cam seramiklerde işlenebilirlik özelliği, bileşimlerde en az hacimce 2/3 oranında mika fazının çöktürülmesi ile sağlanmaktadır. Mika esaslı işlenebilir cam-seramikler mükemmel işlenebilirlik ve ısı şok direncine sahiptirler. İşlenebilir cam seramiklerin insan vücudunda kemik veya diş implantı olarak kullanılabilmesi için cam bileşimine florapatit ilave edilerek bu malzemelere yüksek biyouyumluluk ve biyoaktivite özellikleri kazandırılır [2,3].

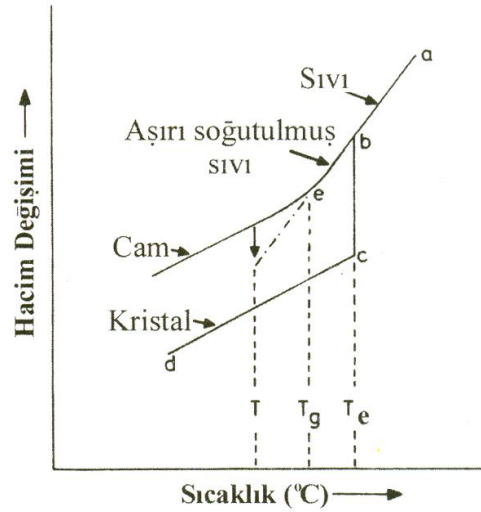
Cam-seramiklerin yapılarına ilave edilen çekirdeklenme katalistleri ile hacim içerisinde yüksek çekirdeklenme hızları oluşturulabilir. Çekirdeklenme katalistleri, cam içinde yüksek yoğunlukta çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek kontrollü kristalizasyon koşullarının sağlanmasının temelini oluştururlar. Cam yapısına ilave edilen çekirdeklenme katalistleri ile yapı içerisinde daha fazla hacim kristalizasyonu sağlanabilir. Ayrıca yapı içerisinde oluşması beklenen fazların kristalizasyon sıcaklığı ve süresi azaltılarak istenen özelliklere sahip cam-seramiklerin üretimi kolaylaştırılabilir.

Bu çalışmada, ağırlıkça 7:3 oranında potasyum mikası ($K_2Mg_3AlSi_3O_{10}F_2$) ve florapatit ($Ca_5(PO_4)_3F$) içeren işlenebilir cam-seramiklerin TiO_2 içermeyen, ağırlıkça %1 ve %2 TiO_2 içeren bileşimlerinin kristalizasyon davranışları, işlenebilirlik zellikleri, TiO_2 'nin mikroyapıya olan etkisi ve her üç bileşiminin in-vitro biyoaktivitesi incelenmiştir.

2. CAMLAR

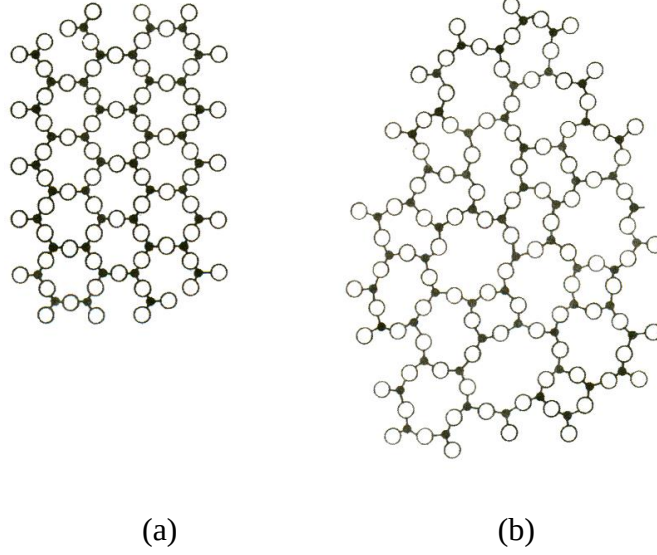
2.1. Camların Genel Tanımı

Cam yüksek sıcaklıkta eriyik halden hızlı bir biçimde oda sıcaklığına soğutulan ve bu esnada kristalleşme göstermeyen amorf bir malzemedir. Bir maddeye dışarıdan yeteri kadar enerji verilirse sıvı hale geçer. Soğutulduğunda ise katılaşır. Atomların düzenli dizildikleri bir kristal malzemede ergitme sıcaklığının altında lineer katılaşma (doğrusal katılaşma) görülmektedir. Cam malzemelerde sabit bir ergime sıcaklığı olmayıp sıvı, aşırı soğutulmuş sıvı ve camsı durumları gözlenir. Hacim değişimi, atomların belirli bir düzende yapılanamamaları nedeniyle geçiş sıcaklığı adı verilen T_g noktasına kadar hızlıdır. Bu noktadan sonra büzülme gayet yavaş gerçekleşir. Sonuçta çok yoğun ve amorf yapılı, cam adı verilen malzeme elde edilmektedir. Kristalin malzeme sıvı halde B noktasına kadar soğur, C noktasından itibaren D'ye kadar katı olarak soğur ve T_e noktası katının ergime sıcaklığıdır. Camsı malzeme de B noktasına kadar sıvı olarak soğur. BC arasında aşırı soğumuş sıvı haldedir. T_g noktası dönüşüm sıcaklığıdır. Bundan sonra, katı görünümlü cam şeklindedir [4].



Şekil 2.1. Sıcaklık-Hacim değişimi [4].

Cam yapısı birim boyutta belirli bir düzen içerir. Örneğin silikat esaslı camlarda yapı silisyum dioksitten (SiO_2) oluşur. Silisyum +4 valans değerine sahip olup merkezde silisyum atomu, etrafında dört adet oksijen atomunun yer aldığı düzgün tetrahedralar oluşur. Her bir oksijen atomu iki silisyum atomu arasında bulunarak tetrahedraları birbirine bağlar ancak bu yapı kristalin malzemelerin aksine düzensizdir [4].



Şekil 2.2. SiO_2 'nin (a) kristal ve (b) amorf yapısı [4]

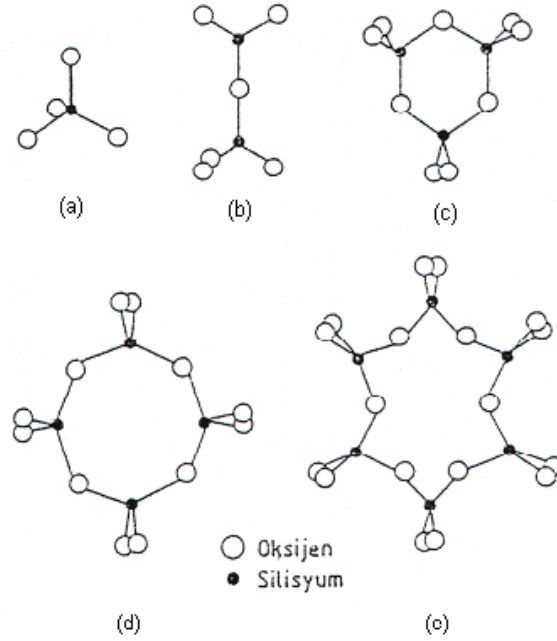
2.2. Camın Yapısı

Camlar organik, inorganik veya metalik esaslı olabilirler. Günlük kullanımda sıklıkla karşımıza çıkan cam eşyalar geniş hammadde seçeneğiyle üretilirler. Pencere camı, çeşitli amaçlarla kullanılan cam elyaflar ve cam seramik malzemeler oksit esaslı camlar olup, silika (SiO_2) ile birlikte diğer bazı oksitlerden oluşur. İyi camlaşma kabiliyetine sahip olan silika, geliştirilen pek çok camda yer almaktadır [5].

Camın yapısında atomlar düzensiz olarak dizilmişlerdir. Atomik, iyonik ve kovalent bağ ile bağlanırlar. Tüm camlarda birim boyutta düzen olmasına rağmen bu düzen sürekli korunamamaktadır. Silika camında Si-O atomları tetrahedra oluştururlar. Si atomu dört tane oksijen atomu ile çevrelenir. Her oksijen iki tetrahedra arasında paylaşılır [6].

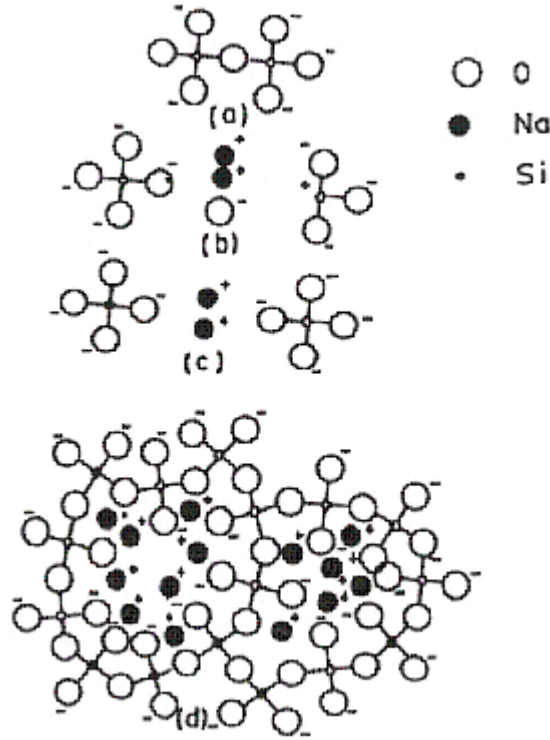
Silikat camlarının üç boyutlu ağ yapısında, SiO_4^{4-} tetrahedraları arasında çok sayıda köprü yapıcı oksijen bulunmaktadır. Silikatlar ile silika tetrahedraları arasında bir fark vardır; silika tetrahedrasında SiO_4^{4-} birimi birbirleri ile zincir şeklinde bağlanırken, silikatlarda ise zincir noktalarında Mg^{2+} veya Na^+ gibi diğer katyonlar

bulunur. SiO_4^{4-} birimi ve farklı yapıları ile Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi katyonlarla elektrik yükünün eşitlenmesi sonucu silikat kristalleri oluşturulur. SiO_4^{4-} ve diğer anyon yapıları Şekil 2.3’de gösterilmektedir [5].



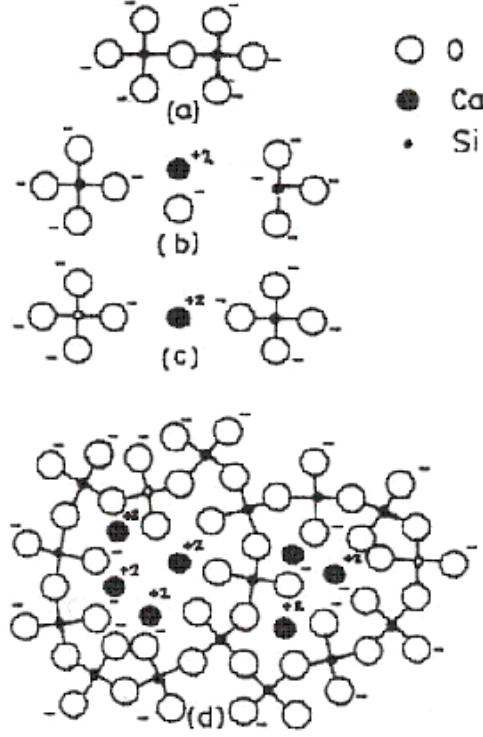
Şekil 2.3. Silikat yapıları için çeşitli anyon grupları (a) SiO_4^{4-} , (b) $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, (c) $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ (d) $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, (e) $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ [5]

Silikat kristallerinde Si^{4+} ve O^{2-} iyonları dışındaki Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi diğer iyonlar kristal yapısının belirlenmesinde işlevsel bir rol oynarlar. Bu tür iyonlar SiO_4^{4-} ağındaki arayer boşluklarında gelişigüzel biçimde yer alırlar. Cam içerisinde tetrahedrlr arasındaki bağ açılarının sabit olmayışı, düzensiz boyut ve şekle sahip hollerin artmasına neden olur. Cam bileşiminde bulunan sodyum gibi katyonların ağ yapısı üzerindeki etkileri ve ağ içindeki konumları Şekil 2.4 ve 2.5' de iki boyutlu olarak gösterilmiştir [5,7].



Şekil 2.4 SiO₂ ile Na₂O arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon sonucu oluşan camın yapısı, (a) SiO₂ yapısı, (b) Na₂O' in yapıya girmesi, (c) Na₂O' in oksijen bağı koparması, (d) Na⁺ iyonlarının hollere yerleşmesi [7].

Şekil 2.4.(a)' da Si-O ağ yapısı gösterilmiştir, (b)'de, bu yapıya giren Na₂O' nun Si-O bağı koparıp köprü yapıcı oksijeni çıkardığı, (c)'de ise çıkarılan köprü yapıcı oksijenin, bir oksijen atomu eksik olan sağdaki tetrahedrin silisyum atomu tarafından kuvvetli bir şekilde çekilmesi temsil edilmiştir. Yapıya çok sayıda Na₂O moleküllerinin girmesi durumunda bunların her biri Si-O bağlarını koparır ve tetrahedrlerdeki doymamış oksijen iyonları sodyum iyonları tarafından nötralize edilirler. Sonuçta oluşan cam yapısı Şekil 2.4.(d)' de gösterilmiştir. Bu yapıdan anlaşıldığı gibi, sodyum iyonları, elektriksel nötralizasyonu sağlayacak şekilde silikatın açık yapısında (hollerde) yer alırlar. Cam yapısındaki Na⁺ iyonlarının O₂ iyonlarını tutma kuvveti, daha küçük çaplı fakat daha yüksek valanslı Si⁴⁺ iyonlarından daha düşüktür. Bu nedenle sodyum iyonları yapı içinde hareket etme eğilimi gösterirler. Eğer Na⁺ iyonu içeren bir cama elektrik potansiyeli uygulanırsa sodyum iyonları katoda doğru hareket ederler ve camın anot tarafındaki Na⁺ iyonu konsantrasyonu azalır ve sonuçta akım geçmez. Cam yapısına sodyum iyonları yerine kalsiyum iyonlarının girmesi ve CaO-SiO₂ cam yapısını oluşturması Şekil 2.5' de gösterilmiştir [7].



Şekil 2.5. SiO₂ ile CaO arasındaki reaksiyon ve bu reaksiyon ile oluşan camın yapısı [4]. (a) SiO₂ yapısı, (b) CaO' in yapıya girmesi, (c) CaO' in oksijen bağını koparması, (d) Ca²⁺ iyonlarının hollere yerleşmesi [7].

Genel mekanizma yine SiO₄⁴⁻ tetrahedrlerindeki köprü yapıcı oksijenlerin Si-O bağlarının koparılması sonucu çıkarılması, pozitif ve negatif yüklerin dengelenmesidir. Ca²⁺ iyonları yaklaşık olarak Na⁺ iyonları ile aynı boyutta olmakla beraber elektrik yükü sodyum iyonunun iki katı olduğundan, oksijen iyonlarını tutma kuvveti daha yüksektir. Bağ kuvvetinin yükselmesi, ağ yapısındaki hollerde Ca²⁺ iyonlarının hareketinin daha sınırlı olmasına neden olur ve camın elektriksel iletkenliği düşer. Buna göre cam yapısındaki katyonların hareket yetenekleri boyut, valans ve ağ yapıcı oksijenlerle olan bağ kuvvetlerine bağlıdır [7].

2.3. Camların Özellikleri

2.3.1. Camların Termal Genleşmesi

Termal genleşme, atomların bir katı içinde harmonik olmayan vibrasyonlarından kaynaklanır. Katı malzemelerde atomlar arasında çekme ve itme kuvvetleri vardır. Bu kuvvetlerin dengelendiği mesafe atomlar arası denge mesafesidir. Denge mesafesini bozacak şekilde atomların birbirine yaklaştırılması veya uzaklaştırılması, karşı kuvvetleri harekete geçirir [8].

Termal genleşme katsayısı, birim uzunlukta çubuk şeklindeki bir malzemenin, 1°C’lik ısınmaya (ya da soğuma) karşılık, boyunda meydana gelen uzama (ya da kısalma) miktarıdır [6].

$$\text{Lineer termal genleşme katsayısı} \rightarrow \alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (2.1)$$

$$\text{Hacimsel termal genleşme katsayısı} \rightarrow \beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.2)$$

2.1 ve 2.2 denklemlerinde; L = uzunluk, V = hacim, P = sabit basınç olarak ifade edilmiştir. Cam gibi izotropik cisimler için $\beta = 3\alpha$ ’dır. Yapısal kimya açısından termal genleşme, atomlar arası çekim kuvvetlerinin yüksek olması durumunda, zayıf bağlardakine oranla daha düşük olacaktır [8].

Kompleks yapılu bileşiklerde birden fazla türde bağ olabilir ve farklı bağlardaki çekim kuvvetleri de birbirinden farklı olabileceğinden termal genleşme katsayısında anizotropi meydana gelir. Basit sıkı paketli bir latisin termal genleşmesi, simetri derecesi daha düşük ve daha kompleks yapılara göre daha yüksektir [8].

Temperlenmiş camda olduğu gibi yüksek iç gerilmeler istendiği zaman genleşme büyük olmalıdır. Bunun yanısıra metal cam bağlantılarında olduğu gibi birleştirme işlemlerinin uygulandığı sistemlerde, termal genleşme katsayılarının uyumlu olması gerekir [8].

Isıl genleşme katsayısının düşüklüğü genel olarak cam yapıcı oksit oranlarının yüksek oluşuna bağlanmaktadır. SiO₂ başta olmak üzere, B₂O₃, Al₂O₃ gibi oksitlerin kimyasal bağlarının güçlü oluşu, bu camlara ilişkin atom ve moleküllerin titreşimlerini kısıtlamakta, sonuçta ısı genleşme katsayılarının düşük kalmasına neden olmaktadır. Güçlü bağları kırıp zayıflatarak atom ve moleküllerin ısı titreşim genliğini ve buna bağlı olarak da camın genleşmesini arttıran oksitlerin başında alkali oksitler gelmektedir. Na₂O, K₂O, Li₂O alkali oksitleri ısı genleşme katsayısını arttıırırlar. CaO, MgO gibi toprak alkali oksitler de ısı genleşme katsayısını arttıırırlar. Ancak bu artış alkali oksitlerde olduğundan daha azdır. Bunun sonucu olarak alkali oksit yerine toprak alkali oksit ilave edilen camların ısı genleşme katsayısı düşmektedir [6].

2.3.2. Camların Kimyasal Kararlılıkları

Kimyasal dayanım, kullanım koşulları altında, camın; sulu çözeltiler ve atmosferik koşullar altındaki kararlılığını belirleyen bir özelliktir. Böyle bir özellik, cam bileşimi, ortam koşulları (test koşulları) tarafından kontrol edilir. Esas olarak su, asidik çözelti ve bazik çözeltiler göz önüne alınırlar [8].

Camdaki kimyasal dayanım mekanizmaları içinde en yaygın olarak gündeme gelen liç (sızma) işlemidir. Liç sırasında cam yapısı yerinde kalırken bu yapıda az çok kararlı konumlara yerleşmiş olan iyonlar ortamdaki diğer iyonlarla etkileşerek dışarıya doğru (ortama) hareket ederler. Örneğin, su ile temas eden soda-kireç cam yüzeyindeki Na^+ iyonları H_3O^+ iyonlarıyla yer değiştirir. Bu durumda öncelikle yüzeye en yakın Na^+ iyonları suya geçecek ve ortaya çıkan boşluk, hem sudan gelen H_3O^+ iyonlarıyla hem de yüzeyin giderek daha derinlerinden sınırlı bir hızla gelen başka Na^+ iyonlarınca doldurulacaktır. Böylece, H_3O^+ iyonlarıyla Na^+ iyonları cam içerisinde ters yönlerde ilerleyecektir. Sonuçta da yüzey özellikleri bileşim değişimine bağlı olarak değişecektir [6].

Kimyasal dayanım ölçümlerini etkileyen faktörler cam tanelerinin miktarı ve yüzey alanı, cam ağırlığının liç çözeltisinin hacmine oranı, liç çözeltisinin özellikleri ve çözeltinin yenilenme sıklığı, liç sıcaklığı olarak sıralanabilir. Bu faktörler, ölçüm sonuçları verilirken ve karşılaştırma yapılırken mutlaka belirtilmelidir [8].

2.4. Bileşim ve Özelliklerine Göre Camlar

Camlar; tek bileşenli, iki bileşenli ve çok bileşenli camlar olarak 3'e ayrılırlar. Bu sistemler içerisinde en önemli olanları vitrifiye silis, soda-kireç-silika, bor-silikat, kurşun-silikat, alumina-silikat ve fosfat camlarıdır [6,8]

2.4.1. Vitrifiye Silis

Silika camının bir diğer adı da vitrifiye silistir. Bu camın HF ve alkaliler dışındaki çözeltilere karşı kimyasal dayanımı yüksektir. Aynı zamanda düşük ısı genleşme katsayısına ($\alpha=0,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) dolayısıyla da yüksek ısı şok dayanımına sahiptir. Saf silika camları, görünür ve mor ötesi (ultraviyole) ışınlarını geçirirler. Optik özellikleri içerdikleri OH^- , alkali metal iyonları, geçiş metal (Cr, Fe, Ni gibi) iyonları Al^{+3} ve Ge^{+4} gibi elemanlara bağlıdır. Vitrifiye silis geçirgen ve yarı geçirgen olmak

üzere iki formda üretilir. Yarı geçirgen malzeme, yüksek saflığa sahip kumun ergitilmesiyle elde edilir ve pek çok küçük hava kabarcığı içerir. Si^{+4} katyonu çevresinde 4 adet O^{2-} anyonunu bağlayarak dört yüzlüleri (tetrahedralar) oluşturur. Tetrahedralar, kristalin silikada düzenli bir biçimde dizilmelerine rağmen camı formda (amorf) rastgele dağılırlar [6].

Kristalin ve camı silika için ergitme süreci gayet yavaştır. Ortaya çıkan camın akışkanlığı ise oldukça düşüktür. Bu da ergimiş camdaki gaz kabarcıklarının kolayca cam yüzeyine çıkarak uzaklaştırılmalarını engeller [6].

Silika camı, çok düşük genleşme katsayısına sahip olması nedeniyle uzay araçlarının camlarında, teleskop aynalarında ve düşük ısı genleşmenin gerektiği diğer uygulamalardaki kullanımı için ideal bir malzemedir [6].

2.4.2. Soda-Kireç-Silika Camları ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$)

Ticari camların çoğu bu bileşim sisteminde yer alırlar. SiO_2 mükemmel cam yapma özelliği, kolay bulunabilirlik ve ucuzluk avantajlarına sahiptir. Ergime sıcaklığı yüksektir (1700°C). Bu sisteme Na_2O ilavesi ile ergime sıcaklığı ve viskozite düşürülür. CaO bu tür camların kimyasal kararlılığını arttırmak amacıyla kullanılır. Bu üç temel bileşenin dışında kontrollü olarak veya cam hammaddesinden istenmeden yapıya giren bazı bileşenler vardır. Özellikle kontrollü olarak kullanılan bileşenler MgO ve Al_2O_3 'dür. Her ikisi de camın kimyasal kararlılığını arttırmaları. MgO özellikle viskozitenin sıcaklıkla değişim hızının kontrolü amacıyla kullanılır. Al_2O_3 ise kimyasal kararlılığı arttırmasının yanı sıra camın devitrifikasyon eğilimini bastırdığı için tercih edilir. Kimyasal kararlılığın arttırılması için toplam alkali miktarı düşürülerek %14'ün altında tutulmaya çalışılır. Diğer camlarda olduğu gibi soda-kireç-silikat camlarında da alkaliler kimyasal kararlılığı düşürürler [8].

Tipik bileşimleri %72,19 SiO_2 , %13,96 Na_2O , %9,55 CaO , %1,81 Al_2O_3 , %1,51 MgO , %0,59 K_2O , %0,17 BaO , %0,16 SO_3 , %0,12 Fe_2O_3 içermektedir [8].

Ticari soda-kireç camlarında, cam banyosundaki kabarcıkların uzaklaştırılması için kullanılan bileşimlere iyileştirme katkıları (fining agents) katılır. Arsenik ve antimon bu amaçla kullanılır [8].



As ve Sb düşük sıcaklıklarda oksijen alırlar ve yüksek sıcaklıklarda bu oksijeni bırakırlar. Rafinasyon üzerine bu etkileri NaNO_3 varlığında artar. Rafinasyon açısından istenen kabarcık boyutunun artması ve viskozitenin düşmesiyle büyüyen kabarcıkların yüzeye çıkmalarıdır [8].

$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ikili sistemi sıvı-sıvı faz ayrışması gösterir. Üçüncü bileşen olarak CaO'nun ilave edilmesi ile karışmazlık bölgesi genişler. Bu bölgede kontrollü veya kontrolsüz bir şekilde meydana gelecek kristalleşme, ergitme işlemi ve ergitme atmosferinden önemli ölçüde etkilenebilir. Örneğin, vakum altında çekirdeklenme ve büyüme eğilimi artarken, aşırı oksijen bu eğilimi düşürür. OH ve F viskoziteyi düşürür ve kristalleşme eğilimini artırırlar [8].

2.4.3. Bor-Silikat Camları ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

$\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde yarı kararlı karışmazlık vardır. Karışmazlık likidüs eğrisinin üstünde ise kararlı karışmazlık, altında ise yarı kararlı karışmazlık adını alır. Li, Ca gibi kuvvetli katyonların ilavesi ile yarı kararlı karışmazlık teşvik edilir. Amorf yapıdaki bor-silikat, etilsilikat ve boratların hidroliziyle elde edilir ve antikorozyon kaplama olarak kullanılır. Sol-gel prosesi ile elde edilen $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ jelleri ise sıcak presleme ile cama dönüştürülebilirler. Esas önemli olan sistemler $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemleridir. Na_2O içeren bor-silikat camları en yaygın kullanılan teknik cam bileşimlerini oluştururlar [8].

Alkali içeren bor-silikat camlarının karakteristik özelliği yarı kararlı faz ayrışması göstermeleridir. Bu ayrışma özelliğinden yararlanılarak, silis içeriği %96'ya ulaşan yüksek saflıkta ve çok düşük ısıl genleşmeye sahip silikat camları ve bunlardan meydana gelen ürünler elde edilir. Bunlar Vycor camları olarak adlandırılırlar ve elde edildikleri prosese de Vycor prosesi denir [8].

Prosesin dayandığı prensip, uygun bileşimdeki cama uygun bir ısı işlem uygulayarak faz ayrışması meydana getirmek, kimyasal kararlılıkları (asit dirençleri) birbirinden farklı olan bu fazlara bir liç işlemi uygulamak ve daha sonra tekrar ısıtarak yapıda yoğunluk artışına ve çekilmeye neden olan bir ısı işlem uygulamaktır [8].

Uygun bileşimdeki cam döküldükten sonra, faz ayrışmasına neden olacak ısı işlem uygulanır. Bu işlem sonucunda silikaca zengin camsı faz ile Na_2O ve B_2O_3 'ce zengin ikinci camsı faz oluşur. Silis konsantrasyonun çok yüksek olduğu camsı fazın asit direnci B_2O_3 ve alkali içeren camsı fazdan yüksektir. Bu özellikten yararlanarak ısı

işlem sonrası 3N HCl ve 5N H₂SO₄ çözeltisinde 100°C’de liç işlemi uygulanır. Bu işlemde öncelikle Na sonra da B asit çözeltisine geçer ve geride SiO₄ iskeletini bırakırlar. Bu yapıdaki silis miktarı %96 mertebesinde. Bu yapıya uygulanan sinterleme işlemi ile amorf yapılı silikanın viskoz akma sonucunda poroziteleri kapanır. Asit direnci yüksek, termal genleşme katsayısı düşük, ergime sıcaklığı yüksek silikat camı elde edilir [8].

Liç işleminden sonra, sinterleme işlemi uygulanmaz ise poroz yapılı malzeme filtre, katalist veya membran olarak kullanılabilir [8].

Vycor camının tipik bileşimi %60 SiO₂, %27,6 B₂O₃, %8,9 Na₂O ve %3,5 Al₂O₃ içermektedir. Bu bileşimin modifikasyonu ile özel aparat camları elde edilir. Bu tip camların kullanım alanları, büyük teleskop aynaları, laboratuvar eşyaları, yüksek voltajlı elektronik tüplerinde ve yüksek sıcaklık termometreleridir [8].

2.4.4. Kurşun-Silikat Camları (Na₂O-PbO-SiO₂)

Soda-kireç camlarının bileşimlerinde CaO’nun yerine PbO’nun geçmesi ile türetilen camlardır. Ancak soda-kireç camlarında CaO miktarı yaklaşık %15 ile sınırlı iken, kurşun-silikat camlarında PbO oranı %80 ve üzerine kadar çıkabilir [8].

PbO akışkanlaştırıcı etki gösterir, yumuşama noktasını düşürür ve camın işlenebilirliğini artırır. Dekoratif olarak kullanımı yaklaşık olarak 300 yıl öncesine kadar gider. Cama yüksek derecede parlaklık özelliği verir. Dekoratif amaç dışında, elektriksel amaçlı uygulamalarda ve yüksek absorpsiyon özelliği nedeni ile de X-ışınları gibi radyasyona karşı kalkan amaçlı kullanılmaktadır [8].

2.4.5. Alumina-Silikat Camları

Teknolojik öneme sahip alumina-silikat camları silis ve aluminanın dışında R₂O ve RO (alkali ve toprak alkali) oksitleri de içerirler. Al₂O₃-SiO₂ sisteminin önemli bir özelliği faz ayrışması göstermesidir. Nispeten düşük sıcaklıklarda, %7 - %55 mol Al₂O₃ bileşim aralığında faz ayrışması cam içinde cam faz ayrışması şeklinde olur. Alkali ve toprak alkalilerin ilavesi bu faz ayrışmasını bastırıcı bir etki gösterir. K₂O-Al₂O₃-SiO₂, Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ ve MgO-Al₂O₃-SiO₂ alumina-silikat camlarının önemli türlerindendir. MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemine az miktarlarda alkalilerin yanı sıra F ilavesi yapıldığında fluorophlogopite olarak adlandırılan ve işlenebilirliği sağlayan mika fazı oluşturulur [8].

Alkali içermeyen alumina-silikat camları yüksek yumuşama sıcaklıkları, düşük sıcaklıklarda çok yüksek viskoziteleri ve nispeten düşük termal genleşme katsayıları ile karakterize edilirler. Bu tür camlar, cam fiber üretiminde, deşarj lambalarında, yanma tüplerinde ve mutfak gereçlerinde kullanılırlar [8].

2.4.6. Fosfat Camları

Fosfat camlarının yapıları özellikle alkali oranı düşük olduğunda veya alumina oranı yüksek olduğunda silikat camlarının yapılarına çok benzerler. 5 valanslı P ve 4 valanslı Si iyonlarının boyutları birbirine yakın olup, P^{+5} iyonundaki fazla yük 3 valanslı Al ve bazen 2 valanslı Mg, Ca gibi iyonlarla nötralize edilir [8].

Saf fosfat camlarında 5 valanslı fosforun yapıya köprü yapmayan oksijenleri sokması nedeniyle, yapı çok zayıf hale gelir ve ergime sıcaklığı düşer. Bu nedenle alkali fosfat camlarının ergime sıcaklıkları bile saf fosfat camlarından daha yüksektir [8].

2.5. Cam Oluşum Kriterleri

Malzemelerin, ergime sıcaklığının altına aşırı soğutulmaları sonucunda cam oluşumu sağlanmaktadır. Aşırı soğuma miktarı, sıvının kristalleşmesi ve çekirdeklenmesi açısından termodinamik şartlarda bir engel oluşturur. Bir maddenin cam oluşturma kabiliyeti, ergime noktasının ya da likidüs sıcaklığının artması ile azalmaktadır. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda entropinin de yüksek olmasıdır. Cam oluşumunu etkileyen faktörlerden biri de soğuma hızıdır. Teorik olarak sıvı fazdan başlayarak kristalizasyonu önleyecek kadar hızlı soğutulabilen her malzeme cam haline dönüştürülebilir. Ancak pratikte gerçekleştirilebilecek soğuma hızları sınırlı olduğundan, pratik olarak sağlanabilen soğuma hızlarıyla kristalizasyonun önlenmesi durumunda camsı faz elde edilebilir. Kolayca camlaşabilen malzemelerde ise, yüksek soğuma hızına ihtiyaç olmaz ve bu malzemelerde kristalleşme olursa çok düşük miktarda olur. Ayrıca, bu malzemelerde kristalizasyon hızı da oldukça düşüktür. Camları kalıcı kılan faktörlerden düşük kristalizasyon hızına ek olarak kristalleşmeye karşı direnç (viskozite) gösterilebilir. Viskozite değerinin ergime sıcaklığı civarında yüksek olması kalıcı cam oluşturmak için gereklidir [5].

Oksit esaslı malzemelerin cam oluşturma eğilimleri için önerilen değişik teoriler Goldschmidt Teorisi, Zachariasen Teorisi, Sun Teorisi ve Stanworth Teorisi olarak sıralanabilir [5].

2.5.1. Goldschmidt Teorisi

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

2.5.2. Zachariasen Teorisi

Zachariasen cam yapısının oluşabilmesi için şu kuralların gerekliliğini ortaya koymuştur;

1. Oksijen iyonları ikiden fazla katyona bağlı olmamalıdır.
2. Merkezi katyon etrafındaki oksijen iyonları koordinasyon sayısı 4 veya daha düşük olmalıdır.
3. Tetrahedrlr birbirleri ile kenar ve yüzeylerinden değil, köşelerinden bağlı olmalıdır.
4. Tetrahedrlerin en az üç köşeleri diğerleri tarafından paylaşılmalıdır [1].

2.5.3. Sun Teorisi

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

2.5.4. Stanworth Teorisi

Bu teoriye göre oksitlerin cam yapıcı özellik taşıyabilmeleri için;

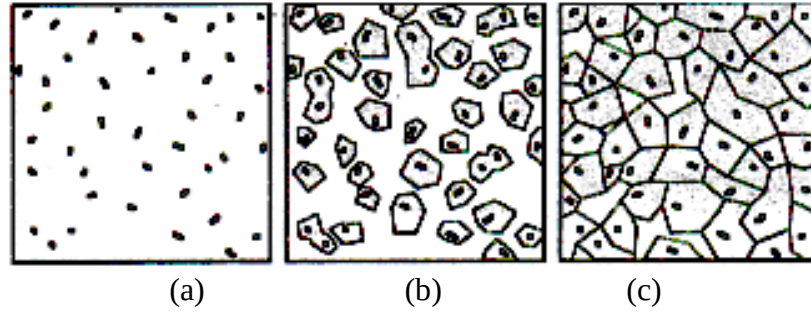
1. Katyon valansı 3 veya daha fazla olmalıdır.
2. Cam yapma eğiliminin artması için katyon boyutunun küçültülmesi gerekir.
3. Anyon ve katyonun elektronegativiteleri arasındaki fark Pauling skalasında 1,5 - 2,1 arasında olmalıdır [1].

Stanworth bu kriterlerin ışığında oksitleri 4 ana grupta toplamıştır;

1. Kuvvetli cam yapıcılar; SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , As_2O_3 .
2. Orta derecede cam yapma eğilimi gösterenler; bunlar ancak hızlı soğutma ile cam oluşturabilirler. Sb, V, W, Te gibi metallerin oksitleri bu sınıfa girer.
3. Ara oksitler; bunların hızlı soğutma ile tek başlarına cam yapabilme özellikleri yoktur. Ancak cam oluşturan oksitlerle ikili kombinasyonlarında cam yapabilirler. Al, Ga, Ti, Ta, Nb, Zr gibi metallerin oksitleri bu özelliği taşır. Örneğin alümina tek başına cam oluşturamazken, cam şebekesinin oluşumunda yer alabilmektedir.
4. Cam yapmayan oksitler; yukarıda açıklanan bu kriterler değişik oksitlerin camlaşma özelliklerini açıklamakla birlikte, bu kriterlere uymayan bazı istisnalar da vardır [1].

3. CAM SERAMİKLER

Cam-seramikler kristalleşmeye uygun camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Kontrollü kristalizasyon çekirdeklenme ve kristal büyümesi aşamalarından meydana gelir. Cama ilave edilen metal veya oksitler çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda etkin bir rol oynarlar. Kristalin fazlar bu çekirdekler üzerinden büyürler. Kristalizasyon ısı işlemi koşullarına ve cam bileşimine bağlı olarak bir miktar kalıntı cam fazı yapılarında bulunabilir [8].

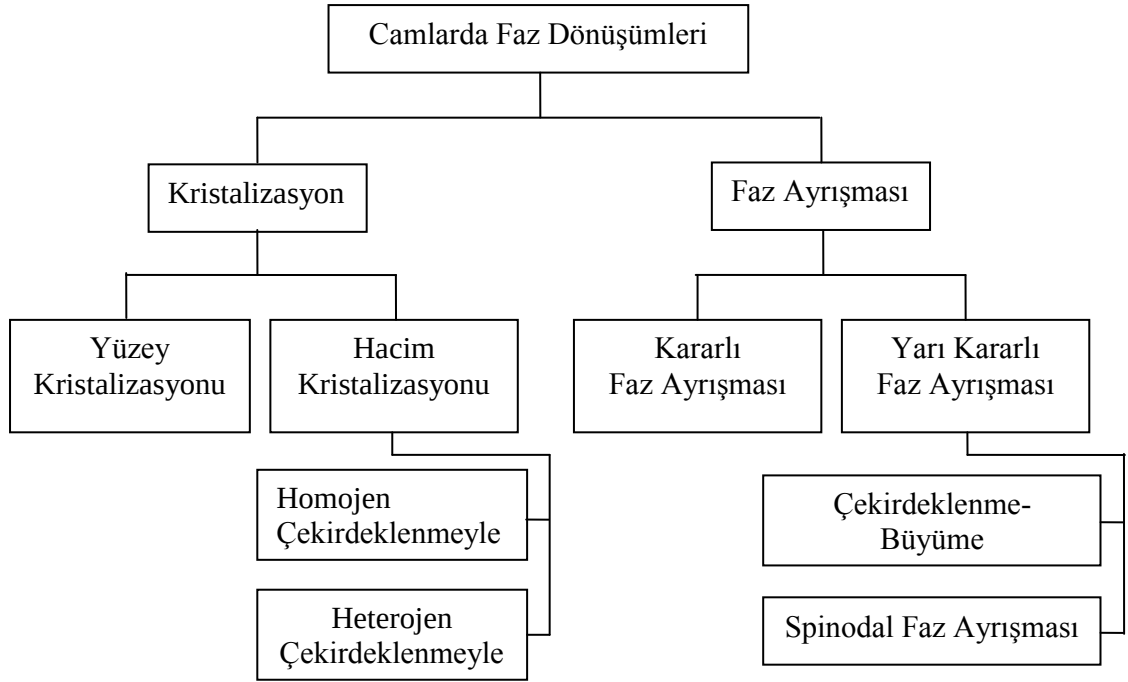


Şekil 3.1. Camdan cam-seramik oluşumu (a) çekirdek oluşumu, (b) kristal oluşumu, (c) cam-seramik mikroyapısı [9].

Cam seramikler camlardan çok daha yüksek mekanik mukavemet ve darbe direnci gösterirler. Isıl genleşme katsayıları cam bileşimine ve uygulanan ısı işlemlere bağlı olarak geniş sınırlar arasında değişebilir. Genel olarak cam-seramiklerin genleşme katsayıları üretildikleri camdan daha düşüktür. Cam yapma özelliğine sahip bileşimlerin seçilmesi durumunda cam-seramiğe istenen özellikleri kazandıracak kristallerin cam fazından çöktürülmesi ve böylece özelliklerin kontrolü mümkündür [8,9].

3.1. Camlarda Faz Dönüşümleri

Camlarda görülebilecek faz dönüşümlerini Şekil 3.2’de gösterildiği şekilde incelemek mümkündür. Hacim kristalizasyonunda homojen ya da heterojen çekirdeklenme ile kristalizasyon meydana gelir. Faz ayrışması çekirdeklenme ve büyüme ile faz ayrışması ve spinodal faz ayrışması olmak üzere ikiye ayrılır [8].



Şekil 3.2. Camlarda Faz Dönüşümleri [8].

3.1.1. Camların Kristalizasyonu

Kristalizasyon, bir veya daha fazla sayıda fazın camsı fazdan çekirdeklenip büyümesidir. Kristalleşen fazlar başlangıçtaki cam bileşimi ile aynı ya da farklı bileşimde olabilirler [8].

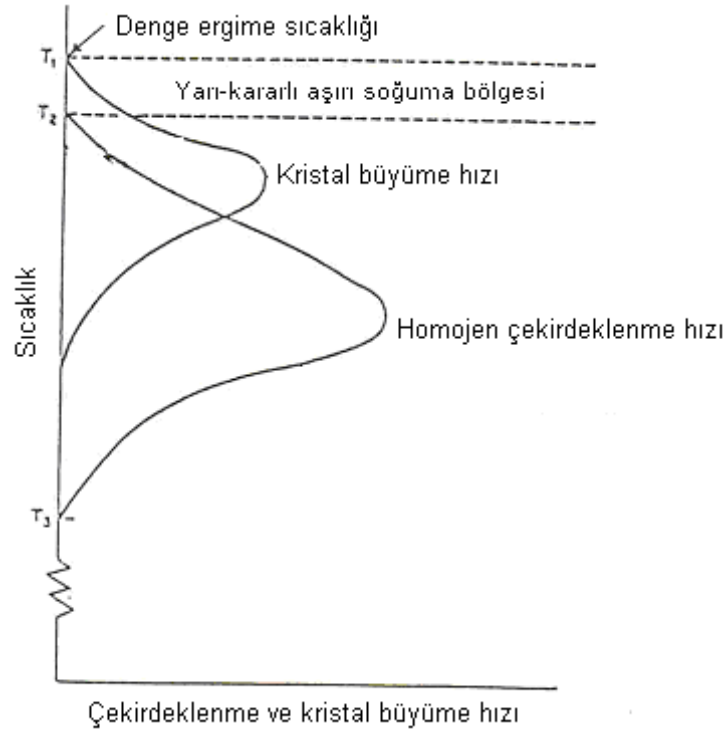
Camların kristalleşmesi iki farklı şekilde olur. Bunlar hacim kristalizasyonu ve yüzey kristalizasyonudur. Hacim kristalleşmesinde, kristal büyümesi malzeme içindeki çekirdeklenme merkezlerinde başlar ve bütün hacimde kristalizasyon oluşur. Cam – atmosfer arayüzeyinde çekirdeklenen fazların büyümesi ile yüzey kristallenmesi meydana gelir. Yüzey kristalizasyonu cam yüzeyinde gerçekleştiğinden iç kısımlarda kristalleşme olmaz. Hacim kristalleşmesi tüm cam kütesinde gerçekleştiğinden cam seramik üretiminde daha önemli bir yer tutmaktadır. Yüzey kristallenmesinde, kristallenmiş fazlar genellikle arayüzeye dik yönde büyürler [8,10].

Camların kristalleşmesinde yüzey önemli bir etkiye sahiptir. Hacimsel kristalizasyona göre yüzey kristalizasyonu çok daha hızlı olup, çoğu zaman kristalizasyon yüzeyden başlar. Camın yüzeyi ile iç bölgelerin bileşimleri arasındaki fark, difüzyon aktivasyon enerjisinin yüzey bölgelerinde düşük olması gibi etkenler yüzey kristalizasyonunu teşvik etmektedir [11].

3.1.2. Çekirdeklenme

Kristallerin gelişimi çekirdeklenme adı verilen bir prosesle meydana gelmektedir. Hacim kristalleşmesinde çekirdeklenmenin başladığı merkezler çözeltide mevcut bazı katı maddelerden oluşmakta ise heterojen çekirdeklenme meydana gelir. Çekirdeklenmenin gerçekleştiği merkezler cam bileşenlerinde bulunan moleküllerden oluşmakta ise homojen çekirdeklenme meydana gelir [1,8].

Homojen çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için sıvının, denge ergime sıcaklığının altına aşırı soğutulması gerekir. Ergime sıcaklığının altında yarı kararlı bölge olarak adlandırılan bir sıcaklık aralığında ölçülebilir hızlarda bir çekirdeklenme meydana gelmez. Ancak, inokülasyon veya tohumlanmanın yapılması durumunda yani dışarıdan çekirdeklenme elemanlarının ilavesi ile bu bölgede kristal büyüme sağlanabilir. Yarı kararlı bölgenin altındaki sıcaklıklarda kristalizasyonu kontrol eden iki faktör vardır; çekirdeklenme hızı ve kristal büyüme hızı. Soğuma sırasında viskoziteleri hızlı bir şekilde artan cam gibi sıvılarda çekirdeklenme ve büyüme hızlarının maksimum olduğu sıcaklıklar vardır. Bu sıcaklıkların altında viskozitenin çok yüksek olması nedeniyle, çekirdeklenme ve büyüme için gerekli olan atomik yeniden düzenlenmeler ve difüzyon önemlidir. Viskoz bir sıvının çekirdeklenme ve büyüme hızının zamanla değişimi Şekil 3.3’de gösterilmiştir [4].



Şekil 3.3. Viskos bir sıvı için homojen çekirdeklenme ve büyüme hızları [4].

Küçük boyutlu kristallerden oluşan bir yapının elde edilebilmesi için çekirdeklenme hızının maksimum olduğu bir sıcaklık bölgesinde çekirdeklendirme ısıtıl işleminin uygulanması gerekir. T_1 denge ergime sıcaklığının altındaki T_1 - T_2 yarı kararlı sıcaklık bölgesinde çok küçük boyutlu çekirdekler oluşur. Ancak, küçük kristallerin ergime sıcaklıklarının büyük kristallerden daha düşük olması nedeniyle, bu tür küçük boyutlu kristaller (çekirdekler) kararlı olmayıp kütsel malzemedan daha düşük bir ergime sıcaklığına sahiptirler ve bunun sonucu olarak kararlı hale gelmeden tekrar ergirler. Buna göre, homojen çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için çekirdeklerin belli bir kritik boyuta ulaşarak kararlılık kazanmaları gerekir. Kritik boyutun altında kalan çekirdekler embriyon olarak adlandırılırlar ve tekrar ergirler. Kritik çekirdek boyutu sıcaklığa bağlı olup katılma noktasında sonsuzdur ve sıcaklık düştüğünde azalır. Şekil 3.3'de gösterilen T_3 sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda ise yüksek viskozite nedeniyle çekirdeklenme hızı yine sıfırdır. Homojen çekirdeklenmede r yarıçapında küresel şekilli çekirdeklerin oluşumu ile başlayan sıvı-katı faz dönüşümündeki serbest enerji değişimi;

$$\Delta G = - \frac{4}{3}\pi r^3 \overline{\Delta G} + 4\pi r^2 \sigma \quad (3.1)$$

eşitliğinden bulunabilir. Bu eşitlikte $4/3\pi r^3 \overline{\Delta G}$ terimi, $4/3\pi r^3$ hacmindeki çekirdeğin oluşumu ile meydana gelen serbest enerji değişimini ifade eder. Sıvının enerjisi katıya göre daha yüksek olduğundan sıvı-katı dönüşümlerinde bu terim negatif olacaktır. $4\pi r^2 \sigma$ terimi ise, $4\pi r^2$ yüzey alanına sahip çekirdeğin oluşumu sonucu σ yüzey gerilimi nedeniyle meydana gelen enerji artışını (yüzey enerjisi) temsil eder. Birinci terim ise sağlanan serbest enerji düşüşü, ikinci terim ise sağlanan enerji artışından fazla olduğunda toplam serbest enerji azalacağından kristalleşme gerçekleşecektir. Serbest enerjideki bu değişim r yarıçapındaki çekirdeğin boyutuna bağlı olduğundan, serbest enerjide azalmaya neden olacak kritik r^* yarıçapındaki çekirdek boyutu (3.1) eşitliğinde ΔG 'nin r 'ye göre türevini alıp denge durumu için sıfıra eşitlenerek bulunabilir.

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = -\frac{12}{3}\pi r^2 \overline{\Delta G} + 8\pi r \sigma = 0$$

$$r^* = \frac{2\sigma}{\overline{\Delta G}} \quad (3.2)$$

Buna göre, yarıçapı r^* 'den daha küçük olan embriyonlar kararsız olacak ve tekrar çözünecektir. r^* 'den daha büyük yarıçaplı olanlar ise kararlılık kazanarak büyürler. Sistemde kritik boyutta çekirdekler bulunduğunda sistemin toplam serbest enerjisinde meydana gelecek azalma ΔG^* ile gösterilirse, (3.2) eşitliği ile bulunan kritik yarıçap değeri yerine konularak ΔG^* bulunabilir.

$$\Delta G^* = -\frac{4}{3}\pi \left(\frac{2\sigma}{\overline{\Delta G}}\right)^3 \overline{\Delta G} + 4\pi \left(\frac{2\sigma}{\overline{\Delta G}}\right)^2 \sigma$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\overline{\Delta G})^2} \quad (3.3)$$

(3.3) eşitliği, r^* boyutunda çekirdeklerin oluşumu için ΔG^* değerinde bir serbest enerji değişiminin gerekliliğini ifade eder. ΔG^* serbest enerji değişimi, homojen çekirdeklenme ile meydana gelen kristalizasyon için serbest enerji engeli veya termodinamik engel olarak adlandırılır. Homojen çekirdeklenme mekanizmasında birim hacimde meydana gelen çekirdeklenme hızı, I ;

$$I = \exp\left(A - \frac{\Delta G_{vis}}{RT} - \frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (3.4)$$

(3.4) eşitliğinde ΔG^* terimi (3.3) eşitliği ile verilen termodinamik engeli, (3.4) eşitliğindeki ΔG_{vis} terimi ise viskos akma için gerekli aktivasyon serbest enerjisini ifade eder. ΔG_{vis} teriminin anlamı ve (3.4) eşitliğinde yer almasının nedeni embriyonlardan kararlı çekirdeklerin oluşumu için atomik veya moleküler hareket (taşınım) gereklidir. Bu taşınım cam viskozitesinin artmasıyla zorlaşır. Bu nedenle $\frac{\Delta G_{vis}}{RT}$ terimi homojen çekirdeklenmeye karşı kinetik engel olarak adlandırılır. ΔG_{vis} terimi yerine deneysel olarak ölçülebilen “ölçülmüş aktivasyon enerjisi”, E_{vis} , terimi kullanılır. Bu terim $\frac{d(\ln \eta)}{d(1/T)}$ ile orantılıdır. Viskozitenin sıcaklıkla değişimine göre çizilen $d(\ln \eta)-d(1/T)$ diyagramındaki doğrunun eğiminden E_{vis} değeri bulunur. (3.4) eşitliğindeki A sabiti çarpışma faktörü olarak adlandırılır. Böylece homojen çekirdeklenme mekanizmasıyla meydana gelen kristalizasyonda termodinamik ve kinetik engellerin aşılması gerekir. Sıcaklıktaki düşme ile beraber viskozitenin hızlı bir şekilde arttığı inorganik camlar ve organik polimerlerde denge ergime sıcaklığının oldukça altına yapılan aşırı soğutmalarla homojen çekirdeklenme sağlanabilir. Her iki tür malzeme grubunun da camsı (amorf) halde bulunabilmesi bu tür malzemelerde çekirdeklenme ve büyüme hızlarının düşük olduğu, diğer bir ifadeyle kinetik engelin yüksek olduğu anlamını taşır. Her iki malzemenin ortak özelliği viskozitelerinin yüksek olmasıdır. Amorf yapıli polimerler uzun, birbirine dolanmış zincir yapısında olduklarından ergime sıcaklığı civarındaki viskoziteleri yüksektir. Mükemmel cam yapıcı oksit sistemlerinde ise üç boyutlu şebeke yapısı nedeniyle viskozite yüksektir. Cam bileşimine girdiği zaman şebeke yapısını bozarak viskoziteyi düşüren bazı oksitlerin camlaşma özelliğini bozması da bu şekilde açıklanabilir [8].

Camların kristalizasyonu heterojen çekirdeklenme mekanizması ile çok daha kolay ve hızlı bir şekilde gerçekleşir. Bunun nedeni, sistemde her zaman bulunan yabancı maddelerin çekirdeklenme merkezi olarak etkiyen yüzeyler sağlamasıdır. Böylece (3.1) eşitliğinde yer alan ve serbest enerjinin yükselmesine neden olan $4\pi r^2 \sigma$ terimi ihmal edilecek düzeye düştüğünden çekirdeklenme için termodinamik engel azalmaktadır. Endüstriyel cam üretim koşullarında bu tür safsızlıklar genellikle mevcut olmakla beraber oksit türündeki safsızlıkların çoğu ergimiş cam banyosu tarafından çözünür. Kristalizasyonun ikinci aşaması, kararlılık kazanmış çekirdeklere atomik veya moleküler hareket ile taşınım sonucu meydana gelen kristal

büyümesidir. Kristal büyümesinde de kinetik engel önem taşır. Kinetik engel viskozite ile ilgili olduğundan, sıcaklıktaki artış ile beraber viskozite düşüp bunun sonucu taşınım hareketleri kolaylaşacağından büyüme hızı artar. Diğer taraftan, amorf bir fazdan kristalin faz veya fazların oluşumu atomik veya moleküler yeniden düzenlenmeyi gerektirdiğine göre, bu düzenlemenin kolay veya zor olması kristalizasyonun kolay veya zorluğunu belirleyici bir etken olacaktır [8].

Cam terminolojisinde vitrifikasyon camlaşmayı, devitrifikasyon ise kristalleşmeyi tanımlar. Camlaşma ve kristalleşme birbirine zıt iki fiziksel olay olduğuna göre birini teşvik eden faktörler diğerini sınırlayıcı veya önleyici etki göstereceklerdir [8].

3.1.3. Camlarda Faz Ayrışması

Bazı cam yapıcı sistemlere uygulanan ısı işlemler kristalin yapıda olmayan iki fazın ayrışmasına neden olabilir. Faz ayrışmalarından bazıları sıvı halde bazıları ise katı halde gerçekleşir. Faz ayrışması likidüs sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta oluşursa kararlı karışmazlık, likidüs sıcaklığının altında bir sıcaklıkta gerçekleşirse yarıkararlı karışmazlık veya cam içinde cam faz ayrışması şeklinde tanımlanırlar. Kararlı karışmazlık durumunda yoğunluklarına göre sıralanmış iki sıvı faz mevcuttur. Katı halde (likidüs sıcaklığının altında) meydana gelen yarı kararlı faz ayrışmasında ise, cam içinde yine camsı yapıda olan iki ayrı bileşimde faz oluşur. Bu fazlardan birinde bileşenlerden birinin konsantrasyonu yüksek iken diğer fazda diğer bileşen konsantrasyonu yüksektir. Örneğin $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ sisteminde camsı fazlardan biri Li_2O 'ca, diğeri ise SiO_2 'ce zengindir. Bu nedenle cam içinde cam faz ayrışması aynı zamanda amorf faz ayrışması olarak da bilinir. Çekirdeklenme ve büyümeden önce amorf faz ayrışmasının meydana gelmesi durumunda camın kristalizasyon kinetiğinde önemli değişimler görülebilir [1].

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 [1].

Bu durumda faz ayrışması gösteren camın kristalizasyon eğilimi, aynı camın amorf faz ayrışmasından önceki kristalizasyon eğiliminden yüksektir. Faz ayrışması kristalizasyonu kolaylaştırıcı bir etki göstermekle beraber hacimsel kristalizasyonun gerçekleşmesi için gerekli bir koşul değildir [1].

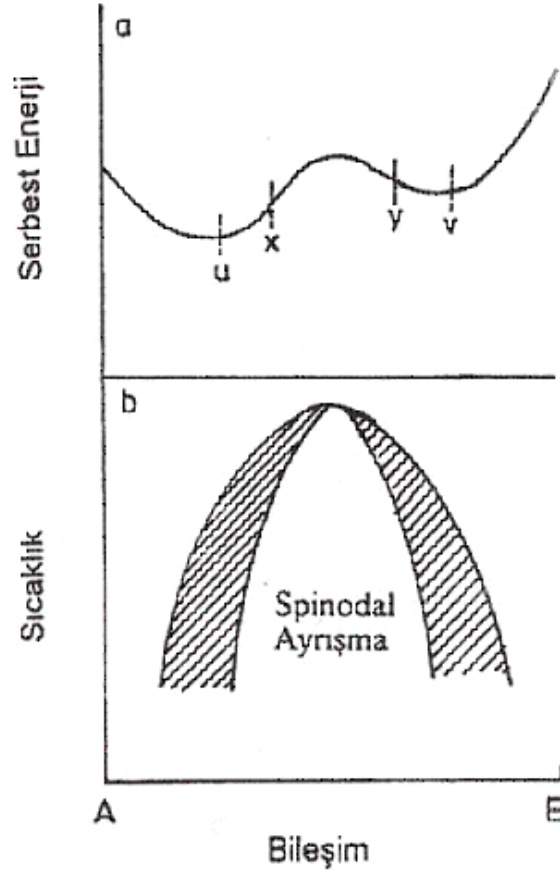
Cam-seramik malzemelerin üretimi açısından önem taşıyan faz ayrışması iki mekanizma ile meydana gelir:

- a) Çekirdeklenme ve büyüme
- b) Spinodal faz ayrışması

Birinci mekanizma, kristalizasyon olayında açıklanan çekirdeklenme ve büyüme prensiplerine göre meydana gelir. İkinci mekanizmada ise çekirdeklenmeye ihtiyaç duyulmaz [1].

Camlarda kristalizasyondan önce amorf faz ayrışmasının gerçekleştiği durumda, camın kristalizasyon davranışı ve mikroyapısı önemli derecede etkilenmektedir. Amorf faz ayrışması sonucu ayrılan fazlar, bu aşamayı takip eden kristalizasyon aşamasında heterojen çekirdeklenme merkezlerini oluştururlar. Ayrılan fazların difüzyon aktivasyon enerjilerini yükseltmesi ve çekirdeklenme yoğunluğundaki artış, faz ayrışması gösteren camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen ince mikroyapının meydana gelmesini sağlamaktadır [12].

Faz ayrışması gösteren hipotetik bir sistemde serbest enerji-bileşim ve sıcaklık-bileşim diyagramları Şekil 3.4.'de verilmektedir.



Şekil 3.4. (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 [8].

Serbest enerji-bileşim diyagramında u ve v ile temsil edilen iki minimum nokta bu sistemde, u-v bileşim aralığında faz ayrışmasının meydana geleceğini göstermektedir. Bu noktalardan çizilen ortak teğet, faz ayrışması sonucu serbest enerjide düşmenin meydana geldiğini ifade etmektedir. 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 yükseldiğinde birbirine yaklaşırlar. Böylece, u ve v noktalarının konumlarının sıcaklığa bağlı olarak değişmesi sonucu dış kubbe çizilmiş olur. İki minimum noktanın çakıştığı T_c kritik sıcaklığı (konsolidasyon sıcaklığı) kubbenin tepe sıcaklığını verir. Serbest enerji diyagramında x ve y ile gösterilen noktalar büküm noktalarıdır. x ve y aralığındaki bileşimlerde serbest enerji-bileşim eğrisinin ikinci mertebeden diferansiyeli $\partial^2 G / \partial C^2$ negatiftir. Bu nedenle bu bölgede bileşimdeki küçük değişimler serbest enerjide azalmaya neden olduklarından bu tür bileşim

değişimleri kararlı olup büyüme eğilimi gösterirler. X-Y bileşim aralığında meydana gelen faz ayrışması çekirdeklenmeye ihtiyaç göstermez ve spinodal faz ayrışması olarak adlandırılır. 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 $\partial^2 G / \partial C^2$ 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. Bunun sonucu u-x, v-y bileşim aralığındaki faz ayrışması çekirdeklenme-büyüme mekanizmasıyla gerçekleşir. Spinodal ve çekirdeklenme-büyüme mekanizmaları arasındaki farklılıklar ve karakteristik özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir [8].

Fazların bileşimi; çekirdeklenme-büyüme mekanizmasında belirli bir sıcaklıkta çekirdeklenmiş fazın bileşimi sabittir. Spinodal mekanizmada ise denge durumuna ulaşıncaya kadar ayrılmış faz bileşimi değişir [8].

Fazlar arasındaki arayüzey; çekirdeklenme-büyüme mekanizmasında ayrılmış fazlar arasında belirgin bir arayüzey vardır. Spinodal mekanizmada ise ayrışmanın ilk aşamalarında arayüzey belirgin değildir ancak ayrışmanın ileri aşamalarında belirgin hale gelir [8].

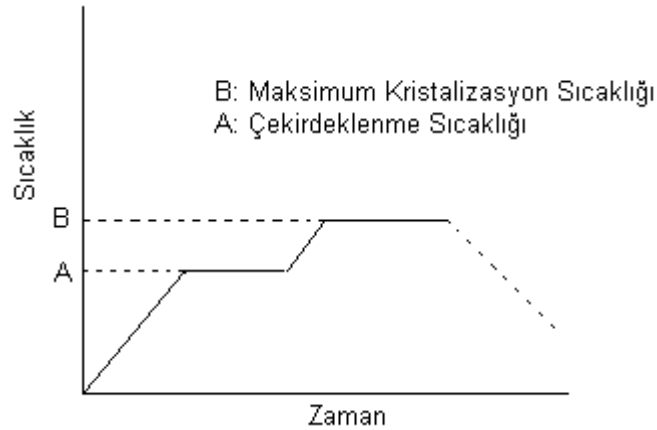
Morfoloji; çekirdeklenme-büyüme mekanizmasında çekirdeklenen faz genellikle küresel şekilli partiküller halinde olup partikül boyutu ve partiküller arası mesafe düzensizdir, partiküllerin birbiri ile temas derecesi düşüktür. Spinodal mekanizmada ise ayrışan faz genellikle küresel şekilli değildir, lif şeklindeki partiküller belirli bir boyut dağılımı gösterirler ve birbiri ile temas derecesi yüksektir [8].

Şekil 3.4’de verilen denge diyagramına göre, bileşim noktası spinodal bölgede yer alan bir camın yüksek sıcaklıktan itibaren soğutulması sırasında, önce çekirdeklenme-büyüme bölgesinden geçilmektedir. Bu nedenle normal soğutma koşullarında faz ayrışmasının bu mekanizmayla gerçekleşmesi ihtimali daha yüksektir [8].

Camlarda faz ayrışmasının teknolojik önemi, cam-seramik malzemelerin üretimi açısından yüksektir. Bu tür malzemelere kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi uygulanarak camsı yapı kristalin yapıya dönüştürülür. Kristalizasyon ısıtma işleminden önce faz ayrışmasının meydana gelmesi durumunda çekirdeklenme yoğunluğunda büyük ölçüde artış, kristal büyüme hızında ise düşme sağlandığından çok ince taneli mikroyapıya sahip kristalin malzemeler elde edilir [8].

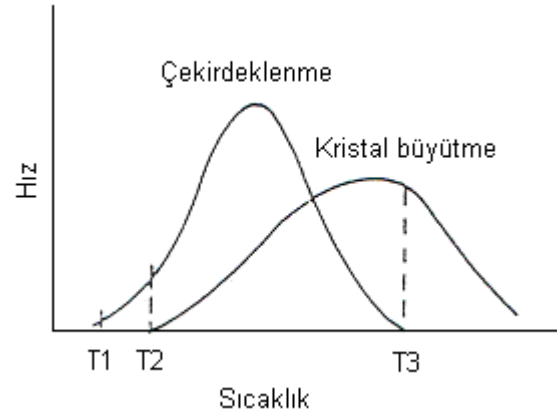
3.1.4. Kontrollü Kristalizasyon Isıl İşlemleri

Çekirdeklenme ve kristal büyütme aşamalarından oluşan kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemlerinde amaç orijinal camın mikro kristalin seramiğe dönüştürülmesidir. Burada geliştirilmek istenen en önemli özellik malzemeye ait mukavemet ve aşınma özellikleridir. Mukavemetin artırılması için ince taneli bir mikroyapının oluşturulması ve yüksek çekirdeklenme yoğunluğunun sağlanması gerekmektedir. Çekirdeklendirilmiş cam daha sonra bu çekirdekler üzerinde kristallerin büyüyecekleri yüksek sıcaklıklara ısıtılırlar. Bu amaçla uygulanan ısıtma işlem programı Şekil 3.5.'de verilmektedir [11,13].



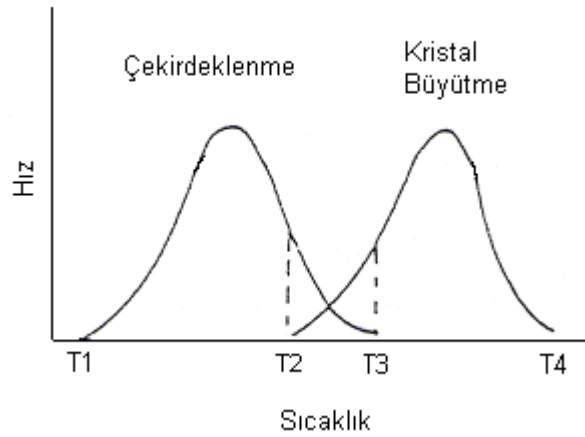
Şekil 3.5. Cam seramiklerin ısıtma işlemi [13].

Cam-seramiklerde deformasyonlara neden olmamak için ısıtma hızının yavaş olması gerekmektedir. Kristallerin oluşumu çekirdek sayısına, kristal büyüme hızına ve camın viskozitesine bağlıdır. Uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıtma işleminde çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıkları birbirlerine yakın olurlarsa kontrol etmek mümkün olmayacağından iyi bir sonuç almak da mümkün olmaz [1].



Şekil 3.6. Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının yakın olduğu sıcaklık – hız grafiği [1]

Uygulanan ısıtma işlemi Şekil 3.6'daki gibi olursa, T_2 ve T_3 sıcaklıkları arasında oluşan çekirdekler oluşur oluşmaz büyümeye başlarlar ve sonuçta yapıda kaba kristallerin oluşmasına neden olurlar. Şekil 3.7'de gösterildiği gibi T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasındaki fark ne kadar büyük olursa bu iki kademe birbirinden o kadar iyi ayrılır ve kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi prosesini gerçekleştirmek de o kadar kolay olur. Bunun sonucunda yeterli sayıda çekirdek oluşturularak, daha sonra sıcaklığın T_3 ve T_4 sıcaklıklarına artırılması ile hızlı kristal büyümesini sağlamak mümkün olur [1].



Şekil 3.7. Çekirdeklenme ve kristal büyüme sıcaklıklarının farklı olduğu sıcaklık – hız grafiği [1].

3.1.5. Cam-Seramiklerde Kullanılan Çekirdeklenme Katalistleri

Çekirdeklenme katalistleri yapı içinde hacim kristalizasyonunun sağlanması ya da düşük hacim kristalizasyonu gösteren yapılarda kristalizasyon miktarının artırılması için kullanılmaktadır. [5].

Cam-seramiklerde yüzey kristalizasyonu yerine hacim kristalizasyonunun oluşması istenmektedir. Cam bileşimine ilave edilen ince tane boyutuna sahip, düzenli dağılmış çekirdeklenme katalistleri ile yapı içinde hacim kristalizasyonu sağlanarak istenen özellikteki cam-seramik üretimi gerçekleştirilir. Çekirdeklenme elemanından beklenen özellik cam içinde kolloidal boyutlarda partiküller halinde homojen olarak dağılmalarıdır. Bu partiküller kontrollü kristalizasyon esnasında çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Ayrıca ana cam fazına bu ilavelerin yapılması ile fazlara ait kristalizasyon sıcaklığı ve süresi azaltılarak cam-seramik üretimi kolaylaştırılmaktadır [8,14].

Sung ve çalışma ekibi tarafından yapılan çalışmada TiO_2 'nin ve TiO_2 ile birlikte ZrO_2 'nin aynı anda yapıya çekirdeklenme katalisti olarak ilave edilmesiyle camın kristalizasyonunda meydana gelen değişimler incelenmiştir. Alkali ve toprak alkali aluminosilikat cam sistemlerinde $Al_2Ti_2O_7$ ve $ZrTiO_4$ 'ün etkileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Bu çalışma için molce %4 TiO_2 ve molce %2 TiO_2 ile birlikte %2 ZrO_2 oranlarında çekirdeklenme katalisti içeren $Li_2O-Al_2O_3-4SiO_2$, $CaO-MgO-2SiO_2$ ve $2MgO-2Al_2O_3-5SiO_2$ camları hazırlanmıştır. Yapılan DTA analizleri sonucunda çekirdeklenme katalisti olarak sadece TiO_2 'nin eklendiği camın kristalizasyon sıcaklığının, hem TiO_2 hem de ZrO_2 ilave edilen camdan $56^\circ C$ daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca iki çekirdeklenme katalistinin ilave edildiği camda yarı kararlı faz oluşumları gözlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak çekirdeklenme katalisti olarak yalnızca TiO_2 'nin kullanıldığı camın daha kolay kristalleştiği sonucuna varılmıştır [14].

Camların kontrollü kristalizasyonu ile cam-seramiğe yüksek mekaniksel özellikler kazandıran ince taneli bir mikroyapının elde edilebilmesi cam içinde yüksek çekirdeklenme hızlarının sağlanmasına bağlıdır. Yüzey kristalizasyonu ile sağlanan fiziksel özellikler genellikle yeterli olmadığından cam-seramik teknolojisinde hacimsel kristalizasyon koşullarının sağlanması hedeflenir. Çekirdeklenme katalisti içermeyen camlarda homojen çekirdeklenme ile hacimsel kristalizasyonun meydana

gelmesi ve istenen ince bir mikroyapının elde edilmesi zordur. Bu nedenle, hacim içerisinde yüksek çekirdeklenme hızları oluşturan çekirdeklenme elemanları kullanılır. Çekirdeklenme elemanı veya katalisti olarak adlandırılan ve cam içinde yüksek yoğunlukta çekirdeklenme merkezi etkisi gösteren bu ilaveler kontrollü kristalizasyon koşullarının sağlanmasının temelini oluştururlar. Ergimiş cam içinde çözünen çekirdeklenme elemanı kontrollü soğuma veya yeniden ısıtma sırasında çökerek kristalin fazlar için heterojen çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Bazı durumlarda çekirdeklenme elemanları homojen bir çekirdeklenme ile yapıda dağılırlar ancak bunun için, çekirdeklenme aktivasyon enerjisinin düşük, homojen çekirdeklenme hızının yüksek olması gerekir. Bu gereksinimlerin karşılanması için de aşırı doymuşluk derecesinin yüksek, cam ile çekirdek arasındaki arayüzey enerjisi düşük olmalıdır. Çekirdeklenme katalistlerinin bu tür etkilerinin yanı sıra mümkün olan diğer bir etkisi faz ayrışmasını teşvik ederek çekirdeklenme kinetiğini hızlandırmalarıdır. Kristal çekirdeklenmesi ve büyümesinden önce meydana gelen amorf faz ayrışması camın kristalizasyon davranışını değişik mekanizmalarla etkileyebilirler; amorf faz ayrışması çekirdeklenme için itici gücü artırır, ayrılmış partiküller arasındaki arayüzeyler çekirdeklenme için tercihli bölgeleri oluşturabilirler ve atomik hareketler hızlanabilir. Cam-seramiklerde çekirdeklenme katalisti olarak altın, gümüş, platin, bakır metalleri ile TiO_2 , P_2O_5 , ZrO_2 , V_2O_5 gibi oksitler ve çeşitli sülfatlar ile florürler sıralanabilir Her bir çekirdeklenme katalistinin etkili olduğu belirli cam sistemleri vardır. Örneğin $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$, $Li_2O-MgO-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ve $Li_2O-ZnO-SiO_2$ sistemlerinden türetilen cam-seramiklerin çoğunda metalik fosfatlar kullanılır [5,8].

Metaller daha çok renklendirici olarak camlarda kullanılırlar. Cam-seramik üretiminde kullanımları azdır. Bakır, gümüş, altın ve platin grubu metaller bu amaçla kullanılırlar. Cam içinde sıvı durumdayken çözünen metaller hızlı soğutma ile çözeltide atomik boyutlarda kalırlar. Daha sonra camın ısıtılması sırasında difüzyonla yayılan metal atomları bir araya toplanarak 50-500°A boyutunda partikülleri oluştururlar. Bu partiküller çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Bakır, cam içinde oksitleyici koşullarda Cu^{2+} ve Cu^+ iyonları halinde bulunur. Cu^{2+} (kübrik) cama mavi bir renk verir. Cu^+ iyonları ise absorpsiyona neden olmadığından renklendirici bir etki göstermez. Redükleyici koşullar arttığında Cu^+ (kupro) iyonlarının miktarı artar ve sonuçta metalik bakıra redüklenir. Bu redüksiyon cama

ilave edilen kalay oksit tarafından sağlanır. Kalay oksit, oksitleyici koşullarda bile yüksek sıcaklıklarda ayrışarak kalay iyonları verir. Kalay iyonları aşağıdaki reaksiyona göre Cu^+ iyonunu redükler [8].



Aynı etkiyi Sb^{3+} iyonları da gösterir. Bakır, camlara yakut rengi verir. Yüksek kurşunlu camlar veya soda-silika-kireç camlarında %0,2-1 oranlarında kullanılır. Cam-seramiklerin üretiminde çekirdekendirici olarak kullanılan bakır miktarı daha azdır. Örneğin; $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ve $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ cam-seramiklerinde %0,05 kadar bakır kullanılır. Bu kadar düşük konsantrasyonlarda renklendirme etkisi yoktur, ancak heterojen çekirdeklenme için yeterlidir. Metalik gümüş sarı ve amber renkli camların, altın ise yakut renkli camların üretiminde kullanılır. Yüksek kurşunlu camlara 1/100000 kısım altın ilavesi altın rengini, 1/1000 oranında ise koyu kırmızı renkleri verir. Platin açık gri renkleri kazandırır. Bakır, altın, gümüş metalleri tek başlarına veya platin grubu metallerle beraber kullanılırlar [8].

Cam-seramiklerde çekirdeklenme elemanı olarak en çok kullanılan oksitler TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 'dir. Hemen tüm cam-seramik sistemlerinde bu oksitler kullanılır. Çekirdeklenme etkileri esas olarak katı halde faz ayrışmasına neden olmalarıdır. Cam içinde çözünmüş durumda olan bu oksitler faz ayrışması sırasında genellikle bir oksit bileşiği şeklinde kristalleşir ve diğer fazların büyümeleri için çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Örneğin $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam-seramik sisteminde TiO_2 saf halde değil $\text{MgO}.\text{TiO}_2$ bileşiği şeklinde çökelir. TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 'nin yanı sıra bazı sistemlerde Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 de çekirdeklenme etkisi gösterirler. Çekirdeklenme elemanının türü ve miktarı cam-seramiklerin özelliklerini etkiler [8].

Kullanılan çekirdeklenme katalistinin faz ayrışmasını teşvik etmesi durumunda etkinlikleri artar. Çekirdeklenme katalistinin etkinliği, çekirdeklenme ısı işlemi sırasında oluşan çekirdeklerin sayısı ile belirlenir. Bu etkinlik kristalize olmuş malzemedeki ince mikroyapının gelişimi ile kendini gösterir. Çekirdeklenme elemanı, camın çekirdeklenme sıcaklığına ısıtılması ve bu sıcaklıkta tutulması sırasında basit yapıları bir oksit halinde çökelebileceği gibi diğer bir oksit ile bileşik oluşturarak da çökelebilir [8].

Belirli camlara titanyumdioksit, fosfor pentaoksit, zirkonyum oksit ve florürler gibi çekirdeklendirme katalistlerinin ilavesi düzenli bir çekirdeklenmeyi destekler. Bu konuda birçok araştırma yapılmasına rağmen çekirdeklenme katalistleri yardımıyla meydana gelen çekirdeklenme mekanizması tam olarak açıklanamamıştır [15].

En sık kullanılan çekirdeklenme katalisti titanyum dioksittir (TiO_2). TiO_2 , LAS ve MAS sistemlerinden çöktürülen cam seramikler üzerine yapılmış bir çok çalışmada çekirdeklenme katalisti olarak kullanılmıştır. TiO_2 silikat camları içinde çözünme özelliğinden dolayı viskoziteyi önemli ölçüde düşürür. Yitriyum-alüminyum-silikat sisteminde çekirdeklenme katalisti kullanımına gerek duyulmamaktadır [15].

Kalsiyum mikasında tabakalar arasına havadaki suyun girmesiyle bozunma meydana gelmektedir. Bu cam-seramik sistemlerinin suya dayanımlarının artırılması ve mükemmel işlenebilirlik özelliğinin sağlanabilmesi için Taruta ve ekibi tarafından bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ağırlıkça %70 potasyum mikası ($\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$) ve %30 florapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) içeren cam bileşimine MgF_2 , TiO_2 ve ZrO_2 çekirdeklenme katalistleri olarak ayrı ayrı ilave edilmiştir. Ağırlıkça %10 MgF_2 ve %2 ZrO_2 'nin istenen mikroyapıyı sağlamadığı ve suyla meydana gelen bozunmanın devam ettiği gözlenmiştir. Ağırlıkça %10 TiO_2 ilave edildiğinde ise istenen mikroyapının sağlandığı ve elde edilen cam-seramiğin yüksek suya dayanım ve mükemmel işlenebilirlik gösterdiği belirlenmiştir. TiO_2 ilavesiyle mika ve apatit fazlarının düşük sıcaklıkta birlikte çökdikleri gözlenmiştir. İlave edilen TiO_2 'nin mika fazı için çekirdeklendirici etki gösterdiği, apatit ve mikanın kristalizasyon miktarları karşılaştırıldığında TiO_2 içermeyen camda apatit kristalizasyonunun daha fazla olduğu, ilave edilen TiO_2 'nin apatit oluşumunu engellediği görülmüştür [16,17].

P_2O_5 , McMillan ve çalışma grubu tarafından çeşitli lityum-silikat ve MAS camlarında çekirdeklendirme katalisti olarak kullanılmıştır. Düşük oranlardaki P_2O_5 ilavesi bile çekirdeklenme miktarını önemli ölçüde arttırmaktadır [15].

Çekirdeklenme katalisti olarak farklı birçok oksit kullanılabilir. Bu oksitler arasında zirkonyum, vanadyum, krom, tungsten, molibden, demir, çinko, ve nikel oksit yer alır. Çinko ve nikel oksit hariç diğer tüm çekirdeklenme katalistleri yüksek valanslı ve alan mukavemetli metalik iyonlara sahiptirler. Bu ilişki faz ayrışmasında köprü oluşturma yeteneğinde alan mukavemetinin etkisi ile bağıntılı olabilir [15].

Florürler, toprak alkali, alkali aluminasilikat ve soda-kireç camlarında çekirdeklenme katalisti olarak kullanılırlar. Bu yöntem florürün opal camlarda ve sırlarda geleneksel kullanımdan ortaya çıkmıştır [15].

Kadmiyum sülfat ve selenit karışımı bazı camlarda çekirdeklenme katalisti gibi davranabilir ancak cam sülfür ve selenyumun oksidasyonunu engellemek için redükleyici şartlar altında ergitilmelidir. Sonuç olarak üretilen cam seramik malzeme sarı veya turuncu renkte olur [15].

Çekirdeklenme katalisti içeren camların ısıt işlemleri genellikle iki aşamada gerçekleşir. İlk aşama cam geçiş sıcaklığının hemen üzerinde yapılan çekirdeklendirme ısıt işlemidir. Sonraki aşamada daha yüksek sıcaklıkta yapılan kristalizasyon ısıt işlemi uygulanır. Bu iki proses arasındaki ayrım çok belirgin değildir çünkü bazı durumlarda kristalizasyon çekirdeklendirme ısıt işlemi sırasında meydana gelebilir [15].

Çekirdeklenme katalistinin etkisini anlamak için üç farklı mekanizma incelenmiştir. Bunlar kristalizasyon katalisti, faz ayrışması katalisti ve iç yüzey gerilmelerinin azaltılması olarak sınıflandırılabilir [15].

Daha önce de belirtildiği gibi metal partiküller düzenli bir kristalizasyon için çekirdeklenme merkezi gibi hareket edebilirler; bu yüzden ilk mekanizma çekirdeklendirme elemanlarının çekirdeklenme ısıt işlemi sırasında camdan ince kristaller halinde çökmesi prensibine bağlı olarak meydana gelir. Bu çekirdeklenme merkezleri sonraki aşamada çekirdek büyütme sıcaklığında ana kristal fazın kristallerinin büyümesini sağlarlar ancak birçok çekirdeklenme katalistinin bu mekanizmayı desteklediği şüphelidir. Kadmiyum sülfat ve selenid cam içinde düzenli bir koloidal dağılım şeklinde kristalize olabilir. Toprak alkali aluminasilikat camları içinde ilk olarak florosilikat fazı kristalize olur ancak bu fazın ana faz çekirdeklerini oluşturduğu kesin değildir. TiO_2 ve P_2O_5 gibi yaygın çekirdeklendirme katalistleri kullanıldığında cam seramik oluşturmak için uygulanan ısıt işlem sırasında ilk çöken fazda bu katalistlerin bulunduğu dair bir kanıt yoktur. Bu katalistleri içeren kristaller genelde çekirdeklenme sıcaklığının çok üzerindeki sıcaklıklarda büyürler [15].

MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) sisteminde, korderit esaslı cam-seramiklerde çekirdeklenme katalisti olarak TiO₂ ya da ZrO₂ kullanılmaktadır. Örneğin clino-enstatit cam-seramiklerde ZrO₂ etkili bir çekirdeklenme katalistidir. Kordierit esaslı cam-seramikler 850-900°C aralığında çekirdeklenme ve 1250°C'nin üzerinde ise kristal büyütme ısı işlemlerine tabi tutulurlar. ZnO-Al₂O₃-SiO₂ (ZAS) sisteminde çekirdeklenme katalisti olarak TiO₂'nin etkisi incelendiğinde ağırlıkça %5 TiO₂ ilavesinin çekirdeklenme için etkili olduğu görülmüştür. Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ (LAS) sistemi için uygun olan çekirdeklenme katalisti ilavesi incelendiğinde, kullanılan çekirdeklenme katalisti türünün cam-seramik kompozisyonuna göre farklılıklar gösterdiği görülmüştür. Yüksek mukavemet için gerekli olan mikroyapının ve ince film uygulamaları için önemli olan yüzey özelliklerinin sağlanması dikkate alınmalıdır. Düşük Al₂O₃ içeren cam bileşimlerinde en etkili çekirdeklenme katalisti P₂O₅ iken yüksek miktarda Al₂O₃ içeren cam bileşimlerinde ise en uygun çekirdeklenme ilavesi TiO₂ olarak belirlenmiştir. Ancak çok düşük ısı genleşme özelliklerine sahip cam-seramiklerde bunlara ek olarak ZrO₂'nin de kullanılması gerekebilir [5].

Çekirdeklenme katalistlerinin etkileri ilave edildikleri sisteme göre farklılık göstermektedir. Örneğin alüminasilikat sistemler için TiO₂, P₂O₅, ZrO₂ iyi bilinen çekirdeklendiriciler olmasına rağmen Na₂O.2CaO.3SiO₂ cam sistemine eklendiğinde ise çekirdeklenme hızını düşürücü etki göstermektedirler. Aynı şekilde BaO.SiO₂ kompozisyonuna düşük miktarlarda ilave edilen TiO₂ çekirdeklenmeyi azaltıcı etki yapmaktadır [5].

MAS sistemine ait ve çekirdeklenme katalisti olarak TiO₂'nin kullanıldığı camlarda faz ayrışmasının oluşumu ve daha sonradan meydana gelen kristal büyümesi ile ilgili araştırma çekirdeklenme katalisti mekanizması üzerine yapılmış önemli araştırmalardan biridir. Faz ayrışması mekanizması ışık saçınımı ile cam içindeki homojen olmayan bölgelerin belirlenmesi ile açıklanabilir. Buna göre cam malzeme ergime sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara soğutulurken iki farklı faza ayrılmıştır. 750°C sıcaklıkta yapılan ısı işlemi ayrışan partiküllerin anizotropisini arttırmıştır. XRD analizlerinde magnezyum titanatın oluşumu gözlenmiştir (MgOTiO₂). Daha yüksek sıcaklıklarda yapılan sonraki ısı işlemleri yardımıyla ana faz olan kordierit ve kristobalit oluşmuştur. Bu yüzden bu camlar içinde faz ayrışması şu sırayla meydana gelir; TiO₂'ce zengin fazda kristalizasyon oluşur ve daha sonra bu kristaller ana

kristal faz için çekirdekleri meydana getirirler. Titanyum faz ayrışması için katalist gibi davranmaktan ziyade ayrılmış fazlardan birinin içinde yoğunlaşır. Öncelikle düzenli ve ince tanelerin kristalleşmesini daha sonra da daha büyük tanelerin oluşumunu sağlar [15].

Bazı düzenli kristalize edilmiş camlarda, çekirdeklendirme katalisti kullanılsa bile faz ayrışması ana fazın kristalizasyonundan önce başlamaz. Barry yaptığı çalışmalarda beta ökriptit ve $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$ kristallerinin TiO_2 içeren LAS camlarında titanat fazı gözlemlenmeden önce oluştuğunu saptamıştır. Şekil 3.8 dökümden ve ısıtılardan sonra faz ayrışması göstermeyen lityum disilikat camı içinde büyüyen lityum disilikat kristallerini göstermektedir. Bazı durumlarda çekirdeklenme katalistleri faz ayrışmasını desteklemez [15].



Şekil 3.8. Çok bileşenli lityum-silikat camında oluşan lityum disilikat kristalleri [15].

Şekil 3.8.'de gösterilen lityum silikat camlarının kristalizasyonu, kristalizasyon için gerekli aktivasyon enerjini hesaplamak için izotermal olmayan DSC kullanılmıştır. Lityum monosilikat ($\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$) kristalleri 650°C civarında Li_3PO_4 tarafından çekirdeklendirilirler, 850°C gibi daha yüksek sıcaklıklarda camdaki silikanın reaksiyonu sonucu $\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$ kristalleri lityum disilikata ($\text{Li}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$) dönüşür [15].

Çekirdeklendirme katalisti kullanılan bazı camlarda, ne faz ayrışmasının olduğu bölge ne de kristaller çekirdeklenme bölgeleri gibi görünürler. Hillig'e göre bu katalistler kristal ve cam arasındaki arayüzey gerilmelerini azaltarak çekirdeklenmeyi arttırmaktadırlar. Bu fikir çekirdeklendirici olarak çeşitli oranlarda TiO_2 'nin

kullanıldığı LAS camlarındaki kristal sayısının zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmesi ile kanıtlanabilir. Viskoz akış için aktivasyon enerjisi titanyum konsantrasyonundan bağımsızdır. Titanyum konsantrasyonunda meydana gelen değişiklik ergime ısını değiştiremeyecek kadar az miktardadır. Bu yüzden çekirdeklenme oranındaki artış ara yüzey enerjisinin (γ) azalması sonucu meydana gelir. Yüksek alan mukavemetine sahip iyonlar ara yüzey enerjisini azaltmaya yarayan yüzey aktif eleman gibi davranabilirler. Barry, LAS camlarında titanyum tarafından kristal çekirdeklenmesini arttırması modelini daha geniş biçimde araştırmıştır. Buna göre Ti^{+4} iyonları köprü yapmayan oksijenle birleşirler ve bu iyon ve alkalilerin köprü yapan oksijeni çevreleyen alan (domain) sınırında yoğunlaşmasına neden olurlar. Bu model ile birlikte başlangıç kompozisyonunun çekirdeklenme hızına olan etkisi açıklanabilir. Bu model tahmin niteliğinde olsa bile çekirdeklenme katalistleri ile birlikte ara yüzey gerilmelerinin ortadan kaldırılabilceğini kanıtlar [15].

Çekirdeklenme katalisti yapı içinde çeşitli etkilerde bulunabilmektedir. ΔG değerinin artması ile homojen çekirdeklenme hızını arttırabilir. Diğer bir durumda ise cam içinde tek başına ya da diğer bileşenlerle birlikte çökelebilirler ve temel faz olarak heterojen çekirdeklenmeyi başlatabilirler. Örneğin, pek çok sistemde TiO_2 diğer oksitlerle birlikte bileşik oluştururlar. Yüksek yoğunluklu ince kristaller şeklinde çökeler ve bu süreç genellikle amorf halde faz ayrışmasını içerir. Oluşan kristaller camın kristallenmesi aşamasında heterojen çekirdeklenme merkezlerini oluştururlar. TiO_2 gibi oksit esaslı çekirdeklenme katalistleri ağırlıkça %2-%20 arasında kullanılsa da yüksek miktarlarda TiO_2 ilavesinin camın temel bir bileşeni haline gelmesi nedeniyle çekirdeklenme katalisti olarak kullanımı soru işareti yaratmaktadır [5].

McMillan ve James tarafından P_2O_5 ile ilgili yapılan detaylı çalışmalarda, P_2O_5 'in Li_2O-SiO_2 sisteminde kısmen etkili olduğu gözlenmiştir. Mol yüzdesi olarak 33,3 $Li_2O-65,7 SiO_2-1 P_2O_5$ camında lityumdisilikatın çekirdeklenme hızı $Li_2O.2SiO_2$ camı ile karşılaştırıldığında, P_2O_5 içeren camın çekirdeklenme hızının yüksek sıcaklıklarda (500°C) temel camdan 1000 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Ancak sıcaklığın düşmesiyle P_2O_5 'in etkisi de azalmakta ve 450°C'nin altında çekirdeklenme hızı temel cam ile aynı değerlere ulaşmaktadır. P_2O_5 içeren camda amorf halde faz ayrışması gözlenmiştir [5].

Diğer bir çekirdeklenme katalisti örneği ise sudur. Su, pek çok camda düşük miktarlarda hidroksil grup ya da moleküler olarak bulunmaktadır. Ticari camlar ağırlıkça %0,01 ile %0,03 arasında su içerebilirler. Düşük miktarlardaki suyun çekirdeklenme ve kristal büyüme kinetiğini arttırdığı, silikat esaslı camların viskozite değerlerini düşürdüğü bilinmektedir. Pratikte ergitme koşulları ve kullanılan başlangıç malzemeleri su konsantrasyonunu ve kristalizasyon kinetiğini önemli ölçüde etkilemektedir. Camlara uygulanan kinetik çalışmalarda bu tür faktörler göz önünde bulundurulmalıdır [5].

Pek çok cam, cam-seramik üretimi için uygulanan ısı işlemler esnasında çekirdeklenme ve kristal oluşumu aşamalarından önce faz ayrışması gösterebilirler. Bu tür bir faz ayrışması başlangıç camından daha fazla kristalleşme eğilimi gösterecek bir faz oluşmasına yardımcı olmaktadır. Amorf halde faz ayrışması $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ gibi bazı sistemlerde hacim kristalizasyonunun sağlanması için gerekli değildir. Bu sistemler kristalize olurlar ancak faz ayrışması göstermezler. Bazı kompozisyonlarda ise TiO_2 , P_2O_5 gibi çekirdeklenme katalistleri amorf halde faz ayrışması ile çekirdeklenme eğilimini arttırırlar. Amorf halde faz ayrışmasının çekirdeklenme üzerine etkileri incelendiğinde, kompozisyon ve arayüzey etkileri göz önünde bulundurulmalıdır. Kompozisyon etkisi incelendiğinde çekirdek oluşumunun amorf faz ile gerçekleştiği ve bu fazın kompozisyonu ile belirlendiği düşünülmektedir. Örneğin amorf faz ayrışması ile kompozisyonda meydana gelen değişimler çekirdeklenme için gereken termodinamik ve kinetik serbest enerji bariyerlerinin değerlerini etkileyecektir. Arayüzeyler incelendiğinde ise çekirdeklenme tercihli olarak fazların arayüzeylerinde meydana gelecek, dolayısıyla heterojen çekirdeklenme gerçekleşecektir [5].

Shyu ve Wu tarafından yapılan çalışmada $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ camına çekirdeklenme katalisti olarak ağırlıkça %4 oranında TiO_2 ilave edilmiştir. Elde edilen camda apatit kristallerinin homojen olarak dağıldığı ve %4 TiO_2 ilavesiyle elde edilen ortalama apatit kristal boyutunun TiO_2 ilave edilmeyen camdan daha büyük olduğu görülmüştür. TiO_2 ilavesi apatit fazının kristalizasyonunu arttırmış ve optimum çekirdeklenme sıcaklığı olarak seçilen 750°C 'de maksimum çekirdeklenme hızı elde edilmiştir. Klasik çekirdeklenme teorisine göre çekirdeklenme hızı, I ,

temelde iki faktöre bağlıdır. $I = \frac{AT}{\eta} \exp\left(-\frac{W^*}{RT}\right)$ eşitliğiyle verilen çekirdeklenme hızı

denkleminde, η viskozite, W^* çekirdeklenme için termodinamik bariyer değerini ifade etmektedir. TiO_2 ilavesi ile apatit kristallerinin büyüme hızı artmaktadır. Büyüme hızı (U), Swift eşitliğine göre, $U=(K/\eta)(T_L-T)$ ile ifade edilmektedir. Bu eşitlikte K sabit, T_L likidüs sıcaklığını göstermektedir. Büyüme hızındaki artış viskozitedeki azalmadan veya likidüs sıcaklığındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Literatüre göre TiO_2 ilavesi her zaman likidüs sıcaklığını düşürücü etki yapmaktadır. Buna göre apatit fazının çekirdeklenme ve büyüme hızı viskozitenin ve kristal ile cam arasındaki yüzey enerjisinin azalması ile artmaktadır [18].

TiO_2 'nin cam sistemine ilave edilmesi ile meydana gelen kristalizasyon aşamaları şu şekilde sıralanabilir; TiO_2 'nin çekirdeklenme katalisti olarak cama ilave edilmesiyle öncelikle sıvı faz ayrışması meydana gelmektedir. Daha sonra TiO_2 içeren kristaller veya katı çözeltiler ($MgO.TiO_2$ gibi) ya da TiO_2 yüksek yoğunlukta ince kristaller halinde yapıda çökeliyorlar. Çökelen bu kristaller temel kristal faz için heterojen çekirdeklenme merkezlerini oluştururlar [18].

4. İŞLENEBİLİR CAM-SERAMİKLER

İşlenebilir cam-seramikler yeni gelişen ve hızla ilerleyen bir araştırma konusudur. İşlenebilir cam-seramikler metaller gibi matkapla delinebilen, tornalanabilen ve tel haline getirilebilen malzemeler olarak tanımlanır [2].

İşlenebilir cam-seramikleri özel kılan taraf çekirdeklendirme ve kristalizasyon ısı işlemleri sonucunda malzemenin mekanik şekillendirmeye imkan sağlayan uygun bir mikroyapıya sahip hale gelmesidir. İşlenebilirlik özelliği bu cam-seramiklerin metallerin kullanıldığı pek çok uygulamada kullanılabilmesini sağlamaktadır. İşlenebilirlik özelliği göstermeyen normal cam ve cam-seramiklerde ise bu tür işlemler parça üzerinde çatlamalara ve kırılmalara neden olmaktadır [1,2].

4.1. Mika Esaslı İşlenebilir Cam Seramikler

İşlenebilir camların geliştirilmesi temel cam fazı içerisinde mika fazının kontrollü olarak çöktürülmesi esasına dayanmaktadır. İşlenebilir cam-seramikler ilk olarak Corning'de geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalar Beall ve Grossman tarafından yayınlanmıştır. Uluslararası markete ilk olarak sunulan ürün Macor adındadır ve ağırlık %'si olarak kompozisyonu aşağıda verilmiştir [2].

Tablo 4.1. Macor'a ait bileşenlerin ağırlık %'si olarak kompozisyonu [2]

Bileşenler	% Ağırlık
SiO ₂	44
Al ₂ O ₃	16
B ₂ O ₃	8
MgO	16
K ₂ O	10
F	6

İşlenebilir cam-seramik malzemeler diğer tüm cam-seramik malzemeler gibi ergitme ve döküm işlemleri sonucunda elde edilen cam malzemeye kontrollü olarak çekirdeklenme ve kristalizasyon ısı işlemleri uygulanması sonucunda oluşturulan malzemelerdir [2].

Çökelen kristalin faz potasyum phlogopite ($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2)$) fazıdır. Etkili bir işlenebilirlik sağlanabilmesi için mika fazının miktarı toplam hacmin 2/3'ünden daha fazla olmalıdır [2].

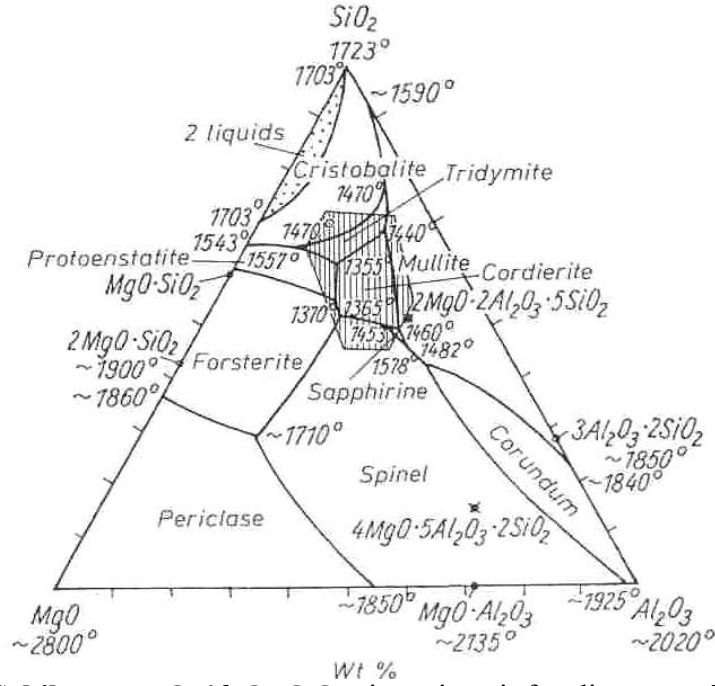
İşlenebilir cam-seramikler çok hızlı gelişen, özellikle bazı uygulamalarda metallerle yerdeğiştirebilen malzemelerdir. Ancak bu malzemeler doğal olarak metallerin sünekliğine sahip değildir. Tümüyle yeni özellik kombinasyonları sunmaktadırlar. Tablo 4.2'de işlenebilir cam-seramiklerin bazı özellikleri verilmiştir [2].

Tablo 4.2. Corning işlenebilir cam-seramiklerinin özellikleri [2]

Cam-seramiklerin özellikleri	Cam-seramik türü			
	9650	9652	9654	9656
Isıl genleşme katsayısı 10^{-7}K^{-1} (25-400°C)	97	74	64	63
Maksimum ısı şok direnci (°C)	800	800	800	800
Çekme Mukavemeti $\text{Pa} \cdot 10^6$ (25°C)	86,33	92,21	49,05	59,84
Çekme Mukavemeti $\text{Pa} \cdot 10^6$ (400°C)	59,84	77,50	46,11	47,09
Çekme Mukavemeti $\text{Pa} \cdot 10^6$ (600°C)		70,63	45,13	45,13
Eğme Mukavemeti $\text{Pa} \cdot 10^6$	225,06	343,35		196,2
Elastisite Modülü $\text{Pa} \cdot 10^6$	60822	63165	56898	58860
Hacim direnci $\Omega \text{ cm}$ (500°C))	10^7	10^{11}	10^{12}	10^{12}
Dielektrik sabiti (10 kHz, 25°C)	6,1	5,7	5,6	5,6
Dielektrik kaybı $\tan\delta \cdot 10^{-4}$ (10 kHz, 25°C)	30	60	60	20
Suya, asitlere ve bazlara karşı mükemmel kimyasal dayanım				

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

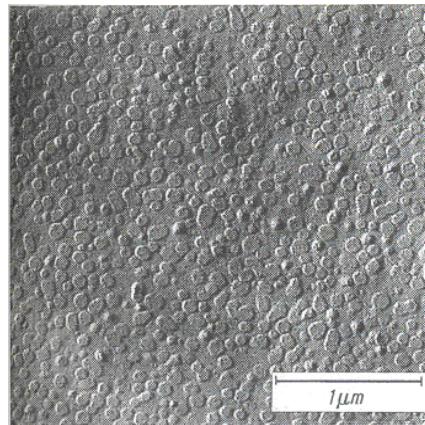
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde SiO_2 'ce zengin bölgede yer alan kompozisyonlar kolayca katılarak cam oluşturabilmektedirler. Uygulanan ısı işlemlere bağlı olarak elde edilen camların farklı kristalizasyon eğilimleri gösterdikleri görülmüştür [2].



Şekil 4.1. MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemine ait faz diyagramı [2]

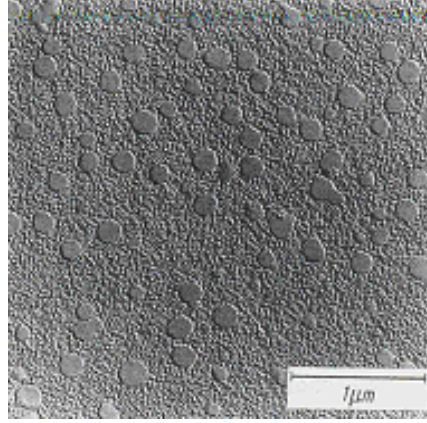
Şekil 4.1.'de gösterilen ağırlıkça %10 MgO, %21,1 Al₂O₃ ve %68,9 SiO₂ (molce %15,5 MgO, %12,9 Al₂O₃ ve %71,6 SiO₂) kompozisyonu tridimit bölgesindedir. Bu durumda seçilen temel cam fazı kolaylıkla ergiyebilmektedir. Aynı zamanda yeterli miktarda faz ayrışması göstermektedir [2].

Şekil 4.2.'de normal soğutma prosesi uygulanmış temel cam fazına ait faz ayrışmasını göstermektedir [2].



Şekil 4.2. MAS sistemindeki camdan MgO ve Al₂O₃'ce zenginleştirilmiş droplet fazın çökmesi [2]

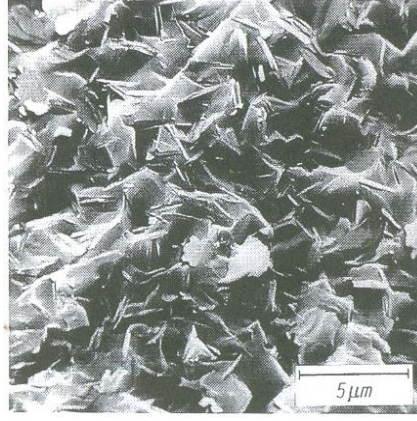
Mg^{+2} ve Al^{+3} iyonlarınca zengin çökelen droplet fazı ve SiO_2 'ce zengin matris fazı görülmektedir. Cam yapısına molce %11,2 F katılması ile elde edilen çökelmiş haldeki droplet fazlarının boyutunun F içermeyen cama oranla üç kat daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni oksijen ile flor iyonlarının yer değiştirmesi ile faz ayrışması eğiliminde önemli bir artışın meydana gelmesidir [2].



Şekil 4.3. Şekil 4.2'deki MAS sistemindeki camın %11,2 mol oksijen iyonunun flor iyonu ile yer değiştirmesi sonucunda oluşan mikroyapı görüntüsü [2]

4.1.1.1. Kristalizasyon

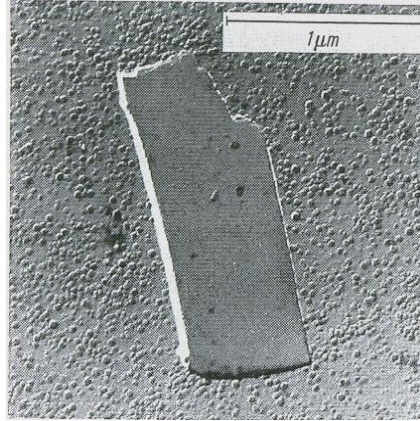
Flor içermeyen MAS sistemindeki temel cam ısıtıldığında, Mg ve Al içeren kararsız yüksek kuvars katı çözeltisi 960°C civarında çöker. Yapıda molce %8'den daha yüksek $MgO+Al_2O_3$ gömülü (embedded) olarak yüksek kristal latiste bulunuyorsa bu faz oda sıcaklığında kararludur. 1130°C'ye çıkıldığında yüksek kuvars içerikli bu faz kristobalit ve korderit ($Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$) fazlarına dönüşür. Yapı Mg ve Al iyonlarınca zenginleşir, kompozisyon korderit bölgesine kayar ve faz ayrışması meydana gelir. Flor içeren temel cam aynı ısıtılma tabii tutulursa, 960°C'de flor içermeyen camda yüksek silika katı çözeltisi oluşurken, 910°C'de korderit fazı çöker. F içermeyen camda ısının artmasıyla oluşanlar, karışmazlığın artması olarak da adlandırılabilir. F içerikli camda, kristal fazın çökmesine etki eden faktör flor ve oksijenin yer değiştirmesi ile gelişir ancak her iki durumda da kristalizasyon prosesi sadece yüzeyde oluşur, geri kalan kısımda kristalizasyon gerçekleşmez. Görünüşe göre, yüzeydeki oksijen miktarının artması, yüksek valans iyonlarının koordinasyonunda çok önemli bir rol oynamakta, bu da kristalizasyona neden olmaktadır. Eğer F (MAS) sistemine %5,2 Na_2O da ilave edilirse, oksijen varlığı artar, ani hacim kristalizasyonu oluşur. Ancak bu durumda çökelen faz sodyum phlogopite ($Na_{0,5-1}Mg_3(AlSi_3O_{10}F_2)$) olarak ifade edilen bir mika fazıdır [2].



Şekil 4.4. F ve %5,2 mol Na_2O ilave edilmiş $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ bileşimindeki camın mikroyapı görüntüsü [2].

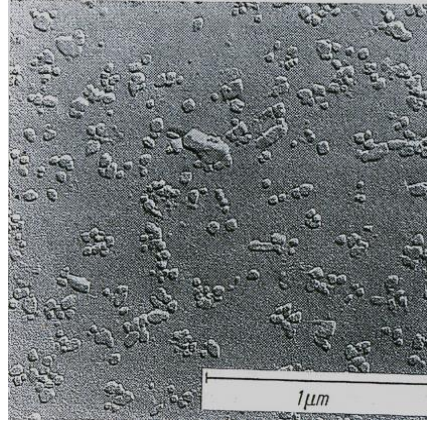
4.1.1.2. Çekirdeklenme ve Kristalizasyon Kinetiği

$\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ içeren temel cam fazı ergitilip hızlı soğutulduğunda, mikroyapıda pek çok sayıda, küçük taneli, damla şekilli (droplet-shaped) karışmazlık bölgeleri görülecektir [2].



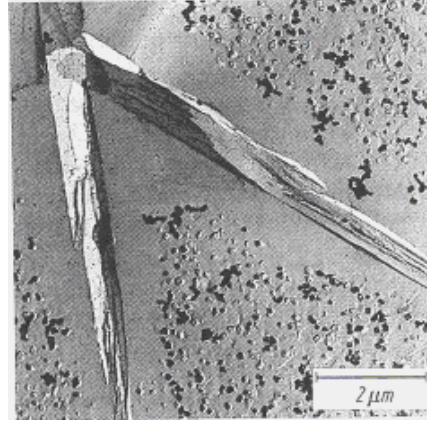
Şekil 4.5. Şekil 4.4’de görülen camın hızlı soğutulması sonucu oluşan küçük dropletler [2].

780°C ’ye tekrar ısıtılıp bu sıcaklıkta 48 saat tutulduğunda, damlacık şeklinde görülen bölgeler tamamen kristalleşir. X-ışını verilerine göre yapıda sellait (MgF_2) ve norbergite ($2\text{MgO.SiO}_2.\text{MgF}_2$) fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. Bu yapıya ait mikroyapı görüntüsü Şekil 4.6’da verilmiştir [2].



Şekil 4.6. Şekil 4.5’de verilen camın tekrar ısıtılarak 780°C’de sellaite (MgF_2) ve norbergite ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2.\text{MgF}_2$)’nin kristalizasyonu [2].

Sıcaklık 780°C’den 980°C’ye yükseltip, bu sıcaklıkta 15 dk süreyle beklenilmesi sonucunda, sellaite ve norbergite fazları sodyum-phlogopite dönüşmektedir [2].



Şekil 4.7. Şekil 4.6’da verilen cama 980°C’de ısıtılma işlemi uygulanmasıyla elde edilen büyük sodyum phlogopite kristalleri [2].

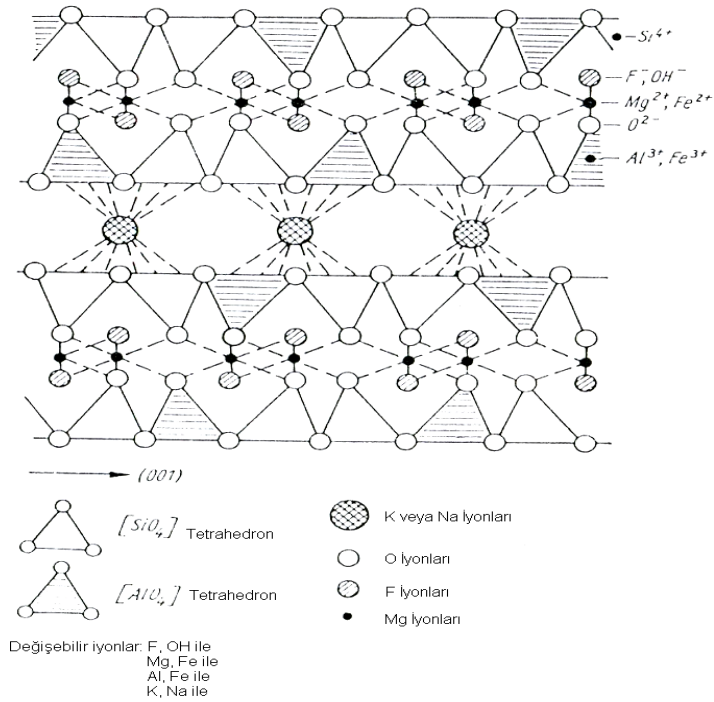
Sellaite ve norbergite fazlarının 780°C’deki oluşum sıcaklığı yavaş geçilirse, uniform ve çok küçük phlogopite kristalleri oluşur. Eğer bu sıcaklık hızlı geçilir veya ergime sıcaklığından 980°C’ye inilirse büyük phlogopite kristalleri oluşur (Şekil 4.8) [2].



Şekil 4.8. $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}$ ana cam fazında oluşan büyük sodyum phlogopite kristalleri [2].

4.1.1.3. İşlenebilirlik

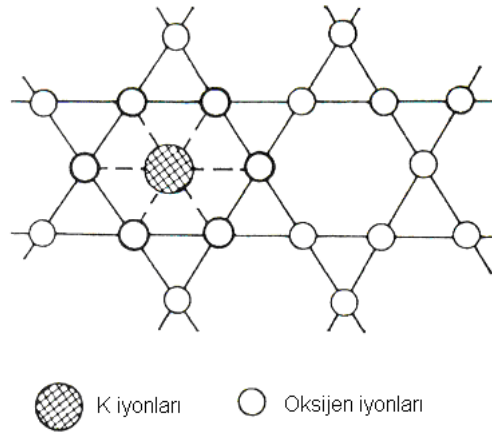
İşlenebilirlik tamamen ve birinci derecede camdan mika kristal fazının kontrollü çökmesine bağlıdır. Mikalar, katmanlı yapıda ve 001 tabakasından mükemmel sıyrılabilen tabakalı silikatlardır. Yapıları, Na^+ veya K^+ tabaka paketi iyonları arasındaki zayıf bağ ile karakterize edilir (Şekil 4.9). Bu tabaka paketleri sıkı bağlanmış 2 $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ tabakası ile ilişkidir, yani Si:O oranı 4:10'dur. Karakteristik olarak, her tabakadaki dördüncü tetrahedron, AlO_4 tetrahedronunun 6. halkası olur. Sıkı bağlı bir tabaka yapısı, Mg^{3+} ve F^+ iyonlarının brusit tabakası formunu oluşturması ile meydana gelir [2,19].



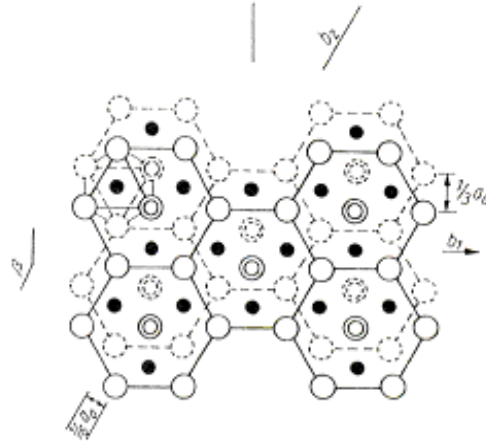
Şekil 4.9. Phlogopite yapısının şematik gösterimi [2]

Mg^{+2} iyonları O^{-2} iyonlarıyla direkt olarak bağlıdır ve bunlar tetrahedraların köşelerini oluşturmaktadır. Mg^{+2} ’ye diğer bağlanan iyon ise F^{-} iyonudur ve 6 halkalı tetrahedranın ortasında yer almaktadır. Bu sayede iki tetrahedra tabakası birbirine içine geçmiş (interlocked) durumdadır [2].

Şekil 4.10’a göre bütün alkali iyonları, her biri bir tabaka paketine ait olan $6O^{2-}$ iyonu ile 12 koordinasyon yapar. Şekil 4.11, phlogopite (001) tabakasının tam yapısını temsil etmektedir [2].



Şekil 4.10. Phlogopite yapısının küçük bir parçasının şematik gösterimi [2]



Şekil 4.11. Phlogopite yapısındaki (001) düzleminin şematik gösterimi [2]

Çatlağın, alkali iyon tabakasının (001) düzleminde çok hızlı gelişmesi mika yapısının işlenebilirliğinde önem taşımaktadır. Normal koşullarda, çatlağın hızlı yayılması hatalara neden olur. Phlogopite seramiklerde özel bir durum olan “card house” yapısı bunu engeller. Çatlağın ilerlemesi her zaman (001) yönünde olur ve bir düzlemden diğer komşu düzleme geçer. Yapının işlenebilir olması için yayılma sabit olarak yön değiştirmeli ve çabuk bozunmalıdır [2].

Cam-seramiklerin işlenebilirliği mikroyapıya, cam bileşimine, mikrosertlik ve tokluk değerlerine büyük oranda bağlıdır. Tamamen birbiri içine geçmiş (interlocked) mika kristallerine sahip ve sertliği 4 GPa'dan daha az olan bir yapı, mika kristallerinin kolayca deforme olmasıyla mükemmel işlenebilirlik sağlar. Mika tanelerinin beklenen tane boyutu homojen bir dağılım göstermediği için mika cam seramiklerinin sertliklerinin açıklanmasında problemler vardır. Aspekt oranının düşük olması durumunda işlenebilirlik için hacimsel olarak 2/3 oranında mika kristallerinin yapıda var olması gerekmektedir [20,21].

Bunların yanı sıra malzemenin işlenmesi için kullanılan araç, yüzey pürüzlülüğü, işlenme enerjisi gibi faktörler de cam-seramiklerin işlenebilirliği üzerinde etkili parametrelerdir [20].

Mikrokristalin mika fazı ve apatit içeren işlenebilir biyoaktif cam seramikler iyi mekanik dayanım, tokluk, biyouyumluluk ve istenilen ölçüde biyoaktiflik gösteren malzemelerdir. Bu sınıf cam seramikler, gelişmiş güzel yönlendirilmiş cam matriste uniform olarak dağılan yüksek oranda tabakalı mika kristallerinin varlığından ötürü, diğer cam seramiklere göre daha iyi işlenebilirliğe sahiptir. Diğer cam seramiklerde olduğu gibi işlenebilir cam seramiklerin özellikleri malzemedeki birincil kristal fazın çeşidine, büyüklüğüne ve hacim oranına bağlıdır [22,23].

İşlenebilirliği etkileyen diğer bir önemli özellik ise kristal boyutudur. Küçük phlogopite kristalleri içeren cam seramiğin işlenebildiği ancak işlenebilirliğin büyük kristaller içeren cam seramikler kadar iyi olmadığı bulunmuştur. Eğer kırılma yayınması çok hızlı gerçekleşirse yeni kayma prosesi için tekrarlanan enerji gereksinimleri ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle kesin optimum kristal boyutu tespit edilmiştir. Yeniden kristalleşme ısı işlemi programının kontrollü olarak yapılmaması işlenebilirliği olumsuz yönde etkiler. Şekil 4.12'de görüldüğü üzere, genelde uzun çubuksu yapılar ince taneli yapının dönüşmesine neden olurlar. Bu, komşu kristallerin kolay kırılmasını teşvik eder ve bu da işlenebilirliği etkiler [2].

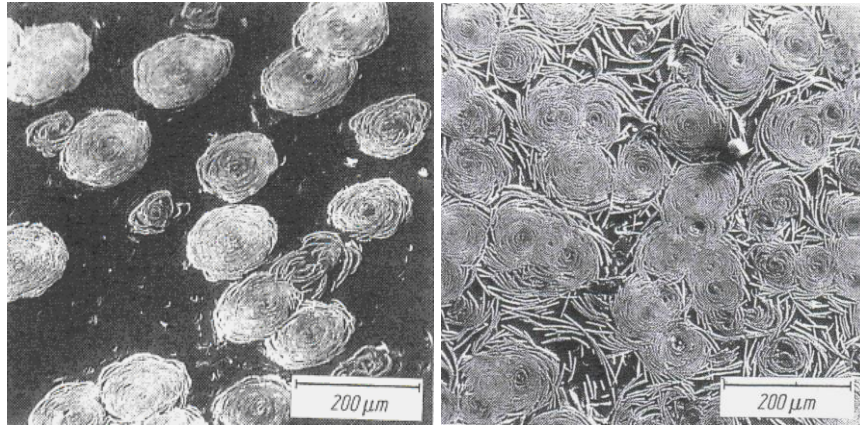


Şekil 4.12. Uzun süre ısıtılmış camdaki Na-phlogopite kristalleri [2]

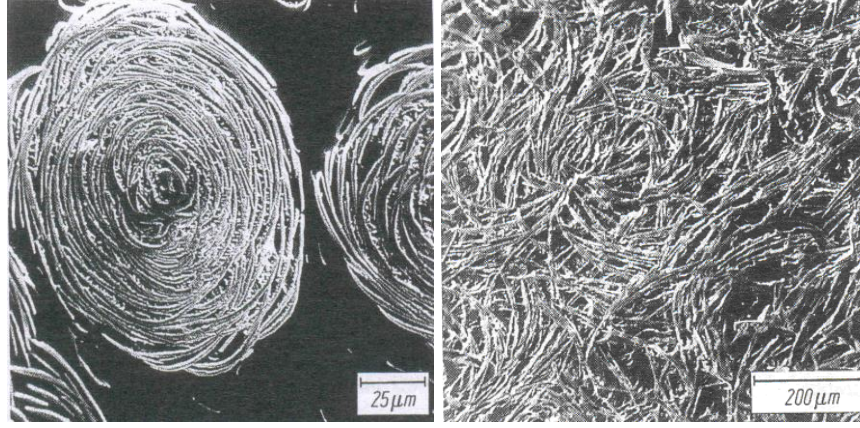
4.1.2. %11,5 F ve %6,4 Na₂O/K₂O İşlenebilir Cam Seramikleri

Molce %21,2 MgO, %19,5 Al₂O₃, %59,3 SiO₂ kompozisyonuna sahip cama molce %11,5 F ve %6,4 Na₂O/K₂O ilavesi yapılarak elde edilen sonuçlar incelenmiştir. Mika içerikli cam seramiklerin işlenebilirliğinin optimizasyonu; temel cam bileşimine, camın ısıtılmasına, toplam hacimdeki kristal oranına ve kristallerin yönlü konfigürasyonuna bağlıdır. Dış görünüm ve kristal agregasyonu da cam seramiğin işlenebilirliğini etkileyen diğer faktörlerdir [2].

Bu camların önceki camlara göre farkı ısıtılma sıcaklığıdır. 750-1000°C arasında, phlogopite kristalleri, düz yapraklı (flat sheets) yapıya nazaran küresel lamelli yapıda gözükür, bu da lahana (cabbage) şeklindeki yapıya benzer (Şekil 4.13-14 ve 4.15-16) [2].



Şekil 4.13-4.14. Phlogopite kristallerinin küresel lamelli düzeni [2]



Şekil 4.15-4.16. Phlogopite kristalinin küresel lamelli dizilimi [2]

Bu yapının oluşması işlenebilirliğin 4-5 kat artmasını sağlar. Küresel yapı, ilk phlogopite kristalinin çökmeye başladığı zaman görünür. 1000-1200°C’de cam yeniden temperlendiğinde, phlogopite kristalleri yeniden çekilir. Şekil 4.16’da prosesin başlangıçtan sonraki durumu görülmektedir. Gerilmiş hal (stretched state), numunenin hızlı soğutulması ile kendini korur. İlk yapı analizleri, bu yeni phlogopite kristallerinin şeklini, Na^+ ve K^+ konsantrasyonlarının geliştirilmesi kadar, kristallerin dioktahedron-trioktahedron modifikasyonuna da başladığını gösterir. Bu işlem doğal olarak çok komplekstir ve bu durum her bileşenin konsantrasyonunu ayarlamak ile kontrol edilebilir [2].

Toplam ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$) içeriğinin sistematik artışı, SiO_2 ’nin phlogopite kristallerinin (küresel lamelli konfigürasyon) kordierit kristallerine geçişini teşvik eder. Eğer sodyum ve potasyum iyonları tetrahedronları stabilize etmek için gerekli miktarda bulunmaz ise, kordierit tetrahedron halkasında oluşur. Kordierit içindeki bütün $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ grupları, Mg^{2+} iyonları ile stabilize edilir [21].

4.2. Tıpta Kullanılan Biyocam Seramiklerde Gelişmeler

4.2.1. Giriş

Son on yıl içinde tıp alanında yeni cihazların yanında yeni malzemelerdeki gelişmeler çok ileri gitmiştir. Modern tıptaki gelişmeler, metal ve alaşımlar, sinterlenmiş korundum, organik polimerler, kompozit malzemeler, camsı karbon gibi malzemeler olmadan düşünülemez. Biyocam seramikler doğa bilimleri ve tıp alanında daha hala başlangıç aşamasında olan yeni araştırma alanları açmıştır. Çok değişik özellik varyasyonlarının geliştirilebilmesinden dolayı, tıpta kullanılan

biyocam seramikler, diğer geleneksel implant malzemelere göre büyük avantajlara sahiptir. Biyocamların iki temel özelliği biyouyumluluk (malzemenin toksit etki ortaya çıkarmaksızın vücuda olan uyumu) ve biyoaktiflik (vücutta büyüme) özellikleri olarak sıralanabilir. Halen kullanılmakta olan biyocam seramikler omurgaya ait kemiklerde, orta kulak, gırtlak, burun, göz, bütün kafatasında kullanılmasının yanı sıra, kol, bacak, eklem, diş kökü ve diş yapısı olarak da kullanılabilir. Uzun süreli yüke maruz kalan bu malzemelerin kemik ile etkileşimleri henüz tam olarak cevaplanamamıştır. Bütün araştırma alanları halihazırda bunu açıklamak için çok yenidir ancak malzemenin olumsuz etkileri henüz gözlenememiştir [2].

4.2.2. Biyocam Seramiklerdeki Gelişmeler, Mevcut Durum, İhtiyaçlar ve Hedefler

Silikofosfat camları, genellikle metallere, sinterlenmiş alüminyum oksitlere ve diğer implant malzemelere ince film olarak kaplanmaktadır. Bu camlar yüksek apatit içeriğinden dolayı kemik yapısına çok yakındır. Ayrıca bu cam filmler ısıtma işlemi ile kısmen kristalin apatit yapısına dönüştürülüp kullanılmaktadır. Bu kemik-ilişkili camlar veya cam seramik filmler kısmen biyoaktiflik ve biyouyumluluk göstermektedir ancak bu filmler zamanla çözünmekte ve etkisini kaybetmektedir. Bu özellik diğer uygulamalar için cam seramiklerdeki gelişmeleri hızlandırmıştır. Ayrıca sinterlenmiş seramikler katı malzeme olarak geliştirilmiştir. Sinterlenmiş ürünlerden kristalin apatit üretim yöntemi de vardır. Toz formundaki fosfat camlarından ısıtma işlemleri ile kristalin apatit üretmek de sinterlenmiş ürünlere girer. Fosfat cam tozları ile silikat cam tozlarının sinterlendikten sonra beraber çöktürülmesi ürünün özelliklerini modifiye eder. Bu ürünün biyoaktifliği veya porozitesi, apatit fazının varlığı ile azalır ya da çoğalır. Bunlar sert metal aletleri ile işlenebilir. Porozite ve göreceli düşük mekanik mukavemet genellikle büyük dezavantajdır [2].

Hench ve çalışma grubu camın ısıtma işlemi yaparak cam-seramik olarak üretilmesi konusunda ilk önemli adımı atmıştır. Temel camın bileşimi %45 SiO₂, %24,5 CaO, %24,5 Na₂O, %6 P₂O₅ olan, yüksek kimyasal dirençli “Ceravital” isimli malzeme üretilmiştir. Ceravital’in temel cam formu SiO₂-Na₂O-CaO-Ca₃(PO₃)₂-MgO-CaF₂’den oluşmaktadır. Yapılan araştırmalar sistemin iyi bir biyoaktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Ancak kemikler ve cam-seramik arasındaki mesafe cam

seramiğin yüksek çözünürlüğü nedeniyle genişleyeceğinden bu olay, malzemenin kemikle uzun süre temas etmesi durumunda dengeye ulaşmayacağını göstermektedir. Sınır bölgesindeki mekanik gerilmeler düşük tutulursa, implant malzemedeki bu tehlike azalacaktır. Ancak diğer uygulamalar için sınır bölgesi yeterli kararlılığı gösterebilir. Bu yeni malzemenin ana kristal fazları: apatit $\text{Ca}_5[\text{F}/(\text{PO}_4)_3]$, wollastonite $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ve/veya devitrite $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ 'dir [2].

Vücutta kullanılacak bir biyomalzemedan beklenen özellikler tam biyouyumluluk, yüksek biyoaktivite, yüksek mekanik dayanım ve özellikle vücut sıvısı içinde yüksek kimyasal kararlılık olarak sıralanabilir. İn vivo (canlı ortam) ve in vitro (cansız ortam, yapay vücut sıvısı) testlerdeki sonuçlar hiçbir şekilde geri çevirme veya toksit özellik göstermediği ve bununla birlikte implant ile kemik arasındaki sınırda birleşme olduğu zaman, iyi biyouyumluluk sağlanmış olur [2].

1982 yılında Vogel ve Holand, fluorophlogopite ve apatit içeren ve insan vücudunda kemik yerinde kullanılabilen ilk işlenebilir biyoaktif cam seramiği bulmuşlardır [2].

4.2.3. İşlenebilir Cam Seramikler ve Biyo-uyumluluktaki gelişmeler

4.2.3.1. Na_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 -F Sistemindeki Düzlemsel, Yaprak Şekilli Mika Kristallerine Sahip İşlenebilir Cam Seramik Sistemi

İşlenebilir cam seramikler, metal işlemede kullanılan cihazlar ile metallere uygulanan talaşlı imalat yöntemleri ile normal seramiklerde olduğu gibi çatlama, parçalanma olmaksızın çeşitli şekiller verilebilen malzemelerdir. İşlenebilirliği değerlendirmek için sert metal uçlu matkap ile belirli bir sürede açılacak deliğin derinliği ve uygulanan yük göz önünde bulundurulur [2].

Beall, Grossmann 1970 yılında iyi işlenebilirliğe sahip olması için belirli bir tane boyutuna sahip olmasını gerektiren mika kristallerinin camdan, yapı içerisinde kontrollü olarak çöktürülmesi gerektiğini bulmuşlardır. Mika kristallerinin birbirine temas etmesi ve toplam hacmin 2/3 ünü kaplaması gerekmektedir [2].

Alkali metal oksit (%5,2 mol), %11,2 mol oksijen iyonunun flor yerine geçtiği temel cam bileşimine eklenmiştir (%15,5 mol MgO , %12,6 mol Al_2O_3 , %71,9 mol SiO_2). Camdaki kontrollü faz ayrışması, sodyum phlogopite ($\text{Na}_{0,5-1}\text{Mg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2]$) kristallerinin özel olarak ayrışması ve mikanın içinde gerekli miktarda sodyum phlogopite kristalleri olması ile meydana gelir. Bu malzeme biyouyumludur ve tıp

alanındaki birçok uygulamada kullanılmaktadır. Mol yüzdesi olarak 3-15 Na₂O, 7-23 MgO, 10-30 Al₂O₃, 45-70 SiO₂, 3-6 F olarak verilen bileşime sahip malzemenin fiziksel özellikleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3. Mol yüzdesi olarak 3-15 Na₂O, 7-23 MgO, 10-30 Al₂O₃, 45-70 SiO₂, 3-6 F olarak verilen bileşime sahip malzemenin fiziksel özellikleri [2].

Yoğunluk	2,5 g/cm ³
Çarpma tokluğu	2.0 kN/m
Eğme mukavemeti	90 MPa
Elastisite modülü	50 GPa
Yüzey Pürüzlülüğü	0,15 m
İşlenebilirlik	Çok iyi

4.2.3.2. Kavisli Mika Kristalleri ile İşlenebilirliği Arttırılmış Na₂O/K₂O-MgO-Al₂O₃- SiO₂- F Cam Seramik Sistemi

Bu yeni mika fazı %11,2 mol F⁻ ve %6,4 mol Na₂O/ K₂O ile zenginleştirilerek modifiye edilmiş standart temel cam (%21,2 mol MgO, %19,5 mol Al₂O₃, %59,3 mol SiO₂) bileşimindedir. Mika kristalleri düz yaprak şeklinde olmayıp lahana şeklinde bükülmüş ve gruplanmış şekildedir. X-ışını analizleri ile Mg ve Al pikleri arasında karşılaştırma yapıldığında, Al konsantrasyonunun artması ile kavisli mika plakalarının düz olanlara göre arttığını göstermiştir. Toplam (Al₂O₃ + MgO) oranının cam içindeki SiO₂’ye göre artması ile, Mg²⁺ iyonları kısmen Al³⁺ iyonları ile yer değiştirerek yeni bir tür mika kristalini oluşturur. Bu şekilde mika mikroyapısındaki oktahedral tabakada gerilme meydana gelir ve mika kristallerinin eğilmesini sağlar. X-ışınları difraksiyonu ile ispat edilen bu durum kristallerin dioktahedral-trioktahedral karakterlerinin modifikasyonu ile bağlantılıdır. Eğer (Al₂O₃ + MgO) konsantrasyonu daha fazla arttırılırsa kordierit (Mg₂Al₃[AlSi₅O₁₈]) kristalleri çöker, kordierit içindeki [AlO_{4/2}] grupları Mg²⁺ iyonları ile kararlı hale gelir. Kavisli mika kristallerinin işlenebilirlik özellikleri düz mika kristallerine göre 4-5 kat daha iyidir. Bu işlenebilir cam seramik biyouyumlu olup bundan önce bahsedilenler gibi birçok tıp alanında kullanılabilir. Temel özellikleri Tablo 4.4’de gösterilmiştir [2].

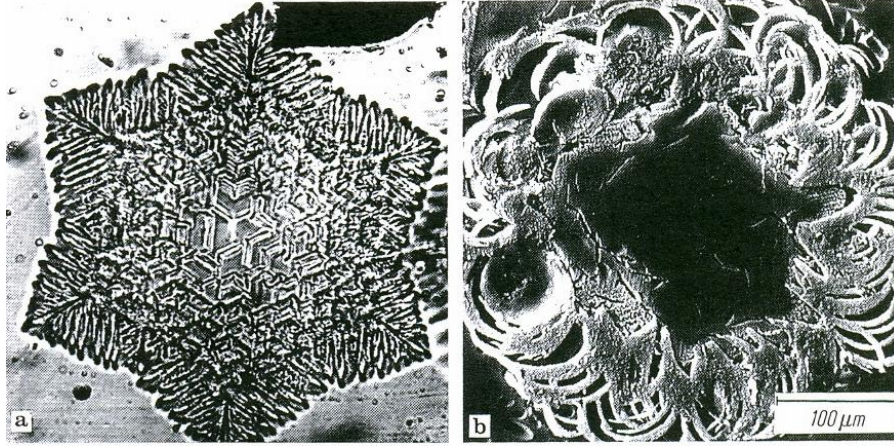
4.2.3.3 Mika ve Kordierit kristallerine sahip $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$ İşlenebilir Cam Seramik Sistemi

Sadece mika kristalleri içeren işlenebilir cam seramikler, sadece kordierit kristalleri ($\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$) içeren cam seramikler olarak tanımlanırlar. Kordierit kristalleri özellikle yüksek mekanik dayanım ve tokluk verir [2].

Tablo 4.4. Florophlogopite mika kristallerine sahip en iyi işlenebilir cam seramiklerin özellikleri (Bileşim (mol %): M_2O 5-12, (Na_2O 0-8, K_2O 0-6) MgO 8-17, Al_2O_3 21-36, SiO_2 34-60, F 1-7) [2]

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

Özellikli olarak modifiye edilmiş bileşiminden (SiO_2 43-50, Al_2O_3 26-30, MgO 11-15, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 7-10,5, F^- 3,3-4,8, Cl^- 0,01-0,6, CaO 0,1-3, P_2O_5 0,1-5) mika ve kordierit kristalleri kontrollü faz ayrışması ile beraberce çöktürülebilirler. Bu cam seramiğin avantajı, işlenebilirlik ve yüksek tokluğun beraber elde edilebilmesidir. Bu özelliklerin yanında yüksek biyouyumluluk, iyi parlatma kapasitesi ve çok düşük yüzey sertliği malzemenin diş protezlerinde kullanabilmesini sağlar. Şekil 4.17 teknik cam içindeki cam hatası olarak kordierit kristalini göstermektedir. Karşılaştırmak amacıyla Şekil 4.17'de, tarifi verilen cam seramikten, kordierit ve mika kristalizasyonunu göstermektedir. Tablo 4.5'de işlenebilir biyouyumlu mika kordierit cam seramiklerin göze çarpan bazı özellikleri verilmiştir [2].



Şekil 4.17. (a) Teknik camdaki korderit kristal hatası (b) Bükülmüş phlogopite mika kristallerindeki kordierit kristalleri [2]

Tablo 4.5. İşlenebilir mika (phlogopite) kordierit cam seramiklerin özellikleri [2]

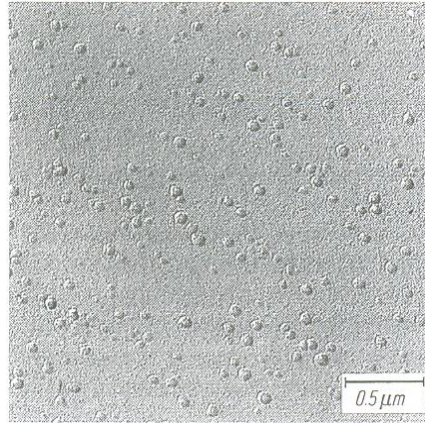
Yoğunluk	2,5 g/cm ³
Doğrusal termal gerilme katsayısı (20-400°C)	75-125. 10 ⁻⁷ K ⁻¹
Eğme mukavemeti	90-140 MPa
E modülü	70 GPa
Basma mukavemeti	450 MPa
Kırılma tokluğu K _{IC}	1,9 Pa.m ^{1/2} üzerinde
Vickers sertliği	8000 MPa üzerinde
Hidrolik derece	1-2
Asitlik derecesi	3
Bazlık derecesi	1
Yüzey Pürüzlülüğü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

4.2.3.4. Biyoaktif Cam Seramiklerdeki Gelişmeler

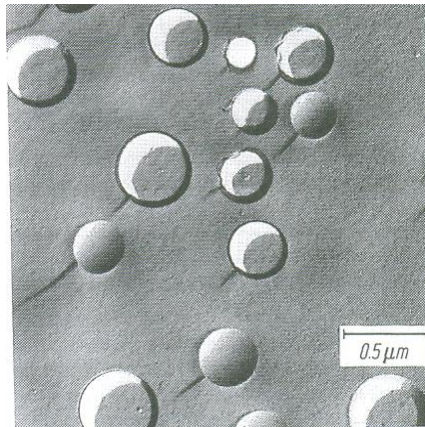
İmplant malzeme apatit kristalleri içerdiğinde biyoaktif özellik gösterir ve arayüzey reaksiyonları sonucu kemikle bağ oluşturur. Camdan kontrollü kristalizasyonun temeli, kontrollü faz ayrışmasına dayanır. Kararlı moleküler yapıdaki oluşum ve bunların partikül alanlarındaki konsantrasyonu faz ayrışmasına neden olur. Bundan dolayı droplet fazın çekirdeklenmesi oldukça kolaylaşır. Yapıdaki bu droplet faza sahip camın çekirdeklenmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi, homojen yapıdaki ana cam fazın çekirdeklenmesi için gerekli olandan düşüktür. İşlenebilir cam seramiği oluşturan temel cam fazın karışmazlığı da bu şekilde kanıtlanabilir [2].

4.2.3.5. Fluorophlogopite Mika Kristallerinin Çöktürüldüğü Ana Cam Faza CaO ve P₂O₅ İlavesi

Eğer düz levha şeklindeki phlogopite kristallerinin çöktürüldüğü ana cam faza az miktarda CaO ve P₂O₅ ilavesi yapılırsa, ilk cam fazın karışmaz yapısında bir değişim olmaz. Şekil 4.18, Mg, Al, alkali metal ve flor iyonlarınca zengin, matris fazı SiO₂'ce zengin silikat droplet fazı göstermektedir. Ancak aynı bileşimdeki ana cam faza yüksek oranlarda CaO ve P₂O₅ ilave edildiğinde karışmazlık özelliğinde önemli değişimler meydana gelir. Orijinal silikat droplet fazı kaybolur ve silikat matris fazda P₂O₅'ce zengin oldukça büyük dropletler oluşur (Şekil 4.19). Bu iki cam da özel bir ısıtma işlemine tabi tutulursa, CaO ve P₂O₅'in az olduğu temel camdan düz phlogopite kristalleri çöker. Yüksek oranda bulunduğu zaman ise sadece apatit kristalleri ana cam fazdan çöker, phlogopite kristalleri aynı anda oluşmaz. İlk olumsuz sonuç her iki camın karışmazlık proseslerinin kinetikleri arasındaki fark ile açıklanabilir [2].



Şekil 4.18. Az miktarda CaO/P₂O₅ eklenmiş ana camın hızlı soğutulmasından sonraki karışmaz yapı [9]



Şekil 4.19. Yüksek miktarda CaO/P₂O₅ eklenmiş ana camın hızlı soğutulmasından sonraki karışmaz yapı [9]

Şekil 4.18’de, az miktardaki $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$, bilinen kristalizasyon davranışında önemli bir değişim oluşturmaksızın, tamamen homojen olarak droplet faz tarafından absorbe edilir. Şekil 4.19’da, yüksek miktarda $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ ilavesinde, katı temel camdan Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+/Na^+ ve F^- ’ce zengin saf bir fosfat droplet fazı oluşur. Yüksek orandaki Mg^{2+} , Al^{3+} ve alkali metal iyonları sonuç olarak orijinal silikat-droplet fazdan çıkarılır yani fosfat droplet fazın oluşumuyla bu faz kaybolur [11].

Temel camdaki flor miktarının artması, viskozite düşüşü nedeniyle bu prosesin oluşumunu destekler. Bu temel cam ısıtma işlemine tabi tutulduğunda sadece apatit kristalleşecektir. Beraber çökelme için gerekli olan phlogopite kaybolur [2].

4.2.3.6. Kimyasal ve Mekanik Özellikler

Biyo cam-seramiklerin suya dayanım değerlerinin 1-2 arasında olması istenir. Yüksek apatit içerikli işlenebilir cam-seramiklerde hidrolitik derece 2 iken düşük apatit içerikli ancak yüksek phlogopite içeriklilerde derece 3 olur. Standartlara göre elde edilen pH değerleri 1-3 arasındadır. Bu iki özellik tıp uygulamalarında yapılan testlerde göz önünde bulundurulacak vücut koşulları ile karşılaştırılamayacak kadar az önem taşımaktadır [2].

Ringer solüsyonu insan vücut sıvısına benzemesi açısından model alınan bir sıvıdır. 40 saat bu vücut sıvısında pişirilen işlenebilir biyocam seramikte yüzey pürüzlülüğü değeri sadece $0,5\mu\text{m}$. Yapılan bir testte, ringer solüsyonunun içindeki Na^+ ve K^+ iyon konsantrasyonunun artış hızının azaldığı görülmüştür [2].

Apatit içeren işlenebilir cam seramiklerin özellikleri, apatit/mika oranının değiştirilmesi ile büyük oranda değişir. Cam seramik numunenin mekanik eğme mukavemeti 3 noktadan eğme deneyi ile belirlenir. Bu değerler düşük apatit içeren numunede 140 MPa iken yüksek apatit içeren numunede 220 MPa’a çıkar [2].

5. BİYOMALZEMELERİN BİYOAKTİVİTE KARAKTERİZASYONU

Bir biyomalzemenin istenen şekil ve özellikleri; implant malzeme olarak kullanılacak koşullara bağlıdır. Birçok implantasyon uygulaması için biyomalzemeden istenen özellikler, mekanik özellikleri ve yüzey kimyasal davranışlarıdır. İstenen özelliklerin elde edildiğinden emin olabilmek için biyomalzemelerin karakterizasyonu esastır. Malzemenin bileşim ve yapı özellikleri, partiküllerin boyut, şekil ve yüzeyleri, faz yapısı, mikroyapı ve yüzey özellikleri gibi geliştirilebilecek özelliklerin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon işlemleri uygulanır [24].

Standart in vitro biyoaktivite karakterizasyonu, in vivo biyoaktivitesinin göstergesi olarak bilinen, biyomalzemelerin yapay vücut sıvısı içerisinde kemik (kalsiyum fosfat) oluşturma kabiliyetinin zamana bağlı olarak değişimini ortaya çıkarmak ve anlamak için yapılmaktadır. İn vitro biyoaktivite deneyleri; vücut ortamının, kan plazmasındaki iyon konsantrasyonları kullanılarak, ortam sıcaklığı 36,5 °C ve pH'ı 7,4 olacak şekilde simule edilerek oluşturulan solüsyon içerisinde yapılan deneylerdir [24].

Biyoaktivite testleri, numunelerin yapay vücut sıvısı içerisinde çeşitli zamanlarda bekletilmesi ile yapılmaktadır. Tablo 5.1'de kan plazmasının ve yapay vücut sıvısının iyon konsantrasyonları verilmiştir [24].

Biyoaktivite karakterizasyonunda in-vitro deney süresince yüzeyde meydana gelen reaksiyon ve tabakaları karakterize etmek için ince film x-ışını difraksiyon (TF-XRD) yöntemi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) gibi cihazlardan faydalanılmaktadır, ayrıca yapay vücut sıvısında meydana gelen reaksiyon mekanizmaları ve çözeltinin iyon konsantrasyonundaki değişimlerin belirlenmesinde ICP (inductively coupled plasma) tekniği kullanılmaktadır. [24].

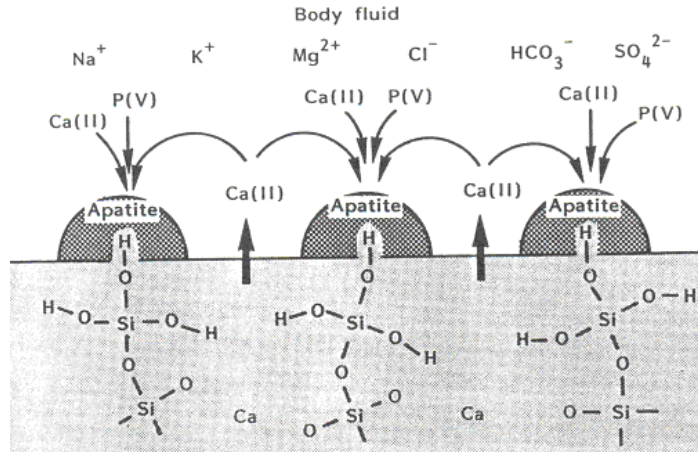
Tablo 5.1. Yapay vücut sıvısı ve kan plazmasının iyon konsantrasyonları (ppm) [24]

İyon	Yapay vücut sıvısı	Kan plazması
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ⁺²	1,5	1,5
Ca ⁺²	2,5	2,5
Cl ⁻	147,8	103,0
HCO ₃ ⁻	4,2	27,0
HPO ₄ ⁻²	1,0	1,0
SO ₄ ⁻²	0,5	0,5

Biyomalzemelerin kemiğe bağlanma özelliğinin temeli malzemenin vücut sıvıları içindeki kimyasal reaksiyonlarıdır. Yüzey kimyasal reaksiyonları kemiğin bağlanabildiği hidroksikarbonapatit (HCA) tabakasının oluşumu sonucu oluşur. Bağlanma, ardı ardına gelen reaksiyonlar sonucu meydana gelir [24].

Biyoaktif özellikler gösteren malzemeler yapay vücut sıvısı içerisine batırıldığında liç, çözünme ve çökeltme olan üç genel proses oluşur. Liç, alkali ya da toprak alkali elementlerinin serbest kalmasıyla, genellikle H⁺ ya da H₃O⁺ iyonlarının katyon değişimi ile karakterize edilir. Bu iyon değişim prosesi pH'ın 7.4'den büyük değerlere çıkmasına neden olur. Ağ yapısının çözünmesi hidroksil iyonlarının hareketi içinden –Si-O-Si-O-Si- bağlarının kırılması ile aynı zamanda oluşur. Kırılma bölgesel olur ve silikanın solüsyon içinde silisik asit [Si(OH)₄] olarak serbest kalmasına neden olur. Çökeltme reaksiyonunda, kalsiyum ve fosfat iyonları camdan ve yüzeyde solüsyon formundaki CaP (kalsiyum-fosfat) zengin tabakasından birlikte kurtulurlar [24].

İn-vitro ortamda CaP tabakası genellikle silika jelin üstünde yer alır. Daha sonra solüsyondan α-CaP fazından karbonat iyonlarının birleşmesi ile HCA yapısında kristalize olur [24].

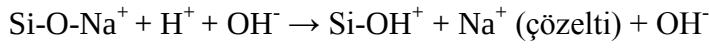


Şekil 5.1. CaO-SiO₂ içeren bir cam-seramikte yüzeyde apatit oluşumunun şematik gösterimi [24].

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

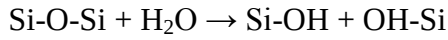
Bu aşamalar;

Aşama 1: Liç ve silanol (SiOH) oluşumu



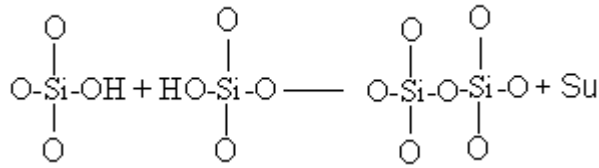
Bu aşama difüzyonla kontrol edilmektedir ve $t^{-1/2}$ ile zamana bağlıdır.

Aşama 2: Çözünebilir silika kaybı ve silanol oluşumu



Bu aşama arayüzey reaksiyonlarıyla kontrol edilmektedir ve $t^{1.0}$ ile zamana bağlıdır.

Aşama 3: Silanol iyonlarının hidrate silika jel şeklinde büyümesi



Aşama 4: Amorf kalsiyum fosfat tabakasının oluşumu

Aşama 5: Hidroksikarbonapatit tabakasının oluşumu [24].

Bu reaksiyonlar implant-doku arayüzeyinde implant üzerinde ortamda dokuların bulunmasıyla bir farklılık göstermeksizin yapay vücut sıvısı içerisinde gerçekleşir. Dokulara bağlanma reaksiyonları ise çok az tanımlanabilmiş ve reaksiyon oranlarını kontrol eden faktörler henüz tam olarak açıklanamamıştır [24].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar, ağırlıkça 7:3 oranında potasyum mikası ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) ve florapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) içeren cam-seramiklerin kristalizasyon davranışları, işlenebilirlik özellikleri üzerine çekirdeklenme katalisti olarak ağırlıkça %0, %1 ve %2 oranlarında TiO_2 ilavesinin etkisinin incelenmesi ve in-vitro biyoaktivite karakterizasyonundan oluşmaktadır. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmalar aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- Cam bileşiminin hazırlanması ve dökümü
- Döküm sonrası elde edilen camların diferansiyel termal analizleri (DTA)
- DTA verileri doğrultusunda camlara ısıtıl işlem uygulanması
- Isıl işlem uygulanmış camların X-ışını difraksiyon (XRD) yöntemiyle faz analizleri
- Silindir ve disk şeklinde camların dökümü
- Isıl işlem uygulanmış silindir numunelerin mikrosertliklerinin belirlenmesi
- Isıl işlem uygulanmış silindir numunelerin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) ile mikroyapı karakterizasyonu
- Isıl işlem uygulanmış disk numunelerin işlenebilirlik özelliklerinin belirlenmesi
- TiO_2 içermeyen, ağırlıkça %1 ve %2 TiO_2 içeren numunelerin in-vitro biyoaktivite karakterizasyonunun yapılması.

6.1. Camların Hazırlanması ve Döküm

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

Tablo 6.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan cam bileşimleri (% ağırlık)

Bileşenler	Başlangıç Malzemesi	%0 TiO ₂	%1 TiO ₂	%2 TiO ₂
SiO ₂	SiO ₂	29,929	29,629	29,33
MgO	MgO	20,096	19,899	19,69
P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	12,679	12,552	12,43
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	8,480	8,395	8,31
K ₂ O	K ₂ CO ₃	7,891	7,755	7,67
CaO	CaCO ₃	5,689	5,632	5,58
CaF ₂	CaF ₂	15,291	15,138	14,99
TiO ₂	TiO ₂	-	1,0	2,0

Tartılan başlangıç malzemeleri homojen bir karışım oluşturulabilmesi için karıştırıcıda 2 saat süre ile karıştırılmış ve 950°C’de 1 saat süre ile kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi sonrası agat havanda öğütülen tozlara Nabertherm tipi fırında 1400°C’de, kapalı platin potada ergitme işlemi uygulanmıştır. Homojenizasyonun sağlanabilmesi için 2 kere suya dökülen camlardan her döküm sonrası flor analizi için numune ayrılmıştır.

Suya dökülerek granül hale getirilen camlar agat havanda öğütüldükten sonra elenmiş ve -1,6 + 1 mm tane boyutuna sahip bir miktar cam diferansiyel termal analiz (DTA), granül haldeki camların bir kısmı da X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi için ayrılmıştır.

Kalan camlar ise mikroyapı analizleri, sertlik, işlenebilirlik testleri için gereken silindir ve disklerin grafit kalıplara dökümü için kullanılmıştır. Cam geçiş sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta önceden ısıtılmış kalıplara 1400°C’de dökülen camlar tavlama sıcaklığındaki fırına yerleştirilerek oda sıcaklığına yavaş soğutularak elde edilmiştir. Elde edilen silindir numuneler için çap 10 mm, yükseklik 15 mm iken disk numuneler için bu değerler sırasıyla 30 mm ve 10 mm olarak belirlenmiştir.

6.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)

Camların cam-geçiş sıcaklıklarını, yapıda oluşan fazların kristalleşme sıcaklıklarını ve kristalleşme eğilimlerini belirlemek amacıyla cam örneklerine diferansiyel termal analiz (DTA) uygulanmıştır.

M7A3 bileşimine ağırlıkça %0, %1 ve %2 TiO₂ ilave edilerek hazırlanan cam kompozisyonlarından yaklaşık 10-20 mg ağırlığındaki -1,6 + 1 mm tane boyutuna sahip camlar 10°C/dk ısıtma hızı ve maksimum 1100°C sıcaklık koşullarında incelenmiştir. DTA analizi sonucunda her üç bileşime ait cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları belirlenmiştir.

6.3. Camlara Uygulanan Isıl İşlemler

Camlara, diferansiyel termal analiz sonuçlarına göre belirlenen sıcaklıklarda cam fazından çökelen fazların karakterize edilebilmesi, optimum mikroyapının, sertlik değerinin belirlenebilmesi için ısıtma işlemleri uygulanmıştır. X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri için toz haldeki cam numunelere, taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı karakterizasyonu ve mikrosertlik testleri için silindirik şeklindeki numunelere uygulanan ısıtma işlemleri sırasıyla Tablo 6.2 ve Tablo 6.3’de verilmiştir.

Tablo 6.2. X-ışınları difraksiyonu analizi için hazırlanan numunelere uygulanan ısıtma işlemleri

%0 TiO ₂	%1 TiO ₂	%2 TiO ₂
590°C/1s	520°C/1s	460°C/1s
590°C/1s + 755°C/15dk.	520°C/1s + 770°C/15dk.	460°C/1s + 765°C/15dk.
590°C/1s + 755°C/2s	520°C/1s + 770°C/2s	460°C/1s + 765°C/2s

Tablo 6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapı analizi ve mikrosertlik testleri için silindir numunelere uygulanan ısıt işlemler

%0 TiO ₂	%1 TiO ₂	%2 TiO ₂
600°C/1s + 820°C/1s	520°C/1s + 770°C/1s	460°C/1s + 830°C/1s
600°C/1s + 820°C/2s	520°C/1s + 770°C/2s	460°C/1s + 830°C/2s
600°C/1s + 820°C/3s	520°C/1s + 770°C/3s	460°C/1s + 830°C/3s
600°C/1s + 820°C/4s	520°C/1s + 770°C/4s	460°C/1s + 830°C/4s
610°C/1s + 820°C/1s	530°C/1s + 770°C/1s	470°C/1s + 830°C/1s
610°C/1s + 820°C/2s	530°C/1s + 770°C/2s	470°C/1s + 830°C/2s
610°C/1s + 820°C/3s	530°C/1s + 770°C/3s	470°C/1s + 830°C/3s
610°C/1s + 820°C/4s	530°C/1s + 770°C/4s	470°C/1s + 830°C/4s

6.4. Cam-Seramiklerin X-Işınları Difraksiyon Analizi

X-ışını difraksiyon analizleri, Philips marka X-ışını difraktometresi kullanılarak, DTA sonuçlarına göre numunelere uygulanan ısıt işlemler sonucunda hangi fazların kristalizasyonunun gerçekleştiğinin ve bu fazların hangi sırayla çökeldiklerinin belirlenmesi amacıyla toz haldeki numunelere uygulanmıştır.

6.5. Mikroyapı Analizleri

Mikroyapı analizlerinde, JEOL JSM-7000F marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Tablo 6.3’de verilen sıcaklık ve sürelerde ısıt işlem uygulanan numuneler kesilerek bakalite alınmıştır. Yüzey parlatma işlemlerine tabi tutulan numuneler daha sonra %5 HF çözeltisi kullanılarak 45 s süreyle dağlanmıştır. Dağlama işleminden sonra numune yüzeyleri altın ile kaplanarak elektron mikroskobunda mikroyapı incelemeleri yapılmıştır.

6.6. Mikrosertlik Testleri

Tablo 6.3’de verilen sıcaklık ve sürelerde ısıt işlem uygulanan numunelerin, yüzey parlatma işlemlerine tabi tutulduktan sonra Leica VMHT MOT marka mikrosertlik ölçüm cihazıyla, 12 s yük uygulanma süresi ve 1000 g yük altında mikrosertlikleri belirlenmiştir.

6.7. İşlenebilirlik Testleri

Disk şeklinde dökülen numunelere, en uygun mikrosertlik testi sonuçları (± 500 HV) göz önüne alınarak Tablo 6.4’de verilen ısıt işlemler uygulanmıştır. Daha sonra disk şeklindeki numuneler 5 mm elmas uçlu, kontrolsüz yük uygulanan matkapta 710 devir/dak hızla delinerek işlenebilirliğinin TiO_2 miktarı ve kristalizasyon süresi ile değişimi tespit edilmiştir. İşlenebilirlik testleri su soğutmalı ortamda uygulanmıştır.

Tablo 6.4. Disk numunelere uygulanan ısıt işlemler

Bileşim	Isıl İşlem
% 0 TiO_2	610°C/1s + 820°C/4s
%1 TiO_2	520°C/1s + 770°C/3s
	520°C/1s + 770°C/4s
	530°C/1s + 770°C/3s
% 2 TiO_2	470°C/1s + 830°C/4s

6.8. Biyoaktivite Karakterizasyonu

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

Yapay vücut sıvısı aşağıda belirtilen şekilde Tablo 6.5’deki bileşikler kullanılarak hazırlanmıştır.

- Bütün şişe ve kaplar 1 N HCl asit solüsyonu, nötral deterjan, iyon değiştirilmiş ve distile edilmiş su ile yıkanıp, kurutulmuştur.
- 1 litre polietilen şişeye 500 ml iyon değiştirilmiş ve distile edilmiş su konup saat camı ile kapatılmıştır.
- Magnetik karıştırıcı ile şişe karıştırılmış ve bileşikler sırayla eklenerek çözünmeleri sağlanmıştır.
- Şişedeki çözelti sıcaklığı, su banyosu içerisinde olacak şekilde 36,5°C’ye ayarlanmıştır. 1 N HCl asit solüsyonu ile titre edilerek ve karıştırılarak pH 7,4’e ayarlanmıştır.
- Solüsyon şişeden volumetrik cam kaba transfer edilmiştir.
- Solüsyona iyon değiştirilmiş ve distile edilmiş su eklenerek toplam hacmi 1 litreye ayarlanmıştır.

Tablo 6.5 Yapay vücut sıvısı (SBF) hazırlamada kullanılan bileşikler

Sıra	Bileşik	Safılık	Miktar
1	NaCl	Biyolojik çalışma için	7,996 g
2	NaHCO ₃	Biyolojik çalışma için	0,350 g
3	KCl	Biyolojik çalışma için	0,224 g
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	%99	0,228 g
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	%99,7	0,305 g
6	1N-HCl		40 ml
7	CaCl ₂	%99,6	0,278 g
8	Na ₂ SO ₄	Biyolojik çalışma için	0,071 g
9	NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	Biyolojik çalışma için (%100)	6,057 g

İşlenebilirlikleri belirlenmiş olan cam-seramik numuneler yapay vücut sıvısı içerisinde 1 saat, 1 gün, 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta bekletilerek biyoaktivite testi uygulanmıştır. Akvaryum içine yerleştirilen yapay vücut sıvısı dolu plastik beherin inert olmasını sağlamak amacıyla havayla teması kesilerek içerisine azot gazı üflenmiştir. Yapay vücut sıvısı içerisinde, kan akış hızının elde edilebilmesi amacıyla 80 rpm hızda dönen karıştırıcı kullanılmıştır. Vücut ortamının sağlanabilmesi için ortam sıcaklığı 36,5°C'ye, pH değeri ise 7,4'e ayarlanmıştır. Şekil 6.1'de biyoaktivite deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 6.1. Biyoaktivite deney düzeneği

6.8.2. Yüzey Karakterizasyonu

Yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilen işlenebilir cam-seramik numunelerin yüzey morfolojileri JEOL JSM-7000F marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak belirlenmiştir. İnce film XRD, yapay vücut sıvısı içerisinde bekletildikten sonra cam-seramik numunelerin yüzeyinde oluşan fazların karakterizasyonu için kullanılmıştır. Oluşan fazların moleküler bağ karakterizasyonu için Fourier Transform Infrared Spektrometre (FTIR) kullanılmıştır.

6.8.3. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Analizi

Biyoaktivite testlerinin yapay vücut sıvısı (SBF) analizleri, bekletilme zamanının fonksiyonuna göre kalsiyum (Ca), sodyum (Na) ve fosfor (P) iyonlarının elementel konsantrasyon değişimleri, ICP (Inductively Coupled Plasma) kullanılarak belirlenmiştir.

7. DENEY SONUÇLARI VE SONUÇLARIN İNCELENMESİ

7.1. Bileşimlerin Camlaşma ve Döküm Özellikleri

Ağırlıkça %1, %2 oranlarında TiO_2 içeren ve TiO_2 içermeyen M7A3 (ağırlıkça 7:3 oranında K-mika ve florapatit) bileşiminin her üçü için de döküm sıcaklığı 1400°C olarak belirlenmiştir. İncelenen her üç bileşim de cam yapma özelliğine sahip olup soğuma sırasında opak camlar elde edilmiştir.

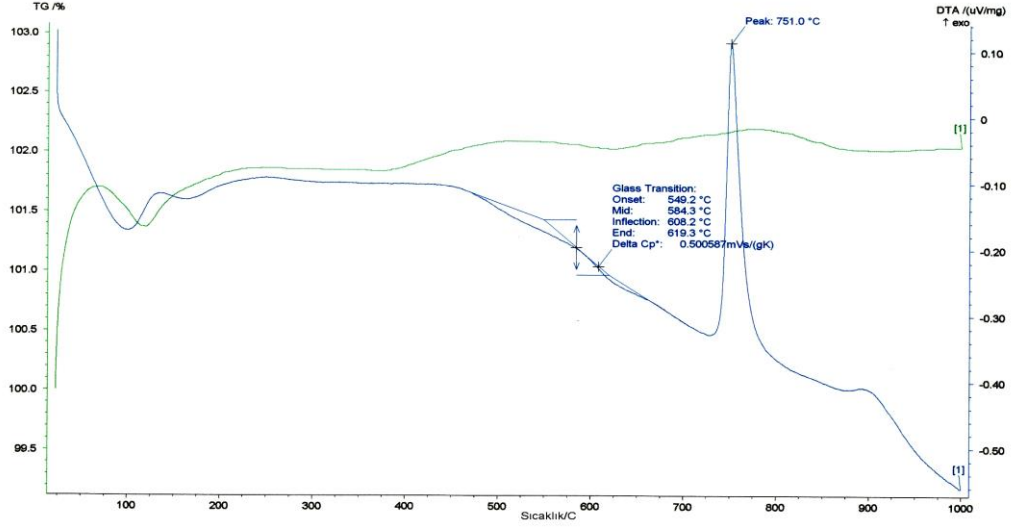
7.2. Camların Diferansiyel Termal Analizleri

Camların diferansiyel termal analiz sonuçları Tablo 7.1’de verilmiştir. Her üç bileşim için de bir endotermik ve bir ekzotermik pik elde edilmiştir. Cam geçiş sıcaklığını belirten endotermik pik her üç bileşimde de belirgin olmadığından, cam geçiş sıcaklığı ortalama bir değer alınmıştır. Yapıdaki TiO_2 miktarının artması ile cam bileşimlerine ait cam geçiş sıcaklıkları düşerken, kristalizasyon sıcaklıklarında belirli bir artma veya azalma belirlenmemiştir.

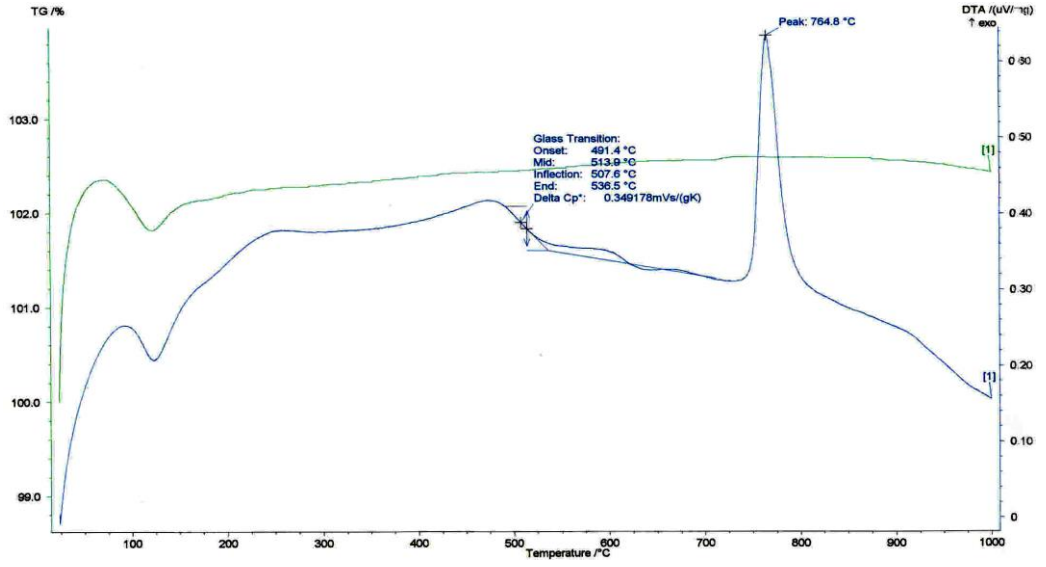
TiO_2 içermeyen cam bileşimine uygulanan diferansiyel termal analiz sonucunda elde edilen ortalama cam geçiş sıcaklığı (T_g) 584°C ’dir. Kristalizasyon sıcaklığını belirten ekzotermik ısı etkisi 751°C ’de gözlenmiştir.

Ağırlıkça %1 TiO_2 içeren cam bileşiminde ise analiz sonuçlarına göre elde edilen ortalama cam geçiş sıcaklığı 514°C iken bu cama ait elde edilen tek kristalizasyon sıcaklığı 765°C ’dir.

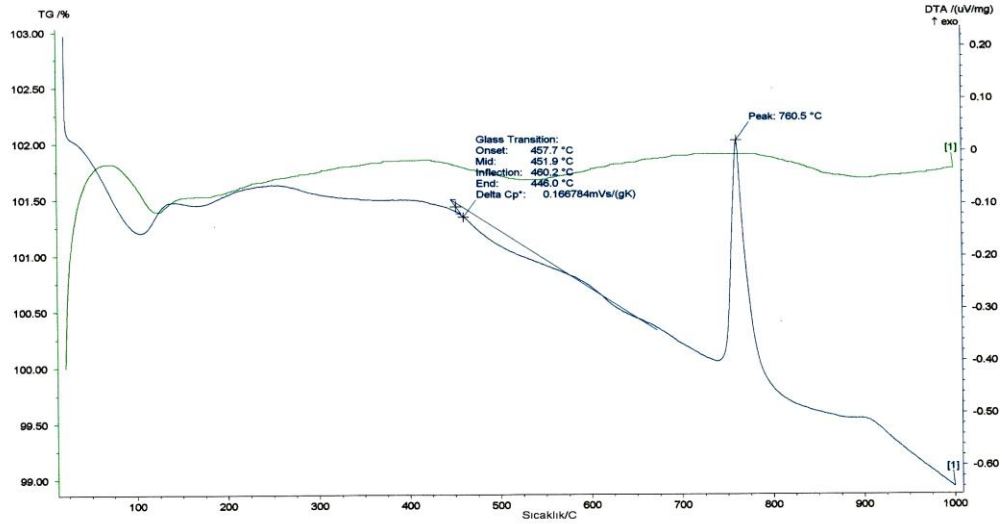
Ağırlıkça %2 TiO_2 içeren camda ise diğer cam bileşimlerinde olduğu gibi kristalizasyonu temsil eden tek bir ekzotermik pik elde edilmiştir. Elde edilen cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları sırasıyla 452°C ve 761°C olarak belirlenmiştir. Her üç bileşime ait DTA eğrileri Şekil 7.1-7.3’de verilmektedir.



Şekil 7.1. M7A3 (%0 TiO₂) bileşimine ait DTA eğrisi



Şekil 7.2. M7A3 (%1 TiO₂) bileşimine ait DTA eğrisi



Şekil 7.3. M7A3 (%2 TiO₂) bileşimine ait DTA eğrisi

Tablo 7.1 Bileşimlere ait cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları

	Bileşim		
	% 0 TiO ₂	% 1 TiO ₂	% 2 TiO ₂
T _g (°C)	584	514	452
T _{p1} (°C)	751	765	761

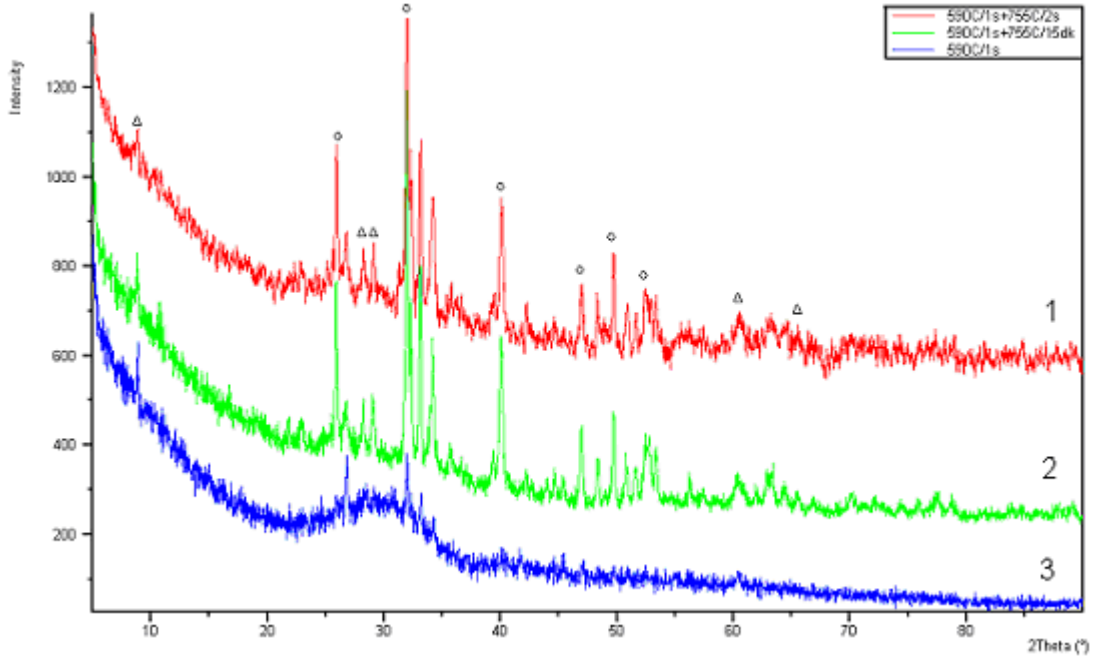
Yapı içerisindeki TiO₂ miktarının artmasıyla kompozisyonlara ait cam-geçiş sıcaklıkları azalmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalar [25] bu sonucu desteklemektedir ve bunun nedeninin yapıya TiO₂'nin girmesiyle birlikte silika esaslı ağ yapısında bulunan köprü yapıcı oksijenlerin sayısının azalması ve viskozitenin düşmesi olduğu düşünülmektedir.

7.3. Kristalizasyon Isıl İşlemleri Uygulanan Numunelerin XRD Analizleri

Diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçlarından yararlanılarak toz haldeki camlara uygulanan ısıtma işlemleri sonucunda numunelere ait XRD sonuçları elde edilmiştir. XRD analizleri ile oluşan fazlar incelenmiştir. Her üç cam bileşimi için de DTA eğrileri sonucunda tek bir kristalizasyon piki elde edildiğinden ısıtma işlemleri bu sıcaklık değerine göre uygulanmıştır.

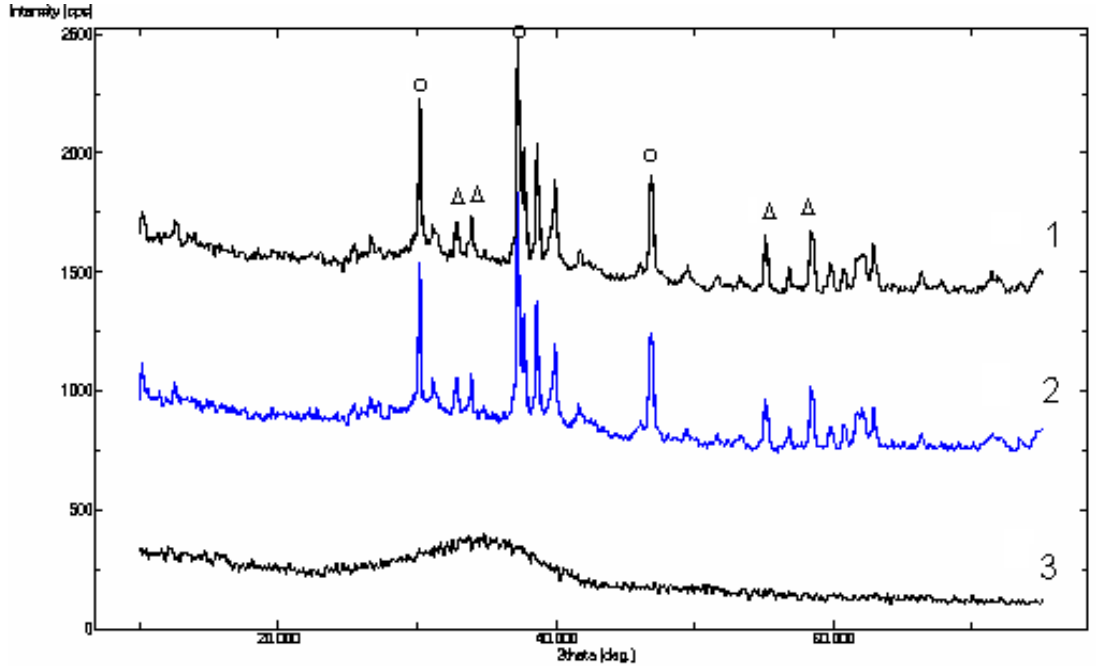
TiO₂ içermeyen (T0) cam bileşiminin çekirdeklenme sıcaklığı olan 590°C'de 1 saat süreyle uygulanan ısıtma işlemi sonucu elde edilen XRD diyagramında florapatite ait küçük şiddetlerde pikler olduğu görülmüştür. Bu olay, çekirdeklenme sıcaklığında numunede yüzey kristalizasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Kristalizasyon

sıcaklığı olan 755°C’de 15 dk ve 2 saat bekletilen numunede florapatite (Kart Referans No: 15-0876) ve potasyum-mikasına (Kart Referans No: 16-0352) ait karakteristik çizgilerin hemen hemen tümü belirlenebilmiştir. TiO₂ içermeyen cam bileşimine uygulanan XRD analizleri sonucunda cam fazdan çökmesi beklenen florapatit ve potasyum-mikasının birlikte kristalleştiği sonucuna ulaşılmıştır. TiO₂ içermeyen cam bileşimine ait XRD diyagramı Şekil 7.4’de verilmektedir.



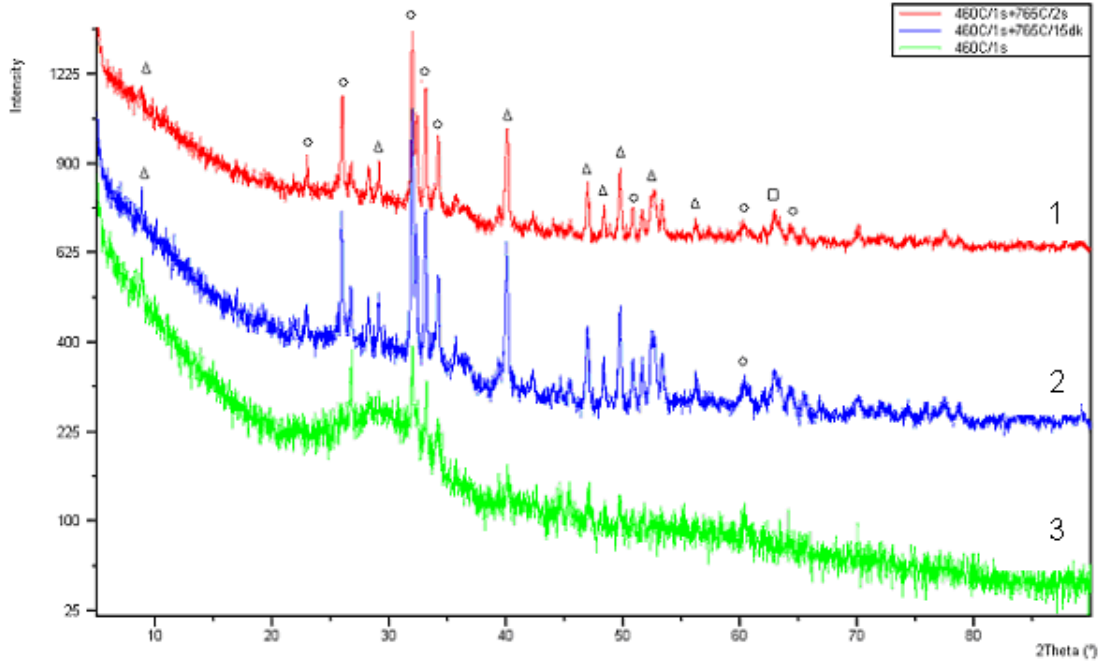
Şekil 7.4. M7A3 (%0 TiO₂) bileşimine ait XRD diyagramı (1) 590°C/1s + 755°C/2s, (2) 590°C/1s + 755°C/15 dk, (3) 590°C/1s Δ: K-Mika o: Florapatit

Ağırlıkça %1 TiO₂ içeren cam bileşimine ait XRD diyagramı incelendiğinde, DTA diyagramına göre belirlenen çekirdeklenme sıcaklığında 1 saat tutulan numunede yüzey kristalizasyonu görülmemektedir. Kristalizasyon sıcaklığında (770°C) 15 dakika ve 2 saat süreyle ısıtılma tabi tutulan numunelere ait XRD eğrilerinde potasyum mikası ve florapatite ait karakteristik piklerin tümünün elde edildiği görülmüştür. Bu veriler ile uygulanan kristalizasyon sıcaklığında cam içerisinde potasyum mikası ve florapatitin birlikte kristalize olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 7.5. M7A3 (%1 TiO₂) bileşimine ait XRD diyagramı (1) 520°C/1s + 770°C/2s, (2) 520°C/1s + 770°C/15 dk, (3) 520°C/1s Δ: K-Mika o: Florapatit

Ağırlıkça %2 TiO₂ içeren cam bileşimine ait DTA sonuçlarına göre elde edilen çekirdeklenme sıcaklığında (460°C) 1 saat, kristalizasyon sıcaklığında (765°C) 15 dakika ve 2 saat tutulmuş numunelere ait XRD eğrileri Şekil 7.6’da görülmektedir. Çekirdeklenme sıcaklığında 1 saat tutulmuş numunenin XRD eğrisinden yüzeyde florapatit kristalizasyonunun gerçekleştiği görülmektedir. Kristalizasyon sıcaklığında 15 dakika süre ile tutulan numunede potasyum mikası ve florapatitin tüm karakteristik pikleri belirlenmiştir. Kristalizasyon sıcaklığında numunenin 2 saat tutulması ile yapıda potasyum mikasının bozunması ile oluşan çok az sayıda diopside (Kart Referans No: 82-0599) ait difraksiyon çizgileri belirlenmiştir. Bu sonuçlar, DTA diyagramında 765°C’de görülen ekzotermik ısıl etkinin florapatit ve potasyum mikası kristallerinin yapı içinde birlikte oluştuklarını belirtmektedir.

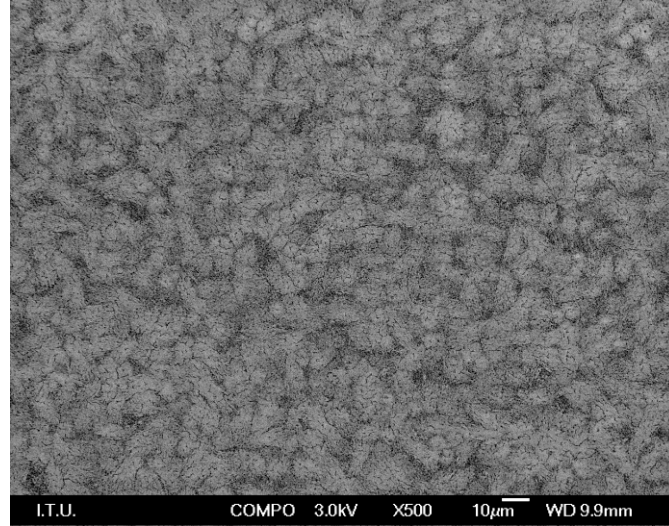


Şekil 7.6. M7A3 (%2 TiO₂) bileşimine ait XRD diyagramı (1) 460°C/1s + 765°C/2s, (2) 460°C/1s + 765°C/15 dk, (3) 460°C/1s Δ: K-Mika, o: Florapatit, □: Diopsit

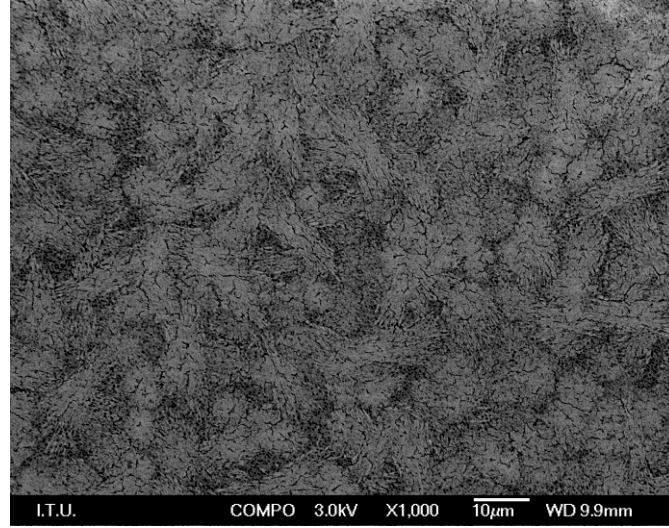
7.4. Mikroyapı Analizleri

Ağırlıkça 7:3 potasyum mikası ve florapatit içeren camlara çekirdeklenme katalisti olarak ilave edilen TiO₂'nin mikroyapı üzerindeki etkilerinin belirlenebilmesi amacıyla numuneler taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir.

TiO₂ içermeyen M7A3 bileşimine ait 610°C'de 1 saat çekirdeklenme, 820°C'de 4 saat kristalizasyon ısı işlemi uygulanmış numunenin taramalı elektron mikroskopundan alınan geri saçılır elektron görüntüsü Şekil 7.7.'de verilmektedir. Elde edilen bu mikroyapıda açık renkli florapatit içinde dağılmış koyu renkli potasyum mikası görülmektedir. Mika kristallerinin boyutları yaklaşık 2 µm kadardır. Ayrıca mikroyapıda az miktarda porozitenin varlığı gözlenmiştir. Porozitenin, döküm esnasında camın viskozitesinin istenen değere ulaşamaması sebebiyle meydana gelen döküm boşluklarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



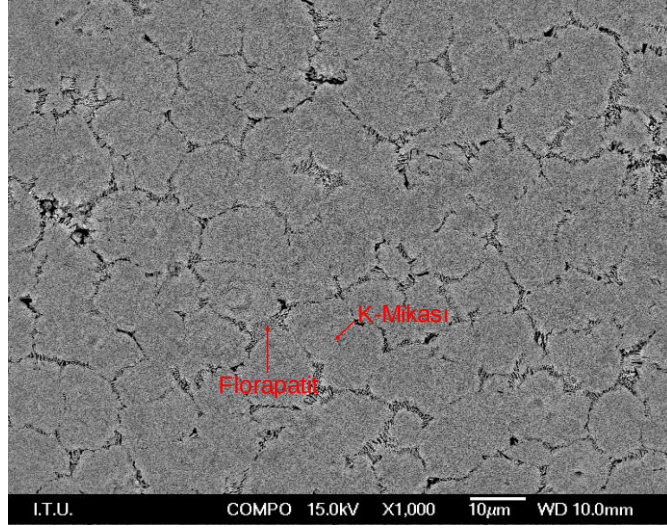
(a)



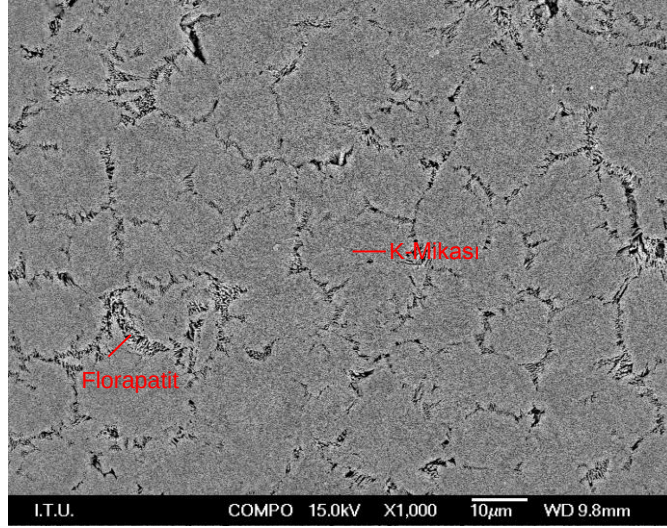
(b)

Şekil 7.7. TiO_2 içermeyen numuneye 610°C 'de 1 saat çekirdeklendirme, 820°C 'de 4 saat kristalizasyon ısı işlemi uygulanan durumdaki mikroyapı. (a) x500 büyütme, (b) x1000 büyütme

Çekirdeklenme katalisti olarak ağırlıkça %1 TiO_2 içeren, 530°C 'de 1 saat çekirdeklenme, 770°C 'de 3 ve 4 saat kristalizasyon ısı işlemi uygulanan numunelere ait mikroyapı görüntüleri Şekil 7.8'de verilmektedir. Mikroyapıların, TiO_2 içermeyen M7A3 bileşimine ait mikroyapıdan farklı olduğu görülmüştür. %1 TiO_2 içeren bileşimde, florapatit kristallerinin potasyum mikası tanelerini çevrelediği ve tane sınırlarında yer aldığı gözlenmiştir. Literatürde [16,17] konuyla ilgili verilen mikroyapı görüntüleri, elde edilen bu mikroyapı sonuçlarını desteklemektedir.



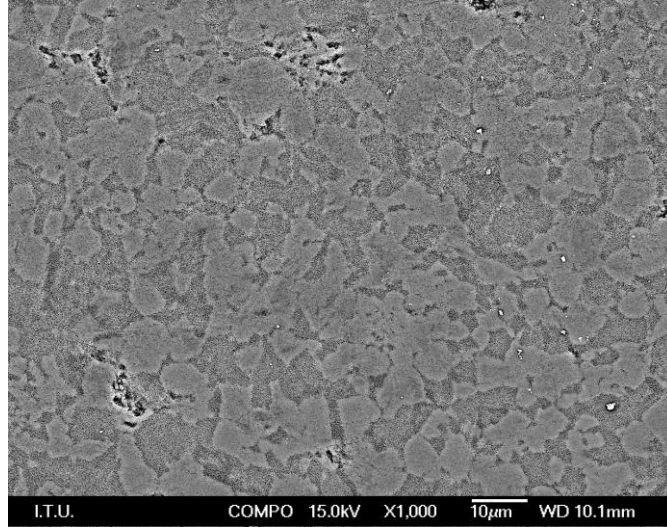
(a)



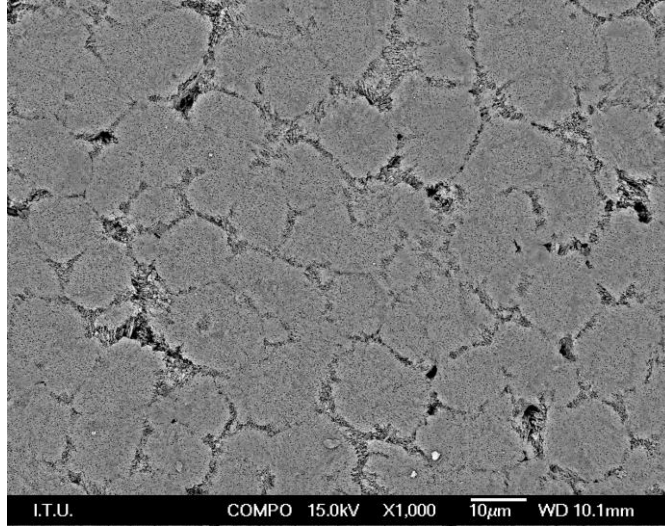
(b)

Şekil 7.8. Ağırlıkça %1 TiO_2 içeren, 530°C 'de 1 saat çekirdeklenme ve (a) 770°C 'de 3 saat kristalizasyon, (b) 770°C 'de 4 saat kristalizasyon ısıtma işlemi uygulanan numuneye ait mikroyapı görüntüsü.

Ağırlıkça %2 oranında TiO_2 içeren cam-seramik bileşiminin mikroyapısı incelendiğinde, elde edilen yapının ağırlıkça %1 TiO_2 içeren yapıya benzer olduğu görülmüştür. Şekil 7.9.a'da 460°C 'de, Şekil 7.9.b'de ise 470°C 'de 1 saat çekirdeklenme, 830°C 'de 4 saat kristalizasyon ısıtma işlemi uygulanmış numunelere ait mikroyapı görüntüleri verilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 7.9. Ağırlıkça %2 TiO₂ içeren (a) 460°C’de 1 saat, (b) 470°C’de 1 saat çekirdeklenme ve 830°C’de 4 saat kristalizasyon ısı işlemi uygulanan numuneye ait mikroyapı görüntüsü.

Uygulanan kristalizasyon sıcaklıklarının aynı olmasına rağmen, çekirdeklenme sıcaklıklarının farklı olması numunelerin mikroyapılarında da farklılıklara yol açmıştır. 470°C’de çekirdeklenen numunede apatit fazı mika tanelerinin etrafında yer alırken, 460°C’de çekirdeklenen numunede ise hem mika tanelerinin hem de apatitin morfolojileri farklılık göstermektedir. Şekil 7.9.a.’da birbirleriyle temas halindeki mika taneleri apatit faz üzerinde dağılmış halde bulunmaktadır. Mika tanelerinin şekli küresel ya da iğnesel değildir, belirli bir şekli olmayan mika tanelerinin boyutları yaklaşık 5 µm kadardır.

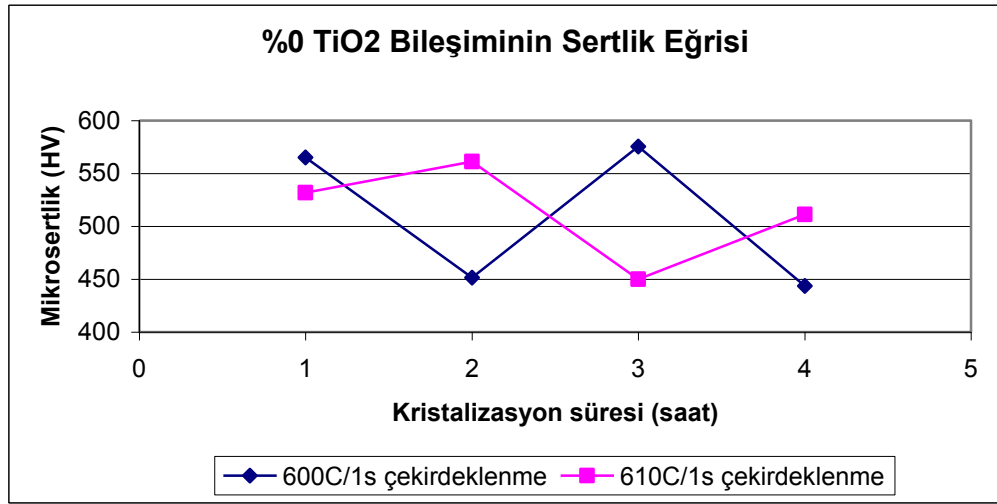
7.5. Mikrosertlik Testleri

Isıl işlem uygulanmış olan silindir numuneler bakalite alındıktan sonra parlatma işlemi uygulanmış ve mikrosertlik değerleri belirlenmiştir. TiO₂ içermeyen, ağırlıkça %1 TiO₂ ve %2 TiO₂ içeren cam-seramik numunelerin mikrosertlik değerleri Tablo 7.2’de verilmiştir.

Tablo 7.2. Kompozisyonlara ait mikrosertlik değerleri.

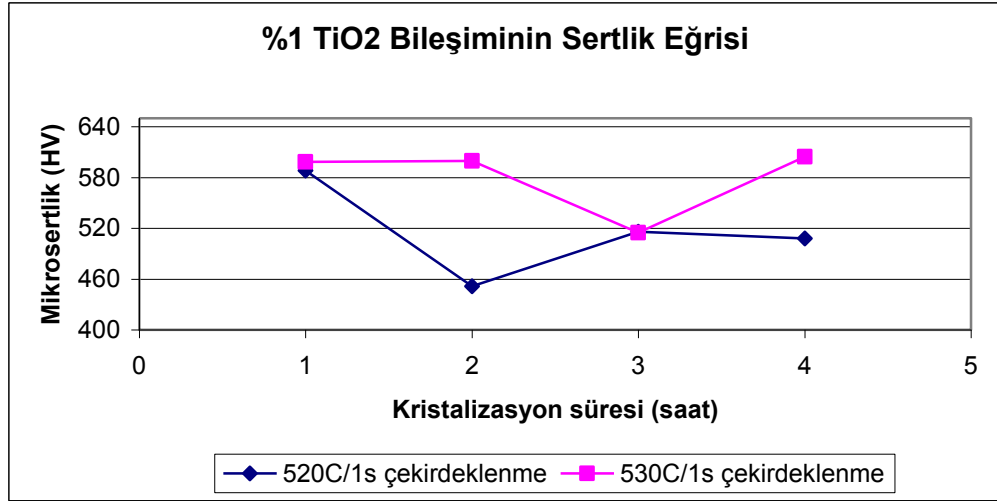
TiO ₂ içermeyen bileşim	Ortalama	En Düşük	En Yüksek	Standart Sapma
12s-1 kg yük-25µm/s				
600°C/1s + 820°C/1s	565,20	548,77	580,71	12,35
600°C/1s + 820°C/2s	451,42	414,31	480,06	14,01
600°C/1s + 820°C/3s	575,55	556,63	604,55	20,34
600°C/1s + 820°C/4s	443,71	407,74	480,37	27,99
610°C/1s + 820°C/1s	531,68	497,21	559,62	23,21
610°C/1s + 820°C/2s	561,16	553,66	578,07	10,20
610°C/1s + 820°C/3s	450,09	418,21	486,29	25,07
610°C/1s + 820°C/4s	511,28	493,57	517,50	10,18
%1 TiO ₂ içeren bileşim				
12s-1 kg yük-25µm/s				
520°C/1s + 770°C/1s	588,19	559,99	601,75	16,38
520°C/1s + 770°C/2s	451,42	437,08	471,74	15,41
520°C/1s + 770°C/3s	516,02	478,88	527,32	10,12
520°C/1s + 770°C/4s	507,91	497,32	517,50	7,82
530°C/1s + 770°C/1s	598,37	567,33	628,70	23,61
530°C/1s + 770°C/2s	599,58	578,73	627,96	23,67
530°C/1s + 770°C/3s	514,59	490,99	527,78	15,20
530°C/1s + 770°C/4s	604,71	584,56	622,94	14,72
%2 TiO ₂ içeren bileşim				
12s-1 kg yük-25µm/s				
460°C/1s + 830°C/1s	574,98	532,62	593,88	24,43
460°C/1s + 830°C/2s	584,15	563,01	607,94	18,73
460°C/1s + 830°C/3s	524,49	488,12	551,21	24,08
460°C/1s + 830°C/4s	531,75	519,51	544,19	10,50
470°C/1s + 830°C/1s	592,40	558,74	635,76	26,80
470°C/1s + 830°C/2s	558,27	534,83	577,94	15,78
470°C/1s + 830°C/3s	458,08	473,39	496,58	9,76
470°C/1s + 830°C/4s	504,36	495,54	514,96	6,53

M7A3 bileşiminin TiO_2 içermeyen (T0) cam-seramik grubuna ait elde edilen sertlik değerlerine göre çekirdeklendirme sıcaklığı 600°C 'den 610°C 'ye yükseltildiğinde 4 saat süreyle kristalizasyon uygulanan cam-seramik numunenin ortalama sertlik değeri 443,71 HV'den 511,28 HV'ye yükselmiştir. Elde edilen bu sonuç ile TiO_2 içermeyen bileşimde işlenebilirlik için en uygun olan ısıtıl işlem programı 610°C 'de 1 saat çekirdeklenme ve 820°C 'de 4 saat kristalizasyon ısıtıl işlemi olarak belirlenmiştir. Şekil 7.10'da %0 TiO_2 içeren, 600°C ve 610°C 'de çekirdeklenme ısıtıl işlemi uygulandıktan sonra 820°C 'de kristalizasyon ısıtıl işlemi uygulanan numunelerin zamana bağlı sertlik eğrileri verilmiştir.



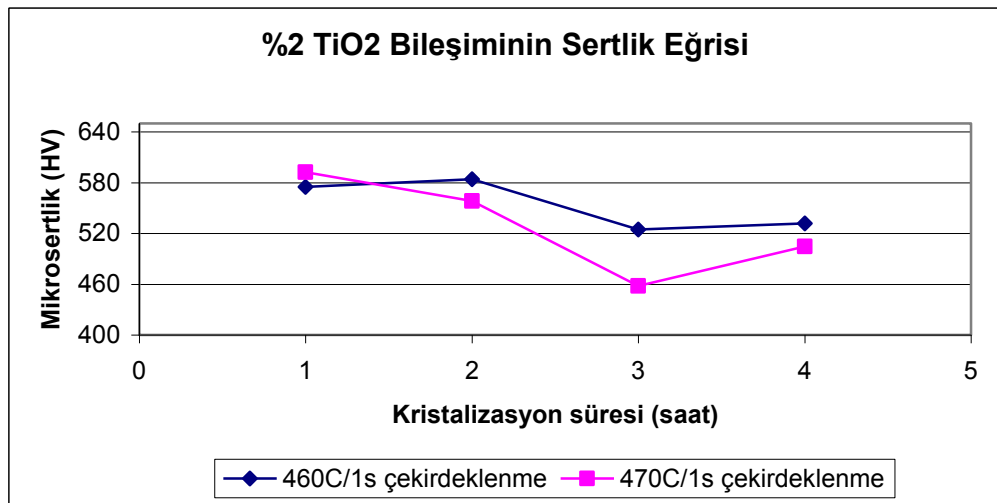
Şekil 7.10. 600°C ve 610°C 'de çekirdeklendirme, 820°C 'de kristalizasyon ısıtıl işlemi uygulanan M7A3 (%0 TiO_2) grubu numunelerin zamana bağlı sertlik değerleri.

Ağırlıkça %1 oranında TiO_2 içeren bileşimden elde edilen mikrosertlik değerleri sonucunda işlenebilirlik için en uygun ısıtıl işlem programlarının 520°C 'de 1 saat çekirdeklenme ve 770°C 'de 3 ve 4 saat kristalizasyon ile 530°C 'de 1 saat çekirdeklenme ve 770°C 'de 3 saat kristalizasyon ısıtıl işlemi olduğu belirlenmiştir. Çekirdeklenme sıcaklığının 520°C 'den 530°C 'ye çıkarılması ile 770°C 'de 4 saat kristalizasyon ısıtıl işlemi uygulanan numunenin mikrosertlik değerleri arasında oldukça büyük bir fark olduğu gözlenmiştir. Mikrosertlik değerinin 507,91 HV'den 607,71 HV'ye yükselmesi, cam-seramiğin yapısını oluşturan mika tanelerinin boyutlarının küçülerek sertlik değerinin artmasına yol açtığını düşündürmektedir. Ağırlıkça %1 TiO_2 içeren bileşime ait mikrosertlik değerleri Şekil 7.11'de verilmektedir.



Şekil 7.11. 520°C ve 530°C’de çekirdeklendirme, 770°C’de kristalizasyon ısı işlemi uygulanan M7A3 (%1 TiO₂) grubu numunelerin zamana bağlı sertlik değerleri.

Ağırlıkça %2 TiO₂ içeren (T2) cam-seramik grubunun ise işlenebilirlik için en uygun sonucu veren sertlik değerleri 470°C/1s + 830°C/4s ısı işlem programları uygulanan numunelerden elde edilmiştir. Ortalama sertlik değeri 504,36 HV olarak belirlenmiştir. %2 TiO₂ içeren, 470°C’de çekirdeklendirme ısı işlemi uygulanan cam-seramik numunelerin kristalizasyon sürelerinin artması ile sertlik değerlerinin düştüğü ve literatüre göre işlenebilirlik için en uygun olan 500±10 HV sertlik değerinin 820°C’de gerçekleştirilen 4 saatlik kristalizasyon ısı işlemi ile sağlandığı görülmüştür. Şekil 7.12’de ağırlıkça %2 TiO₂ içeren, 460°C ve 470°C’de çekirdeklenme ve 830°C’de kristalizasyon ısı işlemi uygulanan numunelerin zamana bağlı sertlik eğrileri verilmiştir.



Şekil 7.12. 460°C ve 470°C’de çekirdeklendirme, 830°C’de kristalizasyon ısı işlemi uygulanan M7A3 (%2 TiO₂) grubu numunelerin zamana bağlı sertlik değerleri.

Elde edilen eğrilerden görüldüğü gibi çekirdeklenme sıcaklığının 470°C olarak belirlendiği cam-seramiklerde elde edilen mikrosertlik değerleri daha düşüktür. Bunun nedeni 470°C’de çekirdeklenme ısı işlemi uygulanan numunelerde daha büyük tane boyutuna sahip bir mikroyapının elde edilmesi ve tane boyutunun büyümesine bağlı olarak mikrosertlik değerinin düşmesi olarak yorumlanabilir.

7.6. İşlenebilirlik Testleri

M7A3 sisteminde, TiO₂ içermeyen cam-seramik grubunun işlenebilirlik için en uygun olan ısı işlem programı 610°C’de 1 saat çekirdeklenme ve 820°C’de 4 saat kristalizasyon ısı işlemi uygulanan numune ile elde edildiği belirlenmiştir. Buna göre TiO₂ içermeyen bileşimden hazırlanan disk şeklindeki numunelere belirlenen ısı işlem programı uygulandıktan sonra 5 mm’lik elmas uçlu matkap ile kontrolsüz yük altında, 700 devir/dk hızla, su soğutmalı ortamda delinerek işlenebilirliğinin süre ile değişimi incelenmiştir. %0 TiO₂ içeren bileşime 600°C’de uygulanan çekirdeklendirme ısı işlemi sonucunda kötü bir işlenebilirlik elde edilirken, aynı kompozisyona 610°C’de uygulanan çekirdeklendirme ısı işlemi sonucunda mükemmel işlenebilirlik elde edilmiştir. 8 mm kalınlığındaki numune 3,5 dakika sonunda mükemmel işlenebilirlik göstererek delinmiştir.

Ağırlıkça %1 oranında TiO₂ içeren bileşime ait disk şeklindeki numunelere 520°C ve 530°C’de 1 saat çekirdeklenme ve 770°C’de 3 saat kristalizasyon ısı işlemi uygulandıktan sonra işlenebilirlik testleri uygulanmıştır. 520°C’de çekirdeklendirilen numune çok iyi talaş kaldırma özelliğiyle mükemmel işlenebilirlik göstermiş ve 4,5 dakikada delinmiştir. 530°C’de çekirdeklendirilen numune de mükemmel işlenebilirlik özelliği göstererek 3,5 dakikada delinmiştir.

Ağırlıkça %2 TiO₂ içeren disk şeklindeki cam-seramik numunelere ise işlenebilirlik için en uygun sonucu veren sertlik değerlerinin sağlandığı 470°C’de 1 saat çekirdeklenme ve 830°C’de 4 saat kristalizasyondan oluşan ısı işlem programı uygulanmıştır. Daha sonra işlenebilirlik testine tabi tutulan numunenin talaş kaldırarak mükemmel işlenebilirlik gösterdiği ve yaklaşık 4 dakika gibi bir sürede delindiği gözlenmiştir.

Mikroyapı analizleri ve işlenebilirlik testlerinden yola çıkarak numunelerin işlenebilirlik için gerekli olan tane boyutunun ve mika içeriğinin sağlandığı görülmüştür. Üç bileşime ait işlenebilirlik test sonuçları Tablo 7.3’de özetlenmiştir.

Tablo 7.3. İşlenebilirlik test sonuçları

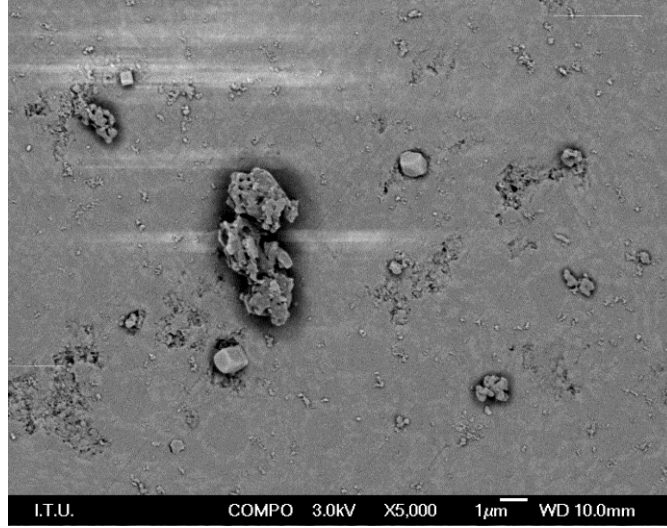
Numune	Isıl İşlem	Test Sonuçları
%0 TiO ₂	600°C/1s + 820°C/4s	53s’de 2 mm işlendi-kırıldı
	610°C/1s + 820°C/4s	3dk 22s – kırılmadı - işlenebilirlik mükemmel
%1 TiO ₂	520°C/1s + 770°C/3s	4 dk 20 s’de işlendi - işlenebilirlik mükemmel
	520°C/1s + 770°C/4s	7 dk 20s’de işlendi - işlenebilirlik mükemmel
	530°C/1s + 770°C/3s	3 dk 30s’de işlendi - işlenebilirlik mükemmel
%2 TiO ₂	470°C/1s + 830°C/4s	3 dk 46s – kırılmadı – işlenebilirlik mükemmel

Tablo 7.3’de verilen işlenebilirlik test sonuçlarına göre, her üç bileşimin de mükemmel işlenebilirlik özelliğine sahip olduğu ancak en iyi işlenebilirliği gösteren cam-seramiğin M7A3 bileşimine sahip ve ağırlıkça %1 oranında TiO₂ içeren kompozisyon ile sağlandığı görülmektedir. Çalışılan bileşimler içerisinde en düşük kristalizasyon sıcaklığına ve süresine sahip cam-seramiğin, çekirdeklenme katalisti olarak %1 TiO₂ ilave edilmesiyle elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.

7.7. Biyoaktivite Karakterizasyonu Sonuçları

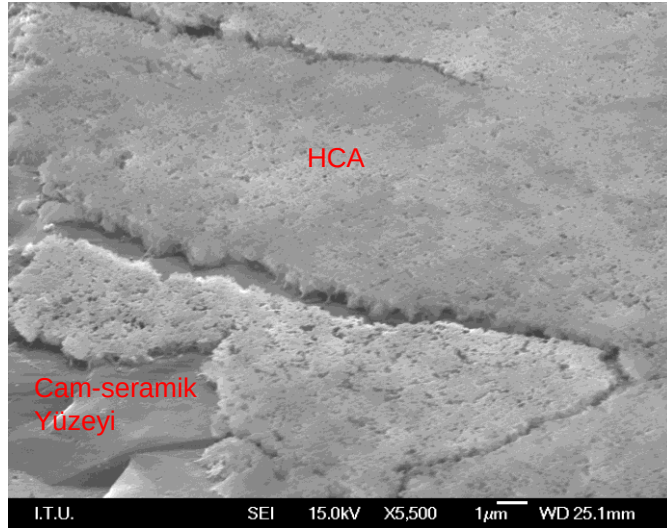
7.7.1. Mikroyapı Karakterizasyonu

Biyoaktivite deneyleri sonucunda yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilen cam-seramik numunelerin yüzeylerinde ilk andan itibaren apatit çökeltilerinin oluştuğu gözlenmiştir. Şekil 7.13’de, çözelti içerisinde 1 saat bekletildikten sonra numune yüzeyinde oluşmaya başlayan apatit çökeltileri görülmektedir.



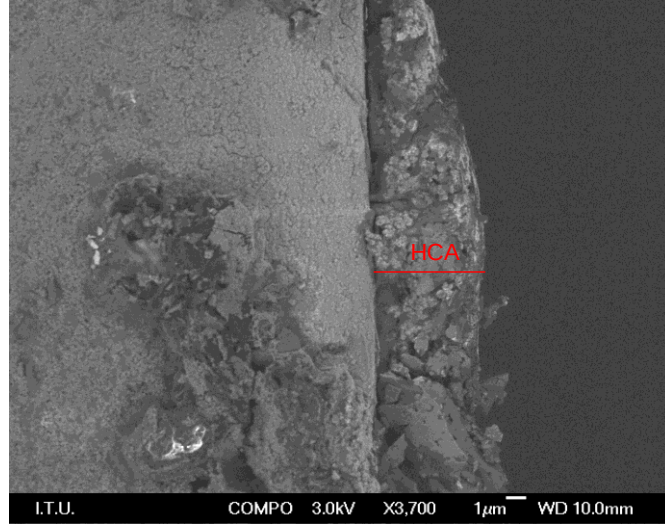
Şekil 7.13. TiO_2 içermeyen numunenin yapay vücut sıvısı içerisinde 1 saat bekletildikten sonraki yüzey görüntüsü.

Uzun bekletme zamanlarında ise apatit tabakasının kalınlığının ve yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. TiO_2 içermeyen numunenin yapay vücut sıvısı içerisinde iki hafta bekletildikten sonraki yüzey görüntüsü Şekil 7.14’de verilmektedir. Buna göre 2 hafta sonunda numune yüzeyinde yaklaşık $0,5\mu\text{m}$ kalınlığında apatit tabakası oluşumu gözlenmiştir.



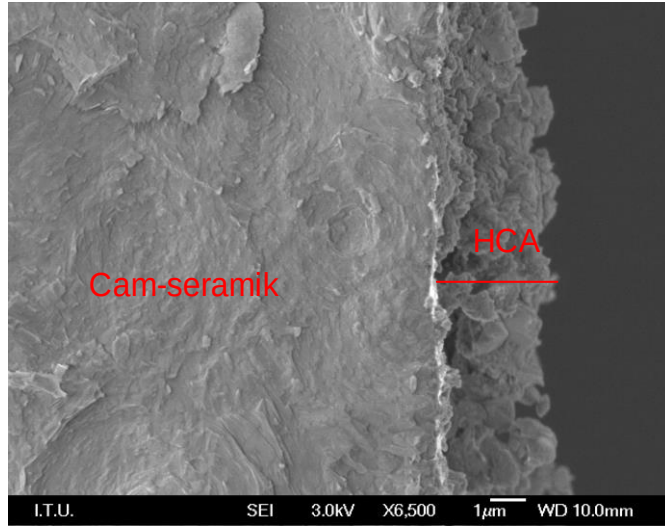
Şekil 7.14. TiO_2 içermeyen numunenin yapay vücut sıvısı içerisinde 2 hafta bekletildikten sonraki yüzey görüntüsü.

Yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde 4 haftalık bekletilme sonunda TiO_2 içermeyen numuneye ait kesit mikroyapı incelemesinde yüzeyde oluşan hidroksikarbonapatit (HCA) tabakası açıkça görülmektedir. 4 haftalık bekletilme sonucu yüzeyde yaklaşık $4\mu\text{m}$ kalınlığında apatit tabakası oluşumu gözlenmiştir.



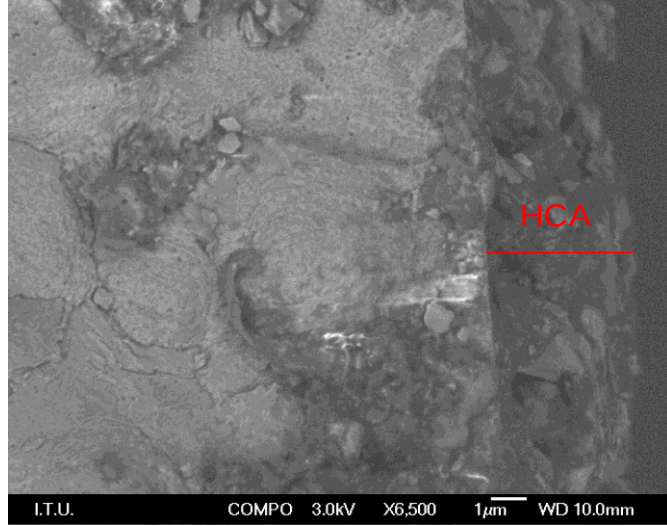
Şekil 7.15. TiO_2 içermeyen numunenin yapay vücut sıvısı içerisinde 4 hafta bekletildikten sonraki kesit görüntüsü.

Ağırlıkça %1 TiO_2 içeren cam-seramik numunesine ait yapay vücut sıvısı içerisinde 4 hafta bekletildikten sonra elde edilen mikroyapı görüntüsü Şekil 7.16’da verilmiştir. 4 hafta sonunda yüzeyde 4 μm kalınlığında hidroksikarbonaapatit (HCA) tabakası oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 7.16. Ağırlıkça %1 TiO_2 içeren numunenin yapay vücut sıvısı içerisinde 4 hafta bekletildikten sonraki kesit görüntüsü.

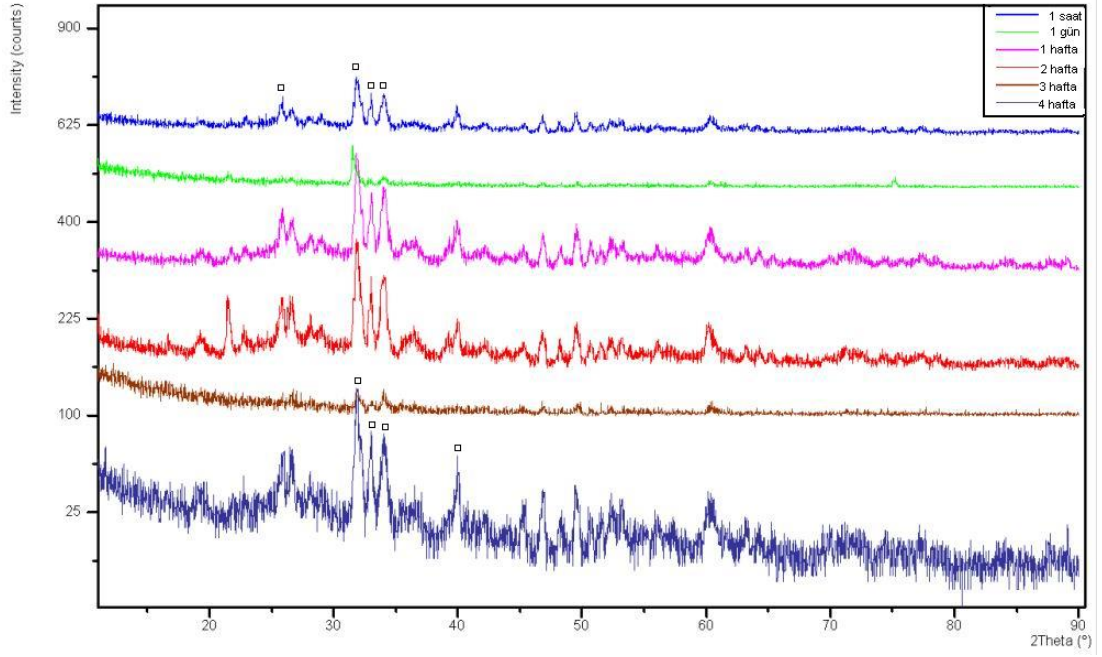
Ağırlıkça %2 TiO_2 içeren cam-seramik numunesine ait yapay vücut sıvısı içerisinde 4 hafta bekletildikten sonra elde edilen mikroyapı görüntüsü Şekil 7.17’de verilmiştir. 4 hafta sonunda yüzeyde yaklaşık 5 μm kalınlığında hidroksikarbonaapatit (HCA) tabakası oluşumu gözlenmiştir.



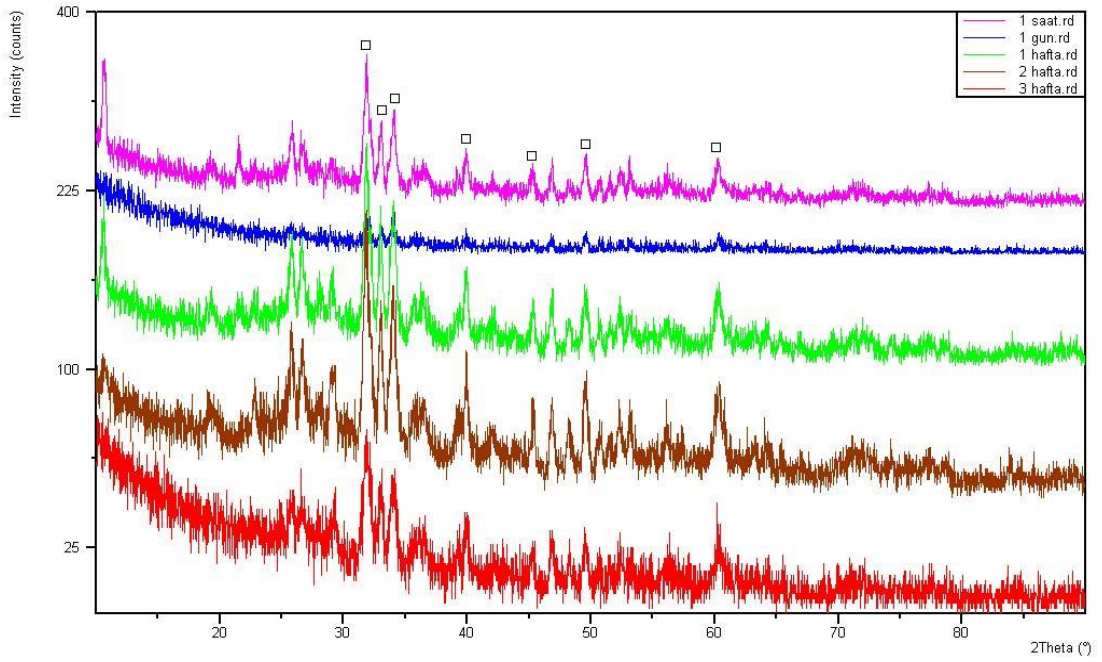
Şekil 7.17. Ağırlıkça %2 TiO₂ içeren numunenin yapay vücut sıvısı içerisinde 4 hafta bekletildikten sonraki kesit görüntüsü.

7.7.2. İnce Film XRD Analizleri

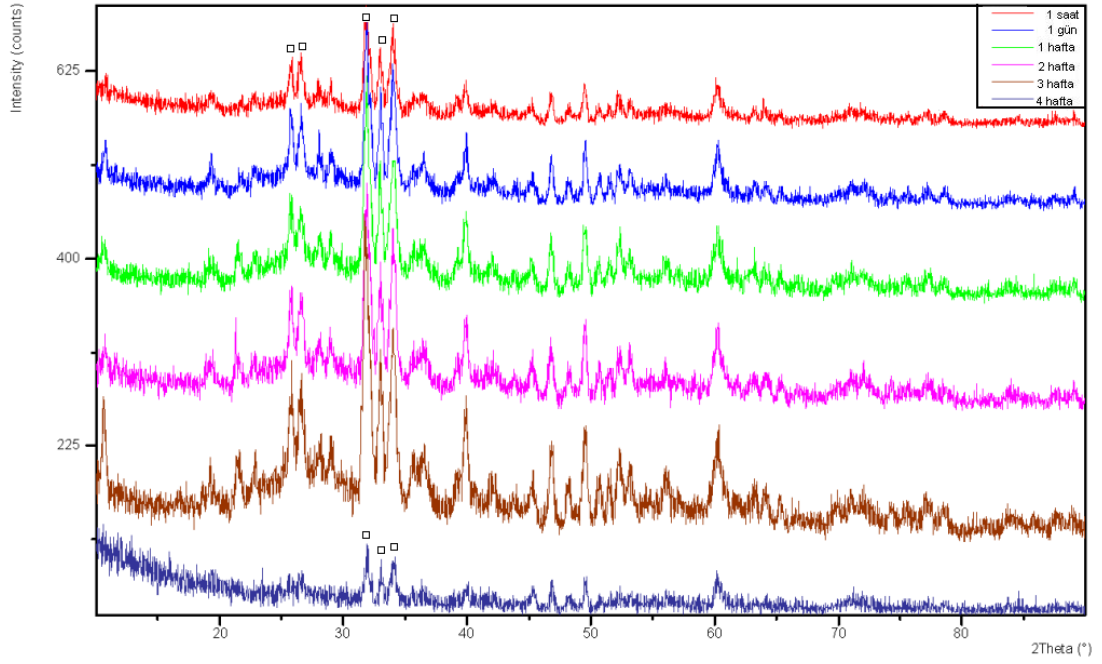
Yapay vücut sıvısı içerisinde biyoaktivite testi uygulanan TiO₂ içermeyen ve ağırlıkça %1, %2 oranlarında TiO₂ içeren numunelere ait ince film XRD (TF-XRD) eğrileri Şekil 7.18-7.20’de verilmektedir. Yapılan analizler ile hidroksiapatitin (HA) karakteristik piklerinin elde edildiği görülmüştür. Elde edilen XRD grafikleri HA’nın standart difraksiyon paterni (Kart No:9-432) ile uyum içerisindedir. Biyoaktivitenin zamana bağlı değişimi, yüzeydeki reaksiyon tabakasının kalınlığının artışıyla birlikte XRD diyagramlarından elde edilen pik şiddetlerindeki kısmi bir azalmanın meydana gelmesi ve daha sonra oluşacak farklı pikler ile açıklanabilmektedir. Florapatite ait pikler (Kart Referans No: 15-876) hidroksiapatite (HA) ait piklere (Kart Referans No: 9-432) oldukça benzemektedir ve ayırt edilememiştir ancak SBF uygulanmamış numunedeki K-mikalarına ait piklerin zamanla yok olduğu mikroyapı verileri ile desteklenerek numune yüzeyinin apatit ile kaplandığı tespit edilmiştir. Her üç bileşim için 4 hafta sonunda hidroksikarbonapatit tabakasının karakteristik yapısının elde edildiği TF-XRD analizi sonucunda belirlenmiştir.



Şekil 7.18. 1 saat, 1 gün, 1hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta SBF içinde bekletilmiş TiO₂ içermeyen numunelerin TF-XRD analizi sonuçları.



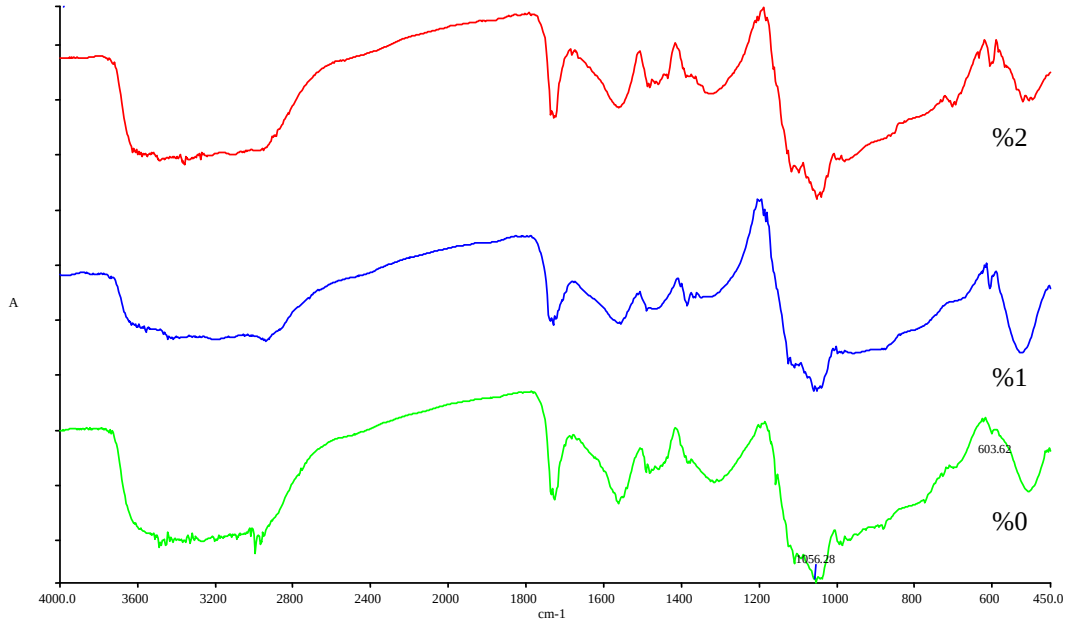
Şekil 7.19. 1 saat, 1 gün, 1hafta, 2 hafta, ve 3 hafta SBF içinde bekletilmiş %1 TiO₂ içeren numunelerin TF-XRD analizi sonuçları.



Şekil 7.20. 1 saat, 1 gün, 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta SBF içinde bekletilmiş %2 TiO₂ içeren numunelerin TF-XRD analizi sonuçları.

7.7.3. FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrometre) Analizleri

TiO₂ içermeyen, ağırlıkça %1 ve %2 TiO₂ içeren numunelere ait FTIR verilerinde P-O bağı (streci) nedeniyle 1060 cm⁻¹'de band oluşumu gözlenmiştir. Bu durum malzeme yüzeyinde kalsiyum fosfat tabakasının oluştuğunu ifade etmektedir. P-O çiftinin 570 cm⁻¹ ve 605 cm⁻¹'de oluşumu ise kalsiyum fosfat tabakasının hidroksikarbonapatit formunda oluştuğunu göstermektedir. Analizi yapılan üç bileşime ait FTIR eğrileri Şekil 7.21'de verilmektedir.



Şekil 7.21. Yapay vücut sıvısı içerisinde 4 hafta bekletilmiş TiO_2 içermeyen, ağırlıkça %1 ve %2 oranlarında TiO_2 içeren numunelerin FTIR analizi sonuçları.

7.7.4. Yapay Vücut Sıvısının ICP Analizleri

Biyoaktivite testlerinin yapay vücut sıvısı (SBF) analizleri, kalsiyum (Ca), fosfor (P) ve sodyum (Na) iyonlarının bekletilme zamanının fonksiyonuna göre elementel konsantrasyon değişimleri ICP (inductively coupled plasma) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Tablo 7.4’de, kullanılan çözeltilerin zamana bağlı pH değişimi verilmiştir. pH değişiminin nedeni yapay vücut sıvısı ile numune arasındaki iyon değişimleri ile açıklanabilmektedir.

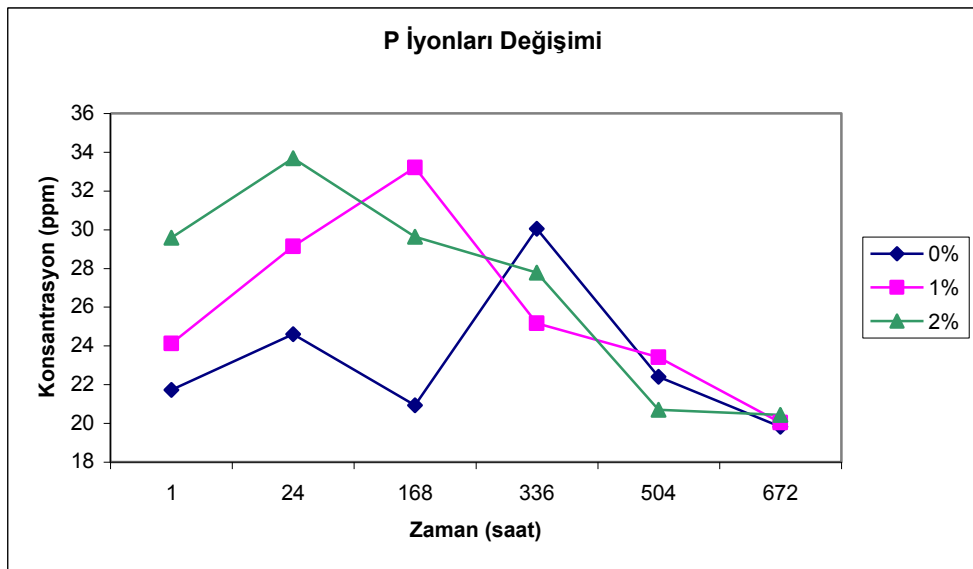
Tablo 7.4. Çözeltilerin pH değerlerinin zamana bağlı değişimleri.

Zaman (Saat)	%0 TiO_2	%1 TiO_2	%2 TiO_2
1	7,40	7,40	7,40
24	7,55	7,48	7,52
168	7,70	7,60	7,60
336	7,70	7,64	7,68
504	7,65	7,60	7,65
672	7,70	7,64	7,70

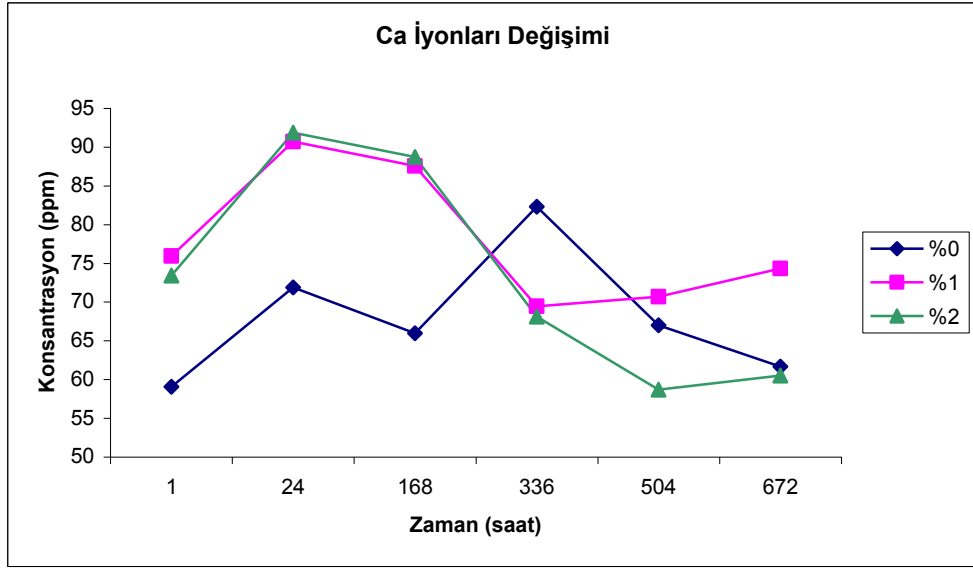
Tablo 7.5. %0, %1 ve %2 TiO₂ içeren numunelere ait çözeltilerin zamana bağlı olarak kalsiyum, fosfor ve sodyum iyonlarının değişimi.

	Zaman	Na(ppm)	Ca(ppm)	P(ppm)
%0 TiO ₂	1 saat	2,883	59,05	21,720
	1 gün	2,649	71,90	24,605
	1 hafta	2,445	65,95	20,930
	2 hafta	2,309	82,30	30,040
	3 hafta	2,345	67,00	22,405
	4 hafta	1,878	61,65	19,815
%1 TiO ₂	1 saat	2,886	75,92	24,125
	1 gün	2,759	90,68	29,140
	1 hafta	2,434	87,54	33,205
	2 hafta	2,205	69,45	25,169
	3 hafta	2,175	70,69	23,418
	4 hafta	1,912	74,32	20,035
%2 TiO ₂	1 saat	2,938	73,40	29,580
	1 gün	2,849	91,85	33,685
	1 hafta	2,633	88,70	29,625
	2 hafta	2,106	68,10	27,770
	3 hafta	2,449	58,70	20,690
	4 hafta	2,178	60,50	20,425

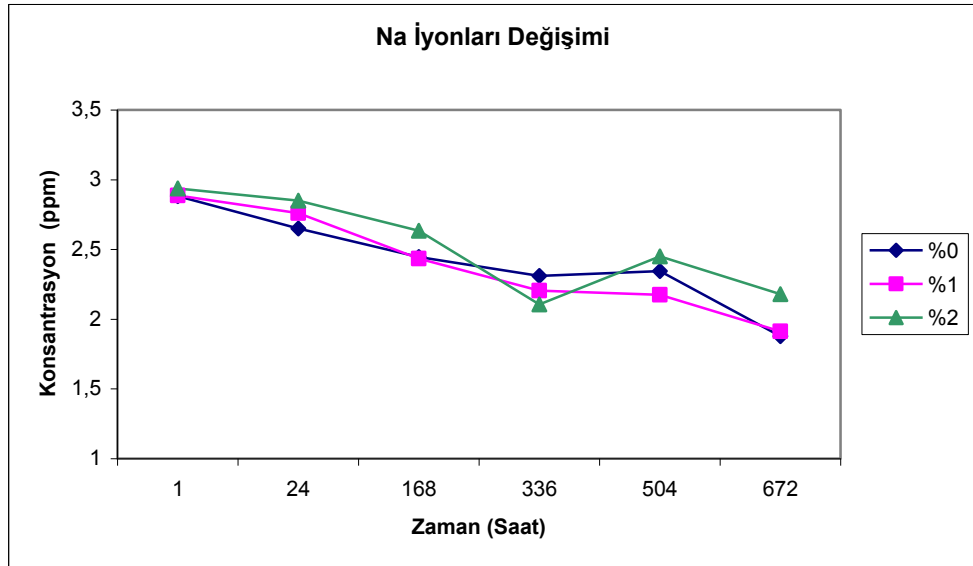
Biyoaktivite testinin ilk aşamalarında, cam-seramik malzemelerden iyonların çözünerek yapay vücut sıvısına (SBF) geçmeleri nedeniyle iyon konsantrasyonlarında artma gözlenmiştir. Daha sonraki aşamalarda, yüzeyde kararlı tabakanın oluşması ile çözeltideki iyon konsantrasyonları azalmaya başlamıştır. Şekil 7.22-7.24’de iyon konsantrasyon değişimleri verilmektedir.



Şekil 7.22. Numunelere ait çözeltilerdeki fosfor iyonlarının değişimi.



Şekil 7.23. Numunelere ait çözeltilerdeki kalsiyum iyonlarının değişimi.



Şekil 7.24. Numunelere ait çözeltilerdeki sodyum iyonlarının değişimi.

7.8. Genel Sonuçlar

- Seçilen bileşimler cam oluşturma özelliğine sahiptir ve normal soğutma koşulları altında kristalleşme eğilimi göstermeyen opak camlar elde edilmiştir. Camların ergitme ve döküm sıcaklıkları 1400°C'dir. DTA eğrilerinden yararlanılarak elde edilen camların faz ayrışması gösterdiği belirlenmiştir.
- Her üç cam bileşimi için DTA analizleri sonucunda cam geçiş sıcaklıklarının yanı sıra kristalizasyonu temsil eden bir adet ekzotermik pik elde edilmiştir. XRD analizleri sonucunda her üç cam bileşiminde de yapı içerisinde potasyum mikası ve florapatitin birlikte kristalleştiği belirlenmiştir.
- M7A3 bileşiminde, çekirdeklenme katalisti ilave edilmeyen (%0 TiO₂), ağırlıkça %1 ve %2 oranlarında TiO₂ ilave edilen bileşimlerin işlenebilirlik testleri sonucunda her üç bileşimin de mükemmel işlenebilirlik göstererek işlendiği, kompozisyonlar içinde en düşük kristalizasyon sıcaklığına ve süresine ise ağırlıkça %1 TiO₂ içeren bileşimin sahip olduğu belirlenmiştir. M7A3 bileşimi için en uygun çekirdeklenme katalisti ilavesi %1 TiO₂ olarak seçilmiştir.
- Bileşimlere ait mikroyapı analizlerinin incelenmesi sonucunda TiO₂ ilavesi ile mikroyapıda farklılıklar meydana geldiği, mika tanelerinin florapatit taneleri ile çevrelendiği ve 3-5 m boyutunda mika tanelerinin oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca ilave edilen TiO₂'nin kristal ile cam arasındaki yüzey enerjisini düşürerek mika ve apatit fazının çekirdeklenme ve büyüme hızını arttırdığı grlmştir. Elde edilen sonuçlar literatür [18] ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır.
- Her üç bileşime ait cam-seramik numuneler aynı zamanda biyoaktif özellik göstermektedirler. Yapay vücut sıvısı (SBF) içerisine yerleştirilen numunelerin yüzeylerinde hidroksikarbonapatit (HCA) tabakası oluşmaktadır ve standart testlerle bu tabaka kalınlıklarının dört hafta sonunda ortalama 4-5 m'ye ulaştığı belirlenmiştir.

- M7A3 bileşimine çekirdeklenme katalisti olarak ağırlıkça %4 ve %6 oranlarında da TiO_2 ilavesi yapılmıştır. %0, %1, %2 ve %4 TiO_2 içeren bileşimlerde döküm sıcaklığı 1400°C iken, %6 TiO_2 ilavesi ile cam döküm sıcaklığı 1350°C 'ye düşmüştür.
- M7A3 bileşimine çekirdeklenme katalisti olarak ağırlıkça %4 ve %6 TiO_2 ilavesi ile elde edilen XRD sonuçlarına göre M7A3 bileşimine ağırlıkça %4 ve %6 TiO_2 ilavesi yapılması, yapı içerisinde potasyum mikası oluşumunu engellemiştir. Elde edilen bu sonuç literatürdeki [26] sonucu desteklemektedir. Ağırlıkça %4 ve %6 TiO_2 içeren bileşimlere ait DTA ve XRD eğrileri Ekler bölümünde verilmektedir.
- M7A3 bileşimine çekirdeklenme katalisti olarak ilave edilen ağırlıkça %0, %1, %2, %4 ve %6 TiO_2 içeren kompozisyonlara ait XRD verileri incelendiğinde tek başına çökelen TiO_2 kristallerine ya da TiO_2 'nin oluşturduğu bileşiklere rastlanmamıştır. TiO_2 'nin, florapatit fazının oluşumunu hızlandırdığı göz önüne alınarak bu fazın yapısına girdiği düşünülmektedir.

7.9. Öneriler

- Elde edilen cam-seramiklerin eğme mukavemeti, kırılma tokluğu ve aşınma direnci gibi mekanik özellikleri belirlenebilir.
- In-vitro biyoaktivite testleri yapılmış olan işlenebilir cam-seramik malzemelerin doku kültürü testleri yapılarak doku yanıtları belirlenebilir.

KAYNAKLAR

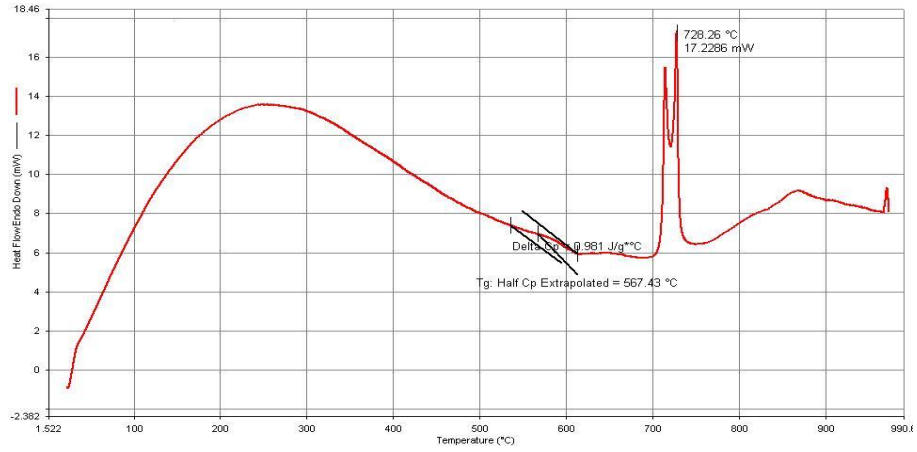
- [1] **McMillan, P.W.**, 1979. Glass-Ceramics, Second Edition, Academic Press, London, New York, San Francisco.
- [2] **Vogel, V.**, 1994. Glass Chemistry, Springer-Verlag, Berlin.
- [3] **Wei, M., Zhang, Y., Sun, X., Zhou, L., and Wang, K.**, 2003. Low melting temperature machinable glass ceramics, *Key Engineering Materials*, **240-242**, 241-244.
- [4] **Rawson, H.**, 1980. Properties and Applications of Glass, First Edition, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York.
- [5] **Lewis, M.H.**, Glasses and Glass-Ceramics, 1989. Chapman and Hall, London, New York, USA.
- [6] **Karasu, B., Ay, N.**, 2000. Cam Teknolojisi, Milli Eğitim Basımevi, Ankara.
- [7] **Tooley, F.V.**, 1974. The Handbook of Glass Manufacture, Volume II Boks For Industry, Inc.
- [8] **Demirkesen, E.**, 2003. Camlar ve Cam Seramikler Ders Notları, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] **Höland, W., Beall, G.**, 2002. Glass-Ceramic Technology, First Edition, American Ceramic Society, USA.
- [10] **Simmons, V.H., Uhlmann, D.R., and Beall, G.H.**, 1982. Advances in Ceramics, Nucleation and Crystallization in Glasses, Vol:4, American Ceramic Society, USA.
- [11] **Çekli, C.**, 2005. Sodyum-Potasyum Mikası ve Florapatit İçeren İşlenebilir Cam Seramiklerin Kristalizasyon Davranışları, İşlenebilirlik Özellikleri ve Biyoaktivite Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] **Strnad, Z.**, 1986. Glass Ceramic Materials: Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.

- [13] **Yılmaz, Ş.**, 1997. Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Sung, Y.M., Lee, J.S., and Shin, K.C.**, 2000. The role of precursor nuclei in the crystallization of aluminosilicate glasses, *Journal of Materials Science Letters*, **19**, 675-677.
- [15] **Doremus, R.H.**, 1994. Glass Science, Second Edition, John Wiley and Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- [16] **Taruta, S., Mukoyama, K., Suzuki, S.S., Kitajima, K., and Takusagawa, N.**, 2001. Crystallization process and some properties of calcium mica-apatite glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **296**, 201-211.
- [17] **Taruta, S., Watanabe, K., Kitajima, K., and Takusagawa, N.**, 2003. Effect of titania addition on crystallization process and some properties of calcium mica-apatite glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **321**, 96-102.
- [18] **Shyu, J.J., and Wu, J.M.**, 1991. Effect of TiO_2 addition on the nucleation of apatite in an $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glass, *Journal of Materials Science Letters*, **10**, 1056-1058.
- [19] **Hoda, S.N., and Beall, G.H.**, Alkaline earth mica glass ceramics, *Advances in Ceramics*, Vol.4, pp. 287-300.
- [20] **Baik, D.S., No, K.S., and Chun, J.S.**, 1995. A comparative evaluation method of machinability for mica-based glass-ceramics, *Journal of Materials Science*, **30**, 1801-1806.
- [21] **Baik, D.S., No, K.S., Chun, J.S., and Cho, H.Y.**, 1997. Effect of the aspect ratio of mica crystals and crystallinity on the microhardness and machinability of mica glass ceramic”, *Journal of Materials Processing Technology*, **67**, 50-54.
- [22] **Chen, X., Hench, L.L., Greenspan, D., Zhong, J., and Zhang X.**, 1998. Investigation on phase separation, nucleation and crystallization in bioactive glass-ceramics containing fluorophlogopite and fluorapatite, *Ceramics International*, **24**, 401-410.

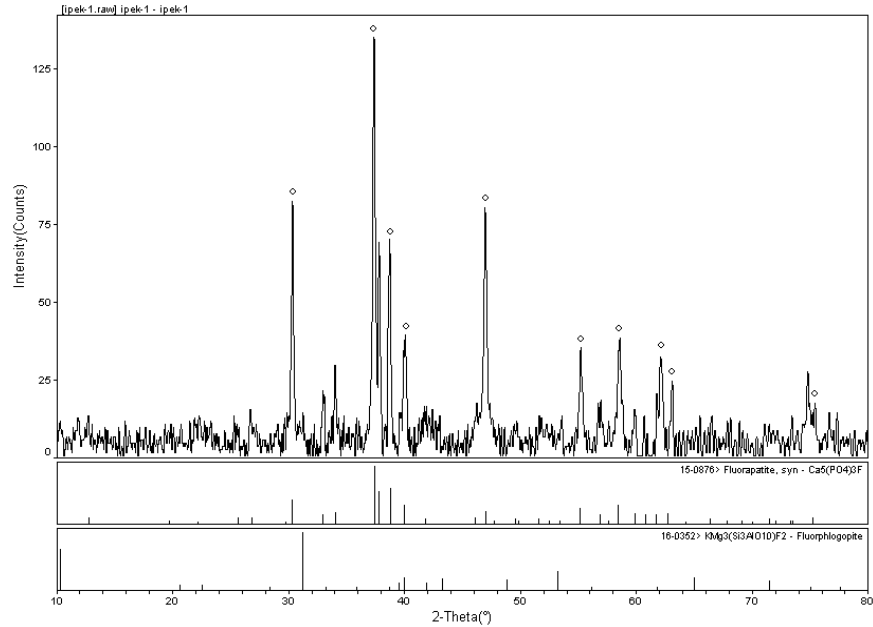
- [23] **Davis, J.B., Marshall, D.B., Housley, R.M., and Morgan, P.E.,**1998. Machinable ceramics containing rare-earth phosphates, *Journal of American Ceramic Society*, **81**, 2169-2175.
- [24] **Hench, L.L., and Wilson, J.,** 1993. An Introduction To Bioceramics, World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd., Singapore, New Jersey, London, Hong Kong.
- [25] **Jahanmir, S., Dong, X.,** 1995. Case Study: Wear Mechanism of a Dental Glass Ceramic, *Wear*, **181-183**, 821-825.
- [26] **Xie, J.L., Feng, H., Wenhua, S.,** 1996. Crystallization Properties of Phologopite-Based Machinable Glass Ceramic, *Glass Technology*, **37**, 175-178.

EKLER

M7A3 bileşimine ağırlıkça %4 ve %6 oranlarında TiO_2 ilavesi de yapılmıştır. M7A3 bileşimine ait ağırlıkça %4 ve %6 TiO_2 içeren kompozisyonlara ait DTA ve XRD eğrileri aşağıda verilmektedir. Şekil 1’de verilen DTA eğrisine göre ağırlıkça %4 TiO_2 içeren kompozisyona ait cam geçiş sıcaklığı 567°C , kristalizasyon sıcaklığı ise 728°C ’dir.



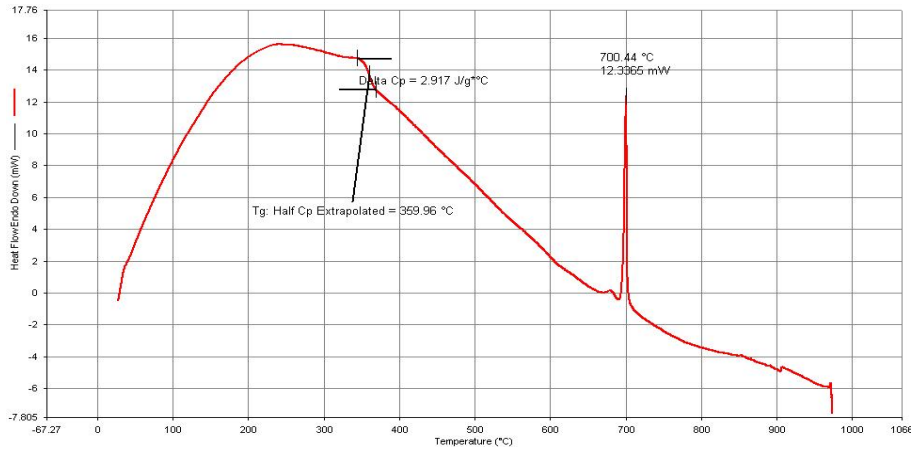
Şekil 1. M7A3 (%4 TiO_2) bileşimine ait DTA eğrisi



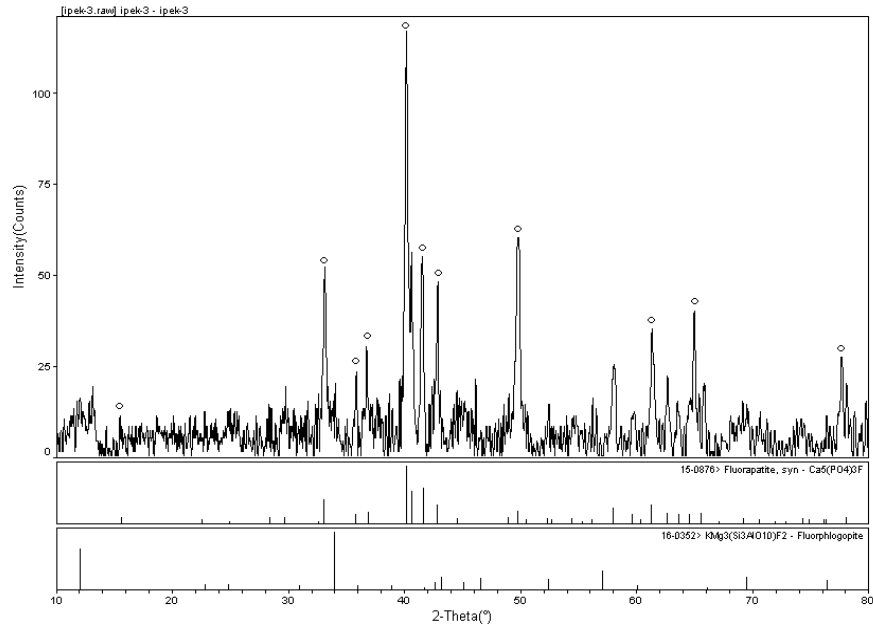
Şekil 2. M7A3 (%4 TiO_2) bileşimine ait XRD diyagramı $575^\circ\text{C}/1\text{s} + 730^\circ\text{C}/15\text{ dk}$,
o: Florapatit

Şekil 2’de verilen ağırlıkça %4 TiO₂ içeren cam bileşimine ait XRD diyagramı incelendiğinde, DTA diyagramına belirlenen çekirdeklenme sıcaklığında 1 saat, kristalizasyon sıcaklığında (730°C) 15 dakika süreyle ısıtılma tabi tutulan numuneye ait XRD eğrisinde florapatite ait karakteristik piklerin tümünün elde edildiği görülmüştür. Ancak potasyum mikasına ait hiçbir pik elde edilememiştir. Bu veriler ile uygulanan kristalizasyon sıcaklığında cam içerisinde florapatitin kristalize olduğu ancak potasyum mikasının ise yapı içerisinde oluşmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

M7A3 bileşimine çekirdeklenme katalisti olarak ağırlıkça %6 TiO₂ ilavesi ile elde edilen DTA ve XRD eğrileri Şekil 3 ve 4’de görülmektedir. Şekil 3’de verilen DTA diyagramına göre M7A3 bileşimine ağırlıkça %6 TiO₂ ilavesi sonucu elde edilen cama ait geçiş sıcaklığı 360°C, kristalizasyon sıcaklığı ise 700°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. M7A3 (%6 TiO₂) bileşimine ait DTA eğrisi



Şekil 4. M7A3 (%4 TiO₂) bileşimine ait XRD diyagramı 365°C/1s + 700°C/2s, o: Florapatit

Ağırlıkça %6 TiO₂ içeren cam bileşimine ait XRD diyagramı incelendiğinde, DTA diyagramına belirlenen çekirdeklenme sıcaklığında 1 saat, kristalizasyon sıcaklığında (700°C) 2 saat süreyle ısıtılma tabi tutulan numuneye ait XRD eğrisinde florapatite ait karakteristik piklerin tümünün elde edildiği görülmüştür. Ancak potasyum mikasına ait pikler elde edilememiştir. Bu veriler ile uygulanan kristalizasyon sıcaklığında cam içerisinde florapatitin kristalize olduğu ancak potasyum mikasının ise yapı içerisinde oluşmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

M7A3 bileşimine çekirdeklenme katalisti olarak ağırlıkça %4 ve %6 TiO₂ ilavesi ile yapı içerisinde potasyum mikası oluşturulamadığından diğer karakterizasyon yöntemleri ve testler bu iki bileşime uygulanmamıştır.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Eskişehir’de doğan İpek AKIN, 2003 yılında Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünü bitirip aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Seramik Mühendisliği Programında Yüksek Lisans eğitime başlamıştır. 2004 yılının haziran ayından itibaren İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Malzeme Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.