

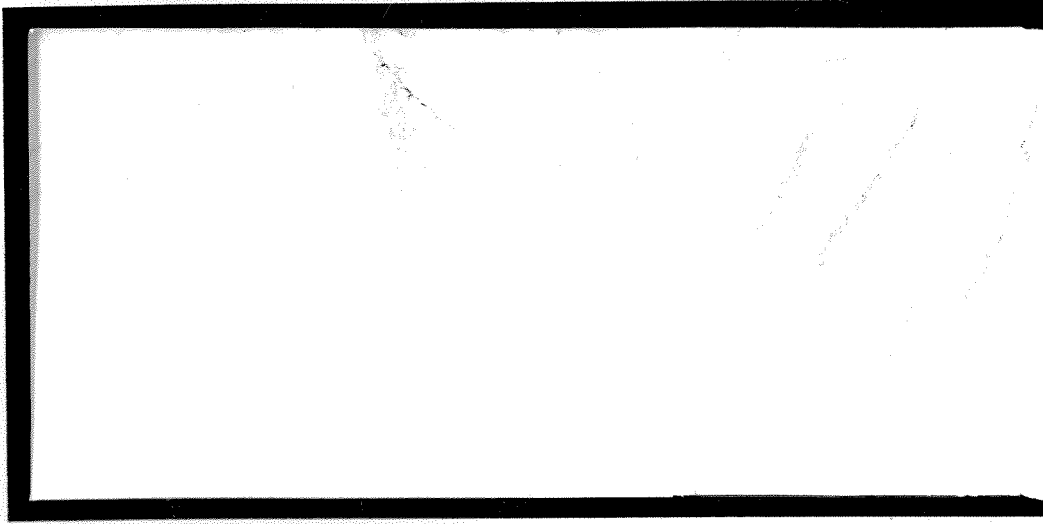
2000-237

DUP



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



**Makina, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu**

**Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant
Committee**

**PROTEZ DİŞ YAPIMINDA KULLANILABİLECEK
MİKA CAM SERAMİKLERİNİN ÜRETİLMESİ**

PROJE NO MİSAG-106

**DOÇ.DR. ABDULLAH ÖZTÜRK
PROF.DR. MUHARREM TİMUÇİN
DR. NURŞEN KOÇ
YÜK. MÜH. HAKAN DER**

**AĞUSTOS 2000
ANKARA**

İçindekiler

	<u>Sahife No</u>
ÖNSÖZ	i
ÖZ	iii
ABSTRACT	iv
Tabloların Listesi	v
Şekillerin Listesi	vi
GİRİŞ	1
DENEYSEL UYGULAMALAR	10
A) Başlangıç Malzemeleri	10
B) Deney Koşullarının Belirlenmesi	11
C) Harmanın Hazırlanması	14
D) Cam ve Cam-seramiklerin Üretilmesi	15
E) Analizlerin Yapılması	16
F) Mekanik Deneylerin Yapılması	17
Kırılma modülü (Eğilme dayanımı) ölçümü	17
Mikrosertlik ölçümü	17
Kırılma tokluğu ölçümü	17
BULGULAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	19
A) Camların Ergitilmesi ve Karakterizasyonu	19
B) Camların Isıl İşlemi	26
C) Mikroyapısal İncelemeler	28
D) X-Işınları Kırınım Analizi.....	47
E) Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi	50
Kırılma modülü (Eğilme dayanımı) ve Elastisite Modülü	50
Vickers Mikrosertlik	53
Kırılma tokluğu	54
GENEL SONUÇLAR	57
REFERANSLAR	59
SONUÇLARIN DEĞERLENDİRMESİ	63
A) Sonuçların Bilime ve Uygulamaya Yapacağı Katkıları	63
B) Öneriler	64

ÖNSÖZ

Gelişmekte olan teknoloji günden güne yeni malzemelere ihtiyaç duymaktır. Çağdaş dünyamızın gereksinim duyduğu araç gereç ve cihazların üretimi ya bilinen eski malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesiyle yada o ana kadar bilinmeyen yeni malzemelerin bulunup ortaya çıkarılmasıyla karşılanmaktadır. İşte bu yüzden yeni malzemelerin keşfedilmesine yönelik araştırma ve geliştirme çalışmaları günden güne devam etmektedir. Clark, J.P ve Flemings, M.C. (1986) yeni malzemelere olan ihtiyacı şu şekilde dile getirmişlerdir. "...start with a need and then develop a material to meet....." (....." bir ihtiyaçla başla ve bu ihtiyacı karşılayacak bir malzeme geliştir..."). Günümüzün gelişmiş teknolojisiyle bir tüketici olarak ihtiyaçlarımıza karşılık verecek malzemeyi bulabilmekteyiz. Eğer istenilen özelliklere sahip bir malzeme henüz bulunmadıysa o zaman bize bir bilim adamı olarak bu ihtiyaca karşılık verecek bir malzemenin bulunması veya geliştirilmesi görevi düşmektedir.

Mika cam-seramikler de tıbbi alanlarında kullanılmak üzere 1970'li yılların başlarında üretilmeye başlanmış malzemelerdir. Mika cam-seramiği insanlık ihtiyacına yeni sunulmuş bir malzeme olmasına rağmen göstermiş olduğu üstün termal ve mekanik özelliklerinden ve estetik görünümünden dolayı daha önceden diş ve kemik yapımında kullanılan geleneksel malzemelerin yerini almıştır. Cam-seramik malzemelerin biyolojik olarak insan vücudundaki metabolizmayla da uyumluluk göstermesi bu malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır. Bu malzemelerin biyolojik, kimyasal ve termal özellikleri bakımında yüksek performans gerektiren uygulama alanlarında kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Mika cam-seramiklerinin tıbbi uygulamalarda kullanılması üzerine yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları son yıllarda hız kazanmış olup değişik kimyasal bileşimde elde edilen cam-seramiklerin diş ve kemik restorasyonları için başarıyla kullanılabilir bir malzeme olduğu görülmüştür.

Günümüzde herhangi bir malzemenin varlığı veya elde edilebilirliği ucuz olması kadar önem taşımaktadır. Ağız sağlığı açısından doğal dişlerle aynı özelliklere sahip bir malzemedan yapılmış yapay diş için maliyet malzemenin seçimini gerektiren ilk kriter olmayacaktır. İstenilen özellikleri taşıyan bir malzemenin elde edilmesi fiyatından daha önemli olacaktır.

Türkiyede bu malzemeler yurt dışından ithal edildiği için fiyatlarının yüksek olması itibariyle kullanımlarının yaygınlaşmamış olduğu görülmektedir. Türkiye geliştirmekte olan dünya teknolojisi ile yarış eder bir konuma gelecekse bu alanda araştırma geliştirme ve üretim çalışmalarının mutlaka ve biran evvel başlatılması gerekmedir. Çalışmaların

üniversitelerle sanayii kurum ve kuruluşlarının birlikteliğiyle mümkün olabileceğini ümit ediyorum. Projenin başlatılması ve yürütülmesi aşamalarında üniversitemizin kısıtlı imkanlarına TÜBİTAK'ın maddi destek vermesi takdire şayandır.

Dünyada teknolojik açıdan gittikçe önem kazanan bu malzemelerin Türk teknolojisine kazandırılabilmesi için bu projede; yapay diş üretiminde kullanılmak üzere istenilen performansı sağlayacak mika esaslı cam seramik malzeme sistemlerinin deneysel olarak araştırılması yapılmıştır. Projede çeşitli cam seramik sistemlerinin bilimsel olarak ilk defa incelenmiş olması projeye teknolojik açıdan olduğu kadar bilimsel açıdan da önem kazandırmıştır. Elde edilen değişik cam seramik bileşimlerinin mukavemet, kırılma tokluğu, elastisite modülü gibi mekanik özellikleri belirlenmiştir. Mikroyapıyı oluşturan kristal fazların yapı içersinde dağılımı incelenmiş ve mikroyapı-özellik ilişkileri belirlenmiştir.

Orta Doğu Teknik Üniversitesinde yürütülen bu proje TÜBİTAK'ın desteği sayesinde sonuçlandırılabilmiştir. Bu açıdan proje yürütücüsü olarak ben ve projede çalışan araştırmacılar TÜBİTAK'a teşekkür ederiz. Ayrıca, projenin yürütülmesinde, başarıyla sonuçlandırılmasında emeği geçen başta proje araştırma ekibini oluşturan sayın Prof. Dr. Muharrem Timuçin, Dr. Nurşen Koç ve Yük. Müh. Hakan Der'e, mikroyapı incelemelerinde yardımcı olan sayın Cengiz Tan'a, yaptığı olumlu eleştiriler ve yönlendirmeler için sayın Dr. Baha Kuban'a, mekanik özelliklerin ölçülmesinde yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Nuri Akkaş ve Araş. Gör. Semih Gürses'e ve isimlerini bu satırlarda yazamadığım fakat onların katkısı olmadan bu araştırmanın tamamlanmasının mümkün olamayacağı tüm kişi, kurum ve kuruluşlara da teşekkürü borç bilirim. En son olarak, fakat en az olarak değil, bu araştırmanın geliştirilmesi ve yürütülmesi sırasında kendileriyle yeteri kadar ilgilenemediğimi düşündüğüm aile fertlerim, Nimet, Özcan ve Cansın'a da bana karşı hep anlayışlı ve sevecen olmalarından dolayı teşekkür ediyorum. Ve daima, hiçbir zaman yeteri kadar teşekkür edemeyeceğimi düşündüğüm annem Kadriye ve babam Haydar Öztürk'e de bu vesileyle bir kere daha sonsuz şükran ve saygılarımı ifade etmek isterim.

Umarım bu araştırma sonuçları birçok kişi tarafından kullanılır, başka araştırma projelerine ışık tutar ve nihayet yeni malzemelerin keşfedilmesine vesile olur.

Abdullah Öztürk

Ankara

Ağustos 2000

ÖZ

Kimyasal bileşim olarak SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, K₂O, TiO₂ ve F' dan oluşan camlar kontrollü ısıl işlem sonucu cam seramik haline dönüştürüldü. Cam bileşimine düşük miktarda çekirdeklendirici eklenilerek hem ilave edilen çekirdeklendiricinin çeşidine ve miktarına, hemde uygulanan ısıl işlem sıcaklıkları ve bu sıcaklıklarda tutma sürelerine bağlı olarak camın kristalleşmesine etki eden parametreler, ısıl işlem sonucu oluşan kristal fazlar ve kristalleşmiş ürünün mikroyapısındaki değişiklikler belirlendi. Çekirdeklendirici olarak harman ağırlığının % 0,5'i veya % 1'i oranında TiO₂, ZrO₂, ve P₂O₅'den biri kullanıldı. Camların cam seramik haline dönüştürülmesi hem tek hemde çift kademeli ısıl işleme gerçekleştirildi. Çekirdeklenme sıcaklığı 620 ve 650 °C, dane büyüme sıcaklığı ise 900 ve 950 °C olarak alındı. Her sıcaklıkta tutma süresi 6 ile 10 saat arasında 2'şer saat ara ile değiştirildi.

X-Işınları kırınım ve tarama elektron mikroskop incelemeleri elde edilen mika cam seramiklerin kimyasal bileşimine ve uygulanan ısıl işlem programına bağlı olarak; hem malzemeye işlenebilirlik özelliği sağlayan flogopit kristallerini hem de biyouyum sağlayan vollastonit kristallerini içerdiğini ortaya çıkardı.

Elde edilen cam seramiklerin sertlik, kırılma tokluğu, eğilme dayanımı ve elastik modülü gibi mekanik özellikleri ve işlenebilirlik kabiliyeti belirlendi. Sonuçlar mika cam seramiklerini oluşturan camın ve literatürde yer alan bazı cam seramiklerin mekanik özellikleriyle karşılaştırıldı. Mika cam seramiği aynı bileşimdeki cama göre daha yüksek bir kırılma tokluğu, $1,747 \pm 0,065 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, daha yüksek kırılma ve elastisite modülü, sırasıyla $121 \pm 11,5 \text{ MPa}$ ve $60,4 \pm 3,3 \text{ GPa}$, fakat daha düşük sertlik, 4.1 GPa, değeri gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Protez, Diş, Mika, Cam seramik, Üretim, Mikroyapı

ABSTRACT

Glasses in the SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, K₂O and F system were crystallized through controlled heat treatment to convert into glass-ceramics. Small amount of nucleating agent was added to determine the changes in the parameters affecting the crystallization behavior such as crystallization temperature(s) and time duration applied at the crystallization temperature(s), crystalline phases formed after heat treatment, and microstructure of the crystallized products as a function of; the type and amount of nucleating agent, and the heat treatment schedule applied. TiO₂, ZrO₂ or P₂O₅ was utilized as nucleating agent in the amount of 0.5 or 1 % of the batch weight. Conversion of glasses to glass ceramics was done by single step and two step heat treatment. The nucleation temperatures were 620 and 650 °C, the grain growth temperatures were 900 and 950 °C. The holding time at the temperatures varied between 6 to 10 hours with 2 hours intervals.

The X-ray diffraction and scanning electron microscope examinations revealed that these mica glass ceramics possess not only synthetic fluor mica crystals called phlogopite which provides machinability, but also wollastonite crystals which provide biocompatibility as a function of chemical composition and heat treatment schedule.

Mechanical properties, namely fracture toughness, flexural strength, hardness and machinability of the glass ceramics were investigated. Results were compared to the properties of the parent glass and other mica based glass ceramics reported in the literature. The glass ceramic exhibited a higher fracture toughness of $1,747 \pm 0,065 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, a higher flexural strength and elastic modulus of $121 \pm 11,5 \text{ MPa}$ and $60,4 \pm 3,3 \text{ GPa}$, respectively but a lower hardness of 4.1 GPa, than the parent glass.

Keywords: Prothesis, Teeth, Mica, Glass ceramic, Production, Microstructure.

Tabloların Listesi

Tablo No

Sahife No

1.) DICOR™ cam-seramik malzemesinin ağırlıkça yüzde olarak kimyasal bileşimi	10
2.) Camların elde edilmesinde kullanılan kimyasallar ve harman bileşenleri	14
3.) Yaş kimyasal analiz sonuçları ve hesaplanan cam bileşimi	22
4.) İki kademeli ısıtım işlem programı, ve çekirdeklendirici miktarı ve çeşidi	29
5.) Tek kademeli ısıtım işlem programı, ve çekirdeklendirici miktarı ve çeşidi	30
6.) Tarama Elektron Mikroskop incelemesine tabi tutulan numunelerin kod numaraları ve ısıtım işlem sıcaklık ve süreleri	31
7.) Elde edilen cam-seramiklerde oluşan danelerin ortalama dane büyüklüğü ve ortalama aspekt oranı	46
8.) Cam ve cam seramik numunelerin 3-nokta eğilme deneyiyle belirlenen ortalama kırılma modülü ve elastisite modülü değerleri	50
9.) Elde edilen mika cam-seramiğin kırılma ve elastisite modülü değerleriyle literatürde benzeri kimyasal bileşimdeki cam-seramikler için rapor edilen kırılma ve elastisite modülü değerlerinin karşılaştırması	52
10) Elde edilen mika cam ve mika cam-seramiğin mikrosertlik değerleriyle literatürde benzeri kimyasal bileşimdeki mika cam-seramikler için rapor edilen mikrosertlik değerlerinin karşılaştırması	53
11) Elde edilen mika cam ve mika cam-seramiğin kırılma tokluk değerleriyle literatürde benzeri kimyasal bileşimdeki mika cam ve mika-cam seramikler için rapor edilen kırılma tokluk değerlerinin karşılaştırması	55

Şekillerin Listesi

<u>Sekil No</u>	<u>Sahife No</u>
1.) Flogopit kristalinin şematik yapısı	6
2.) Cam ve cam-seramik numunelerin elde edilmesi ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi için uygulanan proses akım şeması	18
3.) Öğütme ve karıştırma yapılmadan elde edilen cam-seramiklerin yüzeylerinden alınan X-Işınları kırınım diyagramı	19
4.) Öğütme ve karıştırma yapıldıktan sonra elde edilen cam-seramiklerin yüzeylerinden alınan X-Işınları kırınım diyagramı	20
5.) Ağırlıkça % 0.5 P ₂ O ₅ içeren bir camın X-Işınları kırınım diyagramı	21
6.) Ağırlıkça % 0.5 ZrO ₂ içeren bir camın X-Işınları kırınım diyagramı	21
7.) Ağırlıkça % 0.5 TiO ₂ içeren cama ait DTA diyagramı	23
8.) Ağırlıkça % 3 P ₂ O ₅ içeren cama ait DTA diyagramı	24
9.) Ağırlıkça % 1 TiO ₂ içeren cama ait DTA ve TGA diyagramları	25
10.) Tek kademeli ısıtma işlem programının şematik gösterilimi	27
11.) Çift kademeli ısıtma işlem programının şematik gösterilimi	27
12.) Ağırlıkça %0.5 TiO ₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 6 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 6 saat tutulmuştur	32
13.) Ağırlıkça %0.5 TiO ₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 6 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur	32
14.) Ağırlıkça %0.5 TiO ₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 6 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 10 saat tutulmuştur	33
15.) Ağırlıkça %0.5 TiO ₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 8 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 6 saat tutulmuştur	33
16.) Ağırlıkça %0.5 TiO ₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 8 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur	34

- 17.) Ağırlıkça %0.5 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı.
Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C’de, 8 saat,
dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C’de 10 saat tutulmuştur35
- 18.) Ağırlıkça %1 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı.
Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C’de, 6 saat,
dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C’de 8 saat tutulmuştur35
- 19.) Ağırlıkça %1 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı.
Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C’de, 8 saat,
dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C’de 8 saat tutulmuştur36
- 20.) Ağırlıkça %0,5 ZrO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı.
Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C’de, 8 saat,
dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C’de 8 saat tutulmuştur37
- 21.) Ağırlıkça %0,5 P₂O₅ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı.
Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C’de, 8 saat, dane büyümesi
sıcaklığında, 950 °C’de 8 saat tutulmuştur. (a) X 6,000, (b) X 30,00038
- 22.) Ağırlıkça %0,5 P₂O₅ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı.
Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C’de, 6 saat,
dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C’de 8 saat tutulmuştur39
- 23.) Hiç çekirdeklendirici içermeyen bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı.
Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C’de, 6 saat,
dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C’de 8 saat tutulmuştur39
- 24.) Ağırlıkça %1 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı.
Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 600 °C’de, 8 saat,
dane büyümesi sıcaklığında, 900 °C’de 6 saat tutulmuştur40
- 25.) Ağırlıkça %0.5 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı.
Numune tek kademeli ısıtılma göre dane büyümesi sıcaklığında,
950 °C’de 8 saat tutulmuştur41
- 26.) Ağırlıkça %1 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı.
Numune tek kademeli ısıtılma göre dane büyümesi sıcaklığında,
950 °C’de 8 saat tutulmuş42

27.) Ağırlıkça %1 TiO ₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune tek kademeli ısıtma işlemi göre dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 6 saat tutulmuştur	42
28.) Ağırlıkça %0.5 ZrO ₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune tek kademeli ısıtma işlemi göre dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur	43
29.) Ağırlıkça %0.5 P ₂ O ₅ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune tek kademeli ısıtma işlemi göre dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur	44
30.) Ağırlıkça %0.5 P ₂ O ₅ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune tek kademeli ısıtma işlemi göre dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 6 saat tutulmuştur	44
31.) Hiçbir çekirdeklendirici kullanılmadan elde edilen bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune tek kademeli ısıtma işlemi göre dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur	45
32.) Çift kademeli ısıtma işlemi yapılmış bir mika cam-seramiğinin X-Işınları kırınım diyagramı	48
33.) (a) DICOR™ adlı diş malzemesinin M.J.Tzeng ve arkadaşları tarafından verilen X-Işınları kırınım diyagramı ile (b) bu projede elde edilen çift kademede ısıtma işlemi yapılmış bir cam-seramiğin X-Işınları kırınım diyagramının karşılaştırması	49
34.) Mika cam ve mika cam-seramiğin kırılma modülünün karşılaştırması	51
35.) Mika cam ve mika cam-seramiğin elastisite modülünün karşılaştırması	51
36.) Mika cam ve mika cam-seramiğin gerilim-gerilme eğrisi	53
37.) Mika cam ve mika cam-seramiğin mikrosertlik değerlerinin karşılaştırması	54
38.) Mika cam ve mika cam-seramiğin kırılma tokluk değerlerinin karşılaştırması	55

GİRİŞ

Son yıllarda tıbbi alanda görülen hızlı gelişmeler sadece yeni cihazların ve ekipmanların insan ihtiyacına sunulmasına değil aynı zamanda yeni malzemelerin bu alanda kullanılmasına bağlanmaktadır(Hench, 1998), (Vogel, 1994), (Ravaglioli ve Krajewski, 1992). Biyomalzeme adı verilen malzemelerin kullanıldığı organ yada dokuya benzer özelliklere sahip, biyolojik olarak vücuda zarar vermeden ve zehirli bir tepkime oluşturmadan, güvenilir ve ekonomik olarak üretilibilmeleri tıbbi alanda yeni gelişmelerin nedenlerinden birisi olmuştur. (Hench, 1998), (Fischman ve arkadaşları, 1995). Metaller ve alaşımlar, organik polimer esaslı malzemeler, seramikler ve kompozitler modern tıpta kendilerine yeni yeni kullanım alanları bulmaktadırlar. Camları da içine alan seramik malzemeler çok eskiden beri insanların tıbbi malzeme ihtiyaçlarını karşılamak ve tedavi etmek amacıyla özellikle vücudun dışında yaygın olarak kullanılmaktaydı (Ravaglioli ve Krajewski, 1992). Gözlük camları, işitme cihazları, endoskopi cihazları, termometreler, sterilize serum ve şurup gibi bazı ilaçların saklama kapları örnek olarak gösterilebilir (Park ve Lakes, 1992), (Hench ve Wilson, 1993), (Vogel, 1985).

1960 'lı yıllarda biyomalzemeler üzerine yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarının amacı yeni implant malzemelerinin bulunup ortaya çıkarılması üzerineydi (Park ve Lakes, 1992). Yapılan araştırmalar kimyasal olarak mümkün olduğu kadar vücutla herhangi bir şekilde reaksiyon göstermeyen malzemelerin bulunup açığa çıkarılması şeklinde sürdürüldü. Diz ve kalça kemiği, kalp kapakçıkları ve diş kökü implantlarının özellikle vücudun salgıladığı sıvılara karşı dayanımlı olması ve kullanım esnasında herhangi bir şekilde bulunduğu ortamla tepkimeye girmeden uzun süre kullanılabilmesi hedeflenmekteydi. Bu amaçla metaller ve alaşımlar, PMMA (PolyMethylMetaAcrylate), sinterlenmiş alümina, ve porselen yaygın olarak kullanıldı (Der, 1998), (Park ve Lakes, 1992). Fakat bu malzemelerin ya kimyasal ortamlara karşı dayanımlarının düşük olmasından yada mekanik dayanımlarının yetersiz olmasından kaynaklanan sorunlar nedeniyle kullanım ömürlerinin kısıtlı kaldığı görüldü (Kuhn, 1982), (Mckinney, 1992), (Ravaglioli ve Krajewski, 1992), (Pourbaix,1984). Bu durum vücut sıvılarının yol açtığı şiddetli kimyasal ataklara karşı daha dayanıklı olan biyoseramik malzemelerin bulunup ortaya çıkarılmasına yol açtı. Son yıllarda seramiklerin biyolojik amaçlı olarak üretilen diğer malzemelere tercih edilerek hastalıklı yada hasarlı kemik ve dişlerin onarılmasında veya yerine ikame edilmesinde kullanıldığı görülmektedir (Park ve Lakes, 1992), (Hench, 1998), (Vogel, 1985), (Fischman ve arkadaşları, 1995), (Hench ve Wilson, 1993), (Ravaglioli ve Krajewski, 1992) (Vogel, 1994), (Der, 1998).

Biyoseramikler implant malzemesi olarak temas ettiği kemik dokusunun verdiği tepkiye göre üç sınıfa ayrılmaktadır; biyouyumlu, biyoaktif ve biyoduyarsız (Hench ve Wilson, 1993). Biyouyumluluk, yapay bir implant malzemenin vücutta hiç bir alerjiye yol açmadan, vücudun doğal dengesini bozmadan, vücut sistemi tarafından düşman olarak algılanmadan, herhangi bir zehirleyici etki yaratmadan, temas ettiği dokular veya vücudun tamamınca kabul edilmesi özelliğidir. Bu implantlar eğer implantasyon sabitleştirme işlemi sağlam bir şekilde yapılmışsa ve implant-doku arayüzeyinde gevşeme oluşmazsa klinik olarak başarılı bir şekilde kullanılabilir. Biyoaktivlik, canlı vücut dokusu ile kaynaşıp, sanki vücut sisteminin bir parçasıymış gibi davranarak kemik-doku arayüzeyinde kuvvetli bir bağ oluşmasını sağlaması özelliğidir. Biyoduyarsız malzemeler kimyasal açıdan oldukça kararlıdır. Kemik ile çevreleyen doku arasında hiçbir zaman bağ oluşturmaz.

Biyoseramiklerin diğer alternatif malzemelerle kıyaslandığı zaman kendilerine avantaj teşkil edecek özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Hench ve Wilson, 1993), (Ravaglioli ve Krajewski, 1992), (Vogel, 1994).

- i) Mikrobik saldırılara karşı dayanım,
- ii) Asidik veya bazik ortamlara karşı dayanım; Ağız içindeki pH değerinin yenilen yiyeceklere ve içilen içeceklere göre 5.5 ile 8 arasında değişmesi, neden böyle bir özelliğe gerek duyulduğunu ortaya koymaktadır.
- iii) Erozyon ve korozyona karşı dayanım; Kan ve kemik içersinde dolaşan vücut sıvısı ihtiva ettiği iyonlar ve elementler nedeniyle aşındırıcı bir etkiye sahiptir. Kullanılacak malzemenin bu etkilere karşı dayanımının yüksek olması istenmektedir.
- iv) Sıcağa ve ısı iletimine karşı dayanım; Bunu da yine diş örneğiyle açıklamak iyi olacaktır. Eğer ağıza yerleştirilecek takma diş, ısıyı iyi ileten bir malzemenen yapılmış ise ağıza alınan sıcak nesnelere ısıları oluğu gibi diş altındaki diş sinirlerine iletilecek ve insanlar büyük acı duyacaklardı.
- v) Yüksek basma dayanımı. Diş rneği ile açıklanırsa; dişlere çiğneme hareketi sırasında yüksek basma kuvvetleri uygulanmaktadır, dişin bu kuvvetlere dayanıklı olması ve kırılmaması gerekmektedir.

Geleneksel olarak kullanılan biyomalzemelerin hiçbiri yükleme sırasında temas ettiği canlı kemik dokusuyla bu yüklemelere dayanabilecek özellikte bir arayüzey bağlantısı oluşturmazlar. Dolayısıyla bu malzemelerden üretilen implantların temas ettiği doku ile bağ

oluşturması kemik çimentosu gibi bazı malzemelerin kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir (Alanyalı, 1997). Ancak bu şekilde tatbik edilen bir implant malzemesi yüklemelere maruz kaldığı zaman, oldukça korozif bir ortam oluşturan insan vücudunda belirli bir süre sonunda bağlantının gevşemesine ve yeniden cerrahi müdalenin yapılmasına sebep olur. Biyo seramikler ise biyoaktif özelliğe sahip olduğu için uzun süre ve ikinci bir cerrahi müdahale gerektirmeden kullanılabilir. Ancak biyolojik, mühendislik ve tasarım açısından çok önemli olan bu avantajlarının yanı sıra biyoseramiklerin de çekme mukavemetlerinin ve kırılma tokluklarının düşük olması ve işlenebilirlik özelliklerinin olmayışı gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. (McMillan, 1979), (Kingery ve arkadaşları, 1976), (Der, 1998).

1970'li yıllarda geliştirilen yapay hidroksiapatitin, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, doğal kemik yerine kullanıldığı zaman tamamıyla biyoaktif özelliği gösterdiği belirlendi (Park ve Lakes, 1992). Aynı yıllarda Larry Hench doğal kemikle aynı kimyasal bileşime sahip kalsiyum ve fosfor içeren silikat esaslı bir camı implant malzemesi olarak tanıttı (Hench ve Wilson, 1993). Bu cam malzemesinin zamanla kemikle birleştiği ve vücudun bir parçası olarak rol aldığı görüldü. Larry Hench bu malzemeyi implant ile doku arasında istenilen özellikte bir bağ oluşturduğu için "biyoaktif cam" olarak isimlendirdi. Bu buluştan sonra biyomalzeme "implant malzemesiyle etrafını çevreleyen dokular arasında bir arabağ oluşumunu sağlayan ve arabağ boyunca belirli biyolojik tepkilere karşılık veren malzeme" olarak tanımlanmaktadır (Fischman ve arkadaşları, 1995).

Biyocamların implant malzemesi olarak ileri sürülmesi önceleri pek kabul görmedi. Zira camların oldukça kırılğan bir yapıya sahip olmaları, olası bir kazayla çarpma sonucu camdan yapılmış implant malzemesinin kolaylıkla küçük parçalara ayrılarak bulunduğu yerdeki dokulara ve damarlara zarar vereceği görüşü hakimdi. Bunun yanında camların döküldükten sonra sadece uzman kişilerce ve zorlukla işlenebilmesi bir başka sorundu. Yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları neticesinde 1970'li yıllarda katı haldeki camların kontrollü olarak uygulanan bir ısı işleminden sonra çok kristalli seramik haline dönüştürülebileceği görüldü. Biyocamların kontrollü olarak kristalleştirilmesiyle elde edilen cam-seramiklerin biyoaktif ve biyoyum gibi biyolojik özelliklerini korumalarının yanı sıra mekanik özelliklerinin de sinterlenmiş hidroksiapatit'den daha üstün olduğu değişik bilim adamları tarafından ileri sürüldü (McMillan, 1979), (Hench ve Wilson, 1993), (Ravaglioli ve Krajewski, 1992), (Vogel, 1994), (Tzeng ve arkadaşları, 1993), (Abe ve arkadaşları, 1984).

Biyoseramikler kimyasal bileşimi aynı olsa bile uygulanan üretim tekniklerine göre tek kristalli, çok kristalli, amorf (cam), cam-seramik, ve seramik kompozit olarak değişik yapılarda üretilebilmektedir. Halen kullanılmakta olan biyoseramik malzemeler içinde ticari ve bilimsel olarak en fazla ilgi göreni değişik kimyasal bileşimlerde üretilen cam-seramiklerdir (Hench, 1998), (Der, 1998). Cam-seramik malzemelerin geleneksel yöntemlerle üretilmiş seramik malzemelerle kıyaslandığı zaman, kimyasal olarak homojen olmaları, porozite (boşluk) içermemeleri ve çok küçük- mikron altı, ($<1 \mu\text{m}$), danelerden oluştuğu için daha iyi mekanik özelliklere sahip olmaları gibi avantajları vardır (McMillan, 1979), (James, 1995). Ayrıca üretimin seri olarak yapılması ürünlerin diğer seramik üretim tekniklerine göre daha ekonomik olmasını sağlamaktadır. Çeşitli cam-seramik sistemlerinin insan vücudundaki metabolizmayla da uyumluluk gösterdiğinin kanıtlanması bu malzemelere olan ilgiyi günden güne arttırmaktadır.

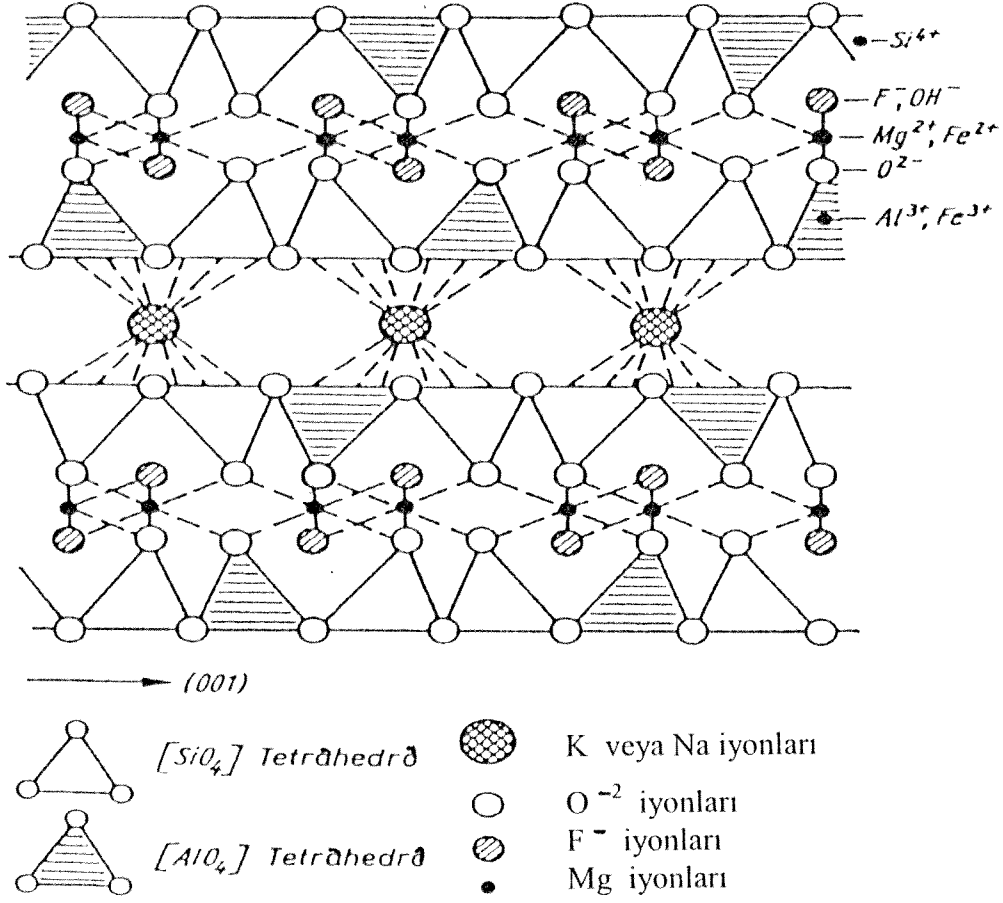
Cam-seramikler aynı kimyasal bileşimdeki bir camın kontrolü olarak kristalleştirilmesiyle elde edilmiş çok kristalli malzemeler olarak tanımlanmaktadır (McMillan, 1979). Cam-seramiklerin üretimi üç kademeden oluşmaktadır (McMillan, 1979). İlk olarak, cam oluşturucu bileşenlerin ve çekirdeklenme ve dane büyümesini sağlayacak katkı maddelerinin gerekli oranlarda karıştırıldığı bir harmanın hazırlanır. Sonra, hazırlanan harmanın bir ergitme fırınında homojen bir sıvı elde edilinceye kadar ısıtılarak ergitilir ve ergitilmiş sıvı fırından çıkarılarak soğutulur. Ergimiş haldeki sıvı soğutulurken değişik cam şekillendirme yöntemleriyle -çekme, üfleme, presleme, kalıba dökme vbg.- istenen şekilde ve ölçülerde bir ürün haline getirilir. Enson olarak da, son şekline getirilmiş olan cam ürünün önceden termokimyasal analiz yöntemleriyle belirlenmiş olan programa uygun olarak kontrollü bir ısıtma işlemi tabi tutulur. Isıl işlem sırasında uygulanan sıcaklık ve zamana bağlı olarak camın cam-seramik haline döndürülmesi sağlanır..

Cam-seramiklerin üretimi sırasında en önemli adım çekirdeklenme ve dane büyümesinin kontrolüdür (McMillan, 1979), (Beall, 1985). Kontrollü kristalleşme sırasında en çok dikkat edilmesi gereken nokta çekirdeklenme miktarı ve dane büyüme hızıdır (Weinberg, 1992). Eğer çekirdeklenme oranı çok düşük ise dane büyümesi sadece birkaç noktada oluşacağından oluşan daneler çok iri olacaktır. Dane büyüme hızı büyük olursa da kristal yapı büyük danelerden oluşur. Kristal çekirdeklenmesi ya homojen yada heterojen olabilir. Fakat, camlarda bu genel olarak homojen çekirdeklenme şeklinde gözlenir. Cam seramiğe dönüşümde kristalizasyon işlemi için heterojen çekirdeklenmeyi sağlayıcı malzemeler de

kullanılabilir. Bu malzemeler harmanın hazırlanması sırasında doğrudan karışıma eklenir. Çekirdeklenme işlemi için genel olarak titanyum oksit, fosfor oksit ve zirkonyum oksit gibi metal oksitler kullanılmakla beraber gümüş ve altın gibi elementler de kullanılabilir (McMillan, 1982).

Bazı araştırmacılar çeşitli cam-seramik sistemlerine F, MgO, B₂O₃, K₂O, Li₂O, ve Al₂O₃ gibi katkı maddeleri ilave ederek özelliklerinin kimyasal bileşimle nasıl değiştiğini incelemiştir (McMillan, 1982), (McMillan, 1979), (James, 1995). Bu doğrultuda yapılan araştırmalarda mika esaslı cam-seramiklerin yüksek mukavemet göstermesinin yanında mekanik olarak işlenebilir (kesilebilir, çizilebilir, delinebilir, vs.) özelliklere sahip oldukları da görülmüştür (Beall, 1972), (Grossman, 1974), (Bapna ve Mueller, 1996), (Raunan ve Peinan, 1986), (Uno ve arkadaşları, 1993), (Flannery ve Wexell, 1976), (Baik ve No, 1995). (Kukubo ve arkadaşları, 1986). Cam-seramik kompozisyonuna eklenen flor işlenebilirliği sağlayan yapay mika kristali floroflogopit fazının oluşmasını sağlamaktadır (Eppler, 1964), (Vogel, 1994). Mika kristalinin tabakalı bir yapıya sahip olması parçanın mekanik olarak işlenmesine imkan vermektedir. Mikayı oluşturan flogopit kristali [SiO₄] ve [AlO₄] tetrahedralarının Mg³⁺ ve F⁺ iyonlarıyla bağlanarak oluşturduğu bir tabakanın zayıf K⁺ ve Na⁺ iyonlarıyla bir başka tabakaya bağlanmasıyla meydana gelmektedir (Vogel, 1994). Tabakalı yapıya sahip bir flogopit kristalinin şematik yapısı Şekil 1'de görülmektedir. İşlenebilirlik özelliği işleme sırasında oluşan mikro çatlakların bir tabakadan diğerine geçmeden o tabakanın ana parçadan ayrılarak ana gövdeden dökülen parçaların da mikro düzeyde tutulmasına ve böylece parçada istenilen hasas şekillendirmenin elde edilmesiyle açıklanmıştır (James, 1995), (Beall, 1974).

Mika cam-seramikler aynı kimyasal bileşimdeki camların kontrollü olarak kristalleşmesi sonucu anayapı olarak yapay flor mika (floroflogopit) kristallerinin oluşturulduğu çok kristalli malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Der ve Öztürk, 2000). Esas itibarıyla SiO₂-MgO-K₂O-F sisteminden oluşmasına karşın malzemedeki istenilen mühendislik özellikleri sağlayabilmek için Al₂O₃, CaO, Na₂O ve B₂O₃ gibi oksitler de ilave edilmektedir. Ayrıca çekirdeklenmeyi sağlamak için P₂O₅, ZrO₂, ve TiO₂ ilaveleri beraberce veya ayrı ayrı yapılmaktadır. İşlenebilir özelliklere sahip olmalarından dolayı hem ticari hemde bilimsel olarak son yıllarda dikkat çekmektedirler. Özellikle kimyasal ortamlara ve mekanik koşullara karşı göstermiş oldukları dayanımları nedeniyle biyoloji ve tıp alanlarında doğal kemik yerine ve diş restorasyonlarında kullanımlarının günden güne yaygınlaştığı görülmektedir (Der, 1998), (Der ve Öztürk, 2000).



Değişebilir iyonlar: F^{-} ile OH^{-}
 Mg^{2+} ile Fe^{2+}
 Al^{3+} ile Fe^{3+}
 K^{+} ile Na^{+}

Şekil 1. Flogopit kristalinin şematik yapısı (Vogel, 1994).

Mika cam-seramikler dişin iki önemli kısmı olan kök ve ta kısmının yapımında malzeme olarak kullanılabilir (Der, 1998). Hatta hem kök hemde ta kısmını birleştiren tek bir parça halinde de kullanılabilir (Park ve Lakes, 1992). Tasarım açısından diş implantinin tek bir parça halinde üretilmesine imkan vermeleri ve estetik görünümleri itibariyle diğer alternatif malzemelere tercih edilen implant malzemesi olmuşlardır.

Mühendislik uygulamaları ve tasarım bakımından dikkati çeken avantajlarının yanında mika cam-seramiklerin ergime sıcaklığının yüksek olması ve yapıdaki florun ergime sırasında buharlaşması, bu malzemelerin üretimini zorlaştırmaktadır (Kodaira ve arkadaşları, 1984), (Der, 1998). Ayrıca istenilen mikroyapıyı ve dolayısıyla özellikleri sağlayacak faz veya fazların çökertilmesi için uygulanacak ısıl işlemlerin ve kimyasal bileşimlerin gizli tutulması da bu malzemenin üretiminde görülen bazı zorluklardır. Literatürde uygulanacak ısıl işlem konusunda tatmin edici bir bilgi yer almamaktadır. Klinik uygulamalarda bazı cam-seramik malzemelerin mekanik dayanım yetersizliği nedeniyle başarısız oldukları da rapor edilmiştir (Bapna ve Mueller, 1996), (Uno ve arkadaşları, 1993). Bu malzemelerin servis şartlarında güvenilir biçimde kullanılabilmesi için üretim koşulları, üretimlerine etki eden parametreler ve mikroyapı-özellik ilişkileri belirlenmelidir. Bu bakımdan mika cam-seramikler üzerine yapılan araştırmalar hem bilimsel hemde teknolojik önem kazanmaktadır.

Cam-seramiklerin mekanik ve biyolojik özelliklerinin belirlenmesi gerekir. Mekanik özelliklerin belirlenmesinde genel olarak kırılma tokluğu, sertlik, aşınma, eğme dayanımı, ve bazı ısıl ve kimyasal testler uygulanmaktadır (Baik ve No, 1995), (Carter ve arkadaşları, 1993), (Chyung ve arkadaşları, 1971). Proje çalışmaları içinde elde edilen mika cam-seramiklerin performansını belirlemek amacıyla bir seri deneyler yapıldı. Mekanik özellikleri açısından (kırılma mukavemeti, kırılma tokluğu, sertlik gibi) optimum koşulları sağlayan bir cam-seramik sisteminin olup olmadığı araştırıldı. Daha sonra mikroyapıyı oluşturan faz veya fazların yapı içersinde dağılımını incelenerek mikroyapı-özellik ilişkileri belirlendi.

İlk keşfinden bu yana silika bazlı biyoyumlu ve biyoaktif cam-seramiklerinin geliştirilmesi ve kullanımı yaygın ve başarılı bir şekilde sürmüş ve bütün bu gelişmeler sonucunda daha başka imkan, ihtimal ve ilerlemeler gündeme gelmiştir. Ancak, silikat bileşiklerin uzun süreli kullanımlarda vücut içindeki reaksiyonları ve vücutla olan karşılıklı etkileşiminin ne düzeyde olduğu şimdiye kadar netleşmiş değildir. Ayrıca işlenebilirlik özelliği sağlayan mika kristallerinin oluşturulması için gerekli ısıl işlem koşulları hakkında da literatürde pek fazla bir çalışma görülmemektedir (Der, 1998).

Projede biyolojik bakımdan insan vücudundaki metabolizmayla uyumluluk gösteren bir biyocamin biyoyumluluk özelliğini bozmadan mika cam-seramik sistemlerinde olduğu gibi işlenebilirliğin kazandırılması hedeflenmektedir. Projenin başarıya ulaşması durumunda; yapay diş ve kemik uygulamalarında kullanılacak yüksek performans sağlayan ve işlenebilir özelliklere sahip olan bir malzeme elde edilmiş olacaktır ki bu da Türkiye'nin olduğu kadar dünyanın bilim ve teknolojisine katkıda bulunacaktır. Proje sonuçlarının doğrudan uygulamaya aktarılabilmesi amacıyla projede kullanılacak alet, teçizat ve üretim koşulları bire bir ölçekli yapay dişlerin hazırlanmasına yönelik tutulmuştur.

Türkiyede bazı üniversiteler ve araştırma kurumlarında biyoseramik malzemeler üzerine araştırmalar yapılmış fakat bu araştırma sonuçları maalesef istenildiği gibi uygulamaya aktarılamamıştır. Orta Doğu Teknik Üniversitesinin yanı sıra Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kocaeli Üniversitesi gibi ülkemizin ileri gelen üniversitelerinde ve TÜBİTAK -Marmara Araştırma Merkezinde benzeri çalışmalar sürdürülmektedir. Ancak bu çalışmaların daha çok $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ içeren cam-seramik malzemelerin veya seramik malzemelerin üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Mika cam-seramiklerinin üretimi, özelliklerinin belirlenmesi ve geliştirilmesi doğrultusunda herhangi bir ciddi çalışmaya rastlanılmamıştır (Der, 1998).

Başta Amerika Birleşik Devletleri olmak üzere Japonya, Kore, Almanya ve Fransa gibi birçok ülkelerdeki üniversitelerde ve araştırma kurumlarında bu alanda kullanılmak üzere yeni malzemelerin keşfi ve mevcut malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi üzerine sürekli araştırmaların yapıldığı bilinmekte ve araştırmaların sonuçları günden güne bilimsel yayınlarda açıklanmaktadır. Bazı sanayi kuruluşları da araştırmaların sonuçlarını ticari olarak değerlendirmektedir. Halen Amerika Birleşik Devletlerinde ve Almanyada faaliyet gösteren bazı sanayii kuruluşları cam-seramikten yapılmış dişleri DICOR™, MACOR™ ve BIOVERİT™ gibi ticari adlar altında gelişmiş ülkelerde yapay diş yapımında kullanılan malzeme olarak pazarlamaktadır (Uno ve arkadaşları, 1993), (Bapna ve Mueller, 1996), (Vogel ve Höland, 1990), (Uno ve arkadaşları, 1991).

Günümüzde birçok kişi iş kazası, trafik kazası gibi kazalar veya yaşlılık sonucu kemiklerinin kırılması veya fonksiyonlarını kaybetmesi nedeniyle ya sakat kalmakta ya da uzun süre yatarak tedavi görmektedir. Yine birçok kişi ağız sağlığı açısından yeni dişlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu açıdan bakıldığında yapay kemik ve dişlere olan ihtiyaç günden güne artmaktadır. Dünyada teknolojik açıdan gittikçe önem kazanan bu malzemelerin

Türkiyede üretimi hali hazırda söz konusu değildir. Bu malzemelerin üretilmesi için gerekli üretim parametrelerinin belirlenerek, ve performanslarının geliştirilerek biran evvel Türk teknolojisine kazandırılması gerekmektedir.

Projenin sonuçlandırılmasıyla birlikte yapay kemik ve dişlerin üretimine etki eden parametreler (çekirdekleyici unsurun cinsi ve miktarı, camdan cam seramiğe dönüşüm ısıl işlem programı, ilave edilen katkı malzemelerinin mikroyapı oluşumundaki rolü vbg.) belirlenecek ve kendi ülkemizde üretilebilmesine ilişkin bilgiler derlenecektir. Böylelikle her yıl bu amaç için harcanılan döviz kaybının bir miktarı veya tamamı önlenmiş olacağı gibi bu malzemelerin dünya pazarlarında satış imkanlarının yaratılmasıyla birlikte ülkemize döviz girdisi de sağlanmış olacaktır.

Bu çalışmanın amacı yapay diş ve kemik uygulamalarında kullanılmak üzere hem mikanın işlenebilir hem de biyocamın biyoyuyum özelliklerini beraber taşıyan mika cam-seramiklerinin deneysel olarak üretilmesidir. Bu amaç doğrultusunda önce halen ticari olarak üretilen cam-seramik malzemelerin özelliklerine ve mikroyapısına benzer bir cam-seramik malzemenin elde edilmesi için gerekli koşulların neler olduğu araştırılmıştır. Daha sonra elde edilen malzemenin kimyasal bileşiminde, uygulanan ısıl işlem sıcaklıklarında ve bu sıcaklıklarda tutma zamanlarında yapılacak değişikliklerle daha iyi özellikler verebilecek yeni malzemelerin deneysel olarak araştırılması yapılmıştır. Dünyada bilimsel ve teknolojik açıdan büyük önem arzeden bu malzemelerin üretimleri ile ilgili bilimsel ve teknolojik bilgiler açığa çıkarılmış ve bu malzemelerin Türkiye’de üretimine başlanılabilmesi için gerekli bilgi ve tecrübe sağlanmıştır. Çeşitli kimyasal bileşimdeki cam-seramik sistemlerinin deneysel olarak ilk kez incelenmiş olması projeye teknolojik açıdan olduğu kadar bilimsel açıdan da önem kazandırmaktadır.

DENEYSEL UYGULAMALAR

A) Başlangıç Malzemeleri

Projenin amacına uygun olarak başlangıçta halen yapay diş olarak ticari olarak üretilen bir cam-seramiğin elde edilebilmesi için bu malzemenin kimyasal bileşimi belirlendi ve laboratuvar koşullarında üretilmesi hedeflendi. Seçilen malzemenin kimyasal bileşim olarak MgO, CaO, K₂O, Al₂O₃, SiO₂, ve F'dan mamul olduğu literatürde belirtilmiştir (Tzeng ve arkadaşları, 1993), (Bapna ve Mueller, 1996). Tarafımızdan yapılan analiz sonucu bu ürünün aynı kimyasal bileşenlerden oluştuğu fakat kimyasal bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri literatürde belirtilenlerden farklı olduğu tesbit edildi. Seçilen malzemenin literatürde verilen kimyasal bileşimi ile tarafımızdan yapılan analiz itibariyle tesbit edilen kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1

Seçilen cam-seramik malzemesinin ağırlıkça yüzde olarak kimyasal bileşimi.

Kimyasal Bileşim	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MgF ₂	K ₂ O	K ₂ CO ₃	CaO	ZrO ₂
Literatürde verilen	55.92	8.76	0.49	10.95	---	19.13	----	4.76
Analiz sonucu	61.85	14.97	0.64	-----	15.4	----	3.92	

Tablo 1'den de görülebildiği gibi her iki numunenin kimyasal bileşimi arasında belirgin bir değişiklik vardır. Tarafımızdan yaptırılan analiz sonucunda %2.25 kadar bir ağırlık kaybının olduğu tesbit edilmiştir. Ağırlık kaybının analiz sırasında açığa çıkan flor gazından dolayı olduğu sanılmaktadır. Isıl işlem sonucunda oluşan cam-seramikte mika kristallerinin çökmesi için kimyasal bileşimde mutlaka flor bulunmalıdır (Beall, 1974), (Vogel, 1994), (Beall, 1972). İki kimyasal bileşimin birbiriyle karşılaştırıldığı zaman ilgi çeken bir husus tarafımızdan yaptırılan analizdeki bileşim içerisinde ZrO₂, TiO₂ ve P₂O₅ gibi bazı çekirdekleyici unsurların bulunmamasıydı. Halbuki camın tamamen cam-seramik yapıya dönüştürülmesi için bir çekirdekleyici unsurun kullanılması gereklidir (McMillan, 1979). Bileşimdeki flor da çekirdekleyici görevini üstlenebilir ancak flor miktarının çok fazla olmaması ve ergitme sırasındaki flor kaybı nedeniyle florun tek başına çekirdeklenme görevini üstlenemediği görülmüştür (Der, 1998).

Deneylerde kullanılan kimyasallar toz halinde ekstra saflık derecesinde olup Merck firmasından tedarik edilmiştir.

B) Deney Koşullarının Belirlenmesi

İstenilen özellikleri verebilecek bir kimyasal bileşimin ve ergitme sıcaklığı, ergitme hızı, soğutma hızı, maksimum ergitme sıcaklığında tutma süresi gibi deney koşullarının belirlenebilmesi için önce bir seri deney yapılmıştır. Yapılan ön deneylerle ilgili bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

Deney 1 : Bu kimyasal bileşim seçilen malzemenin literatürde verilen kimyasal bileşimi ile hemen hemen aynıdır. Yalnız çekirdeklenmeyi sağlamak amacıyla ZrO_2 yerine aynı oranda TiO_2 kullanılmıştır. Kullanılan harman malzemesinin ağırlıkça yüzde olarak kimyasal bileşimi aşağıdaki gibidir.

Bileşim	Ağırlıkça yüzde
SiO_2	50.00
Al_2O_3	0.49
K_2SiF_6	29.38
TiO_2	4.68
MgO	15.27

Toplam 50 gram ağırlığında cam elde edebilmek için her bir kimyasaldan gerekli olan miktar belirlendi ve tartıldı. Sonra homojen bir harman karışımı elde etmek amacıyla plastik bir kap içinde alkol ile yaklaşık yarım saat karıştırıldı. Daha sonra karışım bir etüvün içinde 10 saat tutuldu ve alkolün uçması sağlandı. Karışım (harman) $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20 dakika tutulmak suretiyle ergitildi. Ergitme süresinin 20 dakika gibi az bir süre tutulmasındaki amaç ergitme sırasında flor kaybını minimuma indirmekti. Belirlenen süre sonunda eriyik grafit bir plaka üzerine döküldü. Katılaşma sonrası opak ve beyaz renkte cam ve seramik karışımı bir malzeme elde edildi. Bu malzeme tam olarak cam oluşturmadığı için istenilen kalitede değildi. Ayrıca elde edilen malzemenin içinde değişik kristallerin olduğu gözle görülebiliyordu ki bu da eriyiğin daha tam olarak homojenleşmeden fırından çıkarılarak dökülmüş olduğunu gösteriyordu.

Deney 2 : Bileşim olarak Deney 1'de kullanılan bileşimin hemen hemen aynıydı. Farklı olarak çekirdeklenmeyi sağlamak amacıyla kullanılan TiO_2 yüzdesi %4.68'den %2'ye düşürüldü ve K_2SiF_6 yüzdesi de % 29.38'den %32.06'ya çıkarıldı. Ayrıca harman ağırlığı da daha homojen bir eriyik elde etmek amacıyla 50 gram'dan 20 grama düşürüldü. Harman plastik bir kap içinde kuru olarak yaklaşık yarım saat karıştırıldıktan sonra ergitildi. Dökülen eriyik soğuduktan sonra yine opak ve beyaz renkte cam ve seramik karışımı bir malzemeydi. Bu malzeme de %100 olarak cam oluşturmadığı için istenilen özellikte değildi fakat dış görünümü kimyasal bileşiminin homojen bir yapıda olduğunu gösteriyordu.

Deney 3 : Seçilen malzemenin literatürde verilen kimyasal bileşimi ile tamamen aynı olan bir harman hazırlandı. Ergitilip döküldü. Kullanılan harman ağırlığı tek bir dişin yapılması için yeterli olabilecek cam ağırlığı olan 10 gram olarak alındı. Harman plastik bir kap içinde kuru olarak yaklaşık yarım saat karıştırıldıktan sonra ergitildi. Eriyik çok viskoz bir özelliğe sahip olduğu için platin krozedden dökülemedi. Ancak kroze duvarına yapışık halde katılaştıran eriyiğin soğuduktan sonra transparent bir cam oluşturduğu gözlemlendi. Krozenin içinde katılaştıran camın içinde oldukça fazla habbeciklerin oluştuğu dikkati çekti. Bu da eriyiğin homojenleşmesinin tam olarak gerçekleşmeden fırından çıkarılarak dökülmüş olabileceğini işaret ediyordu.

Deney 4 : Bileşim seçilen malzemenin tarafımızdan yapılan analiz sonucunda tesbit edilen kimyasal bileşiminin aynısıdır. Kullanılan harman ağırlığı 10 gramdı. Camın kimyasal bileşimdeki CaO ve K₂O içeriğini sağlamak amacıyla harmana CaCO₃ ve K₂CO₃ eklenildi. Harman plastik bir kap içinde kuru olarak yaklaşık yarım saat karıştırıldıktan sonra ergitildi. Eriyiğin viskozitesi bir önceki deneyde elde edilen eriyiğe göre daha az olmakla beraber rahatlıkla döküm alınabilecek düzeyde değildi. Eriyiğin soğuduktan sonra transparent bir cam oluşturduğu ve katılaştıran camın içinde az da olsa bazı habbeciklerin oluştuğu gözlemlendi.

İlk seri olarak yapılan deneylerden sonra ergitme sırasında gaz çıkışının olduğu tesbit edildi. Çıkan gazın harmana ilave edilen MgF₂ bileşiğinin ergitme sırasında ayrışarak Mg ve F'ye dönüşüp florun uçması, ve karbonatların parçalanması şeklinde olduğu tahmin edilmektedir. Ergitme sırasında ne kadar ağırlık kaybının olduğunun belirlenmesi amacıyla yine bir seri deney yapılmış olup herbir ergitmeden önce ve ergitme yapıldıktan sonra kullanılan harman + platin kroze tartılmıştır. Tartım sonuçlarından ergitme sırasında ağırlık kaybının meydana geldiği tesbit edildi. Netice itibariyle harmana katılan florun bir miktarının ergitme sırasında uçarak sistemi terkettiği belirlendi. Ergitme sırasındaki flor kaybını minimum düzeyde tutmak için hem ergitme sırasında krozenin ağzı kapatıldı hemde ergitme sırasında kaybolan ağırlık kadar harmana fazladan MgF₂ eklendi. Deneyler sonucunda krozenin ağzının kapatılmasının ve fazladan MgF₂ eklemenin ağırlık kaybını önlemek açısından olumlu olduğu fakat sonuçları fazla değiştirmediği tesbit edildi. Baha Kuban ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda da benzeri sonuçların elde edildiği bildirilmiştir. (Kuban, 1999).

Deney 5 : Bileşim 4. deneyde kullanılan harmanın hemen hemen aynıydı. Tek fark harmana %0.5 oranında TiO_2 ilave edildi. TiO_2 hem çekirdeklenmeyi sağlamak hemde camın viskozitesini düşürmek amacıyla ilave edildi. Ayrıca flor kaybını önlemek amacıyla hem fazladan MgF_2 kullanıldı hemde krozenin ağzı kapatıldı. Kullanılan harman ağırlığı 10 gram cam elde edecek şekilde ayarlandı. Harman plastik bir kap içinde kuru olarak yaklaşık yarım saat karıştırıldıktan sonra ergitildi. Eriyiğin viskozitesinin rahatlıkla döküm alınabilecek düzeyde olduğu görüldü. Fakat yine de dökülen eriyik soğurken kristalleşti ve transparent cam elde edilemedi.

Deney 6 : Bileşim 5. deneyde kullanılan harman malzemesinin aynıydı. Tek fark fazladan MgF_2 kullanılmamasıydı. Ancak ergitme sırasında krozenin ağzı kapalı tutuldu. Camın kimyasal bileşimdeki MgO içeriğini sağlamak amacıyla harmana yeterli miktarda $Mg(OH)_2$ ilave edildi. Harman ağırlığı 10 gram cam elde edecek şekilde ayarlandı. Harman plastik bir kap içinde kuru olarak yaklaşık yarım saat karıştırıldıktan sonra ergitildi. Eriyiğin daha yüksek bir soğuma hızı ile soğutulmasını sağlamak amacıyla eriyik fırından çıkarılıp dökülmek yerine platin kroze içindeki eriyik krozenin dış tarafı soğuk suya daldırılması suretiyle katılaştırıldı. Normal döküm yapıldığı zaman opak beyazı görünümde bir cam oluşurken hızlı soğutma nedeniyle transperent camın oluştuğu belirlendi.

Deney 7 :Bileşim 4. deneyde kullanılan harman malzemesinin aynıydı. Ancak çekirdeklemeyi sağlamak için harmanın içinde %3 oranında P_2O_5 ilave edildi. Kullanılan harman malzemesinin ağırlıkça % bileşimi aşağıda verilmiştir. Ergitme sırasında krozenin ağzı kapalı tutuldu. Camın kimyasal bileşimdeki F ve P_2O_5 içeriğini sağlamak amacıyla harmana yeterli miktarda MgF_2 ve $(NH_4)H_2PO_4$ ilave edildi.

Bileşim	Ağırlıkça yüzde
SiO_2	48.90
Al_2O_3	0.51
$(NH_4)H_2PO_4$	3.88
$Mg(OH)_2$	10.04
K_2CO_3	22.37
$CaCO_3$	5.65
MgF_2	8.66

Harmanın ağırlığı 10 gram cam eldesi için gerekli olan miktardaydı. Harman plastik bir kap içinde kuru olarak yaklaşık yarım saat karıştırıldıktan sonra ergitildi. Eriyiğin viskozitesi döküm alınabilecek yeterlilikteydi. Eriyiğin soğuduktan sonra transparent bir cam oluşturduğu gözlemlendi. Ancak ergitme sırasında fazla miktarda bir gaz çıkışının olduğu krozenin kapağına yapışan ince bir cam tabakasının oluşumundan belirlendi. Gaz çıkışını harmana ilave edilen $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'nin ayrışması sonucu açığa çıkan gazlardan oluştuğu ancak bu gazların çıkarmaları florun da çıkmasına yardımcı oldukları bu surette flor uçuşunu da arttırdıkları gözlemlendi. Ayrıca bir miktar SiO_2 'nin de uçarak yapıyı terkettiği belirlendi.

C) Harmanın Hazırlanması

Projenin amacına uygun olarak yapılan ön deneylerden elde edilen bilgi ve tecrübeler ışığı altında, literatürde verilen ve tarafımızdan yaptırılan kimyasal analiz sonuçları da dikkate alınarak mika cam-seramiklerinin elde edilmesinde kullanılacak kimyasallar ve bunların bileşimleri belirlendi. Daha sonraki bütün deneylerde kullanılan çekirdeklendirici unsurun çeşidi ve miktarı farklı olmak kaydıyla aynı kimyasal bileşim kullanıldı.

Elde edilmesi hedeflenen malzeme dış yapımı için kullanılacağından dolayı başlangıç malzemelerinin oldukça saf olmaları ve zehirleyici madde içermemeleri gerekmektedir. Zehirleyici malzemelerin aynı zamanda biyouyumluluğu etkilediği görülmüştür (Putman ve Marchant, 1996), (Black, 1984). Bu nedenlerden dolayı başlangıç malzemeleri olarak Merck firmasından tedarik edilmiş toz halinde ekstra saflık derecesinde kimyasallar kullanıldı. Proje genelinde kullanılan camın harmanını oluşturan kimyasallar ve ağırlıkça yüzdeleri Tablo 2'de görülmektedir.

Tablo 2

Camların elde edilmesinde kullanılan kimyasallar ve harman bileşenleri.

Kullanılan kimyasallar	Harman bileşimi (ağırlıkça%)	Cam bileşimi* (ağırlıkça%)
SiO_2	50.73	56.70 SiO_2
K_2CO_3	23.21	17.67 K_2O
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.80	0.59 Al_2O_3
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10.42	14.50 MgO
MgF_2	8.98	6.20 F
CaCO_3	5.86	3.82 CaO
Çekirdeklendirici	0.5-1.0	0.5-1.0

* Cam bileşimi harmandaki uçucu gazların tamamının ergitme sırasında uçtuğu ve MgF_2 'ün ergitme sırasında MgO 'ya dönüştüğü varsayımı ile hesaplanmış değerlerdir.

Mika cam bileşim olarak SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , F 'dan oluşturuldu. Kimyasal bileşime ilave olarak bütün harmanlara %0.5 veya %1 oranında ZrO_2 , TiO_2 ve P_2O_5 dan birisi çekirdekleyici unsur olarak ayrıca ilave edildi.

Bütün harman malzemeleri ergitilmeden önce yaklaşık bir saat agat havan içinde öğütme ve karıştırma işlemlerine tabi tutuldu. Karıştırma yaş olarak ve etil alkol kullanılarak gerçekleştirildi. Karıştırma sonunda bulamaç halindeki malzeme bir etüvün içinde yaklaşık 24 saat bekletilerek alkolün uçması sağlandı. Yapılan çalışmalar sonucu bu işlemlerin homojen bir cam elde edilmesi bakımından mutlaka gerekli olduğu belirlendi. Polietilen kaplar içinde seramik bilyalarla yapılan bilyalı karıştırma işleminin elde edilen cama istenilmeyen renkler verdiği tesbit edildi.

D) Cam ve Cam-seramiklerin Üretimi

İstenilen cam bileşimini elde etmek için kimyasalların herbiri gerekli miktarda tartıldıktan sonra harmanlandı. Harmanın ağırlığı 16 gram olarak belirlendi. Karıştırma sonunda bulamaç halindeki malzeme bir etüvün içinde yaklaşık 24 saat bekletilerek alkolün uçması sağlandı. Daha sonra harman bir platin krozenin içine konuldu ve platin kroze ergitmenin yapılacağı fırının içine yerleştirildi.

Harmanlar kimyasal bileşime bağlı olarak 1475 ile 1500 °C arasında değişen sıcaklıklarda ergitildi. Ergitme platin kroze içinde normal laboratuvar koşullarında gerçekleştirildi. Ergitme sırasında krozenin ağzı açık tutuldu ve gereğinden fazla MgF_2 kullanılmadı. Uygulanan ısıtma hızı 750 °C /saat idi. İstenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra eriyiğin bu sıcaklıkta 15 dakika bekletilmesi homojenizasyon için yeterli görüldü. Literatürde bu malzemelerin oluşması için toplam ergitme ve ergitme sıcaklığında tutma süresinin yaklaşık altı saat olduğu rapor edilmiştir (Beall, 1972), (Grosman, 1974), (Beall, 1974), (Kodaira ve arkadaşları, 1984). Bu projede toplam ergitme süresi 2,5 saat civarında tutuldu. Ergitme işlemi tamamlandıktan sonra eriyik dolu kroze fırından çıkartılarak doğrudan buzlu su içine daldırıldı. Elde edilen camlar ısıtma ve karakterizasyon çalışmaları için kullanıldı.

Camların ve cam-seramiklerin mekanik özelliklerin belirlenmesi için 4 ergitme sonunda elde edilen camlar kırıldı, öğütüldü ve yeniden ergitildi. Ergitme koşulları yukarıda açıklandığı gibiydi. Daha büyük hacim ve ağırlıkta elde edilen eriyik paslanmaz çelikten yapılmış bir plakanın üstüne döküldü. Plaka halinde elde edilen cam blokların boyutları yaklaşık olarak 65 mm boy, 40 mm en ve 0.7 mm derinlik idi. Mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla cam

bloklardan örnek numuneler hazırlanmak için bir seri işlem yapıldı. Cam bloklar önce 620 °C’de 1 saat gerilme giderme (tavlama) ısıtılmasına tabi tutulduktan sonra bir elmas testere ile ince dilimlere ayrıldı. Dikdörtgenler prizması şeklindeki dilimlerin ebatları boy x en x derinlik olarak yaklaşık 70 x 6 x 2,5 mm idi. Elde edilen numunelerin bir kısmı yüzey parlatma işlemine tabi tutuldu. Yüzey parlatma işlemi önce sırasıyla 240, 320, ve 600’lük SiC zımpara kağıtları kullanarak, daha sonra 6 µm’lik Al₂O₃ solüsyonuyla çuha üzerinde, ve son olarak da ¼ µm’lik elmas pasta kullanılarak gerçekleştirildi. Numunelerin bir kısmı ise cam-seramik haline dönüştürülmek için ısıtılmasına tabi tutuldu.

Camların cam-seramik haline dönüştürülmesi için literatürde iki değişik yol izlendiği görülmektedir. a) Tek kademeli; seçilen numunelerin belirlenen dane büyüme sıcaklığına kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta belirli süre tutulması. b) İki kademeli; seçilen numunelerin önce belirlenen çekirdeklenme sıcaklığında belirli süre tutulduktan sonra sıcaklığın arttırılarak dane büyüme sıcaklığına getirilmesi ve bu sıcaklıkta da belirli süre tutulması. Proje çalışmaları süresince elde edilen camlara hem tek kademeli hem de iki kademeli ısıtılma işlemi uygulandı.

Uygulanan ısıtılma sıcaklıkları ve süreleri camların difransiyel termal analiz sonuçlarına göre ve benzeri malzemeler için literatürde verilen ısıtılma programları dikkate alınarak belirlendi.

E) Analizlerin Yapılması

Camlar ve ısıtılma sonucu elde edilen cam-seramiklerde oluşan fazlar X-Işınlı Kırınım (XRD) analizi ile belirlendi. XRD diyagramları için CuK_α radyasyonu kullanıldı. Her numune 5 ile 85 derece aralığında 2 °C/dakika hızda analiz edildi.

Kristal fazların mikro yapıları ve dağılımları Tarama Elektron Mikroskobu (TEM) analizi ile görüntülendi. Mikroyapısal analizler için Jeol 6400 serisi tarama elektron mikroskobu kullanıldı. Numuneler analizden önce Au-Pd kaplama malzemesi ile kaplandı.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik analiz (TGA) vakumlanmış ortama 100 ml/dak ile N₂ gazı üflenerek oda sıcaklığından 1100 °C’ye kadar 10 °C/dak ısıtılma hızıyla ısıtmak suretiyle gerçekleştirildi. Camlar analizden önce agat havanda yaklaşık 90 µm büyüklüğüne kadar öğütüldü. Analizler sırasında kuru azot gazı üflendi. Üfleme hızı 100 ml/dak idi. Referans malzemesi olarak α-Al₂O₃ kullanıldı.

Elde edilen camların kimyasal bileşimlerini belirlemek için Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliğinde spektral analiz yaptırıldı. Camlardaki flor içeriğini belirlemek için de ŞİŞECAM A:Ş.’ de yaş kimyasal analizler yaptırıldı.

F) Mekanik Deneylerin Yapılması

Kırılma modülü (Eğilme dayanımı) ölçümü: Elde edilen cam ve cam-seramik halindeki numunelerin kırılma modülü 3-nokta eğilme deneyi ile belirlendi. 3-nokta eğilme deneylerinde uygulanan yük hızı 2 mm/dak, mesnet merkezleri arasındaki açıklığın numunenin derinliğine oranı (S/d oranı) da yaklaşık olarak 25 idi. Kırılma modülü (eğilme dayanımı), MOR, aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\sigma = \frac{3 P S}{2 g d^2} \quad (1)$$

Burada P : Numunenin kırılması anında uygulanan yük,
S : Mesnetler arası açıklık mesafesi,
g ve d : Sırasıyla örnek numunenin genişliği ve derinliğidir.

Bütün 3-nokta kırılma deneyleri oda sıcaklığında normal laboratuvar koşullarında yapıldı.

Kırılma deneyleri için Lloyd mekanik test cihazı kullanıldı.

Mikrosertlik ölçümü: Sertlik ölçümleri Vickers mikrosertlik ölçme tekniği ile belirlendi. 3-nokta eğilme deneyine tabi tutulan numunelerin kırık parçalarından biri sertlik ölçümü için kullanıldı. Sertlik ölçümleri uygulanan yük altında (0.8 kg) numunelerin 15 saniye tutulması ile elde edilen piramit iz boyunun ölçülmesi ve aşağıdaki formülde yerine konulması suretiyle hesaplandı.

$$H_v = \frac{463,6 P}{a^2} \quad (2)$$

Burada P : Numunenin üzerine uygulanan yük,
a : Piramit iz boyu.

Bütün sertlik ölçüm deneyleri oda sıcaklığında normal laboratuvar koşullarında yapıldı.

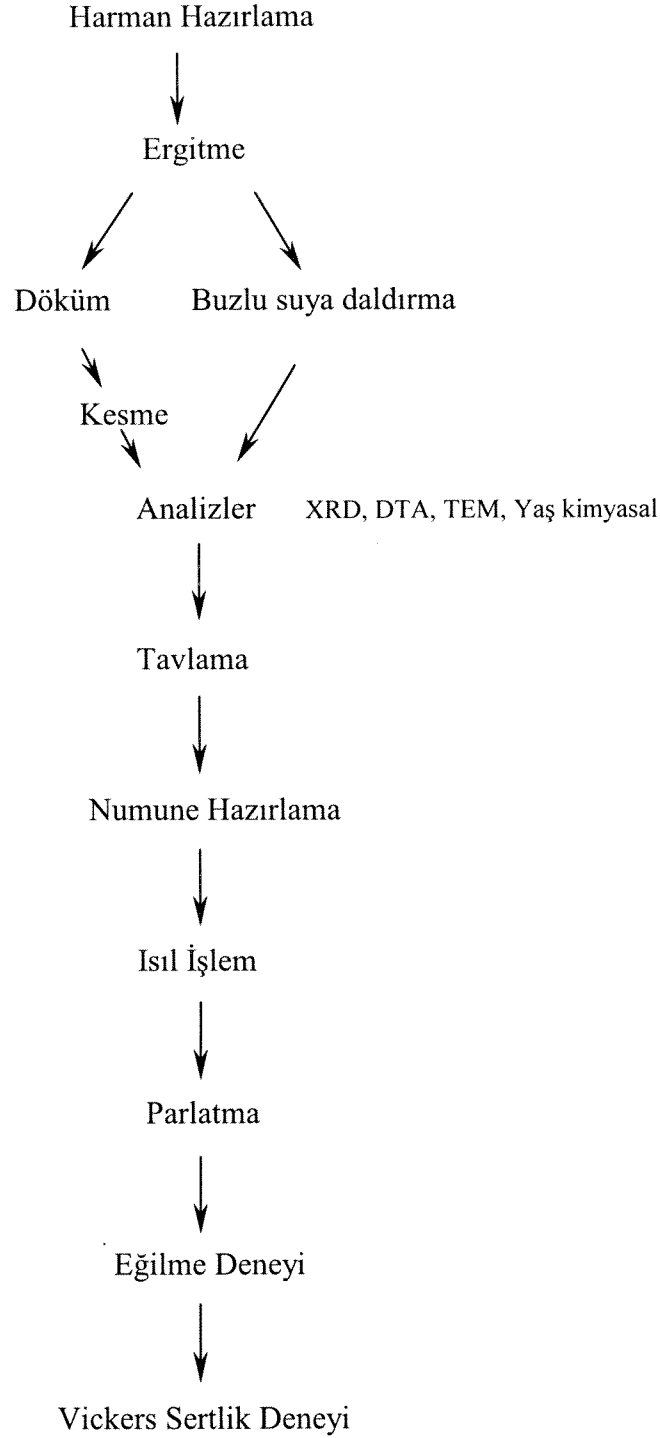
Sertlik ölçüm deneyleri için Zwick Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı kullanıldı.

Kırılma tokluğu ölçümü: Numunelerin kırılma tokluk deneyleri indentasyon tekniği ile belirlendi. Kırılma tokluğu değerleri Vickers sertlik deneylerine tabi tutulan numunelerin üzerinde oluşan çatlak boyu ölçülerek ve uygun formülde yerine konularak belirlendi. Hesaplamalarda kullanılan formül Baik ve arkadaşları, 1995 tarafından kullanılan formülün aynısı olup aşağıda verilmiştir.

$$K_{Ic} = 0.018 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0.4} H_v a^{1/2} \left(\frac{l}{a} \right)^{-0.5} \quad (3)$$

Burada K_{Ic} : Kırılma tokluk değeri,
E : Elastisite (Young) modülü,
 H_v : Vickers mikrosertlik değeri,
l : Numunede oluşan çatlak boyu.
a : Piramit iz boyu.

Numunelerin elde edilmesi ve mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla yapılan işlemler bir akım şeması halinde Şekil 2’de gösterilmiştir.

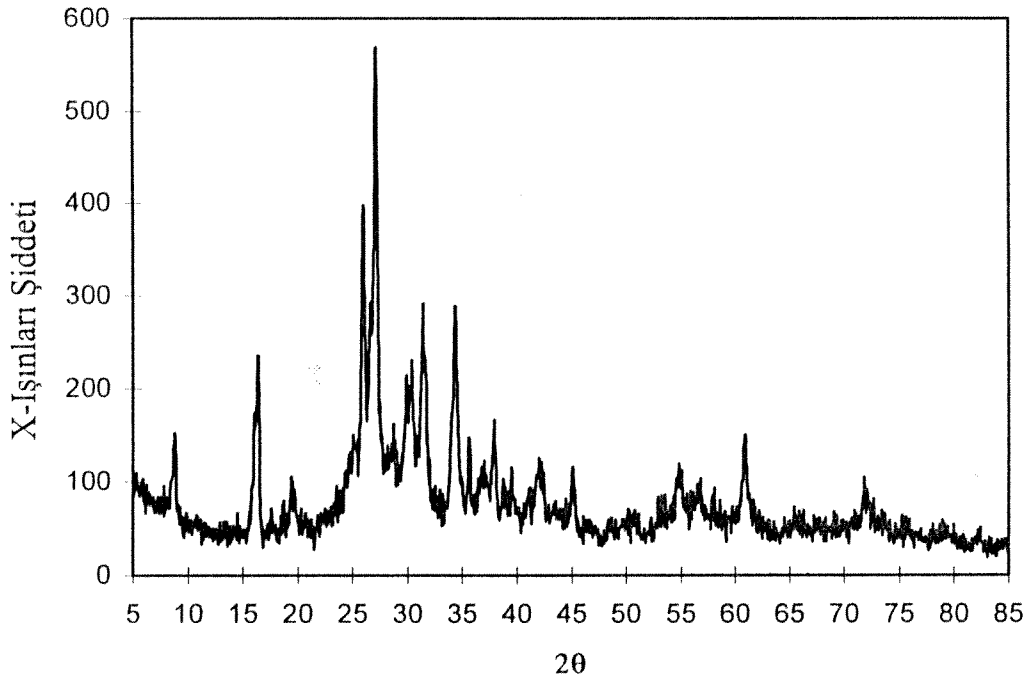


Şekil 2. Cam ve cam-seramik numunelerin elde edilmesi ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi için uygulanan proses akım şeması.

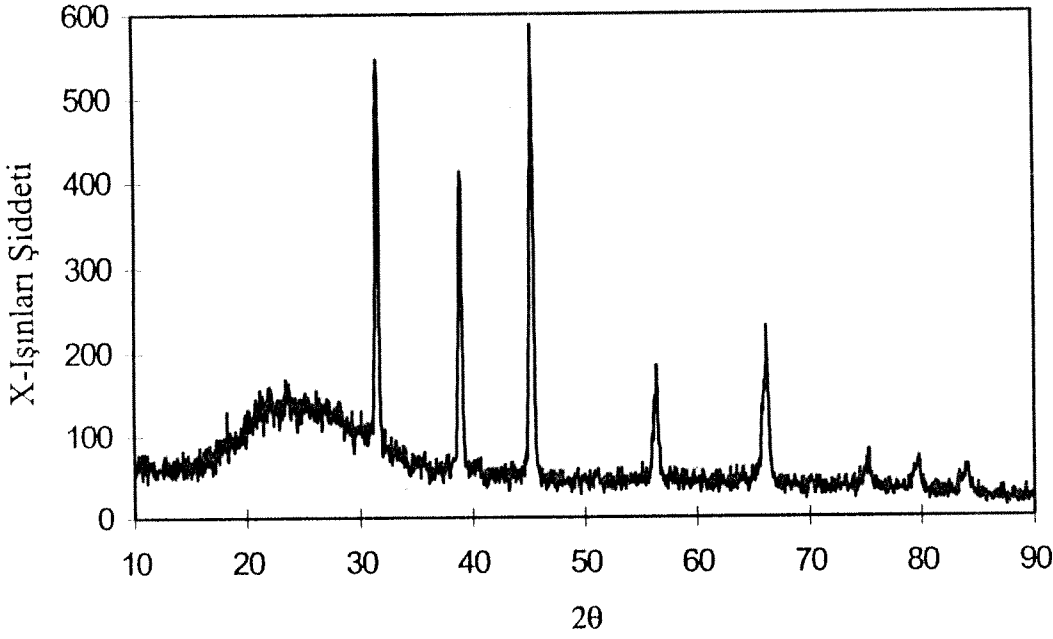
BULGULAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ

A) Camların Ergitilmesi ve Karakterizasyonu

Harmanı oluşturan başlangıç malzemelerinin karakteristiklerinin elde edilen camların ve cam-seramiklerinin oluşumuna ve mikroyapısına olduğu kadar tekrar edilebilirliğini yani aynı özelliklerde tekrar üretilebilirliğini de etkilediği belirlendi. Dolayısıyla harmanı hazırlamak için kullanılan başlangıç malzemelerinin oldukça küçük tane büyüklüğüne sahip olmaları gerekliydi. Aksi takdirde oluşturulan cam ve cam-seramiklerin kimyasal bakımdan homojen olmadıkları belirlendi. Homojenliği sağlamak için başlangıç malzemelerinin agat havanda öğütülmesi ve karıştırılmasının mutlaka gerekli olduğu anlaşıldı. Öğütme ve karıştırma yapılmadan elde edilen cam-seramiklerin yüzeylerinde Leucite (KAlSi_2O_6) ve $\text{K}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ kristallerinin olduğu Şekil 3'deki X-Işınları kırınım (XRD) diyagramından görülmekteydi. Yüzeyin altındaki bölümlerde ise flogopit kristallerinin olduğu tesbit edildi. Öğütme ve karıştırma yapılarak elde edilen cam-seramiklerin yüzeylerinde ve yüzeyin altındaki bölümlerde de çoğunlukla flogopit kristallerinin olduğu belirlendi. Bu koşulda elde edilen bir cam seramiğin XRD diyagramı Şekil 4'de görülmektedir.

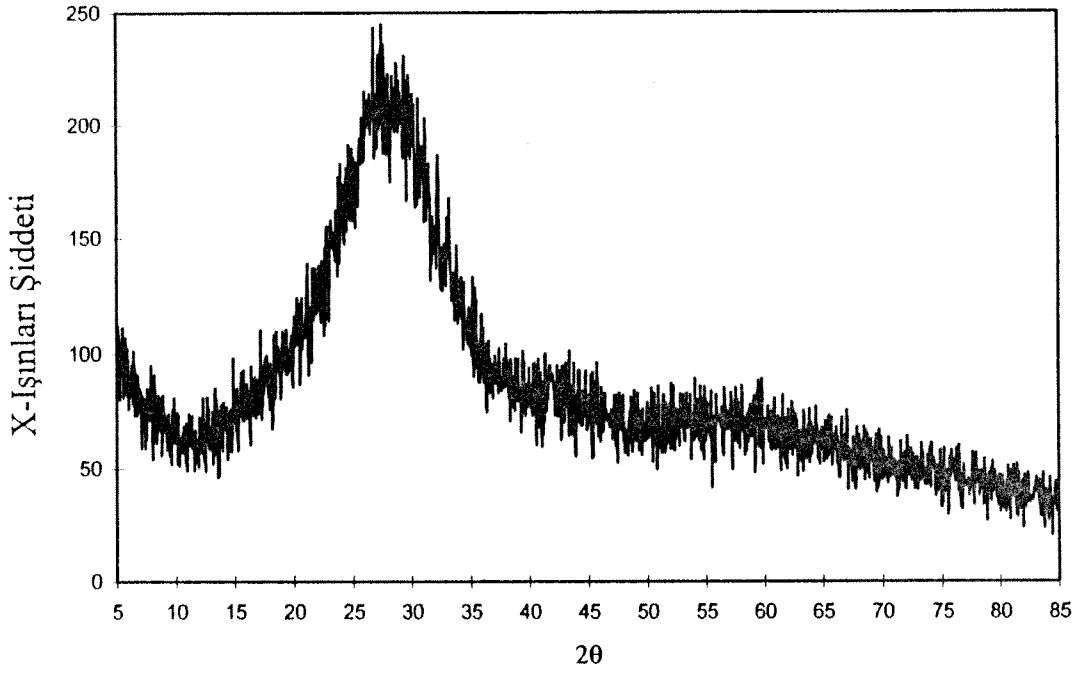


Şekil 3. Öğütme ve karıştırma yapılmadan elde edilen cam-seramiklerin yüzeylerinden alınan X-Işınları kırınım diyagramı.

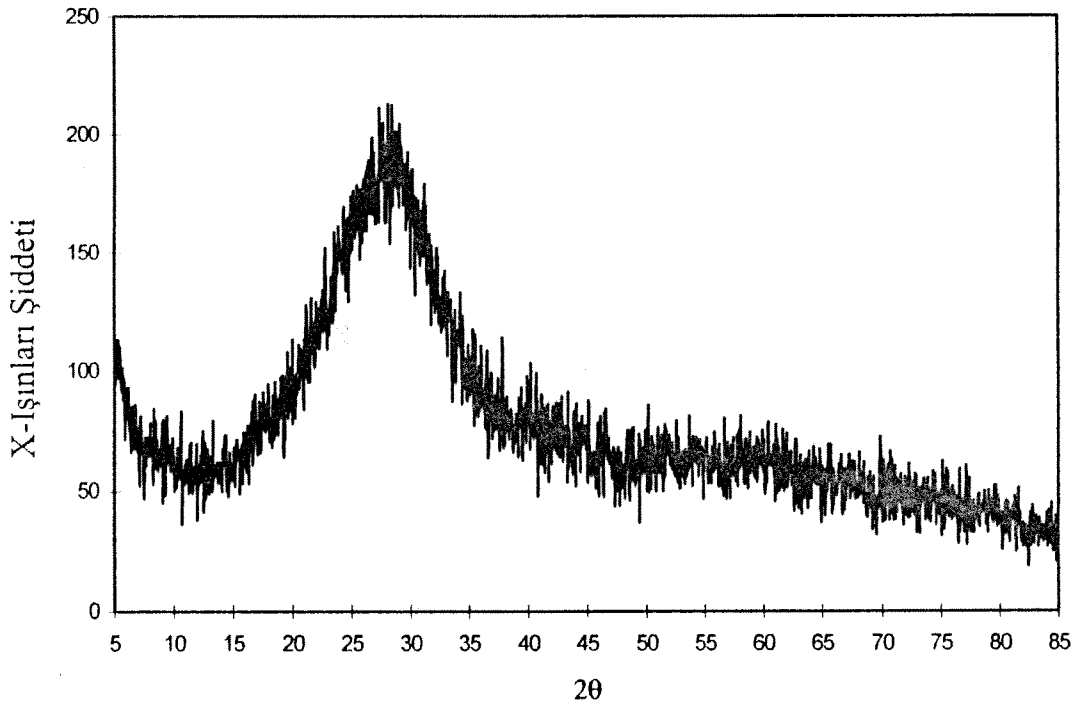


Şekil 4. Öğütme ve karıştırma yapıldıktan sonra elde edilen cam-seramiklerin yüzeylerinden alınan X-Işınları kırınım diyagramı.

Hazırlanan harmanların ergitilmesi ve ani olarak soğutulması sonucunda elde edilen malzemelerin ihtiva ettikleri çekirdekleyicinin cinsine ve miktarına bakılmaksızın şeffaf ve renksiz bir görünümde oldukları gözlemlendi. Uygulanan XRD analizi bu malzemelerin ancak camlarda görüldüğü şekilde bir diyagram verdiğini ortaya çıkardı. Yani XRD diyagramında kristal fazların belirli kristal düzlemlerinden X-ışınlarını yansıtması sonucu ortaya çıkan pikler görülmedi. Bunun yerine 15 ile 40 derece arasındaki 2θ değerlerine karşılık gelecek şekilde bir tepenin oluştuğu görüldü. Örnek olarak seçilmiş ve ağırlıkça % 0.5 P_2O_5 içeren bir camın XRD diyagramı Şekil 5'de ağırlıkça % 0.5 ZrO_2 içeren bir camın XRD diyagramı da Şekil 6'da görülmektedir. Çekirdeklendirici olarak TiO_2 nin kullanılması durumunda da elde edilen camların XRD diyagramı aynı veya çok benzeri bir görünümdeydi.



Şekil 5. Ağırlıkça % 0.5 P_2O_5 içeren bir camın X-ışınları kırınım diyagramı.



Şekil 6. Ağırlıkça % 0.5 ZrO_2 içeren bir camın X-ışınları kırınım diyagramı.

Elde edilen camların kimyasal bileşimlerini ve içerdiği flor miktarını belirlemek için sırasıyla Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliğinde ve ŞİŞECAM AŞ'de spektral ve yaş kimyasal analizler yaptırıldı. Analiz sonuçları Tablo 3'de verilmiştir. Tablo 3'den de görülebileceği gibi elde edilen camın bileşimi olması beklenen bileşimle hemen hemen aynıdır. Sadece düşük miktarlarda flor, MgO ve K₂O kayıplarının olduğu görülmektedir. Lou ve Heuer, 1990 yaptıkları çalışmalar sonucu SiO₂ ve MgO'nun ergitme sırasında buharlaştığını gözlemlemişlerdir. Yapılan flor analizine göre harmanda bulunan toplam flor miktarının %9'unun ergitme sırasında buharlaştığı anlaşılmaktadır.

Tablo 3

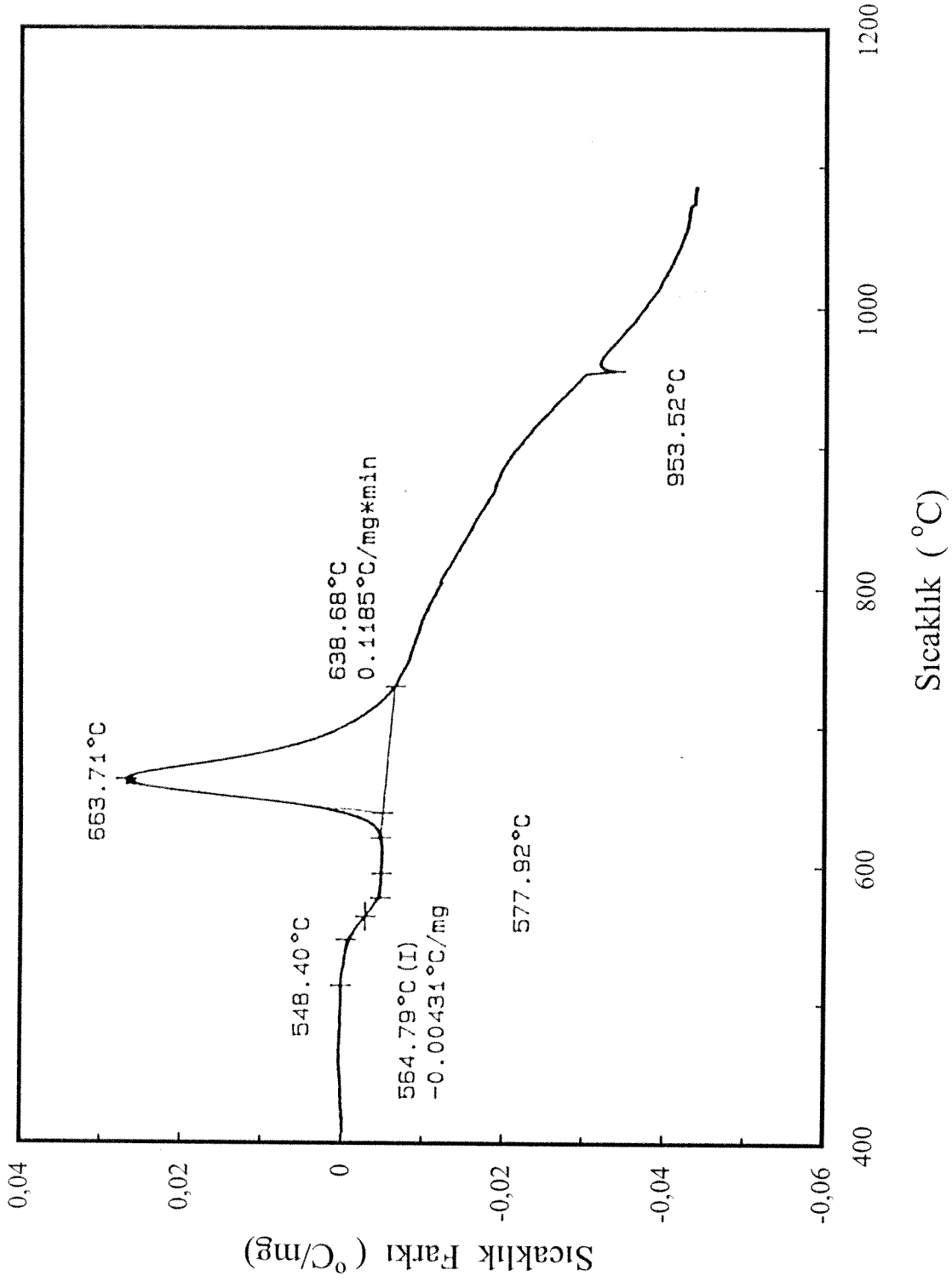
Yaş kimyasal analiz sonuçları ve hesaplanan cam bileşimi.

Kimyasallar	Harman bileşimine göre hesaplanan camın bileşimi (Ağırlıkça %)	Yaş kimyasal analiz sonucuna göre camın bileşimi (Ağırlıkça %)
SiO ₂	56.78	56.57
K ₂ O	17.71	15.54
Al ₂ O ₃	0.59	1.71
MgO	14.56	12.94
CaO	3.87	4.47
TiO ₂	0.56	0.31
F	6.13	5.60

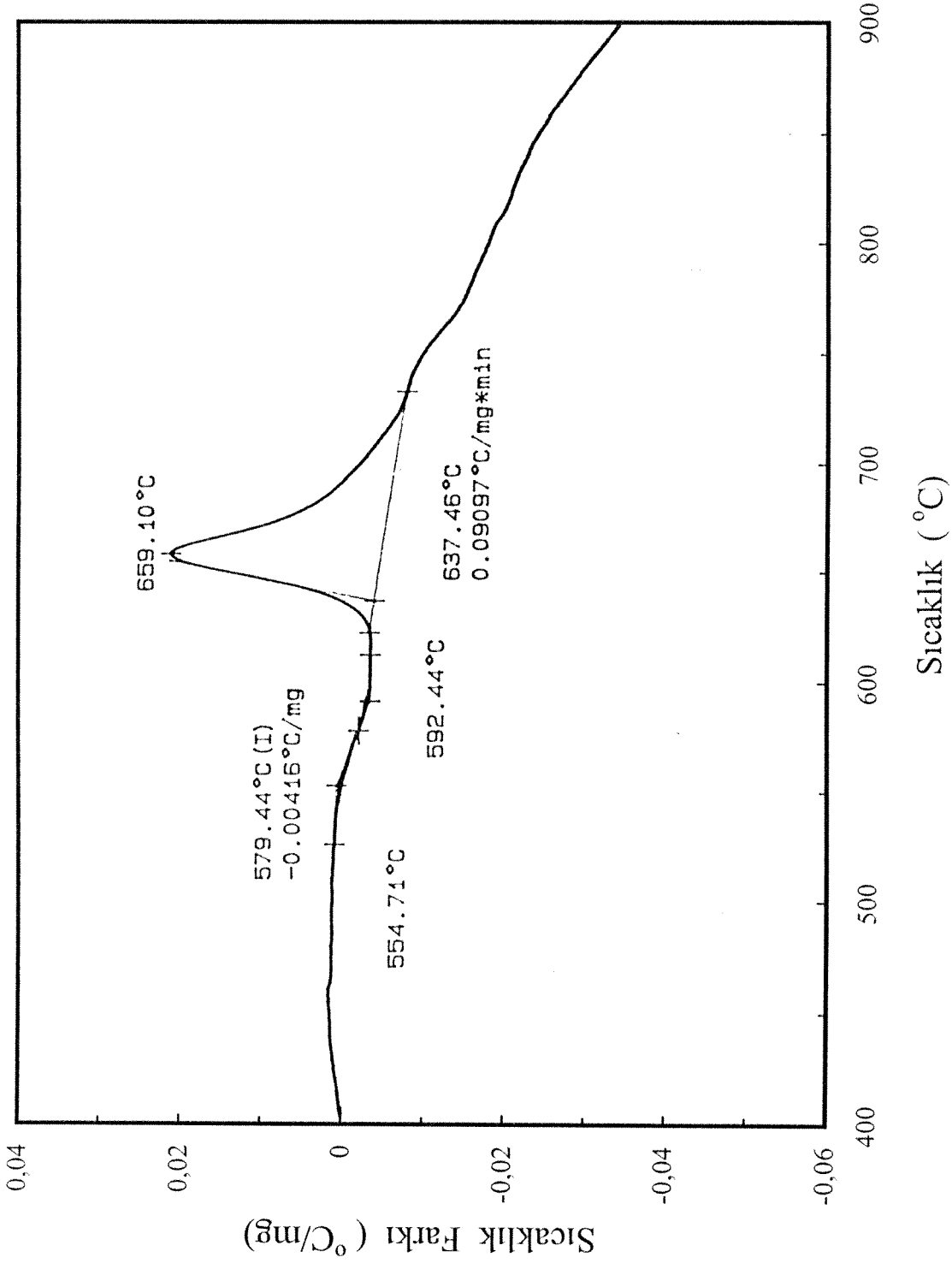
Elde edilen değişik kimyasal bileşimdeki (içerdikleri çekirdekleyici çeşidi ve miktarı bakımından) camlardan

i) cam-seramik haline dönüştürülmesi için uygulanacak ısı işlemi belirlenebilmesi,

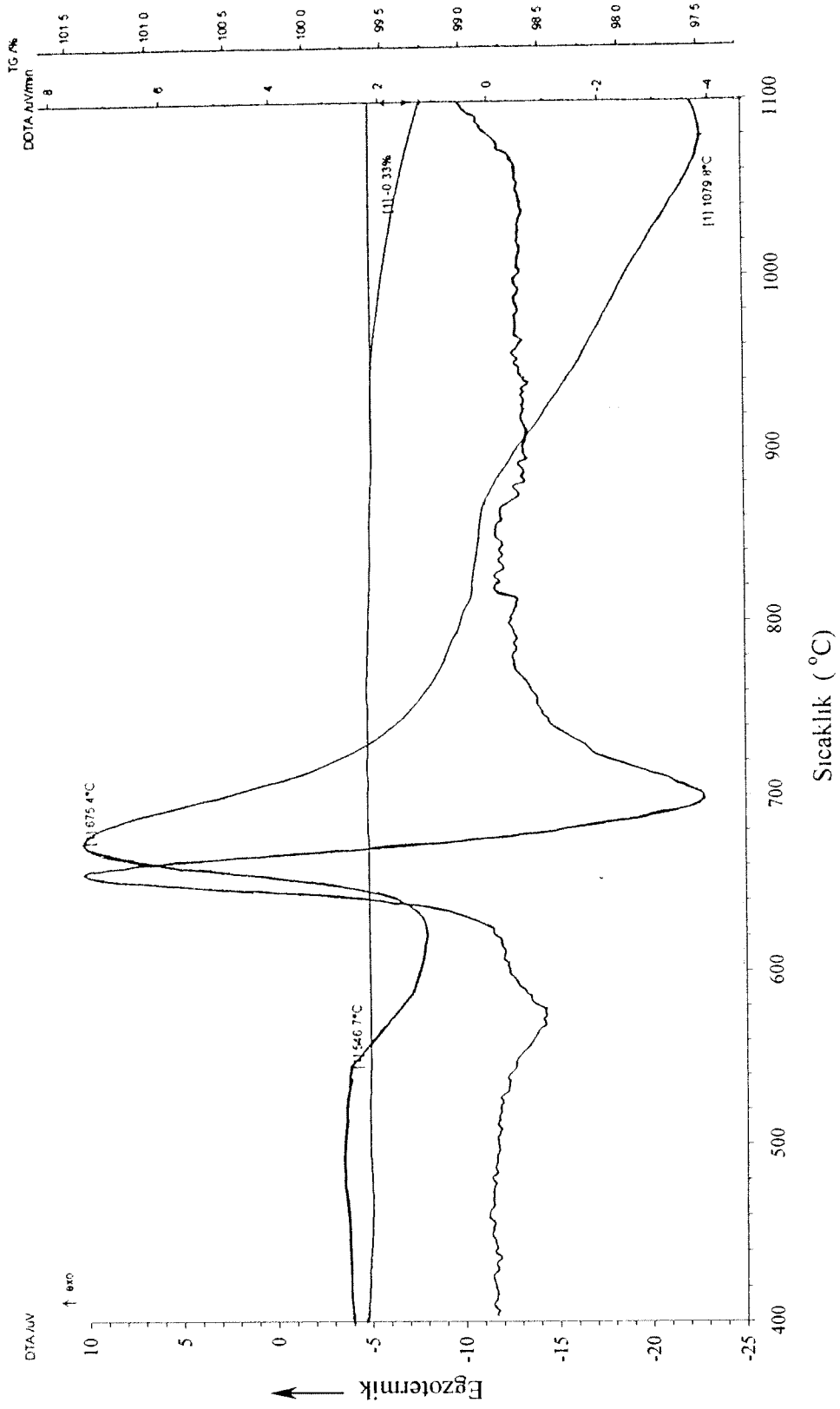
ii) ilave edilen çekirdekleyicilerin çeşidinin ve miktarının bu camların kristalleşmesine etkisinin belirlenebilmesi için ağırlıkça % 0.5 TiO₂, % 0.5 ZrO₂ ve % 3 P₂O₅ içeren camların Diferansiyel Termal Analizleri (DTA) yapıldı. Herbir numune için DTA sırasında uygulanan ısıtma hızı 10 °C/dak olarak sabit tutuldu. Ağırlıkça % 0.5 TiO₂ içeren camın DTA diyagramı Şekil 7'de, ağırlıkça % 3 P₂O₅ içeren camın DTA diyagramı da Şekil 8'de görülmektedir. Ağırlıkça % 0.5 ZrO₂ içeren camın DTA diyagramı da ağırlıkça % 0.5 TiO₂ içeren camın DTA diyagramına benzer bir görünümdeydi. (Bakınız Şekil 9). DTA diyagramına bakıldığı zaman her bir numune için ayrı ayrı ısı işlem programının uygulanmasının gerekmediği görülmektedir. DTA diyagramındaki küçük değişikliklerin uygulanacak ısı işlem programını fazla etkilemeyeceği anlaşılmaktadır.



Şekil 7. Ağırlıkça % 0.5 TiO₂ içeren cama ait DTA diyagramı.



Şekil 8. Ağırlıkça % 3 P₂O₅ içeren cama ait DTA diyagramı.



Şekil 9. Ağırlıkça % 1 TiO₂ içeren cama ait DTA ve TGA diyagramları.

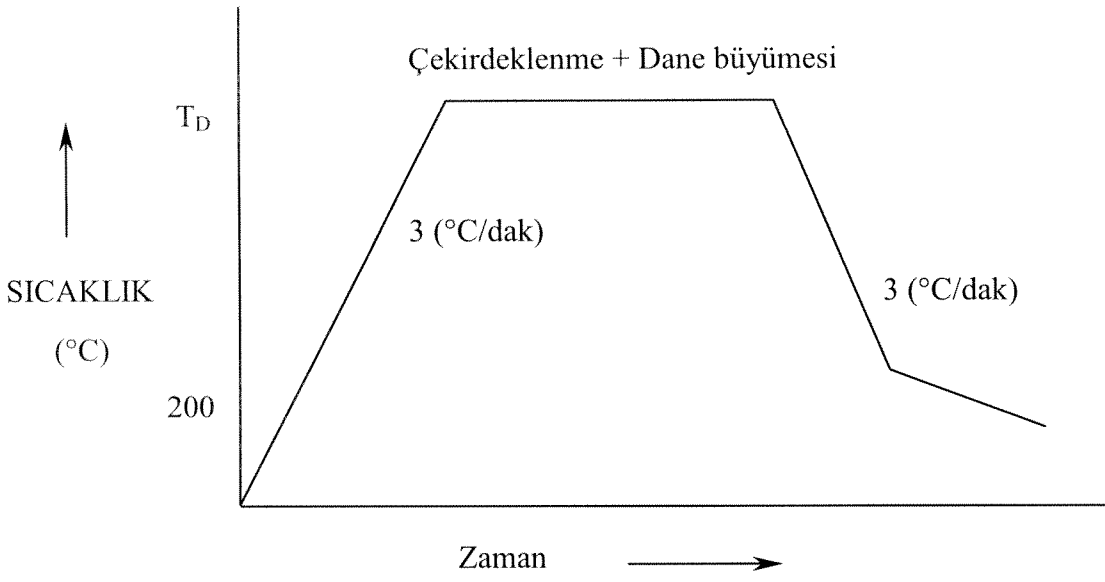
DTA analizlerinden harman içine eklenen çekirdekleyicinin miktarı ve çeşidinin DTA diyagramında belirgin bir fark yaratmadığı görüldü. Endotermik tepe başlangıcı 550 °C civarında başladı. 640 °C civarında ekzotermik tepe dönüşü görüldü. Ekzotermik tepe noktasının 730 °C civarında sona erdiği ve 1100 °C civarında da camlarda ergimenin başladığı tespit edildi. Endotermik tepenin oldukça küçük olduğu görülmektedir. Bu tip malzemeleri ısıtma işlemi sırasında çekirdeklenme sıcaklığında uzun süre bekletmenin oluşacak mikroyapıya fazla bir fayda sağlamadığı belirtilmiştir (Grossman, 1974), (Grossman, 1980).

Termogravimetrik (TGA) analiz sonuçlarına bakıldığı zaman ısıtma sırasında bu camlarda önemsiz sayılabilecek bir miktarda ağırlık kaybının olduğu anlaşılmaktadır. Ağırlıkça % 0.5 ZrO₂ içeren camın DTA ve TGA diyagramları Şekil 9'da görülmektedir. Şekil 9'dan da görüldüğü gibi ağırlık kaybı 950 °C civarında başlamakta ve artan sıcaklıkla artmaktadır.

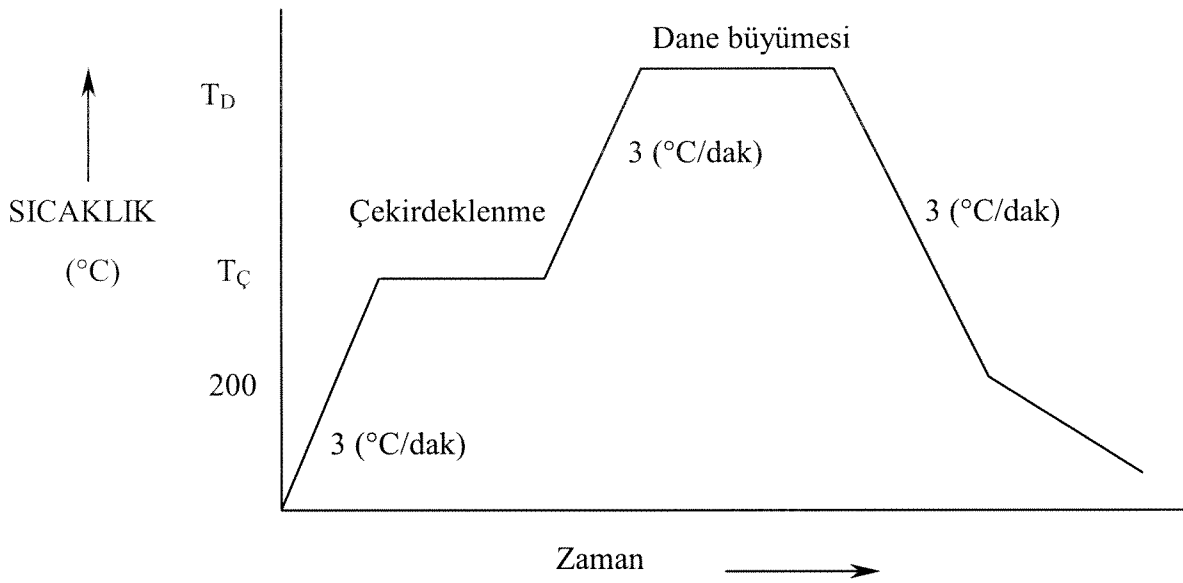
B) Camların Isıl İşlemi

Cam-seramikler için genel olarak uygulanan yöntem iki kademeli ısıtma işlemi olmasına rağmen bu çalışmada uygulanan ısıtma işlemi tek yada iki kademeli yapılmasının mikroyapı üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla tek kademeli ısıtma işlemi de uygulandı. Aynı sıcaklıklarda fakat farklı sürelerde yapılan ısıtma işlemleri en uygun ısıtma programı belirlendi. Tek kademeli ısıtma işlemi camın tesbit edilen dane büyüme sıcaklığına kadar yavaş ve kontrollü olarak ısıtılması ve bu sıcaklıkta belirli süre bekledikten sonra yavaşça soğutulması; iki kademeli ısıtma işlemi camın önce çekirdeklenme sıcaklığına kadar yavaş ve kontrollü olarak ısıtılması, bu sıcaklıkta belirli süre bekletildikten sonra fırın sıcaklığının arttırılarak dane büyüme sıcaklığına kadar getirilmesi, daha sonra da sıcaklık sabit tutularak numunenin bu sıcaklıkta belirli süre tutulması ve nihayet yavaşça soğutulması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Literatürde bu tür camlara hem tek kademeli (Bapna ve Mueller, 1996), (Tzeng ve arkadaşları, 1993) hemde iki kademeli (Beall, 1972), (Grossman, 1974), (Flannery ve Wexell, 1976), ısıtma işlemi uygulandığı görülmektedir.

Tek kademeli ısıtma işlemi ısıtma hızı 3 °C/dak olarak sabit tutuldu. Soğutma hızı dane büyümesi sıcaklığından 200 °C'ye kadar 3 °C/dak; 200 °C'den oda sıcaklığına kadar da fırının elektrik gücü kapatılarak numunenin fırın içinde soğumaya bırakılması durumunda gerçekleştirildi. Çift kademeli ısıtma işlemi hem oda sıcaklığından çekirdeklenme sıcaklığına kadar hemde çekirdeklenme sıcaklığından dane büyümesi sıcaklığına kadar 3 °C/dak ısıtma hızı uygulandı. Dane büyümesi sıcaklığından yaklaşık 200 °C'ye kadar 3 °C/dak soğutma hızı uygulandı. 200 °C'den oda sıcaklığına kadar da numune fırın içinde soğutuldu. Uygulanan tek kademeli ısıtma işlemi şematik olarak Şekil 10'da, iki kademeli ısıtma işlemi de Şekil 11'da gösterilmiştir.



Şekil 10. Tek kademeli ısıtım programının şematik gösterilimi.



Şekil 11. Çift kademeli ısıtım programının şematik gösterilimi.

Isıl işlem sırasında uygulanacak çekirdeklenme ve/veya dane büyümesi sıcaklıklarının belirlenmesi için DTA diyagramından, literatürde verilen bilgilerden, ve yapılan ön çalışmalardan faydalanıldı. Grossman, 1974 maksimum kristalleşmenin oluşması için kristalleşme sıcaklığının mümkün olduğu kadar ergime sıcaklığına yakın tutulmasının gerektiğini ileri sürmüştür. Unuma ve arkadaşları, 1992'de yaptığı çalışmalar sonucu mika kristallerinin 1100 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda kanazit kristallerine dönüştüğünü ve bu nedenle dane büyümesi sıcaklığının 1100 °C'yi geçmemesi gerektiğini ileri sürmüştür. 620 °C'de çekirdeklenme 1010 °C'de dane büyümesi ısıl işlemine tabi tutulan numunelerin ısıl işlem sonunda kısmi olarak eridikleri görüldü. Dane büyümesi sıcaklığının DTA termogramlarında görülen ikinci endotermik pikin oluşum sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta seçilmesi gerektiği anlaşıldı. Elde edilen sonuçlara göre camların cam-seramik haline dönüştürülmeleri sırasında uygulanacak iki kademeli ısıl işlem için çekirdeklenme sıcaklığı 620 ve 650 °C, dane büyüme sıcaklığı da 900, ve 950 °C; tek kademeli ısıl işlem için de dane büyüme sıcaklığı 950 °C olarak belirlendi.

Isıl işlemde uygulanacak çekirdeklenme ve/veya dane büyüme sıcaklıklarında tutma sürelerinin belirlenmesi deneysel olarak gerçekleştirildi. Numuneler her sıcaklıkta değişik sürelerde tutulduktan sonra önce dış görünüşleri itibariyle incelendi. Sonra da tarama elektron mikroskobu (TEM) analizi ile mikroyapıları incelenerek her bir sıcaklıkta bekleme süresinin mikroyapıda oluşturduğu değişimler belirlendi. Tek kademeli ısıl işlemde dane büyüme sıcaklığında bekleme süreleri 4, 6, ve 8 saat olarak belirlendi. İki kademeli ısıl işlemde ise çekirdeklenme sıcaklığında bekleme süreleri 6 ve 8 saat, dane büyüme sıcaklığında bekleme süreleri de 6, 8, ve 10 saat olarak değiştirildi. Proje genelinde elde edilen camlara uygulanan iki kademeli ısıl işlem programı ve camlardaki çekirdeklendirici miktarı ve çeşidi Tablo 4'te, tek kademeli ısıl işlem programı ve camlardaki çekirdeklendirici miktarı ve çeşidi Tablo 5'te gösterilmektedir.

C) Mikroyapısal İncelemeler

Değişik kimyasal bileşime sahip ve değişik ısıl işlem programına tabi tutularak elde edilen cam-seramiklerin mikroyapıları tarama elektron mikroskobu (TEM) ile yapılan incelemelerle belirlendi. Hem kullanılan çekirdekleyici çeşidinin ve miktarının hemde uygulanan ısıl işlem programının bu camlardan kristalleşen malzemelerin mikroyapılarında oluşturabileceği muhtemel değişiklikler araştırıldı. Elde edilen fazların sayıları değişmese bile miktarları, yapı içersinde dağılımı, ve kristal şekil be büyüklüğünün değiştiği belirlendi. Bapna ve Mueller, 1996, mika kristallerinin büyüklüğü ve boyunun enine oranının (aspekt oranı) ısıl işlem sırasında oluşan çekirdek sayısına bağlı olarak değiştiğini ileri sürmüştür.

Tablo 4. İki kademeli ısıtım işlem programı, ve çekirdeklendirici miktarı ve çeşidi.

Numune numarası	Uygulanan ısıtım işlem sıcaklığı (°C)	Uygulanan ısıtım işlem sıcaklığında tutma süresi (Saat)	Çekirdeklendirici miktarı* ve çeşidi.
1	Ç : 600 ve 620 D : 900 ve 950	Ç : 6 D : 6	%0.5 TiO ₂
2			%1.0 TiO ₂
3			%0.5 ZrO ₂
4			%1.0 ZrO ₂
5			%0.5 P ₂ O ₅
6			%1.0 P ₂ O ₅
7			Kullanılmadı
8	Ç : 600 ve 620 D : 900 ve 950	Ç : 6 D : 8	%0.5 TiO ₂
9			%1.0 TiO ₂
10			%0.5 ZrO ₂
11			%1.0 ZrO ₂
12			%0.5 P ₂ O ₅
13			%1.0 P ₂ O ₅
14			Kullanılmadı
15	Ç : 600 ve 620 D : 900 ve 950	Ç : 6 D : 10	%0.5 TiO ₂
16			%1.0 TiO ₂
17			%0.5 ZrO ₂
18			%1.0 ZrO ₂
19			%0.5 P ₂ O ₅
20			%1.0 P ₂ O ₅
21			Kullanılmadı
22	Ç : 600 ve 620 D : 900 ve 950	Ç : 8 D : 6	%0.5 TiO ₂
23			%1.0 TiO ₂
24			%0.5 ZrO ₂
25			%1.0 ZrO ₂
26			%0.5 P ₂ O ₅
27			%1.0 P ₂ O ₅
28			Kullanılmadı
29	Ç : 600 ve 620 D : 900 ve 950	Ç : 8 D : 8	%0.5 TiO ₂
30			%1.0 TiO ₂
31			%0.5 ZrO ₂
32			%1.0 ZrO ₂
33			%0.5 P ₂ O ₅
34			%1.0 P ₂ O ₅
35			Kullanılmadı
36	Ç : 600 ve 620 D : 900 ve 950	Ç : 8 D : 10	%0.5 TiO ₂
37			%1.0 TiO ₂
38			%0.5 ZrO ₂
39			%1.0 ZrO ₂
40			%0.5 P ₂ O ₅
41			%1.0 P ₂ O ₅
42			Kullanılmadı

* Çekirdeklendirici miktarı ağırlıkça yüzde olarak verilmiştir.

Tablo 5

Tek kademeli ısıtım işlem programı, ve çekirdekendirici miktarı ve çeşidi.

Numune numarası	Uygulanan ısıtım işlem sıcaklığı (°C)	Uygulanan ısıtım işlem sıcaklığında tutma süresi (Saat)	Çekirdekendirici miktarı* ve çeşidi.
1			0.5 TiO ₂
2			1.0 TiO ₂
3	Ç : -	Ç : -	0.5 ZrO ₂
4	D : 950	D : 8	1.0 ZrO ₂
5			0.5 P ₂ O ₅
6			1.0 P ₂ O ₅
7			Kullanılmadı
8			1.0 TiO ₂
9			1.0 ZrO ₂
10	Ç : -	Ç : -	0.5 P ₂ O ₅
11	D : 950	D : 6	1.0 P ₂ O ₅
12	Ç : -	Ç : -	0.5 TiO ₂
	D : 950	D : 4	

* Çekirdekendirici miktarı ağırlıkça yüzde olarak verilmiştir.

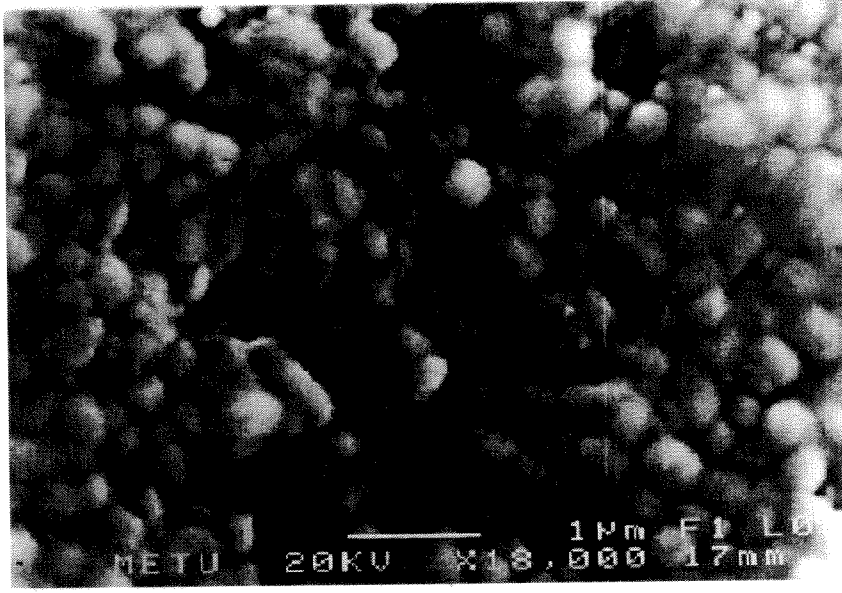
Değişik şartlarda elde edilen cam-seramiklerin ısıtım işlem sonrası oluşan mikroyapılarını birbiri ile kıyaslayabilmek için ağırlıkça %0.5 TiO₂ içeren cam-seramik referans numunesi olarak kabul edildi. Ağırlıkça %1 TiO₂, ağırlıkça %0.5 ZrO₂, ağırlıkça %0.5 P₂O₅ oranında çekirdekleyici içeren ve hiç çekirdekleyici içermeyen numunelerin mikroyapıları bu referans numunenin mikroyapısıyla karşılaştırıldı.

Buradan sonra değişik kimyasal bileşime sahip ve değişik ısıtım işlem programına tabi tutularak elde edilen cam-seramik numuneler Tablo 6'da verilen kod numaralarına göre hitab edileceklerdir. İki kademeli ısıtım işleme uygulanmış numunelerden ağırlıkça %0.5 TiO₂ içeren ve çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 6 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de, 6 saat tutulan numunede, NO1, oluşan daneler hemen hemen küre şeklindeydi. (Bakınız Şekil 12). Danelerin aspekt oranı 1.4, ortalama dane büyüklüğü de 0.4 µm idi. Dane büyüme sıcaklığında tutma süresi 8 saate çıkarılmış cam seramiğin, NO2, ortalama dane büyüklüğü 0.5 µm, aspekt oranı da 1.5 olarak belirlendi. (Bakınız Şekil 13). Dane büyüme sıcaklığında tutma süresi 10 saate çıkarılınca da, NO3, daha fazla cam fazı fakat anormal büyümüş danelerin arasında bazı küçük danelerin yer aldığı mikroyapı elde edildi. (Bakınız Şekil 14). Aspekt oranı 1.6, ortalama dane büyüklüğü de 0.8 µm idi.

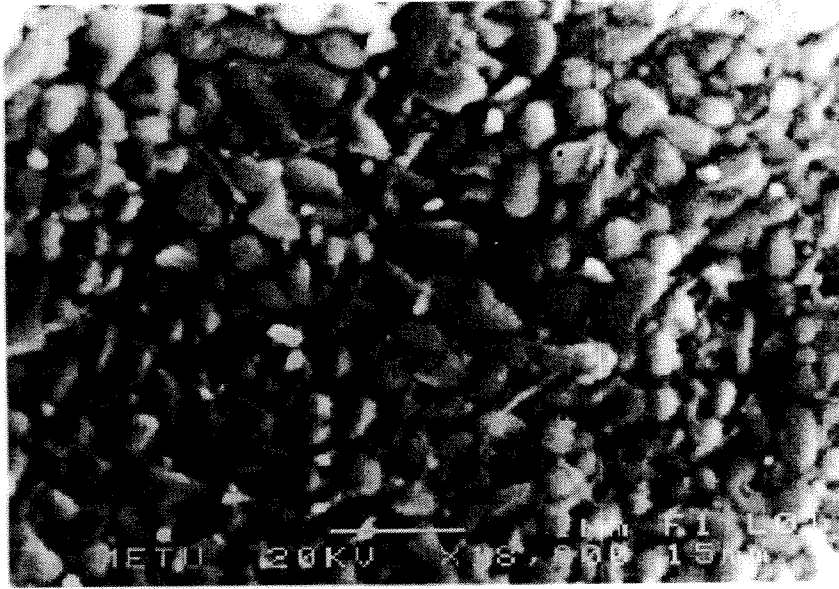
Tablo 6

Tarama elektron mikroskop incelemesine tabi tutulan numunelerin kod numaraları, ısıtma sıcaklıkları ve bu sıcaklıklarda tutma süreleri.

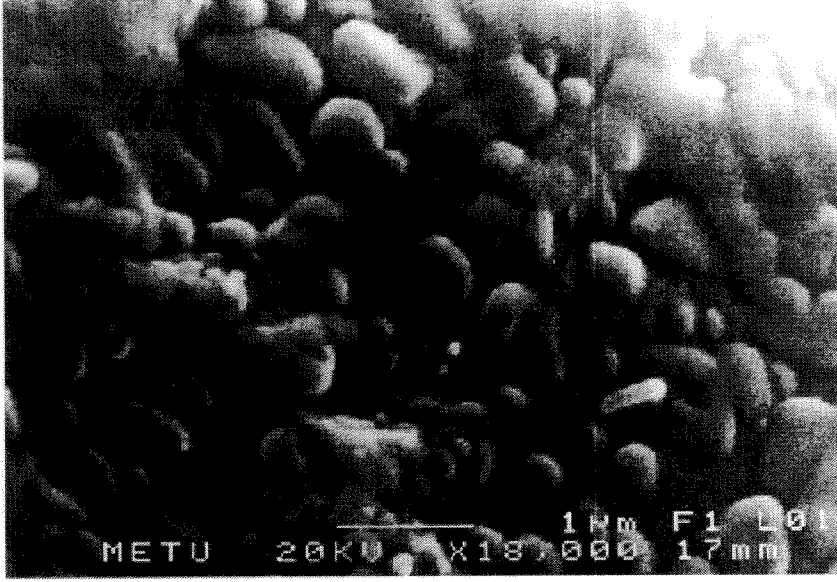
Kod numarası	Çekirdekleyici		Çekirdeklenme		Dane büyüme	
	Miktarı (Ağırlıkça %)	Çeşidi	Süresi (Saat)	Sıcaklığı (°C)	Süresi (Saat)	Sıcaklığı (°C)
NO1	0.5	TiO ₂	6	620	6	950
NO2	0.5	TiO ₂	6	620	8	950
NO3	0.5	TiO ₂	6	620	10	950
NO4	0.5	TiO ₂	8	620	6	950
NO5	0.5	TiO ₂	8	620	8	950
NO6	0.5	TiO ₂	8	620	10	950
NO7	1.0	TiO ₂	6	620	8	950
NO8	1.0	TiO ₂	8	620	8	950
NO9	0.5	ZrO ₂	8	620	8	950
NO10	0.5	P ₂ O ₅	8	620	8	950
NO11	0.5	--	8	620	8	950
NO12	0.5	P ₂ O ₅	6	620	8	950
NO13	1.0	TiO ₂	8	620	6	900
NO14	0.5	TiO ₂	--	--	8	950
NO15	1.0	TiO ₂	--	--	8	950
NO16	1.0	TiO ₂	--	--	6	950
NO17	0.5	ZrO ₂	--	--	8	950
NO18	0.5	P ₂ O ₅	--	--	8	950
NO19	0.5	--	--	--	8	950
NO20	0.5	P ₂ O ₅	--	--	6	950



Şekil 12. Ağırlıkça %0.5 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C’de, 6 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C’de 6 saat tutulmuştur.(X 18,000)

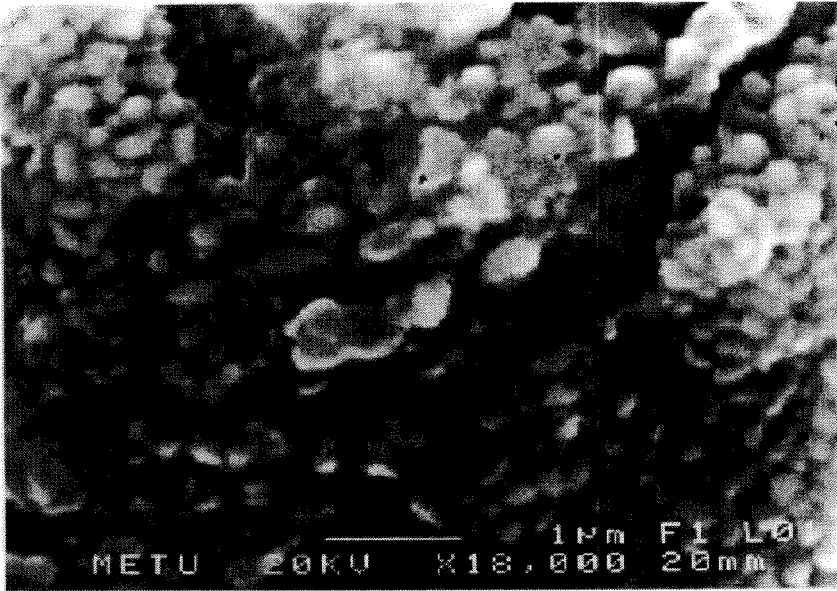


Şekil 13. Ağırlıkça %0.5 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C’de, 6 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C’de 8 saat tutulmuştur.(X 18,000)



Şekil 14. Ağırlıkça %0.5 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı.
Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 6 saat,
dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 10 saat tutulmuştur.(X 18,000)

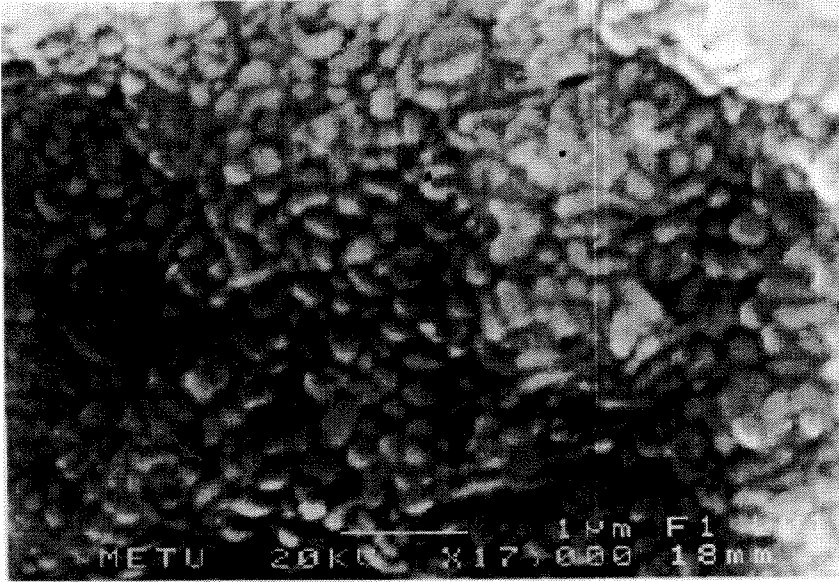
Kimyasal bileşim ve ısıl işlem sıcaklıkları aynı tutulup çekirdeklenme süresi 8 saate çıkarılan numunede, NO4, oluşan danelerin ortalama dane büyüklüğü 0.25 µm'ye düştü. (Bakınız Şekil 15). Aspekt oranı ise 1.7 idi. NO4 cam-seramiğinin dış görünümü NO1 cam-seramiğinin dış görünümüne göre daha transparandı.



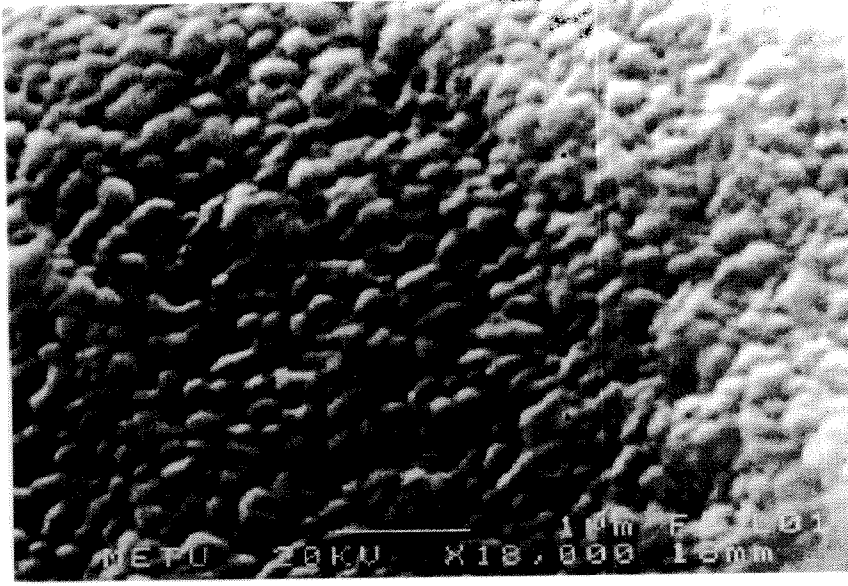
Şekil 15. Ağırlıkça %0.5 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı.
Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 8 saat,
dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 6 saat tutulmuştur.(X 18,000)

Dane büyüme sıcaklığında tutma süresi 8 saate çıkarılmış cam seramiğin, NO5, aspekt oranı 2.0'a, ortalama dane büyüklüğü de 0.3 μm 'a yükseldi. (Bakınız Şekil 16). Dane büyüme sıcaklığında tutma süresi 10 saate çıkarılan cam-seramiğin, NO6, mikroyapısı NO5 cam-seramiğin mikroyapısı ile hemen hemen aynıydı. (Bakınız Şekil 17). Aspekt oranı 2.0 ve ortalama dane büyüklüğü 0.3 μm değişmedi.

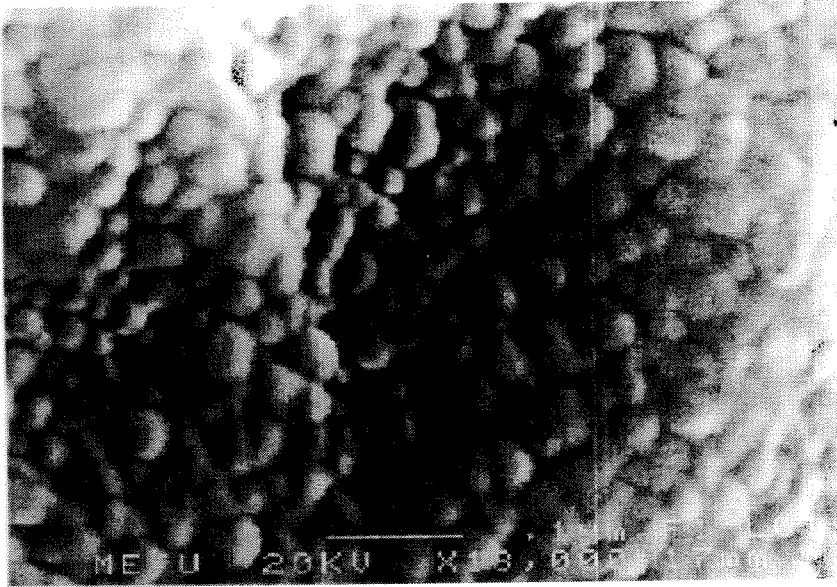
Çekirdekendiricinin miktarını değiştirince mikroyapıda ne gibi değişikliklerin oluştuğunu belirlemek için TiO_2 miktarı ağırlıkça %0.5 'den %1'e çıkarıldı. Ağırlıkça %0.5 TiO_2 içeren ve çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 6 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de, 8 saat tutulan numunenin, NO7, dış görünümü NO2'den daha iyiydi. Yani numune daha az camsı bir görünümdeydi. (Bakınız Şekil 18). Ortalama aspekt oranı 1.4, ortalama dane büyüklüğü 0.47 μm idi.



Şekil 16. Ağırlıkça %0.5 TiO_2 içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografisi. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 8 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur.(X 17,000)

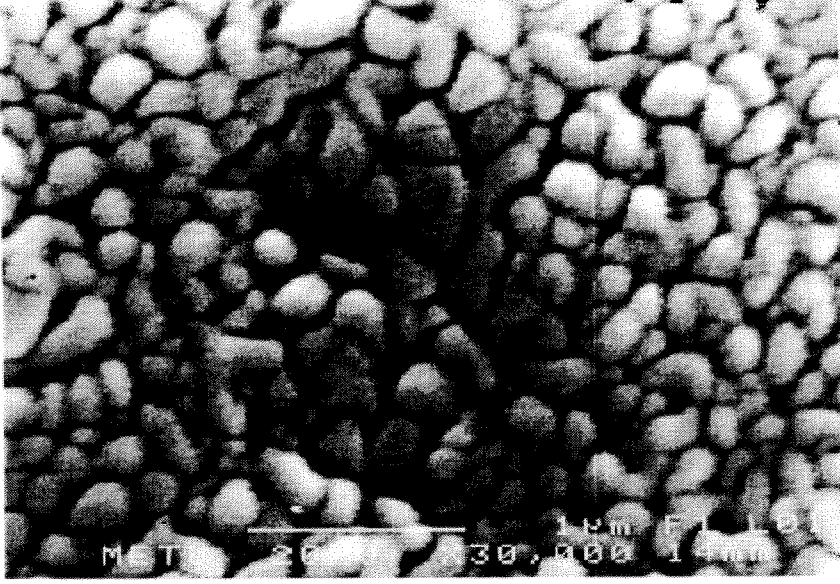


Şekil 17. Ağırlıkça %0.5 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 8 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 10 saat tutulmuştur.(X 18,000)



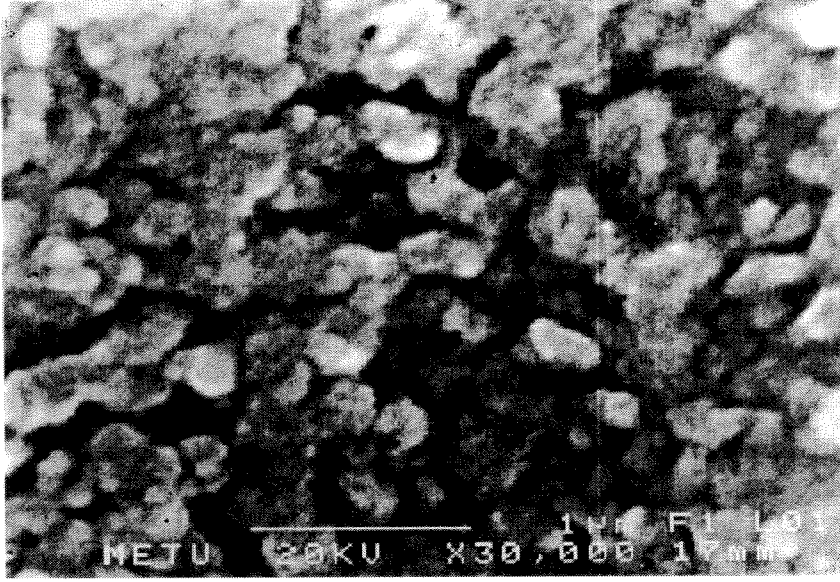
Şekil 18. Ağırlıkça %1 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 6 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur.(X 18,000)

Dane büyümesi süresi, 8 saat, sabit tutulup çekirdeklenme süresi 8 saate çıkarılan cam-seramiğin, NO8, ortalama dane büyüklüğü 0.3 µm'ye düştü. Ortalama aspekt oranı ise 1.7 idi. (Bakınız Şekil 19).



Şekil 19. Ağırlıkça %1 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografisi. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 8 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur.(X 30,000)

Çekirdeklendiricinin çeşidini değiştirdiğinde mikroyapıda ne gibi değişikliklerin oluştuğunu belirlemek için TiO₂'nin yerine ağırlıkça aynı oranda, %0.5, ZrO₂ veya P₂O₅ eklendi ve oluşan mikroyapılar belirlendi. Ağırlıkça %0.5 ZrO₂ içeren ve çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 8 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de, 8 saat tutulan cam-seramiğin, NO9, dış yüzeyinden elde edilen mikrofotografisi diğer numunelerdeki gibi belirgin değildi. Yani danelerin boyutu ve şekli tam olarak seçilemiyordu. (Bakınız Şekil 20). Bununla beraber, ortalama aspekt oranı 1.9, ortalama dane büyüklüğü 0.32 µm olarak ölçüldü.

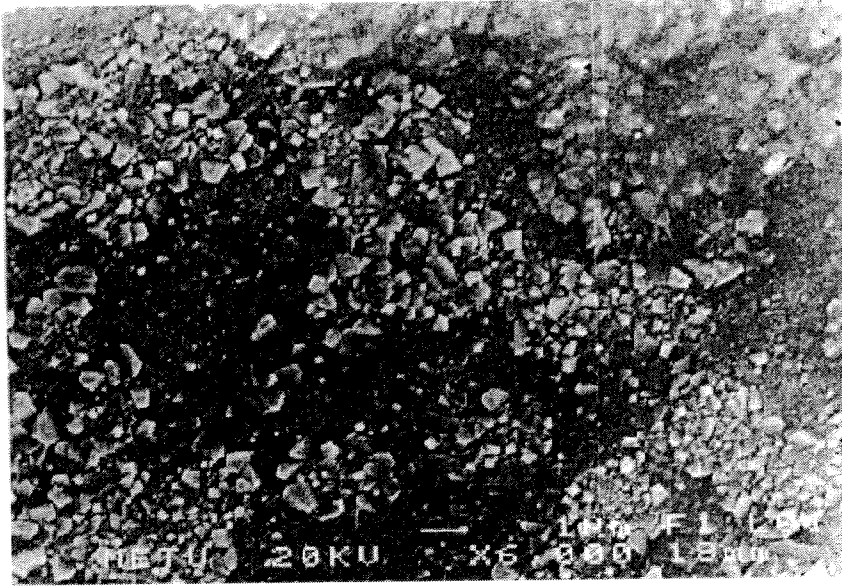


Şekil 20. Ağırlıkça %0,5 ZrO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C’de, 8 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C’de 8 saat tutulmuştur.(X 30,000)

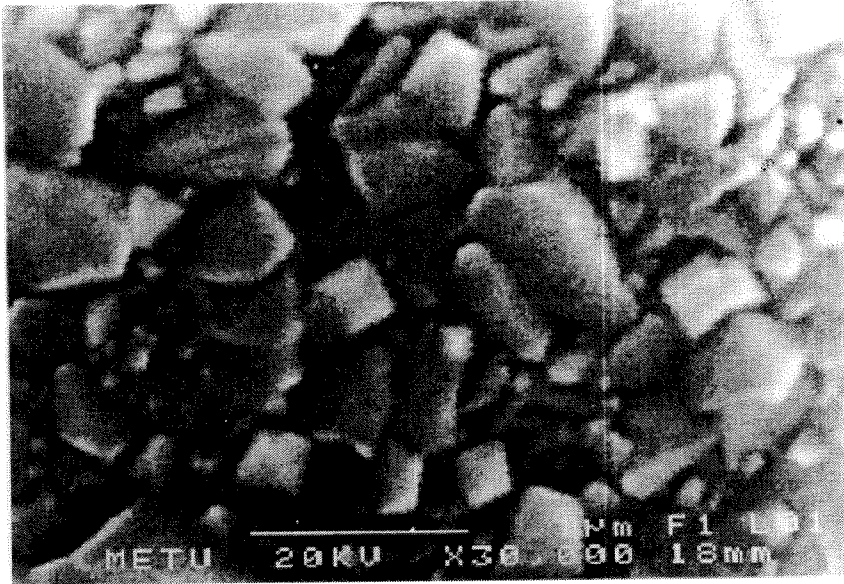
Çekirdekendirici olarak TiO₂’nin yerine ağırlıkça aynı oranda, 0.5%, P₂O₅ eklenildiği zaman daha değişik bir mikroyapının oluştuğu görüldü. Ağırlıkça %0.5 P₂O₅ içeren ve çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C’de, 8 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C’de, 8 saat tutulan cam-seramiğinde, NO10, oluşan danelerin yuvarlak, küre şeklinde değil de keskin uçlu ve köşeli geometrik şekillerde oluştuğu belirlendi. (Bakınız Şekil 21a ve 21b). Ancak tam net bir görüntü alınamadığı için mikrofotografıtan danelerin büyüklüğünü tam olarak belirlemenin güç olduğu görüldü. Bununlaberaber, danelerin ortalama aspekt oranı 1.75, ortalama dane büyüklüğü de 0.5 μm olarak ölçüldü.

Keskin uçlu ve köşeli mikroyapı literatürde Vogel, 1994 tarafından verilmiş olan ve “house of cards” diye isimlendirilen mikroyapıya çok benzer bir görünümdeydi. Büyük aspekt oranına sahip mika kristalleri “house of cards” yapısını oluşturmaktadır. Bu yapı işlenebilirlik açısından önem kazanmakta ve tercih edilmektedir (Bapna ve Mueller, 1996).

Ağırlıkça 0.5% P₂O₅ ilave edilerek oluşturulmuş cam-seramiğin mikroyapısını daha belirgin olarak görebilmek için çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C’de, 6 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C’de, 8 saat tutuldu. Oluşan cam-seramiğin, NO11, mikroyapısı bir önceki cam-seramiğin mikroyapısına benzer bir görünümdeydi. (Bakınız Şekil 22). Danelerin ortalama aspekt oranının ve ortalama dane büyüklüğünün bir önceki numunede oluşan danelerle hemen hemen aynı olduğu görüldü.

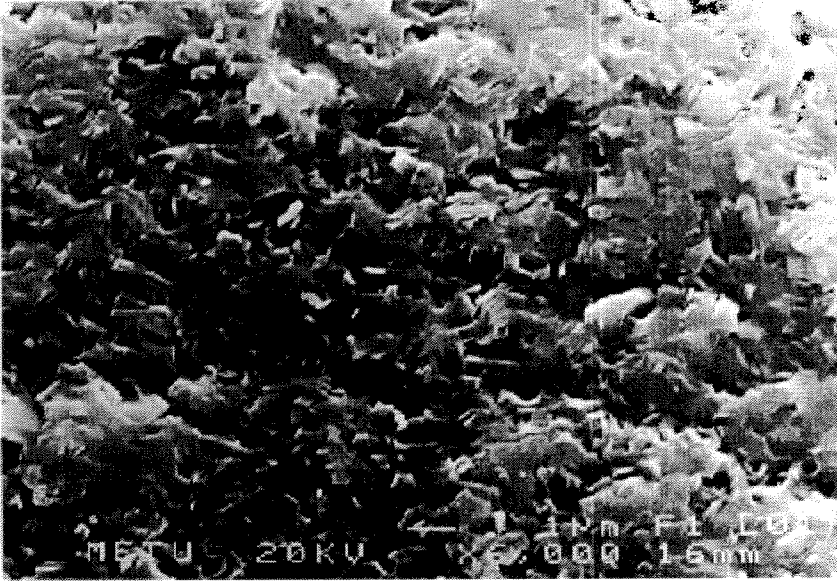


(a)



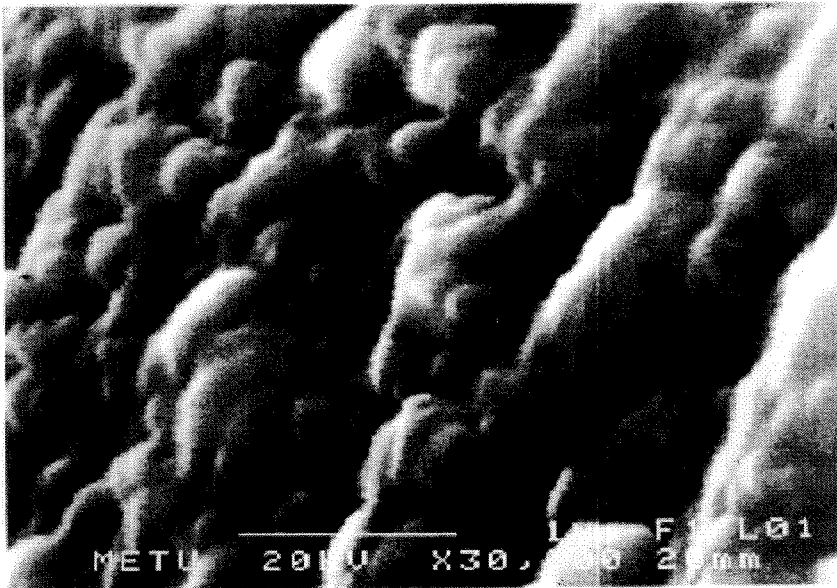
(b)

Şekil 21. Ağırlıkça %0,5 P_2O_5 içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografaları. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 8 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur. (a) X 6,000, (b) X 30,000.



Şekil 22. Ağırlıkça %0,5 P₂O₅ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 6 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur.(X 6,000).

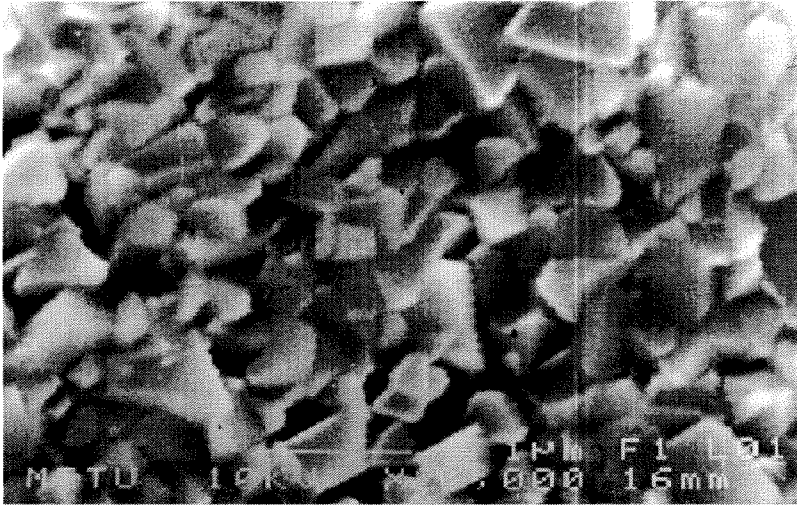
Hiç çekirdeklendirici kullanılmadığı zaman ne gibi bir mikroyapının oluştuğunu belirlemek için belirlenmiş olan esas bileşim çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 8 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de, 8 saat tutuldu. Elde edilen cam-seramiğin, NO12, mikrofotografı Şekil 23'te görülmektedir.



Şekil 23. Hiç çekirdeklendirici içermeyen bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 6 saat, dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur.(X 30,000).

Şekil 23'ten de görüldüğü gibi hiçbir çekirdeklendirici kullanılmadan elde edilen cam-seramiğin mikroyapısında daneleri birbirinden ayıran dane sınırlarını belirlemek oldukça güçtü. Bu numune ısıtılardan sonra dış görünüm itibariyle daha transparan bir haldeydi. Buradan da numunede oluşan çekirdek sayısının oldukça düşük olduğu ve buna bağlı olarak da kristalleşme oranının oldukça düşük kaldığı anlaşılmaktadır.

Çekirdeklendiricinin çeşidini ve miktarını sabit tutup çekirdeklenme ve dane büyümesi sıcaklıklarını değiştirince mikroyapıda ne gibi değişikliklerin oluştuğunu belirlemek için çekirdeklenme sıcaklığı 620 °C'den 600 °C'ye; dane büyümesi sıcaklığı da 950 °C'den 900 °C'ye indirildi. Ağırlıkça %1 TiO₂ içeren numune çekirdeklenme sıcaklığında 8 saat, dane büyümesi sıcaklığında 6 saat tutuldu. Elde edilen cam-seramiğin, NO13, ortalama aspekt oranı 1.6, ortalama dane büyüklüğü de 0.4 µm olarak ölçüldü. Bu cam-seramikte de "house of cards" türü bir mikroyapının oluştuğu görüldü. (Bakınız Şekil 24).

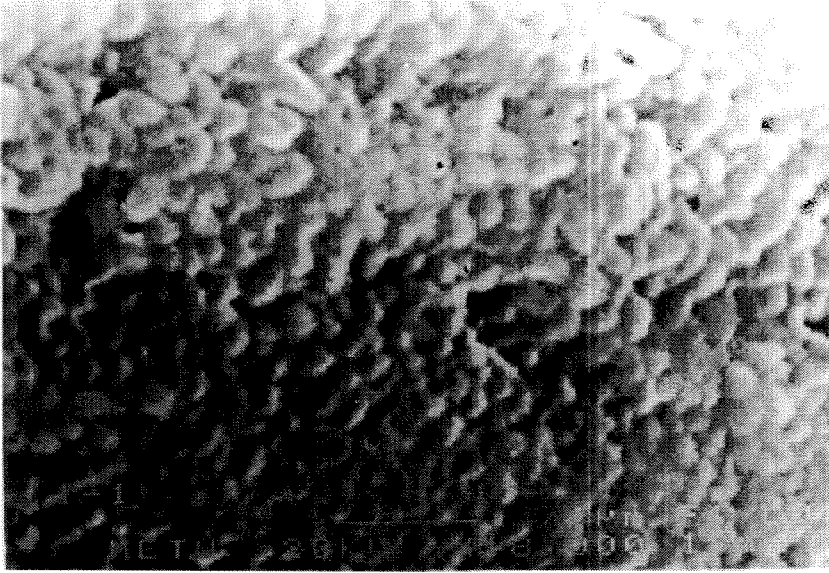


Şekil 24. Ağırlıkça %1 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı.
Numune çekirdeklenme sıcaklığında, 600 °C'de, 8 saat,
dane büyümesi sıcaklığında, 900 °C'de 6 saat tutulmuştur.(X 20,000).

Özet olarak, iki kademeli ısıtılardan sonucu elde edilen numunelerin mikro yapısındaki danelerin şekil olarak köşeli ve ince uzun görünümde oldukları belirlendi. Köşeli ve keskin uçlu danelerin oluştuğu mikroyapıya sahip malzemelerin işlenebilirliğinin çok iyi olduğu literatürde yer almaktadır. Uygulanan ısıtılardan sıcaklıkları ve bu sıcaklıklarda tutma süresine bağlı olarak elde edilen danelerin ortalama aspekt oranı 1,4 ile 2,0 arasında, ortalama dane büyüklüğünün de 0,25 µm ile 0,8 µm arasında değiştiği belirlendi. Isıtılardan sırasında

uygulanan çekirdeklenme süresinin uzun tutulması; oluşan danelerin daha küçük boyutlarda (≈ 200 nm) olmasını sağlamıştır.

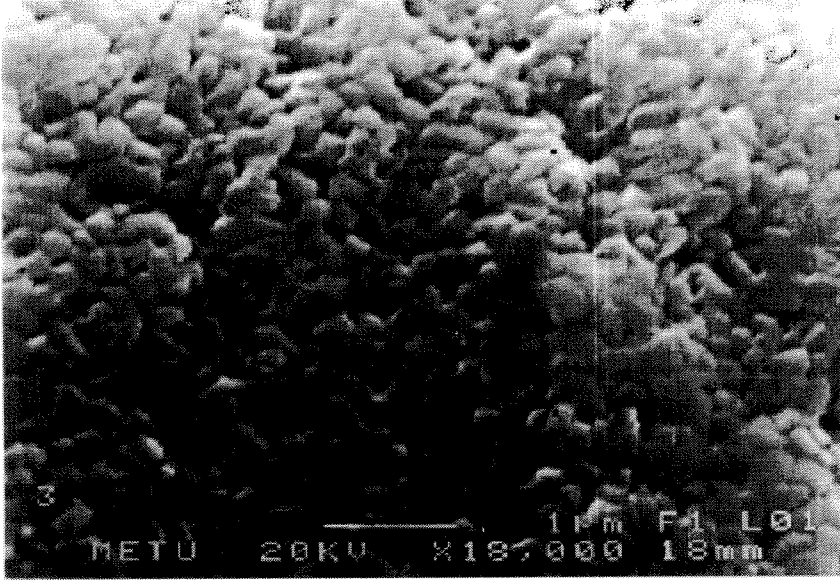
Çekirdeklendirici çeşidini ve miktarını sabit tutup ısıtma işleminin iki kademe yerine tek kademede yapılmasının oluşan cam-seramiğin mikroyapısında ne gibi değişikliklere yol açtığını belirlemek için bazı numunelere tek kademeli ısıtma işlemi uygulandı. Ağırlıkça %0.5 TiO_2 içeren numune dane büyümesi sıcaklığı olarak belirlenen $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat tutuldu. Elde edilen cam-seramik, NO14, dış görünüm itibarıyla NO12 ve NO5 numunelerine benzemekteydi. (Bakınız Şekil 25). Ortalama dane büyüklüğü ve ortalama aspekt oranı sırasıyla $0.4\ \mu\text{m}$ ve 1.7 olarak ölçüldü.



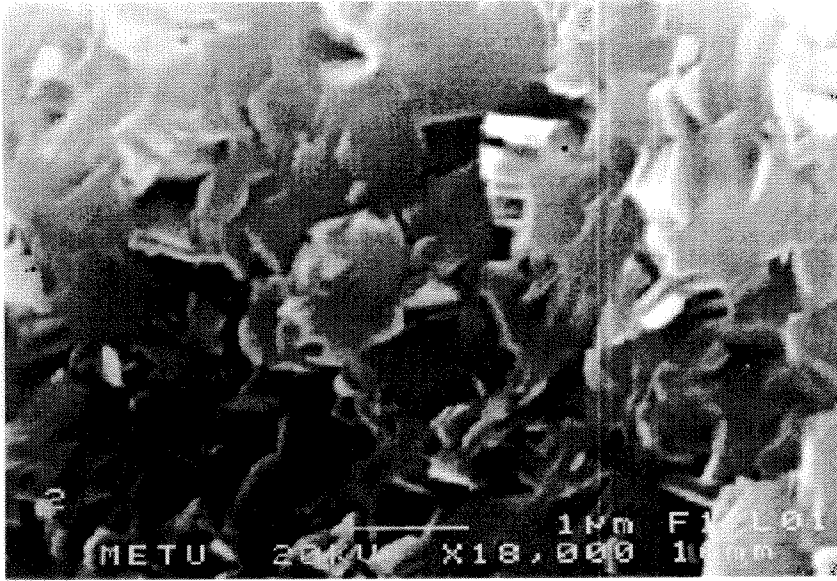
Şekil 25. Ağırlıkça %0.5 TiO_2 içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune tek kademeli ısıtma işlemine göre dane büyümesi sıcaklığında, $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat tutulmuştur.(X 18,000)

Ağırlıkça %1 TiO_2 içeren numunenin sadece $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8 saat tutulması suretiyle elde edilen cam-seramiğin, NO15, mikroyapısı da NO7 ve NO8 numunelerinin mikroyapısıyla hemen hemen aynıydı. Ortalama dane büyüklüğü ve ortalama aspekt oranı sırasıyla $0.3\ \mu\text{m}$ ve 1.8 olarak ölçüldü. (Bakınız Şekil 26).

Tek kademeli ısıtma işlemde uygulanan sıcaklıkta tutma süresinin oluşan cam-seramiklerin mikroyapısında ne gibi değişikliklere yol açtığını belirlemek için aynı numunenin, ağırlıkça %1 TiO_2 içeren numune, $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat tutulması suretiyle elde edilen cam-seramiğin, NO16, mikroyapısı Şekil 27'da gösterilmiştir. Numunenin yüzeyinden alınan bu görüntü bu malzemenin ideal "house of cards" mikroyapısına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 26. Ağırlıkça %1 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune tek kademeli ısıl işleme göre dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C’de 8 saat tutulmuştur.(X 18,000).



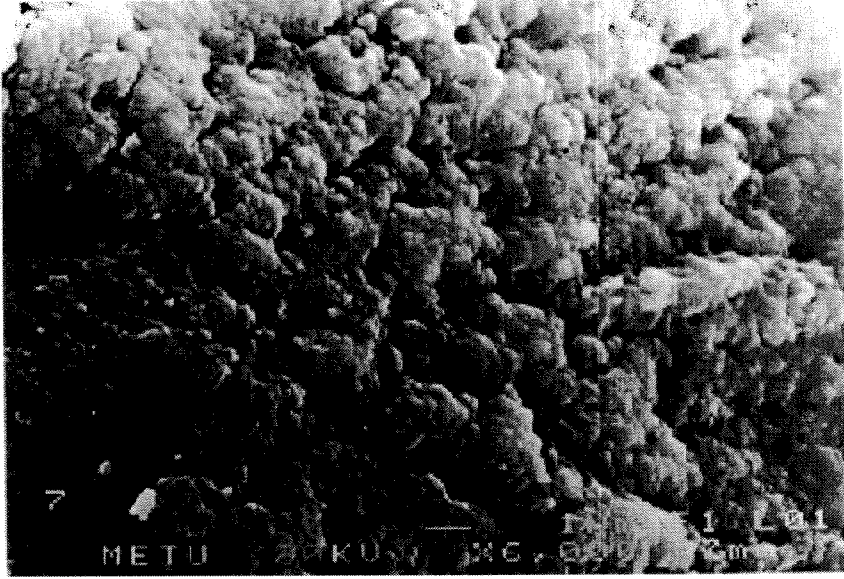
Şekil 27. Ağırlıkça %1 TiO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune tek kademeli ısıl işleme göre dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C’de 6 saat tutulmuştur.(X 18,000).

Tek kademeli ısıl işlemden uygulanan çekirdeklendirici çeşidinin ve miktarının oluşan cam-seramiklerin mikroyapısında ne gibi değişikliklere yol açtığını belirlemek için ağırlıkça %0.5 ZrO₂ içeren numune 950 °C'de 8 saat tutulması suretiyle elde edilen cam-seramiğin, NO17, mikroyapısı Şekil 28'da görülmektedir. Numunenin yüzeyinden alınan bu görüntü bu malzemede de ideal "house of cards" mikroyapısının oluştuğunu göstermektedir. Danelerin ortalama büyüklükleri ve ortalama aspekt oranı kesin olarak belirlenememiştir.

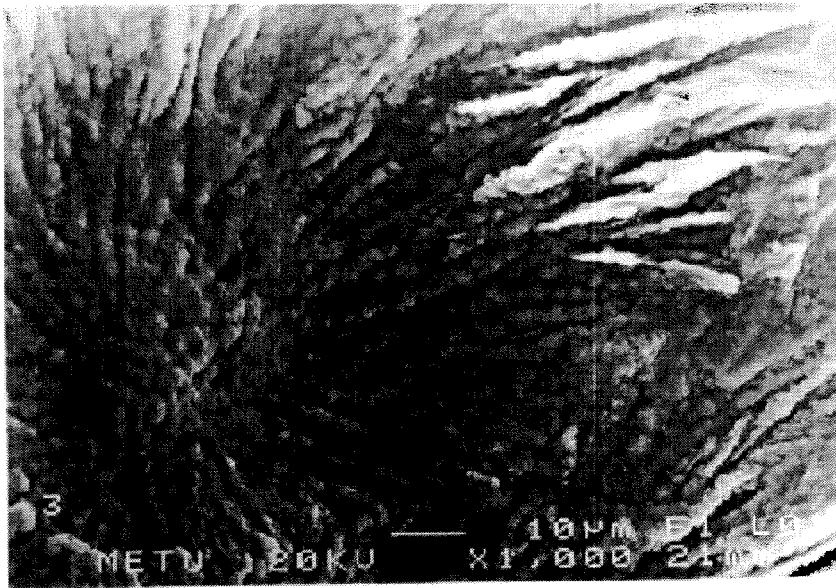


Şekil 28. Ağırlıkça %0.5 ZrO₂ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune tek kademeli ısıl işleme göre dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur.(X 18,000).

Ağırlıkça %0.5 P₂O₅ içeren numunenin, NO18, 950 °C'de 8 saat tutulması suretiyle elde edilen mikroyapısı Şekil 29'da görülmektedir. Numune NO10 'daki mikroyapıya benzer bir görünümdeydi fakat danelerin ortalama büyüklükleri ve ortalama aspekt oranı kesin olarak belirlenemedi. Aynı malzeme tek kademeli ısıl işleme aynı sıcaklıkta 6 saat süreyle tutulduğu zaman ilginç bir mikroyapı ile karşılaşıldı. Danelerin kırılma yüzeyinin merkezine doğru düzenli olarak sıralandığı belirlendi. (Bakınız Şekil 30). Bu numunenin mikroyapısına daha büyük bir büyütmede bakıldığı zaman bir önceki numunede görüldüğü gibi bir mikroyapının oluştuğu görüldü. Danelerin ortalama büyüklükleri ve ortalama aspekt oranı elde edilen görüntüden belirlenemedi.

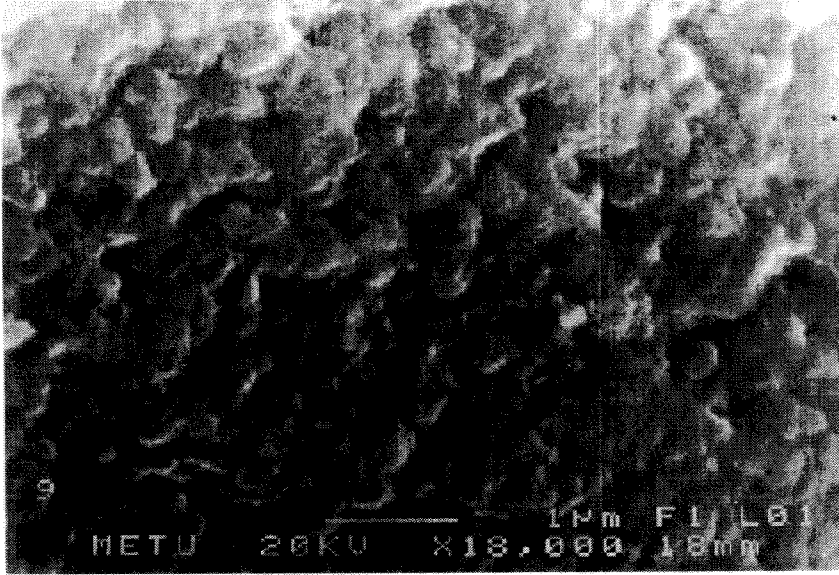


Şekil 29. Ağırlıkça %0.5 P₂O₅ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune tek kademeli ısıl işleme göre dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur.(X 6,000).



Şekil 30. Ağırlıkça %0.5 P₂O₅ içeren bir cam-seramiğin TEM mikrofotografı. Numune tek kademeli ısıl işleme göre dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 6 saat tutulmuştur.(X 1,000).

Hiçbir çekirdeklendirici kullanılmadan tek kademeli ısıtma işlemi sonucu oluşan cam-seramiğin mikroyapısında da, NO₂O, oluşan danelerin şeklini, ortalama büyüklüğünü ve ortalama aspekt oranını belirlemek oldukça güçtü. (Bakınız Şekil 31).



Şekil 31. Hiçbir çekirdeklendirici kullanılmadan elde edilen bir cam-seramiğin TEM mikrofotografisi. Numune tek kademeli ısıtma işlemine göre dane büyümesi sıcaklığında, 950 °C'de 8 saat tutulmuştur.(X 18,000).

Mikroyapı analizlerinden çekirdeklendirici olarak TiO₂ kullanıldığı zaman, dane büyümesi sıcaklığında tutma süresi sabit tutulup çekirdeklenme sıcaklığında tutma süresi arttırıldığı zaman ortalama aspekt oranının arttığı fakat ortalama dane boyunun azaldığı gözlemlenmiştir. Çekirdeklenme sıcaklığında tutma süresi 6 saat olarak sabit tutulup dane büyümesi sıcaklığında tutma süresi arttırıldığı zaman anormal büyüklüklerde daneler ve bu anormal büyüklüklerdeki danelerin arasında küçük danelerin yer aldığı bir mikroyapı oluştu. Dane büyümesi sıcaklığında tutma süresi arttırıldığı zaman ortalama aspekt oranının ve ortalama dane boyunun arttığı gözlemlenmiştir. Çekirdeklenme sıcaklığında tutma süresi 8 saat olarak sabit tutulup dane büyümesi sıcaklığında tutma süresi 8 veya 10 saat olan cam-seramiklerin mikroyapılarında kayda değer bir değişikliğin olmadığı görülmüştür.

Çekirdeklenme sıcaklığında tutma süresinin arttırılmasının, çekirdeklendiricinin miktarının ve çeşidinin çalışılan sınırlar içinde değiştirilmesinin de oluşan cam-seramiklerin mikroyapılarında önemli bir değişikliğe yol açmadığı görülmüştür. Mikroyapıda görülen ufak tefek değişikliklerin bu malzemelerin endüstride büyük miktarlarda üretilmeleri sırasında

görülemeyeceği, veya görülse bile mühendislik özelliklerinde fazla bir değişikliğe yol açmayacağı tahmin edilmektedir.

Değişik ısıtma işlem koşullarında ve değişik çekirdeklendiriciler ve miktarları kullanılarak elde edilmiş cam-seramiklerin mikroyapısal analiz sırasında belirlenen danelerin boyutlarıyla ilgili ölçüm sonuçları Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7

Elde edilen cam-seramiklerde oluşan danelerin ortalama dane büyüklükleri ve ortalama aspekt oranı.

Numunenin kod numarası	Mikroyapı ölçümleri		Şekil numarası
	Ortalama aspekt oranı (Uzunluk/genişlik)	Ortalama dane büyüklüğü (µm)	
NO 1	1.4	0.4	14
NO 2	1.5	0.5	15
NO 3	1.6	0.9	16
NO 4	1.7	0.25	17
NO 5	2.0	0.3	18
NO 6	2.0	0.3	19
NO 7	1.4	0.55	20
NO 8	1.7	0.35	21
NO 9	2.0	0.45	22
NO 10	1.75	0.55	23
NO 13	1.5	0.4	26
NO 14	1.75	0.4	27
NO 15	1.9	0.3	28

Tablo 7’den de görülebileceği gibi değişik ısıtma işlem koşullarında ve değişik çekirdeklendire kullanılarak elde edilen cam-seramiklerin ortalama dane boyu mikron altı büyüklüklerde kalmıştır. Dane büyüklüğünün çok küçük olması döküm ve katılma sırasında oluşan faz ayrışmasına (phase separation) bağlıdır. Fosfor oksidin faz ayrışmasını hızlandırdığı ileri sürülmektedir. (McMillan, 1982). TiO_2 örneğinde ısıtma işlem sırasında ilk önce TiO_2 ’ce daha zengin bir fazın ayrıştığı, ısıtma işlemin sonlarına doğru da TiO_2 ’ce zengin fazın homojen çekirdeklenmesiyle kristal titanatların oluştuğu ileri sürülmüştür.

Dane büyüklüğünün azaldıkça bu malzemeden yapılmış bir diş veya kemiğin mekanik özelliklerinin daha iyi olacağı bir gerçektir. Dolayısıyla geleneksel olarak (presleme + sinterleme) hazırlanmış biyoseramiklere göre bu projede elde edilen cam-seramiklerin biyomalzeme olarak daha iyi performans göstereceği anlaşılmaktadır.

Elde edilen cam-seramiklerin mikroyapı analizlerinde numunelerin hemen hemen hepsinde yapay mika kristallerinin oluştuğunu simgeleyen “house of cards” yapısı görülmüştür. Bu durum bu malzemelerin hepsinin mekanik olarak işlenmeye (kesilmeye, çizilmeye, delinmeye vbg) uygun malzemeler olduğunu göstermektedir. Ancak birinin diğerine göre daha iyi veya daha kötü olması içerdiği mika kristallerinin yapı içerisinde dağılımına ve mika kristallerinin toplam kristallere oranına bağlıdır. Grosman, 1974, Vogel, 1994, ve Baik ve arkadaşları, 1995, yapmış olduğu çalışmalar sonucu oluşan mika kristallerinin miktarı ne kadar artarsa malzemenin işlenebilirliğinin de o kadar arttığını gözlemlemişlerdir. Malzemedeki toplam kristalleşme miktarının artmasıyla mika kristallerinin toplam kristallere oranı da artmaktadır. Dolayısıyla elde edilen cam-seramiklerdeki kristalleşme oranının da artırılması gerekir ki bu daha fazla çekirdeklendirici miktarı kullanılmakla gerçekleştirilebilir.

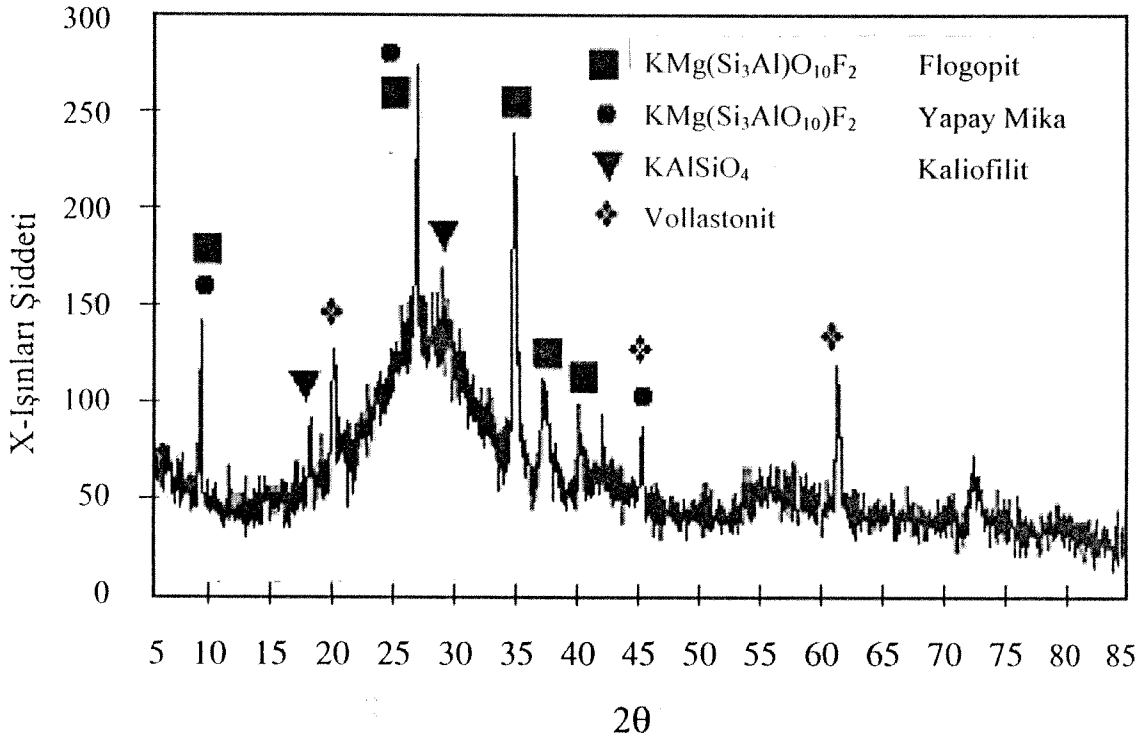
Mikroyapı analizleri sırasında çekirdeklendirici olarak ZrO_2 ve P_2O_5 kullanılan cam-seramiklerin mikroyapılarında oluşan danelerin büyüklüklerini belirleyecek ve daneleri birbirinden ayırt edecek net bir görüntü elde edilememiştir. Bunun sebebi olarak numunelerde oluşan kristallenme oranının fazla olması nedeniyle mikroyapı analizleri sırasında numunelerin üzerine uygulanan Au-Pd alaşımından yapılmış kaplamanın malzemelerin dane sınırlarına sızamaması ve dane sınırlarından elektronların yeterince yansımaması gösterilebilir. Aynı durum hiçbir çekirdeklendirici içermeyen cam-seramiklerin mikroyapılarında da görüldü. Bu numunede oluşan danelerin çok küçük olmasından ve TEM'in bulunduğu odanın yakınındaki bir yüksek voltaj transformatörünün elektronların emilmesini engellemesinden dolayı TEM analizi sırasında net bir görüntü elde edilememiştir.

D) X-Işınları Kırınım Analizi

Isıl işlem sonucu elde edilen değişik kimyasal bileşimdeki (içerdikleri çekirdeklendirici çeşidi ve miktarı bakımından) cam-seramik malzemelerde oluşan kristal fazları X-Işını kırınım (XRD) analizi yöntemi ile tespit edildi. Bu cam-seramiklerin içinde kimyasal bileşimine ve ısıl işlemin tek kademedede veya iki kademedede yapıldığına bakılmaksızın büyük oranda flogopit adı verilen yapay mika kristalleriyle birlikte vollastonit kristallerinin, düşük

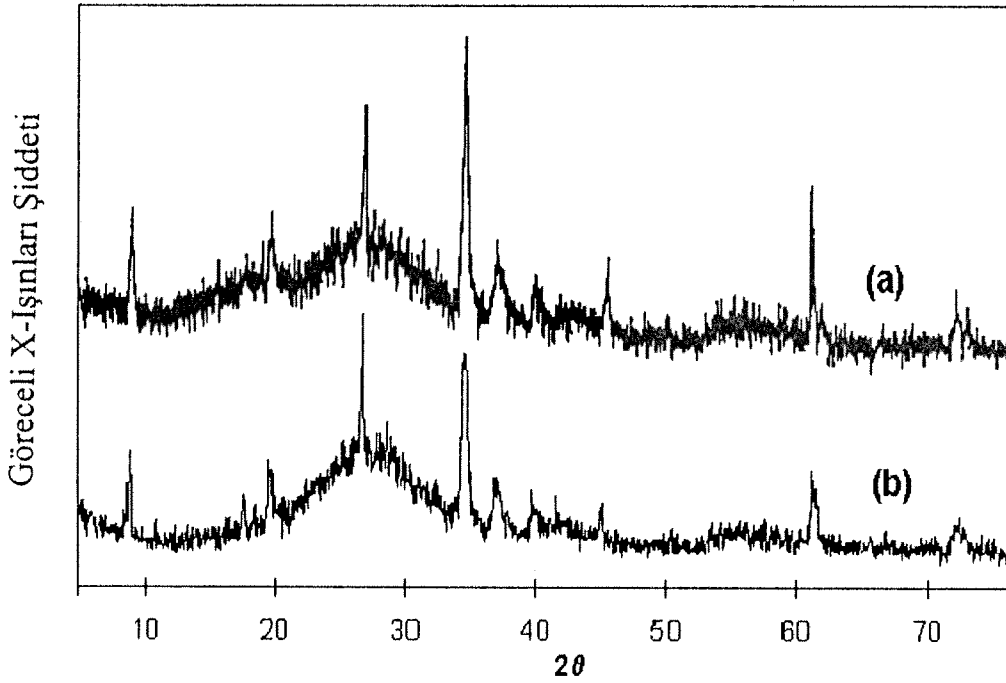
miktarlarda da diğerkristallerinin oluştuğu tespit edildi. Flogopit kristallerinin malzemeye işlenebilirlik özelliği, vollastonit kristallerinin de malzemeye biyo uyumluluk özelliğini verdiği bilinmektedir.

Elde edilen sonuçlardan kullanılan çekirdekleyici çeşidinin ve miktarının bu camlardan kristalleşen fazlar üzerinde fazla bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Ayrıca tek kademe veya iki kademede yapılan ısııl işlemler sonucu elde edilen cam-seramiklerin XRD diyagramları da birbirine benzer görünümdeydi. İki kademeli olarak çekirdeklenme sıcaklığında, 620 °C'de, 8 saat; dane büyüme sıcaklığında 950 °C'de 8 saat süreyle tutularak elde edilen bir mika cam seramiğinin ısııl işlem sonucunda ihtiva ettiği fazları gösteren XRD diyagramı Şekil 32'de görölmektedir.



Şekil.32. Çift kademeli ısııl işlem yapılmış bir mika cam seramiğinin XRD diyagramı.

Ayrıca ısııl işlem sonrası elde edilen cam-seramiklerin XRD diyagramı ile elde edilmesi hedeflenen DICOR® adlı diş malzemesinin XRD diyagramı karşılaştırıldı. Her iki malzemenin diyagramlarının birbirinin aynısı veya çok benzeri olduğu Şekil 33'den görölebilmektedir. Sonuçlar oldukça tatmin edici olup bu projede biyoyumlu mika cam-seramiklerinin başarıyla üretildiğinin birer kanıtıdır.



Şekil 33. (a) DICOR® adlı diş malzemesinin Tzeng ve arkadaşları, 1993, tarafından verilen XRD diyagramı ile (b) Bu projede elde edilen çift kademede ısıl işlem yapılmış bir cam seramiğin XRD diyagramının karşılaştırması.

Mika cam seramiklerinin mikroyapıları hem işlenebilirlik özelliği hem de mekanik özellikler bakımından oldukça önem arz etmektedir. %60'dan daha fazla mika kristalleri içeren cam-seramiklerin özellikle aspekt oranı büyük ise çok kolayca işlenebildiği ileri sürülmüştür (Bapna ve Mueller, 1996).

Değişik ısıl işlem koşullarında ve değişik çekirdeklendiriciler ve miktarları kullanılarak elde edilen cam-seramiklerin dış görünüşlerinden belirli oranda artık cam (residual glass) fazı içerdikleri anlaşıyordu. Artık cam fazın miktarını belirleyecek miktarsal (quantitative) bir çalışma yapılamamıştır. Ancak bu cam-seramiklerde ısıl işlem koşullarına ve çekirdeklendirici çeşidi ve miktarına bağlı olarak %50 ile %80 arasında bir kristalleşmenin olduğu tahmin edilmektedir. DICOR® adlı diş malzemesinde bu oranın %30-50 arasında değiştiği söylenmektedir (Mecholsky, 2000).

Elde edilen cam-seramiklerin XRD-diyagramının altında kalan alana bağlı olarak geliştirilmiş bir kalitesel (qualitative) çalışma yapılmıştır. (Der, 1998) Sonuç olarak TEM ve XRD analizlerinden elde edilen bulguların birbirini doğruladığı görülmektedir. Bulgulardan faydalanarak bu malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları yapılabilir ve güvenilir sonuçlar elde edilebilir.

E) Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

1) Kırılma modülü (Eğilme Dayanımı) ve Elastisite Modülü: Elde edilen cam ve cam-seramik halindeki numunelerin 3-nokta eğilme deneyi ile belirlenen ortalama kırılma modülü ve ortalama elastisite modülü Tablo 8’de gösterilmiştir. Ortalama değerleri belirleyebilmek için hem cam hemde cam-seramikten en az 7 numune deneye tabi tutulmuştur. Kırılan numunenin kırılma modülü ortalamadan çok küçük veya çok büyük ise bu numune değerlendirme dışı tutulmuştur. Mika camın ortalama kırılma modülü $111 \pm 19,5$ MPa, mika cam-seramiğin ortalama kırılma modülü de $121 \pm 11,5$ MPa olarak ölçülmüştür. Ortalamaların yanında verilen \pm değerleri ortalamadan standart sapma değerleridir. Mika camın ortalama elastisite modülü $50,7 \pm 2,1$ GPa, mika cam-seramiğin ortalama elastisite modülü de $60,4 \pm 3,3$ GPa olarak belirlenmiştir.

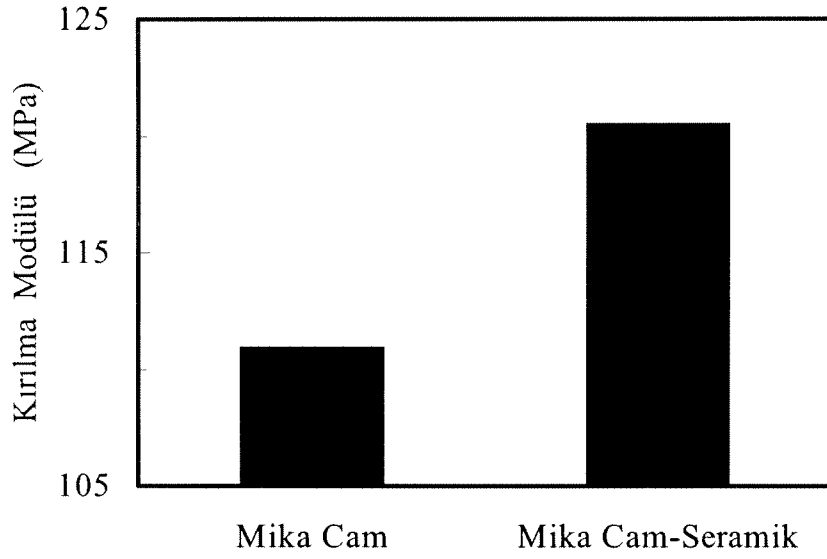
Tablo 8

Cam ve cam seramik numunelerin 3-nokta eğilme deneyi sonucu belirlenen ortalama kırılma ve elastisite modülü değerleri.

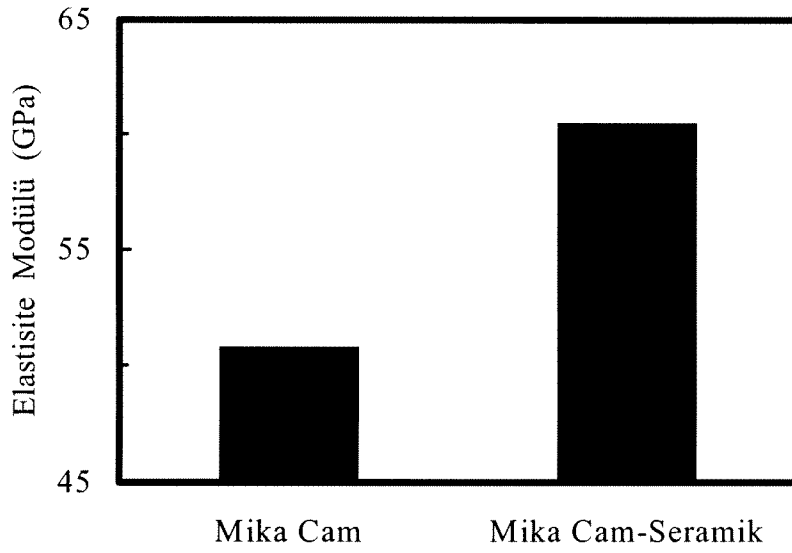
Malzeme	Ortalama kırılma modülü (MPa)	Ortalama elastisite modülü (GPa)
Mika Cam	$111 \pm 19,5$	$50,7 \pm 2,1$
Mika Cam-Seramik	$121 \pm 11,5$	$60,4 \pm 3,3$

Aynı kimyasal bileşime sahip olmalarına rağmen mika cam-seramiği mika cama göre daha yüksek kırılma modülü ve daha yüksek elastisite modülü göstermiştir. Bu da mika cam seramiğin kırılma modülünün cama göre daha az olduğunu ifade etmektedir. Kırılma modülünün düşük olması mikroyapıda oluşan içiçe kenetlenmiş yapay mika kristallerinin mevcudiyetine bağlıdır (Cheng ve arkadaşları, 1999), (Unuma ve arkadaşları, 1992), (Uno ve arkadaşları, 1991), (Hamasaki ve arkadaşları, 1993), (Öztürk, 2000), (Baik ve arkadaşları, 1995). Mika cam seramiğin kırılma modülü mika camın kırılma modülüyle karşılaştırıldığı zaman (Bakınız Şekil 34) yaklaşık olarak yüzde 10 oranında bir artış sağlanmıştır. Aynı şekilde camların kontrollü olarak kristalleştirilmesi sonucu elastisite modülünde de yaklaşık olarak yüzde 20 oranında bir artışın meydana geldiği görülmektedir. Elde edilen mika cam ve mika cam-seramiğin elastisite modülü değerlerinin karşılaştırması Şekil 35’de görülmektedir.

DICORTM adıyla dış uygulamaları için ticari olarak üretilmekte olan mika cam seramiğin kırılma modülünün $109,2$ MPa olduğu (Tzeng ve arkadaşları, 1993) dikkate alınırsa bu çalışma sonucu elde edilen mika cam seramiğin kırılma modülünün DICORTM adlı dış malzemesinin kırılma modülünden daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 34. Mika cam ve mika cam seramiğin kırılma modülünün karşılaştırması.



Şekil 35. Mika cam ve mika cam seramiğin elastisite modülünün karşılaştırması.

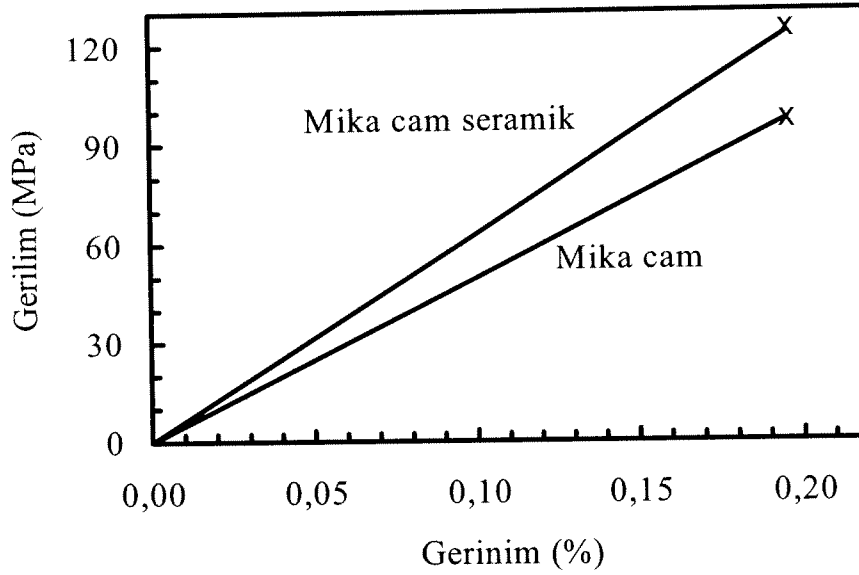
Bu araştırmada elde edilen bulgularla literatürde benzeri kimyasal bileşimdeki cam-seramikler için rapor edilen kırılma modülü ve elastisite modülü değerleri Tablo 9'da karşılaştırılmıştır.

Tablo 9

Elde edilen mika cam-seramiğin kırılma ve elastisite modülü değerleriyle literatürde benzeri kimyasal bileşimdeki cam-seramikler için rapor edilen kırılma ve elastisite modülü değerlerinin karşılaştırması.

Kırılma Modülü (MPa)	Elastisite Modülü (GPa)	Referans
121±11,5	60,4±3,3	Bu alışma
72-149	44,4	Baik ve arkadaşları, 1995
91-380		Cheng ve arkadaşları, 1999
350	-----	Uno ve arkadaşları, 1991
120	88	Hamasaki ve arkadaşları, 1993
118-177	-----	Carl, 1995
140-160	60	Baik ve arkadaşları, 1995
109.2	-----	Tzeng ve arkadaşları, 1993
73,7-127,5	-----	Tzeng ve arkadaşları, 1993
120-140	-----	Lin ve Hon, 1988
69-138	-----	Beall, 1972
14-86	-----	Beall ve arkadaşları, 1974
56-111	-----	Grossman, 1980
154-370	-----	Beall, 1983
137,3	93,6	Liao ve arkadaşları, 1987
90-140	-----	Höland ve arkadaşları, 1991

Eğilme deneyine tabi tutulan cam ve cam-seramik numunelerin gerinim-gerilme eğrisinin numuneye uygulanan maksimum yük değerine kadar lineer olarak arttığı (artan gerilme değerleriyle beraber gerinimin de sürekli olarak artması şeklinde) maksimum yük değerine ulaşılınca numunenin orta kısımdan ani olarak iki parça halinde kırıldığı gözlenmiştir. Cam ve cam-seramik numunelerin 3-nokta eğilme deneylerinden elde edilen tipik bir gerilim-gerilme eğrisi grafik olarak şekil 36'da gösterilmiştir.



Şekil 36. Mika cam ve mika cam seramiğin gerilim-gerilme eğrisi.

2) Vickers Mikrosertlik : Elde edilen cam ve cam seramik numunelerin Vickers mikrosertlik değerleri Tablo 10'da gösterilmiştir. Ortalama değerleri belirleyebilmek için hem cam hemde cam seramiğinden en az 10 değişik noktadan ölçüm alınmıştır. Ölçümlerde sadece sağlıklı indentasyon izleri kullanılmıştır. İndentasyon sonrası oluşan çatlağın piramidin köşelerinden çıkmadığı ve herbir köşeden çıkan çatlağın boyunun eşit olmadığı durumlarda ölçüm yapılmamıştır. Mika camın ortalama mikrosertlik değeri $5,49 \pm 0,05$ GPa, mika cam seramiğin ortalama mikrosertlik değeri de $4,63 \pm 0,06$ GPa olarak ölçülmüştür. Literatürde benzeri kimyasal bileşimdeki mika cam-seramikler için rapor edilen mikrosertlik değerleri ile bu araştırmada elde edilen mika cam-seramiğin mikrosertlik değeri karşılaştırmalı olarak Tablo 10'da verilmiştir.

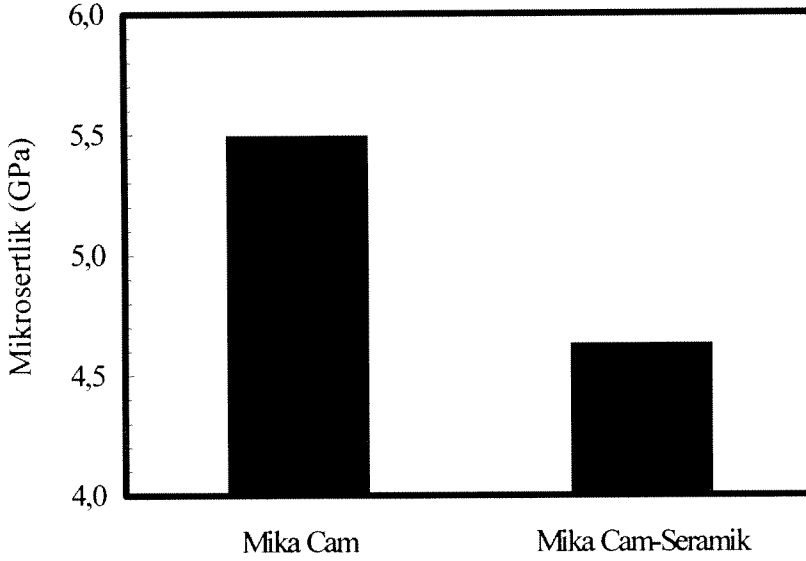
Tablo 10

Elde edilen mika cam ve mika cam-seramiğin mikrosertlik değerleriyle literatürde benzeri kimyasal bileşimdeki mika cam seramikler için rapor edilen mikrosertlik değerlerinin karşılaştırması.

Malzeme	Mikrosertlik değeri (GPa)	Referans
Mika Cam	$5,49 \pm 0,05$	Bu çalışma
Mika Cam-Seramik	$4,63 \pm 0,06$	Bu çalışma
Mika Cam-Seramik	2,0-6,86	Baik ve arkadaşları, 1995
Mika Cam-Seramik	3,47-5,85	Habelitz ve arkadaşları, 1997
Mika Cam	6,24-6,53	Baik ve arkadaşları, 1997
Mika Cam-Seramik	3,13-5,52	Baik ve arkadaşları, 1997
Mika Cam-Seramik	4	Unuma ve arkadaşları, 1992
DICOR™*	$401,1 \pm 9,9$ KH _v	Tzeng ve arkadaşları, 1993

* Sertlik değeri knoop sertliği ve kg mm^{-2} olarak verilmiştir.

Mika cam-seramiği aynı kimyasal bileşime sahip mika cama göre daha düşük mikrosertlik değeri göstermiştir. Benzer sonuç Baik ve arkadaşları, 1995, tarafından literatürde de rapor edilmiştir. Elde edilen mika camın mikrosertlik değeriyle mika cam-seramiğin mikrosertlik değeri karşılaştırıldığı zaman (Bakınız Şekil 37) mika camın uygun bir ısıl işlem sonucu mika cam-seramiğe dönüştürülmesiyle mikrosertlik değerinde yaklaşık olarak yüzde 16 oranında bir azalmanın olduğu görülmektedir.



Şekil 37. Mika cam ve mika cam seramiğin mikrosertlik değerlerinin karşılaştırması.

3) Kırılma tokluğu : Elde edilen cam ve cam-seramiklerin kırılma tokluk değerleri Tablo 11'de gösterilmiştir. Ortalama değerleri hem cam hemde cam-seramiğinde en az 10 değişik noktadan ölçüm alınarak belirlenmiştir. Ölçümlerde sadece sağlıklı indentasyon izleri kullanılmıştır. Mika camların ortalama kırılma tokluk değeri $1,345 \pm 0,028 \text{ MPa.m}^{1/2}$, mika cam seramiklerin ortalama mikrosertlik değerleri de $1,747 \pm 0,065 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. Literatürde benzeri kimyasal bileşimdeki mika cam seramikler için rapor edilen kırılma tokluk değerleri ile bu araştırmada elde edilen mika cam seramiğin kırılma tokluk değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 11'de verilmiştir.

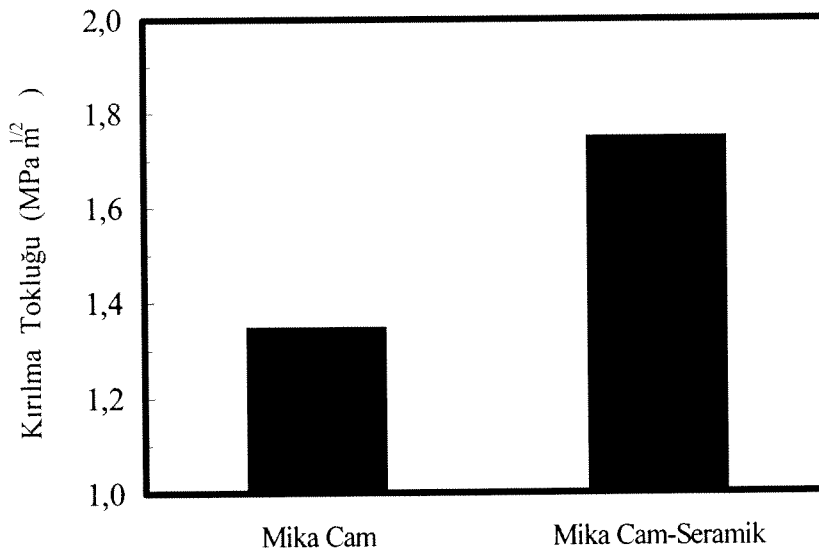
Kırılma modülünde görüldüğü gibi mika cam-seramiği mika cama göre daha yüksek bir kırılma tokluğu değeri vermiştir. Camın kontrollü olarak kristalleştirilmesi sonucu kırılma tokluğunda görülen artış da mikroyapıda oluşan çok küçük daneli ve içiçe kenetlenmiş haldeki yapay mika kristallerinin mevcudiyetine bağlanmaktadır. (Cheng ve arkadaşları, 1999),

Tablo 11

Elde edilen mika cam ve mika cam-seramiğin kırılma tokluk değerleriyle literatürde benzeri kimyasal bileşimdeki mika cam ve mika-cam seramikler için rapor edilen kırılma tokluk değerlerinin karşılaştırması.

Malzeme	Kırılma tokluk değeri (MPa.m ^{1/2})	Referans
Mika Cam	1,345±0,028	Bu çalışma
Mika Cam-Seramik	1,747±0,065	Bu çalışma
Mika Cam-Seramik	0,91-1,6	Baik ve arkadaşları, 1995
Mika Cam-Seramik	0,83	Cheng ve arkadaşları, 1999
Mika Cam-Seramik	0,62-2,16	Habelitz ve arkadaşları, 1997
Mika Cam	0,8	Baik ve arkadaşları, 1985
Mika Cam-Seramik	1,2-2,2	Baik ve arkadaşları, 1995
Mika Cam-Seramik	0,5-5,0	Nogami ve Nagasaka, 1991
Mika Cam-Seramik	2,3	Uno ve arkadaşları, 1991

(Unuma ve arkadaşları, 1992), (Uno ve arkadaşları, 1991), (Hamasaki ve arkadaşları, 1993), (Öztürk, 2000), (Baik ve arkadaşları, 1995). Mikroyapıda oluşan çok küçük daneler kırılma sırasında ilerleyen çatlağın yönünü değiştirerek veya onun kollara ayrışmasını sağlayarak malzeme üzerine uygulanan enerjinin bir miktarının emilmesine sebep olmaktadır. Mika cam seramiğin kırılma tokluğu mika camın kırılma tokluğuyla karşılaştırıldığı zaman (Bakınız Şekil 38) mika camın uygun bir ısıl işlem sonucu mika cam-seramiğe dönüştürülmesiyle kırılma tokluğunda yaklaşık olarak yüzde 30 oranında bir artışın meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 38. Mika cam ve mika cam seramiğin kırılma tokluk değerlerinin karşılaştırması.

DICOR™ adıyla diş uygulamaları için ticari olarak üretilmekte olan mika cam seramiğin kırılma tokluğunun kaç MPa.m^{1/2} olduğu literatürden bulunamamıştır. Ancak bu değerin bu çalışma sonucu elde edilen mika cam seramiğin kırılma tokluğu değerine yakın bir değer olduğu tahmin edilmektedir.

Düşük mikrosertlik ve yüksek kırılma tokluğu değerlerine sahip olan malzemelerin oldukça iyi işlenebilirlik kabiliyetine sahip oldukları literatürde rapor edilmiştir. (Baik ve arkadaşları, 1995). Elde edilen mika cam-seramiklerinin de mikrosertliğinin düşük, kırılma tokluğunun da yüksek olması onların işlenebilirlik kabiliyetinin de gelişmiş olduğunu göstermektedir. Baik ve arkadaşları, 1995, mikrosertlik değerinin kırılma tokluğu değerine bölünmesiyle elde edilen oranın karesinin $(H/K_{Ic})^2$ işlenebilirlikle lineer olarak azalması nedeniyle işlenebilirlik kabiliyetini belirlemek için kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir. Bu alışma erevesi içinde işlenebilirliği belirli standartlara uygun olarak ölçecek bir deney henüz yapılmamıştır. Ancak mika cam-seramikleri torna tezgahına takılıp tornalanmış, matkapla delinmiş, zımpara kağıdıyla zımparalanmış, eğe ile eğelenmiştir. Sonuçlar işlenebilirlik açısından oldukça olumlu ve umut vericidir.

GENEL SONUÇLAR

1. Araştırma yapılan kimyasal bileşimler dahilinde oluşturulan mika camlarının cam oluşturma eğilimi kullanılan çekirdekleyici çeşidine ve miktarına göre değişmektedir. Çekirdeklendirici olarak %2 veya daha fazla TiO_2 kullanıldığı zaman elde edilen eriyiğin vizkozitesinin ve dolayısıyla da cam oluşturma eğiliminin azaldığı görülmüştür.
2. Harmanın oluşturulması sırasında uygulanan karıştırma ve öğütme işlemlerinin elde edilen camların ve cam-seramiklerin hem dış görünümelerini hemde mikroyapısını etkilediği görülmüştür.
3. Camların ergitilmesi sırasında ergitme potasının ağzının kapatılmasının ve harmana fazladan flor ilavesinin flor kaybını önlediği görülmüştür. Fakat potanın ağzının kapatılması pratik olmadığı için harmana gereğinden fazla flor ilave etmenin daha uygun olduğu görülmüştür. Ergitme sırasında harmana ilave edilen florun yaklaşık %10'unun buharlaşarak sistemi terkettiği belirlenmiştir. Flor uçuşuyla birlikte bir miktar SiO_2 , MgO ve K_2O 'nun da buharlaştığı tesbit edilmiştir.
4. Camların elde edilmesi sırasında uygulanan soğutma hızının artırılmasıyla birlikte eriyiğin tamamen cam oluşturma yanı hiçbir kristalleşmenin oluşmaması sağlanmıştır.
5. Elde edilen değişik kimyasal bileşimdeki camlara uygulanan Difransiyel Termal Analizler ilave edilen çekirdekleyici çeşidinin ve miktarının bu camların kristalleşme ve cam geçiş sıcaklıklarını değiştirmediğini göstermiştir.
6. Elde edilen cam-seramiklerin malzemeye işlenebilirlik özelliğini veren flogopit ve biyouyumluluk özelliğini veren vollastonit kristallerinden oluştuğu belirlenmiştir.
7. Kullanılan çekirdeklendirici miktarı ve çeşidi elde edilen cam-seramiklerde oluşan kristal fazların sayısını etkilememektedir. Fakat oluşan tanelerin şekil ve boyutları üzerinde belirgin bir etkisi vardır.
8. Isıl işlemin çift adımda yapılması işlenebilirlik özelliğini artıran bir mikro yapının eldesini sağlamaktadır.
9. Isıl işlem sırasında çekirdeklenme sıcaklığında daha uzun beklenmesi, daha küçük boyutlu tanelerin oluşumunu sağlamaktadır. Çekirdeklenme sıcaklığında tutma süresinin sabit tutulup dane büyümesi sıcaklığında tutma süresi arttırıldığı zaman oluşan danelerin aspekt oranı ve ortalama dane büyüklüğünün arttığı görülmüştür. Dane büyümesi sıcaklığında tutma süresi sabit tutulup çekirdeklenme sıcaklığında tutma süresi arttırıldığı zaman oluşan danelerin aspekt oranının arttığı fakat ortalama dane büyüklüğünün azaldığı görülmüştür.

10. Dane büyümesi sıcaklığının arttırılması daha uzun ve keskin köşeli mika danelerinin oluşmasını sağlamıştır.
11. Optimum ısı işlem programı camların 620 °C olarak belirlenen çekirdeklenme sıcaklığında 8 saat, 950 °C olarak belirlenen dane büyümesi sıcaklığında da 8 saat tutulması şeklinde belirlenmiştir.
12. Tarama Elektron Mikroskop ve X-Işınları Kırınım analizleri TiO_2 ' nin P_2O_5 'den, ZrO_2 ' nin de TiO_2 'den daha etkili çekirdeklendirici olduğunu göstermiştir.
13. Elde edilen cam seramiklerin mikroyapısına bakıldığı zaman çekirdeklendirici miktarının %0,5' den %1'e çıkarılmasının kristalleşme miktarında fazla bir değişiklik oluşturmadığı tesbit edilmiştir. Camların cam seramik haline dönüştürülmesiyle elde edilen kristalleşme miktarı kullanılan çekirdekleyicinin çeşidine bağlı olarak % 50 ila % 70 arasında değiştiği görülmüştür.
14. Elde edilen cam-seramiği aynı kimyasal bileşime sahip mika cama göre daha yüksek kırılma modülüne, daha yüksek elastisite modülüne ve daha yüksek kırılma tokluğuna fakat daha düşük mikrosertlik değerine sahiptir. Mikrosertlik değerinin düşük, kırılma tokluğu değerinin de yüksek olması işlenebilirlik özelliğinin de gelişmiş olduğunu ifade etmektedir.
15. Elde edilen cam seramiklerin mekanik özellikleri literatürde verilen benzeri kimyasal bileşimdeki bazı mika cam-seramiklerinin mekanik özelliklerinden daha iyi olduğu görülmüştür. Buradan elde edilen cam-seramiklerinin bilime olduğu kadar teknolojiye de katkılarının olduğu sonucuna varılabilir.

REFERANSLAR

- Abe Y., Kasuga T., Hosono H., Preparation of High-Strength Calcium Phosphate Glass-Ceramics by Unidirectional Crystallization, *Am. Ceram. Soc. Comm.*, C142-C144, (1984).
- Adams, D., Williams D.F., The Response of Bone to Carbon-Carbon Composites, *Biomaterials*, 5, 59-64, (1984).
- Alanyalı H., Biyoaktif Cam Seramikler, *Metalurji* 97, 69-74, (1997).
- Baik D. S., No K. S., Chun J. S-S., Yoon, Y.J., Mechanical Properties of Mica Glass-Ceramics, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 78, 1217-1222, (1995).
- Baik D. S., No K. S., Chun J. S., Yoon Y. J., Cho H. Y., A Comparative Evaluation Method of Machinability for Mica Based Glass-Ceramics, *J of Mat. Sci.*, 30, 1801-1806, (1995).
- Baik D. S., No K. S., Chun J. S., Cho H. Y., Effect of the Aspect Ratio of Mica Crystals and Crystallinity on the Microhardness and Machinability of Mica Glass-Ceramics, *J. Mat. Proces. Tech.*, 67, 50-54, (1997).
- Bapna M. S., Mueller H.J., Study of Devitrification of Dicor Glass, *Biomaterials*, 17, 2045-2052, (1996).
- Beall G. H., Chyung C-K., Watkins , Mica Glass-Ceramics, US Patent No: 3,801,295, (1974).
- Beall G. H., Alkali Metal, Calcium Fluorosilicate Glass-Ceramic Articles, US Patent No: 4,386,162, (1983).
- Beall G H., Mica Glass-Ceramics, US Patent No: 3,689,293, (1972).
- Beall G. H., Glass-Ceramics: Current Problems and Prospects for 2004, *J of Non-cryst. Solids*, 73, 413-419, (1985)
- Beall G. H., Sodium Flour Mica Glass-Ceramics, US Patent No: 4,624,933, (1986).
- Black J., Systemic Effects of Biomaterials, *Biomaterials*, 5, 11-18, (1984).
- Carl G., Crystallization Behaviour and Properties of Mica Glass Ceramic with Various Additions of TiO₂ and ZrO₂, 17th Int. Congr. On Glass, Beijing, China, 5, (1995), pp. 343-348.
- Carter S., Rawlings R. D., Rogers P.S., Abrasion Testing of Glass-Ceramics, *Br. Ceram. Trans.*, 92, 31-34, (1993).
- Cheng, K., Wan J., Liang K., Enhanced Mechanical Properties of Oriented Mica Glass-Ceramics, *Mat. Lett.*, 350-353, (1999).
- Chyung C.K., Beall G. H., Grossman D. G., Microstructures and Mechanical Properties of Mica Glass-ceramics, *Electron Microscopy and Structure of Materials*, Berkeley, CA, (1971), pp 1167-1194.

- Clark, J.P., Flemings, M.C., Sci. Am., p 51, (1986).
- Daniels W.H., Moore R.E., Crystallization of a Tetrasilicic Fluormica Glass, J.of Am. Ceram. Soc., 58, 217-221, (1975).
- Der H, Production of Biocompatible Mica Glass Ceramics for Dental Applications, *Mastur Tezi*, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, (1998).
- Der H, Öztürk A. TiO₂, ZrO₂, veya P₂O₅ İlavesinin Mika Cam Seramiklerin Oluşumuna ve Mikroyapısına Etkisi” 10. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, (2000), pp. 1449-1455.
- Eppler R. A., Method of Making Crystalline Mica Bodies and Products, US Patent No: 3,149,982, (1964).
- Fischman G., Clare A., Hench L., Bioceramics: Materials and Applications, Ceram. Trans., 48, American Ceramic Society, (1994), pp: 11-21, 35-41, 157-172.
- Flannery J. E., Wexell D.R., Spontaneously Formed Flour Mica Glass-Ceramics, US Patent No: 3,985,534, (1976).
- Grossman D. G., Spontaneously Formed Machinable Glass-Ceramics, US Patent No: 4,239,520, (1980).
- Grossman D. G., Tetra Silicic Mica Glass-Ceramics, US Patent No: 3,839,055, (1974).
- Habelitz, S., Carl G., Rüssel C., Thiel S., Gerth U., Schnapp J.-D, Jordanov A., Knake H., Mechanical Properties of Oriented Mica Glass Ceramic, J. Non-Cryst. Solids, 220, 291-298, (1997).
- Hamasaki T., Eguchi K., Koyanagi Y., Matsumoto A., Utsunomiya T., Koba K., Preparation and Characterization of Machinable Mica Glass-Ceramics by the Sol-Gel Process, J. Am. Ceram. Soc., 71, 1120-1124, (1988).
- Hench L. L., Wilson J., Introduction to Bioceramics, (1993), pp. 1-25; 41-75.
- Hench L. L., Bioceramics, J.of Am. Ceram. Soc., 81, 1705-1728, (1998).
- Hench L. L., Bioceramics; A Clinical Success, Am. Ceram. Soc. Bull., 67-76, (1998).
- Hench L. L., Bioceramics : from Concept to Clinic, J. Am. Ceram. Soc. Bull., 72, 93-98, (1993).
- Höland W., Wange P., Naumann K., Vogel W., Carl G., Jana C., Götz W., Control of Phase Formation Process in Glass Ceramics for Medicine and Technology, J.of Non-crys. Solids, 129, 152-162, (1991).

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRMESİ

Proje, proje öneri formunda belirtilen amaç ve kapsama uygun olarak sonuçlanmıştır. Çalışmalar proje hedefleri doğrultusunda gelişmiştir. Başlangıç hedefleri e ulaşılmış olup proje öneri formunda belirtilen amaç ve kapsamda herhangi bir farklılık olmadan tamamlanmıştır. Öngörüldüğü biçimde bir lisansüstü tez de bitirilmiştir. Deneylelerden elde edilen sonuçlara bakıldığı zaman projenin teknolojik olarak uygulamaya konulabileceği görülmektedir.

A) Sonuçların Bilime ve Uygulamaya Yapacağı Katkılar

Son yıllarda tıbbi alanda görülen hızlı gelişmeler sadece yeni cihazların ve ekipmanların insan ihtiyacına sunulmasına değil aynı zamanda yeni malzemelerin bu alanda kullanılmasına bağlanmıştır. Cam-seramikler gösterdiği üstün mühendislik özelliklerinden ve tasarım açısından diş implantinin tek bir parça halinde üretilmesine imkan vermelerinden dolayı, aynı zamanda estetik görünümü itibarıyla biyolojik amaçlı olarak üretilen diğer malzemelere tercih edilmektedirler. Ancak bu malzemelerin üretimleri ile ilgili bilgilerin gizli tutulması, uygulanacak ısıl işlem konusunda literatürde tatmin edici bilgilerin yer almaması, ve bazı klinik uygulamalarda mekanik dayanımlarının yetersiz olduğunun rapor edilmesi bu malzemeler üzerine yeni yeni araştırmaların yapılmasını gerekli kılmıştır.

Günümüzde birçok kişi iş kazası, trafik kazası gibi kazalar veya yaşlılık sonucu kemikleri kırıldığı veya istenilen özellikleri sağlayamadığı için ya sakat kalmakta ya da uzun süre yatarak tedavi görmektedir. Yine birçok kişi ağız sağlığı açısından yeni dişlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu açıdan bakıldığında yapay kemik ve dişlere olan ihtiyaç günden güne artmaktadır. Dünyada teknolojik açıdan gittikçe önem kazanan bu malzemelerin Türkiyede üretimi hali hazırda söz konusu değildir. Bu malzemelerin üretilmesi için gerekli üretim parametreleri belirlenmeli, performansları geliştirilmeli ve biran evvel Türk teknolojisine kazandırılmalıdır.

Projenin tamamlanmasıyla birlikte bu malzemelerin servis şartlarında güvenilir biçimde kullanılabilmesi için gerekli koşullar, üretimlerine ve özelliklerine etki eden parametreler, ve mikroyapı-özellik ilişkileri belirlenmiş ve Türkiye’de üretimine başlanılabilmesi için gerekli bilgi ve tecrübe sağlanmış olmaktadır. Çeşitli kimyasal bileşimdeki cam-seramik sistemlerinin deneysel olarak ilk kez incelenmiş olması projeye teknolojik açıdan olduğu kadar bilimsel açıdan da önem kazandırmaktadır.

Projede biyolojik bakımdan insan vücudundaki metabolizmayla uyumluluk gösteren bir biyocama biyouyumluluk özelliğini bozmadan işlenebilirlik özelliği kazandırılmıştır. Projenin uygulamaya aktarılması durumunda; yapay diş ve kemik uygulamalarında kullanılacak yüksek performans sağlayan ve işlenebilir özelliklere sahip bir malzeme ihtiyacı giderilmiş olacaktır. Dolayısıyla bu amaç için harcanılan döviz kaybının bir miktarı veya tamamı önlenmiş olacağı gibi bu malzemelerin dünya pazarlarında satış imkanlarının yaratılmasıyla birlikte ülkemize döviz girdisi de sağlanmış olacaktır. Aynı zamanda Türkiye'nin olduğu kadar dünyanın bilim ve teknolojisine de katkıda bulunmuş olacaktır.

B) Öneriler

I. Projenin teknolojik olarak değerlendirilmesi için ileriye yönelik öneriler:

- 1) Elde edilen cam-seramiklerin biyolojik testlerinin yapılması gerekmektedir.
- 2) Camların döküm suretiyle katılaştırılması sırasında istenilen şekil ve boyutlarda elde edilmesini sağlamak amacıyla şekil verme çalışmalarının yapılması gerekmektedir.
- 3) Camların ve cam-seramiklerin işlenebilirliğinin ASTM standartlarına uygun olarak belirlenmesi gerekmektedir.

II. Projenin bilimsel olarak değerlendirilmesi için ileriye yönelik öneriler:

- 1) Kimyasal bileşimde yapılacak değişikliklerle malzemenin mikroyapısını ve mekanik özellikleri değiştirmeden daha düşük sıcaklıklarda üretilebilecek bir mika cam seramiğinin elde edilebilirliğinin araştırılması gerekmektedir.
- 2) Projede çalışılan kimyasal bileşimlerin kristalleşme kinetiğinin belirlenmesi için çalışmaların yapılması gerekmektedir.
- 3) Elde edilen cam-seramiklerdeki kristalleşme miktarının kantitatif olarak belirlenme çalışmasının yapılması gerekmektedir.

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

1- Proje No: MİSAG – 106

2- Rapor Tarihi: 14 Ağustos 2000

3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri : 1 Haziran 1997 - 4 Temmuz 2000

4- Projenin adı : PROTEZ DİŞ YAPIMINDA KULLANILABİLECEK
MİKA CAM SERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ5- Proje yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar : Doç. Dr. Abdullah Öztürk (Yürütücü)
Prof. Dr. Muharrem Timuçin
Dr. Nurşen Koç
Y. Müh. Hakan Der6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
İnönü Bulvarı 06531 ANKARA

7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Yok

8- Öz (Abstract): Kimyasal bileşim olarak SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , TiO_2 ve F' dan oluşturulan camlar kontrollü ısıl işlem sonucu cam seramik haline dönüştürüldü. Cam bileşimine düşük miktarda çekirdeklendirici eklenilerek hem ilave edilen çekirdeklendiricinin çeşidine ve miktarına, hemde uygulanan ısıl işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak camın kristalleşmesine etki eden parametreler, ısıl işlem sonucu oluşan kristal fazlar ve kristalleşmiş ürünün mikroyapısındaki değişiklikler belirlendi. Çekirdeklendirici olarak harman ağırlığının % 0,5'i veya % 1'i oranında TiO_2 , ZrO_2 , ve P_2O_5 'den biri kullanıldı. Camların cam seramik haline dönüştürülmesi hem tek hemde çift kademeli ısıl işlemle gerçekleştirildi. Çekirdeklenme sıcaklığı 600 ve 650 °C, dane büyüme sıcaklığı ise 900 ve 950 °C olarak alınmıştır. Her sıcaklıkta tutma süresi 6 ile 10 saat arasında 2'şer saat ara ile değiştirilmiştir.

X-Işınları ve Tarama Elektron Mikroskop analizleri elde edilen cam seramiklerde oluşan kristal fazların malzemeye işlenebilirlik özelliğini veren flogopit ve biyoyumluluk özelliğini veren vollastonit kristalleri olduğunu açığa çıkarmıştır. Elde edilen cam seramiklerin sertlik, kırılma tokluğu, eğilme dayanımı ve elastik modülü gibi mekanik özellikleri ve işlenebilirlik kabiliyeti belirlendi. Sonuçlar mika cam seramiklerini oluşturan camın ve literatürde yer alan bazı cam seramiklerin mekanik özellikleriyle karşılaştırıldı. Mika cam seramiği aynı bileşimdeki cama göre daha yüksek bir kırılma tokluğu, $1,747 \pm 0,065 \text{ MPa.m}^{1/2}$, daha yüksek kırılma ve elastisite modülü, sırasıyla $121 \pm 11,5 \text{ MPa}$ ve $60,4 \pm 3,3 \text{ GPa}$, fakat daha düşük sertlik, 4.1 GPa, değeri gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Protez, Diş, Mika, Cam seramik, Üretim

9- Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler: Proje kapsamında yapılan araştırma sonuçları 5 uluslararası 1 ulusal kongre / toplantıda tebliğ olarak sunulmuştur.

10- Bilim Dalı: 604
Doçentlik B. Dalı Kodu: 604.01.00
Uzmanlık Alanı Kodu: 604.01.03

ISIC Kodu:

1- Dağıtım (*): Sınırlı Sınırsız

2- Raporun Gizlilik Durumu :

 Gizli Gizli Değil

*) Projenin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz.