Apatit – Wollastonit Biyoaktif Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Proje No: 104M400

Prof. Dr. Muharrem TİMUÇİN
Prof. Dr. Abdullah ÖZTÜRK
Prof. Dr. Feza KORKUSUZ
Doç. Dr. Petek Korkusuz
Y. Doç. Dr. Caner DURUCAN
Dr. Nurşen KOÇ
Dr. Jongee PARK
Çekdar VAKIFAHMETOĞLU
Cengiz TAN

MAYIS 2008
ANKARA

ÖNSÖZ

Ortopedi ve Travmotoloji dalları ile Diş Hekimliği bu alanları ilgilendiren malzemeler nedeniyle mühendislik disipliniyle kolay ilişki kurabilen tıp alanlarıdır. Bu alanlarda kullanılan malzemelerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin yeni ihtiyaçlar çerçevesinde geliştirilme gereklilikleri tıp ve mühendislik disiplinlerinde yakınlaşmalara ve ortak çalışmalara vesile olmaktadır. Bu türlü gereksinimler bir süreden beri Orta Doğu Teknik Üniversitesi bünyesinde Sağlık ve Rehberlik Merkezi öncülüğünde özellikle tıp seramiklerini kapsayan araştırma ve uygulama projelerinin hazırlanmasına ve gerçekleştirilmesine yol açmıştır.

Bu projenin ana teması apatit kristal yapısına sahip olan kalsiyum fosfat esaslı tıp seramiklerinde silisyum katkıları yapmak suretiyle ortopedik uygulamalarda hızlı iyileşmelere yol açabilecek yeni malzemeler geliştirmektir. Bu amaçla hazırlanan projede sinterleme ve cam ergitme-kristallendirme tekniklerine dayanan seramikler ve cam-seramikler üretilerek bunların mekanik özellikleri ve canlı hücrelerle olan etkileşimleri değerlendirilmiştir.

ODTÜ'de tıp seramikleri ile ilgili projelerin başlatılmasında ODTÜ Sağlık ve Rehberlik Merkezi Baş Hekimi Prof. Dr. Feza Korkusuz önemli paya sahiptir. Kendisi bu projenin organizasyonunda ve yürütülmesinde de görev almıştır. Apatit-wollastonit cam seramikler konusunun proje kapsamına alınarak detaylı bir şekilde incelenmesinde ve yürütülmesinde Prof. Dr. Abdullah Öztürk etkili olmuştur. Bu katkıları nedeniyle Prof. Dr. Feza Korkusuz'a ve Prof. Dr. Abdullah Öztürk'e, ayrıca projenin başarılı sonuçlarla tamamlanması için özverili bir şekilde çalışan tüm proje ekibine teşekkür ediyorum. İn vitro deneyleri planlayan ve yapan Selçuk Üniversitesi Periodontoloji anabilim dalı öğretim üyesi Doç. Dr. Sema Hakkı'ya da teşekkür ediyorum.

104M400 kod numarası ile kabul edilen bu projedeki araştırmalar TÜBİTAK desteği ile gerçekleşebilmiştir. Projenin başlangıcından sonuçlanmasına kadar geçen 24 aylık çalışma süresi boyunca sağlanan bu etkin destek için TÜBİTAK'a şükranlarımı sunarım.

Prof. Dr. Muharrem Timuçin
Proje Yürütücüsü

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM	Sahife
Tablo Listesi	i
Şekil Listesi	ii-iii
Özet	iv
Abstract	v
1. GİRİŞ	1-3
2. GENEL BİLGİLER	4-9
2.1. HAP ve Silisyum Katkılı HAP	4
2.2. Biyolojik Camlar	5
2.3. Biyo-Aktif Cam Seramikler	7
2.4. Sinterlenmiş “HAP + WOLLASTONİT” Seramik Kompozitler	9
3. GEREÇ ve YÖNTEM	10-22
3.1. Genel Deneysel Yaklaşım	10
3.2. Deneysel Ayrıntılar	10
3.2.1. Seramik Tozların Üretimi	10
3.2.2. Seramik Üretimi	14
3.2.3. Apatit-Wollastonit Cam Seramiklerin Hazırlanması	16
3.2.4. Karakterizasyon Çalışmaları	18
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23-58
4.1. HAP, Silisyum Katkılı HAP ve Apatit-Wollastonit Seramikler	23
4.1.1. Gözeneklilik	24
4.1.2. Seramik Mikroyapıları	25
4.1.3. Spektral Karakterizasyon	28
4.1.4. Basma Mukavemeti	29
4.1.5. Eğme Mukavemeti	31
4.1.6. Burulma Mukavemeti	37
4.1.7. Elastik Modül, Sertlik, Kırılma Tokluğu	37
4.2. Apatit-Wollastonit Cam Seramikler	39
4.2.1. Katkısız Apatit-Wollastonit Cam Seramik	39
4.2.2. TiO_2 Katkılı Apatit-Wollastonit Cam Seramikler	41
4.2.3. K_2O Katkılı Apatit-Wollastonit Cam Seramikler	45
4.2.4. Mekanik Özellikler	48
4.3. İn Vitro Biyo Uyumluluk Deneyleri	51
5. SONUÇ	59-63
5.1. HAP, silisyum Katkılı HAP ve Apatit-Wollastonit Kompozit Seramikler	59
5.2. Apatit-Wollastonit Cam Seramikler	60
5.3. İn Vitro Biyo Uyumluluk	61
5.4. Başarı Değerlendirmesi- Sonuçların Uygulanabilirliği	62
5.5. İleri Yönelik Öneriler	62
REFERANSLAR	64-68
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU	69

Tablo Listesi

Tablo Numarası ve Tablo Başlığı		Sahife
Tablo I	Yapay Kemik Olarak Kullanılan Malzemelere Örnekler.	1
Tablo II	Doğal Kemiklerin ve Bazı Seramik Implant Malzemelerin Mekanik Özellikleri	4
Tablo III	Projede Hazırlanan Seramiklerin Kompozisyonları	15
Tablo IV	Apatit-Wollastonit Cam-Seraöik Üretiminde Kullanılan Baz Camın Kimyasal Bileşimi	16
Tablo V	Apatit-Wollastonit Cam Seramiklerin Kimyasal Bileşimleri	17
Tablo VI	Fiziksel Özellikleri Tanımlamak Amacıyla Yapılan Testelere ait Standartlar	18
Tablo VII	HAP, Silisyumlu HAP ve Apatit-Wollastonit Seramiklerin Fiziksel Özellikleri	23
Tablo VIII	Saf HAP ve Silisyumlu HAP Seramiklerinin ve HAP + Wollastonit + Frit Kompozitlerinin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Değerleri	38
Tablo IX	Apatit ve Wollastonit Fazların Piklerinin Tepe Noktasındaki Sıcaklıklarının Isıtma Hızına Bağlı Olarak Değerleri	43
Tablo X	Apatit ve Wollastonit Fazların Kristalleşme Aktivasyon Enerjisi (E), Avrami Üssü (n) ve Frekans Faktörü (u) Değerleri	43
Tablo XI	Cam ve Cam Seramiklerin Mukavemet Değerleri	48
Tablo XII	Cam Seramiklerin Elastik Modül, Sertlik ve Kırılma Toklukları	50
Tablo XIII	Sinterleme Tekniği ile Üretilen Apatit-Wollastonit Kompozit Seramiklerin Mekanik Özellikleri	60
Tablo XIV	Ergitme-Kristallendirme Tekniği ile Üretilen Apatit-Wollastonit Cam Seramiklerin Mekanik Özellikleri	61

Şekil Listesi

Şekil Numarası ve Şekil Başlığı	Sahife
Şekil 1. Alkali Silikat camın atom yapısı,	6
Şekil 2. Cam-Seramik üretiminde uygulanan ısıl işlem kademeleri.	8
Şekil 3. HAP tozlarının sentezlenmesinde kullanılan düzenek.	11
Şekil 4. HAP hazırlama sürecinde kalsinasyon sıcaklığının ürün kalitesi üzerindeki etkileri	12
Şekil 5. Silisyum katkılı HAP tozlarının XRD grafikleri.	13
Şekil 6. Wollastonit tozunun XRD diyagramı.	14
Şekil 7. Seramik üretiminde uygulanan genel akış şeması	16
Şekil 8. 3 nokta eğme mukavemeti test düzeneği.	19
Şekil 9. Kırılma tokluğu hesabında kullanılan geometrik ölçüler.	21
Şekil 10. Saf HAP seramiklerinin kırık yüzeylerinden alınan SEM fotoğrafları.	25
Şekil 11. Silisyumlu HAP seramiklerinin kırık yüzeylerinden alınan SEM fotoğrafları.	26
Şekil 12. Apatit + Wollastonit + Frit kompozit seramiklerin kırık yüzeyleri.	26
Şekil 13. Kompozit seramiklerdeki katı fazların morfolojileri	27
Şekil 14. SiHA (x=1.0) + Wollastonit + Frit karışımından hazırlanan kompozit seramiğin sinterleme sonrasındaki XRD diyagramı	27
Şekil 15. HAP ve silisyumlu HAP bileşiklerinin FTIR spektraları.	28
Şekil 16. HAP seramiklerde gözenek oranının σ_{Comp} üzerindeki etkileri	29
Şekil 17. Silisyum katkılı HAP seramiklerinde Si değişim parametresine bağlı olarak basma mukavemetinde meydana gelen değişimler.	30
Şekil 18. HAP seramiğin eğme mukavemetinin gözenek oranına bağlı olarak değişimi.	31
Şekil 19. Silisyumlu HAP seramiklerde eğme mukavemetinin silisyum içeriğine bağlı olarak değişimi.	33
Şekil 20. %50 HAP + %50 Wollastonit olarak hazırlanan kompozit seramiğin mikroyapısının SEM görünümü	34
Şekil 21. Frit katkısıyla hazırlanan HAP + Wollastonit seramiklerin mikroyapılarının SEM görüntüleri.	35
Şekil 22. Silisyum katkılı HAP ihtiva eden kompozit seramiklerde eğme mukavemetinin silisyum parametresine bağlı olarak değişimi	36
Şekil 23. Silisyum katkılı HAP ihtiva eden kompozit seramiklerde basma mukavemetinin silisyum parametresine bağlı olarak değişimi	36
Şekil 24. Silisyum katkılı (x=1,0) HAP seramik için burulma test grafiği	37
Şekil 25. Camın farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıl işlemden sonra alınan XRD grafikleri.	40
Şekil 26. Isıl işlem sıcaklığının çekirdeklenme hızı üzerideki etkisi	40
Şekil 27. Katkısız camın ve TiO_2 katkılı camların DTA eğrileri.	41
Şekil 28. (a) 1 numaralı camın 780 °C sıcaklıkta 1 saat ısıtılması sonucunda oluşan mikroyapı. (b) Aynı camda 780 °C sıcaklıkta 1 saat çekirdeklenme sonrasında 900 °C sıcaklığa çıkılarak 30 dakika süreyle uygulanan ısıl işlemde oluşan mikroyapı.	44
Şekil 29. (a) 4 no'lu camın 780 °C'da bir saat ısıl işlem görmüş durumdaki mikroyapısı. (b) Aynı camın ilk ısıl işlemi takiben 900 °C'da 30 dakika kristallendirme işlemi görmüş durumdaki mikroyapısı.	44
Şekil 30. 1 ve 4 no'lu camların 780 °C'da bir saat ve 900 °C'da yarım saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra alınan XRD grafikleri.	45
Şekil 31. K_2O içeren camlardaki apatit ve wollastonit fazlarının kristalleşme aktivasyon enerjilerinin K_2O ilaveleriyle değişimi.	46
Şekil 32. K_2O içeren camların 780° C da bir saat ısıl işleme tabi tutulduktan sonra 900°C da 30 dakika ısıl işlem uygulanması sonrasında alınmış XRD grafikleri.	47
Şekil 33. K_2O içeren camların çekirdeklenme ve kristallendirme ısıl işlemlerinden geçtikten sonra mikroyapılarını yansıtan SEM fotoğrafları.	47

Şekil Listesi *(devam)*

Şekil Numarası ve Şekil Başlığı	Sahife
Şekil 34. 1 Numaralı camın burulma grafiği.	49
Şekil 35. İn Vitro çalışmalar için hazırlanan HAP, Si-HA ve Kompozit Seramikler.	51
Şekil 36. Biyolojik deneyler için değişik biçimde hazırlanan cam ve cam-seramik örneklerden guruplar.	52
Şekil 37. Seyreltik in vitro ortamda HAP seramik yüzeyinde hücre tutunması.	53
Şekil 38. HAP Seramik. Hücreler yüzeye yapışmış ve yüzeyde ağ şeklinde yayılmıştır.	53
Şekil 39. Si-HA x=0,5 Seramik. Yüzey tamamen hücrelerle kaplanmıştır.	54
Şekil 40. Si-HA x=1,0 Seramik. Yüzey tamamen hücrelerle kaplanmıştır.	54
Şekil 41. Si-HA x=1,0 Seramikte iç yapı.	54
Şekil 42. Si-HA x=1,5 Seramik. Yüzey tamamen hücrelerle kaplanmıştır.	55
Şekil 43. Si-HA x=1,5 Seramik. Seramik diskin üst yüzeyden genel görünümü.	55
Şekil 44. Si-HA x=1,5 seramikte kalsifiye oluşumun morfolojisi.	55
Şekil 45. Si-HA x=1,5 seramikte kalsifiye oluşumun EDS spektrası.	56
Şekil 46. Si-HA + Wollastonit + Frit Kompozit Seramik. (a) İn vitro aktivite sonucunda yüzey hücrelerle kaplanmıştır. (b) Bu seramiğe özgü ince dokulu bir kalsifikasyon söz konusudur.	56
Şekil 47. (a) Tablo V'de 1 numaralı camın üstünde in vitro hücre oluşumu. Yüzey tamamen hücrelerle kaplanmıştır. (b) Yüzeyde lokal kalsifikasyon olayının gelişimi.	57
Şekil 48. 780 °C da tek kademeli ısıl işlemle Apatit cam-seramik haline dönüştürülen camda, (a) İn vitro aktivite sonucu yüzey tamamen hücrelerle kaplanmıştır. (b) Yüzeyde lokal kalsifikasyon olayı görülmektedir.	57
Şekil 49. Çift aşamalı ısıl işleme tabi tutularak elde edilen Apatit – Wollastonit cam seramikte yoğun hücre etkileşimi.	58
Şekil 50. Kırılıp öğütülerek toz haline getirilen 1 numaralı camın çift aşamalı ısıl işlem sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Apatit – Wollastonit cam seramik üzerinde yoğun hücre etkileşimi.	58

Apatit – Wollastonit Biyoaktif Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Özet

Bu projede yapay kemik olarak kullanılan kalsiyum fosfat kökenli apatit fazı ihtiva eden seramik ve cam-seramik malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Apatit seramiklerde hidroksiapatit kristal yapısına ilave edilen silisyum katkılarının mekanik özellikler üzerindeki etkileri basma mukavemeti, eğme mukavemeti, sertlik ve kırılma tokluğu gibi parametreler cinsinden tanımlanmıştır. Silisyum katkılarının kırılma tokluğunda önemli azalmalara yol açmaksızın mukavemet ve sertlik değerlerini yükselttiği izlenmiştir. İn-vitro deneyler silisyum ihtiva eden hidroksiapatit seramiklerde biyolojik aktivitenin önemli ölçüde hızlandığını ve etkinleştiğini göstermiştir.

Projenin ikinci teması olan apatit-wollastonit cam seramikler ergitme ve kristalleştirme işlemlerini içeren yöntemlerle üretilmiş ve bu malzemelerde TiO_2 ve K_2O katkılarının kristalleşme kinetiği ve kristalizasyon morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Her iki katkı elemanının da wollastonit kristalizasyonunu hızlandırdıkları belirlenmiştir. TiO_2 hacim kristallenmesine, K_2O ise yüzey kristallenmesine yol açmaktadır. Bu katkıların apatit-wollastonit cam seramiklerin mekanik özelliklerini modifiye etmek için önemli araçlar olduğu anlaşılmıştır. Apatit-wollastonit cam seramik malzemelerde de in vitro biyo uyumluluk üst düzeydedir.

Apatit ve wollastonit fazlarını ihtiva eden kompozit seramiklerin frit eşliğinde sinterleme tekniği ile üretimine yönelik çalışmalar projenin önemli bir diğer boyutudur. Gözenek duyarlılığı nedeniyle bu malzemelerin mukavemet bakımından eşdeğer cam-seramiklere kıyasla daha zayıf oldukları belirlenmiştir. Ancak, sertlik, kırılma tokluğu ve biyo-uyumluluk açısından seramik kompozitler ve cam-seramik malzemeler benzer özellikler taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Hidroksiapatit, silikonize hidroksiapatit, apatit-wollastonit kompozit seramik, apatit – wollastonit cam seramik, mekanik özellikler, in vitro biyo-uyumluluk.

Production and Characterization of Bio-active Apatite-Wollastonite Ceramics

Abstract

The aim of this project was to produce ceramics and glass-ceramics containing calcium phosphate based apatite phase as the major component. These materials are intended to serve as synthetic bone implants. In the apatite-based ceramics the crystal structure was modified by silicon additions to the hydroxyapatite. The effects of silicon substitution on mechanical properties were examined in terms of compressive strength, flexural strength, hardness, and fracture toughness. Silicon additions improved the strength and hardness of the ceramics without significant degradation in fracture toughness. In vitro experiments demonstrated that silicon substitutions were effective in enhancing the bioactivity of hydroxyapatite based ceramics.

The apatite-wollastonite glass ceramics were produced by conventional melting followed by ceraming heat treatments; the specific interest was centered on the role of TiO_2 and K_2O additions on crystallization kinetics and morphology. These additives promoted wollastonite formation; TiO_2 induced volume crystallization, whereas K_2O favored surface crystallization. Thus, it was inferred that, the use of TiO_2 or K_2O in controlled quantities could be exploited as an effective tool for modifying the mechanical properties of apatite-wollastonite glass ceramics. In the in vitro experiments, the apatite-wollastonite glass ceramics displayed quite high bio-activity.

An important outcome of the project was that apatite-wollastonite composites could be manufactured by sintering techniques, excluding the necessity of melting as an essential processing step. However, in the sintered composites strength was inferior due to the porosity involved in the product. On the other hand, the fracture toughness and the bio compatibility of the ceramic composites were quite comparable with those of the glass-ceramic counterparts.

Key Words: Hydroxyapatite, siliconized hydroxyapatite, apatite-wollastonite ceramic composite , apatite-wollastonite glass ceramic, mechanical properties, in vitro bio-compatibility.

1. GİRİŞ

İnsan vücudunda, kafatasından başlayarak ayak parmaklarının ucuna kadar 206 adet değişik kemik bulunmaktadır (HENCH, 1993). Kemiklerin bir kısmı yük taşıyıcı, bir kısmı koruyucu, bir kısmı hareket nakledici, diğer bir kısmı ise yumuşak dokuyu besleyici işlevlerle yükümlüdür. Vücudumuzdaki kemikler, 30 yaş sınırı geçildikten sonra giderek artan oranlarda, yoğunluk yitirir ve mukavemet kaybına uğrar. Doğal evrimin ve hastalıkların yol açtığı kemik bozulmalarının giderilmesi, ve çeşitli sebeplerle oluşabilen çatlakların, kırıkların ve kopmaların onarılması amacıyla kullanılmak üzere değişik fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip olan yapay kemik malzemeleri geliştirilmiştir. Genellikle seramik, cam, veya cam-seramik olarak üretilen bu tür malzemelerin medikal uygulamadaki yaygın örnekleri Tablo I'de görülmektedir (KOÇ, 1999).

Tablo I. Yapay Kemik Olarak Kullanılan Malzemelere Örnekler.

Malzemenin Ismi	Kimyasal Formülü	Biyolojik Aktivite
Alümina Seramik	Al_2O_3	Pasif
TZP - Zirkonya Seramik	ZrO_2	Pasif
Hidroksiapatit (HAP)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Aktif
Trikalsiyum Fosfat (TCP)	$Ca_3(PO_4)_2$	Aktif

Biyo-aktif Cam Kemik Örnekleri					
Camın Ismi – Kodu	Kimyasal Bileşimi (% Ağırlık)				
	SiO_2	Na_2O	CaO	P_2O_5	CaF_2
Bioglass® 45S5	45,0	24,5	24,5	6,0	-
Bioglass® S53P4	51,5	22,2	19,5	6,8	-
Bioglass® 45S5.4F	43,2	23,7	14,2	5,8	13,2

Biyoaktif Cam-Seramikler					
Malzemenin Ticari Ismi	Kimyasal Bileşimi (% Ağırlık)				
"Cerabone"	SiO_2	MgO	CaO	P_2O_5	CaF_2
	34,0	4,6	44,7	6,2	0,5
Kristal Bileşenler	Wollastonit : $CaO.SiO_2$ Apatit : $Ca_{10}(PO_4)_6(O,F_2)$				

Işlenebilen Cam Seramikler	
Oksit Bileşenler	SiO_2 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , P_2O_5 , F
Diş Seramiği	*Bioverit I* Kristal Yapı: Floro-flogopit Mika $(Na/K)Mg_3AlSi_3O_{10}F_2$
Diş Seramiği	*Bioverit II* Kristal Yapı: Tetrasilisik Mika $K_2Mg_5Si_8O_{20}F_4$

Literatürde kısaca HAP olarak tanımlanan kalsiyum hidroksiapatit bileşiği canlı vücudundaki kemik dokunun en önemli mineral bileşenidir. Doğal kemiğin mineral yapısında minimum %90 oranında HAP bulunur. Çeşitli kemik hastalıklarının ve bozukluklarının gideril-

mesinde ihtiyaç duyulan kemik doku malzemeleri günümüzde büyük ölçekte sentetik olarak üretilen HAP bileşiğinden elde edilmektedir. Sentetik HAP'ın en büyük avantajı canlı vücudundaki yumuşak dokularla fevkalade uyum göstermesidir. HAP'ın biyoaktivitesi yüksektir, canlı vücuduna girdikten kısa bir süre sonra kendi üzerinde doğal kemik dokunun yerleşmesine imkan tanır ve vücudun doğal kemik dokusunun gelişmesinde ve çoğalmasında önemli rol oynar (BALÇIK, 2007). Bu olumlu özellikler nedeniyle HAP kemik ve diş tedavilerinde ve ortopedik uygulamalarda toz, pişirilmiş granül ve pişirilmiş blok seramik parçalar gibi değişik formlarda kullanılmaktadır

Yukarıda tanımlanan avantajlara karşın monolitik HAP seramiklerin mekanik dayanımlarının düşük olduğu, darbeli yüklere karşı zayıf ve kırılgan oldukları ve çevrimsel yükler altında uzun ömürlü olmadıkları bilinmektedir (JARCHO, 1976), (AKAO, 1981). HAP bazlı seramiklerin mekanik mukavemetlerini arttırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan bir yöntem HAP seramiklerini kompozit haline getirmektir. Bu bağlamda, cam-seramik teknolojisi ile üretilen apatit-wollastonit kompozitler biyoseramik malzeme olarak çeşitli ticari versiyonların geliştirildiği biyomalzemelerdir. Tablo I'de kimyasal bileşimi verilen Cerabone bu yaklaşımın tipik bir ürünüdür.

HAP'ın kimyasal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ olarak ifade edilebilir. Bu formülde yer alan fosfor atomlarının bir kısmına silisyum atomları ile yer değiştirme işlemi yapıldığı takdirde silisyumlu HAP tabir edilen yeni bir HAP türünün türetilebileceği gösterilmiştir (CARLISE, 1970). Saf HAP'a kıyasla bu malzeme canlı vücudunda doğal kemikle çok daha hızlı bir bütünleşme gösterdiği için HAP seramiklerde erken implantasyon dönemlerinde gözlemlenen mukavemet düşüklüğü sorunlarının bu yaklaşımla giderilebileceği kanısına ulaşılmıştır. Silisyumlu HAP granülleri kullanılarak canlı bünyelerde yapılan in-vivo deneylerde kalsifikasyon oranlarında gözlemlenen artışlar bu kanıyı güçlendirmiştir (PORTER, 2003), (VALLET-REGİ, 2005). Silisyumlu HAP ile ilgili araştırmalar özellikle 2000li yılların başından itibaren hız kazanmış olup bu çalışmalar genelde malzemenin in vitro ve in vivo davranışları üzerinde yoğunlaşmıştır (GIBSON, 1999), (PATEL, 2002), (LEE , 2004).

Bu projenin başlatılmasındaki amaçlar ile amaçlar doğrultusunda proje süresince yapılan çalışmalar ve elde edilen çıktılar aşağıda özetlenmiştir.

(1) Literatürde silisyum katkılı HAP seramiklerin mekanik özellikleri hakkında yeterli düzeyde veri bulunmamaktadır. Projede değişken silisyum oranları dahilinde silisyum katkılı HAP tozları üretilmiş, bu tozlardan presleme yöntemi ile ham seramikler hazırlanmış ve bunlar 1200 °C sıcaklıkta sinterlenerek pişmiş seramikler elde edilmiştir. Bu seramiklerin

mekanik özellikleri basma mukavemeti, eğme mukavemeti, sertlik ve kırılma tokluğu gibi parametreler cinsinden karakterize edilmiştir.

Silisyum katkılı HAP bileşiğinin yapısal formülü $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$ şeklinde yazılabilir (GIBSON, BEST, 1999). Formüldeki x terimi HAP yapısındaki fosfat iyonlarını ikame eden silikat iyonlarının sayısını ifade etmektedir. Projede x değeri 0,5, 1,0 ve 1,5 olarak kademeli bir şekilde yükseltildiğinde HAP seramiklerin tümünde mekanik özellikler düzenli artışlar göstermiştir.

(2) Literatürde mevcut bilgilere göre Apatit-Wollastonit esaslı kompozit biyoseramikleri üretebilmek için cam ergitme işlemini tümüyle dışarıda bırakan bir üretim süreci henüz geliştirilmiş değildir. Proje önerisinde, HAP ve Wollastonit fazlarını ihtiva eden kompozit seramikleri cam ergitme işlemi olmaksızın üretebilecek yeni bir sinterleme tekniğinin geliştirilmesinin bu projenin başlıca hedeflerinden biri olduğu vurgulanmıştır. Proje süresince bu hedefe ulaşmak üzere yapılan çalışmalarda Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 bileşen-lerinden oluşan bir fritin sıvı faz sinterleme ajanı olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Apatit-wollastonit karışımlarına %5 ağırlık oranında yapılan frit katkıları ile sinterlenen seramiklerin mikroyapılarında HAP bileşeninin çubuksu morfolojiye geçiş yaptığı izlenmiştir. Silisyum katkılı HAP bileşeni kullanılarak hazırlanan kompozitlerin mekanik özelliklerinde saf HAP seramiğine kıyasla gelişmeler gözlenmiştir.

(3) Literatürde Apatit+Wollastonit (A/W) cam seramiklerin medikal uygulamaları üzerine çok sayıda yayın bulunmaktadır. Bunların zaman zaman kitap halinde derlenmesi ihtiyacı da doğmuştur (YAMAMURO, 1994). Medikal alanda literatür zenginliğine karşın A/W cam seramik üretim tekniğinin önemli safhaları hakkındaki çalışmalar yetersizdir. Bu bağlamda kristallenme olayının kinetiğine ait sistematik bir çalışma henüz mevcut değildir. Bu nedenle cam-seramik malzemede meydana gelen yapısal bozuklukların giderilmesine yönelik proses kontrolü yeterince yapılamamaktadır. Bu projede A/W cam seramikleri ile ilgili çalışmalar kristallenme kinetiği üzerinde yoğunlaştırılarak cam-seramik üretim sürecine ait proses parametreleri hakkında değerli veriler üretilmiştir.

(4) Silikonize HAP, sinterlenmiş HAP + wollastonit kompozit seramik ve nihayet A/W cam seramik olarak üretilen örnekler *in vitro* deneylere tabi tutulmuş ve bunların canlı hücrelerle olan etkileşimlerine bakılarak biyoaktiviteleri değerlendirilmiştir. x=1,5 değişim faktörü ile hazırlanan silisyumlu HAP seramik in vitro kalsifikasyona kadar gelişen düzeyde hızlı biyoaktivite sergilemiştir. HAP + Wollastonit seramiklerde ve A/W cam seramiklerde de saf HAP seramiğine kıyasla önemli ölçüde biyoaktivite artışları izlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. HAP ve Silisyum Katkılı HAP

Canlı vücudundaki doğal kemikler büyük ölçüde apatit adı verilen kalsiyum fosfat mineral-lerinden meydana gelmektedir. Bu mineraller arasında kısaca HAP ve TCP olarak isimlendiri-len ve hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfat olarak ifade edilen iki bileşik yapay kemik üreti-minde önemli yer tutmaktadır. HAP olarak tanımlanan kalsiyum fosfat bileşiğinin yapısal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ şeklinde yazılabilir. TCP ise $3CaO.P_2O_5$ bileşiğidir. Bu bileşiklerin seramik tozları olarak üretilebilmeleri için çeşitli kimyasal ve termal sentezleme metodları geliştirilmiştir (CORRERIA, 1996), (KATSUKİ, 1999), (LIU, 1998), (TAS, 1997).

Sentetik hidroksiapatit tozları genellikle mikron altı boyutlardadır. Bu tozlar granül veya blok parçalar halinde şekillendirildikten sonra yüksek sıcaklıklarda pişirilmek suretiyle canlı vücudundaki sert dokuların tamiri veya değiştirilmesi amacı ile kullanılan seramikler haline dönüştürülmektedir. HAP türü seramikler genellikle doğal kemik hücrelerinin yapay doku üzerinde birikerek çoğalması gereken uygulamalarda, TCP türü seramikler ise kemik dokunun vücut sıvıları içinde çözünmesini gerektiren resorplanma hallerinde kullanılmaktadır. HAP ve TCP karışımlarından oluşan kompozit kalsiyum fosfat seramiklerin sağlamlık, biyoaktivite ve çözünme özelliklerinin değişik oranlarda bir arada bulundurulması gerektiren hallerde yararlı oldukları belirlenmiştir (BALÇIK, 2007).

Doğal kemiklerin ve seramik ya da cam esaslı yapay kemiklerin mekanik özellikleri Tablo II'de özetlenmiştir (HENCH, 1993).

Tablo II. Doğal Kemiklerin ve Bazı Seramik Implant Malzemelerin Mekanik Özellikleri

Malzeme	σ_{comp}	σ_f	K_{1c}	E	S
Doğal Kortikal Kemik	100 - 200	50 - 150	2 - 12	7 - 30	15 – 20
Doğal Gözenekli Kemik	2 - 12	10 - 20		0.005 - 0.5	
Femur	150 - 170	70 - 80		20 - 30	
Diş Dentini	300 - 400			15 - 20	
Diş Emayesi	250			140	340
Sinterlenmiş HAP (Porozitesi Belirsiz)	100-200	40-70		40-100	
Alümina	4200	400 - 600	2 - 4	400	2400
Biyocam (45S5)		40 - 60	0,8 – 1,2	30 - 35	
W/A Cerabone®	500	215	2	120	680
Bioverit I®	500	140 - 180	1,2 – 2,1	70 - 90	500
Bioverit II®	450	90 - 140	1,2 – 1,8	70	450

Tablodaki Parametreler ve Birimleri :

σ_{comp} : Basma Mukavemeti , MPa
σ_f : Eğme Mukavemeti , MPa
E : Elastik Modül , GPa
S : Sertlik (Vikers); kg/mm^2
K_{1c} : Kırılma Tokluğu : $MPa.m^{1/2}$
1 MPa ≅ 10.5 kg/cm^2 , 1GPa ≅ 10^4 kg/cm^2

Vücudumuzdaki kemikler mineralojik yapı olarak nominal HAP bileşimine yakın olmakla birlikte doğal kemik kimyasal safiyet bakımından $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ formülündeki tam stokiyometrik atomsal oranlar dahilinde oluşmamaktadır. Doğal kemik bünyesinde Ca^{+2}, $(PO_4)^{-3}$ ve $(OH)^-$ iyonlarına ek olarak %8 mertebesine kadar çıkabilen oranlarda $(CO_3)^{-2}$ radikalinin ve ayrıca toplam miktarı %1 mertebesinde olduğu ifade edilen Zn, Sr, Si, Na, K, Mg, Al gibi elementlerin eser oranlarda çözünebildiği bilinmektedir (DRIESSENS, 1990). Kemik yapısında yer alan eser elementlerin işlevlerini anlayabilmek amacıyla günümüzde araştırmalar yoğun bir biçimde yürütülmektedir. Bu bağlamda Zn ve Sr gibi elementlerin yapay kemiklerin üzerinde oluşan doğal kemik doku formasyon hızını arttırarak ve kemik erimesini önleyerek *in vivo* başlangıç mukavemetini olumlu yönde etkiledikleri anlaşılmıştır (BİGİ, 2007), (OVESEN, 2001).

HAP kristal yapısında silisyum atomlarının yerleştirilmesi yapısal formüldeki (PO_4) radikallerinin (SiO_4) grupları ile yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Yukarıda da değinildiği gibi silisyum katkılı HAP bileşiğinin formülü $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$ şeklinde yazılabilir. Yapıya giren her Si atomu karşılığında (OH) radikalinde görülen eşdeğer miktardaki azalma bileşiğin elektriksel yük nötürlüğünün muhafaza edilmesi bakımından gereklidir (GIBSON, BEST, 1999). Silisyum katkılı HAP bileşiği ile ilgili olarak literatürde yayınlanan çalışmalar genel olarak bu bileşiğin granül haline getirilerek kullanımına dayanan *in vitro* ve *in vivo* davranışlarını konu almaktadır (GIBSON, 1999), (LEE , 2004), (PATEL, 2002), (PORTER, 2003), (RUYS, 1993), (VALLET-REGİ, 2005). Silisyumlu HAP'ın canlı ortamlardaki davranışları ve özellikleri hakkındaki bilgiler yakın zamanda yayınlanan bir makalede geniş ölçüde derlenmiştir (PİETAK , 2007).

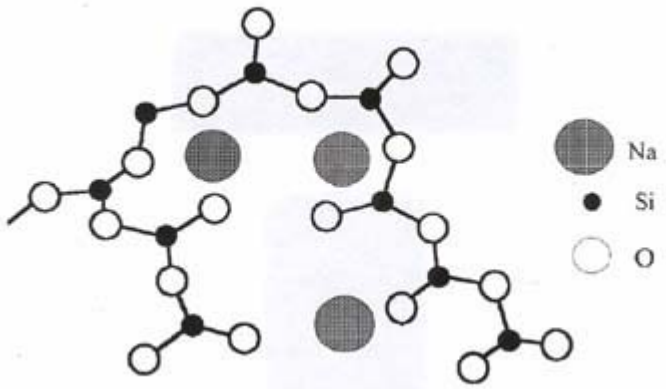
Silisyumlu HAP'ın *in vitro* ve *in vivo* davranışları hakkındaki araştırmaların yaygın olmasına karşılık bu malzemenin mekanik özellikleri ve mikroyapısı üzerinde yapılan çalışmaların sayısı ve kapsamı oldukça kısıtlıdır. Biyoseramik malzemeler üzerindeki araştırmalarıyla ön plana çıkan Prof. Bonfield'in grubunda gerçekleştirilen bir çalışmada HAP bünyesine %0,4, %0,8, %1,6 ağırlık oranlarıyla yapılan silisyum katkılarının 1200 – 1300 °C sıcaklık aralığında tane büyümesini engelleyici etkiler yaptığı belirlenmiştir (GIBSON, 2002). Buna paralel olarak sinterlenmiş seramiklerin Vickers sertliklerinde silisyum artış oranına paralel artmalar gözlenmiştir (GIBSON, 2002). Bu bilgiler dışında, silisyum katkılı HAP seramiklerin mekanik özellikleri hakkında yayınlanmış veri bulunamamıştır.

2.2. Biyolojik Camlar

Belirli kimyasal kompozisyonlar dahilinde hazırlanan bazı camların insan vücudunda biyolojik bakımdan aktivite kazanabilecekleri ve yumuşak doku ile olan etkileşimlerinin yanı

sıra, vücudumuzdaki kemiklerle bağ oluşturarak bunlara kaynayabilecekleri ilk defa 1969 yılında keşfedilmiştir (HENCH, 1993). 40 yıl kadar önce gerçekleştirilen bu buluş aynı zamanda "biyo-aktif malzeme" tanımının da başlangıcını teşkil etmektedir. Tablo II'de gördüğümüz Biyocam isimli malzeme ile onun altında Cerabone ve Bioverit isimleri altında zikredilen malzemeler cam esaslı tıp seramikleri arasında yer almaktadır. Bu malzemelerin baskın özelliği HAP ve TCP gibi seramiklere kıyasla daha yüksek mekanik mukavemet değerleri göstermeleri ve ayrıca biyolojik aktivite bakımından da hızlı olmalarıdır.

Biyo-aktif camları hazırlamak için, cam harmanını oluşturan hammaddeler karıştırılır ve bu karışım, platinden yapılmış özel potalarda, ~1500 °C sıcaklıkta eritilir. Ergimiş cam, arzu edilen şekillerdeki kalıplara dökülerek şekillendirilir ve soğuyunca tavlanır. Bioglass® adı altında tanımlanmış olan biyo-aktif camların atomsal düzeydeki iç yapıları normal pencere camının yapısına benzer. Şekil 1'de şematik olarak gösterilen bu yapıda, silisyum ve oksijen atomlarına bağlanmaksızın, serbest halde duran Na^+ iyonları camın biyo-aktif özellik kazanmasının kaynağıdır.



Şekil 1. Alkali Silikat camın atom yapısı.

Camdaki serbest Na^+ iyonlarıyla vücut sıvılarındaki H^+ iyonları arasında katyon değişimi olayının başlaması sonucunda camın yüzeyinde önce amorf nitelikte ve jel yapısında bir kalsiyum fosfat tabakası oluşur. Vücut sıvısından gelen karbonat, CO_3^{2-}, iyonlarının jel içinde emilmesiyle bu tabaka hidroksikarbonat-apatit (HCA) tarzında bir kristal yapıya dönüşür. Bütün biyo-aktif camlarda ve biyo-aktif cam-seramiklerdeki ortak özellik, bunların yumuşak dokuyla temas halinde bulunan yüzeylerinde HCA tabakasının oluşmasıdır. Biocam malzemenin yüzeyindeki HCA oluşumu çok hızlıdır; vücut ortamına girdikten sonraki ilk 1 saat içinde 0,8 mikron kalınlığındaki bir HCA tabakasının cam yüzeyine kaplandığı tesbit edilmiştir (HENCH, 1993).

Bioglass® 45S5 malzemesinin vücuttaki ilk başarılı uygulaması orta kulak kemik takımı implantasyonuyla başlamıştır. Bunu diş çekimlerinde çenede oluşan diş boşluğunun doldurulması ve böylece çene kemiği bozukluklarının giderilmesi uygulaması takip etmiştir. Hızlı in-vitro kemik oluşturma kabiliyeti nedeniyle biyo-aktif camlar damak restorasyonları, göz çukuru çevresindeki yüz kemiklerinin restorasyonu ve benzeri uygulamalarda aranılan yapay kemik seramikleri arasına girmiştir.

2.3. Biyo-Aktif Cam Seramikler

Camı oluşturan atomlar arasında, bünyenin tamamını kapsayan, uzun menzilli bir simetri ve diziliş düzeni yoktur. Bu sebeple cam, genellikle, amorf bir malzeme olarak kabul edilir. Buna karşılık, bazı cam türlerine belirli ısıl işlemler uygulanarak bunlara kristal yapı kazandırmak, yani cam atomlarını termal etkilerle hareket ettirerek malzeme yapısında belirli bir periyodik diziliş düzeni çerçevesinde tekrar yerleştirmek mümkündür. Cam-seramik adını verdiğimiz bu tür malzemeler kristal yapıdaki bağların güçlülüğü nedeniyle, mekanik mukavemet, sertlik ve termal genleşme gibi özellikler bakımından amorf cama kıyasla çok daha üstün niteliklere sahiptir.

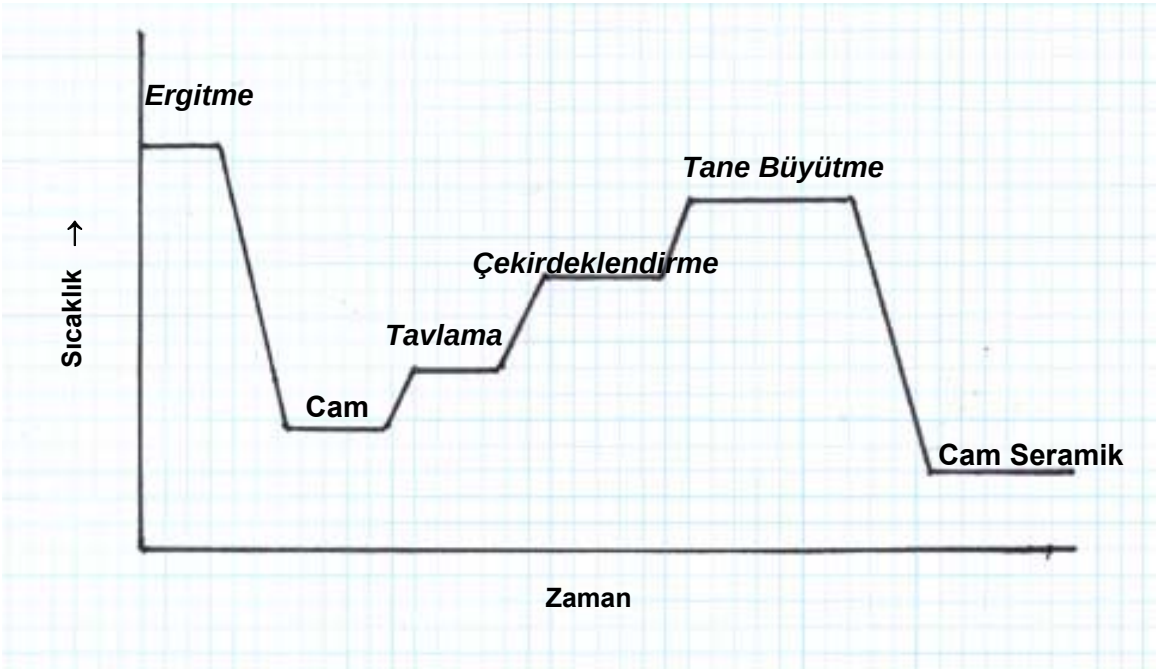
Tıp seramikleri olarak yaygın uygulama alanı bulan ilk cam-seramik örnekleri Cerabone® adı altında ticari olarak pazarlanan ürünlerdir. Cerabone® malzeme MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5 oksit-lerinin oluşturduğu seramik sisteminde üretilen ve kimyasal bileşimi Tablo I'de verilen cam-seramiktir. Bu malzeme % 38 oranında apatit kristalleri, % 34 oranında wollastonit kristalleri, ve % 28 oranında cam fazı içermektedir (HENCH, 1993). İhtiva ettiği kristal fazlarına atfen, Cerabone literatürde "A/W Cam Seramik" olarak da anılmaktadır.

Cerabone® kimyasal bileşimi nedeniyle yüksek biyolojik aktiviteye sahiptir. Vücut sıvıları normal şartlar altında kimyasal olarak apatite doygundur. Bu nedenle vücut ortamına girdiği andan itibaren Cerabone® malzemenin üstünde ince bir HCA tabakası oluşur, cam-seramik implant bu tabaka yardımıyla doğal kemikle çok güçlü bağlar yapar. A/W cam seramiğin mekanik dayancı doğal kortikal kemiğin ve sinterlenmiş HAP seramiğin dayancından çok daha fazladır, bu sebeple Cerabone malzemeler yük taşıyıcı rekonstrüktif uygulamalarda kullanılmaktadır. Omurgamızın çeşitli bölgelerinde, belkemiğinde kalçada ve göğüs kafesinde tümör, travma veya dejenaratif hastalıklar nedeniyle oluşan sorunlar A/W cam seramikten mamul implantlarla veya granül uygulamalarıyla giderilebilmektedir.

Apatit-Wollastonit seramiklerin cam-seramik süreçleri ile üretilebilmeleri için gerekli olan teknoloji Japonya'da Kokubo ve grubu tarafından 1980'li ve 1990'lı yıllarda yapılan

araştırmalarla belirlenmiştir (KOKUBO, 1991). Takip eden süre içinde A/W cam seramiklerinin üretim yöntemleriyle ilgili olarak Kokubo tarafından uygulanan temel yöntemi değiştirecek nitelikte yeni araştırmalar yapılmamıştır, ancak malzeme bileşimini, kristallenme katkılarını ve süreç sıcaklıklarının değişimlerini konu alan çalışmalar yoğunluk kazanmıştır (JAMES, 1995), (ALANYALI, 1997), (YU, 2002).

Yapay kemik malzemeleri arasında cam-seramik karakterine sahip olanlar gerek biyoaktiflik gerekse mukavemet bakımından diğer yapay kemik türlerine kıyasla üstün özelliklere sahiptir. Cam-seramik biyo malzemelerin üretim süreci çeşitli termal işlem kademelerinin birleştirilmesi ile oluşur. Bu süreçlerde, genel olarak önce camın ergitilmesi, daha sonra ergitilmiş camın kalıplara dökülerek şekillendirilmesi, tavlama, ve seramikleştirme işlemleri yer alır. Cam ergitme işlemi genellikle 1400-1500 °C sıcaklıklarda yapılır. Üretilen camı seramik haline dönüştürmek için uygulanan ısıl işlemler ise 600 °C ila 1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Cam-seramik malzemenin üretim sürecindeki birim işlem kademeleri Şekil 2'de şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2. Cam-Seramik üretiminde uygulanan ısıl işlem kademeleri.

2.4. Sinterlenmiş "HAP + WOLLASTONİT" Seramik Kompozitler

Kompozit seramik üretiminde ergitme sürecine alternatif ilk çalışma 1995 yılında Hastings grubunun yayınladığı sıvı faz sinterlemesi makalesinde görülmektedir (SANTOS, 1995). Bu grup HAP tozlarını camsı bir faz içinde sinterlemek suretiyle cam bağlı HAP seramiklerinin geliştirilmesi çalışmalarını yapmıştır.

Kokubo'yu takip eden bir çalışmada, (CHANG, 2000), Kokubo tarafından geliştirilen cam bileşimi (SiO_2 34,2, MgO 4,6, CaO 44,9, P_2O_5 16,3 and CaF_2 0,5) aynen kullanılarak ergitme suretiyle cam elde edilmiş, soğutularak katılaştırılan cam değirmende öğüterek toz haline getirilmiştir. Bu tozlardan preslenen tabletler 1200 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmek suretiyle içinde wollastonit ve apatit kristalleri olan biyo-seramik malzeme elde edilmiştir. Chang grubunun yaptığı çalışma sinterlenmiş numunede XRD ve SEM incelemeleri ile sınırlı kalmış, kompozit seramikte oluşan fazlar ve mikroyapı değerlen-dirilmiştir. Sonuçlar, son üründe apatitin TCP (vitlokit) haline dönüştüğünü ve bu fazda %8 oranında SiO_2 çözündüğünü göstermiştir.

HAP ve Wollastonit karışımlarına sinterleme tekniğini uygulayarak kompozit seramik üretme çalışması yapan bir diğer araştırma grubunda, sinterleme ajanı olarak erime sıcak-lığı düşük bir doğal feldspat kullanılmıştır (POGREBENKOV, 2000). Bu çalışmada, 1125-1250 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen sinterleme işlemi sırasında %30 ila %50 hacim oranı arasında değişen yüksek miktarlarda sıvı oluştuğu görülmüştür. Ayrıca, kompozit seramikteki apatit fazının kısmen TCP haline dönüştüğü de tesbit edilmiştir. Üretilen kompozitin basma mukavemeti 389 MPa, eğme mukavemeti ise 124 MPa olarak ölçülmüştür.

Saf HAP tozuna veya HAP + Wollastonit karışımlarından oluşan tozlara sıvı faz yapan camların ilavesi ile elde edilen kompozit seramiklerde cam bileşimine ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak apatit fazının karakter değiştirmesi genel bir olgu olarak ortaya çıkmaktadır. Diğer bir ifade ile, arzu edilen nihai faz gruplarına ulaşabilmek için sinterleme ajanı olarak kullanılan cam katkılarının düzgün seçilmesi lazımdır. Bu görüşü destekleyen son örnek İspanya'da Vallet-Regi liderliğinde apatit seramikleri üzerinde araştırmalar yapan grubun yayınladığı makalede görülmektedir (PADİLLA, 2006). Bu grubun çalışmasında kullanılan HAP + Biyocam karışımlarındaki apatit sinterleme sıra-sında TCP fazına dönüşmüştür.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Genel Deneysel Yaklaşım

Projenin deneysel bölümünde sinterleme yöntemine dayalı olarak HAP, silisyumlu HAP ve HAP + Wollastonit seramikler üretilmiştir. Ayrıca eritme ve ısıl işlemler uygulanarak Apatit + Wollastonit cam seramikler elde edilmiştir. Apatit + Wollastonit cam seramiklerde kristalizasyon kinetiği üzerinde geniş bir değerlendirme yapılmıştır. Üretilen seramiklerin ve cam seramiklerin fazları ve mikroyapıları toz XRD ve SEM yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Bu malzemelerin mekanik özellikleri basma mukavemeti, eğme mukavemeti, burulma dayanımı, sertlik ve kırılma tokluğu parametreleri cinsinden tanımlanmıştır. Nihai aşamada in vitro deneyler gerçekleştirilerek seramik ve cam seramik numunelerin biyolojik aktiviteleri belirlenmiştir.

3.2. Deneysel Ayrıntılar

3.2.1. Seramik Tozların Üretimi

3.2.1.1. HAP ve Silisyumlu HAP Tozlar

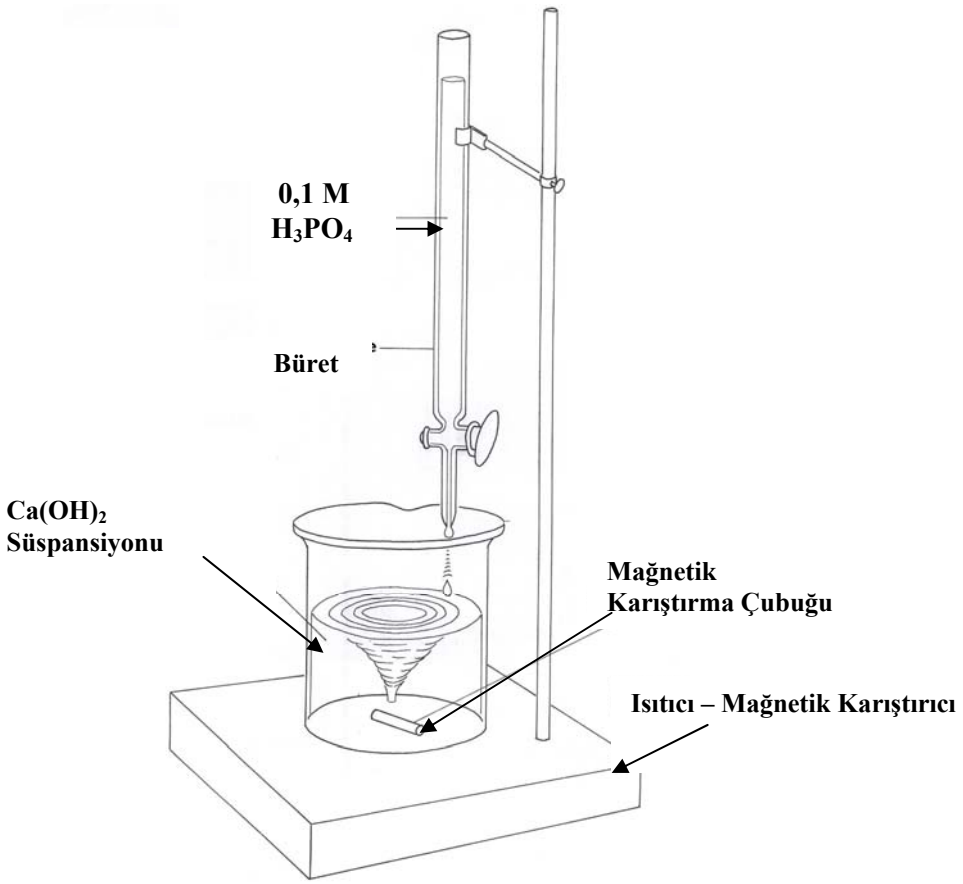
HAP, silisyumlu HAP ve HAP + Wollastonit seramiklerinin üretiminde klasik seramik teknolojisi yöntemleri uygulanmıştır. Bu amaçla, öncelikle laboratuvarda HAP, silisyumlu HAP, wollastonit ve sinterleme ajanı olarak kullanılan frit tozları elde edilmiştir.. HAP ve silisyumlu HAP tozları Akao grubu tarafından geliştirilen kimyasal-termal süreç dizisi ile hazırlanmıştır (AKAO, 1981). HAP tozlarının üretimi için Şekil 3'de şematik olarak gösterilen düzenek kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilen analitik saflıktaki $Ca(OH)_2$ ve ortofosforik asit HAP tozlarının üretilmesinde yararlanılan temel hammaddelerdir. Toz sentezleme işleminde kullanılan ortofosforik asit deiyonize su ile seyreltilerek 0,1 M H_3PO_4 stok çözelti haline getirilmiştir. HAP sentezleme işlemleri 2 litre kapasiteli bir cam beher içinde yürütülmüştür. Sentezleme işleminde geçerli olan kimyasal reaksiyon şöyledir:

$$\mathbf{10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 18H_2O} \qquad \text{..... (1)}$$

Bu reaksiyonun gerçekleştirilmesi sırasında önce $Ca(OH)_2$ cam beherde ağırlığının 3 katı oranda yabancı iyonlardan temizlenmiş olan damıtık su ile karıştırılarak süspansiyon haline getirilmiş ve bu arada karışım 85 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak bu sıcaklıkta 30 dakika homojenize edilmiştir. Mağnetik karıştırıcı süspansiyonu kuvvetlice karıştırmakta iken 0,1 M

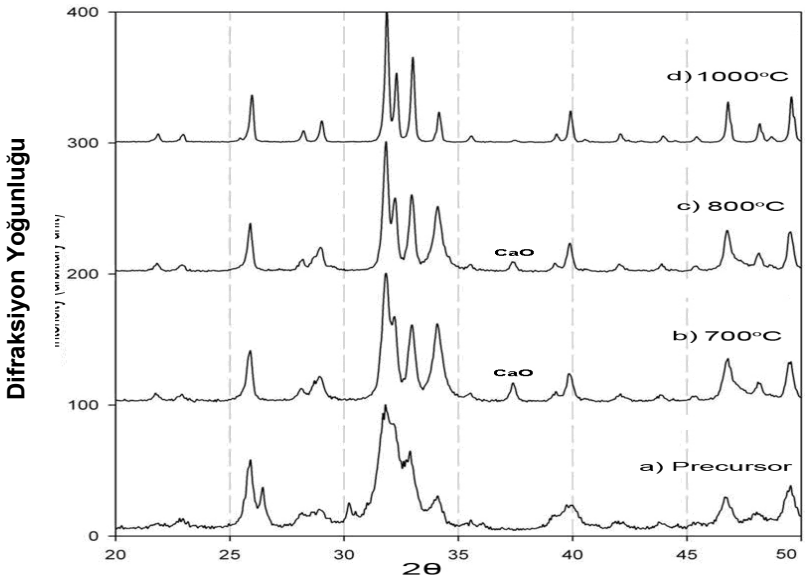
fosforik asit çözeltisi 50 cc hacmindeki büretten tedrici olarak damla damla sıcak süspansiyona ilave edilmiştir. Asit ilave hızı süspansiyonun pH değerini reaksiyon süresince bazik bölgede tutacak şekilde ayarlanmıştır.

Karıştırma ve ısıtma işlemine reaksiyonda kullanılmayan serbest su moleküllerinin buharlaşmasına kadar ve karışım koyulaşıncaya kadar 6 saat kadar ek süre verilerek devam edilmiştir. Reaksiyonda oluşan katı ürünün tamamen kurutulması için beher 90 °C sıcaklıktaki bir etüve yerleştirilmiştir. Kurutma işleminin sonunda HAP öncüsü olan bir katı kek meydana gelmiştir. Bu kek porselen havanda ezilerek toz haline getirilmiş, tozun içine %3 oranında PEG (polietilen glikol) çözeltisi ilave edilerek plastifiye edilmiş ve elde edilen karışım 32 mm çapındaki paslanmaz çelik kalıp içine aktarılarak 1250 kg/cm^2 basınç altında kompaktlanmıştır. Kompaktlar muflu fırında kalsinasyon işlemine tabi tutularak kek malzemenin HAP halinde kristalize olması sağlanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı 700 – 1000 °C aralığında değiştirilerek HAP üretiminde gerekli olan termal süreç optimize edilmiştir. Öncül ürünün HAP haline dönüşüm sıcaklığı XRD çalışmasıyla tanımlanmıştır.



Şekil 3. HAP tozlarının sentezlenmesinde kullanılan düzenek.

HAP tozlarının oluşumuna ait XRD kırınım grafikleri Şekil 4'de verilmiştir. 700 °C sıcaklıkta elde edilen üründe HAP pikleri büyük ölçüde oluşmasına karşın bünyede serbest CaO kaldığı görülmektedir. Ürünün tam stokiyometrik HAP haline dönüşebilmesi için kalsinasyon kekinin 1000 °C sıcaklığa kadar ısıtılmış olması gerekmektedir. Diyagramda görülen kalsinasyon sıcaklıklarının her birinde bekleme süresi 6 saattir.

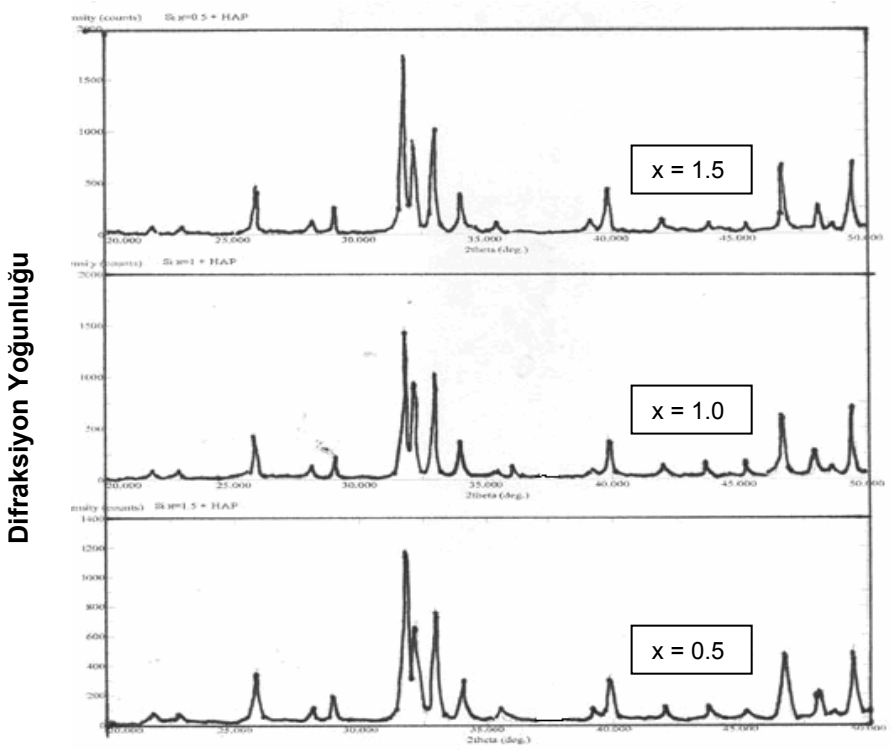


Şekil 4 . HAP hazırlama sürecinde kalsinasyon sıcaklığının ürün kalitesi üzerindeki etkileri

Silisyumlu HAP tozlarının sentezlenmesi için temelde (1) numaralı kimyasal reaksiyon yine geçerlidir, ancak fosforik asit miktarı bünyeye katılacak Si^{4+} iyonu ölçüsünde, aşağıdaki reaksiyon uyarınca, azaltılmıştır:

$$\mathbf{10Ca(OH)_2 + (6\text{-}x)H_3PO_4 + xSiO_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_{6\text{-}x}(SiO_4)_x(OH)_{2\text{-}x} + (18\text{-}x)H_2O} \quad \text{.....(2)}$$

Projede kullanılmak üzere sentezlenen silisyumlu HAP malzemelerdeki silisyum miktarları x= 0,5, x=1,0 ve x=1,5 olarak sabitlenmiştir. Silisyum dioksit kaynağı olarak füme silis (silis isi) kullanılmıştır. Silisyumlu HAP tozları projede kısaca Si-$HA_{0.5}$, Si-$HA_{1.0}$ ve Si-$HA_{1.5}$ rümuzlarıyla isimlendirilmiştir. 1000°C sıcaklıkta 6 saat kalsinasyon işlemi yapılarak elde edilen silisyum katkılı HAP tozlarının XRD grafikleri Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Silisyum katkılı HAP tozlarının XRD grafikleri.

ASTM F1185-85 standardına göre medikal kalitedeki HAP malzemelerin içindeki CaO veya TCP miktarlarının %5 ağırlık oranından düşük olması gerekmektedir. (ASTM, 1988). Bu projede hazırlanan HAP ve Si-HA tozları CaO muhtevası bakımından ASTM standardındaki şartları sağlamıştır, tozlarda TCP fazı bulunmamaktadır.

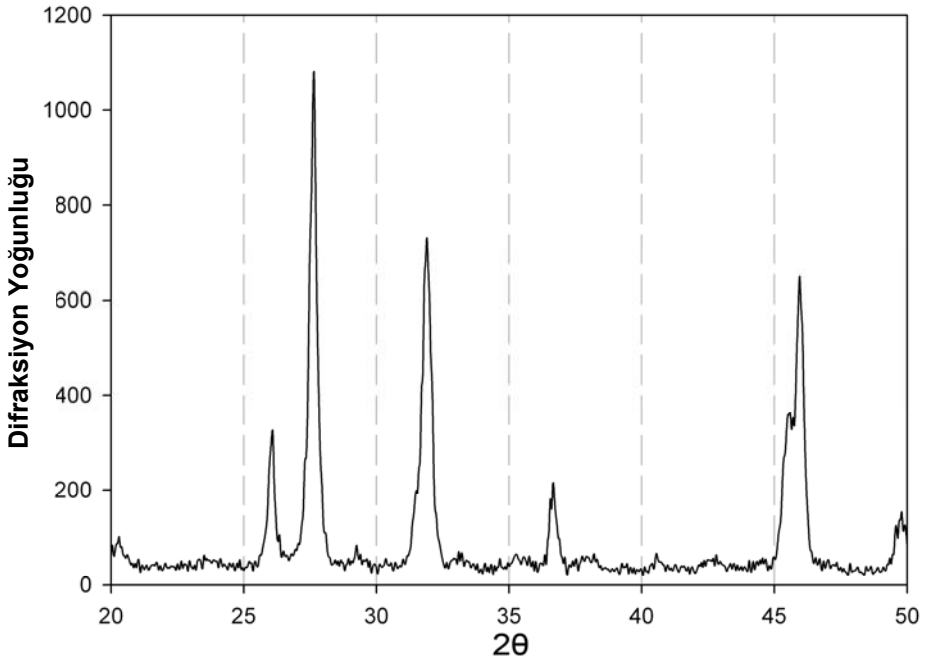
3.2.1.2. Wollastonit Tozları

Wollastonitin kimyasal formülü $CaSiO_3$ dür. Kompozit seramiklerin yapımında kullanılması planlanan wollastonit tozları termal sentezleme metodu ile üretilmiştir. Bu amaçla Merck firmasından alınan analitik safiyetteki $CaCO_3$ ve SiO_2 tozları 1÷1 mol oranı dahilinde tartılıp karıştırılarak kompaktlanmış ve preslenen tabletler 1300 °C sıcaklıkta uzun süreli reaksiyona sokularak wollastonit bileşiği oluşturulmuştur. Oluşum reaksiyonu şöyledir:

$$\mathbf{CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2\,(g)} \qquad \text{..... (3)}$$

Bu reaksiyonun uygulamasında 1300 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilen tablet fırından çıkarılıp soğutulduktan sonra kırılmış, bilyalı değirmende sulu ortamda mikronize boyutlara öğütülmüş

ve toz kurutulup tablet halinde preslendikten sonra tekrar 1300 °C'da termal reaksiyona sokulmuştur. Bu işlem toplam reaksiyon süresi 72 saat olacak şekilde iki defa tekrarlanmıştır. Termal sentezleme süreci ile üretilen wollastonitin XRD kırınım diyagramı Şekil 6'da görülmektedir. JCPDS kayıtlarına göre ürün α-$CaSiO_3$ bileşiğidir, yani alfa wollastonittir.



Şekil 6. Wollastonit tozunun XRD diyagramı.

3.2.1.3. Frit

Kompozit seramiklerin cam fazı yardımıyla sinterlenmesi için Na_2O-CaO-Al_2O3-SiO_2 esaslı bir fritin amaca uygun olacağı belirlenmiştir. Fritin kimyasal bileşiminde, ağırlık oranı olarak, %5,5 Na_2O, %12,0 CaO, %11,5 Al_2O_3 ve %61,0 SiO_2 bulunmaktadır. Analitik saflıktaki Na_2CO_3, $CaCO_3$, Al_2O_3 ve SiO_2 tozlarından hazırlanan karışımlar platin bir potada 1400 °C sıcaklıkta ergitilmiş ve cam eriyik suya dökülerek frit boncukları elde edilmiştir. Cam boncuklar kapalı bir seramik havanda kırılıp sulu değirmene aktarılmış ve burada öğütülerek ortalama 3μm tane boyutunda toz haline getirilmiştir.

3.2.2. Seramik Üretimi

Projede hazırlanan seramiklerin bileşimleri Tablo III'de verilmiştir. Seramiği oluşturan toz ya da toz karışımları agat havan içinde etil alkol ve %3 oranında PEG ilavesi yapılarak kuruluğa

kadar karıştırıldıktan sonra çelik kalıplar içinde preslenerek kompaktlar haline getirilmiştir. Numuneler silindir pelet veya dikdörtgen kesitli eğme çubuğu şeklindedir. Ham silindir peletlerin çap ve yükseklik olarak boyutları 11 mm'dir. Bunlar mikro-yapı oluşumunun incelenmesinde ve ayrıca sertlik, kırılma tokluğu ve basma mukavemeti gibi mekanik özelliklerin değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Eğme ve burulma mukavemeti tesbitinde kullanılan dikdörtgen kesitli çubuklar 4mm×4mm×40mm boyutlarında numuneler veren bir çelik kalıpta hazırlanmıştır. Bütün kompaktlar 1000 kg/cm^2 yük altında preslenmiştir.

Tablo III. Projede Hazırlanan Seramiklerin Kompozisyonları

Nümune No.	HAP	Si-HAP	Wollastonit	Frit
1	100	-	-	-
2	-	-	100	-
3	50	-	50	-
4	-	Si-HA$_{0.5}$ 100	-	-
5	-	Si-HA$_{1.0}$ 100	-	-
6	-	Si-HA$_{1.5}$ 100	-	-
7	90	-	-	10
8			90	10
9	47,5	-	47,5	5
10	45	-	45	10
11	42,5	-	42,5	15
12		Si-HA$_{0.5}$ 47,5	47,5	5
13		Si-HA$_{1.0}$ 47,5	47,5	5
14		Si-HA$_{1.5}$ 47,5	47,5	5

Yukarıdaki tabloda yer alan seramikler muflu bir seramik pişirme fırında 1200 °C sıcaklıkta 4 saat süreyle sinterlenmiştir. Isıtma ve soğutma hızları 4°C/dakika olarak uygulanmıştır.

Seramik üretimindeki birim işlem kademelerini gösteren akış şeması Şekil 7'de verilmiştir. Bu akış şemasına göre üretilen ilk seramikler üzerinde yapılan gözenek ölçümlerinde özellikle saf HAP seramiklerinde kişisel becerilerin ön plana çıkarak sübjektif farklılıklar meydana getirebildiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle mekanik özelliklerin karakterizasyonunda kullanılması öngörülen HAP ve silikonize HAP seramiklerin üretiminde akış şemasındaki "Pişirme" kademesi öncesinde bir soğuk izostatik presleme "CIP" aşamasının yerleştirilme-

sine ihtiyaç duyulmuştur. Bu tür örnekler hazırlanırken tek eksenli kompaktlama işlemi 600 kg/cm^2 yük altında yapılmış bunu takip eden CIP işlemi de 1200 kg/cm^2 basınçta gerçekleştirilmiştir.

Seramik Tozların Tartılması
(HAP, Wollastonit, Frit gibi)
+
%3 oranında PEG
+
Etil Alkol
⇓
Karıştırma
⇓
Kurutma
⇓
Tek Eksenli Kalıpta Kompaktlama
~1000 kg/cm^2
⇓
Pişirme
1200 °C , 4 saat
⇓
Pişmiş Seramiklerin
Karakterizasyon için Hazırlanması

Şekil 7. Seramik Üretiminde Uygulanan Genel Akış Şeması

.

3.2.3. Apatit-Wollastonit Cam-Seramiklerin Hazırlanması

Bu projedeki apatit-wollastonit cam seramiklerin hazırlanmasında Tablo IV'de görülen kompozisyon baz cam bileşimi olarak kullanılmıştır. Bu bileşim temelde Kokubo ve arkadaşlarının geliştirdiği apatit-wollastonit cam seramiğin kimyasal bileşimin aynısıdır (KOKUBO, 1982), (NAKAMURA, 1985), (KOKUBO, 1990), (KİTSUGİ, 1991).

Tablo IV. Apatit-Wollastonit Cam-Seramik
Üretiminde Kullanılan Baz Camın Kimyasal Bileşimi.

Bileşen	CaO	SiO_2	MgO	P_2O_5	CaF_2
% Ağırlık Oranı (*)	44,7	34,0	4,6	16,2	0,5

(*) Harmanın eritilmesi sırasında harman hammaddelerinin uygun biçimde ayrıştığı varsayımı ile hesaplanmış değerlerdir.

Bu projeye has olarak, camın seramikleştirilmesi sürecindeki katkılarını incelemek üzere baz cam bileşimine değişen oranlarda TiO_2 veya K_2O katkıları yapılmıştır. Bu suretle oluşturulan camların kimyasal bileşimleri Tablo V'de verilmiştir.

Tablo V. Apatit-Wollastonit Cam-Seramiklerin
Kimyasal Bileşimleri

Cam Bileşimi, % ağırlık oranı							
Cam No	CaO	SiO_2	MgO	P_2O_5	CaF_2	TiO_2	K_2O
1	44,70	34,00	4,60	16,20	0,50	-	-
2	43,81	33,32	4,51	15,88	0,49	2,00	-
3	42,91	32,64	4,42	15,55	0,48	4,00	-
4	41,12	31,28	4,23	14,90	0,46	8,00	-
5	39,34	29,92	4,05	14,26	0,44	12,00	-
6	44,25	33,66	4,55	16,04	0,50	-	1,00
7	43,36	32,98	4,46	15,71	0,49	-	3,00
8	42,02	31,96	4,32	15,23	0,47	-	6,00
9	40,68	30,94	4,19	14,74	0,45	-	9,00

Cam harmanlarının oluşturulmasında Merck firmasından temin edilen analitik saflıktaki $CaCO_3$, SiO_2, $Mg(OH)_2$, $CaHPO_4$, CaF_2, TiO_2 ve K_2CO_3 toz kimyasallar kullanılmıştır. Tabloda belirtilen camların her biri için her eritişte yaklaşık 20 gram cam ürün elde edecek şekilde tartılan harman malzemeleri karıştırıldıktan sonra karışım platin bir kroze içerisinde muflu ergitme fırınına sürülerek 1500 °C sıcaklığa ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 20 dakika tutulmak suretiyle eritilmiştir. Erimiş cam fırından çıkarılıp grafit bir plaka üzerine dökülerek oda sıcaklığına soğutulmuştur. Döküm işlemi sonunda elde edilen malzemenin şeffaf cam olduğu görülmüştür.

Ergitme sürecinde üretilen camları cam seramik haline dönüştürmek üzere kristallenme ve tane büyümesi işlemlerini kapsayan ısıl işlem çalışmaları yapılmıştır. Kristallenme süreci ile ilgili çalışmalar 740 °C ila 900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon süreci DTA ve toz XRD yöntemleri ile takip edilmiştir. DTA çalışmalarında ısıtma ve soğutma hızları 10 °C/dakika olarak uygulanmıştır.

3.2.4. Karakterizasyon Çalışmaları

3.2.4.1. Faz Analizleri

Faz analizleri toz XRD yöntemleri ile yapılmıştır. Numunelerin XRD çekimi Cu-Kα radyasyonu altında gerçekleştirimiştir. Bu amaçla Rigaku DMAX-B cihazı kullanılmış, XRD verileri $2\vartheta = 10°-70°$ aralığı taranarak toplanmıştır.

3.2.4.2. Spektral Analizler

HAP ve Si-HA seramiklerin bağ yapıları FTIR spektroskopi tekniği ile değerlendirilmiştir. Bu amaçla Perkin-Elmer yapımı "Spectrum One" model bir FTIR cihazı kullanılmıştır. Cihaz bağ tanımlamalarını 4000-450 cm^{-1} spektral aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükle yapabilmektedir.

3.2.4.3. Mikroyapı İncelemeleri

Seramik örneklerin mikroyapıları taze kırılmış kırık yüzeyler üzerinde SEM incelemesi yaparak değerlendirilmiştir. Bu amaçla JEOL – JSM6400 model bir taramalı elektron mikroskop kullanılmıştır. Mikroskobun EDS analiz kabiliyeti bulunmaktadır. Cam - seramiklerin mikroyapılarını SEM'de incelemek için önce bunların yüzeyleri metalografik olarak parlatılmış ve daha sonra 0,05 N HCl çözeltisinde 1 dakika süreyle dağlanmıştır.

3.2.4.4. Termal Analizler

Cam-seramik numunelerde kristalizasyon çalışmalarında gerekli olan kritik sıcaklıkların tesbit edilebilmesi amacı ile apatit-wollastonit kompozit kristallerini vermesi beklenen camlara diferansiyel termal analiz "DTA" uygulanmıştır. Bu amaçla Setaram Labsys ürünü olan eşzamanlı TGA/DTA cihazı kullanılmıştır. DTA analizleri için ergitilmiş camların her biri önce 600℃'de 30 dakika tutulmak suretiyle tavlanmıştır. Tavlama işleminden sonra camların bir kısmı kırılıp öğütülerek DTA çekimine uygun toz numuneler hazırlanmıştır. DTA çalışmaları azot gazı altında 5, 10, 15 ve 20 K/dak ısıtma hızlarında yapılmıştır.

3.2.4.5. Fiziksel Özellikler

Projede üretilen seramik ve cam-seramik şeklindeki numunelerin seçilmiş örnekleri üzerinde fiziksel özellikleri tanımlamak üzere seçilen parametreler ve bunlarla ilgili olarak yapılan testlerde kullanılan yöntemleri kapsayan standartlar aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Tablo VI. Fiziksel Özellikleri Tanımlamak Amacıyla Yapılan Testlere ait Standartlar

Yoğunluk	ASTM C 373 - 88	Burulma Mukavemeti	ASTM F1264 - 03
Gözenek Oranı	ASTM C 373 - 88	Elastik Modül	ASTM C1198 - 88
Basma Mukavemeti	ASTM C 773 - 88	Sertlik	ASTM C1327-03
Eğme Mukavemeti	ASTM C 1161-02c	Kırılma Tokluğu	ASTM STP 678(*)

(*) Sertlik ölçümüne dayanan teknikle değerlendirilmiştir (EVANS, 1979).

Testlerde kullanılan yöntemler aşağıda kısaca tanıtılmıştır.

Gözeneklilik

Bu test yalnızca seramik numuneler için kullanılmış olup gözenekliliğin kantifiye edilmesinde Arşimed prensibine dayanan klasik daldırma yöntemi uygulanmıştır; daldırma işlemi xylene kullanılarak yapılmıştır. Testteki hata payı %1'den azdır.

Basma Mukavemeti

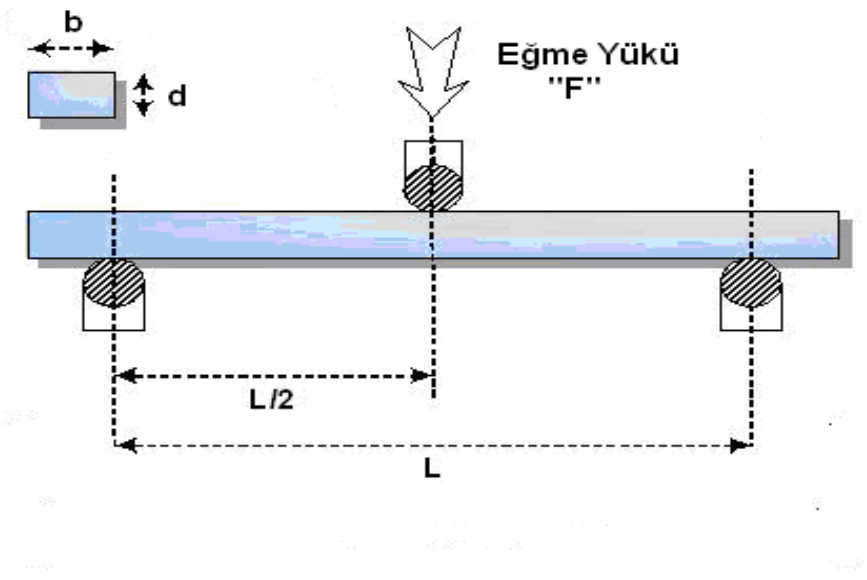
Silindir şeklinde sinterlenmiş olan ve ilgili standarda göre teste hazırlanan seramik numuneler 60 ton kapasiteli AVŞA çekme-basma test cihazında dik eksen istikametinde preslenerek kırılma yükü belirlenmiştir. Basma mukavemetinin hesaplanmasında aşağıdaki bağıntı kullanılmıştır:

$$\sigma_{comp} = \frac{F_f}{A_o} \quad \text{.....} \quad (4)$$

Burada σ_{comp} basma mukavemetini, F_f kırılma yükünü ve A_o basma istikametine dik olan kesit alanını ifade etmektedir. Test sonuçları ±0,2 MPa hassaslığa sahiptir. Cam-seramik numuneler için de aynı yöntem kullanılmıştır, ancak numuneler 8mm × 8mm × 8mm boyutlarında kesilen küplerdir.

Eğme Mukavemeti

Eğme mukavemeti 3 nokta eğme testi ile belirlenmiştir. Test geometrisi Şekil 8'de görülmektedir.



Şekil 8. 3 nokta eğme mukavemeti test geometrisi.

Testlerde kullanılan numuneler 4mm×4mm×40mm boyutlarındaki sinterlenmiş seramik ya da bu boyutlarda kesilmiş cam-seramik çubuklardır. Mukavemet ölçümü öncesinde bütün yüzeyler parlatılmıştır. Eğme mukavemetinin hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\sigma_b = \frac{3FL}{2bd^2} \qquad \text{..... (5)}$$

Burada (σ_b) terimi eğme mukavemetini, F kırma yükünü tanımlamaktadır. Deneyler Shimadzu marka 10 kN kapasiteli bir çekme-basma test cihazında yapılmıştır. Yük uygulama hızı 0,5mm/dakika olup elde edilen σ_b değerleri ± 1 MPa hassaslığa sahiptir.

Burulma Mukavemeti

Bu özelliğin ölçümü Model TNS.DW 05 olarak belirtilen ve Time Group Inc mamulü olan bilgisayar kontrollü bir burulma cihazında yapılmıştır. Cihazın numune tutucuları yatay eksende olup bunlara bağlanan numunenin bir ucu sabit diğer ucu ise dönebilen konumdadır. Burma hızı ve burma yükü ayarlanabilmektedir. Projedeki ölçümlerde burma hızı 7,2 derece/dakika olarak sabit tutulmuştur. Numuneler dikdörtgen veya kare kesitli prizmalar halindedir. Sinterlenmiş seramik numuneler 4mm × 4mm × 40mm, cam-seramik numuneler ise 4mm × 7mm × 40mm boyutlarındadır.

Elastik Modül

Elastik modül ultrasonik test yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla silindir pelet halinde sinterlenmiş olan seramik numunelere Philips marka PM 3365A model Panametrics Ultrasonic Analyzer cihazında ultrasonik dalgalar gönderilerek numunenin içinde eksenel ve radyal istikametlerdeki ses hızları ayrı ayrı ölçülmüştür. Bu ölçümler akustik denklemlere uygulanarak seramiklerin Poisson oranları ve Elastik Modül değerleri elde edilmiştir (BIRKS, 1991).

Sertlik

Sertlik ölçümleri silindir peletlerin metalografik parlatma işlemiyle hazırlanmış yüzeylerine Vickers metodu uygulanarak yapılmıştır. Bu amaçla Zwick marka bir sertlik ölçme cihazı kullanılmıştır. ASTM C 1327-03 standardına göre, Vickers sertliği (H_V) ile indentasyon yükü "F" (Nt) ve indentasyon yarı köşegeni "a" (mikron) arasında aşağıdaki bağıntı mevcutur:

$$H_V = 463{,}6\frac{F}{a^2} \qquad \text{..... (6)}$$

Standart indentasyon yükü 3 kg olarak seçilmiştir. Bu yüklemede elde edilen Vickers sertlik değerleri yükten bağımsız rejimdeki gerçek sertliklere tekabül etmektedir (Lİ, 1989). Her numunede en az 10 indentasyon yapılarak istatistiksel ortalama alınmıştır. Elde edilen sonuçlar %1 hassasiyet limitleri içindedir.

Kırılma Tokluğu

K_{1C} terimi ile ifade edilen kırılma tokluğu sertlik ölçümlerine dayanan "indentation fracture toughness" metodu ile değerlendirilmiştir. K_{1C} hesaplaması Evans tarafından geliştirilen aşağıdaki empirik denklem uyarınca yapılmıştır (EVANS, 1979):

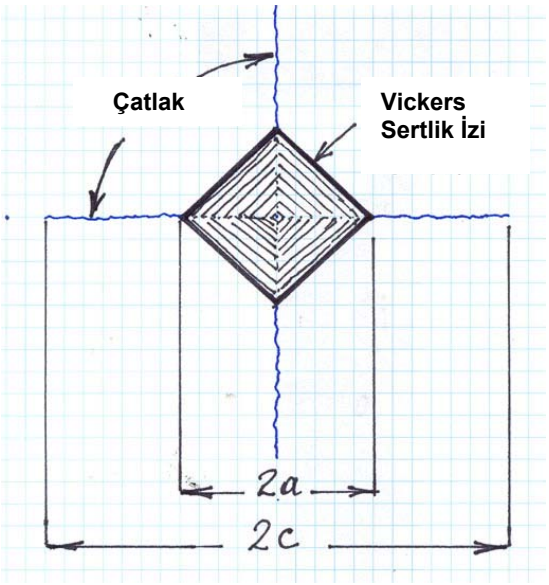
$$K_{1C} = (H)^{0,6} \times (E)^{0,4} \times \sqrt{a} \times (10)^{y} \qquad \text{..... (7)}$$

Burada H terimi sertlik (MPa), E terimi elastic modül (MPa), a terimi ise metre birimi ile indentasyon köşegeninin yarısını ifade etmektedir. Formüldeki "y" üssünün açılımı aşağıda verilmiştir:

$$y = -1.59 - 0.34x - 2.02x^2 + 11.23x^3 - 24.97x^4 + 15.32x^5 \qquad \text{..... (8)}$$

$$x = \log (c/a) \qquad \text{.....(9)}$$

c terimi indentasyon sırasında oluşturulan çatlağın boyutu ile ilgili olup a ve c arasındaki ilişki aşağıdaki resimde görülmektedir.



Şekil 9. Kırılma tokluğu hesabında kullanılan geometrik ölçüler.

Kırılma tokluğunun indentasyon metodu ile değerlendirilmesi için değişik bir empirik formül daha mevcuttur (NİİHARA, 1982). Aşağıda görülen bu formül ile yapılan hesaplamalar (7) numaralı eşitlikteki formül ile hesaplanan değerlere ± %10 farkla uyum göstermektedir.

$$K_{1C} = 0{,}018 \times \left[\frac{c-a}{a}\right]^{-0{,}5} \times \left[\frac{E}{H}\right]^{0{,}4} \times H \times \sqrt{a} \qquad \text{..... (10)}$$

Projede kırılma tokluğunun hesaplanmasında (EVANS, 1979) tarafından geliştirilen değerlendirme yöntemi esas alınmıştır.

3.2.4.6. İn Vitro Deneyler

İn vitro deneyler Selçuk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesinde Ortodonti Bölümü içinde faaliyet gösteren hücre çalışmaları laboratuvarında yapılmıştır. Deneylerde kullanılan seramik ve cam seramik numuneler öncelikle gama sterilizasyonuna tabi tutulmuştur. In vitro deneylerde numuneler belli sürelerle doğal serum içine dağıtılan canlı hücre kültürleri ile temasda bulundurulmuş bu işlemi takiben seramikler SEM altında incelenerek hücre uyumu değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Projedeki deneysel çalışmaların sonuçları aşağıda gösterilen düzen içinde takdim edilecektir:

(a) HAP, Silisyumlu HAP ve Apatit+Wollastonit Seramiklerle ilgili bulgular,
(b) Apatit-Wollastonit Cam Seramikler ile ilgili bulgular,
(c) In Vitro Deneylerin Sonuçları.

4.1. HAP, Silisyum katkılı HAP ve Apatit – Wollastonit Seramikler

Seramiklerin porozite ve dayanım özelliklerine ilişkin deneysel bulgular toplu olarak Tablo VII'de özetlenmiştir.

Tablo VII. HAP, Silisyumlu HAP ve Apatit – Wollastonit Seramiklerin Fiziksel Özellikleri

Nümune No.	Bileşim	Gözenek %	σ_{Comp} MPa	σ_b MPa	σ_t MPa
1	HAP	9,7	165,9	46,3	-
1	HAP	17,1	127,3	43,2	-
1 – CİP	HAP	2,7	247,4	53,4	8,0
2	Wollastonit	22,9	269,0	64,3	-
3	HAP + Wollastonit 50 ÷ 50	31,4	124,6	26,7	-
4 – CIP	SiHA x = 0.5 100	25,8	299,5	44,3	-
5 – CIP	SiHA x = 1.0 100	13,1	341,5	57,4	9,7
6 - CIP	SiHA x = 1.5 100	6,7	425,3	107,2	11,7
7	HAP + Woll + Frit 47.5 ÷ 47.5 ÷ 5.0	25,0	138,1	36,6	-
7 – CIP	HAP + Woll + Frit 47.5 ÷ 47.5 ÷ 5.0	7,7	203,3	70,8	-
10	SiHA (0.5) + Woll + Frit 47.5 ÷ 47.5 ÷ 5.0	7,2	206,4	70,5	-
10 – CIP	SiHA (0.5) + Woll + Frit 47.5 ÷ 47.5 ÷ 5.0	7,2	209,6	71,7	-
11	SiHA (1.0) + Woll + Frit 47.5 ÷ 47.5 ÷ 5.0	4,8	281,0	76,0	-
11 – CIP	SiHA (1.0) + Woll + Frit 47.5 ÷ 47.5 ÷ 5.0	4,8	284,2	78,0	-
12	SiHA (1.5) + Woll + Frit 47.5 ÷ 47.5 ÷ 5.0	6,4	243,3	83,6	-
12 – CIP	SiHA (1.5) + Woll + Frit 47.5 ÷ 47.5 ÷ 5.0	6,7	240,5	82,8	13,0

Gözenek, basma mukavemeti (σ_{comp}) , eğme mukavemeti (σ_b) ve burulma mukavemeti (σ_t) değerlerinin herbiri genel olarak 5'er numune üzerinde yapılan ölçümlerin ortalamasıdır. Standart sapmalar gözenekte ± %0.5, σ_{comp} için ±15 MPa, σ_b için ±8 MPa ve σ_t için ±2 MPa mertebesindedir. Verilerin literatürdeki yerlerinin belirlenmesi bakımından aşağıdaki tartışma yararlı görülmüştür.

4.1.1. Gözeneklilik

Sinter yoğunlukları ve gözeneklilik hesaplamalarında teorik yoğunluk olarak HAP ve wollastonit için XRD çalışmasında elde edilen kafes parametrelerinden yararlanılmıştır. Buna göre saf HAP'ın yoğunluğu 3.156 gm/cm^3 olarak, wollastonit bileşiğinin yoğunluğu ise 2.920 gm/cm^3 olarak bulunmuştur. Bu değerler sözü edilen bileşikler için literatürde doğruluğu benimsenen verilerle uyum içindedir (HENCH, 1993).

CIP işlemi yapılmaksızın sadece tek eksenli presleme işleminden geçirilen ve 1200 °C sıcaklıkta pişirilen HAP seramikleri için bu çalışmada elde edilen gözeneklilik oranları literatürde aynı yöntemle üretilen HAP seramiklerine ait verilerle uyumludur. Literatürdeki porozite oranları için verilen değerler %9 - %50 limitleri arasında değişmektedir. Örneğin, Akao grubunun 1200 °C sıcaklıkta 3 saatlik sinterleme sonucunda ölçtüğü gözenek oranı % 9.1 dir (AKAO, 1981). Kompaktlama işleminde eksenel presleme sonrasında CIP de uygulayan Wang grubunun 1200 °C sıcaklıkta 2 saatlik sinterleme sonucunda saf HAP seramiği için elde ettiği porozite düzeyi % 9,4 dür (WANG, 1998). Yakın geçmişte CIP uygulaması yapan bir diğer araştırma grubunda (TANCRED, 2001) saf HAP için 1200 °C sıcaklıkta 3 saatlik sinterleme sonucunda elde edilen gözenek oranı ise %3.4 dür.

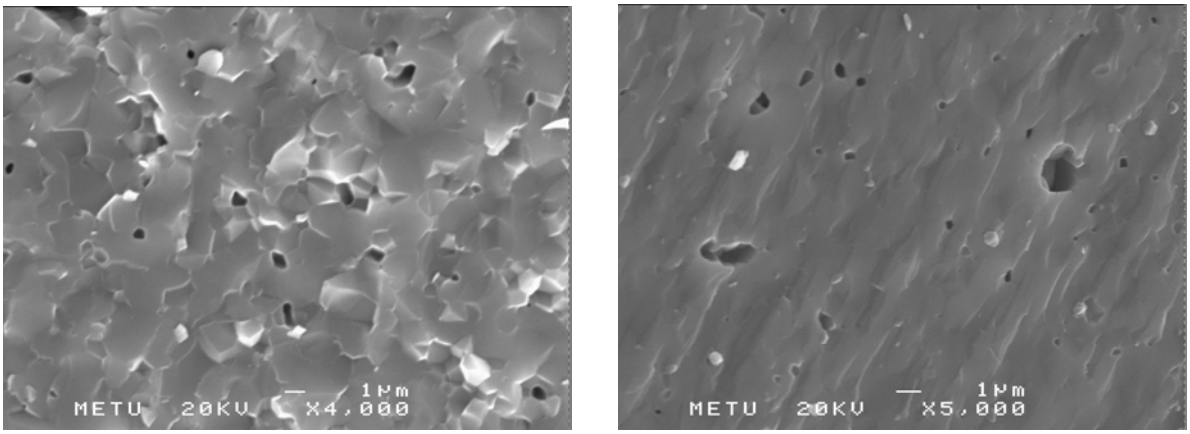
HAP bünyesindeki fosfor iyonlarının Si iyonları ile yer değiştirmesi sonucunda seramiğin gözenek oranının yükseldiği izlenmiştir. x = 0,5 mertebesindeki Si yer değişimi eşliğinde meydana gelen hacimsel genleşme ve gözenek artışı en yüksek düzeydedir. Benzer bir gelişme daha önce Tancred grubunun çalışmasında da gözlenmiştir (TANCRED, 2001). Bu gruptaki araştırmacıların sinterleme sürecini geliştirmek amacıyla kullandığı biyocam türü reaktif sinter katkısının yol açtığı silikonize HAP oluşumundaki yoğunluk teorik yoğunluğun % 63.7'sine kadar düşmüştür. Silisyum değişim parametresi muhtemelen x = 0,2 civarında gerçekleşen bu seramikte %36.3 civarında gözeneklilik belirlenmiştir. Bonfield'in araştırma grubunda silisyum katkılı HAP seramiklerinin sinterlenme davranışları üzerinde yapılan çalışmada da silisyum katkılarının sinterleme kinetiğini olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir; x = 0,5 Si oranı için özellikle düşük sinterleme sıcaklıklarındaki yoğunluk kaybının % 20 mertebesine kadar çıktığı görülmektedir (GIBSON, 2002). Si katkılarından

kaynaklanan gözenek artışlarının sinterleme sıcaklığını yükseltmek suretiyle telafi edilebileceği anlaşılmaktadır (GIBSON, 2002).

Projede %5 ağırlık oranında frit ilavesi yapılarak sinterlenen HAP + Wollastonit kompozit seramiklerinin gözeneklilik oranının %7 civarında sabitlendiği gözlenmektedir. Bunun nedeni frit katkısı sonucunda sinterleme mekanizmasında sıvı fazın devreye girmesidir. Böylece kompozit bünyesinde sinterlenmeyi olumsuz yönde etkileyebilecek çeşitli faktörlerin frit sayesinde etkilerini kaybettikleri ifade edilebilir.

4.1.2. Seramik Mikroyapıları

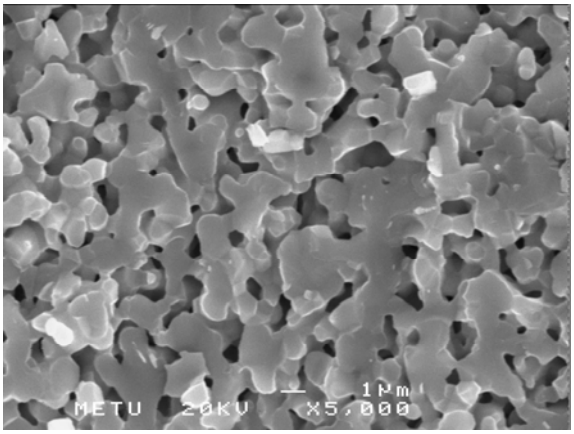
Projede üretilen seramiklerin mikroyapılarını tanımlamak amacıyla kırık yüzeylerin SEM görüntüleri fotoğraflanmıştır. Şekil 10'daki fotoğraflar saf HAP seramiğine aittir; Şekil 10(a) sadece tek eksenli preselenerek sinterlenen numunenin Şekil 10(b) ise preslemeye ek olarak CIP'lenen seramiğin mikroyapısıdır. Her iki fotoğraf benzer karakteristikleri taşımakla birlikte CIP işlemi gören seramiğin kırılma yüzeyinin çok daha homojen olduğu ve gözenek miktarının azlığı dikkati çekmektedir.



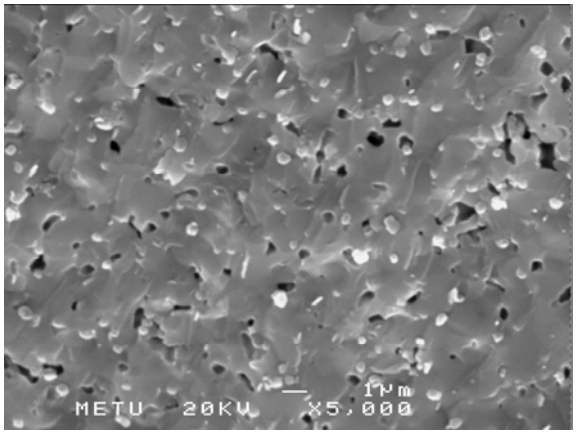
(a) HAP *(b) CIP uygulanan HAP*

Şekil 10. Saf HAP seramiklerinin kırık yüzeylerinden alınan SEM fotoğrafları.

Şekil 11'de verilen iki fotoğraf silikonize HAP seramiklerine aittir. x = 0,5 düzeyinde Si ihtiva eden seramikten alınan Şekil 11(a) daki mikroyapı fotoğrafı silisyum katkısı sonucunda gözenek yapısında oluşan açılmayı göstermektedir. Buna karşılık, Şekil 11(b) de görüldüğü gibi, silisyum değişim parametresi x = 1,5 düzeyine çıkarıldığında açık gözeneklilik kaybolmuştur.



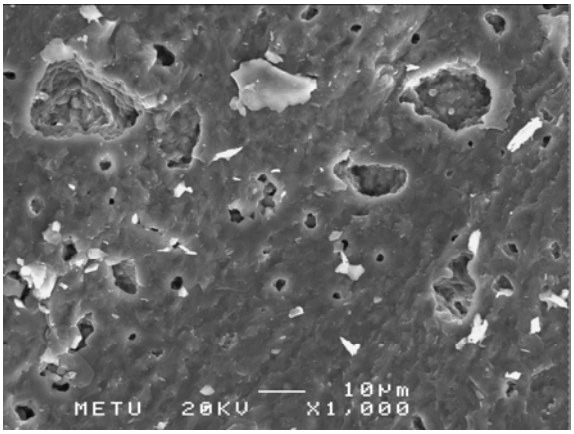
(a) SiHA x = 0.5



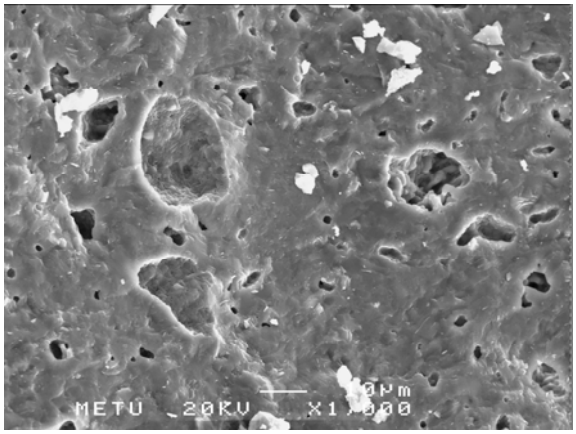
(b) SiHA x = 1.5

Şekil 11. Silisyumlu HAP seramiklerinin kırık yüzeylerinden alınan SEM fotoğrafları.

Şekil 12'deki fotoğraflar frit katkılı kompozit seramiklerin kırık yüzeylerinden alınan SEM görüntüleridir. Şekil 12(a)'daki resim 47,5 ÷ 47,5 ÷ 5,0 oranlarında karıştırılarak hazırlanan SiHA (x = 0,5) + Wollastonit + Frit seramiğine aittir. Şekil 12(b)'deki resim ise aynı oranlar çerçevesinde hazırlanan SiHA (x = 1,0) + Wollastonit + Frit seramiğinden alınmıştır. Bu fotoğraflar pişirme sürecinde sıvı faz sinterleme mekanizmasının geçerli olduğunu göstermektedir.



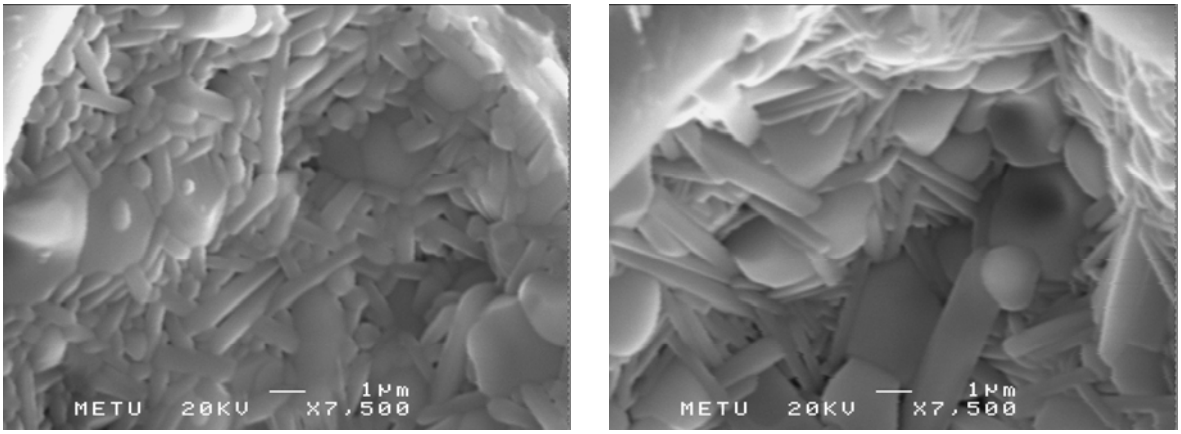
(a) SiHA(0.5) + Woll + Frit



(b) SiHA (1.0) + Woll + Frit

Şekil 12. Apatit + Wollastonit + Frit kompozit seramiklerin kırık yüzeyleri.

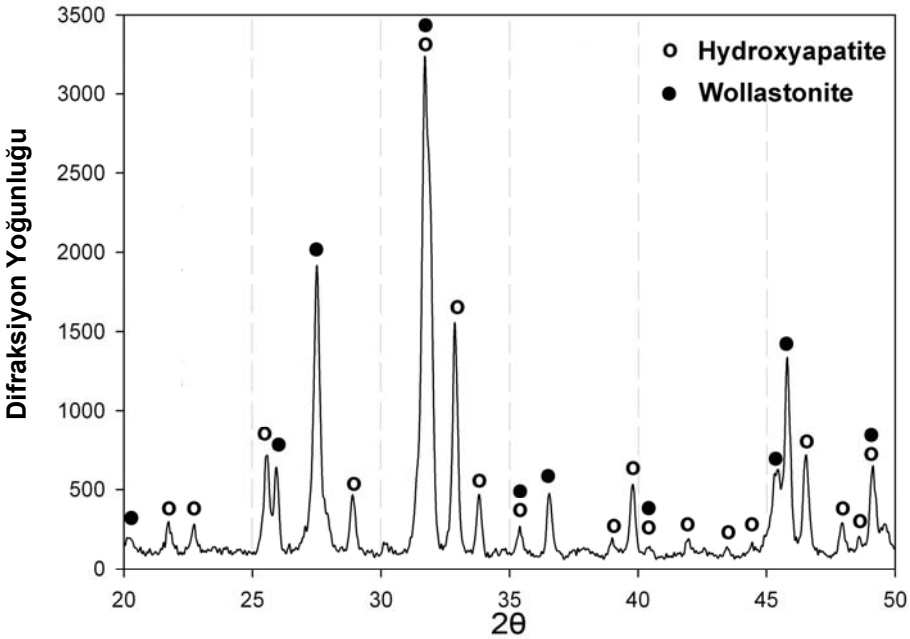
Şekil 13'de görülen fotoğraflar HAP bileşeni SiHA x = 0,5 ve SiHA x= 1,5 olarak hazırlanan kompozit seramiklerin iç yapılarını açık bir şekilde yansıtmaktadır. Resimlerde çubuksu morfolojide izlenen oluşumlar silisyumlu hidroksiapatite (Si-HA) aittir. Çubukların arasına serpiştirilmiş bir şekilde yerleşen eş-eksenli taneler wollastonit fazıdır.



(a) SiHA (0.5) + Woll + Frit *(b) SiHA (1.5) + Woll + Frit*

Şekil 13. Kompozit seramiklerdeki katı fazların morfolojileri

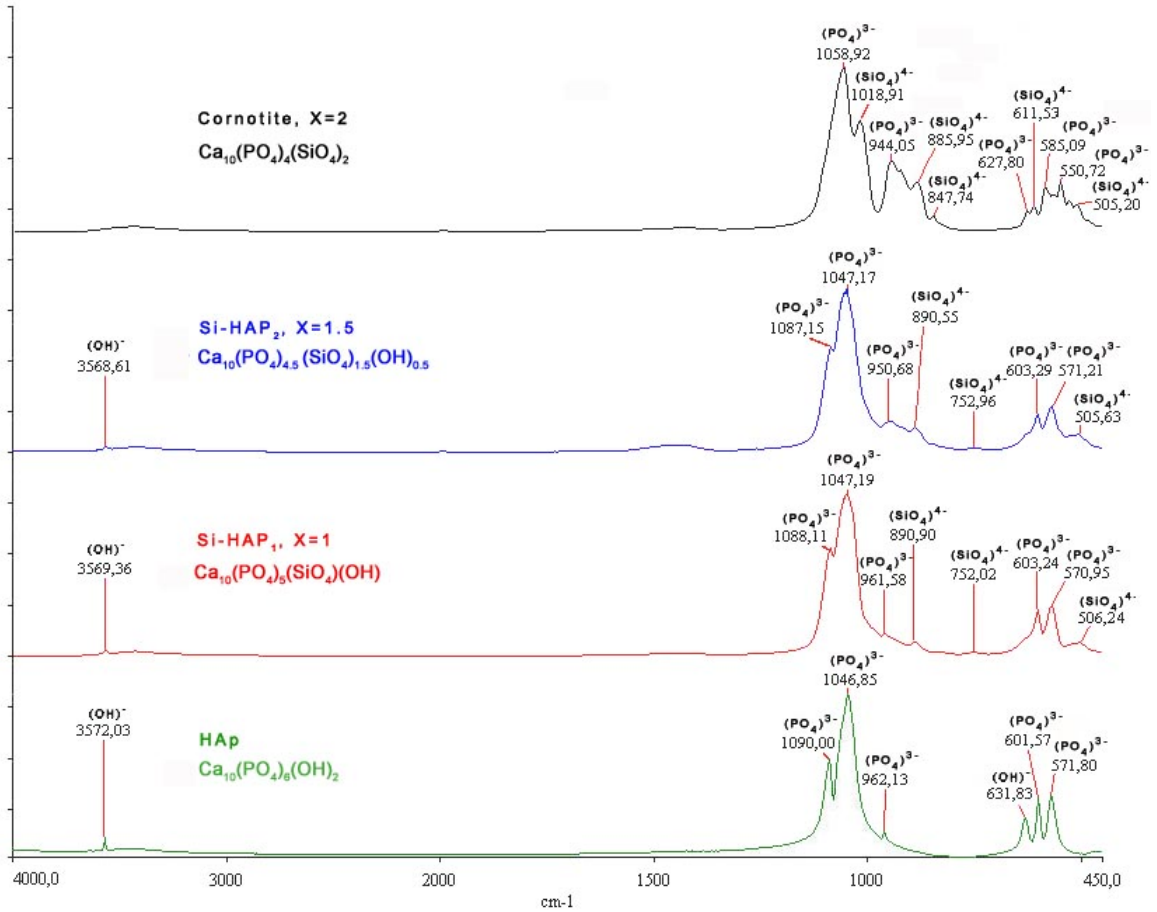
x = 1,0 yer değiştirme parametresine sahip Si-HA kullanılarak hazırlanan kompozit seramiğin pişirme sonrasındaki x-ışınları kırınım diyagramı Şekil 14'de verilmiştir. Burada seramiği oluşturan katı fazların HAP ve Wollastonit karakteristikleri taşıdıkları açıkça görülmektedir.



Şekil 14. SiHA (x=1.0) + Wollastonit + Frit karışımından hazırlanan kompozit seramiğin sinterleme sonrasındaki XRD diyagramı

4.1.3. Spektral Karakterizasyon

HAP ve silisyumlu HAP tozlarında bağ yapıların karakterize edilmesine yönelik olarak yapılan FTIR çalışmasında elde edilen spektral grafikler Şekil 15'de verilmiştir. Alttan itibaren ilk üç grafik saf HAP bileşiğinden başlayarak yapısal formülde fosfor iyonları yerine x=1 ve x=1,5 mertebesinde silisyum ikamesi yapılan silisyumlu HAP'ları kapsamaktadır. HAP bileşiğinin FTIR spektrasında 3572 cm^{-1} ve 631 cm^{-1} bandındaki pikler bünyedeki hidroksil (OH) gruplarına aittir. HAP yapısına giren silisyum miktarı arttıkca 3572 cm^{-1} bandındaki pik boyu giderek kısalmış ve 631 cm^{-1} bandındaki pik ise tamamen kaybolmuştur. x = 2 düzeyindeki silisyum katkısı HAP'ın silikokarnotit adı verilen $Ca_{10}(PO_4)_4(SiO_4)_2$ bileşiğine dönüşmesi ile sonuçlanmıştır. Karnotit bileşiğinin spektrasında hidroksil varlığını gösteren 3670 cm^{-1} piki yer almamaktadır. Hidroksil bandında gözlenen bu değişimler HAP'a yapılan silisyum ikamelerinin $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$ formülü uyarınca gerçekleştiğinin kanıtıdır.

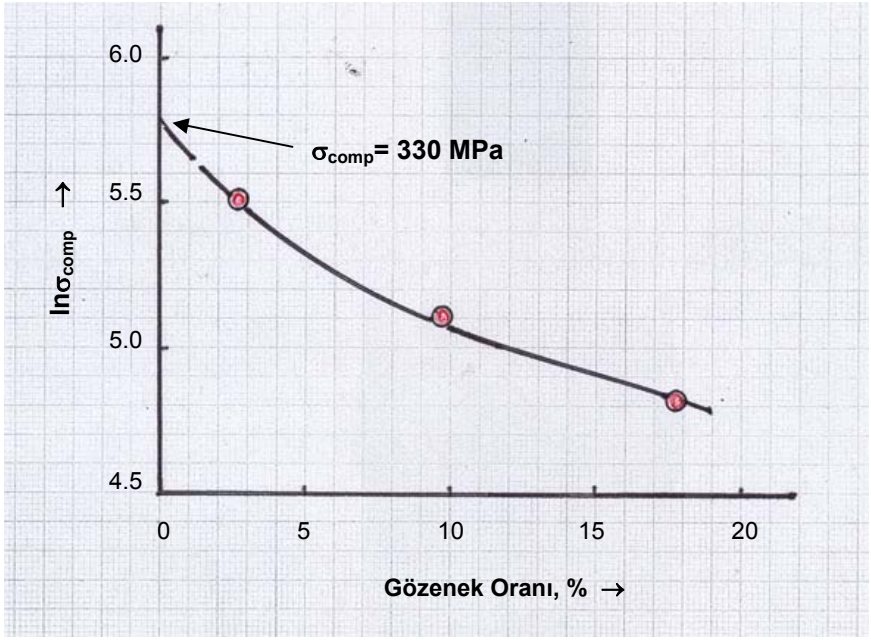


Şekil 15. HAP ve silisyumlu HAP bileşiklerinin FTIR spektraları.

HAP ve silisyumlu HAP bileşikleri için bu projede elde edilen FTIR spektraları ve bu spektralardaki (PO_4) ve (SiO_4) radikallerine ait piklerin band konumları daha önce aynı konuda çalışmalar yapmış olan iki araştırma grubunun bulguları ile uyum içindedir (BOTHELHO, 2002), (LEVENTOURİ, 2003). Bothello grubunun çalışmasında (SiO_4) radikaline ait piklerin 890 cm^{-1} ve 505 cm^{-1} bandlarında olduğu, Leventouri grubunun çalışmasında ise 890 cm^{-1} ve 756 cm^{-1} bandlarındaki piklerin (SiO_4) radikaline ait olduğu tanımlanmıştır. Bu projedeki bulgular, literatürden farklı bir yorumla, silisyumlu HAP bileşiğinin FTIR spektrasında 890 cm^{-1}, 756 cm^{-1} ve 505 cm^{-1} bandlarındaki piklerin tümünün (SiO_4) radikalini temsil ettiğini ortaya koymuştur.

4.1.4. Basma Mukavemeti

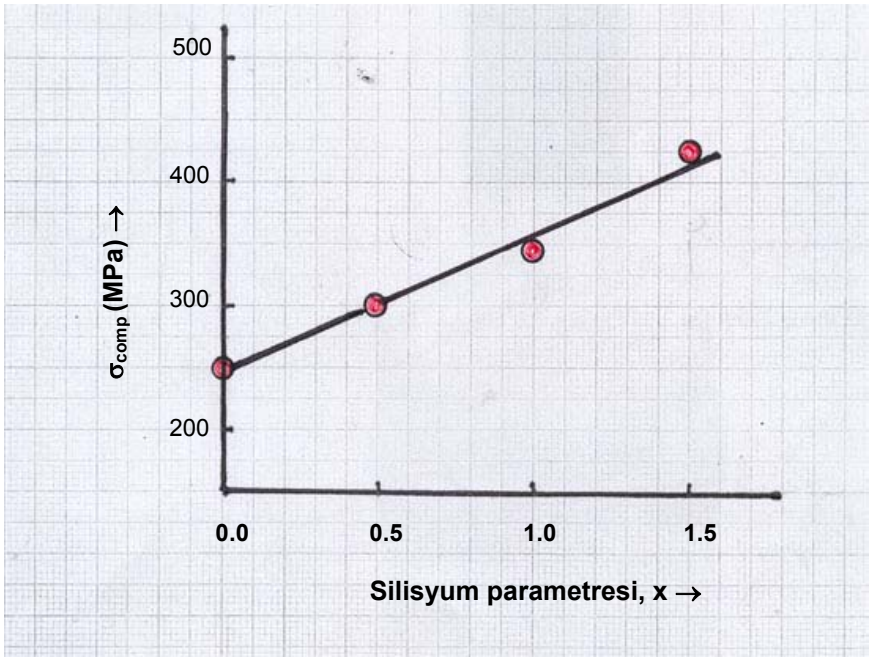
Şekil 16'de gördüğümüz grafik Tablo VII'de HAP seramiği için verilmiş olan gözenek ve σ_{comp} değerleri kullanılarak hazırlanmıştır. Grafiğin yatay ekseninde gözenek fraksiyonu, dikey eksende ise, $\ln\sigma_{comp}$ olarak, tabii logaritma cinsinden, σ_{comp} değerleri verilmiştir. Grafiğin sıfır gözeneklilik konumuna extrapole edilmesi halinde 330 MPa büyüklüğünde bir basma mukavemeti okunmaktadır. Bu değer projede uygulanan toz ve seramik hazırlama teknikleri ile ulaşılabilecek basma mukavemetinin üst sınırını temsil etmektedir. Sonuçlar kompaktlama tekniğinin HAP seramiklerin basma mukavemeti üzerinde önemli ölçüde etkili olabileceğini göstermiştir.



Şekil 16. HAP seramiklerde gözenek oranının σ_{Comp} üzerindeki etkileri

HAP seramiği için literatürde mevcut olan basma mukavemeti değerleri, , σ_{comp}, 138 MPa ila 917 MPa arasında değişen geniş bir aralığa yayılmıştır. Basma mukavemetinde bu denli geniş salınımlar görülmesinin sebebi toz karakteristiklerindeki farklılıklar ile seramik hazırlama , sinterleme ve ölçme tekniklerinde değişiklik gösteren uygulamalardır. Genel olarak tane boyutları küçük olan ve tane sınırları temiz olan seramiklerin daha yüksek σ_{comp} değerleri verdikleri bilinmektedir (HENCH, 1993), (METSGER, 1999). Üst limit olan 917 MPa yalnızca 1976 yılında yayınlanan bir çalışmada söz konusu edilmiştir (JARCHO, 1976). Malzemenin özel nano-boyutlu toz hazırlama ve sinterleme teknikleri kullanılarak şeffaf bir konumda üretilmiş olması yüksek σ_{comp} değeri vermesinin başlıca nedeni olarak gösterilmektedir. Ancak basma deneyinde kullanılan disk şeklindeki numunelerin "yükseklik/çap" oranlarının fevkalade düşük olması yayınlanan σ_{comp} sonuçlarına şüphe ile bakmayı gerektirir.

Silisyum katkılı HAP seramikleri için Tablo VII'deki basma mukavemeti değerlerini kullanarak silisyum değişim parametresinin σ_{comp} üzerindeki etkileri Şekil 17'deki grafikle gösterilmiştir. Silisyum ikamelerinin seramiğin basma mukavemetini düzenli bir şekilde arttırdığı izlenmektedir. Bu durum silisyum katkılarının HAP seramiklerde mukavemet artışına yol açtığı yönündeki görüş ve beklentileri doğrulamaktadır.



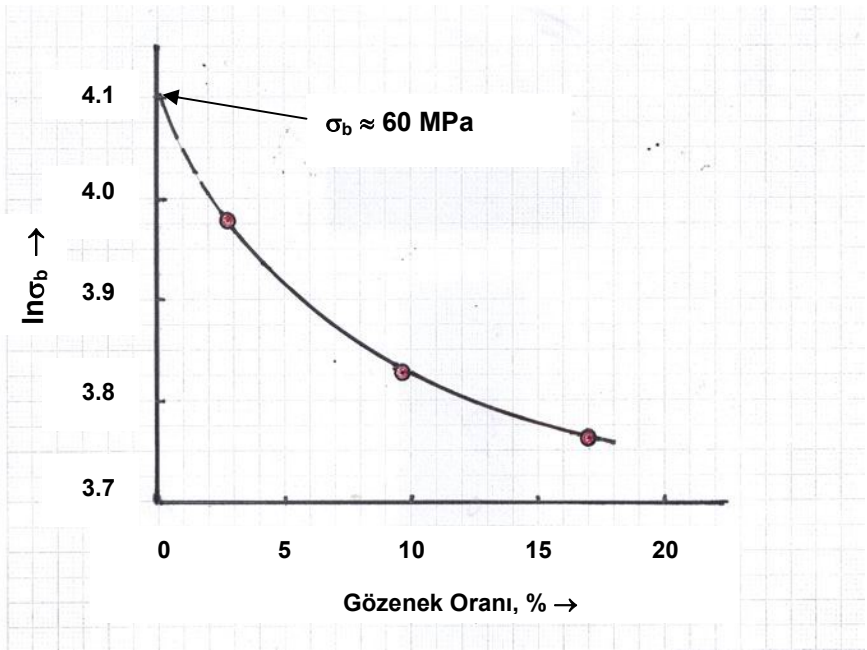
Şekil 17. Silisyum katkılı HAP seramiklerinde Si değişim parametresine bağlı olarak basma mukavemetinde meydana gelen değişimler. CIP'lenmiş seramikler dikkate alınmıştır.

4.1.5. Eğme Mukavemeti

4.1.5.1. HAP Seramikler

HAP seramiklerin eğme mukavemeti de önemli ölçüde gözenek oranı ile ilişkilidir. Şekil 18'de verilen logaritmik grafikte HAP seramiğin eğme mukavemetinin artan gözenek miktarı ile düştüğü izlenmektedir. Mukavemet grafiği sıfır poroziteye uzatıldığında saf HAP seramiğinin gözeneksiz durumdaki eğme mukavemetinin 60 MPa civarında olacağı anlaşılmaktadır.

Eğme mukavemetinin gözenek yapısı ile yakından ilişkili olması beklenen bir gelişmedir. Suchanek ve Yoshimura tarafından yapılan bir derlemede sinterlenmiş HAP seramiği için literatürdeki eğme mukavemeti değerlerinin 38 MPa ila 250 MPa arasında değiştiği kaydedilmiştir (SUCHANEK, 1998). Mukavemet değerlerinin geniş bir aralığa yayılmasını sonuçlayan etkenlerin başlıcalarının Ca/P oranındaki oynamalar ve gözenek oranı olduğu vurgulanmıştır . Ancak, derlemede test yönteminin ve özellikle test numunesine ait geometri ve yüzey şartlarının dikkate alınmadığı görülmektedir.



Şekil 18. HAP seramiğin eğme mukavemetinin gözenek oranına bağlı olarak değişimi.

Bu projede kullanılan test numunelerinin ve test yöntemlerinin benzerlerinin uygulandığı araştırmalardan literatürde raporlanan ikisinin sonuçları dikkat çekicidir. Birinci çalışma Akao ve araştırma grubu tarafından gerçekleştirilmiş olup 1200 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle sinterlenen HAP seramiği için 104 MPa değerinde bir eğme mukavemeti belirlenmiştir

(AKAO, 1981). Gözenek oranı % 9.1 olan bu seramiğe ait Ca/P oranının 1.69 olduğu ifade edilmiştir; bu durumda seramik saf HAP olmayıp bir miktar TCP de ihtiva etmektedir. Royer ve çalışma arkadaşları tarafından HAP stokiyometrisinin etkilerini konu alan bir makalede HAPdaki ideal Ca/P oranının aşıldığı durumlarda mukavemet ve sertlik değerlerinin normal HAPa kıyasla çok daha yüksek çıktığı belirtilmiştir (ROYER, 1993).

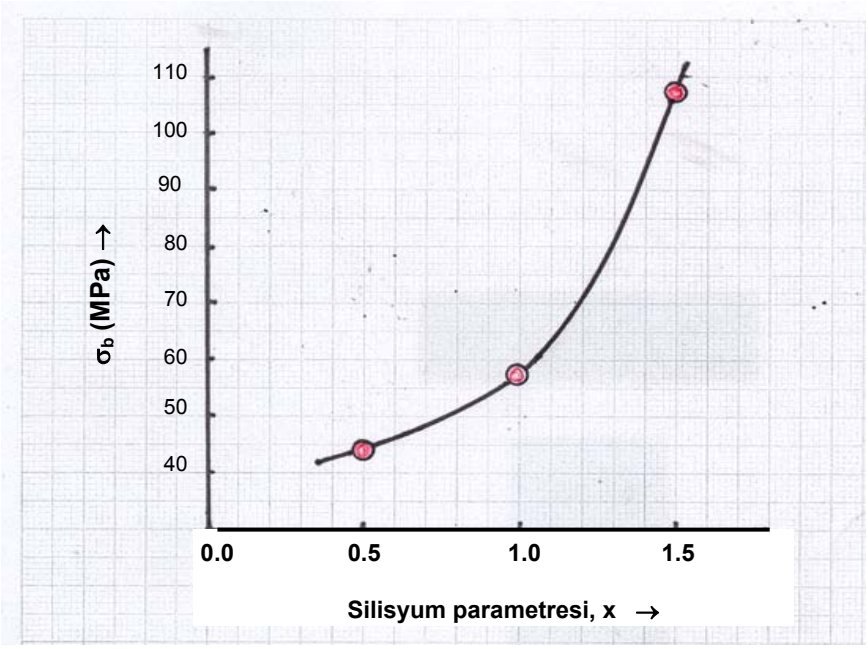
Wang ve arkadaşları tarafından 1998 yılında yayınlanan diğer bir makalede 1200 °C sıcaklıkta sinterlenmiş olan ve % 9 oranında gözenek ihtiva eden HAP seramiği için eğme mukavemeti değeri 75 MPa olarak verilmiştir (WANG, 1998). Bu seramiğin FTIR spektrasına bakıldığında sinterleme şartlarına bağlı olarak HAP yapısındaki (OH) gruplarının kısmen kaybolduğu görülmektedir. Dolayısı ile seramik gerçek HAP mukavemetinin üstünde kırılmıştır. FTIR grafiklerinde (OH) gruplarının eksiksiz bulunduğu en yüksek sinterleme sıcaklığı 1150 °C dır. Bu sıcaklıkta üretilen seramiğin eğme mukavemeti 58 MPa olarak belirlenmiştir.

Yukarıda tartışılan değerler çerçevesinde bu projede saf HAP seramiği için elde edilen eğme mukavemet değerinin literatürle uyumlu olduğu ifade edilebilir.

4.1.5.2. Silisyumlu HAP Seramikler

Tablo VII'de 4, 5, 6 numaralarla tanımlanan seramikler $Ca_{10}[(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x](OH)_{2-x}$ formülü uyarınca HAP bünyesine x = 0,5 , x =1,0 ve x =1,5 oranlarında silisyum içeren numunelerdir. Bu seramiklerin eğme mukavemetlerinde x parametresine bağlı olarak meydana gelen değişimler Şekil 19'daki grafikle gösterilmiştir. Burada açıkça görüldüğü gibi HAP bünyesindeki silisyum miktarının arttırılması sonucunda seramiğin eğme mukavemeti de önemli ölçüde artmaktadır.

Silisyum katkılı HAP seramiklerin mekanik özellikleri konusunda literatürde henüz yeterli genişlikte veri birikimi meydana gelmemiştir. Bu nedenle bu projede elde edilen eğme mukavemeti değerlerini karşılaştırabileceğimiz bir kaynak bulunamamıştır. Bu eksikliğe karşın, silisyum katkısı yapılan hidroksiapatit tozlarında kristal yapıda meydana gelen değişimler, bu tozların morfolojileri ve in-vitro davranışlarını konu alan çalışmalar mevcuttur. Aşağıdaki kısa tartışmadan da anlaşılacağı gibi, literatürde silisyum katkılı HAP seramiklerin sinterlenme davranışları hakkında dahi bir görüş birliği oluşmamıştır.

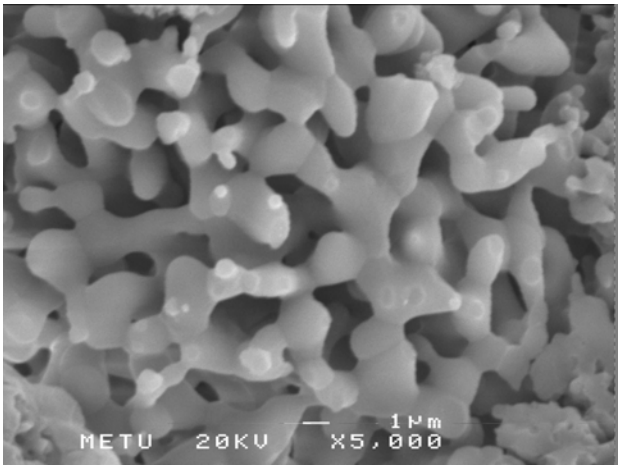


Şekil 19. Silisyumlu HAP seramiklerde eğme mukavemetinin silisyum içeriğine bağlı olarak değişimi.

Literatürde yayınlanan çalışmalarda silisyum katkısı yapılarak hazırlanan HAP tozlarında gözlemlenen hızlanmış in-vitro aktivitenin özgül yüzey alanındaki artışlarla ilgili olduğu vurgulanmaktadır (PATEL, 2002), (BALAS, 2003). Bu durumun kendisini silisyumlu HAP tozlarının sinterlenme davranışlarında da göstermesi beklenir. Ancak, silisyum katkılı HAP tozlarının özellikle sinterlenme davranışlarını konu alan bir çalışmada (KİM, 2003), 1200 °C sıcaklıkta 4 saat süreyle sinterlenen x = 0.89 mertebesinde silisyum katkılı HAP seramiğinde gözenek oranının ancak %20 civarına kadar düşürülebildiği belirtilmektedir. Bonfield grubu tarafından yayınlanan bir makalede de x = 0,5 mertebesine kadar silisyum katkısı yapılmış olan HAP seramiklerinde sinterlenme sırasındaki tane büyüme kinetiğinin farklılaştığı ve sinterlenme için gereken aktivasyon enerjisinin yükseldiği ifade edilmektedir (GİBSON, 2002). SEM fotoğrafları artan silisyum katkılarının seramikte tane iriliğini düşürdüğünü göstermektedir. Bu davranışların eğme mukavemetine de yansıması beklenir.

4.1.5.3. Kompozit Seramikler

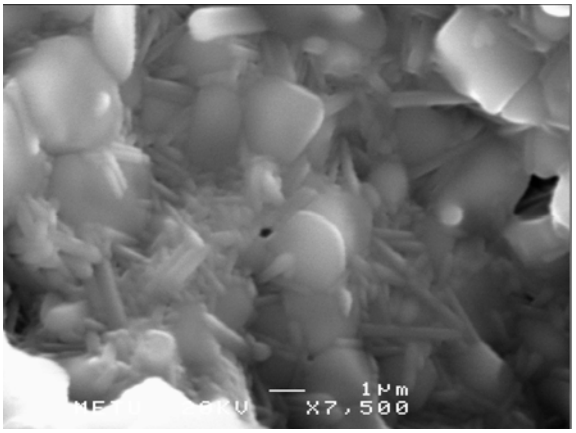
Tablo VII'deki 3 numaralı seramik %50 HAP ve %50 Wollastonit karışımı şeklinde hazırlanmıştır. Bu seramiğe ait gözeneklilik oranı saf HAP seramiğine kıyasla çok daha fazladır. 1200 °C sıcaklıkta 4 saat pişirim sonunda bu malzeme için elde edilmiş olan mikroyapı Şekil 20'deki SEM fotoğrafında verilmiştir.



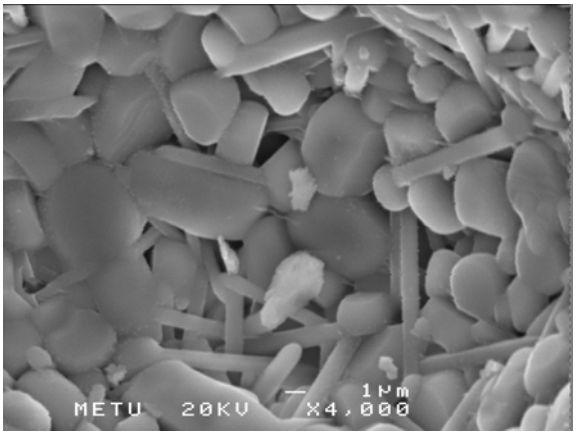
Şekil 20. %50 HAP + %50 Wollastonit olarak hazırlanan kompozit seramiğin mikroyapısının SEM görünümü

SEM fotoğrafında da görüldüğü gibi HAP + Wollastonit kompozitin mikroyapısı elek gibidir. Mikroyapıdaki benzemez fazlar üzerine uygulanan EDX taramasında HAP fazının içinde az miktarda silisyum çözündüğü, wollastonit fazına ise az miktarda fosfor göçü oluştuğu belirlenmiştir. HAP ve Wollastonit bileşenler arasındaki sınırlı ölçüdeki bu etkileşimin mikroyapıda ve mekanik özelliklerde önemli farklılaşmalara yol açtığı açıktır. Mikroyapının sonucu olarak bu kompozitin mukavemet değerleri saf bileşenlerin her ikisinden de düşük çıkmıştır.

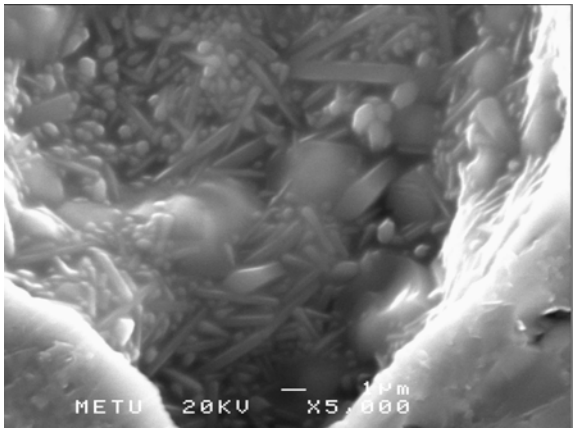
Silisyum katkılı HAP ve wollastonit ihtiva eden seramiklerin sinter mikroyapılarıdaki gözeneklilik Şekil 20'deki görüntüden farklı değildir. Dolayısı ile yoğun bir yapıya geçebilmek için bu kompozitlere frit ilavesi yapılmıştır. Şekil 21'deki SEM fotoğrafları %50 HAP + %50 Wollastonit olarak hazırlanan kompozite değişen oranlarda frit katımı sonunda elde edilen mikroyapılara örnek olarak seçilmiştir. Fotoğrafların tümünde çubuk morfolojide kristalize olan unsurlar kompozitin HAP bileşenine aittir. Eş eksenli taneler wollastonit bileşenidir. Frit katkısı %15 düzeyine çıkarıldığında kalıntı cam fazı mikroyapının görünür üçüncü elemanı olarak belirginleşmektedir.



%5 Frit



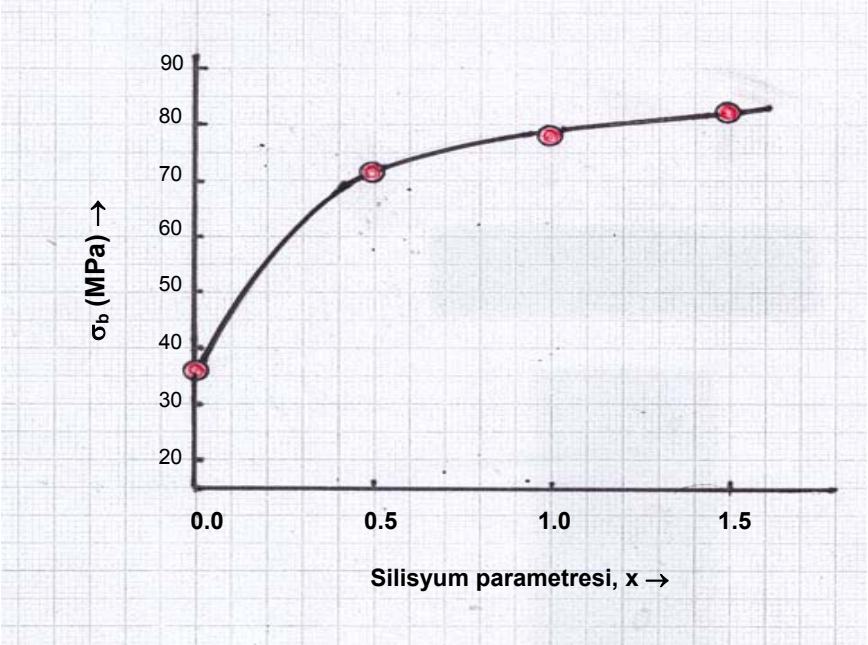
%10 Frit



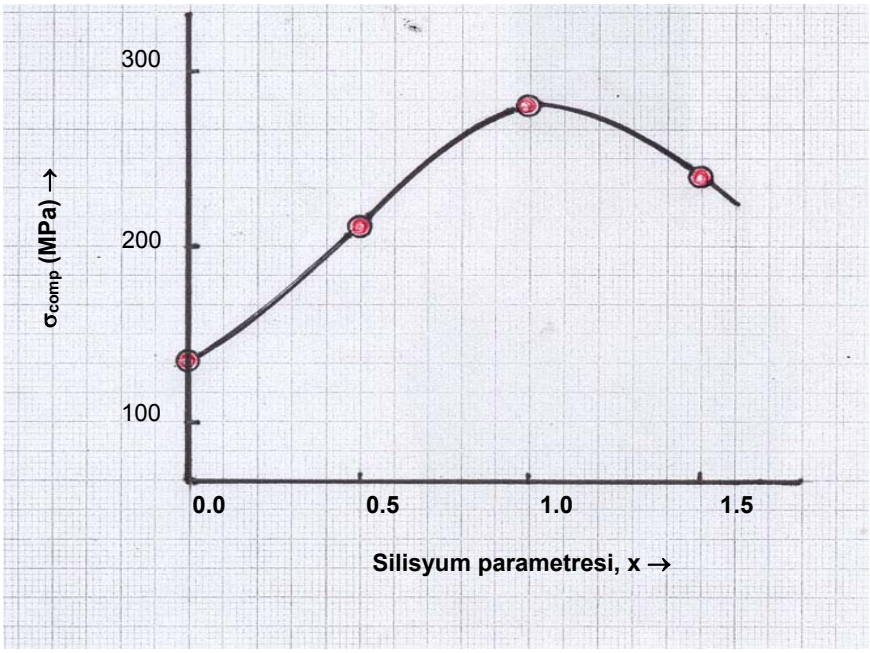
%15 Frit

Şekil 21. Frit katkısıyla hazırlanan HAP + Wollastonit seramiklerin mikroyapılarının SEM görüntüleri.

Silisyum katkılı HAP kullanımı ile üretilen apatit + wollastonit kompozitlerde kalıntı cam fazının miktarını kontrol altında bulundurmak amacıyla frit miktarı %5 oranında sabitlenmiştir. Bu gruptaki kompozit seramiklerin eğme mukavemetleri Şekil 22'de basma mukavemetleri de Şekil 23'de gösterilmiştir. Silisyum katkısı yapılan seramiklerde eğme ve basma mukavemetleri silisyum oranı ile orantılı biçimde düzenli olarak artmıştır.



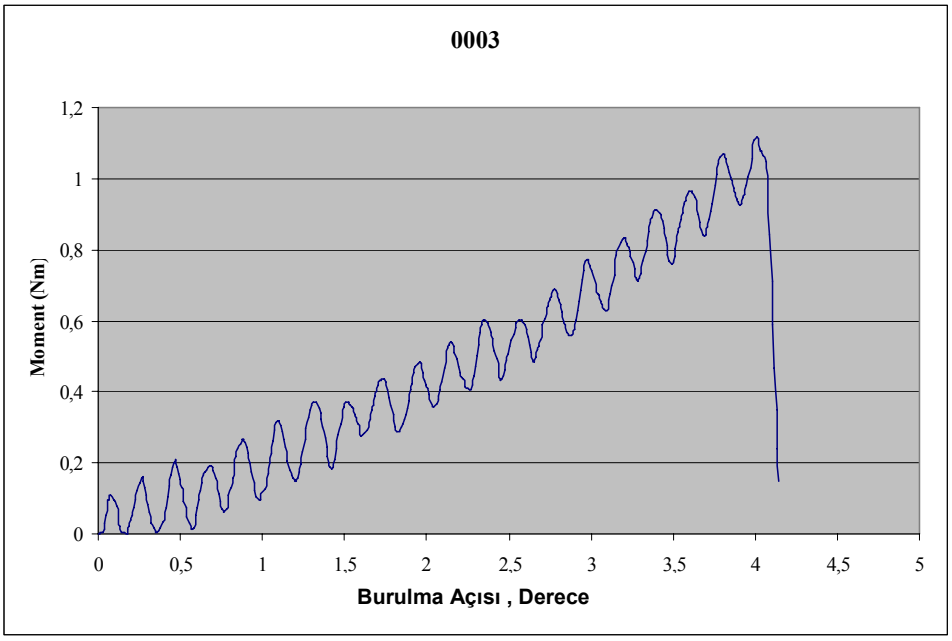
Şekil 22. Silisyum katkılı HAP ihtiva eden kompozit seramiklerde eğme mukavemetinin silisyum parametresine bağlı olarak değişimi



Şekil 23. Silisyum katkılı HAP ihtiva eden kompozit seramiklerde basma mukavemetinin silisyum parametresine bağlı olarak değişimi

4.1.6. Burulma Mukavemeti

Burulma mukavemeti ölçümlerinin gerçekleştirildiği cihazdan elde edilen görsel veri tork ve burulma açısı eksenlerinde çizilen burulma grafiğidir. Bu grafiğin x = 1,5 silisyum katkılı HAP seramik için örneği Şekil 24'dedir. Burulma cihazının yazılım programı bu veriyi aralarında burulma mukavemeti de bulunan diğer veri türlerine dönüştürebilmektedir. HAP seramiklerinde seçilen kompozisyonlar için elde edilen burulma mukavemeti değerleri Tablo VII'de son sütunda verilmiştir.



Şekil 24. Silisyum katkılı (x=1,0) HAP seramik için burulma test grafiği

4.1.7. Elastik Modül, Sertlik, Kırılma Tokluğu

Projede üretilen seramiklerin elastik modülleri başlangıçta 3-nokta eğme testinde elde edilen gerilim-gerinim grafiklerinin eğimlerini almak suretiyle değerlendirilmiştir. Kısa zaman içinde bu yöntemle hesaplanan modüllerin gayet düşük olduğu gözlenerek akustik metoda geçilmiştir. Ancak, aksutik metodun güvenilir sonuçlar verebilmesi için seramikteki gözenek oranının %10 dan daha düşük olması önem kazanmaktadır. Daha yüksek gözeneklilik durumlarında gözenekler arasındaki yankı etkisi nedeniyle ultrasonik test cihazında ölçülen ses hızlarının sağlıklı olmadığı gözlenmiştir. Proje süresince tekrarlanabilir ölçümlerle saptanan elastik modüller esas alınmak suretiyle oluşturulan veri grubu Tablo VIII'de özetlenmiştir.

Tabloda yer alan seramikler büyük ölçüde hazırlık aşamasında CIP işlemi görmüş numuneleri kapsamaktadır. Standart sapmalar elastik modüllerde ± 1 GPa, sertlikte ± 40 MPa ve kırılma tokluğunda ± 0.05 büyüklüğündedir.

Tablo VIII. Saf HAP ve Silisyumlu HAP Seramiklerinin ve HAP + Wollastonit + Frit Kompozitlerinin Sertlik ve Kırılma Tokluğu Değerleri

Nümune No.	Bileşim	Porozite %	Elastik Modül E, GPa	H_V MPa	K_{1C} MPa.m$^{1/2}$
1	HAP	9,7	-	2700	
1	HAP	17,1	-	1620	
1 – CİP	HAP	2,7	106,01	4430	2,01
4 – CIP	SiHA x = 0.5 100	25,8	-	980	-
5 – CIP	SiHA x = 1.0 100	13,1	-	2580	-
6 - CIP	SiHA x = 1.5 100	6,7	100,34	3860	1,30
7	HAP + Woll + Frit 47.5 ÷ 47.5 ÷ 5.0	25,0	-	3310	-
7 – CIP	HAP + Woll + Frit 47.5 ÷ 47.5 ÷ 5.0	7,7	96,43	3710	1,35
10 – CIP	SiHA (0.5) + Woll + Frit 47.5 ÷ 47.5 ÷ 5.0	7,2	98,81	4090	1,69
11 – CIP	SiHA (1.0) + Woll + Frit 47.5 ÷ 47.5 ÷ 5.0	4,8	99,24	4280	1,70
12 – CIP	SiHA (1.5) + Woll + Frit 47.5 ÷ 47.5 ÷ 5.0	6,7	103,06	5030	1,29

Saf HAP seramiği için daha önce ölçümlenmiş olan ve literatüre yansıyan elastik modül değerleri 100 GPa mertebesindedir (AKAO, 1981). Bu projede ölçülen modüller Akao grubunun sonuçlarını doğrular niteliktedir. Gözenek oranı % 2,7 ve % 9,7 olan saf HAP seramikleri için projede belirlenen Vickers sertlik değerleri literatürdeki verilerle uyum içindedir. Örneğin, Tancred, McCormack ve Carr tarafından yapılan çalışmada, 1200 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle sinterlenen saf HAP seramiğinin Vickers sertliği 2800 MPa ve kırılma tokluğu da 0.55 MPa.m$^{1/2}$ olarak ölçülmüştür (TANCRED, 1998). Bu seramiğin gözenek oranı % 3,4 dür. Bonfield'in araştırma grubunda yapılan bir çalışmada 1200 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen ve % 96 teorik yoğunluğa sahip olan saf HAP seramiği için 3300 MPa değerinde Vickers sertliği belirlenmiştir (GİBSON, 2002). HAP ve silisyum katkılı HAP seramiklerin sertliklerinin gözenek yapısı ile kuvvetli bir ilişkisi vardır. Dar bir yoğunluk aralığında sertlik sonuçlarında büyük sapmalar kaydedilebilmektedir (GİBSON, 2002).

Frit eşliğinde sinterlenen HAP – Wollastonit seramiklerin sertlik ve kırılma tokluğu değerlerini karşılaştırmak için literatürde mevcut veriler yeterli değildir. Benzetişim yoluyla dahi geçerli örnek bulmak mümkün olamadığı için kompozit seramiklere ait veriler bu aşamada projeye özgü değerler olarak kalmaktadır. Ancak, genel bir değerlendirme olarak, silisyum katkılarının HAP seramiklerinin mukavemetini yükseltme yönünde yararlı olduğu, buna karşılık kırılma tokluğunu düşürdüğü ifade edilmelidir.

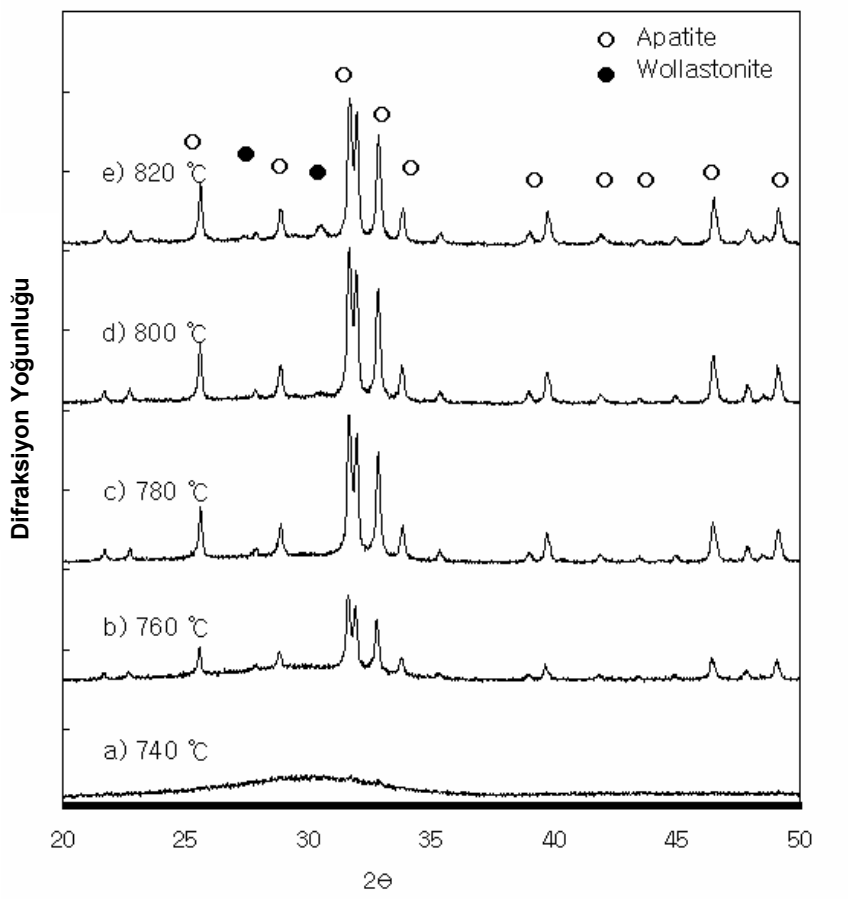
4.2. Apatit – Wollastonit Cam Seramikler

4.2.1. Katkısız Apatit-Wollastonit Cam Seramik

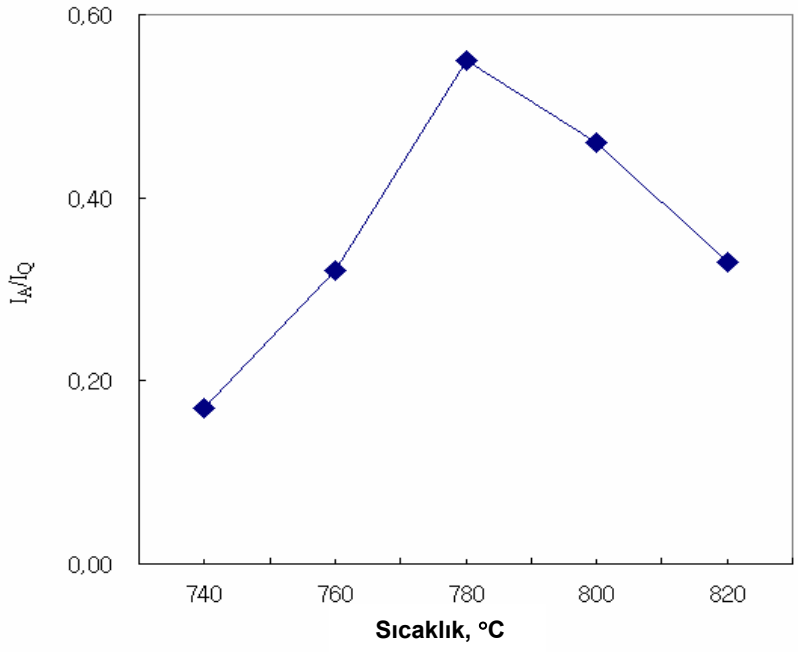
Projede üretilmesi öngörülen apatit-wollastonit cam seramiklere ait kimyasal bileşimler Tablo V'de verilmiştir. Tabloda ilk sırada yer alan camın harmanı hazırlanarak 1500 °C sıcaklıkta ergitilmiş ve homojen eriyik haline ulaşıldıktan sonra cam grafit bir plaka üzerine dökülerek katılaştırılmıştır. Bu cam ilk defa Kokubo grubu tarafından önerilen ve içinde TiO_2 ve K_2O katkıları olmayan camdır (NAKAMURA, 1985) .

Ergitme süreciyle üretilen camda apatit ve wollastonit kristallerinin çökelmesini sağlamak amacıyla uygun olabilecek ısıl işlem parametrelerinin belirlenmesi için cam numuneler 740, 760, 780, 800 ve 820 °C sıcaklıklarında 1 saat ısıtılarak kristallenme olayı üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu işlemlerde elde edilen malzemelerin XRD kırınım diyagramları Şekil 25'de verilmiştir. 740 °C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulan camlarda henüz kristallenme oluşmadığı; 760 °C ve 780 °C 'da ısıl işleme tabi tutulan camlarda sadece apatit kristallerinin oluştuğu, 800 ve 820 °C'da ısıl işleme tabi tutulan camlarda ise apatit kristalleriyle beraber wollastonit kristallerinin de oluşmaya başladığı görülmektedir. 820 °C de yapılan ısıl işlemde wollastonit kristallenmesi zayıf olmakla birlikte belirginleşmiştir.

Cam seramiklerde çekirdeklenme hızının en yüksek olduğu sıcaklığı belirlemek amacıyla kantitatif XRD çalışması yapılmıştır. Bu amaçla referans olarak yüzde 10 ağırlık oranında kuvarz kullanılmış ve tekrar çekilen XRD grafiklerinden Apatit/Kuvarz pik yükselti oranları değerlendirilmiştir. Apatit fazının pik şiddetinin kuvartz fazı pik şiddetine oranı çekirdeklenme ısıl işlemindeki sıcaklığa bağlı olarak Şekil 26'daki grafikte görüldüğü gibi değişmektedir. Grafikteki verilere göre 780 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemde çekirdeklenme hızı en yüksek değere ulaşmıştır.



Şekil 25. Camın farklı sıcaklıklarda 1 saat ısıl işlemden sonra alınan XRD grafikleri.

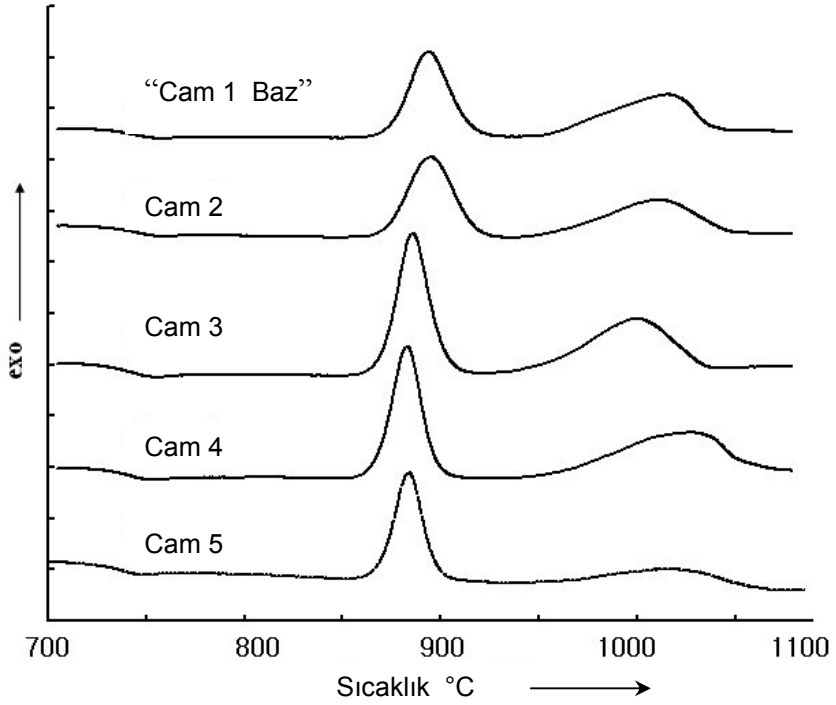


Şekil 26. Isıl işlem sıcaklığının çekirdeklenme hızı üzerideki etkisi

4.2.2. TiO_2 katkılı Apatit-Wollastonit Cam Seramikler

TiO_2'nin kristalleşme kinetiğine etkilerini belirleyebilmek amacıyla Tablo V'de 2,3,4,5 numaralarla gösterilen titan oksit katkılı camlar hazırlanmıştır. Ağırlıkça %2, %4, %8, ve %12 gibi dört farklı an oranda TiO_2 içeren yeni cam harmanları yine 1500 °C sıcaklıkta homojen cam eriyiği haline getirilmiş ve bu camlar grafit plaka üzerine dökülerek katılaştırılmıştır. 600 °C sıcaklıktaki tavlama işlemini takiben DTA ve XRD çalışmaları yapılarak kristallenme olayının ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Kristalizasyona yönelik ısıl işlemler 780 °C sıcaklıkta 1 saat süreli çekirdeklendirme ve bunu takiben 900 °C sıcaklıkta 30 dakika süreli kristal büyütme kademesini içermektedir. Değişik miktarlarda TiO_2 içeren camların DTA örnekleri Şekil 27'de görülmektedir. Eğrilerde ikişer tane egzotermik pik vardır. Dolayısı ile camların ısıtılması sırasında en azından iki değişik kristal faz oluşmuştur. X-ışınları analizleri DTA eğrisinde düşük sıcaklıktaki birinci pikin apatit fazına ikinci pikin ise wollastonit fazının oluşumuna karşılık geldiğini göstermiştir. Bu bulgular literatürdeki verilerle uyumludur. (KOKUBO, 1986), (LİKİTVANİCHKUL, 1998).



Şekil 27. Katkısız camın ve TiO_2 katkılı camların DTA eğrileri.

DTA çekimleri azot gazı altında 5, 10, 15 and 20 K/dak ısıtma hızlarında yapılmıştır. Şekil 27'deki örneklerde olduğu gibi, bütün DTA eğrilerinde apatit fazına ait pikin dar bir sıcaklık aralığında oluştuğu fakat wollastonit fazının pikinin nisbeten daha geniş bir sıcaklık aralığına yayıldığı görülmüştür. Bu durum değişik fazların kristalleşmesi sürecinde farklılıklar olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Dar pik veren fazların hacimsel kristalleşme, geniş pik veren fazların ise yüzeysel kristalleşme mekanizması ile kristalleştikleri literatürde raporlanmıştır (KİSSİNGER, 1957), (RAY, 1990), (LİKİTVANİCHKUL, 1998).

Kristalleşme kinetik parametreleri aşağıda verilen Johnson-Mehl-Avrami ifadesine göre belirlenmiştir (KİSSİNGER, 1957):

$$\ln(\varphi/T_p^2) = -(E/R \cdot T_p) + \ln(\upsilon) - \ln(E/R) \qquad \text{..... (11)}$$

burada φ terimi DTA çekimindeki ısıtma hızını, R gaz sabitini, T_p kristalleşme pikinin tepe noktasındaki sıcaklığı, E kristalleşme aktivasyon enerjisini, υ ise frekans faktörünü simgelemektedir.

Şekil 27'deki grafikler kristalleşen fazların piklerinin tepe noktasındaki sıcaklık olan T_p cama ilave edilen TiO_2 miktarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. T_p'nin camdaki TiO_2 miktarına karşılık aldığı değerler Tablo IX'da verilmiştir. Apatit fazının T_p sıcaklığı olan T_{pA} %8 TiO_2 ilavesine kadar düştükten sonra bir artış göstermiştir. Wollastonit fazının T_p sıcaklığı olan T_{pW} ise % 4 TiO_2 ilavesine kadar düştükten sonra artan TiO_2 ilaveleriyle artış göstermiştir. Bu durum TiO_2'nin bu sistemde hem camın ağ-yapısını oluşturucu hem de camı modifiye edici olarak davrandığını ortaya koymaktadır. TiO_2 ağ yapıyı oluşturduğu zaman [TiO_4], modifiye edici olarak davrandığı zaman [TiO_6] halinde bulunduğu yine literatürde değişik bilim adamlarınca tesbit edilmiştir (BROW, 1997), (WU, 1997), (SHAIM, 2003), (KOUDELKA, 2003), (RAO, 2004). TiO_2 katkısı ile oluşturulan apatit – wollastonit sisteminde camdaki TiO_2 miktarının az olması halinde TiO_2'nin ağ yapıyı oluşturma yönünde davrandığı fakat miktarının arttırılmasıyla birlikte modifiye edici olarak işlev yaptığı anlaşılmıştır.

5, 10, 15 and 20 K/dak ısıtma hızları altında çekilen DTA grafiklerinden okunan apatit ve wollastonit fazlarına ait tepe sıcaklıkları Tablo IX'da verilmiştir. Tablodaki φ ve T_p değerleri kullanılarak (11) numaralı eşitliğin sağ ve sol taraflarındaki T_p ihtiva eden terimler eksen alınmak suretiyle oluşturulan lineer grafiklerden aktivasyon enerjisi, Avrami üssü ve frekans çözümlemeleri yapılmıştır. TiO_2 katkılı ve katkısız camlar için elde edilen sonuçlar Tablo X'da listelenmiştir. Sonuçlara göre TiO_2 apatit fazının kristalleşmesi için iyi bir çekirdeklen-

dirici değildir. Buna karşılık wollastonit fazının kristalleşmesi için iyi bir çekirdeklendirici unsur özelliği taşımaktadır. Bu bağlamda, ağırlıkça %8 TiO_2 ilavesi en etkili sonucu vermiştir.

Tablo IX. Apatit ve Wollastonit Fazların Piklerinin Tepe Noktasındaki Sıcaklıklarının Isıtma Hızına Bağlı Olarak Değerleri.

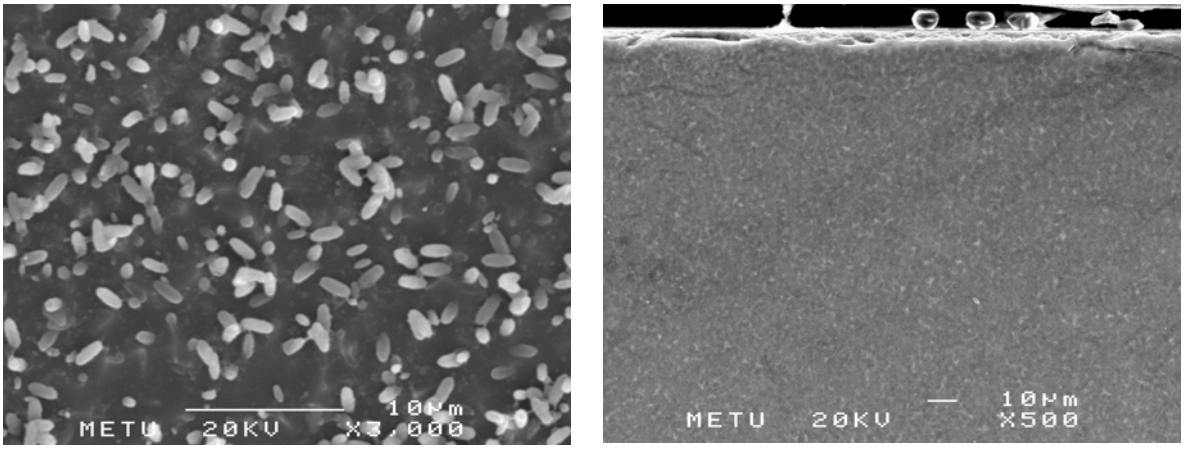
Cam Numarası	φ = 5 K/dak		φ = 10 K/dak		φ = 15 K/dak		φ = 20 K/dak	
	T_{pA}	T_{pW}	T_{pA}	T_{pW}	T_{pA}	T_{pW}	T_{pA}	T_{pW}
1	1152	1262	1170	1289	1181	1295	1190	1301
2	1157	1260	1166	1286	1181	1290	1189	1302
3	1148	1255	1163	1276	1172	1289	1180	1300
4	1146	1271	1160	1304	1170	1312	1176	1335
5	1149	1271	1164	1295	1173	1312	1181	1334

Tablo X. Apatit ve Wollastonit Fazların Kristalleşme Aktivasyon Enerjisi (E), Avrami Üssü (n), ve Frekans Faktörü (u) Değerleri.

Cam Numarası	*E±15 (kJ/mol)*		*n±0.1*		*u* (s^{-1})	
	apatit	wollastonit	apatit	wollastonit	apatit	wollastonit
1	399	443	3.2	1.5	9.24×10^{17}	2.25×10^{17}
2	445	433	3.2	1.5	9.59×10^{19}	4.14×10^{16}
3	473	399	3.3	1.7	2.31×10^{21}	6.55×10^{15}
4	492	300	3.3	1.9	1.74×10^{22}	8.32×10^{11}
5	495	374	3.3	1.5	2.28×10^{21}	2.67×10^{12}

Mikroyapılar

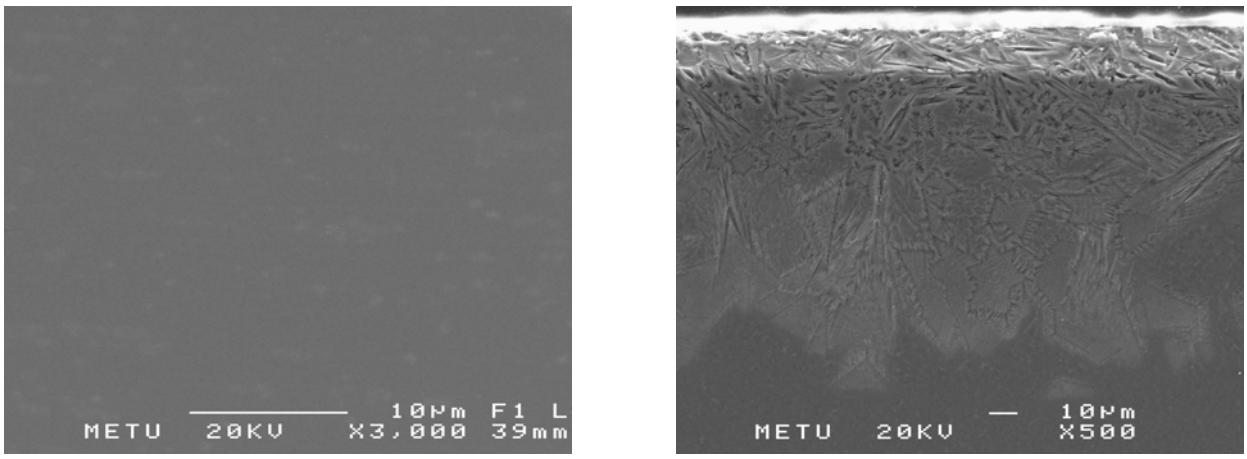
Şekil 28'deki SEM fotoğrafı 1 numaralı biyocam'dan üretilen cam seramiğin mikroyapısının genel görünümdür. Şekil 28(a) camın 780°C'da bir saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra alınmıştır. Şekil 28(b) ise 780 °C'da bir saat çekirdeklenme ısıl işlemi gören mumunenin daha sonra 900 °C'da 30 dakika kristallenme işlemine tabi tutulmasından sonra alınmıştır. Fotoğraflar apatit kristallerinin yapı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir.



(a) *(b)*

Şekil 28. (a) 1 numaralı camın 780 °C sıcaklıkta 1 saat ısıtılması sonucunda oluşan mikroyapı. (b) Aynı camda 780 °C sıcaklıkta 1 saat çekirdeklenme sonrasında 900 °C sıcaklığa çıkılarak 30 dakika süreyle uygulanan ısıl işlemde oluşan mikroyapı.

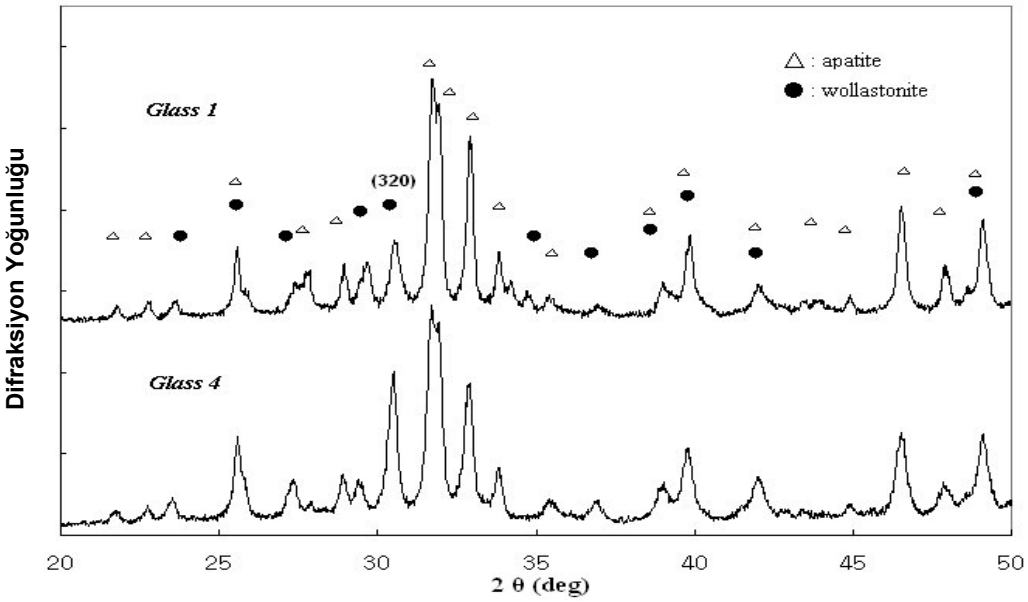
TiO_2 katkıları ısıl işlemlerde elde edilen cam-seramiklerin kristallenme sürecini önemli ölçüde etkilemiştir. Genel olarak, TiO_2 miktarı yükseldikçe apatit kristallerinin miktarının azaldığı ve kristal boyutlarının da küçüldüğü belirlenmiştir. 4 numaralı cam için Şekil 29'da verilen SEM fotoğrafları bu durumun tipik örneğidir. Şekil 29(b) de iğnemsi morfolojideki kristaller wollastonittir. Wollastonit yüzey kristalleşme mekanizmasıyla kristalleştiği için tanelerin numunenin yüzeyinden içeriye doğru büyüdüğü görülmektedir. Bu tür bir kristalleşme 1 nolu camın aynı türdeki ısıl işleme tabi tutulması sonrasında görülmemiştir.



(a) *(b)*

Şekil 29. (a) 4 no'lu camın 780 °C'da bir saat ısıl işlem görmüş durumdaki mikroyapısı. (b) Aynı camın ilk ısıl işlemi takiben 900 °C'da 30 dakika kristallendirme işlemi görmüş durumdaki mikroyapısı.

DTA ve SEM çalışmalarında elde edilen sonuçlar XRD çekimleri ile de doğrulanmıştır. Şekil 30'daki difraksiyon grafikleri 1 nolu camda apatit kristallerinin 4 nolu camdan daha fazla oluştuğunu açığa çıkarmıştır. Bu grafikler camların 780 °C sıcaklıkta 1 saat süreli ısıl işleme tabi tutulmasını takiben 900 °C da 30 dakika ilave ısıl işlem görmesinden sonra alınmıştır. Apatit ve wollastonit aynı anda kristalize olmakla birlikte 900 °C'daki ısıl işlem 4 numaralı camda wollastonitin ortaya çıkmasında önemli rol oynamıştır.

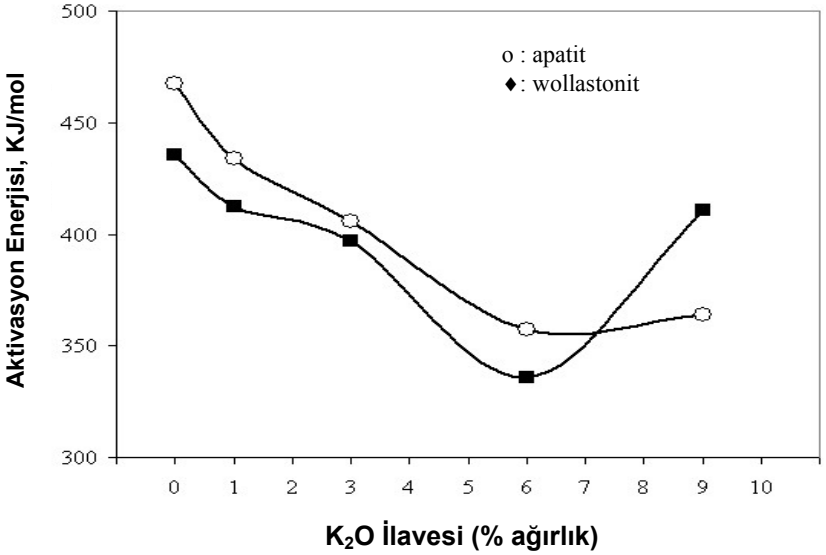


Şekil 30. 1 ve 4 no'lu camların 780 °C'da bir saat ve 900 °C'da yarım saat ısıl işleme tabi tutulmasından sonra alınan XRD grafikleri.

4.2.3. K_2O Katkılı Apatit-Wollastonit Cam Seramikler

Apatit-wollastonit esaslı cam seramiklerde K_2O katkılarının kristalleşme kinetiği üzerindeki etkilerini incelemek üzere Tablo V'de gördüğümüz 5,6,7,8 numaralı camlar hazırlanmıştır. Bu camlar 1 nolu camın içine ağırlıkça %1, %3, %6 ve %9 oranlarında K_2O ilave edilerek oluşturulmuştur. Camların eritilmesi, dökümü, tavlanması ve seramikleştirilmesi ile ilgili ısıl işlemler ve bunları takip eden yapısal karakterizasyon çalışmaları yukarıda TiO_2 katkılı cam-seramiklerde açıklanan kademeleri ve yöntemleri kapsamıştır.

Kinetik parametre analizlerine göre, cam harmanına yapılan K_2O katkıları Şekil 31'de görülebileceği gibi apatit ve wollastonit fazlarının kristalleşme aktivasyon enerjilerinin düşmesine yol açmıştır. Ancak, K_2O katkı oranının %6 dan fazla olması halinde wollastonitin aktivasyon enerjisinin arttığı izlenmektedir.

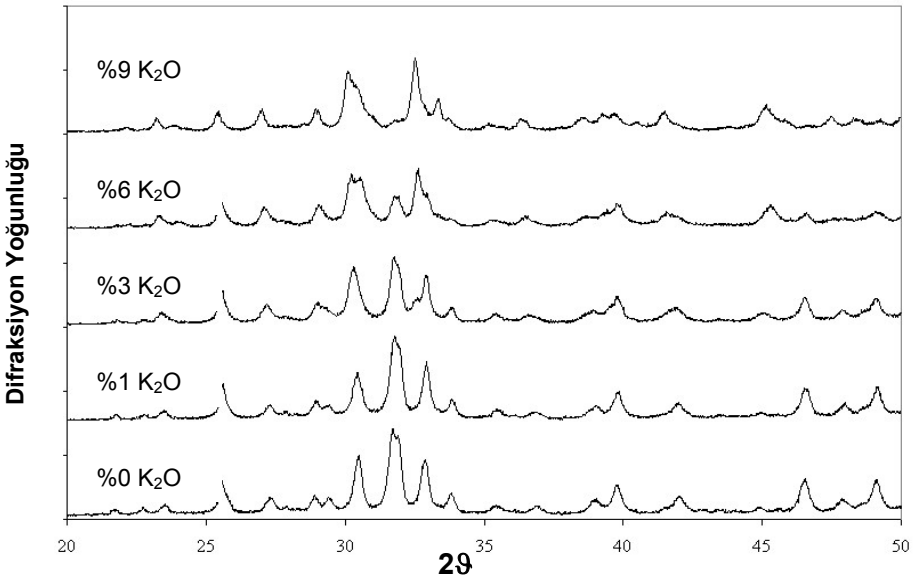


Şekil 31. K_2O içeren camlardaki apatit ve wollastonit fazlarının kristalleşme aktivasyon enerjilerinin K_2O ilaveleriyle değişimi.

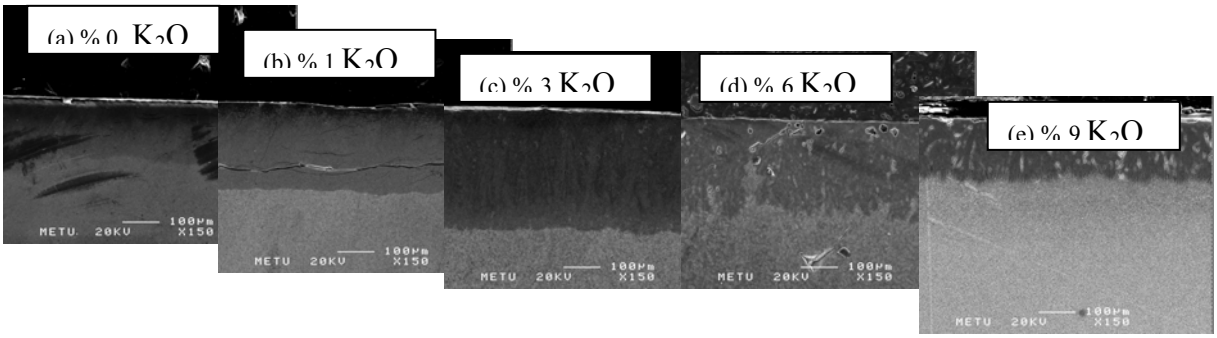
DTA verilerine göre K_2O ilaveleri sonucunda camların geçiş sıcaklıklarında azalma meydana gelmiştir. Diğer yandan, ısıl işlemleri sırasında kristallenme davranışlarındaki farklılaşmalar Şekil 32'deki XRD grafiklerine yansımıştır. K_2O içeren camların 780 °C'da bir saat çekirdeklenme işlemine tabi tutulmasından ardından 900 °C'da uygulanan 30 dakika süreli kristallenme işlemi neticesinde apatit ve wollastonit fazları ortaya çıkmıştır. Ancak, %6 ve %9 seviyesindeki K_2O katkılarında apatit fazına ait piklerde kaymalar meydana gelmiştir. Dolayısı ile K_2O'nun cam yapısını modifiye etme dışında apatit bünyesine taşınmış olması ihtimali de mevcuttur.

Mikroyapılar

K_2O katkılı cam seramikler üzerinde yapılan SEM incelemeleri düşük oranlardaki K_2O katkılarının mikroyapıyı fazla etkilemediğini açığa çıkarmıştır. %1 ve %3 K_2O katkılı cam seramiklerde yüzeyde oluşan wollastonit kristallerinin kalınlığında artışlar meydana gelmiştir. %6 ve %9 K_2O katkılı malzemelerde ise yüzeyde oluşan wollastonit kristallerinin inceldiği izlenmiştir. Bu durum Şekil 33'deki SEM fotoğraflarında görülebilmektedir. %3 K_2O ilavesinin wollastonit oluşumu açısından optimum bir değer olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 32. K_2O içeren camların 780°Cda bir saat ısıl işleme tabi tutulduktan sonra 900°C da 30 dakika ısıl işlem uygulanması sonrasında alınmış XRD grafikleri.



Şekil 33. K_2O içeren camların çekirdeklenme ve kristallendirme ısıl işlemlerinden geçtikten sonra mikroyapılarını yansıtan SEM fotoğrafları.

4.2.4. Mekanik Özellikler

Cam ve cam-seramik olarak üretilen malzemelerde seçilen kompozisyonlardaki ürünlerin mukavemetleri Tablo XI'de verilmiştir. Mukavemet değerlerinde standart sapmalar basma mukavemeti için ±15 MPa, eğme mukavemeti için ±8 MPa ve burulma mukavemeti için ±4 MPa mertebesindedir.

Tablo XI. Cam ve Cam Seramiklerin Mukavemet Değerleri

Numune	Basma Mukavemeti MPa	Eğme Mukavemeti MPa	Burulma Mukavemeti MPa
1 Numaralı Cam	126	-	16,4
Apatit Cam Seramik	208	-	-
Apatit-Wollastonit Cam Seramik	424	158	19,2
4 Numaralı Cam Seramik (%8 TiO_2)	548	204	21,2
7 Numaralı Cam Seramik (%3 K_2O)	485	192	22,0

4.2.4.1. Basma Mukavemeti

Basma mukavemeti ölçümleri kimyasal bileşimleri Tablo V'de verilmiş olan 1, 4 ve 7 numaralı cam seramikler üzerinde yapılmıştır. 1 numaralı malzeme temel biyocam olup bu cam için üç numune gurubu dikkate alınmıştır. Bunlar tavlanmış haldeki cam, 780 °C'da bir saat ısıl işleme tabi tutulmuş olan ve sadece apatit kristalleri içeren cam seramik ve bu işlemi takiben 900 °C'da 30 dakika süreyle ikinci kademe ısıl işlem uygulanarak üretilen apatit ve wollastonit kristallerini içeren cam-seramiktir. 4 ve 7 numaralı numuneler 780 °C ve 900 °C sıcaklıklarda çift ısıl işlem görerek apatit-wollastonit cam-seramik haline dönüştürülmüş olan malzemelerdir. Bunlardan 4 numaralı olanın bileşiminde %8 TiO_2, 7 numaralı olanın bileşiminde ise 3% K_2O katkısı vardır.

Tablodan da görüldüğü gibi cam seramiklerin basma mukavemet değerleri hem kimyasal bileşime hem de uygulanan ısıl işlemlere göre değişiklik göstermektedir. Apatit türü kristallerden apatit + wollastonit cam seramiğe geçişte ısıl işlem sıcaklığının arttırılması sonucunda wollastonit kristallerinin miktarında meydana gelen artış cam seramiğin basma mukavemetinde belirgin bir artışa yol açmıştır. Ayrıca, wollastonit oranının artmasına yol açan TiO_2 ve K_2O gibi katkıların da mukavemeti yükseltici etkileri olduğu açıktır. Bu bağlamda, basma mukavemeti üzerinde wollastonitin hacimsel kristalizasyonunu sonuçlayan TiO_2 katkısının K_2O katkısına kıyasla daha etkili olduğu belirlenmiştir.

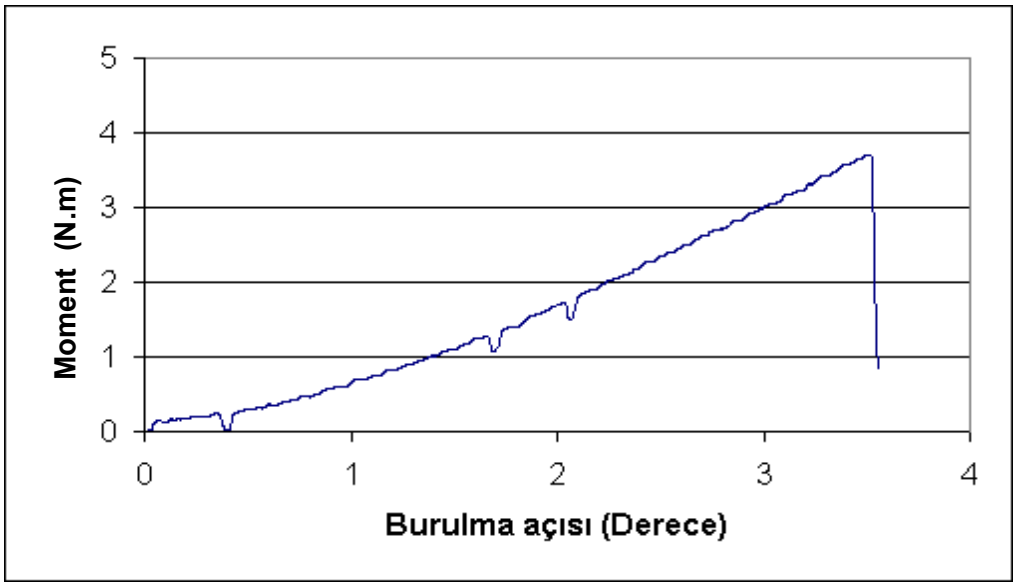
Apatit-wollastonit cam seramikler için literatürde mevcut basma mukavemet değerleri genel olarak 500 MPa civarındadır (HENCH, 1998). Aykırı tek değer olan 1080 MPa sadece tek bir makalede çok özel bir durum olduğu tahmin edilen florapatit türü kristallenme için raporlanmıştır (KOKUBO, 1982). Ayrıca açıklanan basma mukavemeti değerinin boyut etkisi altında yüksek çıkmış olması ihtimali de vardır. Bu projenin başlangıcında apatit – wollastonit cam seramikler için ulaşılması hedeflenen basma mukavemeti değeri 500 MPa olarak öngörülmüştür. TiO_2 katkılı apatit-wollastonit cam seramiklerde bu hedef değer aşılmıştır, K_2O katkılı cam seramiklerde elde edilen 485 MPa uygulamada kabul edilebilir bir sonuçtur.

4.2.4.2. Eğme Mukavemeti

Eğme mukavemeti ölçümleri yalnızca apatit – wollastonit cam seramik malzemeler üzerinde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile uyumludur (KOKUBO, 1991). Eğme mukavemetinin özellikle wollastonit fazına bağlı olarak geliştiği ve bu açıdan hacim ve yüzey kristallenme mekanizmalarının her ikisinin de etkili olabildiği izlenmiştir.

4.2.4.3. Burulma Mukavemeti

Burulma mukavemeti ölçümüne örnek olarak Şekil 34'de 1 numaralı cam numune için elde edilen burulma grafiği verilmiştir. Bu numune için 16.4 MPa büyüklüğünde bir burulma mukavemeti hesaplanmıştır.



Şekil 34. 1 Numaralı camın burulma grafiği.

Literatürde biyo-cam malzemelerin burulma mukavemeti hakkında veri yoktur. Kimyasal bileşimi belli olmayan bir cam için 110 MPa mertebesinde burulma mukavemeti değeri yayınlanmıştır (MARTİNEZ, 1992). Testlerde 12 mm genişlik ve 2.4 mm yüksekliği olan prizma numunelerin kullanıldığı belirtilmiştir. Ticari cam olduğu vurgulanan bu malzemeden alınan numunelerin boyutları burulma test sonuçlarını yanıltabilecek ölçüde standart dışıdır.

Cam seramiklere geçildiğinde wollastonit kristallenmesine bağlı olarak burulma mukavemeti değerleri yükselmiştir. Literatürde apatit-wollastonit cam seramikler için burulma mukavemeti ile ilgili veri bulunmamaktadır. Bu nedenle elde edilen değerlerin literatürle doğrudan karşılaştırması yapılamamıştır.

4.2.4.5. Elastik Modül, Sertlik, Kırılma Tokluğu

Katkısız ve katkılı A/W cam seramiklerin elastik modülleri, sertlik ve kırılma tokluğu değerleri Tablo XII'de verilmiştir. Standart sapmalar elastik modül için ±1 GPa, sertlik için ±40 MPa ve kırılma tokluğu için ±0,05 $MPa.m^{1/2}$ büyüklüğündedir.

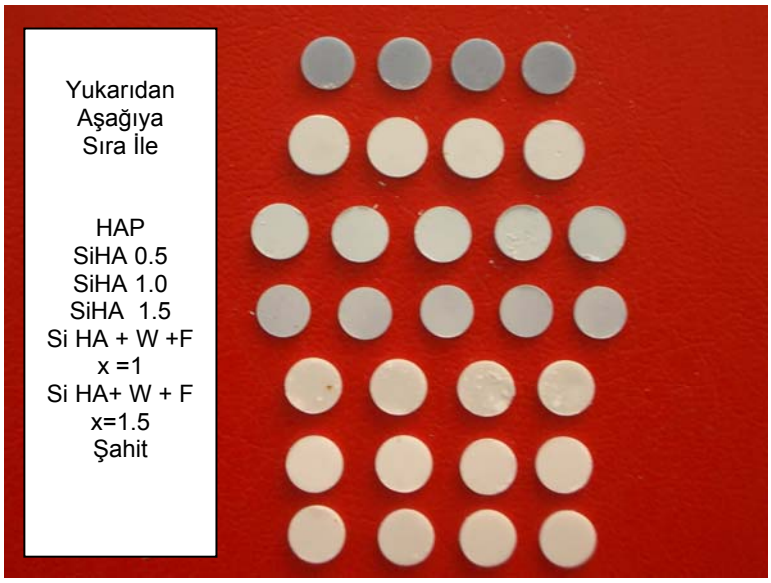
Tablo XII. Cam Seramiklerin Elastik Modül, Sertik ve Kırılma Toklukları

Numune	Elastik Modül GPa	Sertlik MPa	Kırılma Tokluğu $MPa.m^{1/2}$
Apatit-Wollastonit Cam Seramik	98	4500	1,5
4 Numaralı Cam Seramik (%8 TiO_2)	105	5300	1,7
7 Numaralı Cam Seramik (%3 K_2O)	97	4700	1,5

Tablo XII'deki tüm değerler literatürdeki benzer verilerle uyumludur (KOKUBO, 1994). TiO_2 katkılı malzemelerin elastik modül ve sertlik değerlerinde diğer iki cam seramik malzemeye kıyasla yükselme vardır. Bu durum hacim kristallenmesi ile ilişkilendirilebilir. Kırılma tokluğu bakımından TiO_2 katkılı cam-seramiğin daha avantajlı olduğu dikkati çekmektedir.

4.3. İn Vitro Biyo-Uyumluluk Deneyleri

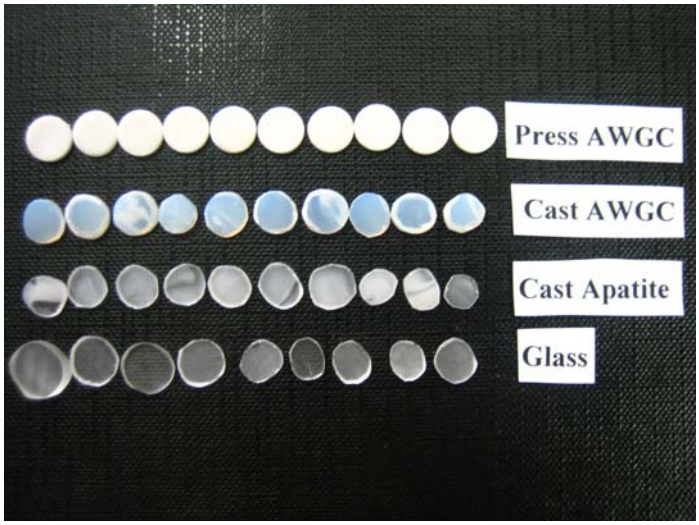
Bu projede üretilen seramiklerin ve cam-seramiklerin biyolojik uyumluluklarını değerlendirmek amacıyla in vitro çalışmalarında kullanılacak numuneler hazırlanmıştır. HAP, Si-HA ve HAP + Wollastonit + Frit seramik grubunda yer alan seramikler 8 mm çapındaki bir kalıpta 1000 kg yükle 1 mm kalınlığında diskler halinde preslenenek 1200 °C sıcaklıkta 4 saaat süreyle sinterlenmiştir. Bu şekilde hazırlanan seramik disklerin toplu fotoğrafı Şekil 35'de verilmiştir.



Şekil 35. İn Vitro çalışmalar için hazırlanan HAP, Si-HA ve Kompozit Seramikler

Cam ve cam-seramik grubundaki biyolojik deneyler için dört değişik numune grubu dikkate alınmıştır. Toplu fotoğrafları Şekil 36'da verilen örnekler şunlardır:

1) Tavlanmış haldeki cam,
2) 780℃'de bir saat ısıl işleme tabi tutulan ve sadece apatit kristalleri içeren cam seramik.
3) 780℃'de bir saat ısıl işleme tabi tutulduktan sonra 900℃'de 30 dakika ısıl işlem uygulanarak üretilen apatit ve wollastonit kristallerini içeren cam seramik,
4) Tablo V 'deki 1 numaralı camın kırılıp 45 μm iriliğe kadar öğütüldükten sonra bağlayıcı olarak kullanılan PEG ile karıştırılıp 1000 kg yük altında 8 mm çapında 1 mm yüksekliğindeki disk peletlerin hazırlanması ve bu peletlerin 780℃'de bir saat ısıl işleme tabi tutulduktan sonra 900℃'de 30 dakika ısıl işlem uygulamasıyla sinterlenmesi sonucunda elde edilmiş olan apatit ve wollastonit kristallerini içeren cam seramik.



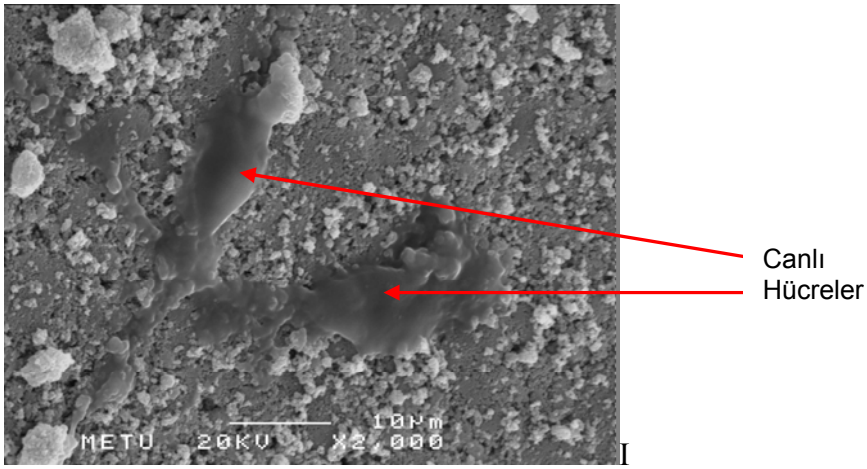
Şekil 36. Biyolojik deneyler için değişik biçimde hazırlanan cam ve cam-seramik örneklerden guruplar.

İn vitro deneyler öncesinde numuneler İstanbul'da Gamma Pak Sterilizasyon San ve Tic A.Ş.'de gama radyasyonuna tabi tutularak sterilize edilmiştir. İn-vitro çalışmalar Selçuk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Periyodontoloji Anabilim Dalı bünyesindeki hücre kültürü laboratuarında gerçekleştirilmiştir.

Literatürde raporlanan in vitro çalışmalar genellikle yapay olarak hazırlanan ve kimyasal bileşim itibariyle canlı vücudundaki seruma benzeyen sıvı ortamlarda gerçekleştirilmektedir. "Simulated Body Fluid" olarak tanımlanan bu yapay vücut sıvıları tıp alanında uzmanlığı olmayanlar tarafından da kolaylıkla hazırlanabildiği için in vitro çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır.

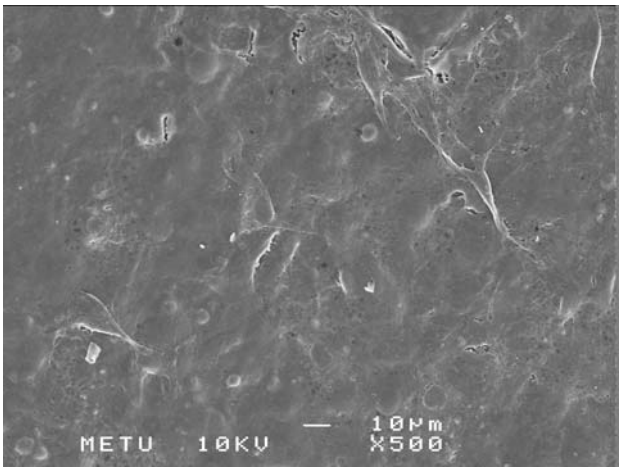
Bu projedeki in vitro çalışmalarda similated body fluid tarzında yapay ortamlar yerine bilfiil hücre kültürlerini ihtiva eden doğal ortamlarda yapılmıştır. Bu amaçla Selçuk Üniversitesinde projede kullanılmak üzere fare kalvaryası kökenli pre-osteoblastlardan üretilen MC3T3 hücreleri üretilmiştir. Bu hücreler doğal serumda seyreltilerek öncelikle HAP seramiğine uygulanmış ve düzenli aralıklarla (3, 5, 10, 15 ve 21 inci günlerde) alınan numunelerin yüzeyinde hücre tutunma düzeyi incelenmiştir.

Konfokal mikroskop ve SEM aracılığı ile yapılan incelemelerde üçüncü günden itibaren HAP yüzeyinde canlı hücrelerin tutunmaya başladığı tesbit edilmiştir. Proje ekibindeki tıp dalında uzman araştırmacılar tarafından 10. ve 15. günlerde yapılan tesbitlerde kemik hücresi yapıcı osteoblastların seramiğe ait gözeneklerin içine ilerleyecek şekilde yüzeye ekstraselüler matriks bileşenlerini salgıladığı belirlenmiştir. Bu ilk deneylerde HAP seramik üzerinde hücre tutunmasını net olarak gösteren SEM fotoğrafı Şekil 37'de verilmiştir.

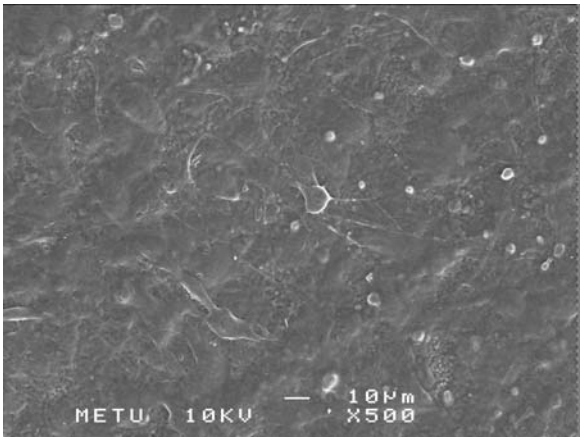


Şekil 37. Seyreltik in vitro ortamda HAP seramik yüzeyinde hücre tutunması.

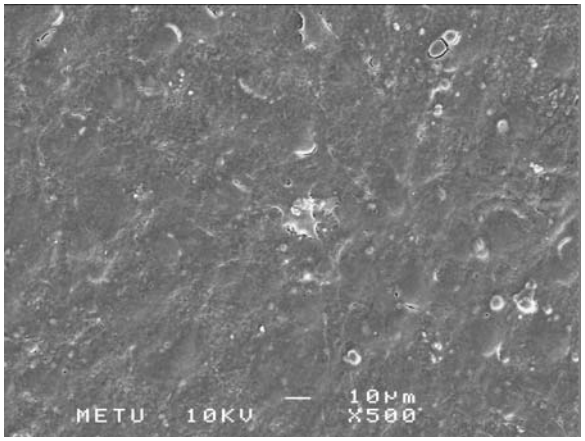
HAP seramik üzerindeki ilk deneylerde biyo-uyumluluk açısından başarılı sonuçlar alınması üzerine disk seramikler ve cam seramik örnekleri bu defa normal hücre derişimindeki sıvılar içine bırakılarak in vitro çalışmalar gerçekleştirilmiştir. In vitro ortamla 10 gün temas halinde bırakılan numuneler SEM'de incelenerek hücre etkileşimleri değerlendirilmiştir. İncelenen tüm seramik, cam ve cam-seramiklerde gayet etkin biyo-aktivite olgusu gözlemlenmiştir. SEM çalışmasının sonuçları aşağıdaki açıklamalı fotoğraflarla verilmektedir.



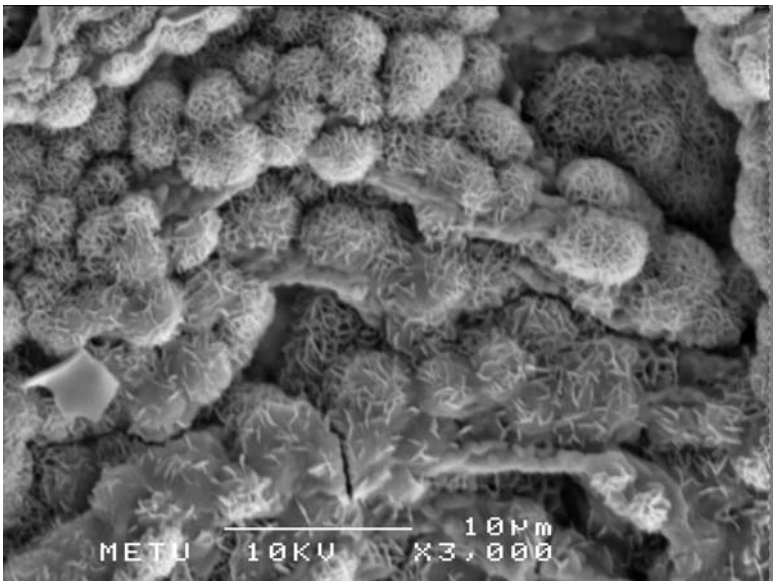
Şekil 38. HAP Seramik
Hücreler yüzeye yapışmış ve yüzeyde ağ şeklinde yayılmıştır



Şekil 39. Si-HA x=0,5 Seramik
Yüzey tamamen hücrelerle kaplanmıştır.

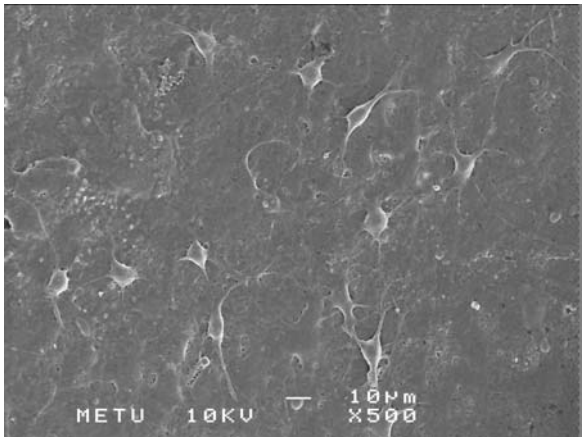


Şekil 40. Si-HA x=1,0 Seramik
Yüzey tamamen hücrelerle kaplanmıştır.

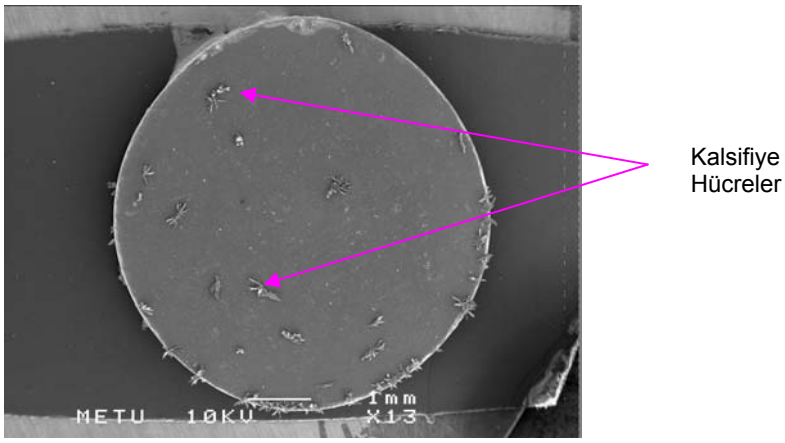


Şekil 41. Si-HA x=1,0 Seramikte İç Yapı.

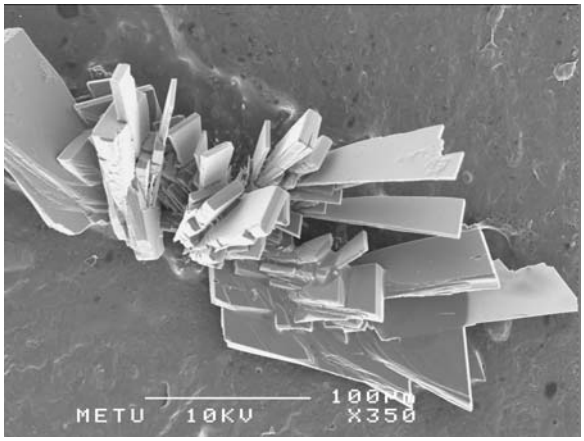
Kırık kesitten alınan bu görüntüde seramik taneleri üzerinde kalsifikasyon olayının gerçekleştiği görülmektedir. Yani yapay kemik üzerinde doğal kemik hücreleri gelişmeye başlamıştır.
EDS analizleri kalsifiye yapının element bileşimi bakımından hidroksiapatit özellikleri taşıdığını göstermiştir.
Silisyum katkıları arttıkça HAP seramiklerin biyoaktivite bakımından canlılık kazandığı anlaşılmaktadır.



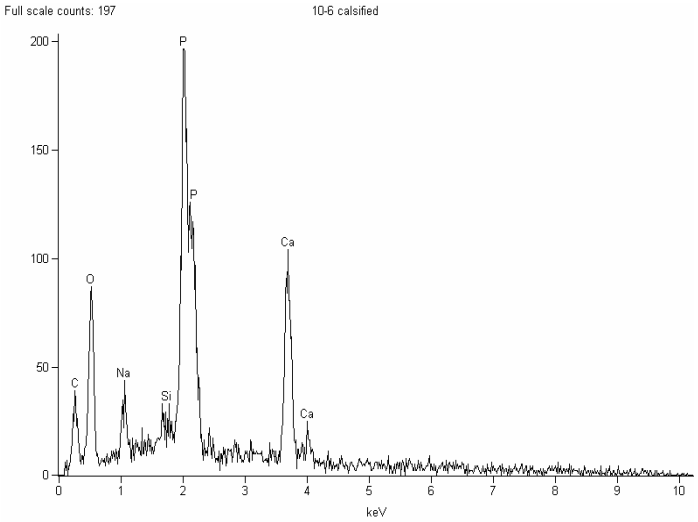
Şekil 42. Si-HA x=1,5 Seramik
Yüzey tamamen hücrelerle kaplanmıştır



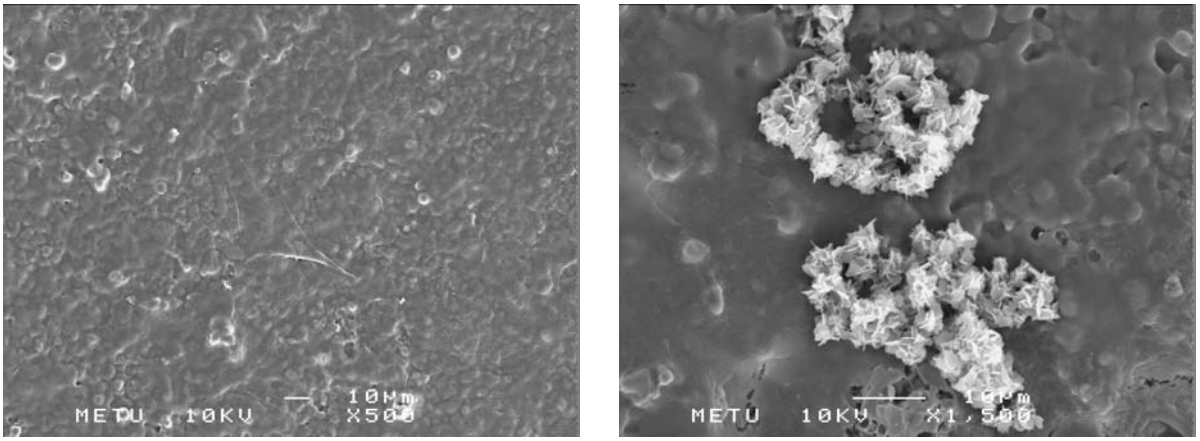
Şekil 43. Si-HA x=1,5 Seramik
Seramik diskin üst yüzeyden genel görünümü.
Yüzeyde ve çeperlerde kalsifiye hücre oluşumları



Şekil 44. Si-HA x=1,5 seramikte kalsifiye oluşumun morfolojisi

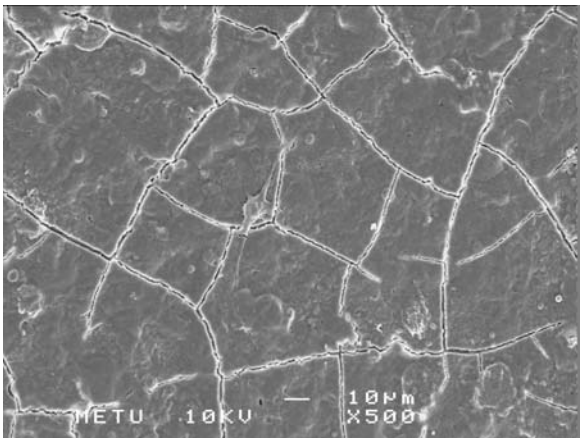


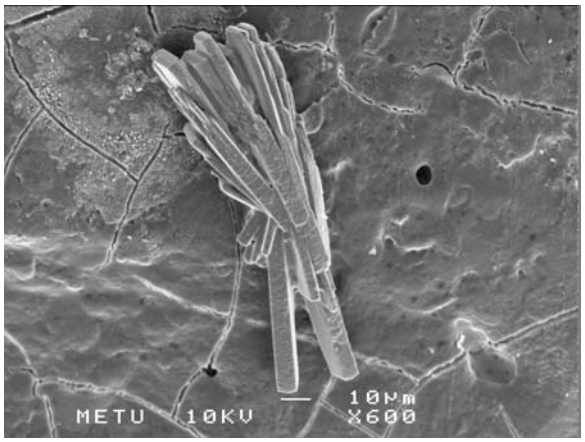
Şekil 45. Si-HA x=1,5 seramikte kalsifiye oluşumun EDS spektrası. Kalsifiye tabakalar doğal kemikteki elementleri ihtiva etmektedir.



(a) *(b)*

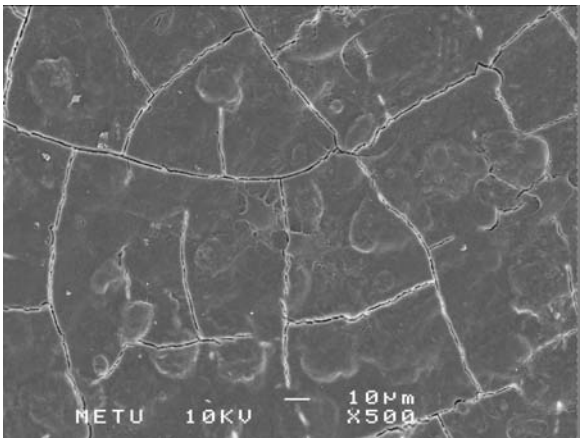
Şekil 46. Si-HA + Wollastonit + Frit Kompozit Seramik.
(a) İn vitro aktivite sonucunda yüzey hücrelerle kaplanmıştır.
(b) Bu seramiğe özgü ince dokulu bir kalsifikasyon olayı söz konusudur.
Kalsifiye hücre birikmesine ek olarak hücre ağında da kalsifikasyon görülmektedir.

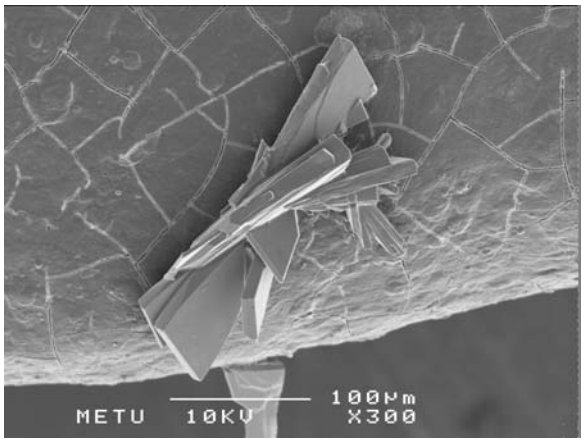




(a) *(b)*

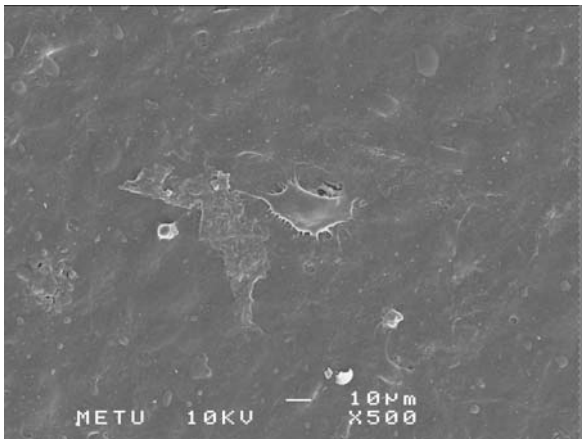
Şekil 47. (a) Tablo V'de 1 numaralı camın üstünde in vitro hücre oluşumu. Yüzey tamamen hücrelerle kaplanmıştır.
(b) Yüzeyde lokal kalsifikasyon olayının gelişimi.



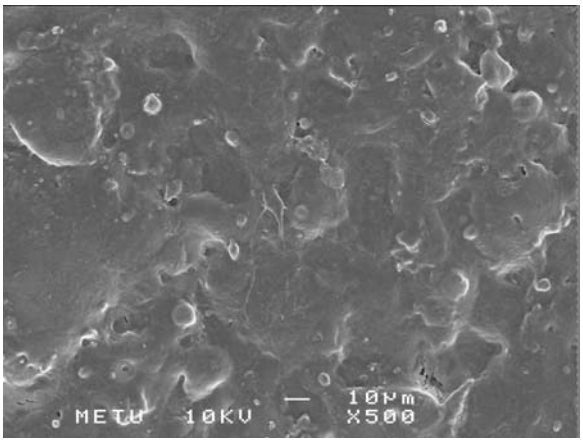


(a) *(b)*

Şekil 48. 780 °C da tek kademeli ısıl işlemle Apatit cam-seramik haline dönüştürülen camda,
(a) İn vitro aktivite sonucu yüzey tamamen hücrelerle kaplanmıştır.
(b) Yüzeyde lokal kalsifikasyon olayı görülmektedir.



Şekil 49. Çift aşamalı ısıl işleme tabi tutularak elde edilen Apatit – Wollastonit cam seramikte yoğun hücre etkileşimi vardır



Şekil 50. Kırılıp öğütülerek toz haline getirilen 1 numaralı camın çift aşamalı ısıl işlem sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Apatit – Wollastonit cam seramik üzerinde yoğun hücre etkileşimi.

5. SONUÇ

Bu projedeki araştırma faaliyetleri üç ana tema altında yürütülmüştür. Bunlar aşağıda özetlenmiştir:

(1) Silisyum katkılı HAP seramiklerin ve Apatit-Wollastonit karışımı kompozit seramiklerin üretimi ve mekanik özelliklerinin karakterize edilmesi.
(2) Apatit-Wollastonit cam-seramiklerin üretimi, kristalizasyon kinetiğinin ve mikroyapının kontrol edilmesinde etkili olmaları beklenen TiO_2 ve K_2O katkılarının rollerinin incelenmesi.
(3) Seramik ve cam-seramik olarak üretilen malzemelerin in vitro deneylerinin yapılması ve bu çerçevede canlı vücudu ile olabilecek uyumluluk özelliklerinin değerlendirilmesi.

Bu çalışma gruplarının herbirinde yürütülen çalışmalara ait özet bilgiler, alınan sonuçlar ve başlangıçta tanımlanan başarı ölçütlerine göre yapılan değerlendirmeler aşağıdadır.

5.1. HAP, Silisyum Katkılı HAP ve Apatit-Wollastonit Kompozit Seramikler

Kalsiyum hidroksiapatit (HAP) bileşiği kimyasal bileşiminin canlı vücudundaki sert dokularla olan olağanüstü benzeşmesi nedeniyle vücudumuzdaki doğal kemiklerin onarımında ve implant uygulamalarında sıkca kullanılan bir seramik malzemedir. Geçtiğimiz 40 yıllık süre içindeki araştırmalarda doğal kemik yapısındaki HAP bünyesinde kalsiyum ve fosfor katyonlarına ilaveten silisyum, çinko, mağnezyum ve stronsiyum gibi elementlerin de varlığı belirlenmiştir. Bu elementler doğal kemiğe çeşitli fonksiyonlar kazandırmaktadır. Bu projenin konusu olan silisyum katkılı HAP seramiklerinde silisyum elementinin biyolojik etkileri konusunda literatürde kapsamlı çalışmalar bulunmakla birlikte bu tür seramiklerin mekanik özelliklerindeki farklılaşmalar bu projeye gelinceye kadar yeterli düzeyde incelenmemiştir.

Projede saf HAP tozları ve değişken silisyum oranları dahilinde silisyum katkılı HAP tozları üretilmiş, bu tozlardan presleme yöntemi ile ham seramikler hazırlanmış ve bunlar 1200 °C sıcaklıkta sinterlenerek pişmiş seramikler elde edilmiştir. Ayrıca apatit-wollastonit kompozit seramikler de HAP, silisyumlu HAP ve Wollastonit tozlarının karışımları olarak hazırlanmış ve bu karışımlara düşük oranlarda biyo aktif frit ilave edilerek preslenen numuneler yine 1200 °C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Bu suretle elde edilen sinter mamulü seramiklerin mekanik özellikleri basma mukavemeti, eğme mukavemeti, sertlik ve kırılma tokluğu gibi parametreler cinsinden karakterize edilmiştir.

Projenin başlangıcında sinterleme yöntemiyle üretilen malzemelerle ilgili olarak ulaşılması hedeflenen fiziksel özellikler yalnızca apatit-wollastonit kompozit seramikler için tanımlanmış olup proje önerisindeki öngörüler Tablo XIII'de verilmiştir. Projenin sonuçlandığı bu aşamada aynı tür seramikler için ulaşılan değerler de tablonun alt bölümünde yer almaktadır.

Tablo XIII. Sinterleme Tekniği ile Üretilen Apatit-Wollastonit Kompozit Seramiklerin Mekanik Özellikleri

(a) Projenin Başlangıcında Beklenen Minimum Değerler			
Basma Mukavemeti MPa	Eğme Mukavemeti MPa	Sertlik MPa	Kırılma Tokluğu $MPa.m^{1/2}$
200	70	3000	1,0
(b) Projenin Sonuç Aşamasında Elde Edilen Değerler			
Basma Mukavemeti MPa	Eğme Mukavemeti MPa	Sertlik MPa	Kırılma Tokluğu $MPa.m^{1/2}$
200 -284	70-83	3300 – 5030	1,29 – 1,70

Tabloda sonuç aşamasına ait verilen değerler silisyum katkılı HAP tozlarını kulllanarak üretilen apatit-wollastonit kompozitlere aittir. Bu değerler raporun 24üncü ve 39uncu sahifelerindeki tablolardan (Tablo VII ve Tablo VIII) alınmıştır. Görüldüğü gibi projenin başlangıcında hedeflenen mukavemet, sertlik ve kırılma tokluğu değerlerine ulaşılmış ve bunlar genellikle bir hayli de aşılmıştır.

Proje önerisinde, Apatit ve Wollastonit fazlarını ihtiva eden kompozit seramikleri cam ergitme işlemi olmaksızın üretebilecek yeni bir sinterleme tekniğinin geliştirilmesinin bu projenin başlıca hedeflerinden biri olduğu vurgulanmıştır. Projenin sonuçlanma aşamasında Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 bileşenlerinden oluşan fritin sıvı faz sinterleme ajanı olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Apatit-wollastonit karışımlarına %5 ağırlık oranı gibi düşük düzeyde yapılan frit katkısı ile sinterlenen seramiklerin mikroyapılarında apatit bileşeninin çubuksu morfolojiye geçiş yaptığı izlenmiştir. İğnemsi veya çubuk morfolojiye sahip olan apatitler literatürde "biyolojik apatit" olarak tanımlanmaktadır (LeGEROS, 1994).

5.2. Apatit-Wollastonit Cam Seramikler

Literatürde Apatit+Wollastonit (A/W) cam seramiklerin medikal uygulamaları hakkında oldukça geniş kapsamlı çalışmalar ve yayınlar bulunmaktadır. Medikal uygulamadaki veri zenginliğine karşın A/W cam seramik üretim tekniğinin önemli safhaları hakkında

literatürde mevcut olan çalışmalar yetersiz görülmüştür. Bu nedenle projede A/W cam seramikleri konusundaki çalışmalar kristallenme kinetiği üzerinde yoğunlaştırılmış ve cam-seramik üretim sürecine ait proses parametreleri hakkında değerli veriler üretilmiştir. Bu bağlamda, belirli oranlar dahilinde yapılan TiO_2 ve K_2O gibi katkıların kristallenme kinetiğini ve kristallenme türünü önemli ölçüde etkiledikleri belirlenmiştir. TiO_2 hacimsel kristalizasyonu, K_2O ise yüzeysel kristalizasyonu sonuçlamaktadır. Kristallenme kinetiği etkilenen faz ise her iki halde de ağırlıklı olarak wollastonittir.

TiO_2 ve K_2O katkılarının kristalizasyon süreci üzerindeki etkileri mekanik özelliklere de yansımıştır. Aşağıdaki tabloda projenin başlangıcında öngörülen mekanik özellikler ile projenin sonuçlanması aşamasında ulaşılan değerler toplu bir halde verilmiştir.

Tablo XIV. Ergitme – Kristallendirme Tekniği ile Üretilen Apatit-Wollastonit Cam Seramiklerin Mekanik Özellikleri

(a) Projenin Başlangıcında Beklenen Minimum Değerler			
Basma Mukavemeti MPa	Eğme Mukavemeti MPa	Sertlik MPa	Kırılma Tokluğu $MPa.m^{1/2}$
500	120	5500	1,5
(b) Projenin Sonuç Aşamasında Elde Edilen Değerler			
Basma Mukavemeti MPa	Eğme Mukavemeti MPa	Sertlik MPa	Kırılma Tokluğu $MPa.m^{1/2}$
485-548	192-204	4700 – 5800	1,5 – 1,7

Tablodaki veriler projenin başlangıcındaki hedeflerin gerçekleştiğini göstermektedir.

5.3. İn Vitro Biyo Uyumluluk

Projenin başlangıcında projede geliştirilecek seramik ve cam-seramik türündeki malzemelerin osteoblastlarla uyumunu incelemek üzere hücre kültürü çalışmalarının gerçekleştirilmesi öngörülmüştür. İn vitro çalışmalar için gerekli olan osteoblastlar Selçuk Üniversitesindeki laboratuvarlarda fare eklemlerinde hücre kültürü geliştirilerek elde edilmiş ve in vitro çalışmalar aynı laboratuvardaki uzmanlarca yapılmıştır.

HAP, silisyum katkılı HAP, sinterlenmiş apatit + wollastonit kompozit seramik ve nihayet A/W cam seramik olarak üretilen numunelere uygulanan *in vitro* deneylerde projede geliştirilen tüm malzemelerde canlı hücrelerle olan etkileşim üst düzeydedir. Özellikle

x=1,5 değişim faktörü ile hazırlanan silisyumlu HAP seramik in vitro kalsifikasyona kadar gelişen düzeyde hızlı biyoaktivite sergilemiştir. HAP + Wollastonit seramiklerde ve A/W cam seramiklerde de saf HAP seramiğine kıyasla önemli ölçüde biyoaktivite artışları izlenmiştir. Apatit-wollastonit cam seramiklerin yüzeylerinde hücre aktivitesi üst düzeydedir.

5.4. Başarı Değerlendirmesi – Sonuçların Uygulanabilirliği

Mekanik özelliklerle ilgili olarak Tablo XIII ve Tablo XIVde özetlenen karşılaştırmalı veriler projenin başlangıcındaki rakamsal öngörülerin yerine getirildiğini göstermektedir. Apatit-wollastonit cam seramiklerde mekanik özellikleri kontrol eden unsurun wollastonit fazı olduğu anlaşılmıştır. Bu fazın kristallenmesinde çekirdeklendirici rolü oynayan TiO_2 katkıları projede hedeflenen mukavemet değerlerinin elde edilmesinde etkili olmuştur.

Silisyumlu HAP seramikler ve sinterlenmiş apatit-wollastonit seramiklerde mekanik mukavemetlerin artmış olması ve ayrıca biyo-aktivite bakımından hız kazanmaları nedeniyle bunların kemik tamiri gerektiren uygulamalarda yaygın kullanım alanları bulmaları beklenir. İlk uygulamalar proje ekibinde yer alan Prof. Dr. Feza Korkusuz tarafından yürütülen lisans üstü tez çalışmalarında başlatılmıştır. Ayrıca farklı iki tıp merkezinde etik kurul izni alınarak yürütülen iki projede de silisyumlu HAP ve apatit-wollastonit sinter seramikler canlı vücudunda uygulanmıştır. Bunların sonuçları takip edilmektedir.

5.5. İleri Yönelik Öneriler

Bu projedeki çalışmaların devamlılığının sağlanması ve özellikle sonuçların uygulama alanına aktarılabilmesi bakımından yapılabilecek yeni çalışmalar şunlardır:

1) Yapay kemiklerin burulma özellikleri hakkındaki veriler gayet kısıtlıdır. Literatürdeki burulma çalışmalarının kompozit implantlar, doğal kemikler ve özellikle kafatası üzerinde yoğunlaştığı izlenmektedir (PAAVOLAINEN, 1978), (ROBERTSON, 2007). Burulma çalışmalarının özel konulu yeni bir proje altında ele alınması ve bu meyanda implant haline getirilmiş yapıların ve kollajen takviyeli sentetik kemik örneklerinin mukavemetlerinin incelenmesi önemli bir boşluğu dolduracaktır.

2) Doğal kemik doku içindeki HAP mineral oranı % 69 civarındadır. Yapının diğer unsurları % 9 oranında su ve % 20 oranında kollajendir (LeGEROS, 1994). Geri kalan %2 lik kısımda ise lipid, sakkarid ve sayıları 200 den fazla olan eser elementler yer almaktadır.

Eser elementlerin tek başlarına ve gruplar halinde iken kemik özelliklerini ne şekilde etkiledikleri hakkında bilgilerimiz yeterli değildir. Dolayısı ile eser elementlerin etkilerinin incelenmesine dayanan yeni projeler bu eksiklerin giderilmesi bakımından yararlı olacaktır.

3) Sinterleme yöntemi ile üretilen frit katkılı HAP + Wollastonit kompozit seramiklerin mikroyapı gelişimlerinin ve mekanik özelliklerinin değişken frit oranları ve bileşimleri altında incelenmesi bunların kullanım alanlarının genişlemesi bakımından faydalı sonuçlar doğurabilecektir.

4) Proje çerçevesinde çalışılan seramik ve cam seramiklerin canlı vücudun yerleştirilmiş haldeki mekanik ve biyolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla in-vivo deneylerin yer aldığı projelerin hazırlanması ve/veya mevcutların genişletilmesinde yarar görülmektedir.

5) Apatit-wollastonit cam seramiklerde oluşan fazların miktarlarının kantitatif olarak belirlenmesi ve bu fazların oranlarının arzu edilen mekanik ve biyolojik özellikler çerçevesinde ısıl işlemler ya da katkı malzemeleriyle kontrol altına alınmasını hedefleyen yeni projelerin hazırlanması yararlı olacaktır.

REFERANSLAR

AKAO M., Aoki H., Kato K., Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic applications, *J Mater Sci*, 16, 809-12, (1981).

ALANYALI H., Biyoaktif Cam Seramikler, *Metalurji*, 69-74, (1997)

ASTM C373-88 : Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. *ASTM International*, West Conchohocken, PA, (2006).

ASTM C773-88 : Standart Test Method for Compressive (Crushing) Strength of Fired Whiteware Materials. *ASTM International,* West Conchohocken, PA, (2006).

ASTM C1161-02c : Standart Test Method for Flexural Strength of Advaced Ceramics at Ambient Temperature. *ASTM International*, West Conchohocken, PA, (2008).

ASTM C1198-08 : Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Sonic Resonance. *ASTM International,* West Conchohocken, PA, (2006).

ASTM F1264-03 : Standart Specification and Test Methods for Intramedullary Fixation Devices. *ASTM International*, West Conchohocken, PA, (2007).

ASTM C1327-03 : Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. *ASTM International*, West Conchohocken, PA, (2008) .

BALAS F., Perez-Pariente J., Vallet-Regi M., In vitro bioactivity of silicon-substituted hydroxyapatites, *J Biomed Mater Res A*, 66, 364-75, (2003).

BALÇIK C., Tokdemir T., Şenköylü A., Koç N., Timuçin M., Akın S., Korkusuz F., Korkusuz P., Early weight bearing of porous HA/TCP ceramics in vio: A longitudinal study in a segmental bon edefect model of rabbit, *Acta Biomaterialia*, 3, 985-96, (2007).

BİGİ A., Boanini E., Capuccini C., Gazzano M., Strontium-substituted hydroxyapatite nanocrystals, *Inorg Chim Acta*, 360, 1009-16, (2007).

BIRKS, A.S., *Nondestructive Testing Handbook. Volume 7- Ultrasonic Testing*, American Society for Non-Destructive Testing, 2nd Edition, Columbus-Ohio, (1991). Pp:830.

BOTELHO C.M., Lopes M.A., Gibson I.R., Best S.M., Santos J.D., Structural Analysis of Si-substituted Hydroxyapatite : Zeta Potential and X-ray Photelectron Spectroscopy, *J Mat Sci: Mat in Med*, 13, 1123-27, (2002).

BROW R.K., Tallant D.R., Warren W.L., Mclntyre A., Day D.E., Spectroscopic studies of. The structure of titanophosphate and calcium titanophosphate glasses, *Phys Chem Glasses*, 38, 300-306, (1997).

CARLISE E.M., Silicon. A Possible Factor in Bone Calcification, *Science, New Series*, 167, 1, 279-80, (1970).

CHANG C.K., Mao D.L., Wu J.S., Characteristics of crystals precipitated in sintered apatite/wollastonite glass ceramics, *Cer Int*, .26, 779-85, (2000).

CORRERIA R.N., Magalhaes M.C., Marques P.A.P.P, Senos A.M.R., Wet Synthesis and Characterisation of Modified Hydroxyapatite Powders, *J Mat Sci*, 7, 501-505, (1996).

DRIESSENS F., Verbeeck R., *Biomaterials*, Boca Raton: CRC Press, (1990).

EVANS A.G., Fracture Toughness: The Role of Indentation Techniques, *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials,* ed. Freiman SW., American Society for Testing Materials, Philadelphia, (1979), Pp. 112.

GIBSON I.R., Huang J., Best S.M, Bonfield W., Enhanced in vitro cell activity and surface apatite layer formation on novel silicon-substituted hydroxyapatites, *Proceedings of the 12th international symposium on ceramics in medicine, bioceramics 12*, ed. Ohgushi H., Hastings GW., Yoshikawa T., Singapore, World Scientific, (1999), Pp. 191.

GIBSON I.R., BEST S.M., Bonfield W., Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite, J*our Biomed Mat Res*, 44, 422-29, (1999).

GIBSON I.R., Best S.M., Bonfield W., Effect of Silicon Substitution on the Sintering and Microstructure of Hydroxyapatite, *J Am Ceram Soc*, 85, 2771-77, (2002).

HEIMKE G., Advanced ceramics for biomedical applications, *Angew Chem*, 28, 111-16, (1989).

HENCH L.L., Wilson J., *An Introduction to Bioceramics*, Advaced Series in Ceramics – Vol:1, World Scientific, Singapore, (1993), pp: 1-24.

HENCH L.L., Bioceramics, *J Am Ceram Soc*, 81, 1705-28, (1998).

JAMES P.F., Glass-Ceramics: New Compositions and Uses, *J Non-Crys Sol,* 181, 1-15, (1995).

JARCHO M., Bolen C.H., Thomas M.B, Bobick J., Kay J.F, Doremus R.H., Hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form, *J Mat Sci*, 11, 2027-35, (1976)

JARCHO M., Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics, *Clin Orthop*, 157, 259-278, (1981).

KATSUKİ H., S. Furuta S., Komarneni S., Microwave versus Conventional Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Crystals from Gypsum, *J Am Ceram Soc*, 82, 2557-59, (1999).

KİM S.R., Lee J.H., Kim Y.T., Riu D.H., Jung S.J., Lee Y.J., Chung S.C., Kim Y.H., Synthesis of Si, Mg substituted hydroxyapatites and their sintering behaviors, *Biomaterials*, 24, pp.1389-98, (2003).

KISSINGER H.E., Reaction kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal Chem*, 29, 1702-6, (1957).

KİTSUGİ T., Yamamuro T., Nakamura T., Kokubo T., The bonding of Glass- Ceramics to Bone, *Int Orthopaedics*, 13, 199-206, (1989).

KOÇ N., Timuçin M., Tıp Seramikleri, *Tur. Jour. Arthroplasty Arthroscopic Surgery*, 10,1, 104-9, (1999).

KOKUBO T., Shigematsu M., Nagashima Y., Tashiro M., Nakamura T., Higashi S.,Apatite and wollastonite containing glass-ceramics for prosthetic application, *Bull Inst Chem Res Kyoto Univ,* 60, 260-68, (1982).

KOKUBO T., Ito S., Sakka S., Yamamuro T., Formation of a high-strength bioactive glass-ceramic in the system $MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5$, *J Mat Sci*, 21, 536-40, (1986).

KOKUBO T., Ito S., Shigematsu M., Sakka S., Yamamuro T., Fatigue and Life-Time of Bioactive Glass-Ceramic A-W Containing Apatite and Wollastonite, *J Mat Sci,* 22, 4067-70, (1987).

KOKUBO T., Ito S., Huang Z. T., Hayashi T., Sakka S., Ca, P-rich Layer Formed on High-Strength Bioactive Glass-Ceramics A-W, *J Biomed Mat Res*, 24, 331-43, (1990).

KOKUBO T., Bioactive Glass Ceramics: Properties and Applications, *Biomaterials*, 12, 155-63, (1991).

KOKUBO T., A/W Glass Ceramic: Processing and Properties, *AW Glass-Ceramic Development, Characterisation, Modification and Clinical Application,* ed: Yamamuro T., Kyoto University, (1994).

KOUDELKA P., Zeyer M., Jager C., Lead borophosphate glasses doped with titanium dioxide, *J Non-Cryst Sol*, 326-327, 72-76, (2003).

LEE J.H., Lee K.S., Chang J.S., Cho W.S., Kim Y., Kim S.R., Kim Y.T., Biocompatibility of Si substituted Hydroxyapatite, *Key Eng Mat,* 254-256, 135-38, (2004).

LeGEROS, R.Z., Biological and Synthetic Apatites, *Hydroxyapaites and Related Materials*, ed: Brown P.W., Constantz B., (1994). Pp: 3-29.

LEVENTOURİ T.H., Bunaciu C.E., Perdikatsis V., Neutron powder diffraction studies of silicon-substituted hydroxyapatite, *Biomaterials*, 24, 4205-11, (2003).

Lİ Z., Ghosh A., Kobayashi A.S., Bradt R.C., Indentation Fracture Toghness of Sintered Silicon Carbide in the Palmqvist Crack Regime, *J Am Ceram Soc*, 72, 904-11, (1989).

LİKİTVANİCHKUL S., Lacourse W.C., Apatite-wollastonite glass-ceramics. Part 1 Crystallization kinetics by differential thermal analysis. *J Mat Sci*, 33, 5901-904, (1998).

LIU D.M., Preparation and Characterisation of Porous Hydroxyapatite Bioceramic via a Slip-Casting Route, *Cer Int*, 24, 441-46, (1998).

MARTİNEZ, V., Kittl P., Diaz, G., Fracture statistic of torsion and flexure in glass rectangular bars, *J Mat Sci ,* 27, 1457-63, (1992).

METSGER D.S., Rieger M.R., Foreman D.W., Mechanical Properties of sintered hydroxy-yapatite and tricalcium phosphate ceramics, *J Mat Sci : Mater Med*, 10, 9-17, (1999).

NAKAMURA T., Yamamuro T., Higashi S., Kokubo T., Ito S., A New Glass-Ceramic for Bone Replacement: Evaluation of Its Bonding to Bone Tissues, *J Biomed Mat Res*, 19, 685-98, (1985).

NİİHARA K., Horena M.R., Hasselman D.Ph., Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratio, *J Mat Sci Let*, 1, pp13-18, (1982).

OVESEN J., Moller-Madsen B., Thomson J.S., Danscher G., Mosekilde L.I., The Positive Effects of Zinc on Skeletal Strength in Growing Rats, *Bone*, 29, 265-70, (2001).
PAAVOLAINEN P., Slatis P., Karaharju E., Holmstrom T., Studies on mechanical strength of bone. II. Torsional strength of cortical bone after rigid plate fixation with and without compression, *Acta Orthop Scan*, 49, 506-11, (1978).

PADİLLA S., Román J., Carenas A., Vallet-Regí M., The influence of the phosphorus content on the bioactivity of sol–gel glass ceramics, *Biomaterials*, 26, 475-83, (2006).

PATEL N., Best S.M., Bonfield W., Gibson I.R., King K.A, Damien E., Revell P.A., A comparative study on the in vivo behavior of hydroxyapatite and silicon substituted hydroxyapatite granules, *J Mat Sci*, 13, 1199-1206, (2002).

PİETAK A.M., Reid J.W., Stott M.J., Sayer M., Silicon substitution in the calcium phosphate bioceramics, *Biomaterials,* 28, 4023-32, (2007).

POGREBENKOV V.V., Karlov V.M, Kozik A.V, Vereshchagin V.V., Hydroxyapatite – Wollastonite Bioceramics, *Glass and Ceramics*, 57, 9-10, (2000).

PORTER A.E., Patel N., Skipper J.N.S., Best S.M., Bonfield W., Comparison of in vivo dissolution processes in hydroxyapatite and silicon substituted-hydroxyapatite bioceramics, *Biomaterials,* 24, 4609-20, (2003)

RAO R.B., Rao D.K., Veeraiah N., The role of titanium ions on structural, dielectric and optical properties of Li_2O-MgO-B_2O_3 glass system, *Mat Chem Phys*, 87, 357-69, (2004).

RAY C., Day D.E., Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis, *J Am Ceram Soc*, 73, 439-42, (1990).

ROBERTSON D.D., Beck T.J., Chan B.W., Scott W.W., Sharma G.B., Maloney W.J., Torsional strength estimates of femoral diaphyses with endosteal lytic lesions: dual-energy X-ray absorptiometry study, *J Orthop Res*, 25, 1343-50, (2007).

ROYER A., Viguie J.C., Heughebaert M., Heughabeart J.C., Stroichiometry of hydroxy-apatite: influence on the flexural strength, *J Mat Sci: Mater Med*, 4, 76-82, (1993).

RUYS A., Silicon doped hydroxyapatite, *J Aust Ceram Soc*, 29, 71-80, (1993).

SANTOS JD., Reis RL., Monteiro FJ, Knowles JC, Hastings GW., Liquid Phase Sintering of Hydroxyapatite by Phosphate and Silicate Glass Additions, *J Mat Sci : Mat in Med*, 6, 348-52, (1995) .

SHAIM A., Et-tabirou M., Role of titanium in sodium titanophosphate glasses and a model of structural units, *Mat Chem Phys*, 80, 63-67, (2003).

SUCHANEK W., Yoshimura M., Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, *Jour Mat Res*, 13, 94-117, (1998).

TANRED DC., McCormack BAO., Carr AJ., A quantitative study of the sintering and mechanical properties of hydroxyapatite/phosphate glass composites, *Biomaterials*, 19, 1735-43, (1998).

TANCRED DC., Carr. AJ., McCormack, BAO., The sintering and mechanical behavior of hydroxyapatite with bioglass additions. *J Mat Sci*, 12, 81-93, (2001).

TAS AC., Korkusuz F., Timucin M., Akkas N., An Investigation of the Chemical Synthesis and High Temperature Sintering Behaviour of Calcium Hydroxyapatite (HA) and Tricalcium Phosphate (TCP) Bioceramics, *J Mat Sci: Mater Med*, 8, 91-96, (1997).

VALLET-REGİ M., Arcos D., Silicon substituted hydroxyapatites. A method to upgrade calcium phosphate based implants, *J Mat Chem*, 15, 1509-16, (2005).

WANG C.K., Ju C.P, Chern Lin J.H., Effect of doped bioactive glass on structure and properties of sintered hydroxyapatite, *Mat Chem Phys*, 53, 138-49, (1998).

WU H.F., Lin C.C., Shen P.Y., Structure and dissolution of CaO-ZrO_2-TiO_2-Al_2O_3- B_2O_3-SiO_2 glass(Ⅱ), *J Non-Crys Sol*, 209, 76-86, (1997).

YAMAMURO T., *AW Glass-Ceramic Development, Characterisation, Modification and Clinical Application,* Kyoto University, (1994).

YU B., Liang A., Gu S., Influence of different TiO_2 content on crystallization of CaO-MgO-P_2O_5-SiO_2 system glasses, *Mat Let,* 56, 539-42, (2002).

TÜBİTAK

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: **104M400**
Proje Başlığı: Apatit-Wollastonit Biyoaktif Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yürütücü : Prof. Dr. Muharrem Timuçin Araştırmacılar : Prof. Dr. Feza Korkusuz, Prof. Dr. Abdullah Öztürk, Doç. Dr. Petek Korkusuz, Y. Doç. Dr. Caner Durucan, Dr. Nurşen Koç, Dr. Jongee Park, Çekdar Vakıfahmetoğlu, Cengiz Tan.
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara.
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Nisan 2006 – 31 Mart 2008
Öz (en çok 70 kelime) Bu projede kalsiyum fosfat kökenli apatit fazını ihtiva eden seramik ve apatit-wollastonit kompozit malzemelerin sinterleme tekniği ile üretimi ve karakterizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Apatitin kristal yapısına ilave edilen silisyumun mekanik özellikler üzerindeki etkileri tanımlanmıştır. Ayrıca ergitme ve kristallendirme işlemleri kullanılarak üretilen apatit-wollastonit cam seramiklerde TiO_2 ve K_2O katkılarının kristallenme kinetiği, mikroyapı ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Projede üretilen malzemelerin tümü biyo-aktif özelliklere sahiptir.
Anahtar Kelimeler: Apatit, wollastonit, seramik, cam-seramik, mekanik özellikler, biyo-uyumluluk.
Projeden Yapılan Yayınlar: 1) Çekdar Vakıfahmetoğlu ve MuharremTimuçin : “Production and Characterization of Siliconized Hydroxyapatite Ceramics” 13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi. 9 – 12 Kasım 2006, Istanbul. CD : Pp. 805-815. 2) Jongee Park ve Abdullah Öztürk: “Determination of the Crystallization Kinetic Parameters in MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5-F Glass Ceramics.” 13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi. 9 – 12 Kasım 2006, Istanbul. CD : Pp. 238-245. 3) C. Vakıfahmetoglu, J. Park, F. Korkusuz, A. Ozturk and M. Timucin : Production and Properties of Apatite-Wollastonite Ceramics for Biomedical Applications, Ceramics, Cells and Tissues 11th Conference, Faenza, İtaly, October 2-5, 2007. (Kongre kitabı yayında)

TÜBİTAK

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: **104M400**

Proje Başlığı:

Apatit-Wollastonit Biyoaktif Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:

Yürütücü : Prof. Dr. Muharrem Timuçin

Araştırmacılar : Prof. Dr. Feza Korkusuz, Prof. Dr. Abdullah Öztürk, Doç. Dr. Petek Korkusuz, Y. Doç. Dr. Caner Durucan, Dr. Nurşen Koç, Dr. Jongee Park, Çekdar Vakıfahmetoğlu, Cengiz Tan.

Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara.

Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:

Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Nisan 2006 – 31 Mart 2008

Öz (en çok 70 kelime)

Bu projede kalsiyum fosfat kökenli apatit fazını ihtiva eden seramik ve apatit-wollastonit kompozit malzemelerin sinterleme tekniği ile üretimi ve karakterizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Apatitin kristal yapısına ilave edilen silisyumun mekanik özellikler üzerindeki etkileri tanımlanmıştır. Ayrıca ergitme ve kristallendirme işlemleri kullanılarak üretilen apatit-wollastonit cam seramiklerde TiO_2 ve K_2O katkılarının kristallenme kinetiği, mikroyapı ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Projede üretilen malzemelerin tümü biyo-aktif özelliklere sahiptir.

Anahtar Kelimeler:

Apatit, wollastonit, seramik, cam-seramik, mekanik özellikler, biyo-uyumluluk.

Projeden Yapılan Yayınlar:

1) Çekdar Vakıfahmetoğlu ve MuharremTimuçin : "Production and Characterization of Siliconized Hydroxyapatite Ceramics" 13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi. 9 – 12 Kasım 2006, Istanbul. CD : Pp. 805-815.
2) Jongee Park ve Abdullah Öztürk: "Determination of the Crystallization Kinetic Parameters in MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5-F Glass Ceramics." 13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi. 9 – 12 Kasım 2006, Istanbul. CD : Pp. 238-245.
3) C. Vakıfahmetoglu, J. Park, F. Korkusuz, A. Ozturk and M. Timucin : Production and Properties of Apatite-Wollastonite Ceramics for Biomedical Applications, Ceramics, Cells and Tissues 11th Conference, Faenza, İtaly, October 2-5, 2007. (Kongre kitabı yayında)