

**T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**APATİT WOLLASTONİT ESASLI CAM SERAMİK
MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erhan İBRAHİMOĞLU

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Zafer TATLI

Ocak 2020

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

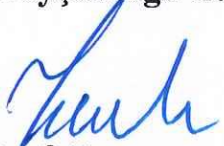
APATİT WOLLASTONİT ESASLI CAM SERAMİK MALZEMELERİN
ÜRETİMİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ

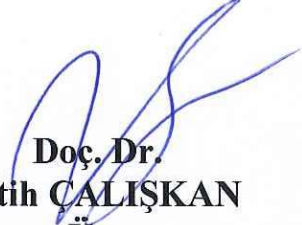
Erhan İBRAHİMOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 02/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Zafer TATLI
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
İlyas UYGUR
Üye


Doç. Dr.
Fatih ÇALIŞKAN
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Erhan İBRAHİMOĞLU

15/12/2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Zafer TATLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin hazırlanmasında katkıları ve tecrübesini esirgemeyerek bana destek olan Sayın Doç. Dr. Fatih ÇALIŞKAN'a sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Her zaman üzerimden desteklerini asla esirgemeyen babacığım, anneciğim, canım abime teşekkür eder, sonsuz saygı ve hürmetlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmaları sırasında destek ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi ve Sakarya Üniversitesi laboratuvar çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
KISALTMALAR	iv
SİMGELER	v
TABLOLAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
1.1. Biyomalzemeler	2
1.1.1. Biyomalzemelere genel bakış.....	2
1.1.2. Biyomalzeme türleri	6
BÖLÜM 2.	
CAM KAVRAMI VE CAM SERAMİKLER.....	11
2.1. Tanım	11
2.1.1. Camlar	11
2.1.1.1. Camların kristalizasyonu ve çekirdeklenme kavramı.....	15
2.1.2. Cam seramikler.....	17
2.2. Biyoaktif Camlar ve Cam Seramikler	18
2.2.1. Biyoaktif cam	19
2.2.1.1. Silikat esaslı biyoaktif camlar	19
2.2.1.2. Borat esaslı biyoaktif camlar	21
2.2.1.3. Fosfat esaslı biyoaktif camlar	22
2.2.1.4. Kompozit biyoaktif camlar	22
2.2.2. Biyoaktif seramiklerin üretimi.....	23
2.2.3. Biyoaktivite ve doku yenilenmesi oluşum mekanizması	24
2.2.4. Biyoaktif camların damar, kıkırdak ve yumuşak dokularda kullanımı	25
2.2.5. Biyoaktif cam ve cam seramiklerin mekanik özellikleri	26
2.3. Apatit – Wollastonit	28

BÖLÜM 3.	
AZOTLU CAMLAR.....	32
3.1. Azotlu Camların Tanımı ve Özellikleri.....	32
3.2. Azotlu Camların Üretimi.....	33
3.3. Biyoaktif Seramiklerde Azot Uygulamaları.....	35
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
4.1. Apatit – Wollastonit Üretimi.....	38
4.2. Sertlik Testi	43
4.3. Kırılma Tokluğu Hesaplanması	45
4.4. Yoğunluk Ölçümü	48
4.5. XRD Analizi.....	49
4.6. SEM, FESEM ve EDS Analizi.....	50
4.7. FTIR Analizi	51
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	53
5.1. XRD Analizi Sonuçları	53
5.2. FESEM, SEM ve EDS Analiz Sonuçları	57
5.2.1. AW1 numunesinin mikroyapı sonuçları.....	57
5.2.2. AW2 numunesinin mikroyapı sonuçları.....	60
5.2.3. AW3 numunesinin mikroyapı sonuçları.....	63
5.2.4. AW4 numunesinin mikroyapı sonuçları.....	69
5.3. FTIR Sonuçları	75
5.4. Sertlik Testi Sonuçları	78
5.5. Kırılma Tokluğu Sonuçları.....	81
5.6. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları.....	83
BÖLÜM 6.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ.....	98

KISALTMALAR

AW	: Apatit - Wollastonit
AW1	: Cam Yapılı Apatit - Wollastonit Numunesi
AW2	: Temperlenmiş Apatit – Wollastonit Numunesi
AW3	: Kristalize Edilmiş (Cam Seramik) Apatit – Wollastonit Numunesi
AW4	: Azot Katkılı Apatit - Wollastonit Numunesi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
FESEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Kızıl Ötesi Dönüşümlü Spektroskopisi
HA	: Hidroksiapatit
HCA	: Hidroksikarbonat apatit
IR	: Kızıl Ötesi
SBF	: Yapay Vücut Sıvısı
Si-HA	: Silisyum Katkılı Hidroksiapatit
XRD	: X Işını Kırınım

SİMGELER

a	: Sertlik İzinin Köşegen Uzunluğunun Yarısı
A	: Cam İçin Malzeme Sabiti
c	: Radyal Çatlak Boyutu
Ca	: Kalsiyum
d	: Sertlik İzinin Köşegen Uzunluğu
E	: Elastik Modül
F	: Flor
GPa	: Gigapaskal
Hv	: Vickers Sertlik Değeri
Kc	: Kırılma Tokluğu
M	: Metal
Mg	: Magnezyum
MPa	: Megapaskal
N	: Azot
O	: Oksijen
P	: Fosfor
Si	: Silisyum

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1: Farklı Biyoaktif Malzemelerine Ait Mekanik Özellikler [10].....	5
Tablo 4.1: Palmqvist modelinde kullanılan örnek formülasyonlar.....	46
Tablo 4.2: Half-Penny modelinde kullanılan örnek formülasyonlar	47
Tablo 5.1: AW numunelere ait XRD verileri.....	56
Tablo 5.2: Florapatit, wollastonit, diopsit IR spektroskopisi referans pikleri ile numunenin karşılaştırılması.....	77
Tablo 5.3: Sertlik ölçüm sonuçları	78
Tablo 5.4: AW numunelerinin kırılma tokluğu ölçüm sonuçları.....	81
Tablo 5.5: AW yoğunluk ölçüm sonuçları	83

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1: Dokunun protez malzemesine cevabı	3
Şekil 2.1: Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumda hacim-sıcaklık ilişkisi.....	13
Şekil 2.2: SiO ₂ 'nin yapısı (a) kristal, (b) amorf	14
Şekil 2.3: Heterojen çekirdek oluşumu	17
Şekil 2.4: Cam seramiklerin üretimi ısıtılma işlemi	18
Şekil 2.5: Wollastonitin a) kristal yapısı, b) kristal morfolojisi.....	29
Şekil 4.1: AW1 üretim prosesi	39
Şekil 4.2: AW1 numunesinin üretiminden sonra numuneye uygulanan temperleme ısıtılma işlemi	39
Şekil 4.3: AW1 üretiminden sonra cam seramik yapının oluşumu için kristalizasyon ısıtılma işlemi	40
Şekil 4.4: AW4 numunesinin üretim prosesi	41
Şekil 4.5: a) AW1, b) AW2, c) AW3, d) AW4.....	42
Şekil 4.6: Vickers sertlik ucunun malzeme üzerinde oluşturduğu iz.....	43
Şekil 4.7: QNESS marka Q750M Modelli çok fonksiyonlu Sertlik ölçme cihazı.....	44
Şekil 4.8: a) Cihaza konulan numunenin sertlik ölçümü, b) Ölçülmüş örnek bir iz.....	45
Şekil 4.9 Palmqvist çatlak ölçümü	46
Şekil 4.10: Half-Penny çatlak ölçümü	47
Şekil 4.11: İndentasyon tekniğiyle çatlak ölçümü	48
Şekil 4.12: Precisa marka hassas terazi.....	49
Şekil 4.13: Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi.....	50
Şekil 4.14: FEI Quanta FEG 450 FESEM analiz cihazı	51
Şekil 4.15: Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı.....	52
Şekil 5.1: Tüm AW numunelerine ait XRD verilerinin karşılaştırılması.....	53
Şekil 5.3: AW1'e ait SEM görüntüsü. (1000X).....	58
Şekil 5.4: AW1'in SEM görüntüsünde (Şekil 5.3) 1 nolu bölgeden alınan EDS analizi	59
Şekil 5.5: AW1'in SEM görüntüsünde (Şekil 5.3) 2 nolu bölgeden alınan EDS analizi	59
Şekil 5.6: AW2 numunesinin FESEM görüntüsü (500X).....	61
Şekil 5.7: AW2 numunesinin FESEM görüntüsü (5000X).....	61
Şekil 5.8: AW2 numunesinde kristal bir oluşumun FESEM görüntüsü (20000X).....	62
Şekil 5.9: (a) AW2 numunesinde kristal bir oluşumun (1 nolu yer) FESEM görüntüsü (20000X), (b) Kristal oluşumdan alınan EDS analizi.....	63
Şekil 5.10: (a) AW2 numunesinde kristal bir oluşumunun çevresinden (2 nolu yer) alınan FESEM görüntüsü (20000X), (b) Kristal oluşumun çevresinden alınan EDS analizi	63
Şekil 5.11: AW3'e ait FESEM görüntüsü (500X)	64
Şekil 5.12: AW3'e ait FESEM görüntüsü (2000X)	64
Şekil 5.13: AW3'e ait FESEM görüntüsü (20000X)	65

Şekil 5.14: AW3'e ait kristallerin tane boyutlarının ölçümü (20000X)	66
Şekil 5.15: AW3'e ait FESEM görüntüsü (40000X)	66
Şekil 5.16: AW3'e ait FESEM görüntüsünden EDS analizi alınan bölgeler (2000X) ...	68
Şekil 5.17: Şekil 5.16'nın 1 nolu bölgesinden alınan EDS analizi	69
Şekil 5.18: Şekil 5.16'nın 2 nolu bölgesinden alınan EDS analizi	69
Şekil 5.19: AW4 numunesine ait FESEM görüntüleri (100X)	70
Şekil 5.20: AW4 numunesinde küresel tanelerin boyut ölçümü.....	72
Şekil 5.21: AW4 numunesinde küresel tanenin görünümü (500X).....	72
Şekil 5.22: AW4 numunesine ait FESEM görüntüleri (500X)	73
Şekil 5.23: AW4 numunesinde küresel tanenin görünümü (600X).....	73
Şekil 5.24: AW4 numunesinde EDS alınan bölgeler	74
Şekil 5.25: AW4 numunesinde 1 nolu bölgeden alınan EDS verileri.....	74
Şekil 5.26: AW4 numunesinde 2 nolu bölgeden alınan EDS verileri.....	75
Şekil 5.27: AW numuneleri için IR spektroskopi görüntüleri	75
Şekil 5.28: Numune tipine göre sertliğin değişimi.....	80
Şekil 5.29: AW numunelerinde malzeme tipine göre kırılma tokluğu – c/a ilişkisi.....	82
Şekil 5.30: AW1 numunesi için örnek yoğunluk ölçümü (a) Havadaki ağırlık, (b) Sudaki ağırlık, (c) Arşimed yoğunluğu	84
Şekil 5.31: AW2 numunesi için örnek yoğunluk ölçümü (a) Havadaki ağırlık, (b) Sudaki ağırlık, (c) Arşimed yoğunluğu	84
Şekil 5.32: AW3 numunesi için örnek yoğunluk ölçümü (a) Havadaki ağırlık, (b) Sudaki ağırlık, (c) Arşimed yoğunluğu	85
Şekil 5.33: AW4 numunesi için örnek yoğunluk ölçümü (a) Havadaki ağırlık, (b) Sudaki ağırlık, (c) Arşimed yoğunluğu	85
Şekil 5.34: Farklı işlemler görmüş AW numunelerinin yoğunlukları ile sertlikleri arasındaki ilişki.....	86

APATİT-WOLLASTONİT ESASLI CAM SERAMİK MALZEMELERİN ÜRETİMİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Biyomalzemeler, canlı dokuları desteklemek ya da tedavi etmek için kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olarak tanımlanırlar. Bir biyomalzeme için en önemli özelliklerin başında biyouyumluluk gelmektedir. Kısaca, biyomalzemenin kemik doku ile kimyasal bağ yapması istenmektedir. Bu amaçla da biyoaktif malzemeler geliştirilmiştir. Bu çalışmada da biyoaktif bir malzeme olan apatit wollastonit esaslı malzemenin, tamamen amorf olarak cam fazında üretimi yapılmıştır. Üretilen bu numuneler daha sonra temperleme, kristalizasyon gibi işlemlere tabi tutularak bu işlemlerin etkileri incelenmiştir.

Cam AW numunelerinin üretimi için hazırlanan karışım, 1400°C'nin üzerinde 1 saat boyunca alümina pota içerisinde ergitilmiştir. Daha sonra ergitilmiş cam, grafit kalıplara dökülerek hızlı soğutma işlemi yapılmıştır.

Çalışmada dört farklı numune tipi üretilmiştir. Bunlardan biri apatit – wollastonitin %100 cam formunda olanı, ikinci AW numunesi 745°C'de temperlenmiş numune, üçüncü numune 1150°C'de kristalizasyon işlemi yapılmış AW numunesi, dördüncü numune ise 1500°C'nin üzerinde azot koruyucu atmosferi altında ergitilerek üretilmiş numunedir. Azot katkılı A-W numunesi ayrıca 740°C'de temperleme ısıl işlemine tabi tutulmuştur. İlk üç malzemenin apatit wollastonit oluşum prosesinin kinetiğinin kontrolü hakkında önemli bilgiler sağlaması hedeflenmektedir. Dördüncü numunede ise hedef, azotun yapıya etkisini incelemektir.

Her bir AW işlem sürecinde oluşan etkileri incelemek adına her numune için taramalı elektron mikroskopu (FESEM) ile mikroyapı analizi, elementel analiz (EDS), yapıdaki fazların tespiti için X-ışını kırınım analizi (XRD) ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin yanında bir biyomalzeme için önemli olan mekanik özelliklerin tespiti için sertlik ve kırılma tokluğu hesabı ile yoğunluk ölçümü de yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Apatit, wollastonit, biyoaktiflik, nitrürlü camlar

PRODUCTION OF APATITE-WOLLASTONITE BASED GLASS CERAMICS AND INVESTIGATION OF ITS MECHANICAL PROPERTIES

SUMMARY

Biomaterials are defined as natural or synthetic materials used to support or treat living tissues. One of the most important features for a biomaterial is biocompatibility. Briefly, it is desirable for the biomaterial to have chemically bonded with bone tissue. For this purpose, bioactive materials have been developed. In this study, apatite wollastonite based bioactive material was produced completely in amorphous glass phase. These samples were tempered and crystallized. Then, the effects of this method were investigated.

The mixture prepared for the production of glass AW samples was melted in an alumina crucible for more than 1400°C for 1 hour. Then, the melted glass was poured into graphite molds and a fast cooling process was performed.

Four different sample types were produced in the study. One of them is 100% glass form of apatite wollastonite, the second one is a tempered sample at 745°C, the third one is a crystallized AW sample at 1150°C. The fourth sample is produced by melting under a nitrogen atmosphere at 1500°C. The nitride AW sample was also tempered at 740°C.

In order to examine the effect of this process on the apatite wollastonite samples, microstructure analysis with elementary electron microscopy (FESEM), elemental analysis (EDS), X-ray diffraction analysis (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses were performed. In addition to these analyses, hardness, fracture toughness calculations and density measurements were carried out.

Keywords: Apatite, wollastonite, bioactivity, nitride glasses

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde büyük gelişmelerin sağlandığı bilim dallarından “biyomalzeme bilimi” ve “doku mühendisliği” alanlarında, biyolojik yapılarla uyum sağlayabilecek malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çalışmalar sürdürülmektedir [1]. Biyomalzemeler kısaca, canlı dokuları destekleyen veya onların yerini alan doğal ya da yapay malzemeler olarak tanımlanırlar [2]. Biyomalzemelerin gelişim sürecine göz attığımızda çok eski uygulamalarına rastlanmasına rağmen, bilimsel bir disiplin anlamında yapılan araştırmalar çok yenidir [1]. Örneğin; ilk uygulamalara bakıldığında Antik Mısır’da yapay göz, burun gibi yapılara rastlanmış ve bunun yanında milattan önceki yıllara uzanan bronz ve bakır kemik implantları kullanımı gözlemlenmiştir. Ancak modern anlamda ilk protez vityum (Cr-Co-Mo alaşımı) kabul edilmekte ve üretimi 1930’lu yılların sonuna dayanmaktadır [3]. İlerleyen yıllarda ise metalik olan bu protezde, korozyondan kaynaklı bozulmalar baş göstermiş ve yerine 1972’de bu sorunu aşmak için alümina ve zirkonya esaslı seramik protezler geliştirilmiştir. Bu seramik implantların zayıflığı ise inert olmalarından ötürü dokuya bağlanamamaları olarak görülmüştür [1]. Aynı yılda bu problemin çözümü için Hench tarafından “biyocam ve hidroksiapatit” geliştirilmiştir [4].

Bunların dışında polimer sınıfına giren biyomalzemeler de mevcuttur. Örneğin; esnek yapılarda (kalp gibi) poliüretan, PMMA ya da damarlarda poliamid (paraşüt bezi) gibi kullanımlar da mevcuttur [3].

Biyomalzemelerin özelliklerini irdelenecek olursak, biyouyumluluk en önemli özelliklerin başında gelmektedir. Bu özelliğinden dolayı biyoaktif camlar ve cam seramikler çok fazla tercih edilmektedir. Biyoaktif camlar ve cam seramiklerin birçoğu kemikten daha az eğme mukavemeti ve kırılma tokluğuna sahiptir. Apatit – wollastonit, bu konuda bir istisna oluşturmaktadır. Aynı zamanda elastik modülleri hem kortikal hem de süngerimsi kemikten daha büyüktür [5].

Bu çalışmada, yukarıda bahsedilen üstün özelliklerden dolayı biyouyumlu apatit-wollastonit(AW) malzemesinin üretilmesi ve karakterizasyon çalışmaları üzerine odaklanılmıştır. 1982 yılında Kokubo ve arkadaşları tarafından yapılan ilk çalışmalarda Apatit wollastonit için optimum kompozisyon geliştirilerek raporlanmıştır [6]. Bu çalışmada cam oluşum kinetiğinin belirlenmesi ve kontrollü kristalizasyon amacıyla üretilmesi planlanan AW yapısını verecek başlangıç kompozisyonları geliştirilmiştir. Hazırlanan kompozisyonlar, cam yapısı elde edebilmek için alümina potada ergitilerek hızla soğutulmuştur. Böylece cam yapıda apatit wollastonit üretimi gerçekleştirilmiştir. Cam yapıda üretilen bu apatit wollastonit malzemesi, mekanik özelliklerin geliştirilmesi için temperleme ve kristalizasyon ısıl işlemlerinden geçirilmiştir. Bunun yanında koruyucu gaz olarak azot altında çalışılmış ve böylece azot koruyucu atmosferinde cam yapı AW elde edilmiştir. Bu ürünlerin net bir şekilde optik özelliklerinde değişim gözlemlenmiştir. Gözlenen renk farklılığı nedeninin azotun cam yapıdaki Si-O bağlarında link değişikliklerine sebep olması, camın viskozitesinde ve refraktif indeksinde değişikliğe yol açmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışma genel olarak; apatit – wollastonitin %100 cam formunda üretimi, temperlemenin etkisinin incelenmesi, cam seramik haline getirilmesi için kristalizasyonu ve son kısım olarak ergitme esnasında koruyucu atmosferden sıvı yapıya nüfuz eden azotun AW'nin yapısına etkisinin incelenmesi olmak üzere dört bölümden oluşmaktadır.

Her işlem sürecinde elde edilen ara kademe numuneleri için SEM, EDS, XRD, FTIR analizleri ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Mekanik özelliklerinin tespiti için ise sertlik ve kırılma tokluğu hesabı ile yoğunluk ölçümü de yapılmıştır.

1.1. Biyomalzemeler

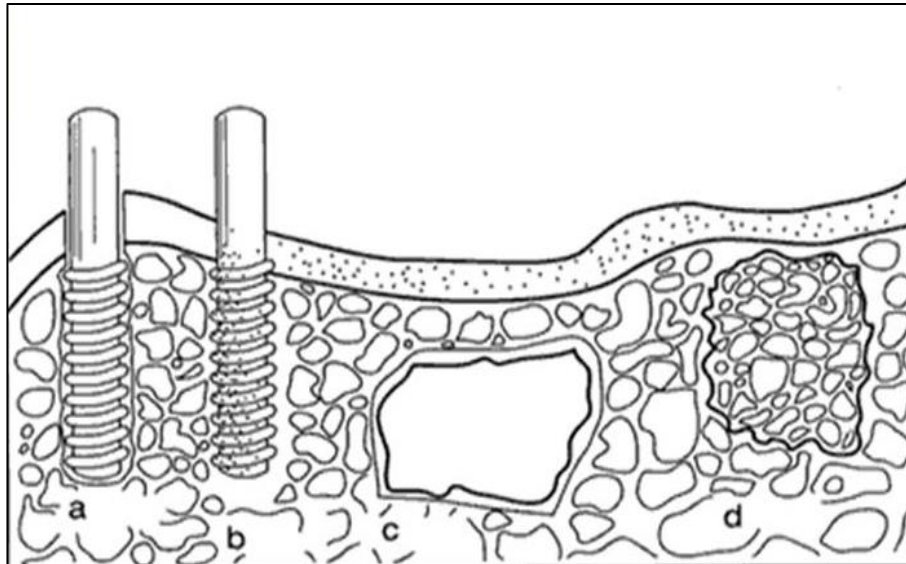
1.1.1. Biyomalzemelere genel bakış

Biyomalzemeler, bir doku veya organın doğal fonksiyonuyla yer değiştiren, onu tedavi eden ya da performansını arttıran, belirli süre boyunca kullanılan, vücuda direkt implante edilen veya biyomedikal cihaz olarak kullanılan sentetik veya doğal malzemelerdir [3].

Canlı dokuların kritik bir özelliği, kendilerini yenileme ve onarma kapasiteleridir. İnsan yapımı protez malzemeleri, yalnızca hastalık, hasar veya yaşlanma nedeniyle canlı dokunun doğal onarım işlemini yerine getiremediğinde gereklidir. İmplantların kendilerini tamir etme kapasiteleri yoktur ve küçük çatlaklar geri dönüşü olmayan şekilde büyüyerek implantın kırılmasına sebebiyet verir. İmplantlar, canlı dokuda olduğu gibi stres altında şekillerini veya yapılarını değiştiremezler. Kemikler ise, uygulanan yükün dağılımını optimize etmek için kesit alanlarını değiştirirler [5]. Canlı dokulara implante edilen tüm materyaller dokularla olan ara yüzeyde bir cevap meydana getirir. Dokunun implant malzemeye olan cevabı genelde dört tiptir:

- İmplant toksikse; çevresindeki doku ölür,
- İmplant toksik değil ve biyo inert ise; protez çevresinde değişik kalınlıkta fibroz bir tabaka oluşturur,
- İmplant toksik değil ve biyoaktif ise; doku ile implant ara yüzeyinde kimyasal bağ meydana gelir,
- İmplant toksik değil ve biyobozunur ise; doku zamanla implantın yerini alır, yani implant doku içerisinde çözünür [3].

Şekil 2.1’de uygulanan bir implanta karşı dokunun cevabı gösterilmiştir. İdeal olarak bir implantın fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilen doku ile eşleşmelidir [5].



(a) Biyo inert (alümina), (b) Biyoaktif (metal üzerine hidroksiapatit kaplama), (c) Yüzey aktif (biyocam), (d) Biyobozunur (tikalsiyum fosfat) [3].

Şekil 1.1: Dokunun protez malzemesine cevabı

Ameliyatlarda kullanılan ilk implant materyali ve genelde hala tercih edilen ilk materyal, hastanın otolog implantı olarak adlandırılan kendi kemiğidir. Ancak ikinci saha ameliyatı, düşük mukavemet ve sınırlı tedarik gibi dezavantajları vardır. Dondurularak kurutulmuş kadavra kemiği önemli bir alternatiftir ancak viral enfeksiyon ihtimali bulunmaktadır. Tüm bunlar göz önüne alınınca biyomalzemelere ihtiyaç olduğu görülmüştür [5].

Tarihsel olarak incelendiğinde ilk biyomalzeme türleri biyolojik olarak aktif değildir ve dokulara mekanik olarak tutturulmuştur [5]. İlk protez vitalyum (Cr-Co-Mo alaşımı) kabul edilmekte ve üretimi 1930'lu yılların sonuna dayanmaktadır. İlk implantlar kırıkların tedavisinde kullanılmıştır [3]. İlk yıllarda kullanılan metalik implant malzemelerinin üstün mekanik özellikleri olmasına karşın vücutta hızla korozyona uğramasından dolayı 1930'larda paslanmaz ve krom - kobalt alaşımları geliştirilmiştir. Metalik anlamda biyomalzeme olarak kullanılan diğer yapılar ise titanyum ve alaşımlarıdır.

Polimerlerin biyomalzeme olarak kullanımı ikinci dünya savaşı sonrasında dayanmaktadır. Polimetilmetakrilat (PMMA) diş hekimliğinde, polietilen ise kalça protezlerinde kullanılmıştır. 1970'li yıllarda ise ameliyat ipliği olarak poliglikolik asit kullanılmıştır [1]. Bunların yanında damarlarda poliamid (paraşüt bezi) kullanımı da mevcuttur [3].

Yıl 1972'yi gösterdiğinde metallere kaynaklanan sorunların giderilmesi için alümina ve zirkonya gibi seramikler özellikle korozyon dirençlerinden yararlanmak amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Bu yapılar biyoinert olduklarından doku ile reaksiyon göstermez ve biyouyumlu değildir. Yani dokular ile bağ yapmazlar. Bu yüzden zamanla doku ile aralarında bulunan bağlar zayıflar ve malzeme dokuya tutunamaz hale gelir [5].

Bir biyomalzeme için en önemli özellik biyoyumluluktur. İdeal olan implant malzemesi ile kemik arasında kimyasal bir bağ oluşmasıdır ve 1972 yılında bağların zayıflamasıyla oluşan bağlanma probleminin çözümü için Hench tarafından geliştirilen biyoaktif seramikler (biyocam ve hidroksiapatit) ile bu problem büyük ölçüde çözülmüştür [1].

Hidroksiapatit kristal yapısında bulunan apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$) fazı, doğal kemik dokusunda bulunan Ca^{+2} , $(\text{PO})_4^{-3}$ iyonları ile yüksek benzerlikten kaynaklı biyoaktif özellik göstermektedir. Bunun yanında trikalsiyum fosfat (TCP – $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) olarak tanımlanan kalsiyum fosfat bileşiğinin de yapay kemik implantı üretiminde çok önemli rolü vardır [10].

Tıp alanında yaygın kullanılan biyocam seramikler, Cerabone adı altında geçmektedirler [10]. Bu malzemelerden biyocam olanlar kristallografik yapıda bir diziliş düzeni bulunmayan amorf haldedirler. Biyoaktif cam seramikler kristal yapı içerisinde kalıntı cam fazı içermektedirler [6].

Kemik uygulamalarında bir biyomalzemedeki beklenen bir diğer özellik de yüksek mekanik performans göstermesidir. Cam seramikler, kristal yapıdan kaynaklanan bağ mukavemeti nedeniyle, cama kıyasla, mekanik ve termal anlamda daha üstün özellikler sergilemektedirler. Apatit wollastonit cam seramiğin mukavemeti ise diğer biyoseramiklere göre daha iyidir [15]. Ayrıca üretimi için gerekli olan teknoloji Kokubo ve arkadaşları tarafından 1980'ler ve 1990'larda yapmış oldukları araştırmalar sonucu geliştirilmiştir [6]. Tablo 2.1'de bazı biyomalzemelere ait mekanik özellikler verilmiştir.

Tablo 1.1: Farklı Biyoaktif Malzemelerine Ait Mekanik Özellikler [10].

Malzeme	Basma Mukavemeti (MPa)	Eğme Mukavemeti (MPa)	Elastik Modül (GPa)	Kırılma Tokluğu ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	Sertlik (Kgf/mm)
Doğal Kortikal Kemik	100 – 200	50 - 150	2 – 12	7 – 30	15 - 20
Alümina	4200	400 – 600	2 – 4	400	2400
Biyocam (45S5)	-	40 – 60	0,8 – 1,2	30 – 35	-
Cerabone®	500	215	2	120	680
Bioverit I®	500	140 – 180	1,2 – 2,1	70 – 90	500

Tablo 2.1'den görüleceği üzere AW cam seramik dışında kalan çoğu biyoaktif seramik, kemikten daha az eğme mukavemeti ve kırılma tokluğuna sahiptir. Bu durum AW cam seramiklerini öne çıkarmaktadır.

Kemiğe bağlanmış bir yük taşıyan biyoaktif seramik – doku ara yüzeyinde uyumsuzluğun uzun vadeli sonuçları bilinmemekle birlikte, implant ile doku arasında

elastik modüldeki aşırı fark yani malzemenin elastik modülünün dokuya nazaran büyük olması, kemiğin yoğun stres altına girerek kırılmasına da neden olabilmektedir. Bu sınırlamalar nedeniyle biyoaktif cam seramikler, yük taşıma uygulamalarında metalik alaşımın üzerine kaplama olarak, vertebral protezler olarak ve orta kulak gibi nispeten daha az yük gerektiren yerlerde, kemik büyümesi için destek malzemesi olarak kullanılmaktadırlar [5].

Biyomalzemelerde geleceğe bakıldığında Hench tarafından “A sınıfı biyoaktif kompozit” olarak adlandırılan kompozitler, kemik yapısını ve özelliklerini taklit eden moleküler tasarımlı malzemelerdir. Bu A sınıfı malzemeler, yük taşıyıcı protezlerin ara yüzey stabilitesi ve gerilme koruması sorunlarını çözmek için büyük potansiyel sunmaktadır [5].

Bir kompozitin elastik modülü ve kırılma tokluğu, matrisin modülü, hacim oranı, en – boy oranı, dağılık fazın oryantasyonu dahil olmak üzere birçok değişkenin fonksiyonudur. Örneğin; polietilen gibi düşük elastik modüllü bir matris ve biyoaktif cam gibi daha yüksek elastik modüllü dağılık bir fazın kombinasyonları, kemiğe benzer özelliklerde kompozitler verebilmektedir. Bu nedenle bu A sınıfı biyoaktif kompozitler, yeni bir araştırma yönü olarak organik ve inorganik malzeme türlerinin moleküler seviyede anlaşılması ve biyoseramiklerin dokuların yenilenmesini arttırmak için kullanılması potansiyelini taşımaktadır [5].

1.1.2. Biyomalzeme türleri

Biyomalzeme türleri; metal esaslı, polimer esaslı, seramik esaslı ve bunlardan en az ikisinin birleştirilmesiyle oluşan kompozit yapıları biyomalzemeler olarak dört farklı ana başlık altında incelenebilirler. İmplantın uygulanacağı doku türünü belirledikten sonra, kullanılacak biyomalzeme de ona göre seçilmelidir [13]. Metaller ve polimerler, uzun zamandan beri kemik ve eklem replasmanı için implant malzemesi olarak kullanılmıştır [7].

Biyomalzemelerin metalik olanları yapısında bulunan metalik bağlar sebebiyle tok bir yapıya sahiptir ve plastik deformasyona karşı mekanik özellikleri üstün olduğundan biyomalzeme üretiminde geniş bir payı vardır [8]. Ancak metallerin vücut içerisinde kullanımı vücudun korozif yapısı sebebiyle sınırlı olmaktadır. Bu yüzden kullanılacak

olan metalik malzemenin seçimine de dikkat edilmelidir. [9]. Metallerin biyomalzeme olarak kullanımındaki en büyük payı, tanı ve tedavi amaçlı kullanılan cihazların metalik bölümleri oluşturmaktadır [8].

Bunun dışında soy metallerin korozyon direnci nedeniyle kullanımı idealdir. Biyomalzeme olarak günümüzde yaygın olan metal esaslı biyomalzemeler aşağıdaki gibidir:

- Paslanmaz çelik (316L),
- Krom – Kobalt alaşımı (Co – Cr),
- Titanyum – Alüminyum – Vanadyum (Ti6Al4V),
- Au – Ag – Cu – Pd Alaşımları,
- Amalgam (AgSnCuZnHg)
- Nikel – Titanyum Alaşımları (Ni – Ti),
- Titanyum,
- Platin,
- Vitalyum (Cr – Co – Mo).

Metalik olan biyomalzemelerin mekanik özellikleri iyi olmasına karşın diğer dezavantajları olarak, kötü korozyon direncinin yanında düşük biyouyumluluk ve alerjik reaksiyonlara sebep olabileceği durumu da gösterilebilir [3].

Polimerik biyomalzemelere bakılacak olduğunda en büyük avantajı, diğer metalik ya da seramik esaslı biyomalzemelere göre zincir yapısında olduklarından karmaşık şekillerde üretim kolaylığı sağlamasıdır. Polimerler temel olarak hidrokarbon bazlı kovalent bağlar ve van der Waals bağları ile bağlı olduğundan eğilip bükülmeleri de kolaydır ve bu yüzden esnek dokularda tercih sebebidir. Bu yüzden kalp, damar, damak uygulamaları, kulak vb. bölgelerde kullanılmaktadır [9].

Başlıca kullanılan doğal ve sentetik polimerik biyomalzemeler ise aşağıdaki gibidir:

- Poliüretan (Kalp vb.),
- Polimetil – metakrilat (Göz içi lenslerde),
- Poliamid (Bilinen adıyla “paraşüt bezi” – Diş damaklarında ve dikiş iplerinde),
- Poligliserik asit (1970’lerde ameliyat ipliği olarak),
- Proteinler (kollajenler, jelatinler, elastin, aktin),

- Polisakkaritler (Selüloz, nişasta, dekstran, kitin),
- Polinükleotidler (DNA, RNA) [3].

Son zamanlar da ise, canlı dokularla olumsuz etki oluşturmadığından seramik esaslı biyomalzemelere olan ilgi artmıştır. Bu malzemelere örnek olarak alümina, zirkonya gösterilmektedir. Bu malzemeler biyolojik sistemlere karşı inert davranırlar. Bu özellikleri onların, canlı doku ile kimyasal bağ yapamaması anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, kemik ile birbirlerine kenetlenerek vücutta sabitlenmeleri gerekmektedir. Ancak böyle bir kenetlenme, uzun süreli kullanımda gevşemeye yatkındır. Bu yüzden “biyoaktif seramikler” olarak adlandırılan biyomalzemelerin gelişimi çok önemlidir [7].

Doğal kemiğin, dokusunda Ca^{+2} , $(PO)_4^{-3}$ ve $(OH)^-$ iyonlarının bulundurduğu ve bunun yanında yaklaşık % 8'e kadar $(CO_3)^{-2}$ radikali ve % 1 gibi çok küçük miktarlarda Zn, Si, Na, Sr, Mg, Al, K gibi elementleri de çözüldürdüğü belirtilmektedir [10]. Araştırmalar kemik dokusuna yakınlığı sebebiyle hidroksiapatit seramiklerin yanı sıra CaO ve P_2O_5 içeren cam ve cam seramiklerin kemikler ile güçlü kimyasal bağ oluşturduğunu göstermektedir. Bunun yanında bu seramiklerin, apatit wollastonit hariç mekanik özellikleri kemiğe göre düşük olduğundan pratik olarak kullanımı sınırlıdır [7].

Buradan da anlaşılacağı üzere seramik esaslı biyomalzemeleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Alümina (Al_2O_3),
- Zirkonya (ZrO_2)
- Magnezyum Oksit (MgO),
- Hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$),
- Trikalsiyum Fosfat ($Ca_3(PO_4)_2$)
- Biyoaktif Cam ve Cam Seramikler ($Na_2Ca_3Si_6O_{16}$ gibi...) [9].

Biyomalzemelerin bir diğer türü de kompozit yapıda olanlarıdır. Genel olarak kompozit malzemeler, bir malzemenin tek başına sahip olmadığı bir özelliği yapısına ilave edilen bir başka malzeme ile birleştirilerek kazanması, yani bir başka deyişle istenilen özelliğin kazandırılması için en az iki farklı tür malzemedan oluşan yapılar olarak tanımlanabilir [11].

Biyomalzemelerde de aynı mantık söz konusudur. Örneğin; biyomalzeme olarak kullanılan kompozitlerde güçlü mekanik özelliklerinden yararlanabilmek için metal matriks içerisine, canlı dokularla uyumluluğunun yüksek olduğu bilinen çeşitli seramik malzemeler takviye edilerek istenilen biyokompozit malzemeler üretilebilmektedir [12].

Bir biyomalzemenin seçimi; karmaşık birçok parametrenin ve kritik özelliklerin birleşimi olarak göz önünde bulundurulması gereken bir süreçtir. Yani yukarıda belirtilen biyomalzeme türlerinden hangisinin seçilmesi gerektiği hususunda dokunun özellikleri ile o biyomalzemedan beklenen özellikler dikkate alınmalıdır. Çoğu implant için başarısızlık, biyomalzeme ile konak doku arasındaki ara yüzeyden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bu başarısızlığın önüne geçebilmek için doku ile malzeme arasındaki uyuma çok dikkat edilmeli ve özellikle kas – iskelet sistemlerinde döngüsel mekanik yükler iyi hesaplanmalıdır [5].

Bir biyomalzemedan beklenen birçok özellik vardır. Bunların en başında biyoyumluluk gelmektedir. Bunu uygun elastik modül, çekme ve basma mukavemeti, kırılma tokluğu, termal ve yüzey özellikleri vb. diğer özellikler takip etmektedir [3]. Vücut-biyomalzeme etkileşimleri iki taraflıdır; her ikisi de kullanım esnasında birbirlerinden etkilenmektedir [16].

Biyoyumluluk genel anlamda, biyomalzemenin çevresindeki doku ve organlarda istenmeyen bir reaksiyona sebep olmaması ve bu yapıların normal gelişimlerini engellememesi anlamına gelmektedir [17]. Biyoyumlu bir malzeme, çevrelendiği dokuda efeksiyona, alerjik, toksik, teratojenik reaksiyona, mutasyona ve kanser oluşumuna sebebiyet vermez [18]. Vücut içerisine yerleştirildiğinde, malzeme-doku arayüzeyinde kendine özgü biyolojik bağ oluşturabilen malzemelere “biyoaktif malzemeler” denir. Bağın oluşma süresi, kuvveti ve mekanizması biyomalzemelere göre farklılık gösterebilmektedir [19].

Malzeme-doku arayüzeyinde oluşan bağ, doku tipi, yaşı, sağlığı, doku içi kan sirkülasyonu, arayüzey hareketliliğine bağlıdır. Ayrıca implant bileşimi, implantın yüzey morfolojisi, gözenekliliği, faz sayısı ve mekanik yüklemeye göre de değişim gösterebilir. Biyoaktivitesi en yüksek malzemeler seramik ve cam seramiklerdir [1]. Biyoaktif malzemeler doku veya kemiğin rejenerasyonunu tamamen engellememektedir [20].

Biyoaktivitenin tayini için yapay olarak laboratuvar ortamında (in vitro) hazırlanmış vücut sıvısı kullanılır. Malzeme eğer biyoaktif ise belli bir sürenin sonunda yüzeyinde apatit tabakası oluşmaya başlayacaktır [19].

Aranması gereken bir diğer özellik malzemenin korozyona dirençli olmasıdır [19]. Metalik biyomalzemenin korozyona uğraması, implantın mekanik özelliklerinin zayıflaması, konumunun değişmesi ve çevrelendiği organ veya dokular için zararlar ile sonuçlanabilmektedir [18]. Bir implantın korozyona uğraması durumunda hastada ağrı ve şişlik belirtileri ortaya çıkar. Cerrahi gözlemlerde ise implantı çevreleyen dokuda renk değişimi ve metal parçacıklarına rastlanabilir. Korozyon, ortopedik implantlarda rastlanan mekanik hasarlarda da kritik rol oynamaktadır ve yorulma hasarları vücut sıvısı gibi tuzlu ortamlarda artış göstermektedir [18]. Vücut içinde korozyonu engellemenin en etkili yolu metalik malzeme üzerinde oksit tabakası oluşturmaktır [4].

BÖLÜM 2. CAM KAVRAMI VE CAM SERAMİKLER

2.1. Tanım

2.1.1. Camlar

Camın birçok tanımı bulunmaktadır. Bu tanımlardan bir kısmını “amorf yapıda katılar”, “bir sıvının katılaşma sırasında kristalizasyona izin vermeden soğutulmasıyla elde edilen yapılar” veya “bir sıvının aşırı soğutulmasıyla elde edilen amorf malzemeler” gibi tanımlar oluşturmaktadır [21,22]. Cam, organik ya da inorganik maddelerin ergitilerek, sıvı halden kristalizasyon olmaksızın katılaştırılmış, amorf ve rijit malzemelerdir [3]. Ergitme yönteminin dışında, sol-jel ve buhar biriktirme yöntemleriyle de cam üretmek mümkündür. [23].

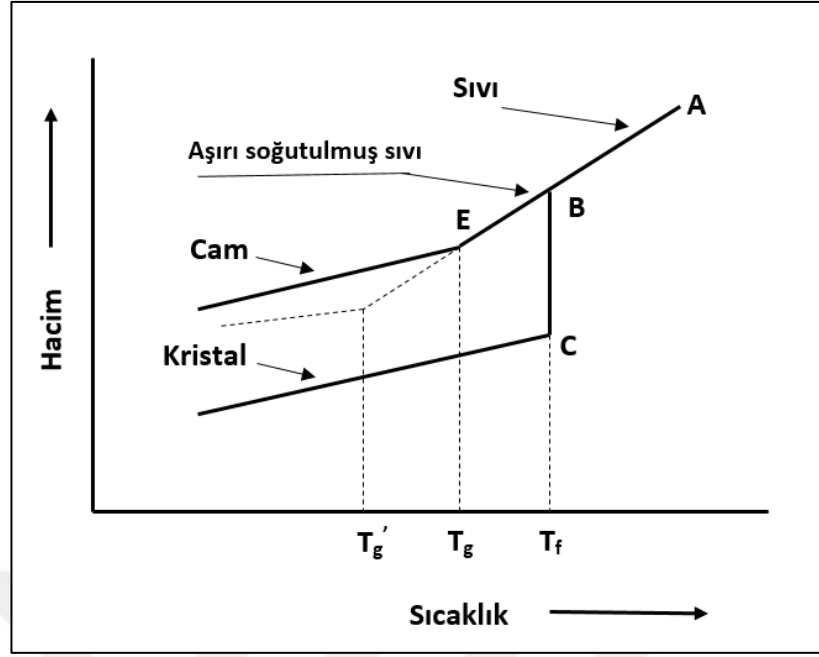
Organik camlar genellikle polimerlerden oluşmaktadır. Buna örnek olarak; polietilen, polistiren, etilen glikol gösterilebilir. İnorganik olanları ise; oksitler (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 gibi), sülfidler (Sb_2S_3 , As_2S_3 gibi), tuzlar (AlF_3 , ZnCl_2 gibi), nitratlar (KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gibi), karbonatlar (MgCO_3 , K_2CO_3 gibi) oluşturmaktadır. İleri teknoloji camların ise geneli oksit esaslıdır ve ana bileşeni SiO_2 meydana getirmektedir [24].

Malzemede cam yapının oluşumu için ergime sıcaklığının altına belli bir kritik hızda soğutmak gerekmektedir. Aşırı soğutulmuş sıvının kristalize olmaması için yapı kritik soğuma hızının üzerinde soğutulmalıdır, yani kristalizasyona izin vermeden hızlı bir şekilde soğutulmalıdır. Bu yüzden camlaşan malzemelerde kristalizasyon hızının düşük olması bir avantajdır ve hız önemli bir faktördür [25]. Aynı zamanda cam oluşum prosesi, viskozitenin değişimi ile de karakterize edilmektedir ve viskozite 3.1 nolu denklem ile hesaplanmaktadır:

$$\eta = A \exp (E_c / RT) \quad (3.1)$$

Denklemden A cam için malzeme sabiti, E_c viskoz akış aktivasyon enerjisi, T sıcaklık (K) ve R gaz sabitidir. Viskozitenin birimi de “poise”dir.

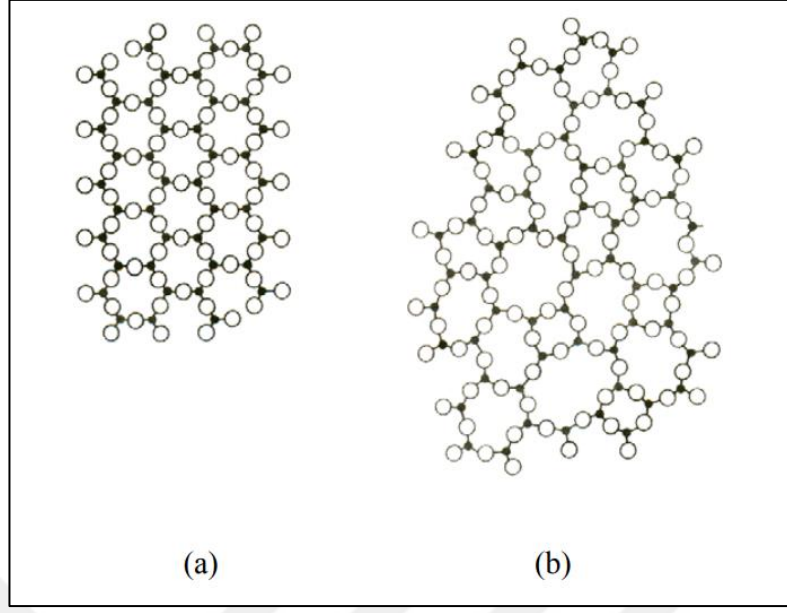
Camların, kristal malzemelerin aksine sabit bir ergime sıcaklıkları bulunmamaktadır. Bu nedenle bir dönüşüm aralığından söz edilebilir. Bu durum Şekil 3.1’de görülmektedir. Ergimiş haldeki malzeme soğutulurken, soğutma hızına bağlı olarak iki farklı davranış gözlemlenir. Bunlardan ilki, yavaş soğutma ve bundan kaynaklı yapı içerisinde yer alan atomların gerekli zamanı bulması sonucu düzenli bir yapı oluşturmalarıdır. Atomların düzenli bir yapı oluşturdıkları bu olaya “kristalizasyon” adı verilmektedir. Kristalizasyon sonucu sıkı paketlenme meydana geldiğinden kristalizasyon sıcaklığında malzemede ani bir hacim kaybı görülür. Yani şekilde A noktasında ergimiş halde bulunan yapı B noktasına yavaş bir şekilde soğutulursa yapı kristalize olur ve B-C arası hacimde ani bir düşme meydana gelir. Bu durumda hacim değişimi “ $\Delta V = (V_C - V_B)$ ” ile ifade edilebilir. C noktasından sonra hacimsel küçülme daha düşük hızlarda oluşmaya devam eder. Burada T_f yavaş soğutulduğunda kristalizasyon oluşum sıcaklığını ifade eder. İkinci durum ise hızlı soğutma halidir. Eğer malzeme yeterince hızlı bir şekilde soğutulabilirse T_f sıcaklığında kristalizasyon meydana gelmez, atomlar sıvı faz içerisinde düzenli bir yapı oluşturamazlar ve buldukları pozisyonda kalırlar. B-E aralığında aşırı soğutulmuş sıvı meydana gelir. Bu durumda amorf yapı oluşur. Malzemenin viskozitesi de artmaya devam eder. Hacim-sıcaklık grafiğinin eğiminde meydana gelen değişim (T_g ile ifade edilen yer) “cam geçiş sıcaklığı” olarak adlandırılır ve bu sıcaklık soğuma hızına ve malzeme türüne göre değişiklik gösterebilir.



Şekil 2.1: Camlaşma özelliği gösteren bir malzemenin kristalin, amorf ve sıvı durumdaki hacim-sıcaklık ilişkisi [26]

Cam geçiş sıcaklığının altında malzeme artık cam özelliği taşımaktadır. Viskozitesi de (10¹³ poise) oldukça yüksek olup, bu değerde malzemede çekirdeklenme oluşumuna izin vermemektedir [23].

Kristalin malzemeler, tekrarlanan düzenli atomik dizilimdedirler. Camlar ise bu durumun aksine, kısa mesafeli düzen gösterirler ya da düzen göstermezler. Örneğin Şekil 2.2'de SiO₂'nin kristal ve amorf yapısı gösterilmiştir [29].



Şekil 2.2: SiO₂'nin yapısı (a) kristal, (b) amorf [29]

Tüm camlarda birim boyutta düzen olmasına rağmen bu düzen sürekli korunamamaktadır ve atomlar birbirine iyonik ve kovalent bağ ile bağlanırlar. Kristal yapının latisini oluşturan atomlar, katının ergime sıcaklığına ısıtılması ile yer değiştirirler ve kristal yapı bozularak sıvıya dönüşür. Sıvı haldeki bir malzemenin, kristal olmayan yani amorf bir şekilde katılaşması termodinamik olarak normal değildir. Cam oluşumu için şartların zorlanması gerekir. Aşağıda oksit esaslı camların, cam oluşturma şartları için ortaya atılan bazı teoriler verilmiştir. Bunlar:

- Tamman Teorisi,
- Goldschmidt Teorisi,
- Zachariassen Teorisi,
- Stanworth Teorisi,
- Rawson Teorisi,
- Sun Teorisi'dir [26].

Diğer yandan camları sınıflandırmak gerekirse tek bileşenli, iki bileşenli ve çok bileşenli olarak sınıflandırılabilirler. Bunların en önemlilerini;

- Soda-kireç-silikat camları (Na₂O-CaO-SiO₂),
- Bor-silikat camları (B₂O₃-SiO₂),
- Kurşun-silikat camları (Na₂O-PbO-SiO₂)

- Alümina-silikat camları ($Al_2O_3-SiO_2$),
- Fosfat camları oluşturmaktadır [29].

2.1.1.1. Camların kristalizasyonu ve çekirdeklenme kavramı

Camların kristalizasyonu, başlangıç bir sıvıdan bir ya da birden çok fazın çekirdeklenmesi ve bu çekirdeklerin büyümesi olayına denmektedir. Malzeme cam yapısında iken, dönüşüm sıcaklığına ısıtılarak kristalizasyon sağlanabildiği gibi ergimiş yapıdan Şekil 2.1’de görüldüğü gibi (B-C arası) yavaş ve kontrollü soğuma ile de sağlanabilmektedir. Kristalizasyon iki şekilde gerçekleşmektedir. Birincisi, malzemenin merkezinden başlayıp tümüne yayılan hacimsel kristalizasyon şeklindedir, diğeri ise cam ve atmosfer ara yüzeyinde gerçekleşen ve ara yüzeye dik büyüyen kristaller şeklindedir [23].

Bu kristallerin gelişip büyümesi ise çekirdeklenme adı verilen mekanizmalarla olmaktadır. Çekirdeklenme, homojen ve heterojen olmak üzere iki farklı proses olarak gerçekleşmektedir. Kısaca bahsedilecek olursa, homojen çekirdeklenmede çekirdeklenmenin başladığı merkezler malzemenin kendi içerisinde yer alan moleküllerden kaynaklanmakta iken, heterojen çekirdeklenmede yabancı maddelerin çevresinde başlamaktadır [30].

- Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için parçacıkların kritik bir boyuta gelmeleri ve kararlı halde olmaları gerekmektedir. Bu kritik boyutun altında kalan ve kararlı olmayan parçacıklar “embriyo” olarak adlandırılmaktadır. Kritik boyutu geçen parçacıklara ise “çekirdek” denmektedir. Parçacıkların boyutu kritik yarıçap r^* ile tanımlanmaktadır ve 3.2 nolu denklemlerle hesaplanmaktadır [27].

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3.2)$$

Burada “ γ ” arayüzey enerjisi, “ ΔG_v ” hacimsel serbest enerji değişimini ifade etmektedir.

Maksimum serbest enerji değişimi parçacıklar kritik yarıçap değerine ulaştığında elde edilmektedir. Bu serbest enerji değişimi ΔG^* ile ifade edilir ve denklem 3.3 ile hesaplanır.

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

Burada ΔG^* , çekirdeklenme ve büyümenin gerçekleşmesi için aşılması gereken serbest enerji engelidir. Homojen çekirdeklenmede, küresel şekilli parçacıkların oluşumu ile sıvı – katı faz dönüşümü için serbest enerji denklemi ise denklem 3.4'te verilmiştir [27].

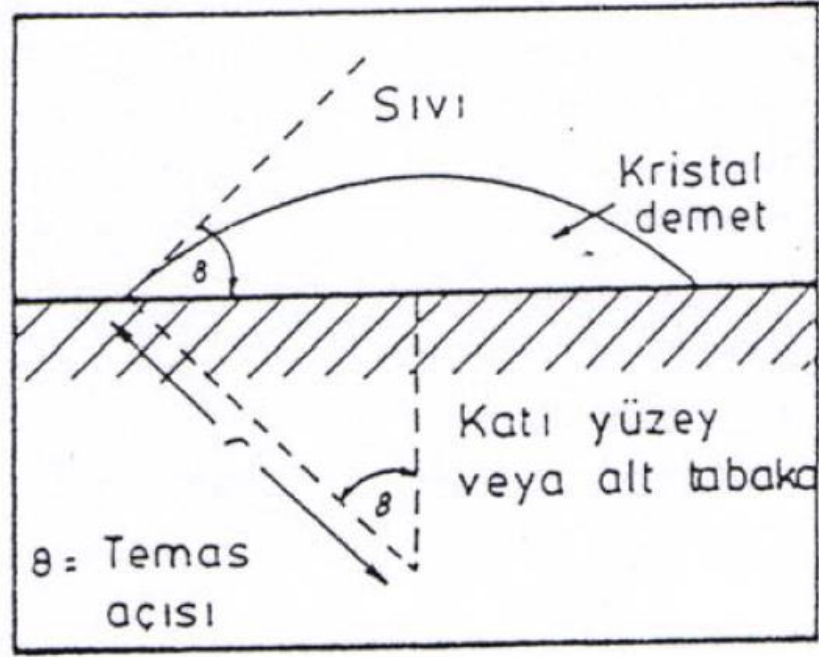
$$\Delta Gr = 4\pi r^2\gamma - 4/3\pi r^3\Delta Gv \quad (3.4)$$

Embriyoların büyüüp kritik boyuta ulaşması ile maksimum değerine ulaşan serbest enerji değişimi, takip eden süreçte çekirdeğin büyümesiyle azalmaya başlar. Çekirdeğin büyüyerek çözültiden ayrılması ile diğer çözünen moleküller bu kristal etrafında toplanarak bu molekül ile çözültide yer alan moleküller arasındaki denge konsantrasyonu oluşana kadar büyüme devam eder [28].

– Heterojen Çekirdeklenme

Bu çekirdeklenme türü temel prensip olarak homojen çekirdeklenmeye benzemekle birlikte, homojen çekirdeklenmeden farklı olarak çekirdeklenmenin başladığı merkezler malzemenin kendi içerisinde yer alan moleküllerden değil, yabancı maddelerin çevresinde başlamaktadır. Çekirdeklenme empürite parçacıkları, tane sınırları gibi yapısal hatalar, sıvının içerisinde bulunduğu kalıbın kenarları vb. heterojenlikler üzerinde gerçekleşmektedir [30].

Şekil 3.3'te heterojen çekirdeklenmenin şematik bir görünümü verilmiştir. Şekilde temas açısı olarak belirtilen açı aynı zamanda ıslatma açısı olarak da tanımlanmaktadır ve heterojen çekirdeklenmenin gerçekleşmesi için çok önemli bir özelliktir.



Şekil 2.3: Heterojen çekirdek oluşumu [23]

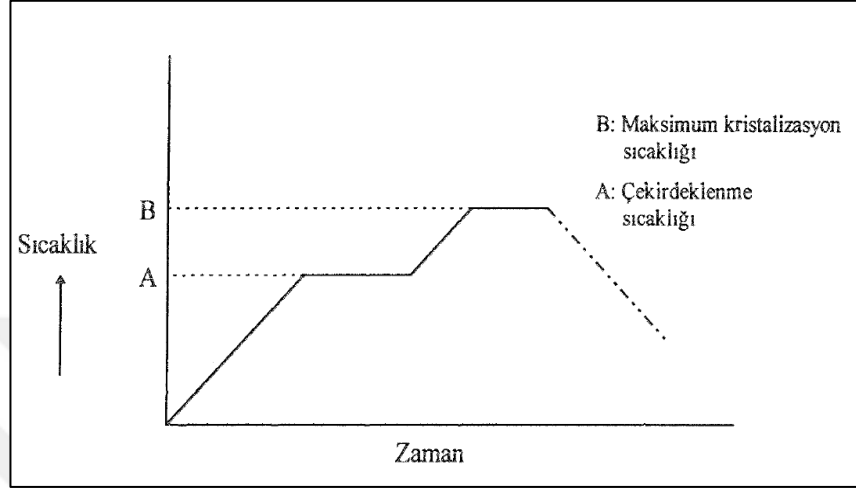
Heterojen çekirdeklenmede sıvı - kristalin faz arasındaki hacimsel serbest enerji değişimi (ΔG_v) ve difüzyon aktivasyon enerjisi (ΔG_m) değişmez. Heterojen çekirdeklenme için kritik olan özellik, sıvı - kristalin faz arasındaki ara yüzey gerilmesinin düşük olmasıdır. Ara yüzey gerilimi ne kadar düşerse, yüzey enerjisi o kadar küçülür ve çekirdeklenmenin meydana gelmesi ihtimali artar. Bunun için de sıvı - katı yüzey arası ıslatma açısının mümkün olduğunca düşük olması gerekir [28].

2.1.2. Cam seramikler

Cam seramikler, amorf yapıda olan camların içerisinde kristal oluşumlar veya çoğu zaman kristalin yapıda kalıntı camsı fazın da bulunduğu kompozit yapıya sahip malzemelerdir [28]. Camlara göre bu yapıların tercih edilmesinin en önemli sebepleri, daha iyi mukavemet, darbe direnci ve daha iyi aşınma direnci sağlamasıdır [23]. Bu özelliklerinin yanı sıra bu cam seramiklerin birçoğunun biyouyumlu ya da biyoinert malzemeler olduğu bilinmektedir ve biyolojik uygulamalarda özellikle kemik dokuları gibi darbe, eğme mukavemetinin iyi olması istenen bölgelerde tercih edilmektedirler.

Gerek biyo uygulamalar gerekse diğer uygulamalar için kullanıldığında cam seramiklerin üretimi bir dizi ısı işlem prosesidir. Cam yapıdaki malzeme ısıtılarak

içerisinde yer alan fazlara göre kendine özgü kristalin dönüşüm sıcaklığına ulaştığında kristalizasyon başlar ve belli bir sıcaklığa geldiğinde maksimum dönüşüm sağlanmış olur. Bu ısıl işlem prosesi Şekil 3.4'te görüldüğü üzere.



Şekil 2.4: Cam seramiklerin üretimi ısıl işlem prosesi [23]

Bu çalışmada ise biyoaktif bir cam seramik olan apatit-wollastonit üzerine yoğunlaşmış ve oluşan cam seramik yapısında kristalin fazların apatit camsı fazın da wollastonitten oluşması amaçlanmıştır. Cam seramiklerin oluşumu bir önceki bölümde bahsedilen homojen ve heterojen çekirdeklenme mekanizmalarının gerçekleşmesi sonucu meydana gelmektedir.

2.2. Biyoaktif Camlar ve Cam Seramikler

Kemik dokusu, farklı ölçeklerde inorganik kristaller içeren kalsiyumun gömülü olduğu bir organik fazdan (kolajen bazlı) oluşan kompozit bir yapıdadır. Bunun yanında iskelet, hem destek hem hareket hem de hayati organların korunmasında memeli vücudunda kritik rol üstlenmesine rağmen, genelde yaşlanmaya bağlı yaralanma ve dejeneratif hastalıklar ve kazalar sonucu kırılmaya açıktır. Bu durumda bu sert dokuyu onarmak bir ihtiyaç olmuştur [32].

Son 30 – 40 yıllık süreçte biyoaktif cam ve cam seramik alanında önemli birçok gelişme kaydedilmiştir. Fizyolojik ortamda kullanılacak olan bu malzemelerin ilk kullanımından

itibaren, kemik dokusu ile doğrudan etkileşime girerek kimyasal bağ oluşturabilecek malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmaların önemi hep vurgulanmıştır. 1970’li ve 1980’li yıllarda biyoseramik alanında çığır açıcı gelişmeler olmuştur.

Kemik dokusunu, biyomalzemelerle ikame etmeyi hedefleyen ilk çalışmalar, yaralanma veya hastalık sonucu oluşan kusurları gidermek ve temel fonksiyonları geri getirmeyi amaçlamıştır. Bununla birlikte bir diğer amaç ise fizyolojik ortamdan minimum biyolojik tepkiyi almaktır [31]. Bu yüzden erken dönem çalışmalarda yer alan biyoseramikler biyoinert durumdadır ancak bu malzemelerin kemik dokusuna mekanik olarak tutturulması gerekmektedir ve uzun süreli kullanımlarda gevşemelere neden olmaktadır. Bu yüzden malzemenin kemik dokusu ile sıkı bağlar oluşturması önem arz etmektedir [5].

İlk olarak 1920’li yıllarda Jong ve arkadaşları, kemik ve bir kalsiyum fosfat bileşiği olan hidroksiapatit ile yapmış oldukları XRD çalışmalarında, her ikisinin de XRD paternlerinin birbirine benzediklerini gözlemlemişlerdir [35,36]. Bu benzerlik biyoaktif seramikler ile kemik dokusu arasında bir bağ olduğunu düşündürmüştür. 1960’lı yıllara kadar yapılan bir dizi çalışma ise kemik ile potansiyel biyoaktif seramiklerin benzerliklerini karakterize etmeye yönelik çalışmalardır. 1960’lı yılların sonlarına doğru ve takip eden yıllarda ise, biyoseramik alanında önemli gelişmeler olmuştur [31].

2.2.1. Biyoaktif cam

Biyoaktif camlar, spesifik biyoaktiviteyi tetiklemek için tasarlanan ve amorf yapıda olan malzemelere denmektedir. Malzeme vücuda implante edildiğinde belirli bir yüzey reaksiyonuna maruz kalır ve HA benzeri sert ve yumuşak dokular ile sert bir kemik dokusu oluşumu sağlar. Bu malzemelerin, simüle edilmiş vücut sıvısına daldırıldığında in vitro olarak biyoaktif olduğu tespit edilmiştir. Ancak bunlardan farklı olarak TCP kemiğe bağlanmasına rağmen HA benzeri yapıların oluşmasına yol açmaz [42].

2.2.1.1. Silikat esaslı biyoaktif camlar

Bu tür bir biyoaktif cam gelişimine yönelik geliştirilmiş en önemli malzemelerin başında ticari ismi Bioglass® olarak adlandırılan malzeme gelmektedir. Bir diğer adı ise,

45S5 camıdır. 1970'lerin başında, Hench ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu malzeme temel olarak, $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ sisteminden oluşmaktadır [33,34].

Bu camın kemik ile bağlanma mekanizmaları Hench ve arkadaşları ile Huang ve arkadaşları tarafından yapılan bir dizi çalışmada ayrıntılı olarak açıklanmaktadır [46,47]. Bu çalışmalara dayanarak 45S5 camının kemiğe bağlanması, vücut sıvıları ile temas eden cam yüzeyi üzerinde bir karbonat ikameli hidroksiapatit benzeri bir HCA katmanının oluşumu esasına dayanmaktadır [37,38].

Hench tarafından tarif edildiği gibi; solüsyondan H^+ iyonları ile Na^+ ve Ca^+ gibi ağ modifiye edicilerin arasında meydana gelen hızlı iyon değişim reaksiyonları sonucu, silika gruplarının hidrolizine ve cam yüzeyinde silanol (Si-OH) gruplarının oluşumuna neden olur. H^+ iyonlarının tüketimi pH'ın artmasına yol açar. Silisyumun ise çözünme mekanizmaları camın yüzeyinde amorf, SiO_2 bakımından zengin bir tabakanın oluşumuna neden olur ve Ca^{+2} ve $(\text{PO}_4)^{+3}$ iyonlarının bu zengin tabakadan geçişi ile bu katmanın yüzeyinde amorf bir kalsiyum fosfat (ACP) katmanı oluşur. Bu katman CO_3^{+2} ve OH^- iyonları içeren çözeltilerde çözünerek HCA katmanı oluşumunu sağlamaktadır [43].

45S5 camının biyoyumluluğu uzun zamandır kanıtlanmıştır [44]. Bu cam biyoaktif camlarda hala altın standart olmaya devam etmektedir ancak kemik iskelesi olarak kullanılmak istediğinde bazı sınırlamaları mevcuttur. Bu zorluklardan en büyüğü bu tür iskelelerin gözenekli yapı oluşturması ve içi içe geçmiş ağ şeklinde bir cam fazı oluşturmanın zorluğudur. Sınırlı bir cam geçiş sıcaklığının (T_g) üstünde viskoz akışla sinterlenmesi ve T_g ile kristallenmenin başlangıcı arasında yer alan aralığın dar olması parçacıkları yoğun bir ağa sinterlemede ciddi sorunlara yol açmaktadır. Bu yüzden oluşturulan yapı düşük mukavemete sahiptir [45]. Bir diğer zorluk ise, camın yavaş bozunma hızıdır. Bu da iskelenin bozunma hızı ile yeni doku oluşum hızında farklılıklara neden olmaktadır [46,47]. Ayrıca camın HA benzeri bir yapıya dönüşümü eksiktir. Bu sebeple, SiO_2 içeren dönüşmemiş bir fazın yapı içerisinde kalması muhtemeldir. Bunun da in vivo olarak uzun vadeli etkileri konusunda belirsizlik hakimdir.

Bu camın dışında bileşimi yine aynı cama dayanan 13-93 isimli bir silika esaslı biyoaktif cam da mevcuttur. Ancak 45S5 camına göre nispeten daha yüksek SiO₂ oranı vardır ve K₂O ve MgO gibi ilave ağ modifiye edicileri ihtiva etmektedir.

13-93 camı Avrupa'da in vivo kullanım için onaylanmıştır. Ayrıca T_g ile kristallenmenin başlangıcı arasında yer alan aralığın geniş olması onun iskele malzemesi olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. 45S5 camına göre de daha yavaş bozunmaktadır. Ancak Brown ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışma göstermiştir ki in vitro hücre kültürü, osteoblastik MC3T3-E1 veya MLO-A5 hücrelerinin proliferasyonunda ve farklı fonksiyonunda, 45S5 ve 13-93 camının yoğun diskleri arasında belirgin bir farklılık yoktur.

2.2.1.2. Borat esaslı biyoaktif camlar

Son dönem çalışmaları incelendiğinde, borat camı gibi diğer cam sistemlerinde de bazı bileşimlerin biyoaktif olduğu gözlemlenmiştir [48,49].

Borat biyoaktif camının HA'ya dönüşümü 45S5 camının dönüşüm mekanizmasına benzemekle birlikte farklı olarak dönüşüm sonucunda SiO₂ bakımından zengin tabaka oluşmamaktadır [46,47].

Bunlardan farklı olarak, Liu ve arkadaşları ile Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda borat biyoaktif camlarının kemik enfeksiyonunun tedavisinde ilaç salınımı için bir altlık görevi gördüğü gösterilmiştir [50,51]. Ancak bu cam ile ilgili endişe, BO₃⁻³ iyonları olarak çözültüye salınan borun toksik etkisidir. Zhang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, Tavşan tibialarına implante etmiş oldukları borat camı kanda toksik seviyenin çok altında bor konsantrasyonu üretmişlerdir [51].

Üretim kolaylığı, borat camının bozunma hızı ile doku yenilenme hızının yakın olması, camın bileşiminin esnek olmasından kaynaklı Zn, Cu, F, Mn, Sr ve B gibi kemik büyümesini desteklediği bilinen birçok elementin kaynağı olabilmesi gibi özelliklerinden dolayı borat camının biyolojik uygulamalarda kullanımı işlev görmesi bakımından önem oluşturmaktadır [41].

2.2.1.3. Fosfat esaslı biyoaktif camlar

Fosfat camı, P_2O_5 camı oluşturan ana ağı dayalı ve CaO , Na_2O gibi değiştiricilerin kullanıldığı bir biyoaktif cam türüdür [52,53]. Kurucu iyonları kemiğin organik yapısına benzer olduğundan bu camlar, kemik ile kimyasal bir bağ oluşturmaya yatkındır. Bu camlardan en çok kullanılanı hidroksiapatit (HA) ve Trikalsiyum fosfat ($Ca_3(PO_4)_2$) (TCP) olarak bilinen camlardır.

Trikalsiyum fosfat, biyobozunur bir malzeme olarak bilinir ve fizyolojik ortamlarda çözünerek implantasyon sırasında kemik dokusu ile yer değiştirmektedir. TCP'nin dört adet polimorfik dönüşümü vardır ve en yaygın bilinenleri alfa ve beta formlarıdır [31].

Hidroksiapatit (HA) ise, Ca^{+2} , PO_4^{-3} ve OH^- temel gruplarının yanında çeşitli diğer iyonları da içerebilen bir yapıdır. İyonik değişimler; kafes parametresini, kristalliği ve kristal morfolojisini, çözünürlüğünü ve HA'nın termal stabilitesini etkilemektedir. Katyonik değişimler, normal olarak kalsiyum atomlarının işgal ettiği bölgelerde oluşurken; anyon değişimleri, fosfat veya hidroksil pozisyonlarında olabilmektedirler [39].

2.2.1.4. Kompozit biyoaktif camlar

Kompozit biyoaktif malzemeler, genellikle HA'nın kemik ile kimyasal bağ yapma avantajını kullanmak ve biyoseramiklerin önemli bir problemi olan yüksek mekanik özelliğin sağlanması için uygun matris malzemesi geliştirmek esasına dayanmaktadır [31].

1980'li yıllarda Bonfield ve arkadaşları, HA'nın mekanik özelliklerini iyileştirmek için HAPEX® ismini verdikleri polimer (polietilen) matrisli kalsiyum fosfat takviyeli kompozit biyoaktif malzemeyi geliştirmişlerdir [31]. Örneğin; bu polimer ve seramikten oluşan kompozit incelendiğinde polimer faz, malzemenin tokluğunu ve rijitliğini geliştirirken seramik faz da kemik ile kimyasal bağ oluşturarak malzemenin dokuya güçlü bir şekilde bağlanmasını sağlamaktadır [40].

Bunun yanında, karbon nano tüplerle takviye edilmiş HA, kırıldak ve ligament onarımı için fonksiyonel derecelendirilmiş mineralize kollajen-GAG kompozit yapı iskelelerinin geliştirilmesi gibi çalışmalar da mevcuttur [41].

2.2.2. Biyoaktif seramiklerin üretimi

Bir biyoaktif camın üretimi, genellikle istenen yapıya sahip bir ergimiş bileşimin hızlı soğutulmasıyla üretilmektedir. Buna cam eritme yöntemi de denmektedir. Bundan sonra bir dizi ısı işlemi kullanılarak malzeme kristalizasyon sıcaklığına çıkarılarak yapının cam seramiğe dönüşümü de sağlanabilmektedir. Eğer malzeme iskele görevinde kullanılacaksa, cam partikülleri ya da cam fiberler oluşturularak sinterlenmesi sonucu dokunun içerisinde büyüyebileceği bir gözenekli yapı oluşturulabilmektedir. Bu yöntemden daha az kullanılsa da sol-jel yöntemi ile üretim de mevcuttur [41].

Genel olarak erken çalışmalarda kullanılan biyoaktif cam ve cam seramik işleme, cam fazının yüksek sıcaklıklarda erimesini ve ardından toplu implantların dökülmesini esas almaktadır. 1991 yılında Rounan Li, Clark ve Hench, sol jel işlemeyle stabil bir biyoaktif jel-camın yapılabileceğini göstermişlerdir [59]. Bu çalışmada bir dizi kompozisyon çalışılmış ve vücut sıvısındaki in vitro biyoaktivitesi, yaklaşık % 90 SiO₂ içeren jel-cam bileşimler için gösterilmiştir. HCA oluşum oranının, cam eritme yöntemiyle üretilmiş 45S5 için olduğundan daha hızlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu bulgu, üçüncü nesil yeni biyoaktif malzemelerin biyolojik davranışının moleküler ve dokusal olarak uyarlanması için potansiyel bir işleme yöntemi sunmuştur. Parçacıklar, lifler, köpükler, gözenekli iskeleler, kaplamalar sol-gel işlemi ile yapılabilmektedir. Nanometre boyut aralığındaki mezoporların yanı sıra 100 ile 500 mikrometre aralığındaki makroporlar da elde edilebilmektedir. Biyoaktif jel camlarının yüzeyleri, çeşitli yüzey kimyası yöntemleri ile değiştirilebilir [59].

2000 yılında biyoaktif jel camlarının sol jeli işlenmesi, bileşimlerin sadece iki bileşene (CaO ve SiO₂) indirgenmesiyle basitleştirilmiştir. Sarvanapavan ve Hench, 70 SiO₂ / 30 CaO (% mol cinsinden) sisteminin cam eritme ile üretilmiş malzemenin 45S5 camı kadar biyoaktif olduğunu göstermiştir. Bu CaO-SiO₂ sistemi, halen geliştirilmekte olan üçüncü nesil doku rejenerasyon materyallerinin çoğunun temelini oluşturmaktadır [59].

Bunların yanında 3D basım, robocasting, elektrospin yöntemleri de uygulanan metotlar arasındadır. Bu metotlar daha da çoğaltılabilirler [41].

2.2.3. Biyoaktivite ve doku yenilenmesi oluşum mekanizması

Daha önce bahsedildiği gibi, biyoaktif camın silikat, borosilikat ve boratla bozulduğu ve HA benzeri bir materyale dönüştürdüğü mekanizmalar birçok araştırmaya konu olmuştur. Genel mekanik özelliklerin anlaşıldığı düşünülmeyle birlikte, cam bileşiminin HA benzeri dönüşüm ürününün yapısı üzerindeki etkisi belirsizliğini korumaktadır.

Tipik olarak, camın bozunması ve HA'ya in vitro dönüşüm kinetiği, camın (parçacıklar, bir disk ya da gözenekli bir iskele şeklinde) 37°C'de SBF gibi bir sulu fosfat çözeltisine daldırılması ve dönüşüm ürünlerinin SEM, XRD gibi yöntemlerle karakterize edilmesiyle bulunmaktadır. Bozunma, iyonların ve çözülebilir türlerin (örneğin Na⁺, (BO₃)⁻³ ve cam bileşime bağlı olarak) çözelti içerisinde çözülmesiyle pH ve çözeltinin iyonik konsantrasyonunda zamanın bir fonksiyonu olarak bir değişiklik olur.

Kinetik analizleri HA'ya dönüşüm mekanizmasının biyoaktif cam bileşimine bağlı olduğunu göstermektedir [54].

Reaksiyon, camın yüzeyinden başlayarak içeri doğru hareket eder. Öte yandan, 13-93 gibi bir silikat camının dönüşümü ilk önce yüzeyde tepkimeyle ve daha sonra iyonların tepkime ara yüzüne difüzyonu ile kontrol edilmektedir.

Tepkime süresi ürünün kristalleşmesi için yeterince uzunsa, dönüştürülen malzemelerin XRD analizi HA'ya karşılık gelen pikleri gösterir. Kimyasal olarak reaksiyona giren malzemenin, Fourier dönüşümü kızılötesi spektrumları genellikle karbonat (CO₃)⁻² gruplarına ait rezonanslar göstermektedir. Bu, genel olarak, HA içindeki bazı (PO₄)⁻³ iyonlarının, sulu fosfat çözeltisindeki çözünmüş CO₂'nin bir sonucu olarak yorumlanmıştır. Bununla birlikte, iyi bir ikinci CaCO₃ fazının varlığı oluşabilmektedir [41].

Bunun yanında, sadece biyomalzemedeki meydana gelen aktivitenin değil, dokunun da buna karşı verdiği cevabın da nasıl olduğunun bilinmesi gerekmektedir. Uzun yıllar boyunca biyolojik olarak aktif bir HCA yüzey reaksiyon tabakasının oluşumunun biyoaktif davranış için kritik gereksinim olduğu varsayılmıştır. Ancak son çalışmalar, bir yüzey HCA katmanının oluşumunun, kemik rejenerasyonu için kritik bir reaksiyon aşaması değil, faydalı olduğunu göstermektedir. Temel yaklaşım iyonik çözünme ürünlerinin salınım hızlarını, özellikle de kritik silika ve kalsiyum iyonları

konsantrasyonlarını kontrol edilmesidir. Yeni kemiğin oluşması için öncül kemik hücrelerin mitoz bölünme geçirmesi esastır [59].

Yaşlı insanların kemiklerinde, kemik yenilenmesini sağlayacak çok az hücre vardır. Mevcut öncül kemik hücrelerinin, buldukları ortamdaki hücre döngüsünün aktif segmentlerine girmelerini söyleyen doğru kimyasal uyarılara sahip olmaları gerekmektedir. Bölgesel kimyasal ortam uygunsa kritik bir büyüme periyodunun ardından, DNA sentezi yani mitoz bölünme mekanizmaları devreye girer ve kemik dokusu ikinci bir büyüme fazı ile mitoz geçirmeye hazır hale gelir. Hücre bölünmeye hazır hale geldiğinde DNA onarım enzimlerini kullanarak replikasyon doğruluğunu kontrol etmektedir. Eğer bölgesel kimyasal ortam uygun değilse, hücre programlanmış hücre ölümüne ilerler [59].

Hench ve arkadaşları, kemik ve biyomalzeme arasında gerçekleşen yenilenme mekanizmasını detaylıca açıklamış ve kendi tanımlamaları olan B sınıfı biyoaktif malzemeler ile biyo inert malzemelerin, bu hücre döngüsü için yeterli kimyasal ortamı oluşturamayacağını, yine kendileri tanımlamış oldukları yalnızca A sınıfı biyoaktif materyallerin in vivo olarak bu yenilenmeyi tetikleyebileceğini iddia etmişlerdir [59].

2.2.4. Biyoaktif camların damar, kıkırdak ve yumuşak dokularda kullanımı

Biyoaktif camlar kemik onarımı ve yenilenmesi için kapsamlı bir şekilde araştırılırken, yumuşak dokuların onarımı veya yenilenmesine biyolojik olarak aktif camların uygulanması konusunda nispeten araştırmalar daha azdır. Bununla birlikte, son zamanlarda yapılan çalışmalar biyoaktif camın, doku rejenerasyonunda ve yumuşak doku yaralarının iyileşmesinde sayısız uygulama için kritik kan damarı oluşumunu teşvik etme kabiliyetini göstermiştir.

Gorustovich ve arkadaşları, küçük konsantrasyonlarda 45S5 biyoaktif camın kan damarı oluşumunu uyarmak için faydalı etkileri gözlemlemişlerdir [55]. Bunun dışında, poli (glikolik asit) ağların 45S5 cam ile kaplanmasının 28 ile 42 gün boyunca farelere deri altına yerleştirilmesinden sonra damar oluşumunu arttırdığı bulunmuştur.

Buna benzer şekilde silikat 45S5 camına ek olarak, diğer biyoaktif camlar, kan damarı oluşumunu destekleme yetenekleri nedeniyle araştırılmaktadır. Jung ve arkadaşlarının

yaptığı çalışmada, borat biyoaktif cam (13-93B3) yapı iskeleleri, farelerde implantasyon modelinde kan damarı oluşumunun teşviki için umut verici sonuçlar göstermiştir [56].

Bakırın anjiyogenezi teşvik etmek için doğrudan rolü yaklaşık otuz yıldır bilinmektedir. Bakır (II) iyonlarının, in vitro kültür sırasında endotel hücrelerinin proliferasyonunu doza bağlı bir şekilde uyardığı bildirilmiş ve bakır iyonlarının sıçanlarda yara iyileşmesini teşvik etme kabiliyetleri ortaya konulmuştur [57]. Bu bulgular, tasarlanmış dokularda istenen vaskülerliği teşvik etmek için biyoaktif cam ve diğer biyomalzemelerin kullanımı için umut verici olduğunu ortaya koymaktadır.

Kıkırdak ve yumuşak dokular açısından incelendiğinde, Jayabalan ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, silikatlı 13-93 biyoaktif bir camın gözenekli iskeleleri, in vitro olarak kıkırdağı onarmak için bir ortam takviyesi olarak görev yapmıştır ve sonuçlar, 13-93 biyoaktif camın, kıkırdak oluşumunun bilinen zorluk derecesi ve doğal kıkırdağın mekanik ve biyokimyasal özelliklerini elde etme konusundaki sınırlı kabiliyetinin olduğunu, ancak kıkırdak doku oluşumu üzerindeki potansiyel faydalarını ortaya koymuştur [58].

2.2.5. Biyoaktif cam ve cam seramiklerin mekanik özellikleri

Biyoseramikler incelendiğinde, seramiklerin karakteristik özelliklerinden kaynaklanan mekanik eksiklikler bu malzemelerin implant malzemesi olarak kullanımında önemli handikaplardan biri olarak göze çarpmaktadır. Bu malzemeler yapısı gereği darbe, eğme gibi kuvvet bileşenlerine maruz kaldığında ve kırılma tokluğu bakımından zayıf kalmaktadırlar. Ancak yine seramiklerin karakteristik bir özelliği olarak basma mukavemetleri yüksektir. Bu da kimi biyolojik uygulamalar için avantaj teşkil edebilir.

İdeal olarak, klinik uygulamalar için geliştirilen biyoaktif implantlar, konak dokunun mekanik özelliklerine uymalı ve sert ve / veya yumuşak dokularla güçlü arayüzey bağları oluşturmalarıdır [60]. “Sert” kemik dokusuna nispeten yakın fiziksel özelliklere sahip olan biyoaktif camların inorganik yapısı ve mekanik özellikleri göz önüne alındığında, kemik ve diş dokusu ile implantın temas halinde kullanılmasına büyük önem verilmiştir.

Mekanik özellikler incelendiğinde ise görülür ki tüm sentetik malzemeler, doğal kemikten daha düşük bir tokluk sergilemektedirler. CaO-Al₂O₃-P₂O₅ camları için elde

edilen kırılma tokluğu değerleri, doğal kemiğin kırılma tokluğuna benzeyen aralıktadır. [60].

Cam seramiklere bakıldığında, bu malzemeler, bir amorf matrisin içine gömülmüş kristal fazlara sahiptirler. Kristal fazlar, cam seramiklerin dayanımını artırır ve ana cama kıyasla daha yüksek kırılma tokluğu sağlar. Bu bağlamda, Apel ve arkadaşları, çatlak ilerlemesinin önüne geçen, çatlak köprüleme ve çatlak sapması gibi mekanizmaların dayanımı arttırdığını belirlemiştir [61].

Cam seramik Cerabone® AW'nin (ağırlıkça % 34 SiO₂, 16.2 P₂O₅, 44.7CaO, 0.5CaF₂, 4.6MgO), 45S5 camı ve hidroksiapatit HA'dan daha yüksek mekanik özelliklere sahip olduğunu bilinmektedir. Dolayısıyla apatit-wollastonit (AW) cam seramik, önemli basma dayanımı gerektiren kemik doku uygulamalarında tercih edilmektedirler [60].

Kısmen kristalize edilmiş camlar kullanılmasındaki en büyük problem, implant yüzeyi ile biyolojik sıvılar arasındaki ara yüzeyde iyon değişim mekanizmalarının, esas olarak kalıntı camı faz ile ilgili olduğundan, biyolojik aktivitede meydana gelen azalmalardır. Hench ve arkadaşları %40 kristalliliğin, 45S5 camın biyolojik etkinliğini etkilemediğini keşfetmişlerdir [5]. Bununla birlikte, bir yüzeydeki bir apatit tabakasının oluşum hızı kristallik % 100'e ulaştığında yavaşlamaktadır [60].

Marghussian ve arkadaşlarının Apatit ve β-wollastonit fazları içeren MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅ sistemindeki biyoaktif cam seramikler ile yapmış olduğu çalışmada, P₂O₅ içeriğinin artırılması, basma dayanımında düşüslere sebebiyet vermiştir [62].

Hashmi ve arkadaşları ise MgO içeren biyoaktif camların sinterlenmesi ile elde edilen cam seramik örneklerde eğilme dayanımı ve mikro sertlik testleri yapmışlar ve geleneksel olarak cam eritme yöntemi ile sentezlemiş oldukları cam numunelerde MgO içeriğinin artırılmasının sinterleme sıcaklığını arttırdığı ve elde edilen cam seramik numunelerin, 4,9–6,9 (GPa) sertliğe ve 210-280 Mpa eğilme dayanımına sahip olduğunu belirlemiştir. Bu değerler, ana cam bileşimindeki MgO içeriğinin artmasıyla artış göstermiştir [60].

Al-Haidary ve arkadaşları ise, biyoaktif MgO - CaO - SiO₂ - P₂O₅ - CaF₂ sistemine ağırlıkça % 0.2 Y₂O₃ ilavesinin, ana cama kıyasla sertliği, kırılma tokluğu ve basma dayanımı arttırdığını göstermiştir. Bununla birlikte dezavantaj olarak, Y₂O₃ ile modifiye edilmiş cam seramik, orijinal ana camın biyoaktivitesini azaltmıştır [60].

NiO katkılı biyoaktif cam seramikler üzerine yapılan bir çalışmada ise Vyas ve arkadaşları, konsantrasyonu % 0.4 ile 1.65 mol arasında değişen NiO katkısı kullanmış ve NiO içeriğini artırarak, eğme dayanımının (üç noktalı eğme) 106 MPa'dan 120 MPa'ya yükseldiğini görmüşlerdir. Benzer şekilde, basma dayanımı da 112 MPa'dan 133 MPa'ya ve Knoop mikro sertlik değerleri de 7.65'ten 8.15'e (GPa) yükselmiştir. Mekanik özelliklerde gözlenen artış, silikat ağında (cam faz yapısı) Ni-O-Si bağlarının oluşumu ve sodyum kalsiyum silikat fazlarının (seramik faz yapısı) kristalleşmesinden kaynaklanmaktadır [63].

Bunların dışında literatürde, silisyum katkılı hidroksiapatit (Si-HA), ZrO₂ katkılı AW biyoaktif cam-seramikler gibi çok çeşitli mekanik ve biyoaktivite davranışına etki eden çalışmalar da mevcuttur.

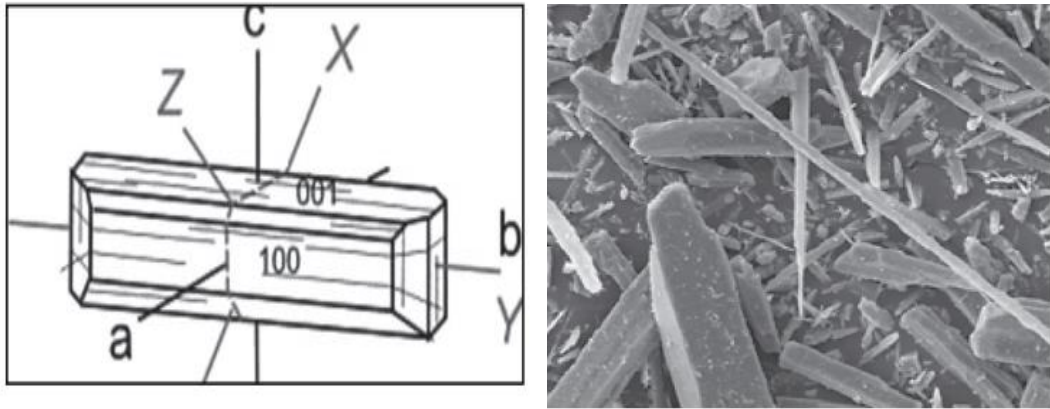
Ancak literatürde Hampshire ve arkadaşlarının yapmış olduğu azotlu camlar üzerine yoğun çalışmalar var olsa da, bir biyolojik sistemde azot katkısı içeren AW esaslı bir implant malzemesinin mekanik ve biyolojik etkilerini araştıran çalışmalara rastlanılmamıştır. Bu çalışmada ise cam ergitme yöntemi ile üretilen AW cam seramik numuneler ergitme sırasında azot kontrollü atmosferde işlem yapıldığında yapıda oluşan değişimler sonucu azotun yapıya katıldığı düşünülmüştür. Bu durum SEM, XRD, FTIR gibi malzeme analiz teknikleriyle ispatlanmaya çalışılmış ve mekanik özelliklerde, özellikle kırılma tokluğunda, nasıl bir değişim olduğu üzerine indentasyon tekniği ile hesaplamalar yapılmıştır. İlerleyen bölümlerde, azotlu camlar hakkında literatürde yer alan çalışmalardan söz edilecek ve bu çalışmada yer alan karakterizasyon sonuçlarından elde edilen veriler karşılaştırılacaktır.

2.3. Apatit – Wollastonit

Cam seramikler, amorf yapıda olan camların içerisinde kristal oluşumlar ve çoğu zaman kristal yapıda kalıntı camsı fazın da bulunduğu kompozit yapıya sahip malzemelerdir. Yapılarında kristal fazlar içerdiğinden bu malzemeler camlara göre, daha iyi mukavemet, darbe direnci ve daha iyi aşınma direnci sağlamaktadırlar. Bu özelliklerinin yanı sıra bu cam seramiklerin birçoğu biyouyumlu ya da biyo inert malzemelerdir ve biyolojik uygulamalarda özellikle kemik dokuları gibi darbe, eğme mukavemetinin iyi olması istenen bölgelerde tercih edilmektedirler.

Wollastonit, teorik bileşimi % 48,3 CaO ve % 51,7 SiO₂'den oluşan bir kalsiyum metasilikat (CaSiO₃) mineralidir. Kuvars ve kalsitin, düşük sıcaklıklarda (450-600 °C'de) SiO₂ + CaCO₃ = CaSiO₃ + CO₂ reaksiyonu gereğince oluşmaktadır [64].

Wollastonitin en önemli özellikleri arasında, yüksek sıcaklık dayanımı ve kristal morfolijisinden kaynaklı yüksek mukavemetli olması yer almaktadır. Şekil 2.5 b'de wollastonitin kristal morfolojisi gösterilmiştir [65].



Şekil 2.5: Wollastonitin a) kristal yapısı, b) kristal morfolojisi [64]

Wollastonitin, bilinen iki adet polimorfundan bahsedilmektedir. Bunlardan biri düşük sıcaklıkta gerçekleşen, monoklinik kristal yapıda parawollastonittir. Yüksek sıcaklıkta (1200 °C'de) gerçekleşeni ise triklinik kristal yapıda olan psödownollastonit olarak adlandırılır. Şekil 2.5 a'da wollastonitin kristal yapısı görülmektedir [65].

Apatit ise, Ca₁₀(PO₄)₆(X)₂, (X=OH, F, Cl, Br) formülüne dayanan fosfat mineral grubuna verilen isimdir. Hegzagonal kristal yapıya sahip bu mineral aynı zamanda mohs sertlik skalasına göre 5 birimlik sertliğe sahiptir [64].

Apatit ve wollastonit, apatit kristalleri içeren ve optimum kompozisyonu ilk olarak Kokubo ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ağırlıkça % 44.9 CaO, 4.6 MgO, 34.2 SiO₂, 16.3 P₂O₅, 0.5 CaF₂ bileşiminden oluşan biyoaktif bir cam seramiktir [7].

1980'lerde Kokubo ve arkadaşları tarafından, incelenen AW cam seramiklerde AW'nin iyi biyouyumluluğun yanında, diğer seramiklere göre mekanik özelliklerinin daha üstün olduğu bildirilmiştir. Yapmış oldukları çalışmada Kokubo, 157 MPa'lık eğme

mukavemetiyle 1060 Mpa'lık bir basma mukavemeti elde ettiklerini ve üretilen bu cam seramiğin % 99.3 mertebesinde bir yoğunluğa sahip olduğunu belirtmiştir [7].

Ayrıca, AW cam-seramiklerinin en biyoaktif malzemelerden biri olduğu: AW cam seramiğin biyoaktivite endeksinin, yoğun sinterlenmiş hidroksiapatitinkinden biraz daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Biyoaktivite endeksi AW cam seramik için 3.2 iken, hidroksiapatit için biyoaktivite endeksi 3'tür. Bu da, AW cam seramiğin daha biyoaktif olduğu ve hidroksiapatit ile karşılaştırıldığında kemik bağı için daha az zaman gerektirdiği anlamına gelmektedir [66].

AW cam seramiğin ilk uygulamaları "Cerabone®" ticari ismiyle piyasaya sürülmüş ve eğme dayanımının kortikal kemikten bile yüksek olması onu, yük taşıma gerektiren biyolojik uygulamalarda tercih sebebi haline getirmiştir. Bu yüzden kemik ve iskelet sisteminde, özellikle omurganın çeşitli kemiklerinde ve kalça ve bel bölgesinde, kullanım alanı bulmuştur [10].

AW biyoaktif cam seramikler, apatit ve wollastonit tozları, toz metalurjisi işlem prosesleri takip edilerek tozlar sentezlendikten sonra uygun yöntem ile preslenip, uygun sıcaklıkta sinterlenerek üretileceği gibi cam ergitme yöntemi adı verilen, ergimiş yapıdan hızlı soğuma ile cam yapının üretimi ve istenildiği takdirde bir dizi ısı işlem uygulanarak kristal dönüşümü ile cam seramik şeklinde üretimi yapılabilmektedir.

Saboori ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada da, sol-jel yöntemi kullanılarak bir AW sisteminin sentezi sağlanmıştır [67]. Bu tezde ise, ikinci yöntem olarak bahsedilen cam ergitme yöntemi kullanılmıştır.

AW cam seramiğinin yapay vücut sıvısı içerisindeki davranışları göz önüne alındığında, apatit oluşum mekanizması 45S5 camına benzerdir. Salinas ve arkadaşları tarafından yapılan in vitro çalışmalarda 7 ile 14 gün arasında süren çalışmalarda yüzeyde apatit oluşumu gözlenmiş [68], Kokubo ve arkadaşları tarafından ise tavşan kemiğine yerleştirilen parçalarda ise 8 hafta sonunda AW ile kemik arasında sıkı bağların olduğu tespit edilmiştir [7].

Bu çalışmada ise, Kokubo'nun bileşimine ek olarak AW içerisinde alümina da yer almaktadır. Bu yüzden bileşiminde alümina olan sistemleri de incelemek gerekmektedir. Park ve arkadaşlarının bildirdiği çalışmada alümina ilavesinin AW cam seramiklerde kimyasal dayanıklılığı arttırdığı ancak bunun yapay vücut sıvısı gibi ortamlarda daha

zor çözünerek apatit yapısının oluşumunun zorlaştığı, bu durumun malzemeyi biyoinert olma eğilimine sürüklediği söylenmiştir [69].

Bu durumda alümina eklenmiş AW cam seramikler, alüminanın kimyasal kararlılığı arttırması nedeniyle dental uygulamalarda ağız içi tükürük ortamında oluşabilecek korozyonun etkilerinin azaltılabileceği gibi bir avantaj sunmasına rağmen, kemik dokularda kullanımında biyoinert yapıdan çok kemik ile sıkı bağlar oluşturabilecek biyoaktif bir yapı tercih edilmektedir.



BÖLÜM 3. AZOTLU CAMLAR

3.1. Azotlu Camların Tanımı ve Özellikleri

Bu çalışmada, AW cam üretimi esnasında koruyucu atmosfer olarak kullanılan azotun yapıda birtakım değişikliklere yol açtığı tespit edilmiştir. İlk olarak, normal AW numunesinden farklı şekilde renkte değişim fark edilmiş ve üretim esnasındaki tek farklılığın atmosfer şartları olması üzerine azot ortamının yapıda değişikliğe neden olduğu düşünülmüştür. Bu yüzden bunun üzerine gidilmesi ihtiyacı doğmuştur. Literatürde AW içerisinde azot katkısına dair çalışmalar bulunmamaktadır ya da bu çalışma süresince böyle bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak, farklı cam sistemlerinde azot katkısına dair araştırmalar mevcuttur. Genellikle bu yapılar, oksinitrür camlar olarak bilinmektedir.

Azot camları, azot atomlarının cam ağındaki oksijenin yerini aldığı silikatlar ve alümino-silikatlar olarak tanımlanmaktadır. Sinterleme katkı maddelerinin nitrür ve yüzey silika ile reaksiyonu sonucu oluşan sıvı fazların soğutulmasının bir sonucu olarak, silisyum nitrür bazlı seramiklerin mikro yapıları içinde üçlü noktalarda tanecikli filmler halinde bulunmaktadır [70].

Oksinitrür camlar, bir oksit camındaki oksijenin bir kısmının azot ile değiştirilmesiyle elde edilmektedir ve M-Si-O-N (M = Na, Li, Mg, Ca, Sr, La, Y, Al) ve M-Si-Al-O-N sistemlerinden oluşmaktadır [74].

1960'larda Mulfinger ve arkadaşları, bir azot (N₂) atmosferinde camı ergiterek ağırlıkça yaklaşık % 3.2 azot içeren bir soda-kireç-silis camı hazırlamışlardır [77].

Bunun yanında, Elmer ve Nordberg, NH₃ atmosferi içinde gözenekli silika camı ısıtmak suretiyle nitrürlenmiş silika cam elde etmeyi başarmışlardır. 1970'lerde, azot seramik de denilen Si₃N₄ bazlı seramiklerin sinterleme ve yüksek sıcaklık dayanımları üzerine

yoğun bir araştırma çabası gösterilmiştir [77]. Bu çalışmalar, bu alanda yapılan çalışmaların ilkleri olarak karşımıza çıkmaktadır.

1970'lerde yapılan bu çalışmalarda elde edilen bulgular, 1970'lerin sonlarından bu yana yapılan çalışmalara bir itici güç sağlamış ve o tarihten bu yana çok çeşitli oksinitrür camlarının hazırlanması ve özelliklerinin araştırılması çalışmaları yapılmıştır [78].

Oksinitrür camları ilk olarak silisyum nitrür bazlı seramiklerde tane sınır fazları olarak keşfedilmiştir. Bu camların son birkaç on yıldaki çalışmaları, silikat camlarına azot eklenmesinin fiziksel özellikleri önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir [74].

Camın kimyası ve hacim fraksiyonları, geliştirilen mikroyapı tipini ve dolayısıyla silisyum nitrür ve sialonların özelliklerini belirlemektedir. Bu durum, mukavemeti ve kırılma tokluğunu ve yüksek sıcaklıktaki sürünme davranışının kontrolünü etkilemektedir [70].

Özellikleri itibariyle, yüksek cam geçiş sıcaklıklarına, elastik modüllere, viskozitelere ve sertlik değerlerine ve düşük termal değerlere sahip olduklarını gösteren nitrür cam formasyonu, yapısı, özellikleri ve kristalizasyonu üzerine birtakım araştırmalar bulunmaktadır. Genleşme katsayıları karşılık gelen oksit camlardan daha fazladır [70].

Sertlik, viskozite, cam geçiş sıcaklığı gibi diğer özelliklerin tümünün artan azot içeriği ile artmakta olduğu bildirilmiştir [71,72].

Aynı zamanda bir oksit camının kimyasal dayanıklılığı, bazı camlara azotun katılmasıyla daha da geliştirilmiştir. Ancak yine de tüm sistemler için sonuç aynı değildir ve kimyasal dayanıklılıktaki gelişme cam bileşimlerine bağlıdır [77].

3.2. Azotlu Camların Üretimi

Geleneksel olarak, oksinitrür camları, değiştirici oksit(ler) ve nitrür bileşiklerinin uygun toz karışımlarının potalarda ve bir Ar veya N₂ atmosferinde ısıtılmasıyla sentezlenmektedir [74,75].

Bu sistemlerin üretimi için birkaç farklı yöntem geliştirilmiştir. Bunlar:

- Bir camın veya eriyiklerin nitrürlenmesiyle: Bu yöntemde, altlık camı veya eriyik, azot ve / veya amonyak gazı ile uzun süre uygun bir sıcaklıkta işlemden

geçirilerek nitrüleme işlemi yapılır. Bu yöntem kullanılarak yapı içerisine dop edilen azot miktarı sınırlıdır. Mulfinger ve arkadaşlarının yaptığı çalışma, az miktarda azotun silikat camlarına dahil edilmesini inceleyen, bu yöntem ile yapılmış ilk çalışmalardan biridir.

- Metal oksitler, silisyum dioksit ve nitrür bileşiklerinin ergitilmesiyle: Bu yöntemde, azot camları geleneksel olarak cam modifiye edici metal oksitler, SiO_2 , Al_2O_3 ve Si_3N_4 / (AlN) karışımlarının ergitilmesiyle sentezlenmektedir. Bu yöntemle hazırlanan sistemler en fazla üzerinde çalışılan oksinitrür camlardır.
- Saf metal, silisyum dioksit ve silisyum nitrürün ergitilmesi ile: Bu sentez yöntemi oldukça yenidir ve modifiye edici katkıların yanı sıra % 65'e varan oranda daha yüksek azot konsantrasyonlarına sahip oksinitrür camlarının hazırlanmasını sağlamıştır. Bu sentez doğrultusunda, değiştirici, metal oksit yerine bir metal veya metal hidrit olarak sokulur ve karışım bir N_2 atmosferi altında ergitilir.
- Sol-jel ile: Oxynitrür camları, diğer üç yöntemden farklı olarak sol-jel teknikleri kullanılarak da üretilebilmektedir. Bu yöntemin en büyük avantajı diğer ergitme ile gerçekleştirilen üretim yöntemlerine göre daha düşük sıcaklıklar gerektirmesidir. Oksit jelleri, 400-1100 °C aralığındaki sıcaklıklarda akan susuz amonyakla muamele edilerek oksinitrür jellere dönüştürülebilmektedir. Brinker ve Haaland, %2 civarına kadar yoğun, renksiz ve homojen camları sentezlemişlerdir [74].

Oksinitrür camların hazırlanmasında karşılaşılan kısıtlamaları; nispeten yüksek ergime sıcaklıkları (malzeme tipine göre 1550 °C ile 1750 °C arası), cam yapıcı bileşenlerin oksitlenmesini önlemek için erime sırasında düşük oksijen kısmi basıncının gerekmesi ve koruyucu atmosfer kullanımı, reaktif olmayan pota malzemelerinin sınırlı seçimi ve azot kaynağı olarak kullanılacak sınırlı sayıda nitrür bileşiğinin bulunması olarak sıralayabiliriz [74].

Genel olarak sıcaklık, eriyiğe iyi homojenizasyon sağlayan bir akışkanlık verecek kadar yüksek, fakat ayrışma reaksiyonlarını önleyecek kadar düşük olmalıdır. Bu yüzden işlem sıcaklıkları için üst sınır Si_3N_4 'ün termal ayrışmasıyla belirlenirken, alt sınır, belirli bir bileşimin tamamen eritilmesi için sıcaklık ve bu sıcaklıklarda eriyiklerin genel olarak yüksek viskozitede olması ile belirlenir. Silikat eriyiklerine Si_3N_4 ve AlN azot

kaynağı olarak çözülerek, N₂ veya NH₃ gibi gazlarla işlem yapılmasıyla daha fazla azot eklenebilir [74].

Azot içeren Mg₃N₂, Ca₃N₂, Si₂ON₂ veya Li₃N gibi bileşikler de kompozisyona bağlı olarak azot kaynakları olarak kullanılabilir [74].

Silisyum nitrür, amorf bir formun yanı sıra iki yaygın kristalografik modifikasyonda (α ve β - Si₃N₄) meydana gelmektedir.

Eriyikler, oksidasyonu önlemek için inert bir atmosferde, genellikle N₂, ısıtılmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda yüksek indirgeyici bir atmosferde oksinitrür, metal (Mo, Nb, Ta, W) potalarda, bor nitrür (BN) potalarda veya BN tozu ile kaplanmış grafit potalarında ergitilebilmektedir. BN durumunda, eriyikte az miktarda borun çözüldüğü gözlemlenmiştir [76].

3.3. Biyoaktif Seramiklerde Azot Uygulamaları

Biyoaktif seramiklerde azot katkısı ile ilgili literatürde AW cam seramikler için bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Çalışmalar daha çok Bioglass adı verilen SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅ sisteminden oluşan biyoaktif camların azot katkısı ile geliştirilmesi üzerinedir. Bunun için de yöntem olarak bu yapıya Si₃N₄ eklenerek işlemler yapılmıştır.

Biyoaktif camlar, yüzeyinde doğal kemiğe bağlanmayı kolaylaştıran hidroksi-karbonatapatit (HCA) tabakası oluşturma yetenekleri nedeniyle biyolojik uygulamalar için geliştirilmiştir. Ancak, yük taşıma durumlarında kullanılmak için yeterli mukavemete sahip değildirler. Bu nedenle mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ile daha sağlam uygulamalarda kullanımlarına olanak sağlamak için azot ilavesinin fiziksel ve mekanik özelliklere olan olumlu etkilerinden yararlanılmak istenmiştir [80].

Silikat oksinitrür camları (M-Si-O-N) ve alümina-silikat oksinitrür camları (M-Si-Al-O-N) üzerinde çok sayıda araştırma yapılmıştır. Cam geçiş sıcaklığının (T_g), yoğunluğun, Young modülünün, viskozitenin ve Vickers sertliğinin artan azot içeriği ile arttığı gözlemlenmiştir. Azot cam ağındaki oksijenin yerine geçerek iki yerine üç tane silisyum katyonunu oksijen için koordine etmektedir. Bağ ve iyon koordinasyonundaki bu fark cam ağını güçlendirir. Bu nedenle, azotun silikat camlara dahil edilmesi daha sert ve daha güçlü camların elde edilmesini sağlayabilir. Biyocam sentezi çeşitli

parametrelere (reaktifler, atmosfer, pota, erime süresi ve sıcaklık) bağlı olduğundan dikkatle kontrol edilmelidir [79].

Bachar ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmaya göz atacak olursak, yapılan çalışmada azot ilavesinin sabit katyon oranları ve molar bileşim $((55-3x)SiO_2 - 13.5CaO - 31.5Na_2O - xSi_3N_4)$ olacak şekilde hazırlanan bir dizi oksinitrür biyocamları fiziksel ve mekanik özellikleri ve yapısı üzerindeki etkiler incelenmiştir. Artan azot içeriği ile yoğunluk, camsı geçiş sıcaklığı, sertlik ve elastik modülde artış gözlemlenmiştir. Çünkü azot, ekstra çapraz bağlanma ile sonuçlanan silisyum ile üç katlı bir koordinasyon oluşturmuştur.

Malzemedeki SiO_3N , SiO_2N_2 yapılarına rastlanmış ve ilk incelemeler, oksinitrür sistemlerinin, yüzeylerinde bir hidroksi karbonat apatit (HCA) tabakası geliştirdiğini, ancak biyoaktivitenin artan azot ile hafifçe azaldığını göstermiştir [80].

Bu çalışmada ise AW cam seramiklerde azot etkisi incelenecektir. AW sistemi $SiO_2 - MgO - CaO - P_2O_5 - Al_2O_3 - CaF_2$ bileşiklerinden oluşmaktadır. Bu yüzden azot katkısının yanında diğer katkıları da incelemek yerinde olacaktır. Ancak AW üzerine azot katkısına dair çalışmalara rastlanılmadığından Bioglass üzerinden fikir edinilmeye çalışılmıştır.

Yine Bachar ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir başka çalışmada, yapıda CaF_2 'nin olması durumunda eğer yüksek oranda P_2O_5 de var ise yapı florapatit oluşturma eğilimindedir. CaF_2 çeşitli oksinitrür camlara eklendiğinde, cam ergime sıcaklığı azaldığı, üretim ve malzeme hazırlığının kolaylaştığı ve camda çözülebilen azot miktarı arttığı bildirilmiştir. Oksijen azot ile ikame edildiğinden elastik modül ve mikro sertlik arttığı, ancak bu özelliklerin florun varlığından etkilenmediği gözlemlenmiştir [81].

Bir diğer çalışmada Mabrouk ve arkadaşları, artan azot ilavesinin, Na - Ca - Si - P - O - N sistemindeki biyoaktif oksinitrür camlarının fiziksel ve mekanik özellikleri ve yapıları üzerindeki etkilerini incelenmişlerdir. Azot miktarındaki artışın, yoğunlukta %1,6, cam geçiş sıcaklığında %6, sertlikte %18 ve Young modülünde %74 doğrusal artışlara neden olmuştur. Ayrıca yapılmış olan biyolojik etkinlik testleri, simüle edilmiş vücut sıvısına (SBF) batırılarak değerlendirilmiş ve sonuçlar, tüm bu oksinitrür camlarının biyolojik olarak aktif olduğunu doğrulamıştır. Bir hücre büyüme

ortamındaki bu biyoaktif cam tozlarının farklı konsantrasyonlarına dayanan sitotoksosite testleri, sitotoksik olmadıklarını da göstermiştir.

Kısaca, bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde azotun malzeme özelliklerini geliştirdiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada da ilerleyen bölümlerde azotun AW üzerindeki etkisi incelenecektir.



BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

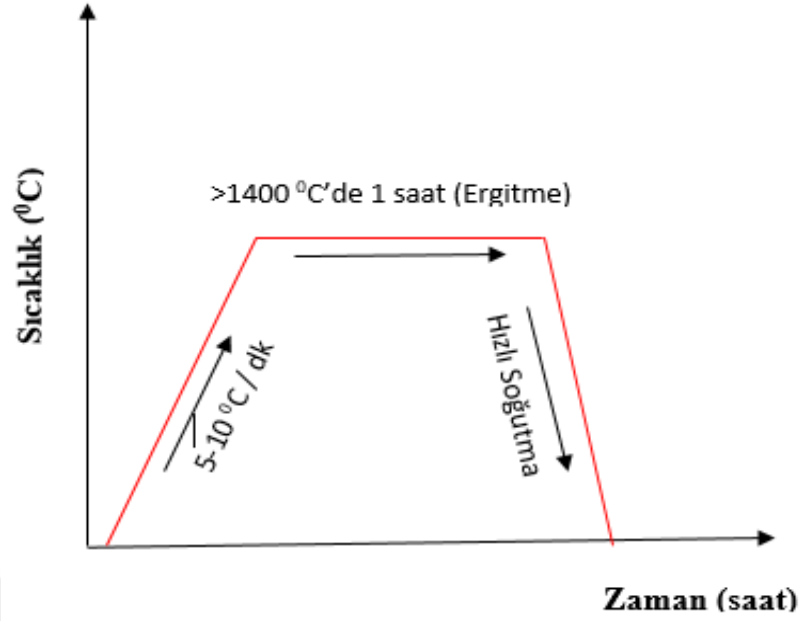
4.1. Apatit – Wollastonit Üretimi

Çalışmada, dört farklı tipte apatit wollastonit numunelerinin üretimi yapılmıştır. Bu numune tipleri cam A-W'nin üretimi (AW1), cam A-W'nin temperlenmesi (AW2), cam AW'nin kristalize edilerek cam seramik yapıda numunenin üretimi (AW3) ve son olarak azot katkılı AW (AW4) numunelerinin üretimi şeklindedir.

Literatürde AW üretimi için farklı prosesler mevcuttur. Bu prosesler klasik olarak, cam ergitme metodu veya toz halindeki numunenin sinterlenerek bulk numunenin üretimi şeklindedir. Bu metotların yanında sol-jel yaklaşımı da kullanılan üretim yöntemlerinden bir diğeridir. Bu çalışmada ise cam ergitme metodundan yararlanılarak numunelerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

AW cam numunenin üretim süreci çeşitli termal işlem kademelerinin birleştirilmesi ile oluşur. Ergitme yöntemi, malzemenin ergitilmesi ve sıvı fazın oluşturulması, sıvı fazda bir süre bekleme ve sıvı halde amorf yapıda bulunan malzemenin oda sıcaklığında da amorf yapısını koruyabilmek için hızlı soğutma aşamalarından meydana gelmektedir. Ergitme yönteminin temel yaklaşımı bu şekildedir.

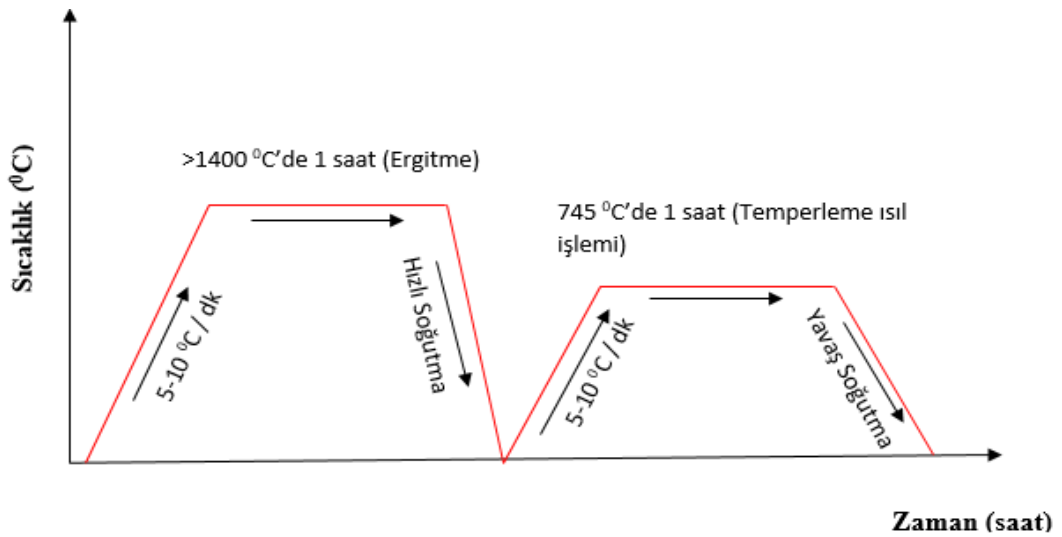
Bu çalışmada da cam AW numunelerinin üretimi için hazırlanan karışım alümina pota içerisinde ergitilmiştir. Daha sonra ergitilmiş cam, grafit kalıplara dökülerek hızlı soğutma işlemi yapılmıştır. Ergitme işlemi 1400 °C nin üzerindeki bir sıcaklıkta 1 saat boyunca gerçekleştirilmiş ve sıvı haldeki malzemenin amorf yapısını koruyabilmek için grafit kalıplara dökülerek kritik soğuma hızının üzerinde soğutma işlemi yapılmıştır. Ergitme işlemi için fırın sıcaklık artış hızı 5-10 °C / dk arasındadır. Cam A-W üretiminin işlem adımları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: AW1 üretim prosesi

AW1 numunelerin üretiminden sonra farklı sıcaklıklarda malzeme içerisinde kristal dönüşümlerin nasıl değiştiğini gözlemlemek için, üretilen AW1 numunesi temperleme ve kristalizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

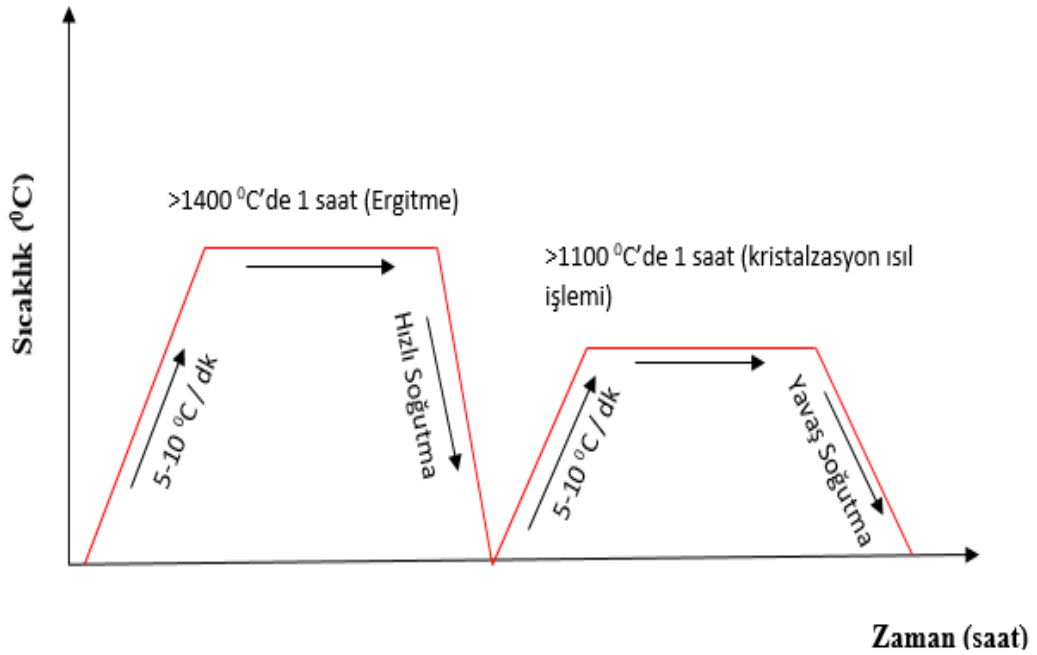
Temperleme işlemi için üretilmiş olan cam numunelerden bir kısmı 745 °C'de 1 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Temperleme işlemi için de fırın sıcaklık artış hızı 5-10 °C / dk arasındadır. Temperleme işleminin uygulama adımları da Şekil 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.2: AW1 numunesinin üretiminden sonra numuneye uygulanan temperleme ısıtılması

Üretilen numune tiplerinden bir diğeri ise AW1 numunelerinin kristalize edilmiş ve cam seramik yapısına dönüştürülmüş halidir. AW1 numunede cam seramik oluşumu için gerekli kristalin dönüşümler, tek bir sıcaklıkta meydana gelmemektedir. Kristalizasyon ısıl işlemi malzemede kristal yapı oluşumlarının başladığı bir başlangıç sıcaklığı ve bu kristal yapı oluşumlarının tamamlandığı bir bitiş sıcaklığından oluşmaktadır. İlk kristalin dönüşüm temperleme sıcaklığının hemen üzerinde gerçekleşmektedir. Cam seramik yapısının oluşup dönüşümlerin bittiği sıcaklık ise bu çalışma için aynı zamanda toz üretim yöntemiyle üretilen malzemede de sinterleme sıcaklığı olarak da kabul edilen 1150 °C'dir.

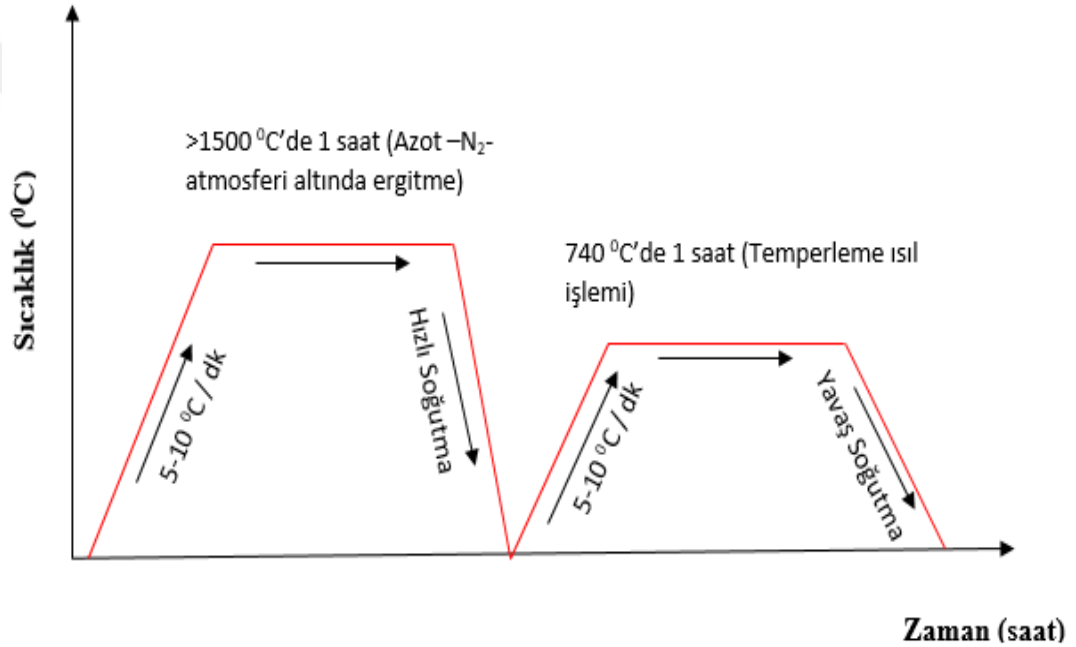
Bu yüzden, AW1 yapısından AW3 üretimi için yaklaşık 1150 °C civarında 1 saat boyunca kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmıştır. AW1'in üretimi ve temperleme işlemlerinde olduğu gibi kristalizasyon yapılırken de fırın sıcaklık artış hızı 5-10 °C / dk arasındadır. Şekil 4.3'te kristalizasyon ısıl işleminin adımları gösterilmiştir.



Şekil 4.3: AW1 üretiminden sonra cam seramik yapının oluşumu için kristalizasyon ısıl işlem çevrimi

Bu aşamaya kadar üretilmiş olan diğer üç numuneden farklı olarak, ergime sırasında azot içeren koruyucu atmosfer ortamında bir malzeme daha üretilmiştir. Azot atmosferi altında üretilmiş olan bu numunenin renginde değişim farkedilmiş, renginin siyaha

kaydığı gözlemlenmiştir. Bunun üzerine, azotun yapıya nüfuz ettiği ve bir bileşik oluşturduğu ya da yapı içerisinde bir bileşik meydana getirmeden başka bir reaksiyonun oluşmasını teşvik ederek yapıyı terk ettiği gibi iki ihtimal olabileceği düşünülmüştür. Azot atmosferi altında üretilmiş olan bu numunenin üretiminde de kullanılan yöntem ergitme yöntemi olup ergime sıcaklığı 1500 °C'nin üzerindedir ve AW4 numunesi için fırın çıkış sıcaklığı diğer üç numune de kullanılan değerler ile aynıdır. Bunun yanında AW4 için 740 °C'de 1 saat süre ile temperleme ısıl işlemi yapılmıştır. Azot katkılı numunenin üretim prosesi Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

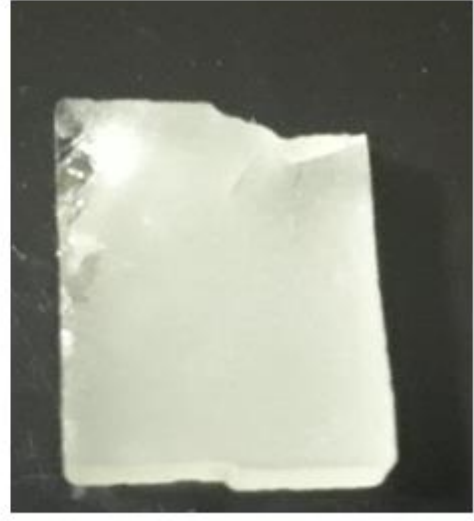


Şekil 4.4: AW4 numunesinin üretim prosesi

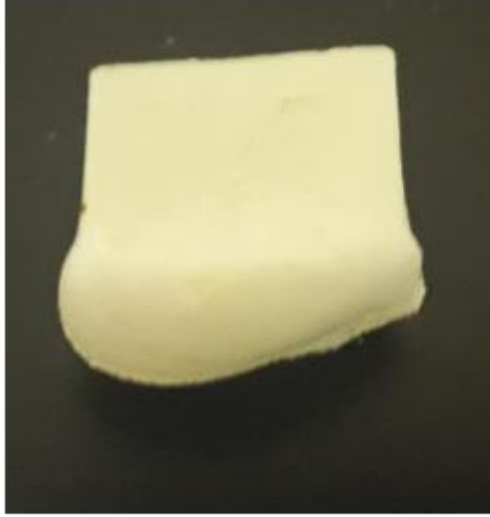
AW4'ün üretiminden sonra ise içerisinde azotun varlığı EDS, XRD ve FTIR gibi analiz teknikleriyle tespit edilmeye çalışılmıştır. Daha sonra da bu numunenin diğer üç AW numunesine kıyasla mekanik özelliklerde nasıl bir değişim oluşturduğu üzerine araştırmalar sürdürülmüştür. Şekil 4.5'te her numune tipinin bir görüntüsü verilmiştir ve arada renk farklılıkları iç yapılarında meydana gelen değişikliğin bir habercisidir.



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.5: a) AW1, b) AW2, c) AW3, d) AW4

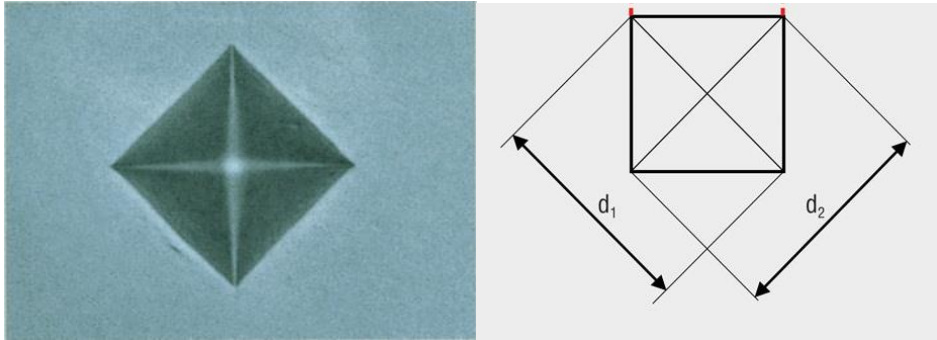
Literatürde, Bioglass ismiyle ticarileştirilmiş olan biyoaktif malzeme içerisine azot dop etme çalışmaları mevcuttur ancak AW içerisine azot katkısı ile ilgili bir çalışmaya rastlanılamamıştır. Bu çalışmada ise AW4 üretimi, bu tezin diğer çalışmalardan farklı yönünü oluşturmaktadır. Çalışmanın devamında da numunelere uygulanan analizlerden bahsedilecektir.

4.2. Sertlik Testi

Malzemeler üzerinde mekanik özelliklerin tespiti için yapılan en genel deneylerin başında, sertliğinin ölçülmesi gelmektedir. Bunun başlıca sebebi, bir malzemenin sertliği ile diğer mekanik özellikleri arasında paralel bir ilişkinin bulunmasıdır. Örneğin; bazı malzemelerin akma mukavemeti, kırılma tokluğu gibi değerleri sertliğe bağlı olarak yaklaşık bir değer şeklinde hesaplanabilmektedir. Sertlik, malzemelerin çizilmeye, kesilmeye, aşınmaya ve delinmeye karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır.

Sertlik ölçme genellikle, konik veya küresel standart bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direnci ölçmekten ibarettir. Batıcı uç kullanılarak statik yük altında yapılan sertlik deneylerini 4 grupta inceleyebiliriz. Bunlar Rockwell, Brinell, Vickers ve Knop'tur.

Bu çalışmada Vickers yöntemi uygun görülmüştür. Bunun başlıca nedenleri arasında bu ölçümün daha hassas ve yapıda bulunan farklı fazların dahi ayrıca sertliğinin belirlenebilmesine olanak tanınmasıdır. Vickers sertliği, yüke bağlı değildir. Bu da tercih nedenlerinden biridir. Aşağıda Şekil 4.6'da Vickers sertlik ucunun malzeme üzerinde oluşturduğu iz gösterilmiştir.



Şekil 4.6: Vickers sertlik ucunun malzeme üzerinde oluşturduğu iz

Malzemenin Vickers sertlik değeri ise aşağıda yer alan denkleme (4.1) göre hesaplanmaktadır.

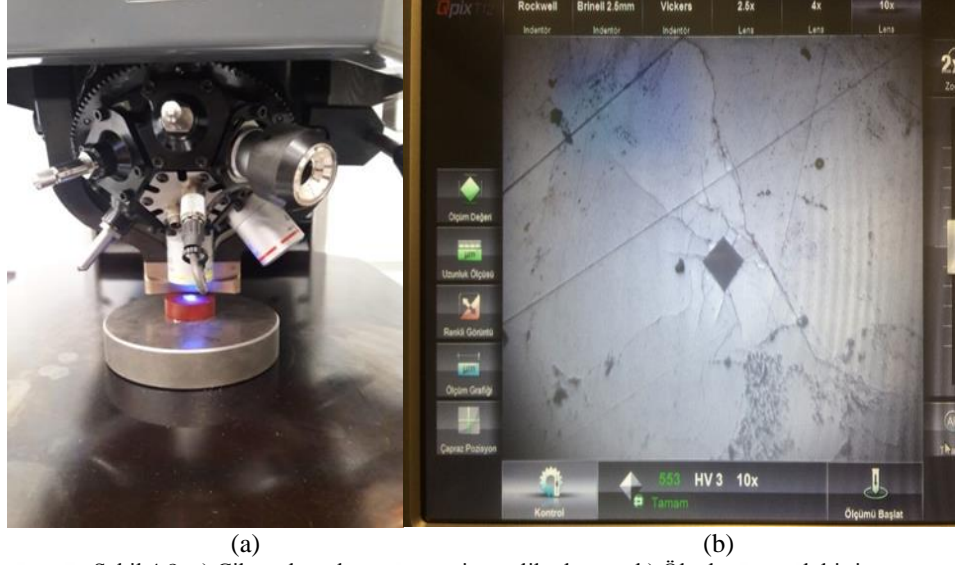
$$HV = \frac{1,8544 \times P}{d^2} \quad (4.1)$$

Bu denklemde, P uygulanan yük (kg), d iz köşegenlerinin ortalaması ve Şekil 4.6'da görülen d_1 ve d_2 değerleri de malzeme içerisine batan sertlik ucunun malzeme üzerinde oluşturduğu izin sırasıyla ölçülen köşegen uzunluklarıdır.

Bu çalışmada, laboratuvar ortamında kullanılan sertlik cihazı QNESS marka Q750M modeli çok fonksiyonlu sertlik ölçme cihazıdır. İşlemler, HV3 parametresi kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin farklı noktalarından 5'er adet sertlik ölçümü yapılarak daha gerçekçi sonuçlar almak hedeflenmiştir. Hesaplamalar yapılırken bu 5 değerlerin ortalaması kullanılmıştır. Aşağıda Şekil 4,7 ve Şekil 4.8'de bu cihazın kendisi, numunelerin cihazda sertlikleri ölçülürken örnek işlem görüntüsü ve ölçülmüş olan örnek bir izin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.7: QNESS marka Q750M Modelli çok fonksiyonlu Sertlik ölçme cihazı



Şekil 4.8: a) Cihaza konulan numunenin sertlik ölçümü, b) Ölçülmüş örnek bir iz

Çalışmada sertlik değerleri ölçülürken izin etrafında oluşan çatlak boyutlarının da ölçülmesi önem arz etmektedir. Çünkü bu çatlak boyları daha sonra yapacağımız indentasyon tekniği ile hesaplanacak kırılma tokluğu değerlerinin tespitinde kullanılacaktır.

4.3. Kırılma Tokluğu Hesaplanması

Seramiklerin kırılma tokluğunun tespit edilmesinde birçok metot kullanılmaktadır. Test numunelerinin hazırlanışlarının zor olması ve birkaç farklı testin sonucuna dayanması bu metotların kullanımlarını kısıtlı hale getirmektedir. Bu metotların zorluklarının aşılabilmesi için indentasyon tekniği geliştirilmiştir. İndentasyon tekniği ile çok fazla teste ihtiyaç olmadan sadece sertlik ve buna bağlı çatlak boyuna dayalı daha basit bir formülasyon ile sonuçlar hesaplanabilmektedir [82].

Özellikle seramikler gibi gevrek ve sert yapıdaki malzemelerde indentasyon tekniği ile kırılma tokluğunun tespiti fikri ilk olarak Palmqvist tarafınan ortaya atılmıştır. Vickers sertlik testini metal karbürlerde kullanan Palmqvist, kırılma süreci ile sertlik gibi diğer önemli parametreler arasında ilişki kurmuştur. Daha sonra bu teknik diğer araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir [82].

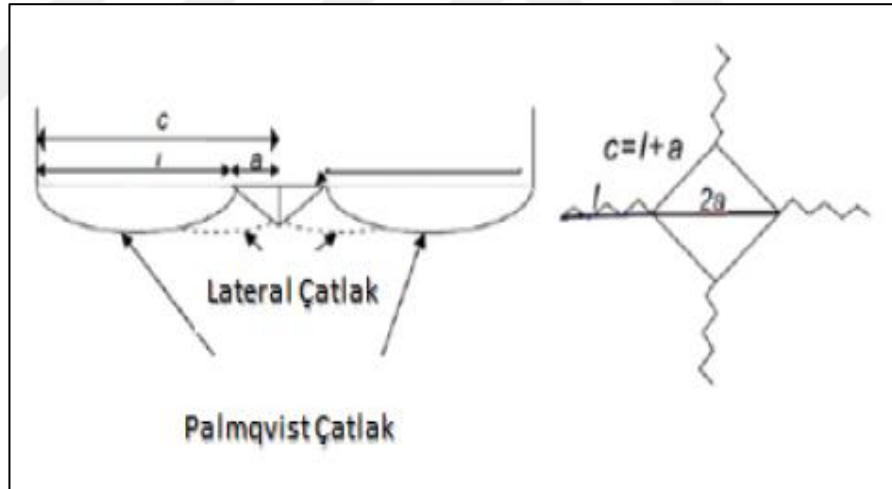
İndentasyon tekniği ile kırılma tokluğu hesaplamalarında 3 temel model mevcuttur. Bu modellerden ilki Palmqvist modeli, diğer model Half-Penny olarak bilinen metot, üçüncü model ise eğri uydurma (curve fitting) metodudur.

Palmqvist modelinde sertlik ucunun oluşturduğu “d” izinin yarısı “a” ile ifade edilmektedir. “C” ile ifade edilen değer ise çatlak boyu (l) ile “a”nın toplamından oluşmaktadır. Buradan “c/a” değeri Palmqvist modelinde belirlenmiş denklemlerde (Tablo 4.1) yerine konularak kırılma tokluğu hesabı yapılmaktadır.

Tablo 4.1: Palmqvist modelinde kullanılan örnek formülasyonlar

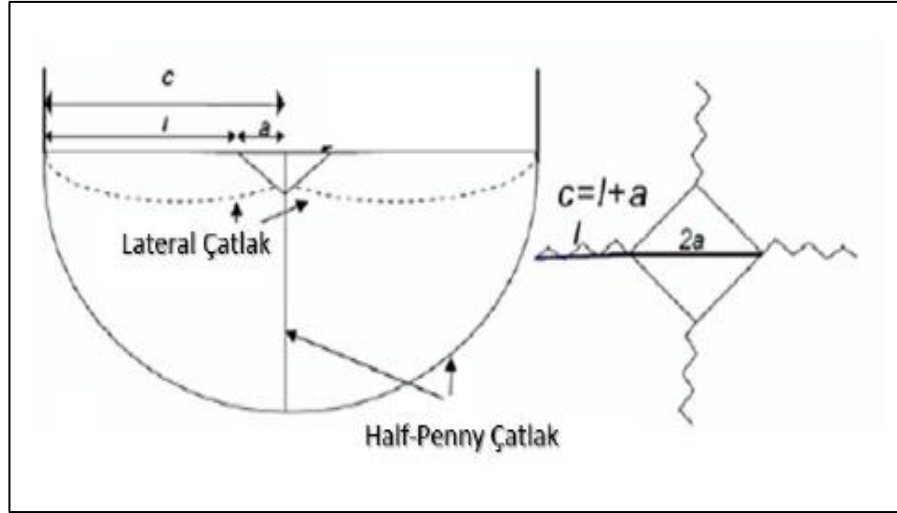
Formül		Referans
$Kc = 0,0264 \times (Hv \times a) \times (E/Hv)^{0,4} \times (l^{-0,5})$	(4.1.1)	[83]
$Kc = 0,015 \times (l/a)^{-1/2} \times (E/H)^{2/3} \times (P / c^{3/2})$	(4.1.2)	[82]
$Kc = 0,035 \times (l/a)^{-1/2} \times (Hv / E\Phi)^{-2/5} \times (Hva^{1/2} / \Phi)$	(4.1.3)	[84]

Palmqvist modelinde çatlak izi ise şekil 4.9'deki gibi hesaplanmaktadır.



Şekil 4.9 Palmqvist çatlak ölçümü [82]

Half-Penny modelinde de benzer bir yaklaşım söz konusudur. Palmqvist modeli ile aralarındaki fark $c/a < 2,5$ ise genelde kırılma modelinin Palmqvist modeli olduğu düşünülürken $c/a \geq 2,5$ ise modelin Half-Penny yaklaşımına daha uygun olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda hesaplamalar yapılırken Palmqvist metodunda genellikle çatlak boyu (l) dikkate alınırken, Half-Penny modelinde “c” değeri dikkate alınmaktadır. Şekil 4.10'da Half-Penny çatlak izi hesaplaması gösterilmiştir.



Şekil 4.10: Half-Penny çatlak ölçümü [82]

Half-Penny yönteminde de kullanılan bazı örnek formülasyonlar tablo 4.2’de verilmiştir.

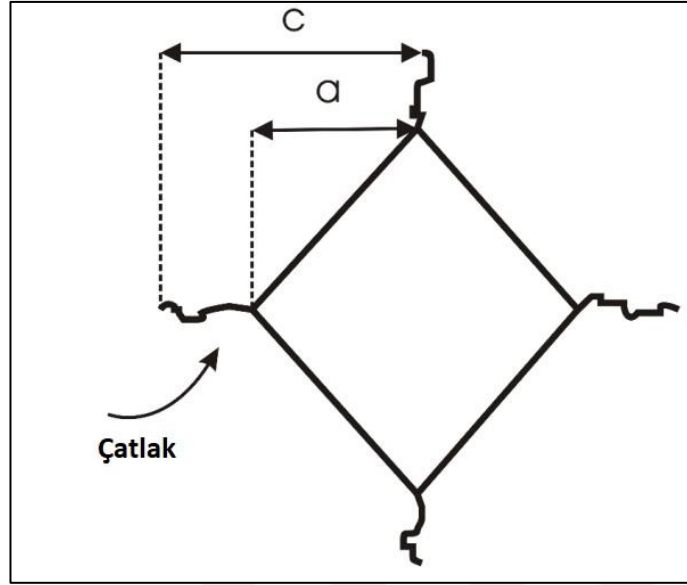
Tablo 4.2: Half-Penny modelinde kullanılan örnek formülasyonlar

Formül	Referans
$Kc=0.0752 \times P / c^{3/2}$	(4.2.1) [82]
$Kc=0.129 \times (c/a)^{-3/2} \times (Hv / E\Phi)^{-2/5} \times (Hva^{1/2} / \Phi)$	(4.2.3) [82]

Bu iki yaklaşımın yanında eğri uydurma (curve fitting) modeli de bulunmaktadır. Bu model, halihazırda yaygın olarak kullanılan modellerin sonuçlarını bir araya getirerek oluşturulmuş formülasyonları içermektedir.

Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilen denklemlerde; “Kc: Kırılma Tokluğu (MPa.m^{1/2}), P: Yük (kg), a: sertlik izinin köşe uzunluğunun yarısı (d/2) (m), c: Radyal çatlak boyu (m), E: Elastisite modülü (GPa), Hv: Vickers sertliği (GPa), l: Palmqvist çatlak boyu (m), Φ: 2,7 sabit” olarak tanımlanmaktadır.

Yukarıdaki bu yaklaşımlar incelendiğinde birçoğunun elastik modül gibi bazı ekstra verilere ihtiyaç duyduğu görülmektedir. Bu çalışmada ise mekanik özelliklerin tespiti için malzemede mikroVickers sertlik ölçümleri ve indentasyon metoduyla kırılma tokluğu hesabı yapılmıştır. İndentasyon tekniği daha basit ve sertlik ile sertlik izinin çevresinde oluşan çatlak boyunun ölçümü esasına dayanmaktadır. İndentasyon tekniğinde çatlak boyu Şekil 4.11’deki gibidir.



Şekil 4.11: İndentasyon tekniğiyle çatlak ölçümü

Kırılma tokluğu hesaplanırken kullanılan indentasyon tekniğinden elde edilen verilerin yerleştirildiği denklem (4.2) aşağıda verilmiştir.

$$K_{Ic} = \frac{Hv \cdot k \cdot 0,15 \cdot \sqrt{a} \cdot (C/a)^{-\frac{3}{2}}}{I} \quad (4.2)$$

Burada K_{Ic} : kırılma tokluğu, Hv: vickers sertlik değeri, a: izin yarısı (d/2), c: çatlak boyu, k: düzeltme faktörü (C/a için yaklaşık 3,2), I: sabit (3) ifade etmektedir.

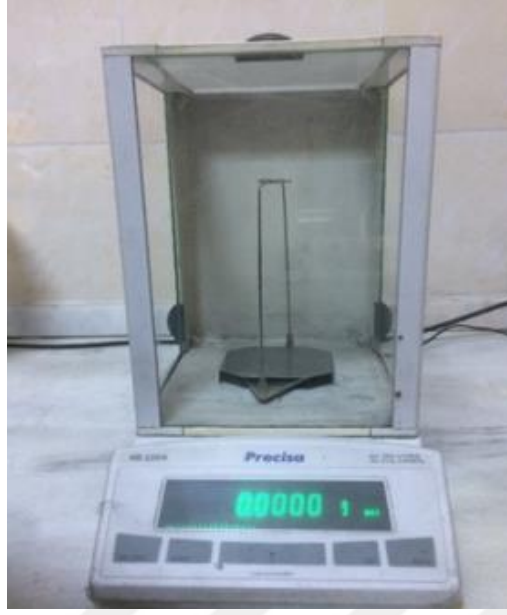
4.4. Yoğunluk Ölçümü

Üretilen AW numunelerinin yoğunluklarının belirlenmesinde klasik olan Arşimet prensibinden yararlanılmıştır. Bu prensibe göre, bir cismin bir sıvının içine tamamen batması belli bir miktar sıvının yer değiştirmesine sebep olmaktadır. Arşimet prensibine göre bu yer değiştiren sıvının kütlesi o cismin hacmine eşittir.

Arşimed prensibinde yoğunluk hesabı aşağıda yer alan denklem (4.3) ile yapılmaktadır:

$$\text{Arşimet Yoğunluğu} = \frac{\text{Cismin Havadaki Ağırlığı}}{\text{Havadaki Ağırlık} - \text{Sudaki Ağırlık}} \times \text{sıvı yoğunluğu (Su için 1 g/cm}^3) \quad (4.3)$$

Çalışmada, Precisa marka hassas terazi kullanılmıştır. Bu cihaz da şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12: Precisa marka hassas terazi

4.5. XRD Analizi

X-Işını difraktometresi bir kristal yapıda yer alan atomik düzlemlerden farklı açılarda gelen X ışını dalgalarının kırınarak yansması ve bu yansıyan ışının dedektör tarafından algılanarak geri sayılması esasına dayanmaktadır. Her elementin kendine özgü bir karakteristik ışması mevcuttur. XRD analizi, elementlerin bu özelliğinden yararlanılarak yapıda bulunan fazların tespit edildiği analiz yöntemidir.

Çalışmada, XRD analizi için Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yer alan Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Şekil 4.13'te XRD analiz cihazı görülmektedir.



Şekil 4.13: Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi

X ışını kaynağı olarak, 1.54059\AA dalga boylu Cu/K-alfa1 ışını kullanılmıştır. X ışınları taraması 5° ile 90° arasında $3^\circ/\text{dk}$ 'lık hızla gerçekleştirilmiştir. Ancak XRD verileri incelendiğinde beklenen fazların karakteristik piklerinin 25° ile 55° arasında yoğunlaştığı tespit edilmiştir. XRD numuneleri hazırlanırken toz haline getirilmiş AW bir kalıpta preslenerek pelet haline getirilmiş sırasıyla temperleme ve kristalizasyon yapılmış ve bu numunelerin XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. AW4 numunesi ise katı (bulk) numune olarak üretilmiştir. AW4, XRD incelemesi için kristalize edilmiş katı (bulk) haldeki malzemeden halkalı değirmende öğütülerek hazırlanmıştır.

4.6. SEM, FESEM ve EDS Analizi

Katı malzemelerin mikroyapısını incelemek için geliştirilen bir yöntem taramalı elektron mikroskopu (FESEM) analizidir. FESEM cihazı ile optik mikroskop ya da SEM gibi yöntemlere göre daha yüksek büyütmeleme çıkılarak daha doğru sonuçlar veren elementel analiz (EDS) yapılabilmektedir. Bu çalışmada FESEM analizi için Sakarya Üniversitesi Merkez Laboratuvarında (SARGEM) yer alan FEI Quanta FEG 450 modeli cihaz kullanılmıştır. Cihazın örnek görüntüsü Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14: FEI Quanta FEG 450 FESEM analiz cihazı

Çalışmada AW1, AW2, AW3 ve AW4 numunelerinin mikroyapıları ve EDS analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar ilerleyen bölümlerde paylaşılmıştır.

4.7. FTIR Analizi

Kızılötesi (IR) spektroskopisi molekül yapısında oluşan bağların tespit edildiği bir tür titreşim spektroskopisidir. Bu analiz yönteminde ışınım şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınmaktadır. Bu yöntem ile moleküler bağların tespiti yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki malzemede yer alan bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenir ve iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri tespit edilmektedir.

Bu çalışmada üretilmiş olan AW numunelerinin FTIR analizi Perkin Elmer Spectrum 100 marka cihaz ile Sakarya Üniversitesi Kimya bölümünde yapılmış ve elde edilen sonuçlar literatürde yer alıp gözlenen bantlardan faydalanarak, yapısında hangi fonksiyonel grupların bulunduğunu yorumlanmıştır. Cihazın görüntüsü Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15: Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı.

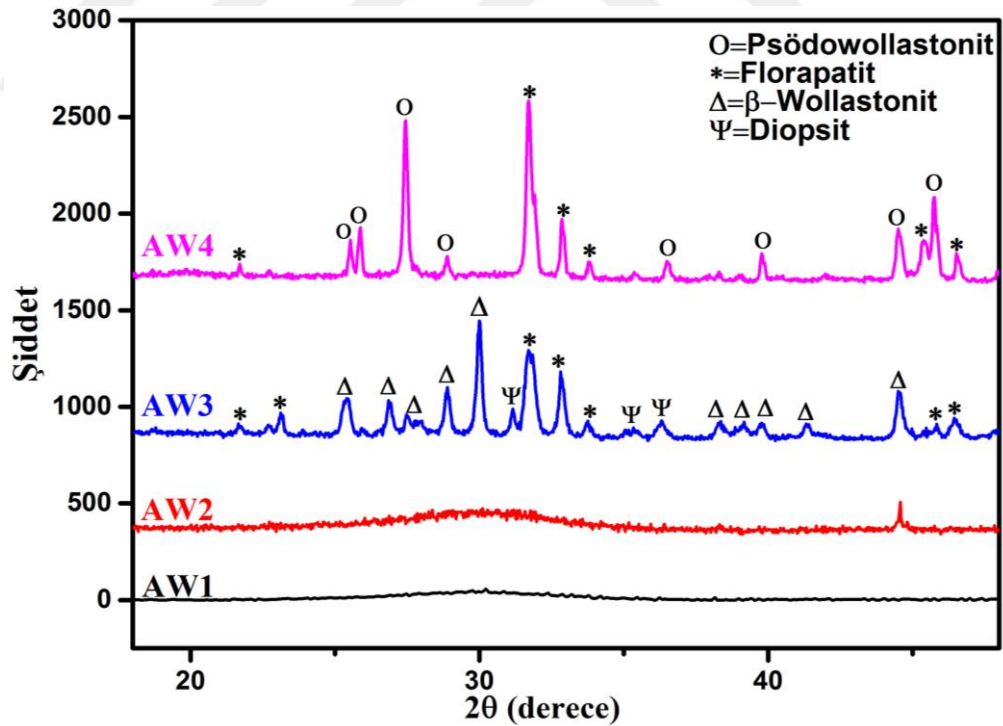
FTIR metodu çalışmada EDS ve XRD analizlerini tamamlayıcı bir yöntem olarak kullanılmıştır. FTIR analizleri AW malzemenin cam yapısından kristal haline dönüşmesine kadar geçen süreçteki yapısal değişim ve AW4'e ait spektrumlar bu malzemeler hakkında fikir sahibi olabilmek için kullanılmıştır. Farklı işlemler görmüş dört tipteki AW numunesi için de FTIR spektrumları alınmıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. XRD Analizi Sonuçları

X-ışını kırınım analizi (XRD) malzeme içerisinde yer alan fazların tespit edildiği analiz olarak tanımlanmaktadır. Şekil 5.1’de dört farklı tipteki numuneye ait XRD verileri gösterilmiştir.

XRD incelemeleri için toz haline getirilen AW1 numuneleri 740 °C’de temperlenmiş ve 1100 °C’nin üzerinde kristalize edilmiştir. AW4 ise kristalize edilmiş katı (bulk) haldeki malzemeden halkalı değirmende öğütülerek hazırlanmıştır.



Şekil 5.1 incelendiğinde AW1 numunesinde herhangi bir kristalin fazın oluşmadığı gözlemlenmiş ve %100 cam yapının oluşumu başarılmıştır. Genellikle AW yapısında cam oluşumunun sağlanması zor bir süreçtir. Proseste olabilecek en ufak kontrol kayıpları yapıda kristalin oluşumların önünü açmaktadır.

Diğer temperleme ve kristalizasyon ısıl işlemi yapılmış olan apatit wollastonit numunelerinde kristalin fazları doğrudan baz camdan geliştirilmiştir. AW1'in kendisi devitrifikasyona yatkındır.

745°C'de AW2 numunesi ise bu sıcaklıklarda çekirdekleşmeye başlamaktadır. Ghosh ve arkadaşlarının çalışmalarında yapmış oldukları DTA analizlerine göre 700°C'nin üzerinde çekirdekleşmenin başladığını ve kristallenmenin 1100 °C'de maksimuma ulaştığını bildirmişlerdir [90]. XRD analiz sonuçlarında elde edilmiş piklerin literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmektedir.

1100°C'nin üzerinde kristalizasyon işlemine tabi tutulan cam seramik AW numunesinden alınan XRD pikleri hakim fazın florapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) ve wollastonit (CaSiO_3) fazı olduğunu göstermiştir. MgO'nun varlığı ise numunede az da olsa diopsitin ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) de oluşumuna neden olmuştur.

XRD analizleri açısından literatür tarandığında, Ercenk yapmış olduğu çalışmada CaO, Al_2O_3 , P_2O_5 , MgO ve SiO_2 sisteminin kinetiğini incelemiştir. Ercenk çalışmasında cam haldeki kompozisyonu 825 °C ve 1000 °C'de 1'er saat bekleterek kristalin oluşumlarının ve faz dönüşümlerinin gelişimini gözlemlemiştir. Çalışmaya bakıldığında yaklaşık %10 civarı MgO'nun varlığı Ercenk'in çalışmasında whitlokite ve diopsit fazlarının bir arada oluşumunu teşvik etmiştir. Bunun yanında wollastonit ve anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) varlığı tespit edilen diğer fazlardır. Buradan alüminanın AW sistemlerinde potansiyel olarak anortit fazının oluşumuna destek olduğu sonucu çıkarılabilir. Yapılan bu çalışmada ise apatit fazının varlığından söz edilmemiştir [87].

Ghosh ve arkadaşları ise, CaO, Al_2O_3 , P_2O_5 , CaF_2 ve SiO_2 sistemine %15 civarı MgO ekleyerek sistemin kinetiğini incelemişlerdir. Bunun yanında çalışmada çok küçük miktarlarda ise Na_2O , B_2O_3 ve TiO_2 'nin de kullanıldığını görülmektedir. Ghosh ve arkadaşları, kompozisyonu 1550 °C'de 3 saat boyunca ergitmişler ve hızlı soğutma ile cam yapısı elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu cam yapısını 740 °C'de 5 saat ve 935 °C'de 10 saat boyunca bekletmişlerdir. Daha sonra DTA analizi yaparak 739 °C ile 884 °C

arasında çekirdekleşmenin başladığını ve 934 °C’de ise büyümenin gerçekleştiğini tespit etmişler ve kristal oluşumunu gözlemlenmişlerdir. Yapmış oldukları XRD analizi ile oluşan kristallerin floarapatit ve diopsite ait olduğunu belirlemişlerdir [90].

Park ve arkadaşlarının apatit wollastonit cam seramik yapısına alümina ekleyerek yapmış oldukları çalışmada ise 780, 900, 1000 ve 1100 °C’lerde sinterlenen AW numuneleri üzerinde inceleme yapılmıştır. 780 °C’de sinterlenen numunede sadece apatit varlığı gözlenirken, 900 ve 1100 °C’lerde yapıda apatit ve beta wollastonit oluşumlarına rastlanmıştır. 1100 °C’ye çıkıldığında ise apatit pikleri azalarak bir kısmı whitlokit kristallerine dönüşmüştür [69].

Benzer literatür çalışmaları incelendiğinde, Ca, Mg, Si ve P elementlerinin olduğu yerde whitlokit yaygın elde edilen fazdır. El-Meliegy ve arkadaşları 900 – 940 °C’de yapmış oldukları sinterleme işlemlerinde whitlokit fazına rastlamışlardır [87]. Bu tezde gerçekleştirilen çalışmada ise magnezyumun yetersiz kalmasının bu fazı teşvik edemediği düşünülmüştür.

Genel olarak anortit fazının ise 850 °C’nin üzerinde kristalleştiği bildirilmiştir. Diopsit fazı, CMAS cam seramik sistemler için ortak fazdır. Nonami ve arkadaşları, diopsitin yapay kemik ve diş kökleri için faydalı olduğunu bildirmişlerdir [87].

AW cam seramik yapısında apatit ve wollastonitin oluşturulması ana hedefdir. Bu çalışmada bu hedef XRD analizinde elde edilen piklerden gözlemlendiği üzere başarıyla üretilmiştir. Yukarıda literatürden verilen örnekler incelendiğinde apatit ve wollastonitin yanında whitlokit, anortit, diopsit oluşabilecek diğer potansiyel fazlar olduğu gözlemlenmiştir. Bu tezde de diopsitin varlığı bu potansiyelin gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Bu bakımdan tezde elde edilen veriler literatürle desteklenmektedir.

İncelenen literatür bilgilerinden çıkarılacak bir diğer sonuç ise, benzer kompozisyonlar kullanılmasına rağmen her çalışmada oluşan fazların farklılık gösterdiği, hatta kimi çalışmalarda apatit veya wollastonit fazının oluşmadığıdır. Bu bilgilerden yapıda oluşan fazların farklılık göstermesinin nedenleri; sistemin kimyasal bileşimi, üretim yöntemi, atmosfer şartları, işlem sıcaklığı, ergitme süresi, ısıtma ve soğutma hızları gibi parametrelerden önemli ölçüde etkilenmesi olarak yorumlanmıştır. Bu parametreler yapının faz kompozisyonunu, mikroyapısını değiştirerek AW’nin mekanik özellikleri ve biyolojik özelliklerini oldukça etkilemektedir.

Azot katkılı numuneye ait XRD analiz sonucu incelendiğinde, azot atmosferinden geçirilen ergimiş haldeki AW yapısında faz kompozisyonunun etkilendiği, azotun yapıda değişikliklere yol açtığı oluşan pik farklılıklarından görülmektedir. Buradan görünen bir etki azotun kristal oluşumunu baskıladığı ve cam yapısının kararlılığını arttırdığıdır.

Kristalin fazda yaklaşık olarak $2\theta=30^\circ$ 'de yer alan beta wollastonit pikinin azot katkılı numunede kaybolduğu ve yerine yaklaşık $2\theta=28^\circ$ 'de wollastonitin bir diğer versiyonu olan psödowollastonitin oluştuğu tespit edilmiştir. Azotun apatit yapısını bozmadığı ve aksine florapatit pikinin şiddetini kuvvetlendirdiği gözlemlenmiştir. Bu da azotun apatit oluşumunu desteklediği anlamına gelebilir. Le Sauze ve arkadaşları azotun fosfat yapısının kimyasal kararlılığını da arttırdığını bildirmişlerdir [70]. Bu bilgi çalışmada elde edilen verilerle bu çalışma ile örtüşmektedir.

Ancak Hanifi ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada bu bilginin aksine %20 civarı azot varlığının yapıda apatitin varlığını ortadan kaldırdığını ve flor ile birlikte gehlenit oluşumunu desteklediğini bildirmişlerdir [89].

Hampshire tarafından yapılan çalışmada oksinitrür camlarının potansiyel olarak M-Si-O-N, M-Si-Al-O-N ve / veya M-Si-Mg-O-N yapısı oluşturduğu bildirilmiştir [70]. Ancak bu tezde elde edilen XRD verileri incelendiğinde nitrür bir faz gözlemlenmemektedir. Bu yüzden azot bağları FTIR analizi ile tespit edilmeye çalışılmıştır.

Nihai olarak AW1, AW2, AW3 ve AW4'e ait fazlar aşağıdaki Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: AW numunelere ait XRD verileri.

Malzeme	Oluşan Faz	PDF Kodu
AW1	Faz Tespit Edilememiştir	-
AW2	Faz Tespit Edilememiştir	-
AW3	Florapatit	71-0880
	Betawollastonit	84-0554
AW4	Diopsit	99-0045
	Florapatit	71-0880
	Psödowollastonit	74-0874

5.2. FESEM, SEM ve EDS Analiz Sonuçları

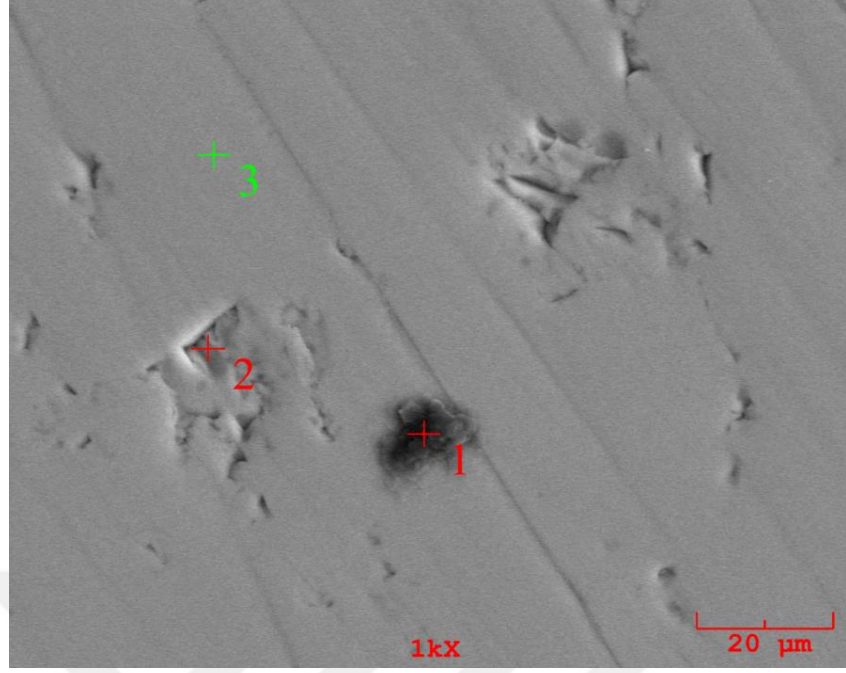
AW numunelerinin mikroyapı incelemeleri için taramalı elektron mikroskobu kullanılmış, morfolojik analizin yanı sıra elementel analiz de yapılmıştır. Mikroyapı incelemeleri yapılmadan önce numuneler seramografik olarak hazırlanmıştır. AW numuneleri bakalite alma, zımparalama ve parlatma işlemlerinden sonra daha iyi görüntü analizi yapılabilmesi için dağlama işlemine de tabi tutulmuştur. Dağlama işlemi için literatürde verilmiş olan bir dağlayıcı formülü denenmiştir [10]. Dağlayıcı olarak 0.05 M HCl çözeltisi kullanılmış ve dağlama süresi olarak numuneden numuneye farklı sürelerde (30 – 40 saniye arası) işlem yapılmıştır. Dağlamanın her AW numunesi için farklı olmasının sebebi numunelerin kimyasal kararlılığında farklılıklar olmasıdır. Tutma süreleri en uzundan kısaya doğru sırasıyla AW3, AW4, AW2 ve AW1 olarak kaydedilmiştir. Bu sonuçtan azotun camın kimyasal kararlılığını geliştirdiği sonucuna varılabilir.

5.2.1. AW1 numunesinin mikroyapı sonuçları

Şekil 5.2’de, AW1 numunesine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’te de EDS analizleri verilmiştir. Görüntü incelendiğinde küçük aşınmaların dışında belirgin bir faz ayrışması ve habbe izlenmemiştir. Literatürde üretilen AW camları incelendiğinde, genelde cam yapısında prosesin hassas kontrol edilememesinden kaynaklı kontrolsüz kristalizasyon izlenmekte olup ayrıca habbe de gözlenebilmektedir [91]. Ancak mevcut çalışmada prosesin hassas kontrolü sonucu bu tür istenmeyen sonuçlar minimize edildiği şekilden açıkça görülmektedir.

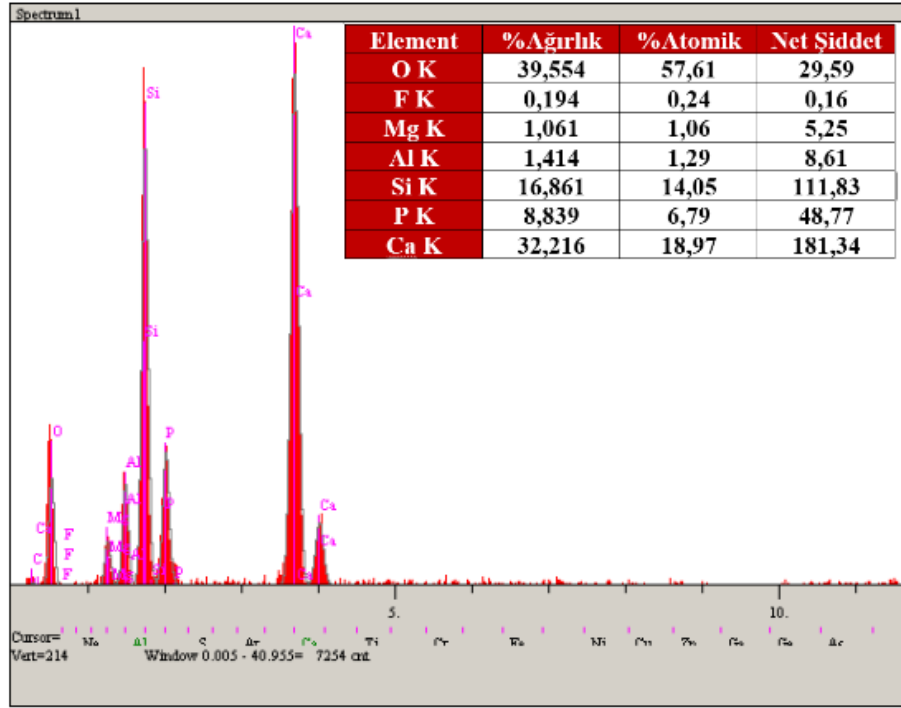
Yüzeydeki izler dökümün yapıldığı grafit kalıp yüzeyindeki pürüzlülüğünden kaynaklandığı düşünülmüştür. Şekil 5.9’da da 1 numara ile gösterilen siyah bölgede porozite olduğu görülmektedir. Bu yüzden mikroyapı görüntüsünden çıkarılacak bir diğer sonuç ise porozite miktarının çok az olduğu ve yoğun bir malzeme elde edildiğidir. Nitekim yoğunluk ölçüm sonuçları da bu durumu desteklemektedir.

AW1 numunesinin cam yapıda olduğuna karar vermek için mikroyapı tek başına yeterli değildir. Yapının cam yapıda olması literatür araştırmaları ile karşılaştırılmış ve XRD analizi ile desteklenmiştir [7].

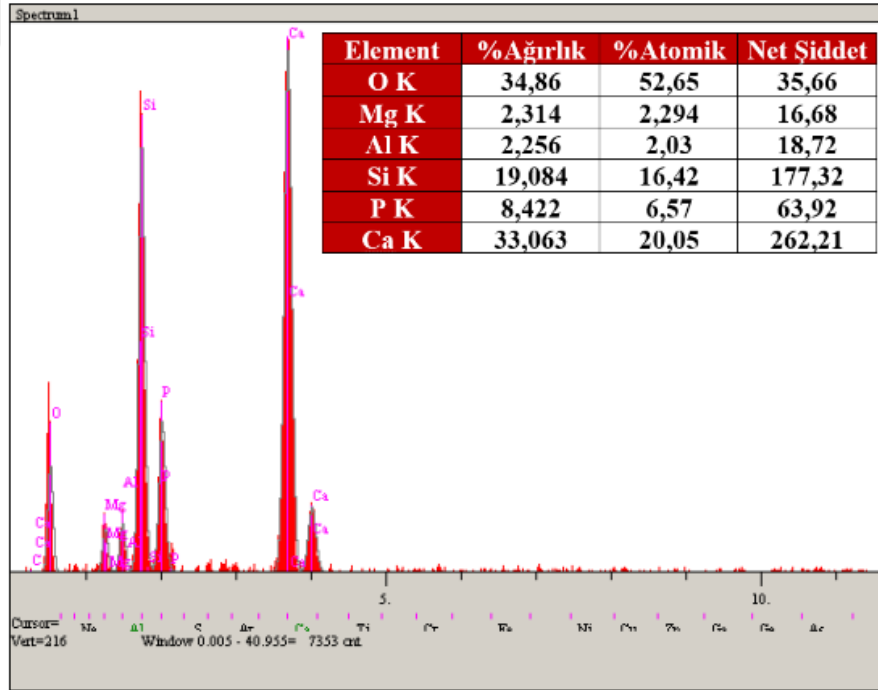


Şekil 5.3: AW1'e ait SEM görüntüsü. (1000X)

Aşağıda yer alan iki şekilde ise AW1 numunesine ait elementel analiz sonuçları verilmiştir. Elementel analizde görüldüğü üzere numunede, kompozisyon hazırlanması sırasında toz karışımına konulan bileşim ve oranlarının elementel bazda neredeyse aynı olduğu tespit edilmiştir ve bu elementlerin ağırlıkça yüzdeleri de görülmektedir. Kalsiyum, fosfor, silisyum, alüminyum, magnezyum, flor ve oksijen başlangıç kompozisyonundaki elementlerdir.



Şekil 5.4: AW1'in SEM görüntüsünde (Şekil 5.3) 1 nolu bölgeden alınan EDS analizi



Şekil 5.5: AW1'in SEM görüntüsünde (Şekil 5.3) 2 nolu bölgeden alınan EDS analizi

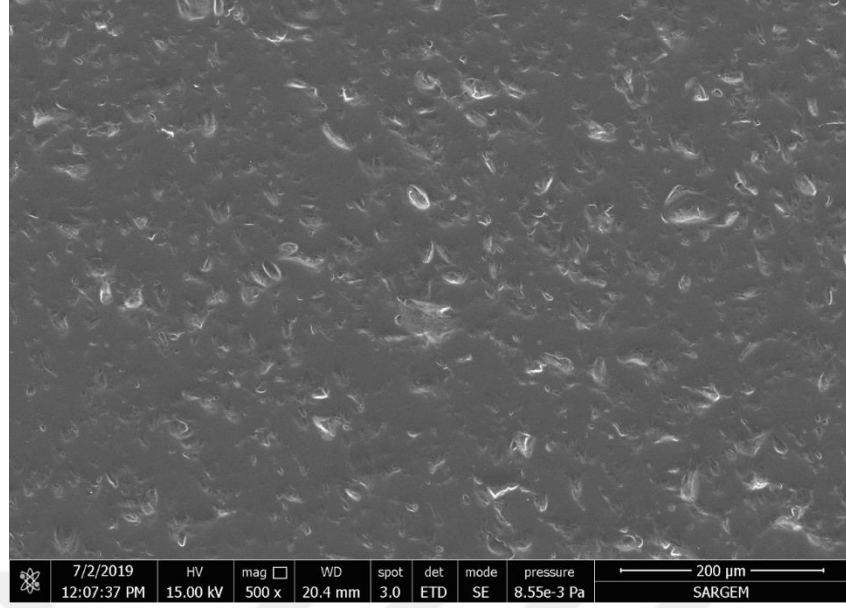
Ercenk'in yapmış olduğu çalışmada bu çalışmaya benzer bir kompozisyon kullanılmıştır. Bu çalışmadan farklı olarak yapıda Ercenk'in çalışmasında CaF_2 bulunmamaktadır. Ercenk'in çalışmasında yapılan SEM ve EDS görüntüleri incelendiğinde yapının gözenekli olduğu görülmektedir. Bu çalışmada yapılan SEM analizi ise malzemenin daha yoğun olduğunu gözlemlenmektedir. EDS analizinde ise hakim elementler bu tezde yapılan çalışmaya benzerdir. Ancak Ercenk'in yaptığı çalışmada MgO içeriği yüksek olduğundan magnezyum pikinin kuvvetli varlığı da dikkat çekmektedir. Bu durum mekanik özellikleri de etkilemektedir. Bu tezde ise malzemenin yoğun olması da mekanik özelliklerini geliştiren bir diğer etmendir [87].

Litearaturde bir diğeri çalışma olan Ghosh ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada kullanılan kompozisyon bu çalışmadaki ile benzerdir. Ghosh ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada da magnezyum oranı yüksektir ve hakim piklerin oksijen, magnezyum, kalsiyum, silisyum, fosfor olduğu dikkat çekmektedir [90].

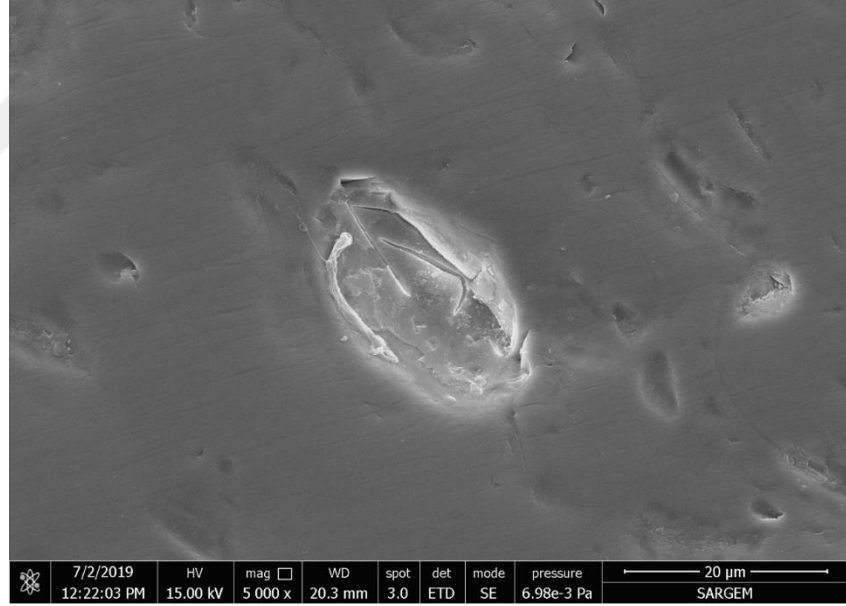
Bu çalışmada ise EDS sonuçlarına bakıldığında, hakim elementlerin oksijen, silisyum, kalsiyum ve fosfor olduğu görülmektedir. Bu durum hakim fazın apatit ve wollastonit olduğuna kanıt oluşturabilir. Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. Farklı çalışmalarda oluşan mikroyapı, EDS ve faz analizlerinin farklı olmalarının sebeplerinin ise kullanılan bileşimden doğrudan etkilendiği sonucuna varılmıştır.

5.2.2. AW2 numunesinin mikroyapı sonuçları

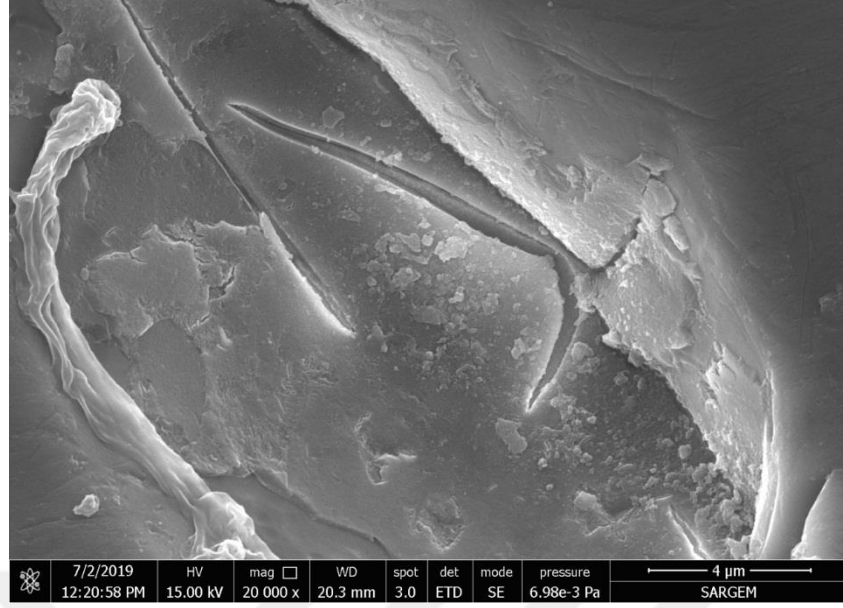
Şekil 5.6'da verilen FESEM görüntüsü incelendiğinde 745 °C'de 1 saat boyunca temperleme ısı işlemine tabi tutulmuş AW numunesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve Şekil 5.9'da elementel analiz sonucu verilmiştir.



Şekil 5.6: AW2 numunesinin FESEM görüntüsü (500X)



Şekil 5.7: AW2 numunesinin FESEM görüntüsü (5000X)



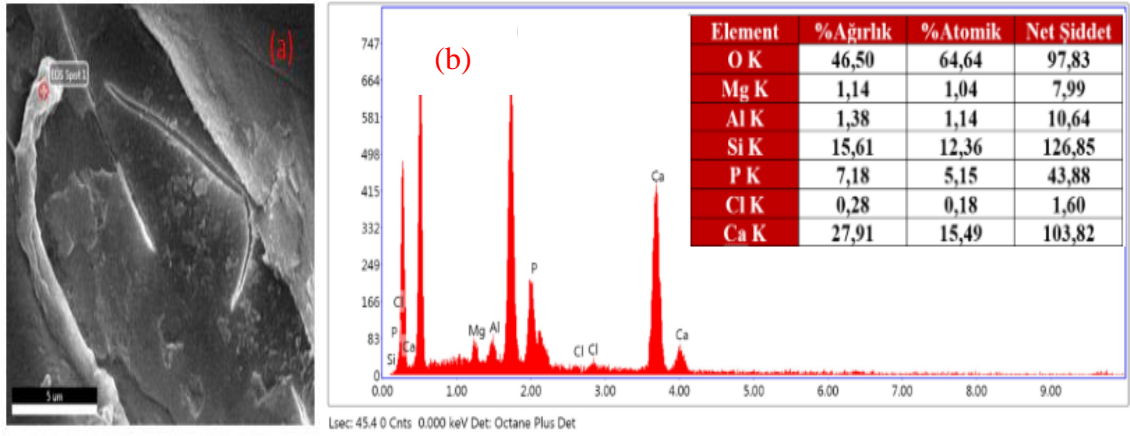
Şekil 5.8: AW2 numunesinde kristal bir oluşumun FESEM görüntüsü (20000X)

Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde AW2 numunesinde 745 °C’de çekirdeklenme başlamış ve az da olsa kristalin oluşumlar gözlemlenmiştir. Bu oluşumun 20000X görüntüsü Şekil 5.8’de paylaşılmıştır. AW esaslı biyoaktif seramiklerde cam yapısının oluşturulması ve korunması oldukça zor bir işlemdir. Proses iyi kontrol edilemezse kristalin oluşumlar kaçınılmazdır.

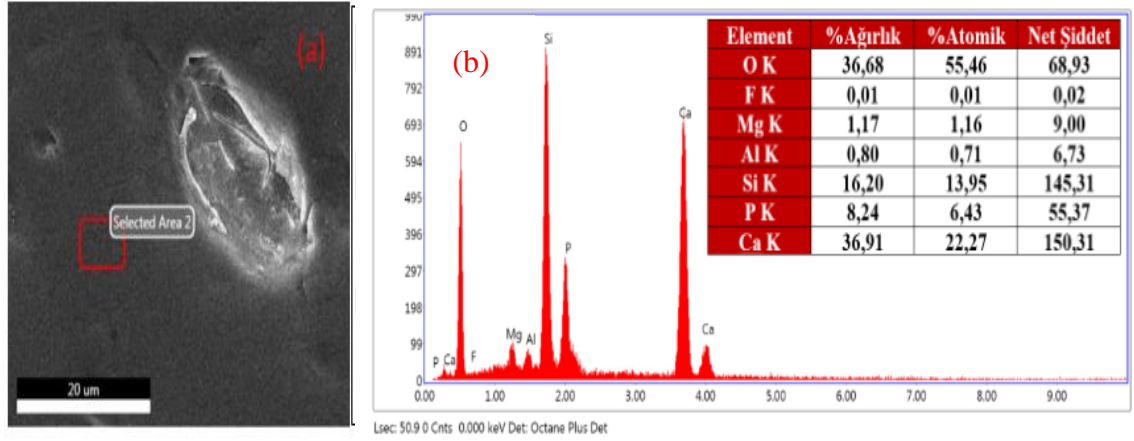
Literatürde yapılan DTA analizleri 700 °C’nin üzerinde çekirdekleşmenin başladığını ve 900 – 1100 °C aralığında da bu oluşumların büyüdüğünü ve kristallenmenin 1100 °C’de maksimuma ulaştığını göstermiştir [90].

Bu bakımdan bu çalışmada elde edilen bulgular literatürle uyumludur. Temperleme ısıl işlemi aynı zamanda numunenin yoğunluğunda ve sertliğinde küçük bir miktar artış sağlasa da AW1’e kıyasla aşırı bir fark oluşmamıştır. Ancak bu işlemi ve takip eden kristalizasyon ısıl işlemleri, AW biyoaktif seramiklerin kinetiğinin anlaşılmasında önemli rol oynamaktadır. Yapıda gözeneklerin azalması ve yoğunluğun artması bulguları da birbirleriyle ve literatür ile örtüşmektedir.

Şekil 5.9’da AW2 numunesinde kristal oluşuma ait EDS analizi görülürken Şekil 5.10’da da bu bölgenin çevresinden alınan EDS analizi gösterilmiştir.



Şekil 5.9: (a) AW2 numunesinde kristal bir oluşumun (1 nolu yer) FESEM görüntüsü (20000X), (b) Kristal oluşumdan alınan EDS analizi

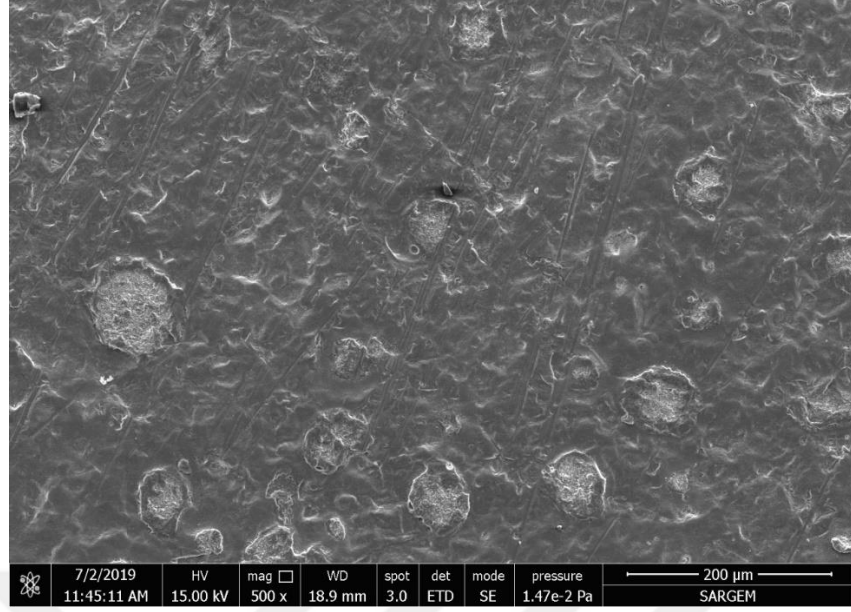


Şekil 5.10: (a) AW2 numunesinde kristal bir oluşumunun çevresinden (2 nolu yer) alınan FESEM görüntüsü (20000X), (b) Kristal oluşumun çevresinden alınan EDS analizi

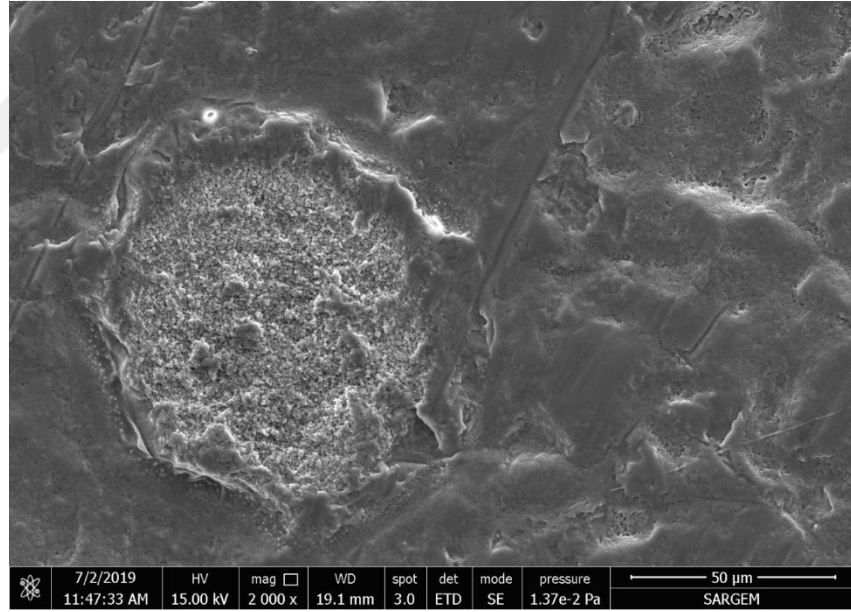
EDS verileri incelendiğinde de yapıda AW1'e göre AW2'de büyük bir değişimin olmadığı ve hakim elementlerin oksijen, kalsiyum, silisyum ve fosfor elementlerinin olduğu ve dolayısıyla hakim fazın apatit ve wollastonit olduğu düşünülmektedir. Yapıda yüksek bir değişimin olmadığı FTIR ve XRD analiz sonuçlarıyla ispatlanmıştır.

5.2.3. AW3 numunesinin mikroyapı sonuçları

Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de elde edilen görüntülerde 1100 °C'nin üzerinde 1 saat boyunca kristalize edilmiş AW numunesine ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.11: AW3'e ait FESEM görüntüsü (500X)

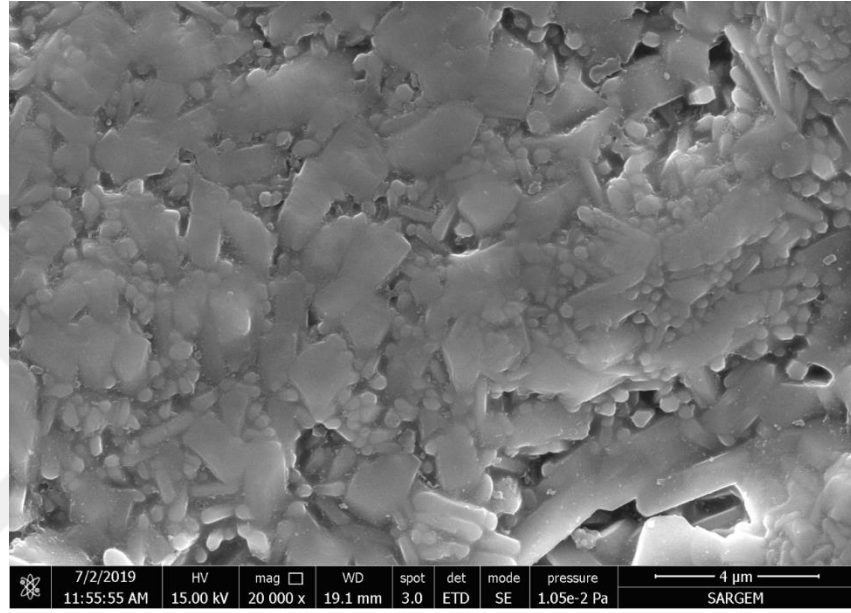


Şekil 5.12: AW3'e ait FESEM görüntüsü (2000X)

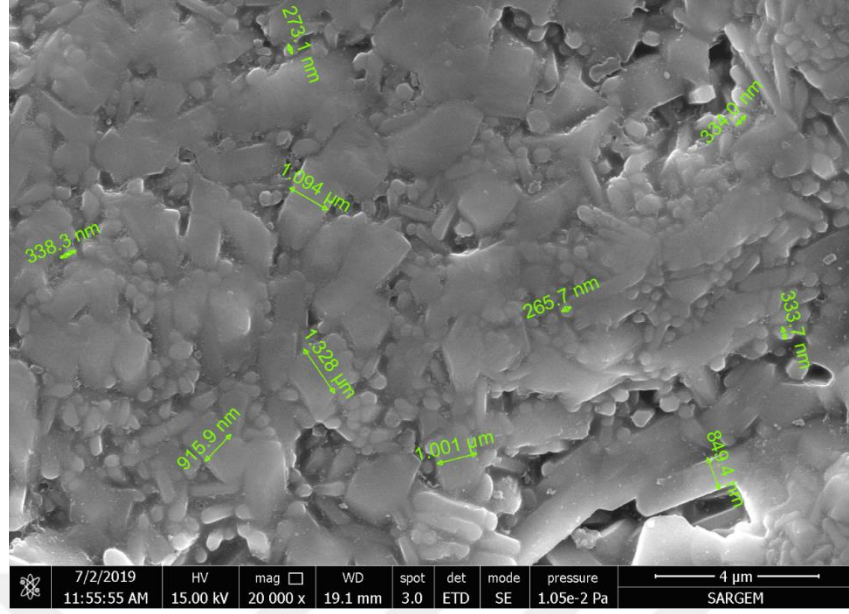
Şekil 5.11 ve 5.12 incelendiğinde yapı içerisinde faz ayrışması görülmektedir. Küresel şekilde yapıdan ayrı duran bu fazın Şekil 5.17'de verilen EDS analizinden görüleceği üzere alüminaya ait olduğu kanıtlanmıştır. Bu fazın çevresinden alınan EDS verilerinde de alüminyuma rastlanması başlangıç kompozisyonunda bulunan alüminanın bir kısmının yapıya katılırken diğer bölümünün ise yapıda çözünmediği anlamına

gelmektedir. Bu durum seramik sistemlerinde istenmeyen ve sık rastlanabilen bir durumdur. İstenmemesinin nedeni malzemede oluşan bu tip fazların çekirdeklenmeyi teşvik etmesindedir. Bu da cam yapısı oluşturmayı oldukça zor hale getirmektedir.

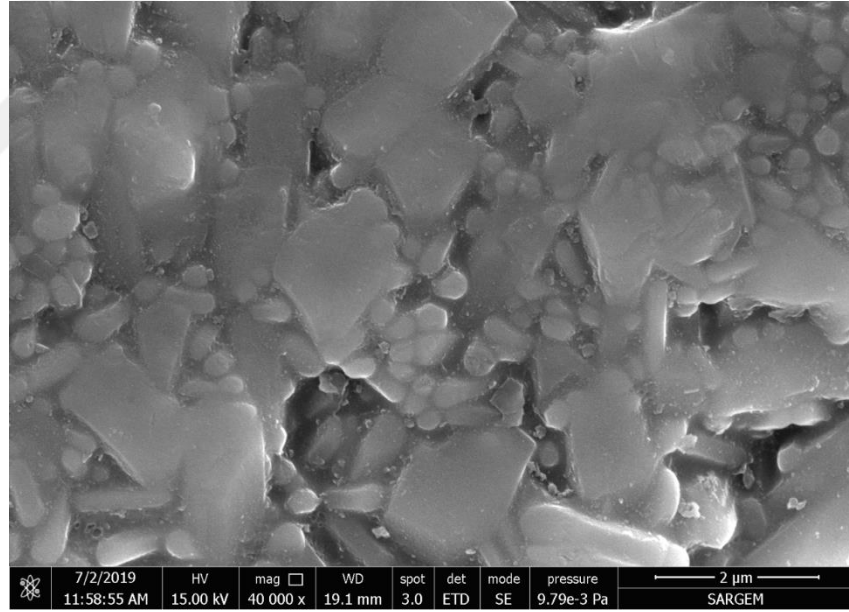
Bunun yanında alüminanın yapıda bu şekilde yer almasının mekanik kırılma tokluğuna olumlu etki ettiği düşünülmektedir.



Şekil 5.13: AW3'e ait FESEM görüntüsü (20000X)



Şekil 5.14: AW3'e ait kristallerin tane boyutlarının ölçümü (20000X)



Şekil 5.15: AW3'e ait FESEM görüntüsü (40000X)

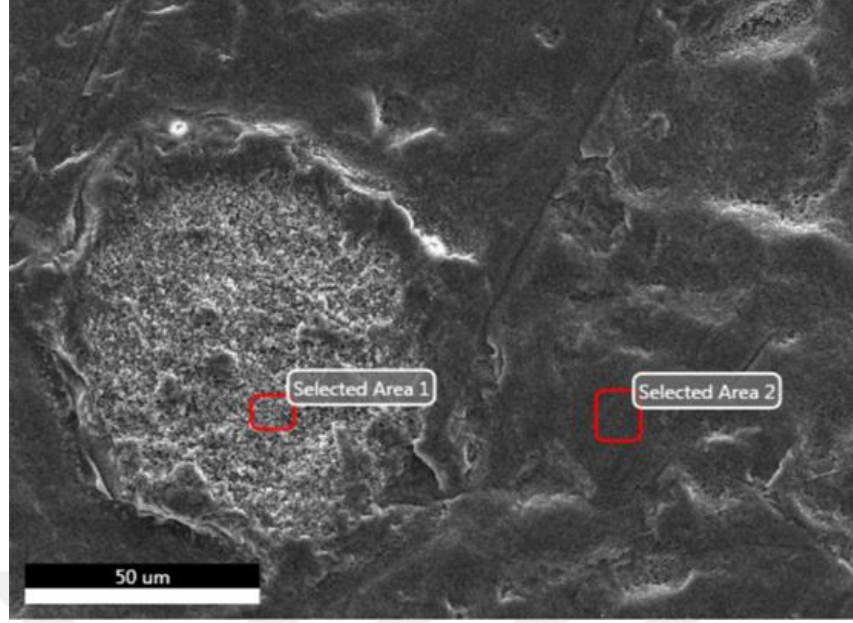
Şekil 5.13'de yer alan mikroyapı görüntüsü ise ayrışan fazın çevre bölgesinden elde edilmiştir. İleride bu bölgeden alınan EDS analizinden görüleceği üzere bu bölgede oksijen, kalsiyum, silisyum ve fosfor elementleri hakimdir. Bunun yanında kayda değer magnezyum elementinin piki de görülmektedir. Bu sonuçlar bu kristallerin hakim derecede apatit ve wollastonite ait olduğunu düşündürmektedir. Bu durum ancak XRD

analizi ile kanıtlanmıştır. XRD analiz sonucu ve Şekil 5.24’de verilen EDS analizi karşılaştırıldığında diopsit fazının da elde edildiğinin görülmesi bu bölgede magnezyum pikinin varlığıyla uyumludur.

Şekil 5.15 ise şekil 5.13’te yer alan mikroyapının büyütülmüş halidir. Mikroyapı görüntüsü apatit ve wollastonit kristallerinden oluşan yoğun ve heterojen bir mikroyapı oluştuğunu göstermektedir. Literatürde wollastonit kristallerinin uzun iğne şeklinde taneler oluşturduğu bildirilmiştir [86]. Bu yüzden mikroyapıdaki ince uzun tanelerin wollastonite, iri ve her yönde büyümüş tanelerin ise apatite ait olabileceği düşünülmektedir.

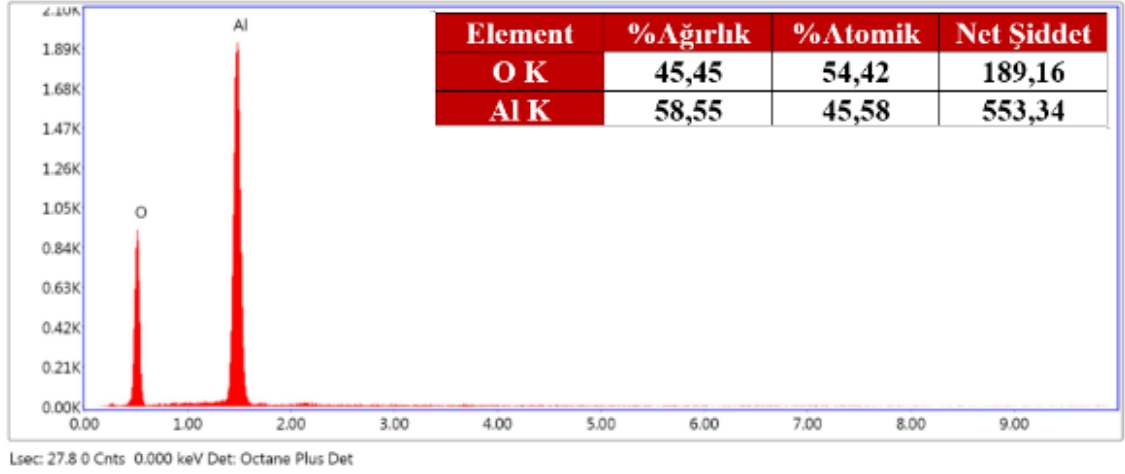
Park ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada apatitin üç boyutlu kütle kristalizasyon mekanizması ile kütle ölçeğinde çökeldiği, wollastonitin ise serbest yüzeyden iki boyutlu bir yüzey kristallenme mekanizması vasıtasıyla çökeldiğini bildirmişlerdir [86]. Literatürden elde edilen bu bulgular bu çalışmadan elde edilen veriler ile örtüşmektedir.

Şekil 5.14’te ise oluşan bu kristallerin ortalama tane boyutları tespit edilmeye çalışılmıştır. Buradan malzemenin ortalama tane boyutu 663,5 µm civarında olduğu ölçülmüştür.

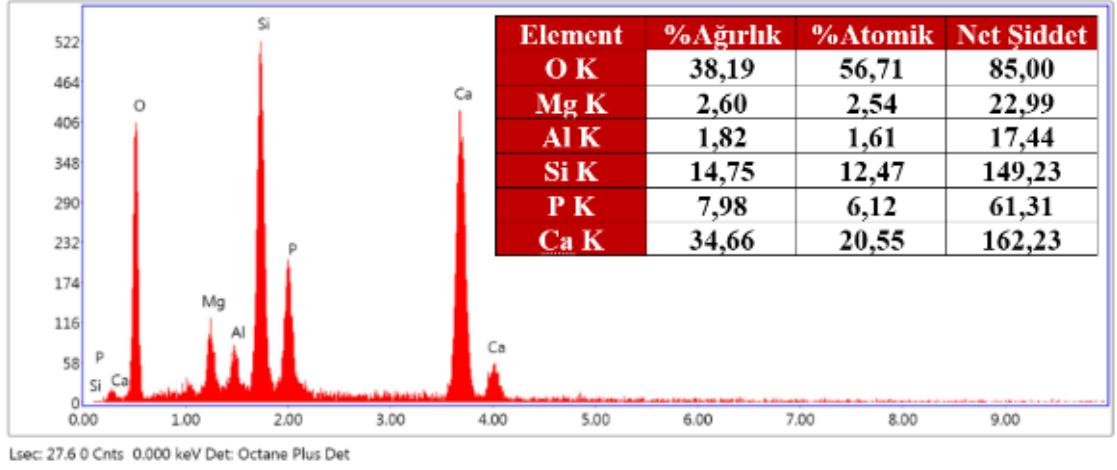


Şekil 5.16: AW3'e ait FESEM görüntüsünden EDS analizi alınan bölgeler (2000X)

Şekil 5.16'da yer alan 1 nolu bölgeden alınan ve Şekil 5.17'de paylaşılmış olan EDS analizinde oksijen ve alüminyumdan başka bir elemente rastlanılamamıştır. Küresel şekilde yapıdan ayrı duran bu fazın Şekil 5.17'de paylaşılmış olan EDS analizinde görüleceği üzere alüminaya ait olduğu tespit edilmiştir. Buradan fazın yüzde 5 sapma ile Al_2O_3 yapısı olduğu hesaplanmıştır. 2 nolu bölgeden alınmış ve Şekil 5.18'de verilmiş olan EDS analizinde ise hakim elementlerin oksijen, kalsiyum, silisyum ve fosfor olduğu görülmektedir. Bu durum da bu bölgede apatit ve wollastonitin hakim faz olduğuna kanıt olabilir. Bunun yanında şekil 5.18'te magnezyum pikinin varlığı da göze çarpmaktadır. XRD verileri incelendiğinde ise durum anlaşılmakta ve bu bölgede apatit ve wollastonitin yanında az miktarda diopsit fazının da varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.17: Şekil 5.16'nın 1 nolu bölgesinden alınan EDS analizi



Şekil 5.18: Şekil 5.16'nın 2 nolu bölgesinden alınan EDS analizi

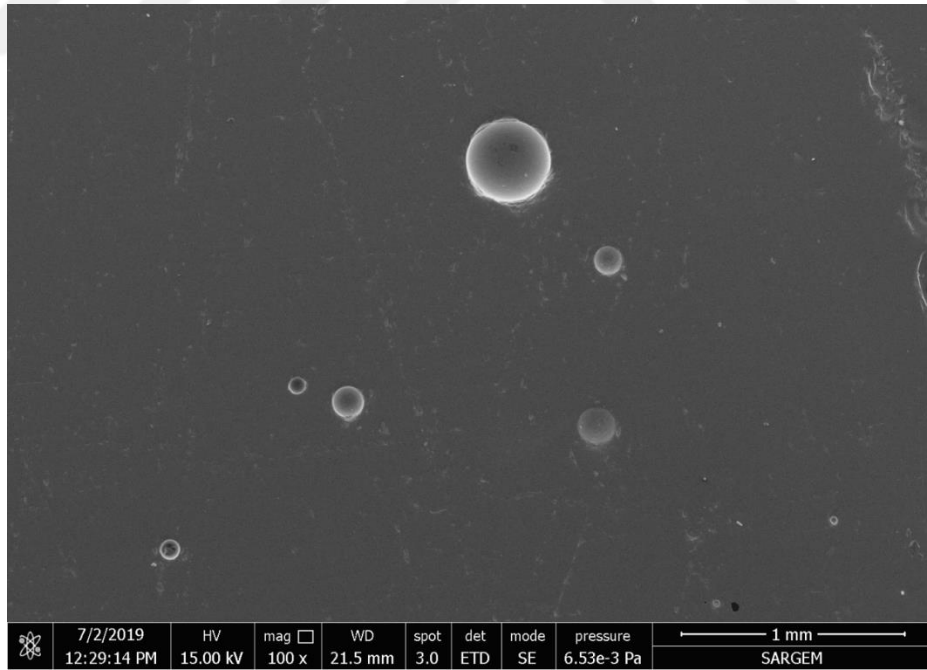
5.2.4. AW4 numunesinin mikroyapı sonuçları

AW4 numunesi, önceki bölümlerde kompozisyonu verilen AW tozlarının 1500°C'nin üzerinde ergitilerek azot (N₂) atmosferinden geçirilmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen bu AW4 numunesi, 740 °C'de 1 saat boyunca temperlenmiş ve bu numunede yapılan mikroyapı analizlerinde aşağıdaki şekillerde verilen mikroyapı görüntüleri ortaya çıkmıştır. AW4 numunesi de temperleme işlemine tabi tutulduğundan mikroyapısını temperlenmiş numune ile karşılaştırmak daha uygun olacaktır.

Literatürde azotun cam yapısının kararlılığını arttırdığı, viskozite ve cam geçiş sıcaklığını arttırdığı, mekanik özelliklere de genel olarak olumlu etki ettiği bildirilmiştir [89].

Şekil 5.19’da verilen mikroyapı görüntülerinde AW4 numunelerinde küresel yapıda formlara rastlanmaktadır. 100X büyütmede dahi görülebilen bu yapıların az miktarda olduğu göze çarpılmaktadır. Şekil 5.24’te verilen 1 nolu bölge küresel bölgeden ve 2 nolu bölge çevresinden alınarak Şekil 5.25 ve Şekil 5.26’da paylaşılmış olan EDS verileri incelendiğinde oluşan piklerde yüksek bir fark görülmemesi bu yapının kabarcık (buble) adı verilen yapılar olduğunu düşündürmüştür.

Nitekim Mabrouk ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada %4 civarı azot içeren numunede bu çalışmada yer alan AW4 numunesine ait mikroyapıya benzer şekilde küresel formlar keşfetmişler ve bunu kabarcık (buble) olarak adlandırmışlardır. Azotun gaz formunda ergimiş yapıdan geçirilmesi bu çalışmada da kabarcık oluştuğu şüphelerini doğurmuştur [88].



Şekil 5.19: AW4 numunesine ait FESEM görüntüleri (100X)

Ancak Şekil 5.23'te elde edilen mikroyapı görüntüsünde küresel formlar daha yakından incelendiğinde kristal forma benzedikleri görülmüştür. Şekil 5.25'de kalsiyum, silisyum, oksijen ve fosfor elementlerinin varlığı küresel yapının apatit ya da wollastonitin bir formu olabileceğini düşündürmüştür. Şekil 5.26'da ise oksijen ve silisyumun belirgin olarak düştüğü görülmektedir. Nitekim cam seramik AW ile aynı sıcaklıkta kristalize edilmiş azot katkılı AW numunesinde oluşan faz farklılıklarının gözlenebilmesi için yapılmış olan XRD incelemeleri, azotlu numunede kristalin numuneye göre farklı piklerin oluştuğunu göstermiştir.

Ali ve arkadaşları da 2015'te yaptıkları çalışmada Sr-Si-O-N camında küresel formlar gözlemlenmişlerdir. Bu bölgeyi ise silisyumca zengin bölge olarak belirlemişler ve stronsiyum silisit oluştuğunu bildirmişlerdir [73].

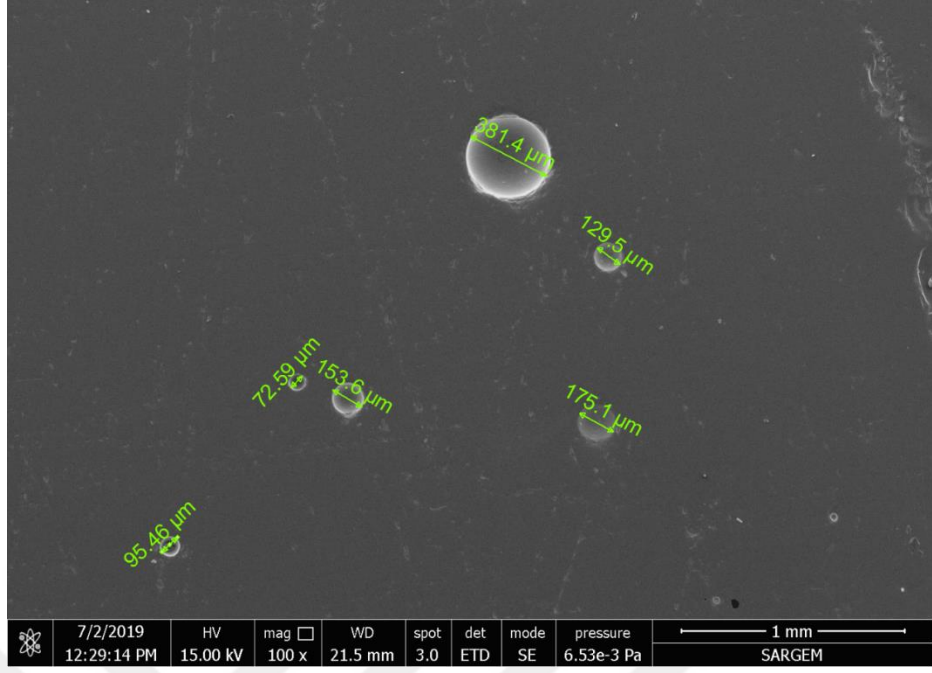
AW2'nin, AW3'ün öncüsü olduğu düşünüldüğünde temperlenmiş AW4 yapısında yer alan bu küresel formların da kristal halde XRD verileri incelenen numunedeki farklı pikin öncüsü olabileceği düşünülmektedir.

AW4'e ait XRD verilerine bakıldığında farklı pikin psödowollastonite ait olduğu tespit edilmiştir. EDS verilerinde wollastoniti oluşturan elementlerin hakim olması bu durumu desteklemektedir. Daha detaylı inceleme ise XRD analiz sonuçları başlığında verilmiştir.

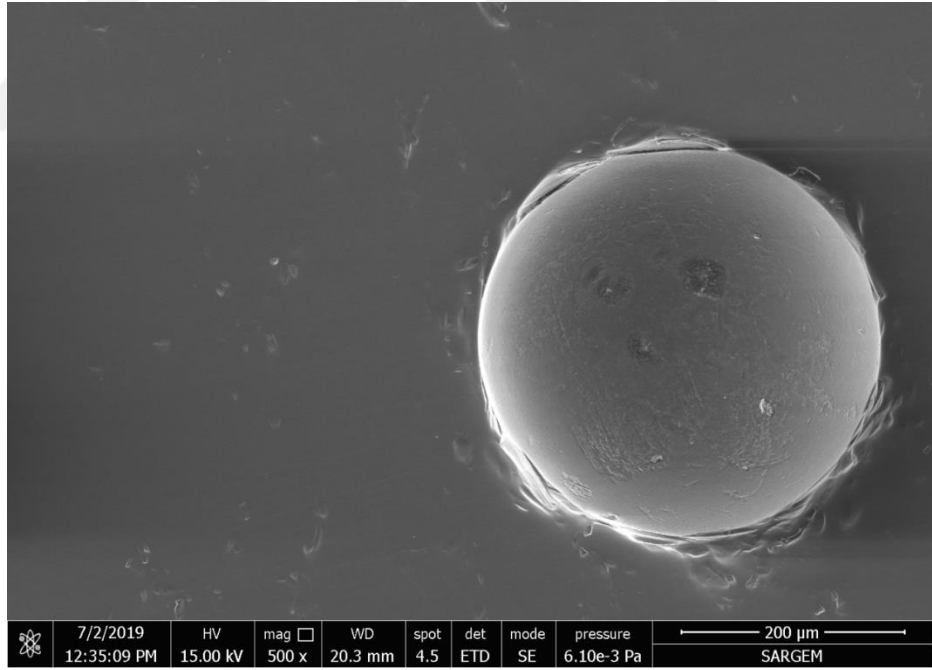
Şekil 5.20'da bu küresel formların ortalama boyutu tespit edilmeye çalışılmıştır. Ortalama tane boyutunun 167,6 µm olduğu ölçülmüştür.

Şekil 5.21 incelendiğinde AW4 numunesine ait küresel formun 500X büyütme mikroyapı görüntüsü verilmiştir.

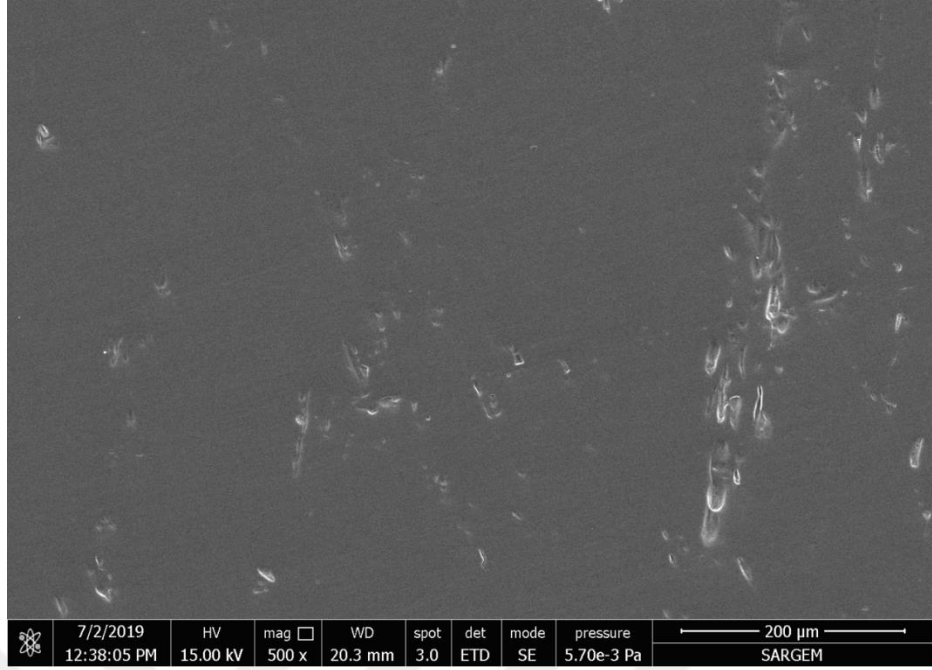
Şekil 5.22 incelendiğinde bu küresel formların yapıda az miktarda olduğu görülmektedir. Bu katı haldeki yapı kristalize edilirse küresel yapıların artabileceği düşünülmektedir.



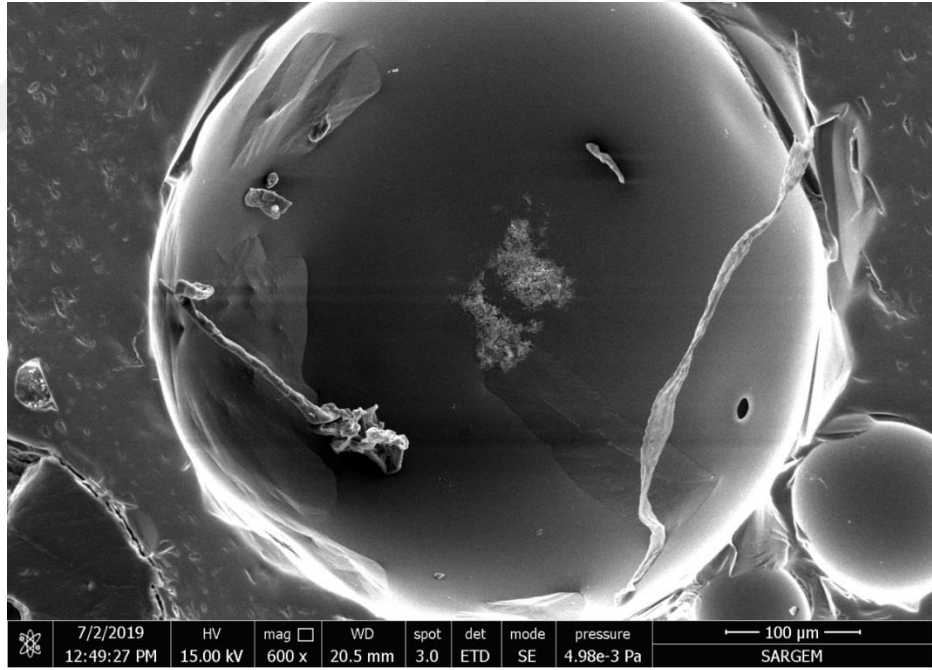
Şekil 5.20: AW4 numunesinde küresel tanelerin boyut ölçümü



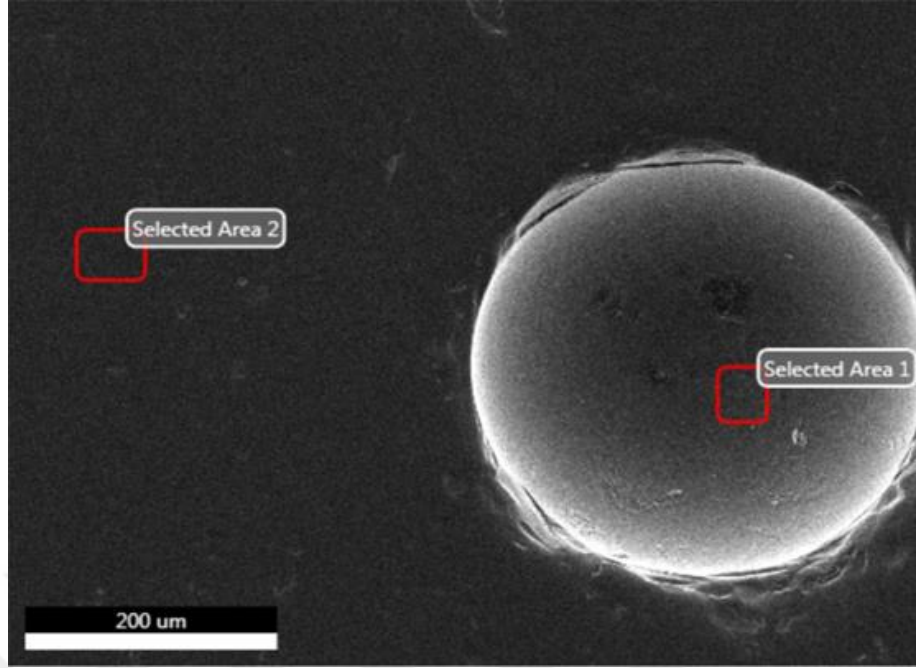
Şekil 5.21: AW4 numunesinde küresel tanenin görünümü (500X)



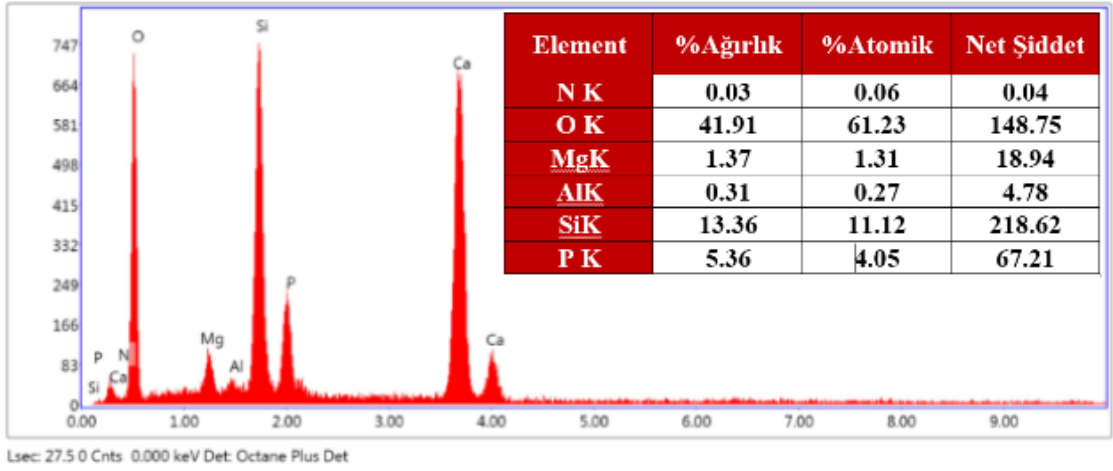
Şekil 5.22: AW4 numunesine ait FESEM görüntüleri (500X)



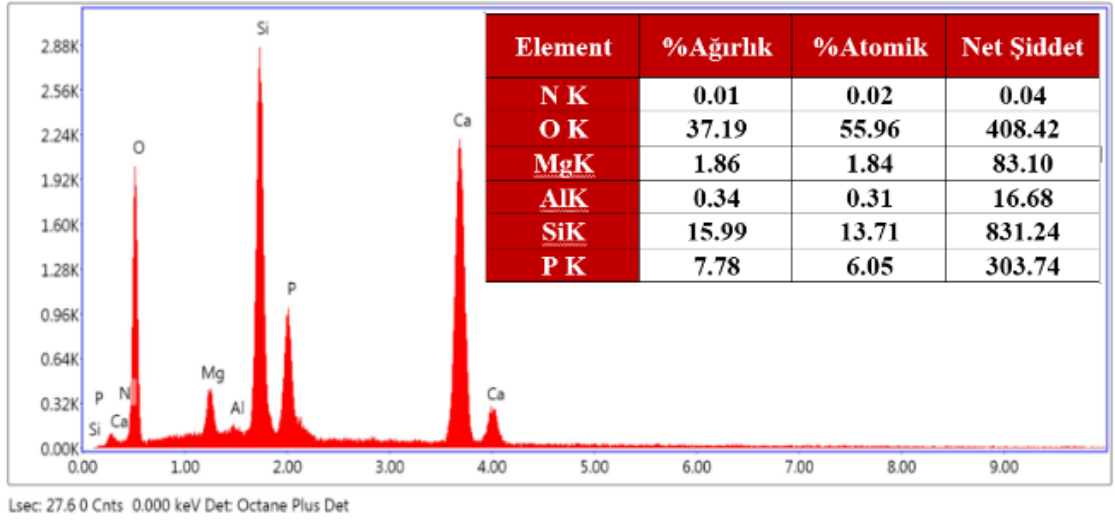
Şekil 5.23: AW4 numunesinde küresel tanenin görünümü (600X)



Şekil 5.24: AW4 numunesinde EDS alınan bölgeler



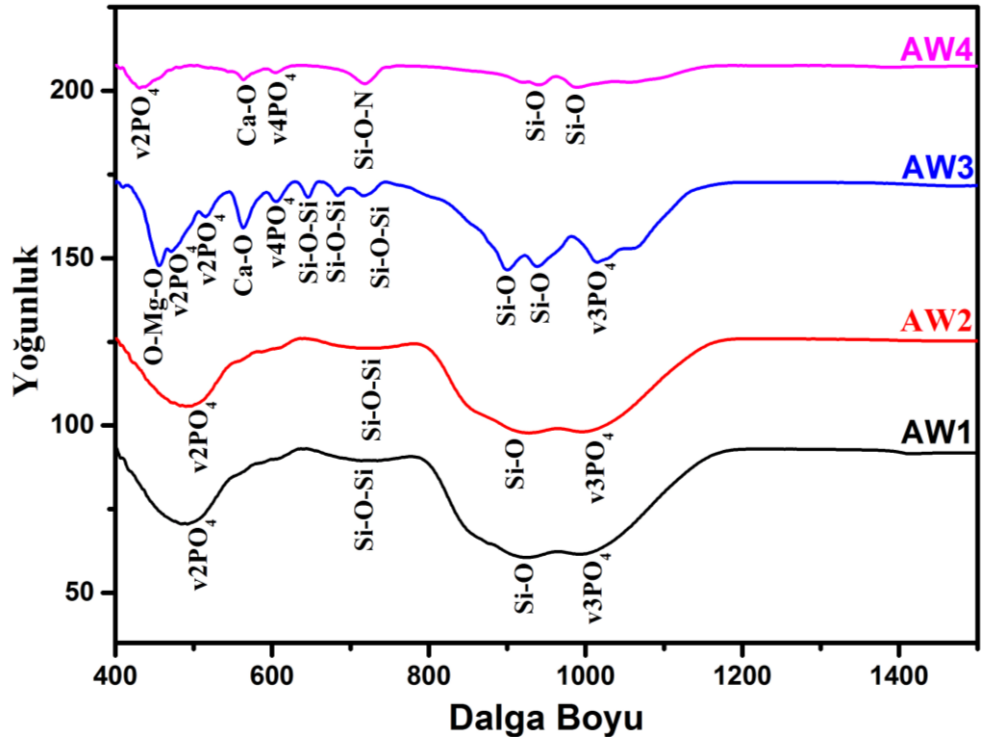
Şekil 5.25: AW4 numunesinde 1 nolu bölgeden alınan EDS verileri



Şekil 5.26: AW4 numunesinde 2 nolu bölgeden alınan EDS verileri

5.3. FTIR Sonuçları

AW yapısındaki bağların tespiti için (özellikle azot bağları) AW numuneleri üzerinde IR spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.27'de analiz sonucu paylaşılmıştır.



Şekil 5.27: AW numuneleri için IR spektroskopisi görüntüleri

Tablo 5.2’de ise bu piklerin detaylı analizi yapılmıştır. Tabloda florapatit, wollastonit ve diopsite ait IR referans pikleri verilmiştir. AW1, AW2, AW3, AW4 ise çalışmada yapılan numunelere ait IR piklerini göstermektedir. AW1 ve AW2 numunesi arasında belirgin bir fark görülmemektedir. Her iki numune için de 482 ve 492cm⁻¹ dalga boyuna sahip piklerin v2PO4 fonksiyonel grubuna ait olduğu belirlenmiştir [94]. 714 ve 964 cm⁻¹ pikleri ise yapıda Si-O-Si ve Si-O bağlarını göstermektedir [97]. Bu cam ve temperli numunede başlangıç kompozisyonda yer alan fosfor, oksijen, silisyum elementlerinin yapıda olduğuna delil olabilir. EDS analizleri de bu durumu desteklemektedir. Ancak bu numuneler cam yapısında (AW2 de büyük ölçüde cam yapısındadır) olduğundan XRD analizinde belirgin bir faz tespit edilememiştir.

Tablo 5.2’de verilen IR spektrumlarından 325, 438, 478, 565, 580, 605, 968, 1025, 1050, 1096 cm⁻¹ florapatite ait [92] 565, 645, 935, 962, 1018, 1080, 1200 cm⁻¹ wollastonite ait ve 422, 455, 501, 850, 910, 920, 950, 1050 cm⁻¹ diopsite ait referans piklerini oluşturmaktadır [7].

Kristalin AW ve azot katkılı AW numunelerinde 563 cm⁻¹ piki apatit ve wollastonit referans piklerinden 565 cm⁻¹ pikine uymaktadır. Bu pike ait fonksiyonel grupların v4PO₄, dO-Si-O, vCa-O olabileceği literatürde belirtilmiştir. Bu fonksiyonel gruplar da yapıda apatit ve wollastonitin oluştuğuna delil olabilir. Bunun yanında her iki numune de 605 cm⁻¹ piki de apatit ile birebir uyumludur. Bu bilgi her iki numune (kristalin AW ve azot katkılı AW) için de XRD verilerinde apatit ve wollastonit fazlarının varlığı ile örtüşmektedir.

Kristalin AW numunesinde yer alan 455cm⁻¹ piki diopsit referans numunesinde belirtilen pik ile birebir uyumludur ve bu pikin O-Mg-O bağlanmasına ait olabileceği belirtilmiştir [95]. Bu da malzemede diopsit fazının varlığına işaret olabilir. Diopsit fazının varlığı ise XRD analizi ile kanıtlanmıştır.

Burada AW4 için veriler önem arz etmektedir. Yapıda oluşabilecek potansiyel azot bağlarının Al-N, Si-N-Si, Si-O-N olabileceği belirtilmiştir [80]. AW4 numunesine ait IR verileri incelendiğinde burada azotun varlığına işaret edebilecek pikin 719 cm⁻¹ piki olabileceği düşünülmektedir. Gilev’in yapmış olduğu çalışmada 720 cm⁻¹ pikinin Al-N bağına ait olduğu belirtilmiştir [98]. Godinho ve arkadaşları ise bir diğer potansiyel bağ olan Si-O-N bağının 700 – 900 cm⁻¹ aralığında ve 700 cm⁻¹ spektrumuna yakın

olduğunu belirtmiştir [100]. Bu çalışmada da literatürde belirtilen bu yakınlıktan dolayı bu azot bağlarının Al-N veya Si-O-N bağlanmaları olabileceği düşünülmektedir. Ancak XRD verilerinde nitrürlü bir faz tespit edilememiştir. Azotun varlığı çalışmada IR spektrumu dışında sadece EDS verilerinde gözlemlenmiştir ve bu EDS verisinde de azot oranı düşük olduğundan zayıf kalmaktadır. Bachar ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise 500 cm^{-1} ve 1012 cm^{-1} spektrumunda Si-N-Si bağları tespit edilmiştir. Bu çalışmada ise buna uygun pikler bulunmadığı için azotun bu bağlarından söz edilememektedir.

Tablo 5.2: Florapatit, wollastonit, diopsit IR spektroskopisi referans pikleri ile numunenin karşılaştırılması

IR piki	Referans bantları (cm^{-1})						Fonksiyonel Gruplar	Ref.	
	Florapatit	Beta wollastonit	diopsit	AW1	AW2	AW3			AW4
1	325	-	-	-	-	-	-	v2 PO4	92,9
2	-	-	422	-	-	-	-	O-Ca-O	95
3	-	-	-	-	-	-	431	v2 PO4	95
4	438	-	-	-	-	-	-	v2 PO4	9
5	-	-	455	-	-	455	-	O-Mg-O	95
6	478	-	-	-	-	-	-	v2 PO4	9,94
7	-	-	-	484	484	-	-	v2 PO4	94
8	-	-	-	492	492	-	-	v2 PO4	94
9	-	-	501	-	-	-	-	O-Mg-O	95
10	-	-	-	-	-	563	563	v4 PO4, d O-Si-O, vCa-O	92,9,93,94,97
11	565	565	-	-	-	-	-	v4 PO4, d O-Si-O, vCa-O	92,9,93,94,97
12	580	-	-	-	-	-	-	v4 PO4	92,9,93,94
13	605	-	-	-	-	605	605	v4 PO4	92,9,93,94
14	-	645	-	-	-	645	-	Si-O-Si	97
15	-	-	-	714	714	714	-	Si-O-Si	97
16	-	-	-	-	-	-	719	Al-N, Si-O-N	98,99,10
17	-	-	850	-	-	-	-	Si-O	96,97
18	-	-	910	-	-	-	-	Si-O	96,97
19	-	-	920	-	-	-	920	Si-O	96,97
20	-	-	-	-	-	923	-	Si-O	96,97
21	-	-	-	-	-	-	926	Si-O	96,97
22	-	935	-	-	-	-	-	Si-O	97
23	-	-	950	-	-	-	-	Si-O	96,97
24	-	962	-	-	-	-	962	Si-O	97
25	-	-	-	964	964	-	-	Si-O	97
26	968	-	-	-	-	-	-	v1 PO4	92,9,93,94
27	-	-	-	-	-	982	-	Si-O	97
28	-	-	-	-	-	-	990	Si-O	97
29	-	1018	-	-	-	-	-	Si-O	97
30	1025	-	-	-	-	-	-	v3 PO4	92,9,94
31	-	-	-	-	-	-	1036	v3 PO4	92,9,94
32	1050	-	1050	-	-	-	-	v3 PO4	92,9,94,96
33	-	-	-	-	-	1052	-	v3 PO4	92,9,94,96
34	-	1080	-	-	-	-	-	Si-O	97
35	1096	-	-	-	-	-	-	v3 PO4	92,9,93,94
36	-	1200	-	-	-	-	-	Si-O-Si	97

5.4. Sertlik Testi Sonuçları

Vickers sertlik ölçüm metodu, seramiklerin sertliğinin ölçümünde yaygın olarak kullanılan metotlardan biridir. Bu çalışmada da sertlik ölçümü için bu yöntem tercih edilmiştir. Ayrıca bu metot daha sonraki kırılma tokluğu hesaplarında da kullanılacağından indentasyon tekniği açısından önem arz etmektedir.

Literatürde seramik yapıların sertliğinin ölçülmesinde birçok yük miktarı kullanılmaktadır. Örneğin; Külcü yaptığı çalışmada 0,2kg; 0,3kg; 0,5kg; 1kg; 2kg; 3kg ve 5kg gibi değişen yükler kullansa da diğer çalışmalara bakıldığında 0,05kg tercih edilmiştir [7,82]. Bu çalışmada da ölçümler 3kg üzerinden gerçekleştirilmiş ve daha sonra 0,05kg ve 0,5kg ile alınan ölçümlerde de sonuçların çok farklı olmadığı görülerek analizin sağlıklı olduğuna karar verilmiştir.

Sertlik ölçümleri alınırken her bir farklı numuneden 5'er adet ölçüm alınmıştır ve ölçüm sonuçları Tablo 5.3'te belirtilmiştir. Kırılma tokluğu ölçümleri yapılırken ortalama sertlik değeri üzerinden hesap yapılmıştır.

Tablo 5.3: Sertlik ölçüm sonuçları

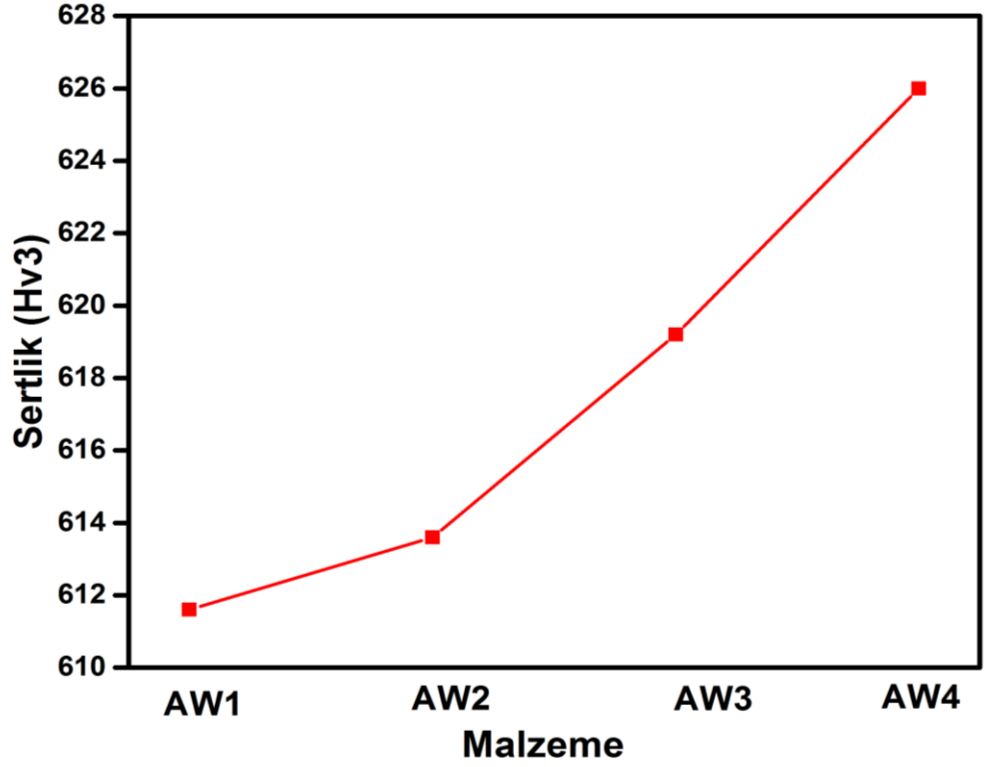
Malzeme	Ölçülen Sertlik Değeri (Hv3)	Ortalama Sertlik Değeri (Hv3)
AW1	605	611,6
	615	
	604	
	608	
	626	
AW2	633	613,6
	610	
	688	
	572	
	565	
AW3	636	619,2
	590	
	595	
	605	
	670	
AW4	572	626
	626	
	598	
	646	
	688	

Sertlik tablosu incelendiğinde sertlik değerlerinin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Malzeme içerisinde kristalin fazların oranı arttıkça sertlikte de artışlar meydana

gelmiştir. Wollastonit kristallerinin mevcudiyetinin ve oryantasyonlarının sertliği arttırdığı literatürde kaydedilmiştir [86]. Elde edilen sertlik verileri Kokubo ve arkadaşlarının elde ettiği değerlerle güçlü bir uyum içindedir [85].

Ercenk ise detayları XRD analiz sonuçları başlığında verilen çalışmasında, cam haldeki CaO, Al₂O₃, P₂O₅, MgO ve SiO₂ kompozisyonunu 825 °C ve 1000 °C'de 1'er saat bekleterek kristalin oluşumların ve faz dönüşümlerin gelişimini incelemiştir. Sonuç olarak yapıda whitlokit ve diopsit fazlarının bir arada olduğunu ve bunların yanında wollastonit ve anortitin varlığı da tespit etmiştir. Sonrasında cam yapının, 825 °C'de ısıtılma işlemi tabii tutulmuş yapının ve 1000 °C'de ısıtılma işlemi görmüş yapının sertliğini sırasıyla 359, 518 ve 644 Hv_{0,05} olarak ölçmüştür. Bu değerler bu tezde elde edilen değerlerden oldukça düşüktür [87]. Bu durumda mekanik özelliklerin işlem süreleri, yapıdaki faz dönüşümleri ve oluşan fazların morfolojisinden etkilendiği düşünülebilir. Literatür verileri genel olarak AW cam seramiklerin sertlik değerinin 600'lü (Hv_{0,05}) olduğu kanaatindedir [7].

Tablo 5.3'ten çıkarılacak bir diğer sonuç ise azotun AW'nin sertliğini arttırdığıdır. Şekil 5.28'de de sertlik değişimi gösterilmiştir. Bu literatürle uyumlu olarak beklenen bir gelişmedir [70].



Şekil 5.28: Numune tipine göre sertliğin değişimi

Azot katkılı numune için literatür çalışmalarına göz atacak olursak, Ali ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada artan oksijen içeriğinin sertliği 6 – 10 GPa arasında değiştirdiğini bildirmiştir [73]. Bachar ve arkadaşları ise Na-Ca-Si-O-N cam sisteminden oluşan bir yapıda azot olmaması halinde sertliğin yaklaşık 5,4 GPa, %1 azot içeriğinde yaklaşık 5,5 GPa civarı olduğunu, azot miktarı %2 dolaylarına çıkarıldığında ise sertliğin 6 GPa'a kadar çıkabildiğini belirtmişlerdir. Bunun üzerine azot içeriğine bağlı sertlik miktarını ölçen bir denklem geliştirmişlerdir. Bu denkleme göre sertlik azot oranının 0,33 ile çarpılarak bu rakama 5,35 eklenmesiyle ($Hv = 5,35 + 0,33 \times N$) GPa cinsinden hesaplanır [80].

Mabrouk ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise Na-Ca-Si-O-N sisteminde fosfor bulunması halinde sertlikte bir miktar düşüş bildirmişlerdir. Ancak bu çalışmada da artan azot içeriği sertliği arttırmıştır [88].

Hanifi ve arkadaşları da Ca-Si-Al-O-N-F sistemiyle yapmış oldukları çalışmada artan azot içeriğiyle sertlikte artış olduğunu bildirmişler ve sertlik olarak 6,1 ile 7,6 GPa arasında değişen değerler elde etmişlerdir [89].

Bu tezde elde edilen verilerde de literatür ile karşılaştırma yapılabilmesi için elde edilen Vickers sertlik değerleri gigapaskal (GPa) cinsinden çevrilecek olursa elde edilen değerler 6 ile 6,14 GPa arasında değişmektedir. Elde edilen bu veriler literatüre yakındır.

Ancak her zaman artan azot içeriğiyle sertliğin arttığı söylenememektedir. Bachar yukarıda bahsedilen aynı çalışmada yaklaşık %4'e yakın azot içeren numunede artan azot içeriğinin sertliği düşürdüğünü de göstermiştir. Bunun nedenini yapıda gaz boşluklarının artması olarak açıklamıştır [82]. Ancak genel yaklaşım sertliğin artan azot miktarı ile arttığı yönündedir. Bunun yanında kristal yapının artışı da sertliğe olumlu etki etmektedir.

Literatürde AW üzerine azot katkısı ile ilgili bir bilgiye rastlanılmaması bu çalışmayı biyoaktif bir malzeme olan Bioglass üzerinde yapılan araştırmalarla karşılaştırarak fikir edinmek zorunda bırakmıştır. Bioglass malzemesinin sertlik ve kırılma tokluğu AW'ninkinden düşüktür. Dolayısıyla elde edilen sertlik değerlerinin literatürde yararlanılan verilerden yüksek olması beklenen bir gelişmedir.

5.5. Kırılma Tokluğu Sonuçları

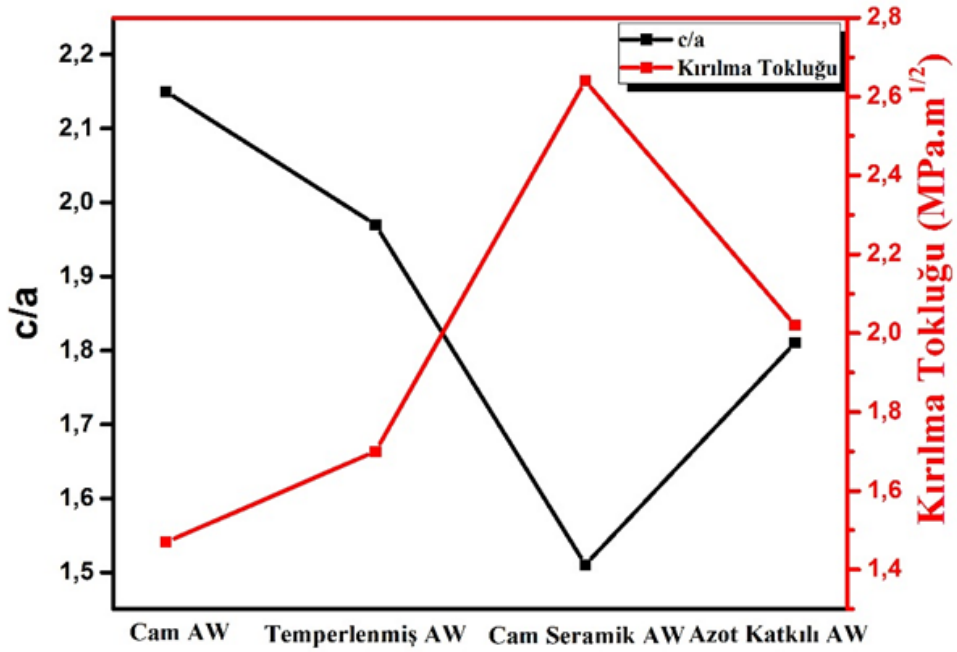
Seramiklerin kırılma tokluğunun hesaplanmasında farklı modeller mevcuttur. Bunlardan en çok bilinenleri Palmqvist, Half-Penny, Curve Fitting modelleridir. Her bir modelin şartlara göre ölçüm mantığı bulunmaktadır. Kullanılan metotlardan bir diğeri ise indentasyon tekniğidir. Sadece sertlik izi ile çevresinde oluşan çatlak boyunun hesaplanması esasına dayalı bu yöntem basit ve pratiktir. Ancak cam yapıdaki malzemelerde çatlak boyunun tespitinde zorluklar yaşanabilmektedir.

Bu çalışmada da indentasyona dayalı kırılma tokluğu ölçümleri yapılmıştır. Ölçülen değerler Tablo 5.4'te gösterilmiştir.

Tablo 5.4: AW numunelerinin kırılma tokluğu ölçüm sonuçları

Malzeme	Sertlik (GPa)	C değeri (mm)	a değeri (mm)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})
AW1	6,002	0,0519	0,0241	1,47
AW2	6,017	0,0472	0,024	1,7
AW3	6,071	0,0354	0,0239	2,64
AW4	6,14	0,04289	0,0238	2,02

Tablo 5.4 ve Şekil 5.29 incelendiğinde kırılma tokluğu değerleri kristalizasyonla artmıştır. Bu beklenen bir durumdur. AW4 numunesinin kırılma tokluğu değerine bakıldığında ise uygulanan işlem bakımından AW2'nin kırılma tokluğu değeri ile kıyaslamak daha doğru bir yaklaşım olacaktır. Çünkü AW4 numunesi de 740 °C'de temperleme ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Literatürde azotun varlığının kırılma tokluğunu arttırdığı bildirilmiştir [88]. Bu bakımdan veriler literatür ile uyum içindedir.



Şekil 5.19: AW numunelerinde malzeme tipine göre kırılma tokluğu – c/a ilişkisi

Şekil 5.2'den çıkarılacak bir diğer sonuç da kırılma tokluğunun çatlak boyundan çok fazla etkilendiğidir. Çatlak boyunun artışıyla kırılma tokluğu arasında ters orantı vardır.

Literatürde apatit wollastonit cam ve cam seramiklerinin kırılma tokluğu üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur. Klasik Cerabone AW cam seramiklerinin kırılma tokluğu yaklaşık 2 Mpa. \sqrt{m} olarak bildirilmiştir [87].

Timuçin ve arkadaşları da AW seramiklerin üretimi ve karakterizasyonu isimli proje çalışmasında AW cam seramik numunenin kırılma tokluğunu 1,5 Mpa. \sqrt{m} civarı olarak hesaplamıştır [10]. Şu ana kadar literatürden elde edilen en yüksek kırılma tokluğu değeri Ercenk'in 2014'te yapmış olduğu çalışmada rastlanmıştır. Ercenk yaptığı

çalışmada CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO-Al₂O₃ kompozisyonunda cam halde 1,06 Mpa. \sqrt{m} kırılma tokluğu değeri elde ederken 825 °C’de sinterlediği numunede 2 Mpa. \sqrt{m} civarı, 1000 °C’de sinterlediği numunede ise 2,57 Mpa. \sqrt{m} değerini elde etmiştir. Bu çalışmada ise kristalizasyonla elde edilen değer daha yüksektir [87].

Azotun etkisine göz atmak için Bachar ve arkadaşları 2016 yayınlamış oldukları Na₂O-CaO-SiO₂-Si₃N₄ cam sistemi ile yaptıkları çalışma incelenmiştir. Çalışmada elde edilen verilere göre %1 kadar azot içeriğinde kırılma tokluğu 1 Mpa. \sqrt{m} iken azot miktarı %3 civarına yükseldiğinde kırılma tokluğunun %40 artarak 1,4 Mpa. \sqrt{m} civarına yükseldiği görülmüştür. Bu çalışmada azot katkılı numuneden elde edilen değer daha yüksektir [81].

Bu tezdeki malzeme Bachar ve arkadaşlarının çalışmasından farklı olarak AW esaslı olduğu için bu beklenen bir gelişmedir. Ayrıca FESEM görüntüleri incelendiğinde yapıda küresel formların bulunmasının da kırılma tokluğunu arttırdığı düşünülmektedir.

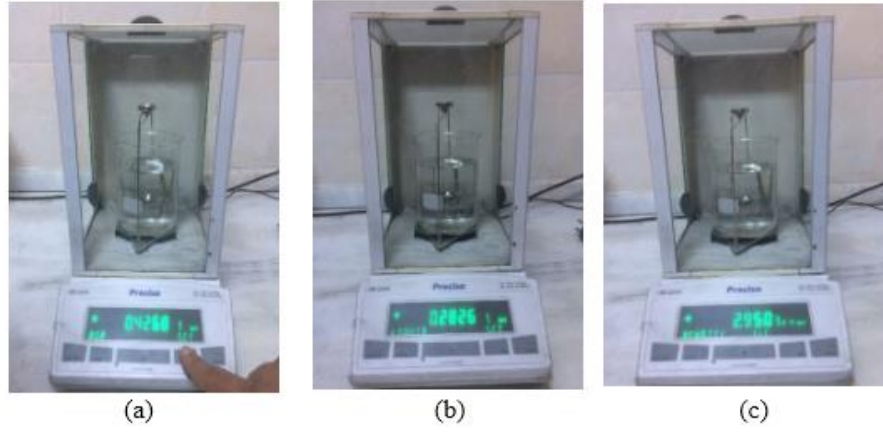
5.6. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

AW numunelerinin yoğunluk ölçüm analizinde sağlıklı ölçüm alınabilmesi için en az 3 ölçüm alınmıştır. Ölçülen bu değerler Tablo 5.5’te gösterilmiştir. Yoğunluk hesaplamaları ve numuneler hakkında yorum yapılırken bu üç ölçümün ortalaması baz alınmıştır. Yoğunluk ölçüm işlemleri Precisa marka hassas terazi ile otomatik olarak ölçülmüş ve sağlıklı ölçüm alınabilmesi için elde edilen havadaki ve sudaki ağırlıklar ölçülerek Arşimed prensibi ile de hesaplanarak teyit edilmiştir.

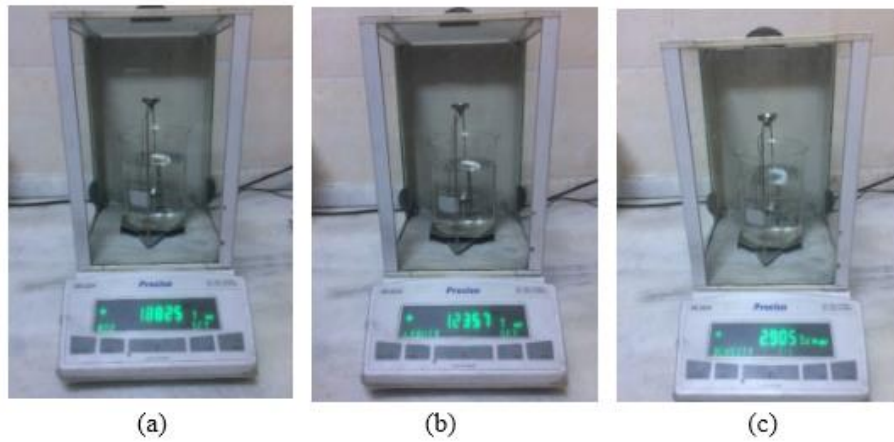
Tablo 5.5: AW yoğunluk ölçüm sonuçları

Malzeme	Havadaki Ağırlık (gr)	Sudaki Ağırlık (gr)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Ortalama Yoğunluk (gr/cm ³)
AW1	0,4269	0,2794	2,887	2,907
	0,4268	0,2824	2,950	
	0,4269	0,2790	2,886	
AW2	1,8841	1,2354	2,904	2,910
	1,8825	1,2357	2,905	
	1,8809	1,2379	2,919	
AW3	6,4235	4,2503	2,950	2,954
	6,4184	4,2478	2,952	
	6,4215	4,2552	2,959	
AW4	3,7040	2,4234	2,887	2,887
	3,7035	2,4205	2,881	
	3,7044	2,4261	2,892	

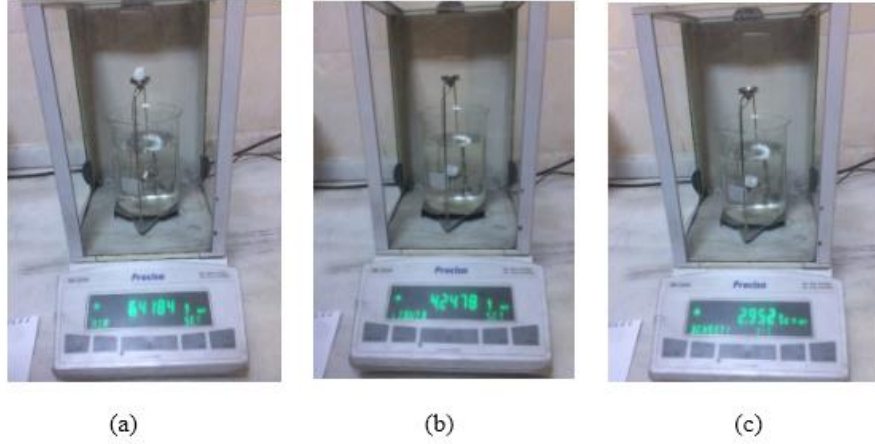
Yoğunluk ölçüm sonuçlarına bakıldığında en yüksek yoğunluğa sahip olan numunenin kristalize olan numune olduğu görülmektedir. Her AW numunesi için farklı ısıl işlemler yapıldığından artan ısıl işlem sıcaklığıyla yapıdaki poroziteler azalmış ve buna bağlı olarak malzemenin yoğunluğunda artış yaşanmıştır. Azotun ise yoğunluğu bir miktar düşürdüğü görülmüştür. Bunun sebebi ise azot katkılı numunede oluşan lokal kristalizasyon bölgeleri nedeniyle hacimde yaşanan değişimler olarak söylenebilir. Hassas terazi üzerinde yer alan ölçüm görüntüleri ise aşağıda yer alan şekillerde her bir numune için birer örnek olmak üzere gösterilmiştir. Şekil 5.30 AW1, Şekil 5.31 AW2, Şekil 5.32 AW3, Şekil 5.33 de AW4 numunesine aittir.



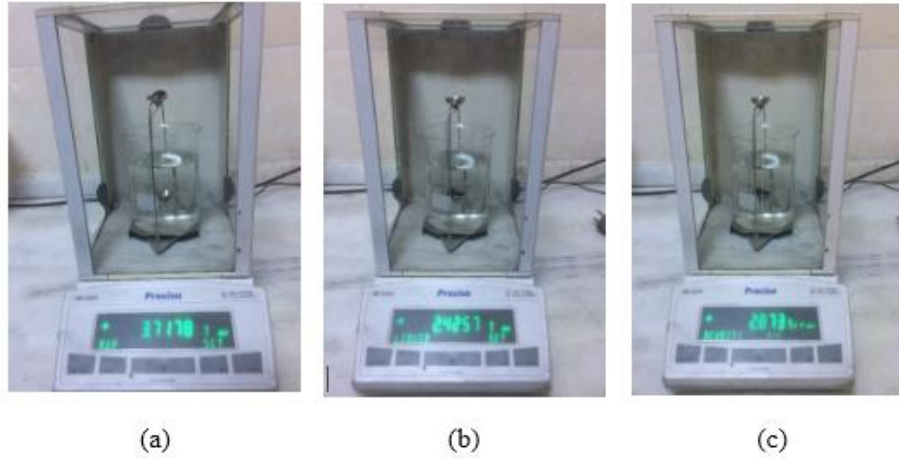
Şekil 5.20: AW1 numunesi için örnek yoğunluk ölçümü (a) Havadaki ağırlık, (b) Sudaki ağırlık, (c) Arşimed yoğunluğu



Şekil 5.31: AW2 numunesi için örnek yoğunluk ölçümü (a) Havadaki ağırlık, (b) Sudaki ağırlık, (c) Arşimed yoğunluğu

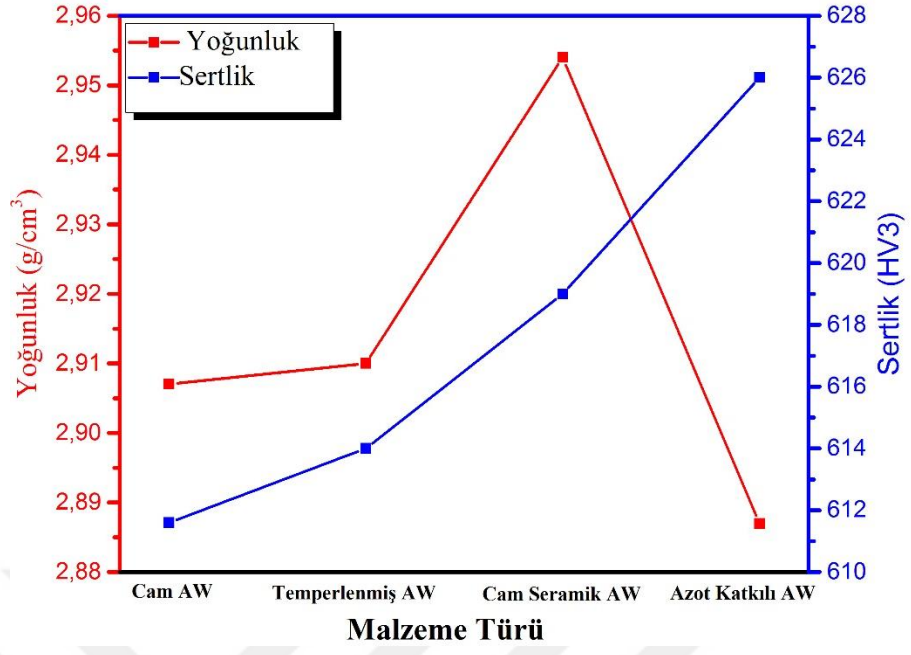


Şekil 5.32: AW3 numunesi için örnek yoğunluk ölçümü (a) Havadaki ağırlık, (b) Sudaki ağırlık, (c) Arşimed yoğunluğu



Şekil 5.33: AW4 numunesi için örnek yoğunluk ölçümü (a) Havadaki ağırlık, (b) Sudaki ağırlık, (c) Arşimed yoğunluğu

Yoğunluk ile mekanik özellikler arasındaki ilişki incelendiğinde yoğunluk artışının AW1, AW2, AW3 için sırasıyla mekanik özelliklerde de artış şeklinde etki etmiştir. Mekanik özelliklerin gelişmesinde yoğunluk artışına ek olarak cam yapısı içerisinde kristal fazların yani cam seramik yapının oluşumu da etkilidir. AW4 numunesi için ise yoğunluk ile sertlik arasında ters bir orantı vardır. AW4 numunesi ise incelendiğinde azotun literatürün aksine [81] yoğunluğu olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir. Ancak yoğunlukta düşüş olmasına rağmen sertlikteki artış sürmüştür. Sertlik ve yoğunluk arasındaki ilişki şekil 5.34'te yer alan grafikte gösterilmiştir.



Şekil 5.34: Farklı işlemler görmüş AW numunelerinin yoğunlukları ile sertlikleri arasındaki ilişki

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada da biyoaktif bir malzeme olan apatit wollastonit esaslı malzemenin, tamamen amorf olarak cam fazında üretimi yapılmıştır. Üretilen numunelerden bir kısmı daha sonra temperleme, kristalizasyon gibi işlemlere tabi tutularak bu işlemlerin etkileri incelenmiştir. Numunelerden bir tanesi ise diğerlerinden farklı olarak azot atmosferi altında ergitilmiştir. Daha sonra da azotun AW sistemi üzerine nasıl bir etkisi olacağı da incelenmiştir.

Her bir AW numunesi için taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile mikroyapı analizi, elementel analiz (EDS), yapıdaki fazların tespiti için X-ışını kırınım analizi (XRD) ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin yanında da mekanik özelliklerin tespiti için sertlik ve kırılma tokluğu hesabı ile yoğunluk ölçümü de yapılmıştır.

Sertlik verileri incelendiğinde her bir numune için sertlik değerlerinin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Malzeme içerisinde kristalin fazların oranı arttıkça sertlikte de artışlar meydana gelmiştir. Azot katkılı numuneye bakıldığında da azotun varlığının serliği olumlu etkilediği görülmüştür.

Bir diğer mekanik özellik olan kırılma tokluğu verilerinde ise yine malzemede kristal yapıların artması durumunda kırılma tokluğunun da arttığı gözlemlenmiştir. Azot katkılı numune için kırılma tokluğu verilerine bakıldığında ise bu numuneyi aynı işlemleri görmüş olan temperli numune ile karşılaştırmak daha doğrudur. Bu bakımdan incelendiğinde azotun da kırılma tokluğunu arttırdığı görülmektedir. Ancak azot katkılı numunenin kırılma tokluğu cam seramik AW'den düşüktür. Yoğunluk değerlerinde de kristal yapıdan ve işlem sıcaklıklarının artmasından kaynaklı kristalizasyonla yoğunluk artarken, azotun yoğunluğu düşürdüğü görülmektedir.

XRD verilerine bakıldığında AW1 numunesinde herhangi bir kristalin fazın oluşmadığı görülmüştür ve %100 cam yapının oluşumu başarılmıştır. Genellikle AW yapısında cam oluşumunun sağlanması zor bir süreçtir. AW1'in kendisi devitrifikasyona yatkındır.

Diğer temperleme ve kristalizasyon ısıl işlemi yapılmış olan apatit wollastonit numunelerinde kristalin fazlar doğrudan baz camdan geliştirilmiştir.

745 °C'de AW2 numunesi ise bu sıcaklıklarda bize çekirdekleşmenin başladığı ve yapıda lokal olarak kristalin yapılar oluştuğu tespit edilmiştir.

1100 °C'nin üzerinde kristalizasyon işlemine tabi tutulan cam seramik AW numunesinden alınan XRD verileri hakim fazın florapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$) ve wollastonit (CaSiO_3) fazı olduğunu göstermiştir. Numunede az da olsa diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) varlığı da mevcuttur.

Azot katkılı numuneye ait XRD verileri incelendiğinde, azot atmosferinden geçirilen ergimiş haldeki AW yapısında faz kompozisyonunun etkilendiği, azotun yapıda değişikliklere yol açtığı oluşan pik farklılıklarından görülmektedir. Buradan azotun kristal oluşumunu baskıladığı, cam yapısının kararlılığını arttırdığı ve wollastonitin formunu değiştirdiği gözlemlenmiştir.

Kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan numunede ise mikroyapıda bütünleşmemiş alümina fazı gözlemlenmiştir. Burada sıradışı görünen mikroyapı ise azot katkılı numuneye aittir. Azot katkılı numunenin mikroyapısında küresel oluşumlara rastlanmıştır. Azotun içerisinde bulunan kristalin fazları küreselleşmeye ittiği düşünülmüştür. Ancak yapı içerisinde bu fazların oranı düşük miktardadır. Bu yapıların ise mekanik özellikleri iyileştirdiği düşünülmektedir.

Yapıda azotun varlığı XRD verileri ile tespit edilemediğinden destek olarak FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. AW1 ve AW2 için IR verilerinde bir farklılık söz konusu değildir. Cam seramik AW için ise yapıda νPO_4 , dO-Si-O , $\nu\text{Ca-O}$ fonksiyonel gruplarına ait IR spektrumlarının tespiti bu numunede apatit ve wollastonitin olabileceğini düşündürmüştür. Bu fonksiyonel gruplar da yapıda apatit ve wollastonitin oluştuğuna bir delil sayılabilir. Ancak bu fazların varlığı XRD verileri ile desteklenmiştir.

Cam seramik AW numunesinde yer alan 455cm^{-1} piki diopsit referans numunesinde belirtilen pik ile birebir uyumludur ve bu pikin O-Mg-O bağlanmasına ait olabileceği belirtilmiştir [95]. Bu da malzemede diopsit fazının varlığına işaret olabilir. Diopsit fazının varlığı da XRD analizi ile kanıtlanmıştır.

Burada AW4 için veriler önem arz etmektedir. Yapıda oluşabilecek potansiyel azot bağlarının Al-N, Si-N-Si, Si-O-N bağlarıdır. AW4 numunesine ait IR verileri incelendiğinde burada azotun varlığına işaret edebilecek pikin 719cm^{-1} piki olabileceği düşünülmektedir. 720cm^{-1} pikinin Al-N bağına ait olduğu belirtilse de bu sıcaklıkta Al-N bağının oluşumu mümkün değildir. Si-N-Si bağları ise 500cm^{-1} dalga boylarına yakın bölgede yer aldığından ve bu çalışmada bu pike rastlanılmadığından Si-N-Si bağlarının varlığından söz edilemez. Bu yüzden bir diğer potansiyel bağ olan Si-O-N bağının oluştuğu tespit edilmiştir.

Çalışmanın devamında ise in vitro biyoyumluluk testleri yapılması önerilmektedir. Apatit wollastonit biyoaktif malzemelerde temperleme, kristalizasyon gibi ısı işlemlerinde ne gibi sonuçların elde edileceğinin belirlenmesinde kinetik çalışmaları için DTA analizlerinin yapılması, farklı mekanik özellikler olarak eğme mukavemetinin belirlenmesi de bu çalışmada önerilen husulardan biridir. Azotun etkisinin daha iyi incelenebilmesi için ise yapıya gaz halde azot uygulaması yerine katı halde AW tozu içerisine farklı oranlarda nitrür tozları ilavesi ile denemeler de yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Gümüřdereliođlu, M., “Biyomalzemeler”, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Tübitak, Temmuz 2002.
- [2] Williams, D.F., “*Williams Dictionary Of Biomaterials*”, Liverpool University Press, 1999.
- [3] Evcin, A., “*Biyomalzemeler Ders Notları*”, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, 2016.
- [4] Pasinli, A., Aksoy, R.S., “Yapay Kemik Uygulamaları İçin Hidroksiapatit”, *Biyoteknoloji Elektronik Dergisi*, 1, s. 41-51, 2010.
- [5] Hench, L.L., “Bioactive Ceramics: Theory and Clinical Applications”, *7th International Symposium on Ceramics in Medicine*, Turku, Finland, July 1994.
- [6] Çalışkan, F., Tatlı, Z., İbrahimoğlu, E., Demir, A., “Apatit – Wollastonit Cam Üretimi ve Temperlemenin Sertlik Üzerine Etkisi”, *6th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science*, 09-11 November 2018.
- [7] Kokubo, T., Shigematzu, M., Nagashima, Y., Tashiro, M., Nakamura, T., Yamamuro, T., Higashi, T., “*Apatite and Wollstonite Containing Glass Ceramics for Prosthetic Application*”, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., Vol. 60, No: 3-4, July 1982.
- [8] Meral, M., “*Çok İşlevli Uyluk Çivisi Tasarımı, Üretimi Ve Mekanik Özellikleri*”, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, Ekim 2013.
- [9] Akça, S.G., “*Doğal Hidroksiapatit Toz Üretimi, Karakterizasyonu Ve Antibakteriyel Özelliklerinin Belirlenmesi*”, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ekim 2016.
- [10] Timuçin, M., Öztürk, A., Korkusuz, F., Korkusuz, P., “*Apatit-Wollastonit Biyoaktif Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu*”, TÜBİTAK, Proje No: 104M400, Ankara, Mayıs 2008.
- [11] Kainer, K.U., “*Metal Matrix Composites*”, Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering, chapter 1, 2006.
- [12] Hench, L.L., “Bioceramics: From Concept to Clinic”, Journal of The American Ceramic Society, July 1991.

- [13] Zümrüt, Z., “*Tam Faktöriyel Deney Tasarımı Tekniği İle Hidroksiapatit Kaplı Titanyum İmplant Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Parametrelerin Etkisi*”, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2009.
- [14] Güven, Ş.Y., “*Biyouyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi*”, Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi 2(3), s. 303-311, 2014.
- [15] Hench, L.L., Wilson, J., “*An Introduction to Bioceramics*,” World Scientific, Singapore, 1993.
- [16] Akyıldız, E., “*Ticari Hidroksiapatit Esaslı Üç Bileşenli Kompozit Biyomalzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu*”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, İstanbul, 2014.
- [17] Anderson, J.M., “*Biocompatibility*”, Elsevier Press, USA, 2012.
- [18] Wong, J. Y., Bronzino, J. D., “*Biomaterials*”, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC., 2007.
- [19] Lutišanová, G., Kuzielová, E., Palou, M.T., Kozánková, J., “*Static And Dynamic In Vitro Test Of Bioactivity Of Glass Ceramics*”, Ceramics – Silikáty, 55, 2, s. 106-113, 2011.
- [20] Kuhn, T.L., “*Biomaterials Introduction to Biomedical Engineering*”, Third Edition, Elsevier Press, chapter 5, 2012.
- [21] Zarzycki, J., “*Glasses and Vitreous State*”, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge, 1991.
- [22] Vogel, W., “*Structure and Crystallizations of Glasses*”, Pergamon Press, Oxford, 1971.
- [23] Yılmaz, Ş., “*Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam-Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi*”, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Temmuz, 1997.
- [24] Ganguli, D., Kumar, S., “*Elements of Ceramic Science*”, Indian Institute of Ceramics, Vol. 2, Calcutta, 1984.
- [25] Uhlmann, D.R., “*Crystallization and Glass Formation*”, Journal of Non Crystalline Solids, 73, pp. 585-592, 1985.
- [26] Mısırlı Öder, B., “*B₂O₃ İlavesinin Lityumalüminasilikat Cam Seramiğinin Kristalleşme Davranışları ve Isıl Genleşme Özelliklerine Etkisi*”, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2007.
- [27] Paul, A., “*Chemistry of Glasses*”, London New York, Chapman and Hall, 1990.
- [28] McMillan, P. W., “*Glass-Ceramics*”, Second Edition, Academic Press, 1979.

- [29] Orbay, B., “Potasyum Mikası ve Kordierit İçeren İşlenebilir Cam Seramiklere Çekirdeklenme Katalisti (TiO₂) İlavesinin Kristalizasyon Davranışı ve Elektriksel Özellikler Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi”, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mayıs 2007.
- [30] Simmons, J.H., Uhlman, D.R., Beall, G.H., “Nucleation and Crystallization in Glasses”, Advances in Ceramics, Vol:4., 1993.
- [31] Best, S.M., Porter, A.E., Thian, E.S., Huang, J., “Bioceramics: Past, present and for the future”, Journal of the European Ceramic Society 28 , pp. 1319–1327, 2008.
- [32] Driessens, F. C. M., *The mineral in bone, dentin and tooth enamel*. Bull. Soc. Chim. Belg., 89, pp. 663–689, 1980.
- [33] Greenlee Jr., T. K., Beckham, C. A., Crebo Jr., A. R. and Malmberg, J. C., *Glass ceramic bone implants*. J. Biomed. Mater. Res., 1972, 6, 235–244.
- [34] Hench, L. L. and Paschall, H. A., *Direct chemical bonding of bioactive glass-ceramic materials and bone*. J. Biomed. Mater. Res. Symp., 1973, 4, 25–42.
- [35] Posner, A. S., *Crystal chemistry of bone mineral*. Physiol. Rev., 1969, 49, 760–792.
- [36] Kay, I. M., Young, R. A. and Posner, A. S., *Crystal structure of hydroxyapatite*. Nature, 1964, 204, 1050–1052.
- [37] Pantano Jr., C. G., Clark Jr., A. E. and Hench, L. L., *Multilayer corrosion films on glass surfaces*. J. Am. Ceram. Soc., 1974, 57(9), 412–413.
- [38] Ogino, M. and Hench, L. L., *Formation of calcium phosphate films on silicate glasses*. J. Non-Crystalline Solids, 1980, 38 and 39, 673–678.
- [39] de Maeyer, E. A. P. and Verbeeck, R. M. H., *Possible substitution mechanisms for sodium and carbonate in calciumhydroxyapatite*. Bull. Soc. Chim. Belg., 1993, 102, 601–609.
- [40] White, A. A., Best, S. M. and Kinloch, I. A., *Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: a review*. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2007, 4(1), 1–13.
- [41] Lynn, A. K., Nakamura, T., Patel, N., Porter, A. E., Renouf, A. C., Laity, P. R., Best, S. M., Cameron, R. E., Shimizu, Y. and Bonfield, W., *Composition-controlled nanocomposites of apatite and collagen incorporating silicon as an osseopromotive agent*. J. Biomed. Mater. Res. A, 2005, 74, 447–453.
- [42] Rahaman, M.N., Day, D., Bal, S. et al., “Bioactive glass in tissue engineering”, Acta Biomaterialia 7, pp. 2355–2373, 2011.
- [43] Hench LL. *Bioceramics*. J Am Ceram Soc 1998;81:1705–28.

- [44] Wilson J, Pigott GH, Schoen FJ, Hench LL. *Toxicology and biocompatibility of bioglasses*. J Biomed Mater Res 1981;15:805–17.
- [45] Chen ZQ, Thompson ID, Boccaccini AR. *45S5 Bioglass-derived glass-ceramic scaffold for bone tissue engineering*. Biomaterials 2006;27:2414–25.
- [46] Huang W, Day DE, Kittiratanapiboon K, Rahaman MN. *Kinetics and mechanisms of the conversion of silicate (45S5), borate, and borosilicate glasses to hydroxyapatite in dilute phosphate solution*. J Mater Sci Mater Med 2006;17:583–96.
- [47] Huang W, Rahaman MN, Day DE, Li Y. *Mechanisms of converting silicate, borate, and borosilicate glasses to hydroxyapatite in dilute phosphate solution*. Phys Chem Glasses Europ J Glass Sci Technol B 2006;47:647–58.
- [48] Day DE, White JE, Brown RF, McMennamin KD. *Transformation of borate glasses into biologically useful materials*. Glass Technol Part A 2003;44:75–81.
- [49] Pan H, Zhao X, Zhang X, Zhang K, Li L, Li Z, et al. *Strontium borate glass: potential biomaterial for bone regeneration*. J Roy Soc Interface 2010;7:1025–31.
- [50] Liu X, Xie Z, Zhang C, Pan H, Rahaman MN, Zhang X, et al. *Bioactive borate glass scaffolds: in vitro and in vivo evaluation for use as a drug delivery system in the treatment of bone infection*. J Mater Sci Mater Med 2010;21:575–82.
- [51] Zhang X, Jia W, Gu Y, Liu X, Wang D, Zhang C, et al. *Teicoplanin-loaded borate bioactive glass implants for treating chronic bone infection in a rabbit tibia osteomyelitis model*. Biomaterials 2010;31:5865–74.
- [52] Uo M, Mizuno M, Kukobi Y, Makishima A, Watari F. *Properties and cytotoxicity of water-soluble Na₂O–CaO–P₂O₅ glasses*. Biomaterials 1998;19:2277–84.
- [53] Ahmed I, Lewis M, Olsen I, Knowles JC. *Phosphate glasses for tissue engineering. Part 2. Processing and characterization of a ternary-based P₂O₅–CaO–Na₂O glass fiber system*. Biomaterials 2004;25:501–7.
- [54] Jung SB, Day DE. *Conversion kinetics of silicate, borosilicate, and borate bioactive glasses to hydroxyapatite*. Phys Chem Glasses Eur J Glass Sci Technol B 2009;50:85–8.
- [55] Gorustovich AA, Perio C, Roether JA, Boccaccini AR. *Effect of bioactive glasses on angiogenesis: a review of in vitro and in vivo evidence*. Tissue Eng B 2010;16:199–207.
- [56] Jung SB, Day DE, Brown RF. *Angiogenic bioactive borate glasses*, submitted for publication.

- [57] McAuslan BR, Reilly W. *Endothelial cell phagokinesis in response to specific metal ions*. Exp Cell Res 1980;130:147–57.
- [58] Jayabalan PS, Tan AR, Rahaman MN, Bal BS, Hung CT, Cook JL. *Bioactive glass (13-93) as a subchondral substrate for tissue-engineered osteochondral constructs*. Clin Orthop Rel Res, in press.
- [59] Hench, L.L., “*The story of Bioglass*”, J Mater Sci: Mater Med (2006) 17:967–978.
- [60] Kaura, G., Kumar, V., Baido, F., et al., “*Mechanical properties of bioactive glasses, ceramics, glass-ceramics and composites: State-of-the-art review and future challenges*”, Materials Science & Engineering C 104 (2019) 109895.
- [61] E. Apel, J. Deubener, A. Bernard, M. Holand, R. Muller, H. Kappert, V. Rheinberger, W. Holand, *Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics*, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 1 (4) (2008) 313–325.
- [62] V.K. Marghussian, A. Sheikh-Mehdi Mesgar, *Effects of composition on crystallization behaviour and mechanical properties of bioactive glass-ceramics in the MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅ system*, Ceram. Int. 26 (2000) 415–420.
- [63] V.K. Vyas, et al., *Assessment of nickel oxide substituted bioactive glass-ceramic on in vitro bioactivity and mechanical properties*, Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio 55 (2016) 228–238.
- [64] HANER, S., ÇUHADAROĞLU, D., “*Vollastonit: Bir Gözden Geçirme*”, Jeoloji Mühendisliği Dergisi 37 (1) 2013.
- [65] Can, G., “*Wollastonit Yataklarının Jeolojisi, Madenciliği Ve Dünya Üretimi*”, Jeoloji Mühendisliği s. 39, 55-62, 1991.
- [66] Cannillo, V., Pierli, F., Sampath, S., “*Thermal and physical characterisation of apatite/wollastonite bioactive glass-ceramics*”, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 611–619.
- [67] Saboori, A., Rabiee, M., Moztafarzadeh, F., “*Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of sol-gel-derived SiO₂-CaO-P₂O₅-MgO bioglass*”, Materials Science and Engineering C 29 (2009) 335–340.
- [68] Salinas, A.J., Roman, J., et al., “*In vitro bioactivity of glass and glass-ceramics of the 3CaO.P₂O₅-CaO.SiO₂-CaO.MgO.2SiO₂ system*”, Biomaterials 21 (2000) 251–257.
- [69] Park, J., You, S.H., Shin, D.W., Ozturk, A., “*Tribological behavior of alumina-added apatite-wollastonite glass-ceramics in simulated body fluid*”, Materials Chemistry and Physics 124 (2010) 113–119.
- [70] Hampshire, S., “*Oxynitride glasses*”, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 1475–1483.

- [71] Thompson, D. P., *Oxynitride glasses. In High Performance Glasses*, ed. M. Cable and J. M. Parker. Blackie and Sons, Glasgow, 1992.
- [72] Lemercier, H., Rouxel, T., Fargeot, D., Besson, J.-L. and Piriou, B., *Yttrium SiAlON glasses: structure and mechanical properties—elasticity and viscosity*. J. Non-Cryst. Solids, 1996, 201, 128–145.
- [73] Ali, S., Jonson, B., Pomeroy, M., Hampshire, S., “*Issues associated with the development of transparent oxynitride glasses*”, Ceramics International 41(2015)3345–3354.
- [74] R.E. Loehman, *Oxynitride Glasses*, J.Non-Cryst.Solids.42(1980) 433–445.
- [75] R.A.L.Drew,S.Hampshire,K.H.Jack,*The preparation and properties of oxynitride glasses*,NATO ASI Series, SeriesE, 65, Applied Science, 1983.
- [76] D.R. Messier, E.J.Deguire, *Thermal-decomposition in the System Si-Y-Al-O-N*, J.Am. Cer. Soc 67, pp. 602–605, 1984.
- [77] Sakka, S., “*Structure, properties and application of oxynitride glasses*”, Journal of Non-Crystalline Solids 181 (1995) 215-224.
- [78] K.R. Shillito, R.R. Wills and R.B. Bernett, *J. Am. Ceram. Soc.* 61 (1978) 537.
- [79] M. Ohashi, S. Hampshire, *Formation of Ce-Si-O-N Glasses*, J. Am. Ceram. Soc. 74 (8) (1991) 2018–2020.
- [80] Bachar, A., Mercier, C., Tricoteaux, A., “*Effects of addition of nitrogen on bioglass properties and structure*”, Journal of Non-Crystalline Solids 358, pp.693–701, 2012.
- [81] Bachar, A., Mercier, C., Tricoteaux, A., “*Bioactive oxynitride glasses: Synthesis, structure and properties*”, Journal of the European Ceramic Society 36, pp. 2869–2881, 2016.
- [82] Külcü, H.K., “*İndentasyon Tekniği İle Temperli Ve Tempersiz Soda-Silika Cam Kırılma Tokluğunun Belirlenmesi*”, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2015.
- [83] Balcı, E., “*%3,5 Karbon Nanotüp İçeren Borkarbür Yapısına Değişen Oranlarda Grafen Nanoplaka İlavesi İle Oluşan Kompozitlerin Sps Yöntemi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu*”, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2019.
- [84] İşlek, M.S., “*Al₂O₃-ZrO₂-Grafen Tabakalı Kompozitlerin Mekanik Ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi*”, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2016.
- [85] Kokubo, T., “*AW Glass Ceramic: Processing and Properties, AW Glass-Ceramic Development, Characterisation, Modification and Clinical Application*”, Kyoto University, 1994.

- [86] Park, J., Ozturk, A., “*Tribological properties of MgO–CaO–SiO₂–P₂O₅–F-based glass-ceramic for dental applications*”, *Materials Letters* 61 (2007) 1916–1921.
- [87] Ercenk, E., “*The crystallization kinetics of the CaO–SiO₂–P₂O₅–MgO–Al₂O₃ base glass system*”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 387 (2014) 101–106.
- [88] Mabrouk, A., Bachar, A., et al., “*Mechanical properties, structure, bioactivity and cytotoxicity of bioactive Na–Ca–Si–P–O–(N) glasses*”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 86 (2018) 284–293.
- [89] Hanifi, A.R., et al., “*Effects of nitrogen and fluorine on crystallisation of Ca–Si–Al–O–N–F glasses*”, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 849–857.
- [90] Ghosh, S., Dandapat, N., Balla, V.K., “*Preparation and in vitro characterization of fluoroapatite based bioactive glass-ceramics for biomedical applications*”, *Materials Today: Proceedings* 2 (2015) 1326 – 1331.
- [91] Chawla, K.K., ‘*Ceramic Matrix Composites, Kluwer Academic Publishers*’, USA, 2003.
- [92] Bhatnagar, V.M., “*IR-spectra of fluorapatite and fluorchlorapatite*”, *Specialia Experientia*, Volume 23, Issue 1, pp 10–12, January 1967.
- [93] Williams, Q., Knittle, E., “*Infrared And Raman Spectra Of Ca₅(P₀₄)₃f₂-Fluorapatite At High Pressures: Compression-Induced Changes In Phosphate Site And Davydov Splittings*”, *J. Phys. Chem Solids* Vol 57. No. 4, pp. 417-422, 1994.
- [94] Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Sfihi, H., “*Fluoride-Based Bioceramics*”, *Fluorine and Health: Molecular Imaging, Biomedical Materials and Pharmaceuticals*, ISBN: 978-0-444-53086-8, Chapter 6, pp. 280-330, 2008.
- [95] Kazemi, A., Abdellahi, M., Khajeh-Sharafabadi, A., Khandan, A., Ozada, N., “*Study of in vitro bioactivity and mechanical properties of diopside nanobioceramic synthesized by a facile method using eggshell as raw material*”, *Materials Science and Engineering C* 71, pp. 604–610, 2017.
- [96] Rutstein, M., White, W., “*Vibrational Spectra of High Calcium Pyroxenes and Pyroxenoids*”, *The American Mineralogist*, Vol. 56, May-June, 1971.
- [97] Solonenko, A., Blesman, A., Polonyankin, D., “*Preparation and in vitro apatite-forming ability of hydroxyapatite and β-wollastonite composite materials*”, *Ceramics International* 44, pp. 17824–17834, 2018.
- [98] Gilev, V.G., “*IR Spectra and Structure of Si–Al–O–N Phases Prepared by Carbothermal Reduction of Kaolin in Nitrating Atmosphere*”, *Inorganic Materials*, Vol. 37, No. 10, pp. 1041–1045, 2001.

- [99] Liu, Y., Lin, K., Zhang, X., “*Mechanical properties of sputtered silicon oxynitride films by nanoindentation*”, Materials Science and Engineering A 489, pp.294–301, 2008.
- [100] Godinho, V., Denisov, V.N., Mavrin, B.N., “*Vibrational spectroscopy characterization of magnetron sputtered silicon oxide and silicon oxynitride films*”, Applied Surface Science 256, pp. 156–164, 2009.



ÖZGEÇMİŞ

Erhan İBRAHİMOĞLU 12.02.1991 Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2009 yılında Mithatpaşa Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2009 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2013 yılında bitirdi. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.