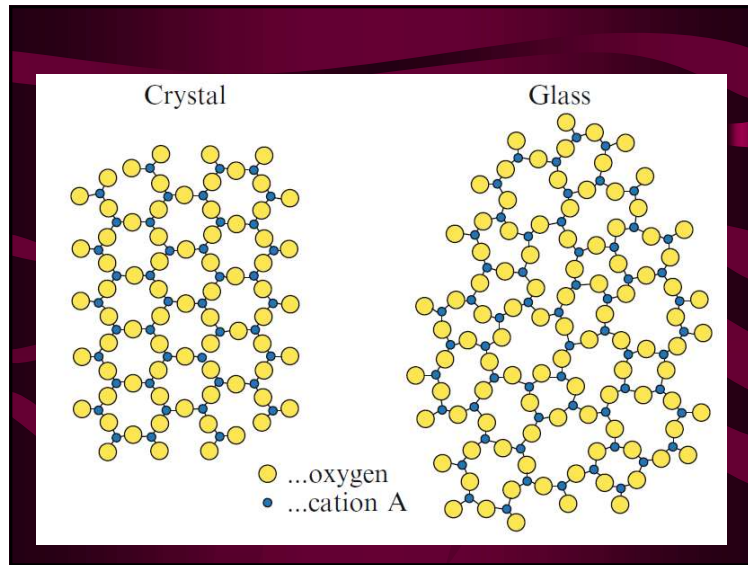


CAM SERAMİKLER ve BİYOAKTİF CAMLAR Prof. Dr. Atilla EVCİN

CAM NEDİR?

Cam organik yada inorganik esaslı hammaddelerden hareketle ergitilen, ergimiş halden, genelde kristalleşmeksizin katılaştan, geniş bir bileşim aralığına, mekanik ve optik özelliklere sahip amorf, rijid malzeme olarak tanımlanmaktadır.



- **Kristal malzemeden farkı** atom ünitelerinin uzun mesafe yerine kısa mesafede kendilerini tekrar ediyor olmasıdır. Bu yüzden kristallerdeki gibi düzenli bir yapıya sahip değiller.
- Kısa mesafede de olsa kendini **tekrar edebilen birim ünitelerinin** varlığı camın uygun ısı işlemler sonucu kendisini kristal formuna sokabilme avantajını da beraberinde getirir. Bu sayede yeni bir malzeme grubu olan cam-seramikler üretilebilmektedir.

Cam Tipleri

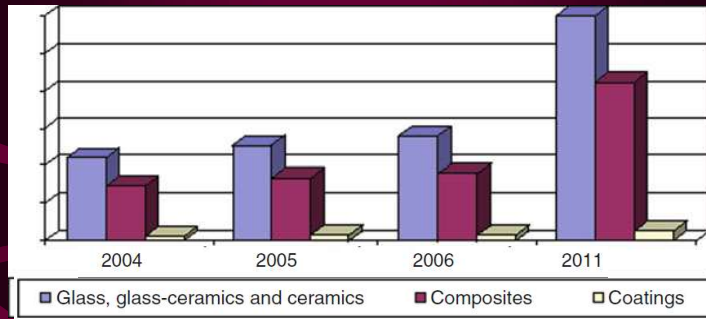
- Camlar, organik ve inorganik esaslı olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Polietilen, polistiren gibi polimerik organik bileşikler, organik camı oluşturmaktadır. İnorganik esaslı camlar, oksitler (SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , SnO_2); sülfürler (As_2S_3 , Sb_2S_3); tuzlar (BeF_2 , AlF_3 , ZnCl_2); nitratlar (KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$); K_2CO_3 - MgCO_3 karbonatları; Au_4Si , Pb_4Si metalik bileşikleri gibi camlaşma veya cam yapma özelliği gösteren maddelerden meydana gelmektedir.
- Özellikle silika, camlaşma özelliği çok iyi olduğu için cam üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptir

CAM-SERAMİK NEDİR ?

Cam-seramikler, özel bileşimlere sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir.

Kristalizasyon, cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısıl işlem programı ile sağlanır.

Bu tür malzemelerin mikro yapıları sinterleme yolu ile üretilen seramiklerin mikro yapılarına benzemektedir. İç yapıları cam malzemeden kristallenme sonucu olduğundan cam-seramik olarak isimlendirilir.



Camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi süreci sırasında çeşitli katkılar (çekirdeklendiriciler) kullanılır. En önemlileri

TiO_2 ,

Cr_2O_3 ,

ZrO_2 ve

P_2O_5 oksitleri ile platin grubu metalleri, diğer asıl metaller ve floritler olan bu katkılar; çekirdeklenme merkezi etkisi göstererek camın kristalizasyonunda etkin rol oynamaktadır.

Cam içerisinde çözülmüş durumda olan bu oksitler faz ayrışması sırasında genellikle bir oksit bileşiği şeklinde kristallenir ve diğer fazların büyümeleri için çekirdeklenme merkezi etkisi gösterir.

Cam Seramiklerde TiO₂'nin Rolü

- Li₂O-SiO₂ cam sisteminde asal metallerin az miktardaki çözünümlü, tekrar ısıtma sonucu iç kristalleşmeye sebep olur. Yapılan çalışmalarda, TiO₂ ve belirli geçiş metal oksitlerinin de bu şekilde davrandığı gözlemlenmiştir.
- Camın yeniden ısıtılmasıyla, titanat kristallerinin çökmesinin bir sonucu olarak, titanya, alümina-silikat camlarında ya yarı kararlı faz ayrışımına sebep olur ya da böylesi bir ayrışımı arttırır. TiO₂ genellikle bünyenin ağırlıkça % 4-12'si oranında kullanılır.

Cam Seramiklerde ZrO₂'nin Rolü

- TiO₂'nin dışında ZrO₂, HfO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, Cr₂O₃, MoO₃ ve WO₃ gibi yüksek valanslı geçiş metal oksitleri de etkin çekirdekleştiricilerdir.
- Ağırlıkça %7-15 oranında kullanılabilir. Ağırlık arttıkça 1 saat ısıtma uygulandığında, yüzey kristalleşmesine ilave olarak, cam kütlesi içinde dendritik (yıldız) kristalleşmenin oluşumu da sağlanmıştır.
- Ancak %15'ten yüksek zirkonya miktarı soğutma sırasında opaklaşmadan dolayı bünyenin transparanlığını kaybetmesine neden olur.

CAM-SERAMİKLERİN TARİHÇESİ

Cam seramiklerle ilgili ilk deneme 1739'da Fransız kimyacı Reamur tarafından gerçekleştirilmiştir. Reamur cam şişelerin kum-alçı karışımı kalıplar içine yerleştirip birkaç gün akkor halinde ısıya maruz bırakıldığında opak, porselen benzeri objelere dönüştüğünü göstermiştir. Ancak, kristalleşme koşullarını kontrol altına alamamıştır.

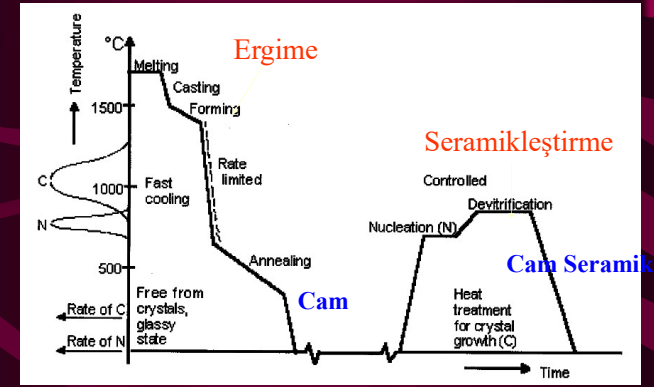
1938'de Blau cam seramiklerde kristalleşmenin kontrolünün şart olduğunu ortaya koymuş ve ilk defa da aydınlatma sistemlerinde kullanılan camlarda istenilen opaklığı sağlamak için bunu uygulamıştır.

•1950'lerin ortalarında Amerika'da **Corning Glass Works'de** S.D.Stookey, ışığa duyarlı camı ısıtma işlemi sırasında erime sıcaklığının üstüne ısıttığında, beklenmedik bir şey meydana gelmiştir.

Camın erimesi beklenirken, deforme olmaksızın kendisinden daha dayanıklı opak poli-kristalin bir seramik malzemeye dönüştüğü görülmüştür.

Bu malzemenin mekanik dayanımı orijini olan camdan çok daha yüksek ve elektriksel yalıtıcılık gibi diğer özellikleri de daha iyiydi. Bu önemli ve temel buluş sonucu üretilen malzeme ilk gerçek cam-seramiği olarak tanıtılmıştır.

Üretimde Kullanılan Termal Evrim



Dr. Mark J. Davis

CAM-SERAMİK ÜRETİMİ 1.KLASİK CAM-SERAMİK ÜRETİM YÖNTEMİ

Klasik cam-seramik üretimi;

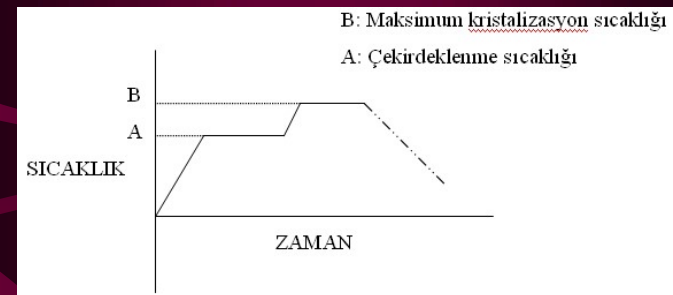
homojen bir camın hazırlanması,
istenilen şekilde şekillendirilmesi ve
cam-seramiğe dönüştürülmesi için kontrollü ısıtma

işlem prosesinin uygulanarak kristalizasyon aşamalarından oluşur.

Cam-seramik üretiminde ısıtma işlemi prosesinin amacı, camı orijinal cam özelliklerinden çok daha iyi özelliklere sahip mikro kristalli seramiğe dönüştürmektir.

Burada geliştirilmek istenilen en önemli özellik, mukavemet ve aşınma özellikleridir. Mukavemetin artırılması, ince taneli bir mikro yapının oluşturulmasıyla sağlanır.

Cam seramiğin ısıtma işlemi



2. TOZ YÖNTEMLERİYLE CAM-SERAMİK ÜRETİMİ

Klasik cam-seramik hazırlamaya alternatif bir üretim yöntemi tekniğidir ve tozların preslenip sinterlenmesi ile gerçekleşmektedir.

Bu yöntemin geleneksel seramiklere göre farkı **başlangıçtaki tozların amorf** olmasıdır. Bu yöntemde fırınlarda ergitilmiş sıvı cam su içerisine dökülerek hızlı bir şekilde soğutulur. Küçük taneler halinde elde edilen camlar öğütülerek toz haline getirilir. Bu şekilde cam-seramik üretiminde kullanılan tozlar genellikle 1-30 µm arasında değişen tane boyut dağılımına sahiptirler.

•Preslenen cam tozlarının sinterlenmesiyle cam-seramik üretiminde iki yol izlenir.

Birinci yöntemde preslenen kompakt cam malzeme camsı yapı olacak şekilde sinterlenir ve daha sonra ısıl işlem uygulanır.

Diğer yöntemde ise, sinterleme adımı için kullanılan aynı pişirme süreci boyunca kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme meydana gelir. Tozların direk sıcak preslenmesiyle de bir safhada cam-seramik üretmek mümkündür.

3. SOL-JEL METODUYLA CAM-SERAMİK ÜRETİMİ

Bu yöntemin geleneksel cam üretiminden farkı; yüksek sıcaklıklarda eriyikten değil, oda sıcaklığında çözeltilerden yola çıkılmasıdır.

Başlangıç malzemeleri genelde alkoksitler ve metal tuzlarıdır. Su, asit veya alkol ile karıştırılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları sonucu jel haline dönüştürülür. Daha sonra jeller ısıl işleme tabi tutularak cam haline sokulur. Bu yöntem ile büyük boyutlu camların elde edilmesinde zorluklar vardır. Hidroliz ürünlerinin ve organik kalıntıların kurutma ile uzaklaştırılması sırasında numunede çatlaklar oluşabilir.

Sol-jel yöntemiyle elde edilen amorf tozların preslenip sinterlenmesiyle cam-seramik üretilir. Sol-jel ile üretilen cam tozlarından cam-seramik üretiminde, yukarıda bahsedilen presleme + sinterleme + ısıl işlem, presleme + sinterleme veya sıcak presleme yollarından birisi izlenir.

Sol-jel tekniğinin geleneksel klasik cam üretimine karşı en önemli **avantajları**; başlangıç malzemelerinin çok temiz olmasının yanı sıra molekül bazında karıştırılmasından dolayı çok saf ve temiz camların elde edilebilmesi ve çok daha düşük sıcaklıklarda camların üretilmesidir.

CAM-SERAMİK SİSTEMLERİ VE UYGULAMA ALANLARI

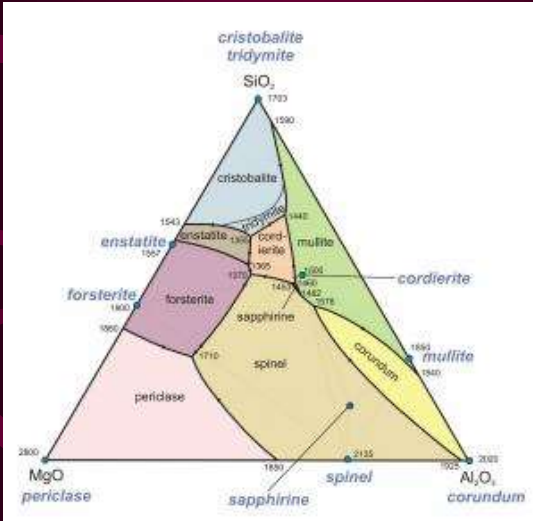
Cam-seramikler;
sertlik,
aşınma direnci,
oksidasyona, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanım,
boyutsal kararlılık,
optik ve diğer geçirim karakterlerinin yanı sıra elektriksel özelliklerinden dolayı özel birtakım uygulamalarda kullanılır.

1. $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ SİSTEMİ

Sistem ürünleri lityum-alüminyum-silikata göre yüksek sıcaklıklarda daha fazla yük dayanımına sahiptirler.

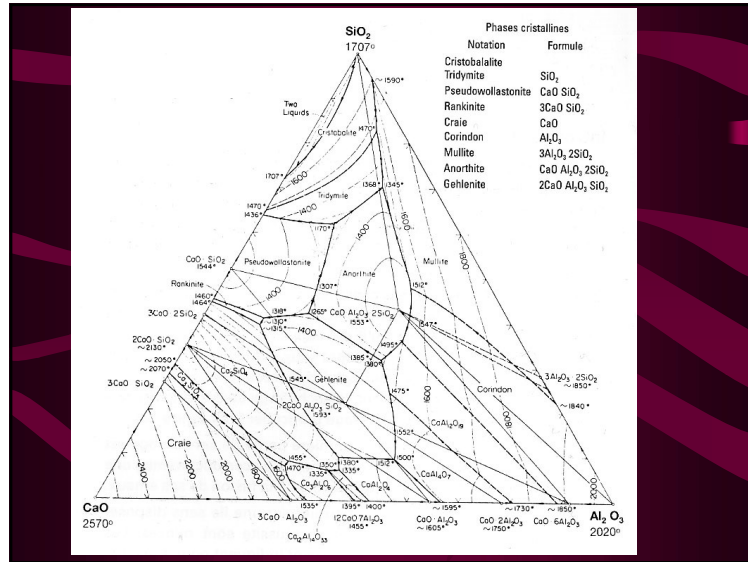
Mekanik özellikleri çok iyi olduğu gibi düşük ısı genleşme katsayısına yüksek ısı şok direncine sahiptirler.

Alüminadan dolayı bu cam-seramiklerin dielektrik sabiti düşüktür ve dolayısıyla yüksek frekans değerindeki kullanım açısından avantajlı olabilirler. Düşük dielektrik sabiti bunlardan özellikle radar iletişimde faydalanılmasını sağlar.



2. $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ SİSTEMİ

Yüksek mekanik mukavemete,
sertliğe,
aşınma ve deformasyon dayanımına,
kızıl ötesi ışın geçirgenliğine
sahip cam-seramikler dielektrik özelliklerinden yararlanılmak üzere üretilirler.

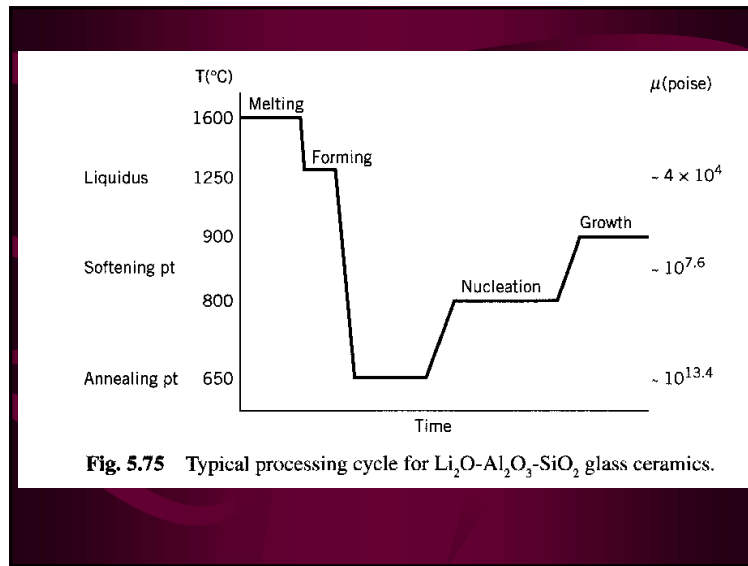


3. Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ (LAS) SİSTEMİ

En önemli ticari sistemdir.
Düşük ısı genleşme katsayısına sahiptir.

Isıl genleşme katsayılarının 0'a yaklaşması nedeniyle ani sıcaklık değişimlerinde direncin önemli olduğu çok sayıda uygulama alanında kullanılabilir.

Dezavantajları, yüksek liküdis sıcaklığına sahip olmaları ve ergime için 1800 °C'den daha yüksek bir sıcaklık gerektirmeleridir.



Çekirdeklenme, tane büyümesi, Li₂O-Al₂O-SiO₂

[McMillan]

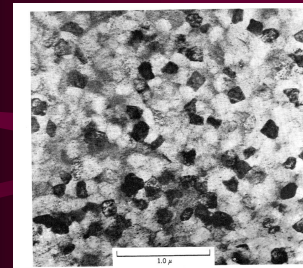


Fig. 5.76 (a) Microstructure in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramic held at 775°C for 2 h. before heating to 975°C for 2 min.



Fig. 5.76 (b) Identical composition heated rapidly to 875°C and held for 25 min. (from Fig. 5.76(a)).

Düşük sıcaklıkta çekirdeklenme aşaması son derece küçük tane boyutu

Yüksek sıcaklığa hızlı ısıtma (875°C)

4. $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (KAS) SİSTEMİ

Lösit : $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$

•Lösit ihtiva eden feldispatik cam seramik ilk defa Horn tarafından metale bağlanmış porselen üretiminde kullanılmıştır. Ancak bugün reçine ile bağlanmış porselen üretiminde kullanılmak üzere farklı bir şekilde üretilmektedir. Özellikle mikro yapısı ve bileşimi, lösit kristalleri cam faz içerisinde en iyi şekilde dağılacak şekilde ayarlanmıştır. İyi bir sağlamlık elde edebilmek için seramikleşme için gerekli ısı işlem dikkatli yapılmalıdır.

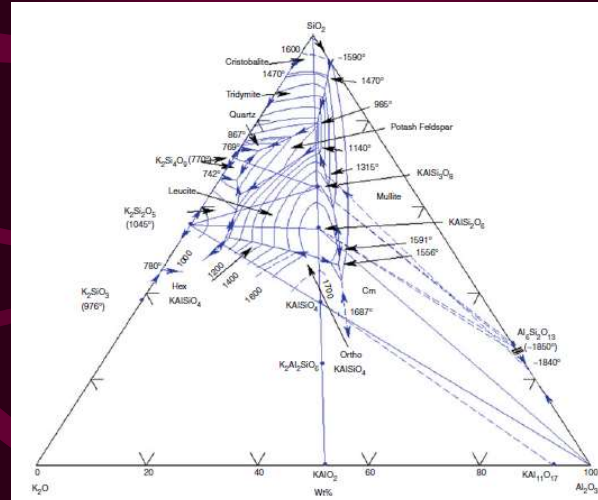
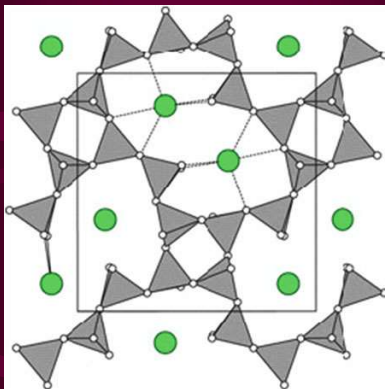


Fig. 10.1 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ phase system (after E. F. Osborn and A. Muan 1960)

Lösit Yapısı



Biyoaktif Camlar

•Biyoaktif cam ise, vücut içerisinde, yapısındaki bazı silika gruplarının kalsiyum ve fosfor ile yer değiştirmesi sonucunda doku ve implantlar arasında kimyasal bağlanmanın gerçekleştiği biyomalzemelerdir.

- Biyoaktif camları, sıradan ticari camlardan kimyasal bileşim açısından ayıran en önemli üç farklılık ise,
- düşük SiO_2 yüzdesi (% 60' ın altında),
- yüksek Na_2O ile CaO
- yüksek CaO / P_2O_5 oranıdır.

*Özge Çelebican, Sol-jel yöntemiyle biyoaktif cam malzemelerin üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, 2009

Biyoaktif Camların Özellikleri

•Biyoaktif camlar yüksek biyoaktiviteye sahiptirler. Hem canlı organizma içinde, hem de yapay dış ortamlarda biyoaktiviteleri ölçülen biyoaktif camların, komşu kemik dokularıyla güçlü bağlar oluşturdukları gözlemlenmiştir.

•Fakat, yüksek yoğunluklu (kortikal) kemik ile karşılaştırıldığında, düşük kırılma tokluğuna sahip biyoaktif camların kullanım alanları, düşük dayanım gerektiren tıbbi uygulamalarla sınırlı kalmıştır.

•Özge Çelebicin, Sol-jel yöntemiyle biyoaktif cam malzemelerin üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, 2009

•Biyoaktif camların başlıca dezavantajları;

- amorf yapıya sahip olmaları,
- iki yönlü cam ağından kaynaklanan mekanik zayıflıkları ve kırılma dayanımlarıdır.
- yaklaşık yoğunlukları 2.45 g/cm³,
- mikro sertlikleri 458 kg/mm²,
- bükülme dayanımları 100-200 MPa ve
- kırılma dayanımları 1.2-2.6 MPa.m^{1/2} arasındadır.

•Özge Çelebicin, Sol-jel yöntemiyle biyoaktif cam malzemelerin üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, 2009

Biyoaktif camların kullanım alanları

•Biyoaktif camlar, ağır yük uygulamalarında kullanılmayacak derecede düşük mekanik özelliklere sahiptirler.

•Fakat, düşük dayanım gibi yetersizlikler biyoaktif camların kaplama olarak kullanılmasına engel değildir.

•Biyoaktif cam, gömme implant, düşük yüklü veya basma yüklemesi yapılan parçalarda toz şeklinde veya kompozitlerde biyoaktif faz olarak kullanılabilirler.

•Özge Çelebicin, Sol-jel yöntemiyle biyoaktif cam malzemelerin üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, 2009

Table 1.6 Composition of different grades of Bioglass® [after Hench (1972)]

| Component | SiO ₂ | CaO | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | CaF ₂ |
|------------------|------------------|------|-------------------|-------------------------------|------------------|
| 45S5 bioglass | 45 | 24.5 | 24.5 | 6 | – |
| 45S5.4F bioglass | 45 | 14.7 | 24.5 | 6 | 9.8 |
| 45B15S5 bioglass | 30 | 24.5 | 24.5 | 6 | – |
| 52S4.6 bioglass | 52 | 21 | 21 | 6 | – |
| 55S4.3 bioglass | 55 | 19.5 | 19.5 | 6 | – |

•İlk ve en iyi sonuç veren biyoaktif cam bileşimi **45S5'** tir. Tüm sınıflandırılan bileşimler kodlarla gösterilir ve kodlar bileşimin tipiyle ilişkilidir. Yani ağırlıkça % 45 SiO₂ içerir ve CaO / P₂O₅ oranı 5:1' dir.

•Biyoaktif camın içeriğindeki fosfatın rolü, camın biyoaktif olmasını sağlamaktır

Tablo 5.1: Biyoseramik Malzemelerin Bileşimleri [53]

| Bileşim (ağ. %) | Biyocam 45S5 | Cam-Seramik Ceravital ¹ | Cam-Seramik Cerabone ² | Cam-Seramik Imaplant ³ | Cam-Seramik Bioverit ⁴ |
|--------------------------------|--------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Na ₂ O | 24,5 | 5-10 | – | 4,6 | 3-8 |
| K ₂ O | – | 0,5-3,0 | – | 0,2 | 3-8 |
| MgO | – | 2,5-5,0 | 4,6 | 2,8 | 2-21 |
| CaO | 24,5 | 30-35 | 44,7 | 31,9 | 10-34 |
| Al ₂ O ₃ | – | – | – | – | 8-15 |
| SiO ₂ | 45,0 | 40-50 | 34,0 | 44,3 | 19-54 |
| P ₂ O ₅ | 6,0 | 10-50 | 16,2 | 11,2 | 2-10 |
| CaF ₂ | – | – | 0,5 | 5,0 | 3-23 |
| B ₂ O ₃ | – | – | – | – | – |
| Faz | Cam | Apatit | Apatit, β-volastonit | Apatit, β-volastonit | Apatit, flogopit |

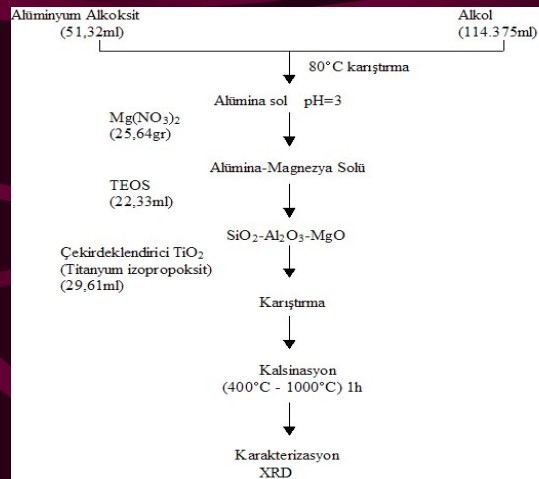
-Bircu Kükürtçü, Biyoaktif cam ve cam-seramik malzemelerin üretimi ve yapay vücut sıvısı içerisindeki davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, 2008

Tablo 5.2: Biyoseramiklerin Mekanik Özellikleri [53,71]

| Özellik | Biyocam 45S5 | HA Seramik | Cam-Seramik Ceravital | Cam-Seramik A/W | Cam-Seramik Imaplant | Cam-Seramik Bioverit | Kemik ⁵ |
|---|--------------|---------------------|-----------------------|-----------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| Yogunluk (g.cm ⁻³) | 2,66 | 3,16 | – | 3,07 | – | 2,8 | 1,7-2,0 |
| Vickers Sertliği (Hv) | 460 | 600 | – | 680 | 500 | 460 | – |
| Basma Mukavemeti (MPa) | – | 500-10 ³ | 500 | 1080 | – | 500 | 130-180 |
| Egme Mukavemeti (MPa) | 110-140 | 115-200 | – | 215 | 160 | 100-160 | – |
| Elastisite (Young) Modülü (GPa) | 35 | 80-110 | 100-150 | 218 | – | 70-88 | 3-30 |
| Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2}) | – | 1,0 | – | 2,0 | 2,5 | 0,5-1,0 | 2-12 |

-Bircu Kükürtçü, Biyoaktif cam ve cam-seramik malzemelerin üretimi ve yapay vücut sıvısı içerisindeki davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, 2008

1. SiO₂-Al₂O₃-MgO (TiO₂)



2. SiO₂-Al₂O₃-CaO (ZnO)

