

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOAKTİF LİTYUM DİSİLİKAT ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) – WOLLASTONİT
(CaSiO_3) CAM-SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Bahadır AYDIN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

EKİM 2025

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOAKTİF LİTYUM DİSİLİKAT ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) – WOLLASTONİT
(CaSiO_3) CAM-SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Bahadır AYDIN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nil TOPLAN

EKİM 2025

Bahadır AYDIN tarafından hazırlanan “BİYOAKTİF LİTYUM DİSİLİKAT ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)–WOLLASTONİT (CaSiO_3) CAM-SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması 23.10.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Taner KAVAS Afyon Kocatepe Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Nil TOPLAN (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Şenol YILMAZ Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Uğursoy OLGUN Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Ahmet ATASOY Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “BİYOAKTİF LİTYUM DİSİLİKAT ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)–WOLLASTONİT (CaSiO_3) CAM-SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(26/09/2025)

Bahadır AYDIN





Eşime ve güzel kızım Bade'ye...



TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım süresince değerli bilgilerini ve deneyimlerini benden esirgemeyen kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Nil TOPLAN'a ve değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte yalnızca öğrencim değil aynı zamanda kardeşim gibi yanımda olan sevgili İlker SELÇUK ve Furkan ŞAHİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelirken tüm hayatım boyunca yanımda olan, verdikleri emek, sabır ve fedakarlıklarıyla hayatımı şekillendirmem de çok büyük emeği olan annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora sürecimin her aşamasında anlayışı, sevgisi ve sonsuz desteğiyle yanımda olan kıymetli eşim Ayşenur AYDIN'A ve dünyalar tatlısı kızım Bade AYDIN'a en derin teşekkürlerimi sunarım. Onların varlığı bu tez çalışmasının tamamlanmasında en büyük güç kaynağım olmuştur.

Ayrıca, bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne (Proje No:2023-19-44-55) teşekkür ederim.

Bahadır AYDIN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxv
SUMMARY	xxix
1. GİRİŞ.....	1
2. CAM VE CAM-SERAMİKLER	7
2.1. Camın Tanımı.....	7
2.2. Camsı Davranış	7
2.3. Cam Oluşum Teorileri.....	9
2.3.1. Goldschmidt'in yarıçap oranı kriteri.....	9
2.3.2. Zachariasen'in rastgele ağ teorisi	10
2.3.3. Smeakal'in karışık bağlanma teorisi	11
2.3.4. Stanworth teorisi	11
2.3.5. Sun teorisi	12
2.3.6. Rawson teorisi.....	12
2.4. Cam-seramiğin Tanımı.....	13
2.5. Cam-seramiklerin Tarihçesi	13
2.6. Cam-seramik Üretimi	15
2.6.1. İki kademeli ısıtma işlemi ile cam-seramik malzemelerin üretimi	16
2.6.2. Tek kademeli ısıtma işlemi ile cam-seramik malzemelerin üretimi	17
2.6.3. Petrurgic yöntemi ile cam-seramik malzemelerin üretimi	18
2.6.4. Toz yöntemleri (sinter-kristalizasyon) ile cam-seramik üretimi.....	18
2.6.5. Yaş kimyasal yöntemle (Sol-jel) cam-seramik üretimi.....	21
2.7. Cam-Seramik Sistemleri	23
2.7.1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) sistemi cam-seramikler.....	23
2.7.2. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS) sistemi cam-seramikler	25
2.7.3. $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ZAS) sistemi cam-seramikler	26
2.7.4. $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (KAS) sistemi cam-seramikler	27
2.7.5. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CAS) sistemi cam-seramikler	30
2.7.6. $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ sistemi cam-seramikler	31
3. BİYOMALZEMELER	35
3.1. Biyoseramikler	36
3.2. Biyomalzemelerin Canlı Dokularla Etkileşimi	36
3.3. Biyoinert Seramikler	37
3.4. Biyoaktif Seramikler	38
3.5. Biyo-bozunabilir Seramikler	39

3.6. Biyoaktif Cam ve Cam-seramikler	40
3.6.1. Biyoaktivitenin tanımı	40
3.6.2. İlk biyoaktif cam ve tarihsel gelişimi	41
3.7. Biyoaktif Cam-seramikler	43
3.7.1. Ceravital® cam-seramikleri	44
3.7.2. Cerabone® cam-seramikleri.....	45
3.7.3. Ilmaplant-L1®	48
3.7.4. Bioverit® cam-seramikleri.....	48
3.8. Literatürde Biyoaktif Lityum Disilikat Cam-Seramikler Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	50
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	55
4.1. Kullanılan Hammaddeler ve Başlangıç Bileşimlerinin Hazırlanması	55
4.2. LSW Cam-seramiklerinin Üretimi	56
4.3. Üretilen Numunelere Uygulanan Testler.....	59
4.3.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi	59
4.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	60
4.3.3. DTA analizi	61
4.3.4. Yoğunluk testi	61
4.3.5. Sertlik testi.....	63
4.3.6. Üç nokta eğme testi	64
4.3.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	64
4.3.8. Biyoaktivite testi	65
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME.....	69
5.1. Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları	69
5.2. Kristalizasyon Kinetiği Sonuçları.....	75
5.2.1. Kissinger yöntemi	75
5.2.2. Ozawa yöntemi.....	78
5.2.3. Matusita ve Sakka yöntemi	81
5.3. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları	101
5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları	111
5.5. Görünür Yoğunluk ve Porozite Sonuçları	126
5.6. Üç Nokta Eğme Testi Sonuçları	131
5.7. Mikrosertlik Testi Sonuçları.....	145
5.8. Biyoaktivite Testi Sonuçları	148
5.8.1. Biyoaktivite testleri sonrası ince film XRD analizleri	148
5.8.2. Biyoaktivite testleri sonrası SEM analizleri.....	150
5.8.3. Biyoaktivite testleri sonrası pH değişimi	160
5.8.4. Yapay vücut sıvısında biyobozunurluk analizleri	166
6. SONUÇLAR	171
KAYNAKLAR.....	175
ÖZGEÇMİŞ.....	191

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BES	: Geri saçılan elektron
CAD	: Bilgisayar destekli tasarım
CAM	: Bilgisayar destekli imalat
CAS	: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemi
CTE	: Termal genleşme katsayısı
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EDS	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumu
HAP	: Hidroksiapatit
HCA	: Hidroksikarbonat apatit
KAS	: $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemi
LAS	: $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemi
LSW	: Lityum disilikat-wollastonit
MAS	: $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemi
NBO	: Köprü yapmayan oksijen
SBF	: Yapay vücut sıvısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TCP	: Trikalsiyum fosfat
XRD	: X-ışını difraksiyonu
ZAS	: $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemi



SİMGELER

β	: Isıtma hızı [$^{\circ}\text{C}/\text{dk}$]
E_a	: Kristallenme aktivasyon enerjisi [kJ mol^{-1}]
HV	: Vickers sertlik değeri [$HV_{0.05}$]
n	: Avrami parametresi
R	: Gaz sabiti
χ	: Kristallenme kesri
$T_{\text{ç}}$	: Çekirdeklenme sıcaklığı [$^{\circ}\text{C}$]
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı [$^{\circ}\text{C}$]
T_p	: Kristallenme piki maksimumu [$^{\circ}\text{C}$]
T_m	: Ergime sıcaklığı [$^{\circ}\text{C}$]
ρ	: Görünür yoğunluk [g/cm^3]
σ	: Üç nokta eğme dayanımı [MPa]



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Klinik uygulamalara sahip biyoaktif cam-seramiklerin faz içeriği ve mekanik özelliklerinin Bioglass® 45S5 ile karşılaştırılması	44
Tablo 3.2. Bioverit® cam-seramik bileşimleri	49
Tablo 3.3. Bioverit® cam-seramiklerin mekanik özellikleri	50
Tablo 4.1. Lityum disilikat ve wollastonit için tasarlanan bileşimler (mol.%)	55
Tablo 4.2. Tez çalışmasında kullanılan LSW-A, LSW-B, LSW-C ve LSW-D cam kompozisyonların kimyasal bileşimi (mol.%)	56
Tablo 4.3. Yapay vücut sıvısı ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonunun karşılaştırmalı gösterimi (mmol/dm ³)	65
Tablo 4.4. Yapay vücut sıvısı hazırlanırken kullanılan kimyasallar ve miktarları....	66
Tablo 5.1. LSW-A kodlu camın DTA eğrilerinden belirlenen karakteristik sıcaklıkları.	70
Tablo 5.2. LSW-B kodlu camın DTA eğrilerinden belirlenen karakteristik sıcaklıkları.	71
Tablo 5.3. LSW-C kodlu camın DTA eğrilerinden belirlenen karakteristik sıcaklıkları.	72
Tablo 5.4. LSW-D kodlu camın DTA eğrilerinden belirlenen karakteristik sıcaklıkları.	74
Tablo 5.5. Avrami parametresinin (<i>n</i>) kristallenme mekanizmasına bağlı olarak değişimi	86
Tablo 5.6. Kristallenme kinetiği çalışmalarında lityum metasilikat fazı için farklı kinetik modellerle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi (<i>E_a</i>) değerleri.	92
Tablo 5.7. Kristallenme kinetiği çalışmalarında lityum disilikat ve wollastonit fazları için farklı kinetik modellerle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi (<i>E_a</i>) değerleri ve Avrami sabiti (<i>n</i>).	93
Tablo 5.8. LSW başlangıç cam kompozisyonları için matematiksel olarak hesaplanan köprü yapmayan oksijen (NBO) yüzdeleri.	97
Tablo 5.9. Kristallenme kinetiği çalışmalarında lityum metasilikat ve lityum disilikat fazları için hesaplanan kinetik parametrelerin literatür çalışmalarıyla karşılaştırması (<i>T_{p1}</i> : lityum metasilikat fazının kristallenme pik sıcaklığı, <i>T_{p2}</i> : lityum disilikat fazının kristallenme pik sıcaklığı, <i>E_{a1}</i> : lityum metasilikat fazı için kristallenme aktivasyon enerjisi (kJ mol ⁻¹), <i>E_{a2}</i> : lityum disilikat fazı için kristallenme aktivasyon enerjisi (kJ mol ⁻¹).	99
Tablo 5.10. Kristallenme kinetiği çalışmalarında wollastonit fazı için hesaplanan kinetik parametrelerin literatür çalışmalarıyla karşılaştırması (<i>T_p</i> : wollastonit fazının kristallenme pik sıcaklığı, <i>E_a</i> : wollastonit fazı için kristallenme aktivasyon enerjisi (kJ mol ⁻¹).	100
Tablo 5.11. Uygulanan sinterleme parametreleri sonrasında LSW kodlu cam-seramik numunelerde tespit edilen kristal fazlar (○ lityum metasilikat, ● lityum disilikat, ■ wollastonit, * α-kuars, U bilinmeyen faz).	111

Tablo 5.12. LSW-A kodlu cam-seramiklerin SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama gözenek boyutu (μm) ve lityum disilikat kristal çapı (μm).....	113
Tablo 5.13. LSW-B kodlu cam-seramiklerin SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama gözenek boyutu (μm) ve lityum disilikat kristal çapı (μm).....	115
Tablo 5.14. LSW-C kodlu cam-seramiklerin SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama gözenek boyutu (μm) ve lityum disilikat kristal çapı (μm).....	118
Tablo 5.15. LSW-D kodlu cam-seramiklerin SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama gözenek boyutu (μm) ve lityum disilikat kristal çapı (μm).....	122
Tablo 5.16. LSW cam-seramiklerin hesaplanan görünür yoğunluk değerleri (g/cm^3).	126
Tablo 5.17. LSW cam-seramiklerinin porozite değerleri (%).	127
Tablo 5.18. LSW cam-seramiklerinin üç nokta eğme dayanımı değerleri (MPa)...	132
Tablo 5.19. Farklı sinterleme parametreleriyle üretilen LSW-A cam-seramiklerinde hesaplanan lityum disilikat kristal boyutları ve yüzde porozite değerleri.	133
Tablo 5.20. Farklı sinterleme parametreleriyle üretilen LSW-B cam-seramiklerinde hesaplanan lityum disilikat kristal boyutları ve yüzde porozite değerleri.	135
Tablo 5.21. Farklı sinterleme parametreleriyle üretilen LSW-C cam-seramiklerinde hesaplanan lityum disilikat kristal boyutları ve yüzde porozite değerleri.	136
Tablo 5.22. Farklı sinterleme parametreleriyle üretilen LSW-D cam-seramiklerinde hesaplanan lityum disilikat kristal boyutları ve yüzde porozite değerleri.	138
Tablo 5.23. Mevcut çalışmada elde edilen üç nokta eğme dayanımı sonuçlarının literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırması.	143
Tablo 5.24. LSW kodlu cam kompaktların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmeleri ile elde edilen cam-seramiklerin ölçülen mikrosertlik değerleri.	146
Tablo 5.25. LSW-A kodlu biyoaktif cam-seramik örneklerin yapay vücut sıvısında 28 günlük biyoaktivite testleri sonrası yüzeylerinden elde edilen EDS analizi sonuçları (Si, Ca, P atomik yüzdeleri ile Ca/P oranı).....	159
Tablo 5.26. LSW-B kodlu biyoaktif cam-seramik örneklerin yapay vücut sıvısında 28 günlük biyoaktivite testleri sonrası yüzeylerinden elde edilen EDS analizi sonuçları (Si, Ca, P atomik yüzdeleri ile Ca/P oranı).....	159
Tablo 5.27. LSW-C kodlu biyoaktif cam-seramik örneklerin yapay vücut sıvısında 28 günlük biyoaktivite testleri sonrası yüzeylerinden elde edilen EDS analizi sonuçları (Si, Ca, P atomik yüzdeleri ile Ca/P oranı).....	159
Tablo 5.28. LSW-D kodlu biyoaktif cam-seramik örneklerin yapay vücut sıvısında 28 günlük biyoaktivite testleri sonrası yüzeylerinden elde edilen EDS analizi sonuçları (Si, Ca, P atomik yüzdeleri ile Ca/P oranı).....	160

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Camsı davranış gösteren bir malzemeye ait spesifik hacim-sıcaklık grafiği	9
Şekil 2.2. a) Fotoform®, b) Radom, c) Zerodur® cam-seramikler.	15
Şekil 2.3. İki kademeli ısıtma işlemi ile kristalizasyon a) çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarının sıcaklığa bağlı değişimi, b) iki kademeli ısıtma işlem çevrimi [33].	17
Şekil 2.4. Tek kademeli ısıtma işlemi ile kristalizasyon a) çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarının sıcaklığa bağlı değişimi, b) tek kademeli ısıtma işlem çevrimi	17
Şekil 2.5. Petrurgic yöntemiyle üretilen cam-seramiğe (ağ. %80 kömür külü + ağ. %20 soda kireç camı bileşiminde) ait SEM görüntüsü	18
Şekil 2.6. Ergitilmiş camın hava veya su ortamında ani soğutma ile söndürülmesinin ardından, mekanik olarak ince tozlara öğütülmesi ve sinterleme ile cam-seramik üretim süreci	20
Şekil 2.7. Yüzey kristallenmesi gösteren Neoparies® cam-seramiğin sinterlenme mekanizmasının şematik gösterimi	21
Şekil 2.8. Sol-jel yöntemiyle cam üretiminde işlem basamaklarının şematik gösterimi.	23
Şekil 2.9. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi üçlü denge diyagramı	24
Şekil 2.10. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi üçlü denge diyagramı	25
Şekil 2.11. $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi	26
Şekil 2.12. $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi	28
Şekil 2.13. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi üçlü denge diyagramı	31
Şekil 2.14. Camsı matriste lityum disilikat kristallerinin oluşumunun şematik gösterimi	33
Şekil 2.15. Lityum disilikat cam-seramiklerin CAD/CAM tekniğiyle üretim aşamaları	34
Şekil 3.1. Biyomalzemelerin sınıflandırılması	35
Şekil 3.2. Biyoaktif implantların ara yüzey bağ dayanımlarının, biyoaktif olmayan implantlarla karşılaştırılması	41
Şekil 3.3. Kemik bağlanması için bileşim diyagramı	43
Şekil 3.4. Cerabone® cam-seramiklerin çeşitli klinik kullanım formları	47
Şekil 3.5. Uzamış ve lahana formunda mika cam-seramiklerin mikroyapıları	49
Şekil 4.1. LSW kodlu cam fritlerin üretiminde uygulanan ısıtma işlem çevrimi.	57
Şekil 4.2. LSW kodlu cam-seramiklerin üretim aşamalarının şematik gösterimi.	58
Şekil 4.3. LSW cam-seramiklerin üretim ve karakterizasyon adımlarını gösteren genel akış şeması.	59
Şekil 4.4. 850°C'de 5 saat sinterlenen LSW-B kodlu cam-seramik örneğinde porozite yüzdesi hesaplamasının örnek gösterimi a) orijinal görüntüden kesit ve b) aynı bölgenin eşikleme uygulanarak maskelenmiş hali.	63
Şekil 4.5. Deneylerde kullanılan üç nokta eğme düzeneğinin şematik gösterimi.	64

Şekil 4.6. LSW kodlu cam-seramiklerin in-vitro biyoaktivite testlerinin yapıldığı (a) Nüve ES120 inkübatör ve (b) çalkalayıcı sistem.	67
Şekil 5.1. LSW-A kodlu camların farklı ısıtma hızlarındaki karşılaştırmalı DTA analizi sonuçları.....	69
Şekil 5.2. LSW-B kodlu camların farklı ısıtma hızlarındaki karşılaştırmalı DTA analizi sonuçları.	71
Şekil 5.3. LSW-C kodlu camların farklı ısıtma hızlarındaki karşılaştırmalı DTA analizi sonuçları.	72
Şekil 5.4. LSW-D kodlu camların farklı ısıtma hızlarındaki karşılaştırmalı DTA analizi sonuçları.....	73
Şekil 5.5. Lityum metasilikat fazının kristallenmesine atfedilen birinci ekzotermik piklerden a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(Tp^2/\beta)$ 'ya karşılık $1000/Tp$ grafikleri.	76
Şekil 5.6. Lityum disilikat fazının kristallenmesine atfedilen ekzotermik piklerden a) LSW-A, b) LSW-B ve c) LSW-C kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(Tp^2/\beta)$ 'ya karşılık $1000/Tp$ grafikleri.	77
Şekil 5.7. Wollastonit fazının kristallenmesine atfedilen ekzotermik piklerden a) LSW-C ve b) LSW-D kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(Tp^2/\beta)$ 'ya karşılık $1000/Tp$ grafikleri.....	78
Şekil 5.8. Lityum metasilikat fazının kristallenmesine atfedilen birinci ekzotermik piklerden a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(\beta)$ 'ya karşılık $1000/Tp$ grafikleri.	79
Şekil 5.9. Lityum disilikat fazının kristallenmesine atfedilen ekzotermik piklerden a) LSW-A, b) LSW-B ve c) LSW-C kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(\beta)$ 'ya karşılık $1000/Tp$ grafikleri.	80
Şekil 5.10. Wollastonit fazının kristallenmesine atfedilen ekzotermik piklerden a) LSW-C ve b) LSW-D kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(\beta)$ 'ya karşılık $1000/Tp$ grafikleri.....	80
Şekil 5.11. Kinetik çalışmalarda cam kompozisyonları için kristallenme hacim kesri hesaplanırken kullanılan terimlerden kristallenme başlangıç sıcaklığı (T_b), kristallenme tamamlanma sıcaklığı (T_s), seçilen sıcaklık için alan (A_s) ve kristallenme sürecinin tamamı için eğri altında kalan alanın (A_t) gösterimi (LSW-D camı ve $25^\circ\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızı).	82
Şekil 5.12. LSW-C kodlu camların a) $10^\circ\text{C}/\text{dk}$, b) $15^\circ\text{C}/\text{dk}$, c) $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ ve d) $25^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında izotermal olmayan DTA eğrileri ile birlikte dekonvülasyon işlemi sonrası uyumlandırılmış (fitted) birinci ve ikinci kristallenme pikleri.	83
Şekil 5.13. Lityum disilikat fazının kristallenme aşamasında a) LSW-A, b) LSW-B ve c) LSW-C camları için farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrilerinin karşılaştırmalı gösterimi.	84
Şekil 5.14. Wollastonit fazının kristallenme aşamasında a) LSW-C ve b) LSW-D camları için farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrilerinin karşılaştırmalı gösterimi.	84
Şekil 5.15. Farklı ısıtma hızlarında lityum disilikat fazının kristallenme pikinden a) LSW-A, b) LSW-B ve c) LSW-C camlarının kristallenme oranı.	85
Şekil 5.16. Farklı ısıtma hızlarında wollastonit fazının kristallenme pikinden a) LSW-C ve b) LSW-D camlarının kristallenme oranı.	86

Şekil 5.17. a) LSW-A, b) LSW-B ve c) LSW-C camlarında lityum disilikat fazının kristallenmesinde Avrami parametresinin (n) belirlenebilmesi için seçilen sıcaklıklarda $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 'e karşılık çizilen $\ln(\beta)$ grafikleri.	88
Şekil 5.18. a) LSW-C ve b) LSW-D camlarında wollastonit fazının kristallenmesinde Avrami parametresinin (n) belirlenebilmesi için seçilen sıcaklıklarda $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 'e karşılık çizilen $\ln(\beta)$ grafikleri.	88
Şekil 5.19. Lityum disilikat fazının kristallenmesine atfedilen ekzotermik piklerden a) LSW-A, b) LSW-B ve c) LSW-C kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 'e karşılık $1000/T$ grafikleri.	90
Şekil 5.20. Wollastonit fazının kristallenmesine atfedilen ekzotermik piklerden a) LSW-C ve b) LSW-D kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 'e karşılık $1000/T$ grafikleri.	90
Şekil 5.21. LSW kodlu başlangıç camlarının karşılaştırmalı FTIR analizleri.	96
Şekil 5.22. LSW kodlu başlangıç cam tozlarının karşılaştırmalı XRD analizleri. ..	101
Şekil 5.23. LSW-A cam kompaktlarının 750°C, 800°C ve 850°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin XRD analizleri.	102
Şekil 5.24. LSW-B cam kompaktlarının 750°C, 800°C ve 850°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin XRD analizleri.	103
Şekil 5.25. LSW-C cam kompaktlarının 750°C, 800°C ve 850°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin XRD analizleri.	104
Şekil 5.26. LSW-D cam kompaktlarının 750°C, 800°C ve 850°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin XRD analizleri.	106
Şekil 5.27. Birinci kristallenme pikiinde 1 saat sinterlenen LSW cam kompaktlarının karşılaştırmalı XRD analizleri.	109
Şekil 5.28. LSW-A kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı geri saçılan elektron (BES) SEM görüntüleri.	112
Şekil 5.29. LSW-A kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 15.000X büyütmede karşılaştırmalı sekonder elektron (SEI) SEM görüntüleri.	114
Şekil 5.30. LSW-B kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı geri saçılan elektron (BES) SEM görüntüleri.	116
Şekil 5.31. LSW-B kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 15.000X büyütmede karşılaştırmalı sekonder elektron (SEI) SEM görüntüleri.	117
Şekil 5.32. LSW-C kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı geri saçılan elektron (BES) SEM görüntüleri.	119
Şekil 5.33. LSW-C kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 15.000X büyütmede karşılaştırmalı sekonder elektron (SEI) SEM görüntüleri.	120
Şekil 5.34. LSW-D kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı geri saçılan elektron (BES) SEM görüntüleri.	121
Şekil 5.35. LSW-D kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 15.000X büyütmede karşılaştırmalı sekonder elektron (SEI) SEM görüntüleri.	123

Şekil 5.36. 800°C’de 1 saat sinterlenen LSW-C kodlu cam-seramiğin parlatılmış fakat dağlanmamış yüzeyinden 3.000X büyütmede çekilen SEM görüntüsü ve 1 ve 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri.	125
Şekil 5.37. 750°C’de 1 saat sinterlenen LSW-B kodlu cam-seramiğin parlatılmış-dağlanmış yüzeyinden çekilen 10.000X büyütmedeki SEM görüntüsü ve 1 numaralı noktanın EDS analizi.	126
Şekil 5.38. LSW cam-seramiklerinin a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D kodlu numuneler için görünür yoğunluk ve porozite değişim grafikleri.	128
Şekil 5.39. LSW-kodlu camların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle üretilen a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D cam-seramiklerinin ölçülen üç nokta eğme dayanımı değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi.	132
Şekil 5.40. Lityum disilikat cam-seramiklerde a) ince ve b) iri kristalli mikroyapılarda çatlak ilerlemesinin şematik gösterimi.	140
Şekil 5.41. LSW-kodlu camların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle üretilen a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D cam-seramiklerinin ölçülen mikrosertlik değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi.	145
Şekil 5.42. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen a) LSW-A ve b) LSW-D kodlu cam-seramiklerin yapay vücut sıvısında 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında yüzeylerinden alınan ince film XRD analizleri.	149
Şekil 5.43. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen a) LSW-B ve b) LSW-C kodlu cam-seramiklerin yapay vücut sıvısında 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında yüzeylerinden alınan ince film XRD analizleri.	150
Şekil 5.44. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen LSW-A cam-seramik numunelerin, yapay vücut sıvısında 3, 7, 14 ve 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında yüzeylerinden elde edilen 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı SEM görüntüleri.	153
Şekil 5.45. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen LSW-B cam-seramik numunelerin, yapay vücut sıvısında 3, 7, 14 ve 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında yüzeylerinden elde edilen 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı SEM görüntüleri.	154
Şekil 5.46. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen LSW-C cam-seramik numunelerin, yapay vücut sıvısında 3, 7, 14 ve 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında yüzeylerinden elde edilen 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı SEM görüntüleri.	155
Şekil 5.47. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen LSW-D cam-seramik numunelerin, yapay vücut sıvısında 3, 7, 14 ve 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında yüzeylerinden elde edilen 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı SEM görüntüleri.	156
Şekil 5.48. 850°C’de 1 saat sinterlenen LSW-D kodlu cam-seramik örneğinin 3 günlük biyoaktivite testi sonrasında 1.000X büyütmedeki SEM görüntüsü ile birlikte 1 ve 2 numaralı bölgelerin EDS analizi sonuçları.	157
Şekil 5.49. 850°C’de 1 saat sinterlenen LSW-D kodlu cam-seramik örneğinin 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında 100X büyütmedeki SEM görüntüsü ve genel EDS sonucu.	158
Şekil 5.50. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D kodlu cam-seramiklerin yapay vücut sıvısında 3, 7, 14, ve 28 gün süreyle testleri sonrası ölçülen pH değerleri.	161
Şekil 5.51. LSW cam-seramiklerinde hidroksiapatit oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.	164

- Şekil 5.52.** Biyoaktivite göstermeyen örneklerin farklı test süreleri sonunda yüzeylerinden alınan EDS analizleriyle belirlenen Si ve Ca atomik yüzdeleri..... 165
- Şekil 5.53.** Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D cam-seramiklerin yapay vücut sıvısında 3, 7, 14 ve 28 günlük in-vitro biyoaktivite testi sonrasında ölçülen yüzde ağırlık değişimleri. 167





BİYOAKTİF LİTYUM DİSİLİKAT ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) – WOLLASTONİT (CaSiO_3) CAM-SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Cam-seramikler, kristallenmeye uygun cam kompozisyonlarından kontrollü ısı işlemleriyle üretilen çok kristalli malzemelerdir. Nihai ürün amorf matris içerisinde çökelmiş bir ya da birden fazla kristal faz içerebilirken, yapı tamamen kristalin olmayıp, kristallenme yüzdesi genellikle hacimce %30-70 aralığındadır. Çeşitli cam-seramik sistemleri içinde $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ sisteminden üretilen lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) esaslı cam-seramikler; biyouyumluluk, kimyasal kararlılık, işlenebilirlik, yüksek eğme dayanımı, doğal dişe yakın ışık geçirgenliği ve renk uyumu gibi özellikleri sayesinde özellikle dental restoratif alanda giderek artan bir kullanım alanına sahiptir. Wollastonit (CaSiO_3) ise bir kalsiyum-silikat minerali olup, kimyasal olarak ağırlıkça yaklaşık %51.75 SiO_2 ve %48.25 CaO 'dan oluşmaktadır. Wollastonit, yüksek beyazlık, düşük termal genleşme katsayısı, düşük büzülme, düşük dielektrik sabiti ve kaybı ile termal kararlılık gibi özellikleriyle öne çıkarken, son yıllarda wollastonit esaslı malzemeler, biyobozunurluk, mükemmel biyoaktivite, toksik olmama ve biyouyumluluk özellikleri sayesinde ortopedi alanında yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Biyoaktivite, biyomalzemelerin fizyolojik sıvılar içerisinde hidroksiapatit tabakası oluşumunu destekleme kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır. Bu tabakanın yapısı ve kompozisyonu, kemikteki doğal apatite büyük ölçüde benzemektedir. Böyle bir tabakanın varlığı, malzeme ile doku arasındaki bütünsleşmeyi engelleyebilecek fibroz doku oluşumunu önlemektedir. Cam-seramik malzemeler, camların şekillendirilebilirliği ile kristal malzemelerin üstün mekanik ve biyolojik özelliklerini bir araya getirerek dental restorasyonlarda, ortopedik uygulamalarda kemik rekonstrüksiyonu ve rejenerasyonunda, kemik dolgu malzemesi olarak ve dental implantolojide önemli bir potansiyele sahiptir. Literatürde biyoaktif cam-seramiklerin geliştirilmesine yönelik kapsamlı araştırmalar bulunmasına karşın, lityum disilikat temelli sistemlerin biyolojik aktivite bağlamında incelenmesi görece sınırlı kalmıştır. Lityum disilikat esaslı cam-seramikler yüksek mekanik dayanım, işlenebilirlik ve estetik özellikleriyle dental uygulamalarda uzun süredir başarıyla kullanılmaktadır. Bu nedenle, söz konusu malzemelere wollastonit fazı ile biyoaktif özellik kazandırılabilmesi, mevcut üstün mekanik performansın yanı sıra çevre dokularla biyolojik etkileşim kurabilen yeni nesil cam-seramiklerin geliştirilmesi açısından dikkate değer bir potansiyel taşımaktadır.

Bu çalışmada, $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ sisteminden lityum disilikat-wollastonit esaslı biyoaktif cam-seramiklerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, cam-seramiklerde çöktürülmesi hedeflenen lityum disilikat ve wollastonit faz içeriklerini sağlayacak şekilde kompozisyonları hesaplanan ve LSW-A (molce %80 lityum disilikat, %20 wollastonit), LSW-B (molce %70 lityum disilikat, %30 wollastonit), LSW-C (molce %60 lityum disilikat, %40 wollastonit) ve LSW-D (molce %50 lityum disilikat, %50 wollastonit) olarak kodlanan dört farklı başlangıç camı, ergitme ve bunu takiben suya döküm yöntemiyle üretilmiştir. Elde edilen cam

fritler sonrasında kırma-öğütme-eleme işlemleriyle 45 µm tane boyutu altında elde edilmiş ve X-ışını kırınım (XRD) analizleriyle de amorf yapıda oldukları karakterize edilmiştir. Kristallenme kinetiği çalışmaları ve camdan cam-seramiğe dönüşüm için gerekli ısıtma şartlarının belirlenebilmesi için elde edilen cam tozlarına 10, 15, 20 ve 25°C dk⁻¹ ısıtma hızlarında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yapılmıştır. Cam tozlarının tek eksenli hidrolik pres kullanılarak şekillendirilmesiyle elde edilen cam kompaktlara DTA analizlerinden belirlenen karakteristik sıcaklıklar dikkate alınarak, dört kademeli ısıtma işlemleri uygulanmış ve LSW kodlu cam-seramikler elde edilmiştir. Üretilen cam-seramik numunelerde bulunan kristal fazlar XRD analizleri ile belirlenirken, bu numunelerin mikroyapısal özellikleri ile bünyelerinde çökelmiş kristallerin morfolojisi ve elementel bileşimleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılarak ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Fiziksel özelliklerden görünür yoğunluk Arşimet yöntemiyle hesaplanırken, mekanik özellikler mikrosertlik testleri ve üç nokta eğme testleri ile belirlenmiştir. Biyoaktivite testleri yapay vücut sıvısı içerisinde in-vitro koşullarda 3, 7, 14 ve 28 gün süreyle gerçekleştirilmiş olup, testler sonrasında numunelerin biyoaktiviteleri ince-film XRD, SEM-EDS analizleri, pH ölçümleri ve kütle değişimi tayini ile karakterize edilmiştir.

Kristallenme kinetiği çalışmalarında, lityum metasilikat fazının kristallenmesine atfedilen birinci kristallenme piklerinden hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri kullanılan yöntemle bağlı olarak LSW kodlu camlar için 231-302 kJ mol⁻¹ aralığında olup, LSW-A'dan bileşiminden LSW-D'ye doğru kademeli bir artış göstermiştir. Lityum disilikat fazının kristallenme aktivasyon enerjisi ise LSW-A, LSW-B ve LSW-C camları için 304-430 kJ mol⁻¹ aralığında hesaplanmıştır. Wollastonit fazının kristallenme aktivasyon enerjisi LSW-C ve LSW-D camları için hesaplanabilmiş olup, 211-256 kJ mol⁻¹ aralığındadır.

Sinterleme işlemlerinin ardından gerçekleştirilen XRD analizleri, farklı bileşim ve sinterleme koşullarında hazırlanan LSW kodlu cam-seramiklerde lityum disilikat ve wollastonitin camsı matriste çökeltilen başlıca kristal fazlar olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, LSW-A cam-seramiklerinde düşük sinterleme sıcaklıklarında bu iki fazın haricinde lityum disilikat fazının öncü fazı olan lityum metasilikat fazının da yapıda varlığını sürdürdüğü belirlenmiştir. LSW-B ve LSW-C kodlu cam-seramiklerde ise bütün sinterleme parametrelerinde sadece lityum disilikat ve wollastonit fazları analiz edilmiştir. LSW-D kodlu numunelerde 750°C'de gerçekleştirilen sinterlemelerde bu iki fazın haricinde α-kuars ve lityum metasilikat fazlarına ait kırınım pikleri tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı ve süresinin arttırılması, söz konusu fazların yapıda çözünmesine ve lityum disilikat ile wollastonit kristal fazlarının baskın hale gelmesine neden olmuştur.

SEM analizlerinde lityum disilikat ve wollastonit kristallerinin yan yana büyüdüğü gözlemlenirken, artan sinterleme sıcaklığı ve süresi kristal boyutlarının artmasına yol açmıştır. Genel olarak sinterleme işlemlerinin ardından LSW kodlu cam-seramiklerin mikroyapılarında çökelen lityum disilikat kristallerinin çubuksu ve birbirine kenetli bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Üretilen cam-seramik örneklerin görünür yoğunluklarının 2.09-2.55 g/cm³, porozite değerlerinin ise %1.0-13.80 aralığında olduğu tespit edilmiştir. LSW-kodlu cam-seramiklerde artan porozite yüzdesi ile görünür yoğunluk değerlerinde azalma gözlemlenirken, bu durumun kristallenmenin gelişmesi ile büyüyen kristal boyutlarına

karşılık, bünyelerde gelişen ve büyüyen gözeneklerin camsı faz tarafından viskoz akış mekanizması ile doldurulamamasından kaynaklandığı tespit edilmiştir.

LSW kodlu cam-seramik numunelerde ölçülen mikrosertlik değerleri 514-708 HV_{0.05} aralığında olup, sonuçların sinterleme işlemlerinin ardından numunelerde gelişen kalıntı porozite miktarından önemli ölçüde etkilendiği görülmüştür. İncelenen tüm numuneler arasında en yüksek ortalama sertlik değeri 750°C’de 5 saat sinterlenen LSW-B numunesinde elde edilmiştir.

Üç nokta eğme testi sonuçları, cam-seramik örneklerin eğme dayanımının 77-219 MPa aralığında değiştiğini ve mikroyapılarda çökelen kristallerin morfolojisi ile lityum disilikat kristallerinin boy/en oranının bu eğilme mukavemeti üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. En yüksek eğme mukavemeti değeri, 800 °C’de 1 saat sinterlenen LSW-C kodlu numune için ölçülmüştür.

Yapay vücut sıvısında gerçekleştirilen biyoaktivite testleri, LSW-A ve LSW-D kodlu cam-seramik numunelerin tamamının yüzeylerinde 28 günlük daldırma sonrasında, nano boyutta kurtçuk benzeri kristallerin oluşturduğu küresel agglomeratlardan meydana gelen ve hidroksiapatit fazının oluşumuna işaret eden karakteristik karnabakar morfolojisinin geliştiğini göstermektedir. Buna karşın, 750°C ve 800°C’de sinterlenen LSW-B ve 750°C’de sinterlenen LSW-C kodlu cam-seramik örneklerin yüzeylerinde 28 gün sonunda Ca-P birikimi gözlemlenmemiş; aynı bileşimlerin diğer diğer sinterleme koşullarında üretilen numunelerinde ise hidroksiapatit oluşumu tespit edilebilmiştir. Biyoaktif numunelerin yüzeylerinden gerçekleştirilen ince film XRD analizlerinde, hidroksiapatit fazının (002) ve (211) kristallografik düzlemlerine karşılık gelen $2\theta=25.87^\circ$ ve 31.97° konumlarındaki belirgin difraksiyon pikleri, yüzeyde gözlemlenen bu oluşumların hidroksiapatit olduğu doğrulamaktadır.

Numune çözeltilerinden gerçekleştirilen pH analizleri, ilk 3 gün içerisinde numune yüzeylerinden çözeltiye gerçekleşen iyon liçi sonucu pH değerlerinde hızlı bir artış meydana geldiğini göstermiştir. Test süresinin uzamasıyla birlikte biyoaktif karakter sergileyen numunelerin çözelti pH’larındaki artış hızı azalmış, ancak pH değerleri artmaya devam etmiştir. Buna karşılık, biyoaktif olmayan numunelerin pH değerleri üçüncü günden sonra sabit kalarak plato eğilimi sergilemiştir.

Yapay vücut sıvısında gerçekleştirilen 28 günlük biyoaktivite testleri, biyoaktif cam-seramik numunelerin 28 günün sonunda net bir kütle kazanımı sergilediğini, buna karşılık, biyoaktivite göstermeyen örneklerin tamamında ise test süresi boyunca net kütle kaybı meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Biyoaktivite testleri sırasında gözlemlenen bu kütle artışı, malzeme yüzeyinin Ca-P açısından hızlı bir şekilde zenginleşmesine bağlı olarak hidroksiapatit tabakasının oluşması ve zamanla bu tabakanın kalınlaşmasıyla ilişkilendirilmektedir.



PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIOACTIVE LITHIUM DISILICATE ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) - WOLLASTONITE (CaSiO_3) GLASS-CERAMICS

SUMMARY

Glass-ceramics are polycrystalline materials obtained through controlled heat treatments of glass compositions suitable for crystallization. The final product may contain one or more crystalline phases precipitated within an amorphous matrix; however, the structure is not entirely crystalline, and the degree of crystallinity is generally in the range of 30-70 vol%. Among various glass-ceramic systems, lithium disilicate ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) based glass-ceramics produced from the Li_2O - SiO_2 system have gained an increasingly wide range of applications in the field of dental restoratives due to their properties such as biocompatibility, chemical stability, machinability, high flexural strength, tooth-like translucency and appearance, and excellent color compatibility. Wollastonite (CaSiO_3) is a calcium silicate mineral, chemically composed of approximately 51.75% SiO_2 and 48.25% CaO by weight. Wollastonite stands out with its high whiteness, low coefficient of thermal expansion, low shrinkage, low dielectric constant and loss, and thermal stability. In recent years, wollastonite-based materials have been extensively investigated in the field of orthopedics owing to their biodegradability, excellent bioactivity, non-toxicity, and biocompatibility. Bioactivity is defined as the ability of biomaterials to support the formation of a hydroxyapatite layer in physiological fluids. The structure and composition of this layer closely resemble to natural apatite in bone. The presence of such a layer prevents the formation of fibrous tissue that could hinder the integration between the material and the host tissue. Glass-ceramic materials, combining the formability of glass with the superior mechanical and biological properties of crystalline materials, offer significant potential in dental restorations, bone reconstruction and regeneration in orthopedic applications, bone filling materials, and dental implantology. Although comprehensive studies exist in the literature on the development of bioactive glass-ceramics, investigations on lithium disilicate-based systems in the context of biological activity have remained relatively limited. Lithium disilicate based glass-ceramics have long been successfully employed in dental applications due to their high mechanical strength, machinability, and aesthetic properties. Therefore, imparting bioactive properties to these materials through the incorporation of wollastonite phase carries remarkable potential for the development of new-generation glass-ceramics that can establish biological interactions with surrounding tissues in addition to their existing superior mechanical performance.

This study aimed to produce bioactive lithium disilicate-wollastonite-based glass-ceramics from the Li_2O - SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - K_2O - P_2O_5 system. For this purpose, four base glasses, coded as LSW-A (80 mol% lithium disilicate, 20 mol% wollastonite), LSW-B (70 mol% lithium disilicate, 30 mol% wollastonite), LSW-C (60 mol% lithium disilicate, 40 mol% wollastonite), and LSW-D (50 mol% lithium disilicate, 50 mol% wollastonite), with compositions calculated to provide the targeted lithium disilicate and wollastonite phase contents to be precipitated in the glass-ceramics, were produced

by melting followed by water quenching. The glass frits were subsequently crushed, milled and sieved to obtain powders with a particle size below 45 μm , and X-ray diffraction (XRD) analyses confirmed that they were completely amorphous. In order to determine the heat treatment conditions required for the glass-to-glass-ceramic transformation and to investigate crystallization kinetics, Differential Thermal Analysis (DTA) was performed on the glass powders at heating rates of 10, 15, 20, and 25°C min⁻¹. Glass powder compacts obtained by uniaxial hydraulic pressing were subsequently subjected to a four-stage heat treatment schedule based on the characteristic temperatures determined from the DTA curves, thereby yielding LSW-coded glass-ceramics. The crystalline phases present in the produced glass-ceramic specimens were identified by XRD analysis, while the microstructural features of these specimens, as well as the morphology and elemental compositions of the crystals precipitated in their glassy matrix, were examined in detail using scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Furthermore, the apparent density was determined by the Archimedes method, while the mechanical properties were evaluated by microhardness measurements and three-point bending tests. Bioactivity tests were carried out in vitro by immersing the specimens in simulated body fluid (SBF) for 3, 7, 14 and 28 days, and their bioactivity after immersion was characterized by thin-film XRD, SEM-EDS analyses, pH measurements and mass change analysis.

In the crystallization kinetics study, the activation energy values calculated from the first crystallization peaks attributed to the crystallization of the lithium metasilicate phase were in the range of 231-302 kJ mol⁻¹ for the LSW glasses, depending on the method used, and exhibited a gradual increase from LSW-A to LSW-D. The crystallization activation energy of the lithium disilicate phase was calculated to be in the range of 304-430 kJ mol⁻¹ for the LSW-A, LSW-B, and LSW-C glasses. The crystallization activation energy of the wollastonite phase could be determined only for the LSW-C and LSW-D glasses and was in the range of 211-256 kJ mol⁻¹.

XRD analyses performed after sintering reveal that in LSW glass-ceramics prepared with different compositions and sintering conditions, lithium disilicate and wollastonite are the main crystalline phases precipitated from the glassy matrix. However, in the LSW-A glass-ceramics, in addition to these two phases, the lithium metasilicate phase, which is the precursor of the lithium disilicate, was also found to remain present in the structure at low sintering temperatures. For the LSW-B and LSW-C glass-ceramics, only lithium disilicate and wollastonite phases were identified under all sintering parameters. For the LSW-D specimens sintered at 750°C, diffraction peaks belonging to the α -quartz and lithium metasilicate phases were also detected in addition to these two phases. Increasing the sintering temperature and duration led to the dissolution of these phases in the structure and to the lithium disilicate and wollastonite crystalline phases becoming predominant.

SEM analyses revealed the side-by-side growth of lithium disilicate and wollastonite crystals, while increasing sintering temperature and duration led to an enlargement of crystal sizes. In general, the lithium disilicate crystals precipitated within the microstructures of the LSW glass-ceramics exhibited a rod-like morphology and formed an interlocked structure.

The apparent densities of the produced glass-ceramic samples were determined to be in the range of 2.09-2.55 g/cm³, while their porosity values were found to vary between 1.0% and 13.80%. In LSW-coded glass-ceramics, increasing porosity was

accompanied by a decrease in apparent density. This behavior was attributed to the inability of the glassy phase to fill the pores that developed and grew within the microstructure by a viscous flow mechanism, despite the increase in crystal size as crystallization progressed.

The microhardness values of the LSW glass-ceramic specimens ranged from 514 to 708 HV_{0.05} and were significantly influenced by the amount of residual porosity in the samples after sintering. The highest average hardness value was obtained for the LSW-B specimen sintered at 750°C for 5 h.

Three-point bending test results showed that the flexural strength of the glass-ceramic specimens ranged from 77 to 219 MPa, and that both the morphology of the precipitated crystals in the microstructure and the aspect ratio of the lithium disilicate crystals had a significant influence on the flexural strength. The highest flexural strength was measured for the LSW-C specimen sintered at 800°C for 1 h.

Bioactivity tests carried out in simulated body fluid (SBF) demonstrated that, after 28 days of immersion, all LSW-A and LSW-D glass-ceramic specimens developed a characteristic cauliflower-like surface morphology consisting of spherical agglomerates of nanoscale worm-like crystals, indicative of hydroxyapatite formation. In contrast, after 28 days no Ca-P layer was observed on the surfaces of LSW-B specimens sintered at 750 or 800°C, nor on those of LSW-C specimens sintered at 750°C, whereas hydroxyapatite formation was detected for the same compositions under the other sintering conditions. Thin-film XRD analyses performed on the surfaces of the bioactive specimens revealed distinct diffraction peaks at $2\theta=25.87^\circ$ and 31.97° , corresponding to the (002) and (211) crystallographic planes of the hydroxyapatite phase, confirming that these formations observed on the surface were hydroxyapatite.

pH analyses of the test solutions revealed a rapid increase in pH during the first three days, which was attributed to ion leaching from the specimen surfaces into the solution. As the test duration increased, the rate of increase in the solution pH of the bioactive samples decreased, although the pH continued to rise. In contrast, the pH values of non-bioactive samples remained stable after the third day, exhibiting a plateau behavior.

Bioactivity tests conducted in SBF over 28 days revealed that bioactive glass-ceramic samples exhibited a net mass gain after 28 days, while all non-bioactive samples experienced a net mass loss throughout the test period. This mass increase observed for the bioactive specimens was attributed to the rapid Ca-P enrichment of the material surface, leading to the formation of a hydroxyapatite layer and the subsequent thickening of this layer over time.



1. GİRİŞ

Cam-seramikler, kristallenmeye uygun cam kompozisyonlarının kontrollü ısı işlemleriyle elde edilen ve kalıntı camsı matris içerisinde bir veya birden fazla kristalin faz içeren çok kristalli malzemelerdir. Camdan cam-seramik yapılara dönüşüm için uygulanan ısı işlemler, istisnai durumlar dışında genellikle iki aşamalıdır. İlk aşama, çekirdeklenmeyi teşvik etmek amacıyla camsı geçiş sıcaklığı (T_g) civarında gerçekleştirilen nispeten düşük sıcaklık uygulaması; ikinci aşama ise farklı kristalin fazların büyümesinin sağlandığı ve daha yüksek sıcaklıklarla özdeşleşen kristallenme sıcaklığı (T_p) civarındaki ısı işlemdir. Geleneksel üretim yönteminde cam, döküm yoluyla şekillendirildikten sonra ısı işleme tabi tutulur ve monolitik cam-seramik elde edilir. Bunun yanında, cam tozlarının bağlayıcılarla karıştırılarak şekillendirilmesi ve sinterlenmesi esasına dayanan toz yöntemleri de yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemde sinterleme ve kristallenme eş zamanlı gerçekleşir ve cam fritlerinin serbest yüzeyleri kristallenmeyi daha da teşvik eder. Son ürün, camsı matris ve çökelmiş kristalin fazlardan oluşur. Kristallenme oranı hacimce %0.5 ile %99.5 arasında değişebilmekle birlikte genellikle %30-70 aralığındadır [1-4]. Hazırlanan başlangıç kompozisyonu ve uygulanan ısı işlem parametrelerine bağlı olarak cam-seramikler üretildikleri asıl cama kıyasla üstün biyolojik, elektriksel, termal ve mekanik özellik kombinasyonları sergileyebilirler.

Çeşitli cam-seramik sistemleri arasında öne çıkanlardan biri lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) cam-seramikleridir. SiO_2 - Li_2O sistemine dayalı bu malzemeler, ilk kez 1950'li yıllarda Stookey tarafından üretilmiştir. Lityum disilikat cam-seramikler, cam matris içerisinde hacimce %70'e kadar ulaşabilen, çubuksu ve birbirine kenetli $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ kristallerinin üniform dağılımı ile karakterize edilmektedir. P_2O_5 , bu sistemde hacim kristalizasyonunu sağlamak için en yaygın kullanılan heterojen çekirdeklendiricidir [5, 6]. Kristallenme işlemi, kullanım amacına bağlı olarak iki ya da üç kademeli ısı işlemlerle gerçekleştirilmektedir. Lityum disilikat cam-seramikler; biyoyumluluk, kimyasal kararlılık, işlenebilirlik, yüksek eğme dayanımı, doğal dişe yakın ışık geçirgenliği ve renk uyumu gibi özellikleri sayesinde dental restoratif alanda giderek artan bir kullanım alanına sahiptir. Bu kapsamda reçine bağlı kaplamalar, inlay ve

onlay restorasyonlar, kronlar, dayanaklar (abutment) ve köprü uygulamaları gibi pek çok klinik alanda tercih edilmektedir [7, 8]. Bununla birlikte, söz konusu cam-seramiklerin biyoinert karakterleri nedeniyle çevre dokularla doğrudan biyolojik etkileşim kuramadıkları da bilinmektedir.

Biyoaktivite, biyomalzemelerin fizyolojik sıvılar içerisinde hidroksiapatit tabakası oluşumunu destekleme kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır. Bir biyomalzemenin biyoaktif olarak kabul edilebilmesi için, kemik doku ile arayüzeyinde hidroksiapatit tabakası oluşturarak kuvvetli bir bağ geliştirmesi gerekir. Bu tabakanın yapısı ve kompozisyonu, kemikteki doğal apatite büyük ölçüde benzemektedir. Böyle bir tabakanın varlığı, malzeme ile doku arasındaki bütünleşmeyi engelleyebilecek fibroz doku oluşumunu önler [9]. Yapay vücut sıvısı (SBF) gibi ortamlarda biyoaktif cam-seramiklerin yüzeylerinde stokiometrik olmayan biyolojik karbonatlı hidroksiapatit tabakasının oluşması, hücresel aktiviteleri teşvik etmekte ve malzemenin bitişik kemik veya yumuşak dokulara doğrudan bağlanmasını sağlamaktadır.

Wollastonit (CaSiO_3) bir kalsiyum-silikat minerali olup, kimyasal olarak ağırlıkça yaklaşık %51.75 SiO_2 ve %48.25 CaO 'dan oluşmaktadır. Wollastonit, yüksek beyazlık, düşük termal genleşme katsayısı, düşük büzülme, düşük dielektrik sabiti ve kaybı ile termal kararlılık gibi özellikleriyle dikkat çeker. Son yirmi yılda wollastonit esaslı biyoseramikler; biyobozunurluk, mükemmel biyoaktivite, toksik olmama ve biyouyumlulukları nedeniyle ortopedi alanında yoğun şekilde araştırılmıştır. Yapay vücut sıvısı, ağız ortamı, hücre kültürü ve in vivo koşullarda yüzeylerinde kolaylıkla apatit tabakası oluşturmaları, implant ile konakçı doku arasındaki güçlü bağlanmada kritik rol üstlenmelerine olanak tanımaktadır [10-12].

Cam-seramik malzemeler, camların şekillendirilebilirliği ile kristalin malzemelerin üstün mekanik ve biyolojik özelliklerini bir araya getirerek dental restorasyonlarda, ortopedik uygulamalarda kemik rekonstrüksiyonu ve rejenerasyonunda, kemik dolgu malzemesi olarak ve dental implantolojide önemli bir potansiyele sahiptir. Bu doğrultuda literatürde, çeşitli cam-seramik sistemlerine biyoaktif özellik kazandırmaya yönelik çok sayıda çalışma rapor edilmiştir.

Bununla birlikte, günümüzde dental implantolojide yaygın olarak kullanılan implant malzemeleri titanyum ve zirkonya esaslı biyoinert sistemlerdir. Titanyum implantlar, yüksek mekanik dayanım, korozyon direnci ve biyouyumluluğu sayesinde uzun

süredir kullanımdadır. Zirkonya implantlar ise iyi mekanik özellikler, dişle yakın estetik görünümleri, düşük plak tutulumları ve osseointegrasyon kapasiteleri ile öne çıkmaktadır. Ancak her iki malzeme de uzun dönem klinik kullanımlarda bazı sınırlılıklar barındırmaktadır. Titanyum implantlarda iyon salınımına bağlı hipersensitivite reaksiyonları, inflamatuvar süreçler, yüzey bozunmaları ve elastik modül uyumsuzluğuna bağlı gerilme kalkanı etkisi olumsuz klinik sonuçlara yol açabilmektedir [9, 13]. Zirkonya implantlarda ise nemli ortamlarda yaşlanmaya bağlı yüzey bozulmaları, mikroçatlakların çekirdeklenmesi ve ani kırılmalar söz konusu olabilmektedir. Ayrıca her iki malzemenin elastik modülünün kemiğe kıyasla oldukça yüksek olması, implant çevresindeki kemik dokunun yetersiz yüklenmesine ve bunun sonucunda rezorpsiyon ile implant başarısızlığına yol açabilmektedir. Bu bağlamda, kemiğe yakın mekanik özellikler gösteren implant malzemelerinin arayüzeyinde karbonatlı hidroksiapatit tabakası oluşumu; biyomalzeme ile kemik arasındaki yük dağılımını iyileştirerek gerilme kalkanı etkisini azaltma potansiyeline sahiptir [9].

Söz konusu kısıtlılıklar, araştırmacıları biyoinert sistemlere alternatif olarak biyoaktif cam-seramiklere yöneltmiştir. Bu doğrultuda literatürde umut vadeden deneysel çalışmalar rapor edilmiştir. Gomes ve ark. [14], biyoaktif lityum disilikat cam-seramiklerin sentezini rapor etmiş; Saadaldin ve ark. [9], işlenebilir miserit esaslı biyoaktif cam-seramikler geliştirmiş; Bairo ve ark. [15] ise $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-MgO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ve $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ sistemlerinden üretilebilecek biyoaktif çift katmanlı cam-seramik implantların potansiyelini vurgulamıştır.

Dental implantolojinin yanı sıra dental restorasyonlarda kullanılan malzemelerin de biyoaktivitesi üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Bilindiği üzere bu materyallerden yüksek aşınma dayanımı, mekanik mukavemet, doğal diş görünümüne yakın estetik özellikler ve ağız ortamında kimyasal kararlılık göstermeleri beklenmektedir. Ancak bu restorasyonların uygulanmasından sonra ortaya çıkan en önemli problemlerden biri, protez ile doğal diş arasında kaçınılmaz olarak oluşan marjinal boşluklardır. Bu boşluklar genellikle siman adı verilen yapıştırıcı materyallerle doldurulmaktadır. Simanın zamanla çözünmesi, ikincil çürüklerin oluşmasına yol açabilmekte ve bu durum bakteriyel saldırılar sonucunda pulpa nekrozu veya doku nekrozu ile sonuçlanarak protezin kaybına neden olabilmektedir. Bu nedenle, biyoaktif cam-seramiklerin yüzeylerinde stokiometrik olmayan bir hidroksiapatit tabakası oluşturarak marjinal boşluğun biyolojik olarak kapatılması, sabit restorasyonların

ömürünü uzatabilecek önemli bir avantaj sunmaktadır [16-18]. Bu bağlamda Chatzistavrou ve ark. [17, 19] sol-jel yöntemiyle biyoaktif dental cam-seramik kompozitlerin başarılı bir şekilde sentezini rapor etmiş ve bu malzemelerin dental seramik alt tabakalara kaplama olarak uygulanabilirliğini göstermiştir. Benzer şekilde, Kumar ve ark. [16] kalsit esaslı kompozit biyoaktif malzemelerin dental kaplama uygulamalarında kullanılabileceğini bildirmiştir.

Dental uygulamaların ötesinde, cam-seramiklerin ortopedik alandaki potansiyeli de dikkat çekicidir. Daguano [20] ve Li [21] biyoaktif lityum disilikat cam-seramiklerin hem ortopedik hem de dental uygulamalarda kemik rejenerasyonu ve rekonstrüksiyonunda kullanılabileceğini rapor etmişlerdir. Ayrıca Zhang ve ark. [22] doku iskelesi olarak üretilen biyoaktif lityum disilikat cam-seramiklerin yüksek mukavemetlerinin gözenekli yapıların oluşturulmasına olanak tanıdığını, biyouyumlulukları ve yüksek basma dayanımları sayesinde yük taşıyan ortopedik implantlarda önemli avantajlar sağladığını belirtmişlerdir.

Literatürde biyoaktif cam-seramiklerin geliştirilmesine yönelik kapsamlı araştırmalar bulunmasına karşın, lityum disilikat temelli sistemlerin biyolojik aktivite bağlamında incelenmesi görece sınırlı kalmıştır. Oysa lityum disilikat cam-seramikler yüksek mekanik dayanım, işlenebilirlik ve estetik özellikleriyle dental uygulamalarda uzun süredir başarıyla kullanılmaktadır. Bu nedenle, söz konusu malzemelere biyoaktif özellik kazandırılması, mevcut üstün mekanik performansın yanı sıra çevre dokularla biyolojik etkileşim kurabilen yeni nesil cam-seramiklerin geliştirilmesi açısından dikkate değer bir potansiyel taşımaktadır. Bu bağlamda, cam-seramik malzemelerde lityum disilikat ile wollastonit fazının bir arada çökeltilmesi, yüksek mukavemet ile biyoaktivitenin aynı sistemde birleştirilmesi için umut vadeden bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır.

Mevcut çalışmada, lityum disilikat kristallerinden oluşan mikroyapıların sergilediği üstün mekanik özellikler ile wollastonit fazının biyoaktivite özelliklerinin bir araya getirilerek yüksek mukavemetli ve biyoaktif özellik sergileyen lityum disilikat-wollastonit (LSW) esaslı cam-seramiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ sisteminden başlangıç kompozisyonları hazırlanmış ve ergitme-suya döküm yöntemiyle LSW camları elde edilmiştir. XRD analizleriyle amorf olduğu tespit edilen cam tozları, öğütme işlemleri sonucunda uygun tane boyutlarına indirilmiş ve sonrasında tek eksenli bir pres vasıtasıyla cam peletler

hazırlanmıştır. DTA analizlerinden belirlenen karakteristik sıcaklıklarda gerçekleştirilen sinterleme işlemleriyle cam-seramikler üretilmiştir. Başlangıç kompozisyonları ve sinterleme parametrelerinin, üretilen cam-seramiklerin kristallenme davranışı, faz yapıları, mikroyapıları, fiziksel-mekanik özellikleri ve biyoaktivite davranışları üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve elde edilen bulgular literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.





2. CAM VE CAM-SERAMİKLER

2.1. Camın Tanımı

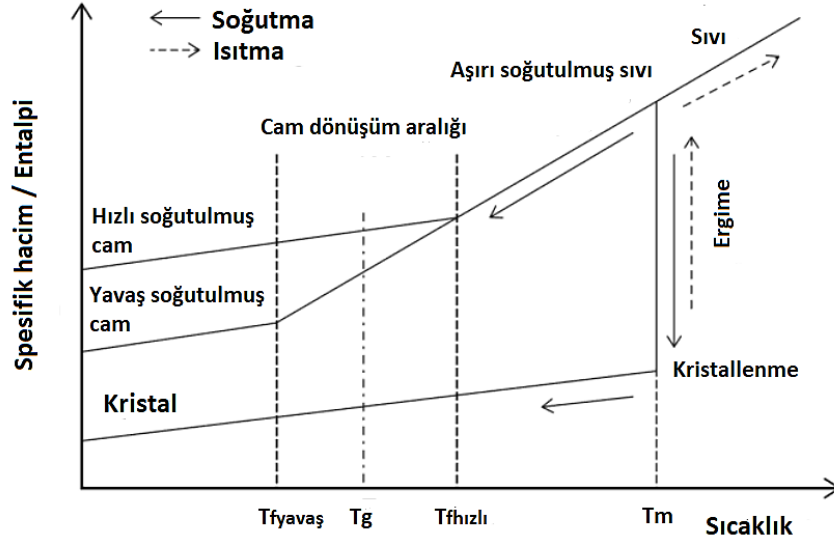
Konuşma dilinde cam terimi sertlik, kırılgenlik, katılık gibi özelliklere sahip saydam bir maddeyi tanımlarken, camlar aynı zamanda maddenin sıvı halinin bir karakteristiğı olan bir dizi özellikler de sergiler. Bu perspektiften bakıldığında camın katı bir maddeden ziyade yüksek viskoziteye sahip bir sıvı olarak sınıflandırılması daha uygun olup, camlar kristalin malzemelere kıyasla belirgin bir ergime noktasına sahip olmayıp bir aralık içerisinde ergirler [23]. Popüler ve temelde doğru bir kavrama göre ise cam, akma yeteneğini kaybetmiş bir sıvı ya da başka bir tabirle aşırı soğutulmuş sıvı olarak ifade edilir [24]. ASTM (American Society for Testing Materials, C612) tarafından kabul gören tanım ise “kristallenme gerçekleşmeksizin rijit koşullara soğumuş inorganik ergime ürünü” olarak ifade edilmiştir. Bununla birlikte yapılan bu tanım günümüzde yaygın olarak çalışılan organik, buhar biriktirme yöntemleri ile üretilen ve çözelti temelli herhangi bir ergime gerçekleşmeksizin sentezlenen sol-jel yöntemiyle üretilen gibi camları kapsamamaktadır. Metalik cam ve organik camların varlığı da göz önünde bulundurulduğunda kimyasal yapısı da bir camı tek başına tanımlamak için yeterli olmamaktadır. Bu sebeple günümüze kadar bulunan camlar iki temel ortak özellik bağlamında sınıflandırılırsa; camlar uzun mesafede tekrarlayan bir atomik düzene sahip değildirler. İkinci olarak ise zamana bağlı cam-dönüşüm (time dependent glass transformation) davranışı gösterirler. Bu davranış cam dönüşüm bölgesi olarak bilinen bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Özetle cam “uzun mesafeli tekrarlayan atomik düzenden yoksun, cam dönüşüm davranışı gösteren amorf bir katı” olarak tanımlanabilir. Cam-dönüşüm davranışı sergileyen herhangi bir yöntemle üretilmiş her türden malzeme ki bunlar inorganik, organik veya metalik olabilir cam olarak kabul edilir [25].

2.2. Camsı Davranış

Sıvı haldeki bir malzeme ya da ergiyik soğutulduğunda meydana gelen değişiklikler sıcaklığın bir fonksiyonu olarak entalpi ya da özgül hacimdeki değişim grafiğı izlenerek yorumlanabilmektedir. Burada entalpi ve hacim değışikliği benzer bir

davranış içinde bulunduğundan birbiri yerine kullanılabilir. Şekil 2.1’den de ayırt edilebileceği üzere soğutulma esnasında ergiyiğin sıcaklığa azaldıkça, hacim de doğrusal olarak azalmaya başlar. Soğuma esnasındaki bu hacimsel küçülme, sıcaklığın azalması ile sıvının yapısal değişiminden ve atomsal titreşimlerin genişliğinin azalmasından ileri gelir. Burada eriyiğin atomik yapısı kademeli olarak değişim gösterir ve eriyiğin tutulduğu sıcaklığın karakteristiğini yansıtır. Katılaşma noktası olarak tabir edilen T_m sıcaklığına gelindiğinde bu durumda “kristallenme” ve “aşırı soğuma” olmak üzere iki olasılık söz konusu olmaktadır [24, 25]. Kristalin ergime sıcaklığı altındaki herhangi bir sıcaklığa soğutulması normal şartlarda malzemenin kristal haline dönüşmesine ve uzun mesafeli, periyodik bir atomik düzenlemenin oluşmasına sebep olur. Bu durumun gerçekleşmesi halinde entalpi veya spesifik hacim kristal için uygun değere düşecek, yoğunluk artacaktır. Kristal malzemenin bu aşamadan sonra daha da soğutulmaya devam edilmesi, kristalin ısı kapasitesi nedeniyle entalpinin daha da azalmasına yol açarken, hacimsel küçülme daha düşük bir hızda ilerler. Bununla birlikte diğer bir durumda eğer ergiyik kristallenme olmaksızın ergime sıcaklığının altına soğutulabilirse yani soğutma hızı yeterince yüksekse aşırı soğutulmuş bir sıvı elde edilir. Sıcaklık düşürüldükçe, süresiz yapısal yeniden düzenlemelerin meydana gelmesinin bir sonucu olarak sıvının yapısı hacimde veya entalpi değerinde ani bir düşüş olmaksızın yeniden düzenlenmeye devam eder. Sıvı daha da soğudukça viskozite T_g sıcaklığına kadar artar. Bu viskozite artışı, nihayetinde o kadar büyük hale gelir ki, atomlar deney tarafından izin verilen süre içinde denge sıvı yapısına tamamen yeniden düzenlenemezler. Yeterli zaman verilirse denge sıvı yapısına ulaşacaktır. Sonuç olarak, hacim veya entalpi donmuş sıvının ısı kapasitesine ulaşana kadar eğimi giderek azalan denge çizgisinden uzaklaşmaya başlar. Bu durumda, sıvının viskozitesi aşırı derecede yüksektir (10^{13} poise) ve artık sıcaklığa bağlı değildir [24-26]. Denge sıvısı ile donmuş sıvının (katının) hacim veya entalpi sınırları arasında kalan sıcaklık aralığına “cam dönüşüm aralığı” denir ve donmuş sıvı (katı) ise camdır. Şekil 2.1’den de görülebileceği gibi hızlı ve yavaş soğutma hızlarına bağlı olarak denge eğrileri de sırasıyla daha düşük entalpi ve spesifik hacim değerlerine kayar. Bu durum hızlı soğutma hızlarında elde edilen camın, yavaş soğutma hızlarında elde edilen cama kıyasla daha yüksek entalpi değerine sahip olması nedeniyledir. Eğer cam ve aşırı soğutulmuş sıvıya ait eğrilerine çizilen teğetler kesiştirilirse yavaş ve hızlı soğutma hızları için fiktif sıcaklığı (cam yapısının durağan olduğu sıcaklık) iki ayrı sıcaklığa ($T_{fyavaş}$ ve $T_{fhızlı}$) ulaşılır. Dolayısıyla belirli bir

malzemenin fiktif sıcaklığı yapısal bir özelliği olmayıp, malzemenin termal geçmişine doğrudan bağlıdır. Bir camın ısıtılması sırasında cam dönüşüm aralığının başladığının bir göstergesi olarak sadece tek bir sıcaklığın kullanılması uygun olacaktır. Bu sıcaklık, “cam dönüşüm sıcaklığı” veya “camsı geçiş sıcaklığı” olarak adlandırılır [24, 25, 27].



Şekil 2.1. Camsı davranış gösteren bir malzemeye ait spesifik hacim-sıcaklık grafiği [28].

2.3. Cam Oluşum Teorileri

Cam oluşumuna ilişkin erken dönem teoriler, neden bazı malzemelerin cam yapabildiğini, bazılarının ise cam oluşturamadığını açıklamaya çalışmıştır. Bu teoriler, günümüzde de silikat ergiyiklerinin davranışı ve silikat kristallerinin yapısına dair anlayışımız açısından geçerliliğini korumaktadır. Bir ergiyikte bulunan bazı özel yapısal özelliklerin, hızlı soğutma sırasında cam oluşumunu mümkün kıldığı; buna karşılık belirli özelliklerin eksikliğinin ise cam oluşumunu engellediği ortaya konmuştur. Bu nedenle, oksitlerde cam oluşumunu açıklamak üzere farklı temel teoriler geliştirilmiş ve bu yaklaşımlar, günümüzde cam bilimi üzerine yapılan çalışmaların şekillenmesinde önemli bir etki bırakmıştır.

2.3.1. Goldschmidt'in yarıçap oranı kriteri

Cam oluşumuyla ilgili en erken yaklaşımlardan biri Goldschmidt'in gözlemlerine dayanmaktadır. Ona göre, M_aN_b formülündeki camlarda, katyon yarıçapının oksijen iyonu yarıçapına oranı (M/N) 0.2-0.4 aralığında olduğunda cam fazının meydana

gelmesi daha kolaydır. Bu aralıktaki oranlar, dört oksijen iyonu ile çevrelenmiş tetrahedral koordinasyona sahip katyonların oluşumunu desteklemektedir. Goldschmidt, bu nedenle yalnızca tetrahedral koordinasyonlu katyonların bulunduğu ergiyiklerin soğutulması sırasında cam yapısının ortaya çıktığını öne sürmüştür. Ancak bu görüş tamamen deneysel gözlemlere dayalı olup, tetrahedral düzenin cam oluşumunu neden özellikle kolaylaştırdığına dair ayrıntılı bir açıklama sunmamıştır [25].

2.3.2. Zachariasen'in rastgele ağ teorisi

Goldschmidt'in görüşlerini izleyen yıllarda Zachariasen, cam oluşumuna ilişkin koordinasyon sayılarının önemine açıklık getiren bir çalışma yayımlamıştır. Yalnızca cam oluşum sürecini açıklamaya yönelik olmasına rağmen bu çalışma, günümüzde inorganik cam literatüründe en fazla atıf yapılan ve temel kabul edilen kaynaklardan biri olarak değerlendirilmektedir. Zachariasen, silikat camlarının soğuma sırasında yeniden kristallenme yerine ağ benzeri yapılar meydana getirdiğini ileri sürmüştür. Bu yapılar, köşelerinden bağlanmış tetrahedralardan oluşmakta; ancak kristallerin aksine periyodik ya da simetrik değildir. Üç boyutta süreklilik gösteren ve tüm yönlerde benzer davranış sergileyen bu ağların varlığı, cam oluşumunun temel koşulu olarak yorumlanmıştır.

Zachariasen, cam oluşumu için camsı bir ağın varlığını zorunlu gördükten sonra, bu tür bir ağın oluşabilmesi için gerekli yapısal kriterleri tanımlamıştır. Öncelikle, herhangi bir oksijen iyonunun ikiden fazla ağ katyonuna bağlanamayacağını öne sürmüştür. Zira yüksek koordinasyon sayıları, periyodik olmayan bir yapının oluşumu için gerekli olan katyon–oksijen–katyon bağ açıları çeşitliliğini engellemektedir. Ayrıca yalnızca trigonal (B_2O_3) veya tetrahedral (SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5) koordinasyona sahip katyonların ağ yapısına katılabileceğini, ve bu katyonların çevresindeki oksijen sayısının özellikle 3 ya da 4 olması gerektiğini belirtmiştir. Bu kuralın tamamen deneysel gözlemlere dayandığını vurgulamış; 3 veya 4 koordinasyon dışında bir düzenlemenin cam oluşturmadığını ifade etmiştir. Bununla birlikte, katyonların mümkün olduğunca birbirinden uzak konumlandığı yapılarda, oksijen polihedralarının yalnızca köşelerden bağlanabileceğini; kenar veya yüzey paylaşımının ise cam oluşumuna uygun olmadığını öne sürmüştür. Ayrıca, eğer her oksijen polihedronu en az üç köşeden paylaşıyorsa, ortaya çıkan ağ yapısının yalnızca üç boyutlu

olabileceğini ileri sürmüştür [25, 26]. Bu düşünceler ışığında Zachariasen, oksit camlarının oluşumu için aşağıdaki koşulları tanımlamaktadır:

- Malzeme, oksijen üçgenleri veya tetrahedraları ile çevrili yüksek yoğunlukta katyonlar içermelidir.
- Oksijen polihedraları yalnızca köşelerinden birbirine bağlanmalı, kenar veya yüzeylerini paylaşmamalıdır.
- Oksijen iyonları, en fazla iki katyon ile bağ kurmalı ve ilave bağ yapmamalıdır.

Birinci koşul, sürekli bir ağ yapısının meydana gelebilmesi için yeterli sayıda ağ katyonunun varlığını; ikinci koşul, bu ağın açık bir yapıda düzenlendiğini; üçüncü koşul ise polihedralar arasındaki bağların sürekli bir şebeke oluşturacak kadar yeterli olduğunu ifade etmektedir. Ancak şu nokta belirtilmelidir ki Zachariasen, bu koşullar altında cam oluşabileceğini söylemekle birlikte, cam oluşumunun fiilen gerçekleşmesi için ergiyiklerin uygun koşullar altında soğutulması gerektiğini de belirtmiştir. Böylece cam oluşum sürecini daha sonra geliştirilen kinetik teorilerin öncüsü olacak şekilde değerlendirmiştir [25, 26].

2.3.3. Smeakal'ın karışık bağlanma teorisi

Cam oluşumuna ilişkin diğer yaklaşımlar ise, malzemede bulunan bağların karakterine dayanmaktadır. Örneğin, Smeakal camların tamamen iyonik veya tamamen kovalent bağlara sahip malzemelerden değil, bu iki bağ tipinin arasında özellikler gösteren bağları içeren ergiyiklerden oluştuğunu ileri sürmüştür. Bunun nedeni, tamamen iyonik bağların yönlülük özelliği taşınamaması nedeniyle düzenli bir ağ yapısı oluşturamaması; tamamen kovalent bağların ise keskin tanımlanmış bağ açılarıyla periyodik olmayan bir ağın oluşumuna engel olmasıdır. Dolayısıyla cam oluşumunu açıklayan yaklaşımlar iki grupta toplanabilir: (i) kısmen iyonik ve kısmen kovalent bağlar içeren iyonik bileşikler, (ii) zincir yapılı inorganik veya organik bileşikler. Bu ikinci grupta zincirler kovalent bağlarla birbirine bağlıyken, zincirler arası etkileşimler van der Waals bağları ile sağlanmaktadır [25, 26].

2.3.4. Stanworth teorisi

Stanworth, karışık bağ konseptini nicel olarak ifade edebilmek için Pauling'in kısmi iyonik karakter modelini kullanmış ve oksitleri, katyonların elektronegatiflik değerlerine dayalı olarak üç gruba ayırmıştır. Anyonun her durumda oksijen olması sebebiyle bu sınıflandırma, katyon-anyon bağlarının iyonik karakter derecesine göre

yapılmış bir grupta ile eşdeğer kabul edilebilir. Yaklaşık %50 iyonik karakter sergileyen ve oksijen ile bağ kuran katyonlar, ağ oluşturun (1. grup) olarak tanımlanmış ve iyi cam yapıcılar olarak kabul edilmiştir. Daha düşük elektronegatifliğe sahip katyonlar ise oksijen ile daha baskın iyonik bağ yapmalarına rağmen tek başlarına ağ kuramazlar; ancak birinci gruptaki katyonların yerini kısmen alabilirler. Bu tür iyonlar cam oluşturmaz fakat cam yapımına katkı sağlarlar ve ara oksitler olarak adlandırılırlar (2. grup). Elektronegatifliği çok düşük katyonlar ise oksijenle kuvvetli iyonik bağlar kurarlar ve hiçbir şekilde ağ yapıcı rol üstlenemezler. Bu iyonlar yalnızca mevcut ağ yapısını bozarak işlev görürler ve modifiye ediciler (3. grup) olarak bilinirler [25, 26].

2.3.5. Sun teorisi

Cam oluşumunun değerlendirilmesinde dikkate alınan bir diğer yaklaşım ise bağ mukavemeti kriteridir. Sun, güçlü katyon-anyon bağlarının eriyiğın soğuma sırasında kristal yapıya yeniden düzenlenmesini zorlaştırdığını ve böylece cam oluşumunu kolaylaştırdığını öne sürmüştür. Burada bağ mukavemeti, bir oksidin gaz fazında bileşen atomlarına ayrışması için gerekli enerji olarak tanımlanmıştır. Deneysel olarak ölçülen bu enerji, tüm katyon-anyon bağlarının toplam katkısını içerdüğinden, tek bir bağın ortalama kuvveti, ayrışma enerjisinin koordinasyon ünitesindeki bağ sayısına bölünmesiyle elde edilir. Örneğın, tetrahedral koordinasyondaki bir silisyum iyonu için bu sayı 4'tür. Bu kriter dayalı hesaplamalar sonucunda ulaşılan bulgular, Stanworth'un tanımladığı ağ oluşturun, ara oksit ve modifiye edici iyon gruplarıyla büyük ölçüde uyum sağlamaktadır. Bununla birlikte, bu model cam oluşum sürecinin dinamiklerini açıklamaktan ziyade, yalnızca deneysel gözlemlerle paralel sonuçlar sunmaktadır [25, 26].

2.3.6. Rawson teorisi

Sun'un modeline yönelik bir eleştiri Rawson tarafından getirilmiştir. Rawson, Sun'un yaklaşımında sıcaklığın etkisinin dikkate alınmadığını vurgulamıştır. Ona göre yüksek ergime sıcaklığı, bağların kırılması için gerekli enerjinin fazla olduğunu; düşük ergime sıcaklığı ise daha az enerji gerektiğini göstermektedir. Dolayısıyla, tek bağ kuvveti yüksek ancak ergime sıcaklığı düşük olan bir malzemenin, aynı bağ kuvvetine sahip fakat daha yüksek ergime sıcaklığına sahip bir malzemeye kıyasla cam oluşturma yeteneğı çok daha yüksektir [25, 26].

Rawson'un bu değerlendirmesi, yalnızca tek bağ kuvvetini esas alan Sun'un yaklaşımına göre daha doğru ve hassas sonuçlar sunmaktadır. Bu doğrultuda Rawson, cam oluşum eğilimini belirlemek için bağ mukavemeti ile ergime sıcaklığı arasındaki ilişkiye dayalı bir parametre tanımlamıştır. "Rawson parametresi" olarak bilinen bu değer, bağ mukavemetinin ergime sıcaklığına oranı (K) ile ifade edilir ve bağların kopması için gerekli ısı enerjisinin bir ölçüsü olarak kabul edilir [26].

2.4. Cam-seramiğin Tanımı

Cam-seramikler kristallenmeye uygun kompozisyona sahip camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen çok kristalli malzemelerdir. Kristalizasyon çekirdeklendirici ilave edilerek hazırlanmış ya da kendiliğinden ekirdeklenebilme kabiliyetine sahip uygun bileşimdeki camlara dikkatli bir şekilde hazırlanmış ısı-ilem prosedürünü uygulanmasıyla gerçekleştirilirken, bu ilem sonucunda cam bünyede çekirdeklenme ve kristal büyüme adımları gerçekleşir. Çoğu durumda kristallenme prosesi neredeyse tamamlanma aşamasına gelse de cam-seramik malzemeler tamamen kristalin olmayıp genellikle yapılarında kalıntı camsı faz içermektedirler. Genellikle nihai ürün hacimce % 30-70 aralığında kristalindir [1-4]. Başlangıç camlarından çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması sebebiyle bu malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma, eğme dayanımı gibi mekanik özellikleri ana camdan daha iyi durumda olup, bahsi geçen uygun boyuttaki ve dağılımdaki kristallerin oluşturulabilmesi için 1 cm³ hacimde 10¹²-10¹⁵ çekirdek oluşumu gerekir. Bu yoğunlukta ve çok sayıda çekirdeğin oluşturulabilmesi diğer bir tabirle kristallenmenin kolaylaştırılabilmesi için başlangıç cam kompozisyonlarına hazırlanma aşamalarında çekirdeklendirici adı verilen çeşitli katkılar ilave edilir. Bunlar arasında en az bir cam sistemi için kullanılmış olanları temelde TiO₂, Cr₂O₃, Fe₂O₃, ZrO₂, P₂O₅ gibi oksitlerle birlikte asil metaller grubu elementlerini ve F⁻ içermektedir. Çekirdekler üzerinde bahsi geçen kristalin fazların büyümesiyle birlikte, kristallenme esnasında kompozisyona da bağlı olarak bir veya birden fazla fazın çökelmesi sağlanır. Çökelen fazlar çubuksu, levhasal, iğnemsiz, küresel, dendritik vb. şekillerde olabilmektedir [26].

2.5. Cam-seramiklerin Tarihçesi

Camların kristallendirilebilirliğine ilişkin ilk bilimsel bulgular 18. yüzyıla dayanmaktadır. 1739 yılında Fransız kimyager Ren Antoine Ferchault de Raumur,

soda-kireç camından yapılmış şişeleri alçıtaşı ve kum yatağına gömerek yüksek sıcaklıkta uzun süre ısıtılma tabi tutmuş ve camın porselen benzeri, çok kristalli bir yapıya dönüştüğünü gözlemlemiştir. Ancak o dönemde kontrollü kristalleşme yöntemleri bilinmediğinden, elde edilen ürün yüzey kristallenmesi nedeniyle düşük mekanik mukavemete sahip olmuş ve pişirme sırasında deformasyon göstermiştir [26]. Modern anlamda cam-seramiklerin gelişimi ise 20. yüzyılın ortalarında Corning Glass Works'te (günümüzde Corning Incorporated) Don Stookey'nin yürüttüğü sistematik araştırmalarla başlamıştır. 1940'lı yılların başında Corning'de çalışmaya başlayan Stookey, cam içerisinde içten çekirdeklenme yoluyla kristal fazların kontrollü olarak oluşturulabileceğini göstererek, cam-seramik biliminin temel taşlarını atmıştır. İlk çalışmalarında fotosensitif (ışığa duyarlı) camlar üzerinde yoğunlaşan Stookey, altın, gümüş ve bakır gibi değerli metal iyonlarının, cam matris içerisinde ultraviyole ışıkla uyarıldıktan sonra ısıtılma işlemle metalik nanoparçacıklara indirgenebildiğini ve bu parçacıkların kristal çekirdekleri gibi davranabildiğini ortaya koymuştur. Özellikle gümüş iyonları ile seryum oksit (CeO_2) katkısının birlikte kullanılması, fotosensitif opal camlarda NaF kristallerinin çekirdeklenmesini mümkün kılarken, Fotalite® adıyla ticarileştirilmiş ve 1950'li yıllarda Birleşmiş Milletler Genel Merkezi'nin dış cephe kaplamasında kullanılarak dikkat çekmiştir.

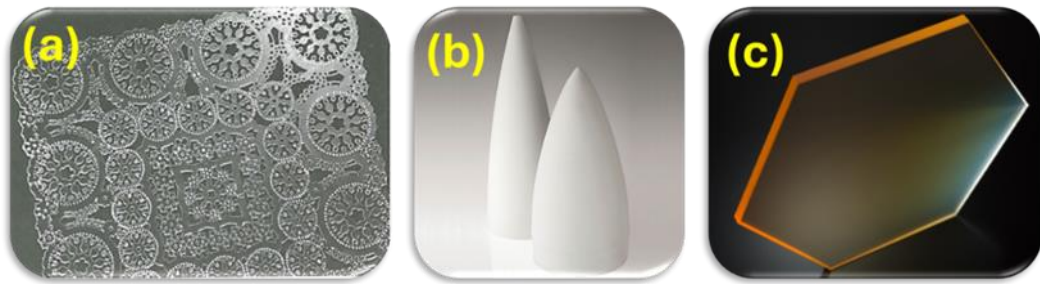
Bu başarıdan sonra Stookey, NaF dışında farklı kristal fazların da cam içerisinde içten çekirdeklenme yoluyla oluşturulup oluşturulamayacağını araştırmış ve küçük miktarlarda da olsa lityum metasilikat gibi cam-yapıcı silikat bileşiklerinin de çekirdeklenebileceğini kanıtlamıştır. Bu yaklaşım, asit aşındırmasıyla seçici olarak şekillendirilebilen ve elektronik, iletişim ile dekoratif alanlarda karmaşık şekilli parçaların üretiminde kullanılan Fotoform® camının geliştirilmesine yol açmıştır.

Cam-seramik tarihindeki dönüm noktası, 1952 yılında Fotoform® camının önceden planlanan 600°C ısıtılma sıcaklığı yerine, fırın sıcaklık kontrolöründe meydana gelen bir arıza sonucu 900°C'ye kadar ısıtılmasıyla gerçekleşmiştir. Bu beklenmedik işlem sonunda camın eriyip şeklini kaybetmesi beklenirken, Stookey aksine opak, yoğun kristalli, şekli bozulmamış, lityum disilikat esaslı ve yüksek mekanik dayanımlı bir plaka elde etmiştir. Hatta bir kaza sonucu bu malzeme yere düştüğünde çelik gibi çınlayarak herhangi bir deformasyona uğramamıştır. Fotoceram® adı verilen yüksek oranda lityum disilikat kristallerinden oluşan bu yeni malzeme, orijinal cam halinden daha mukavemetlidir ve camın kontrollü kristallenme yoluyla seramik özellik

kazanabileceğini gösteren ilk örnek olmuştur. Bu olay ise cam-seramik teknolojisinin başlangıcı kabul edilmiştir [3, 29].

Bu buluş sonrasında Stookey, cam-seramik üretimini daha geniş bileşim sistemlerine yaymak amacıyla farklı çekirdeklenme etmenlerini araştırmış ve gümüş gibi metalik çekirdeklenme ajanlarının özellikle alümina silikat esaslı camlarda etkisiz olduğunu tespit etmiştir. Bu sorun, titanyum dioksit (TiO_2) katkısının güçlü bir çekirdeklenme sağlayıcı olarak keşfedilmesiyle aşılmıştır. TiO_2 , cam matrisinde kolayca çözünerek ısıtılma sırasında yoğun kristalizasyonu teşvik etmiş, böylece düşük ısı genleşme katsayısına sahip kordiyerit ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) ve β -spodümen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ - $\text{LiAlSi}_5\text{O}_{12}$ katı çözelti) esaslı cam-seramiklerin üretimi mümkün olmuştur. 1950'lerin sonlarında bu malzemeler, yüksek sıcaklık ve termal şok direnci gerektiren füze başlık radomları ile Corningware® markası altında üretilen ısıya dayanıklı mutfak kaplarında endüstriyel ölçekte kullanılmaya başlanmıştır [3, 29].

Stookey'nin çalışmaları yalnızca opak cam-seramiklerle sınırlı kalmamış, aynı zamanda nanokristal boyutlarının görünür ışık dalga boyunun altında tutulmasıyla ışık saçmayan ve saydam özellikte cam-seramikler de geliştirilmiştir. Li-alümina silikat camlara TiO_2 katkısıyla elde edilen β -eukriptit / β -kuvars katı çözeltileri, düşük hatta negatif ısı genleşme katsayıları ve boyutsal kararlılık özellikleri sayesinde teleskop aynaları (Schott Zerodur®), saydam pişirme kapları (Visions®) ve elektrikli ocak yüzeyleri gibi birçok uygulamada kullanıma girmiştir [29]. Şekil 2.2'de ticari kullanımı bulunan bazı cam-seramiklerin görüntüleri verilmektedir.



Şekil 2.2. a) Fotoform® [29], b) Radom [30], c) Zerodur® [31] cam-seramikler.

2.6. Cam-seramik Üretimi

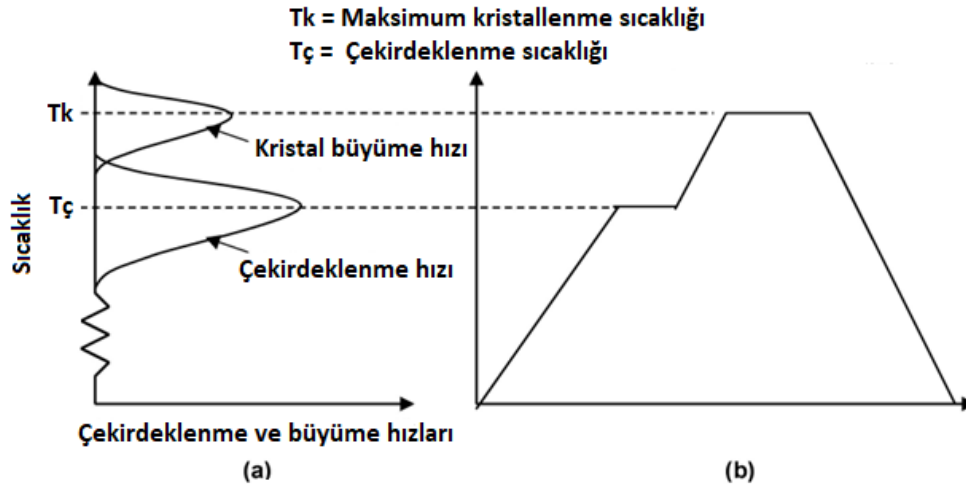
Cam-seramik malzemelerin üretimindeki amaç, kullanılacak amaç doğrultusunda bünyede küçük boyutlarda çökeltilecek kristaller sayesinde malzemenin cam halinden çok daha iyi özelliklere sahip çok kristalli malzemelerin elde edilmesidir. Genellikle

az sayıda ve kaba kristaller yerine çok sayıda homojen dağılmış ince kristallerden oluşan mikroyapıların elde edilmesi hedeflendiğinden, çekirdeklenme aşaması başta olmak üzere kristal büyütme adımlarında kontrollü bir ısıtma işleminin dikkatli bir şekilde uygulanması, bir cam-seramikte hedeflenen özelliklerin yakalanmasında oldukça önem arz etmektedir.

Cam-seramiklerin üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemler aşağıda verilmektedir.

2.6.1. İki kademeli ısıtma işlemi ile cam-seramik malzemelerin üretimi

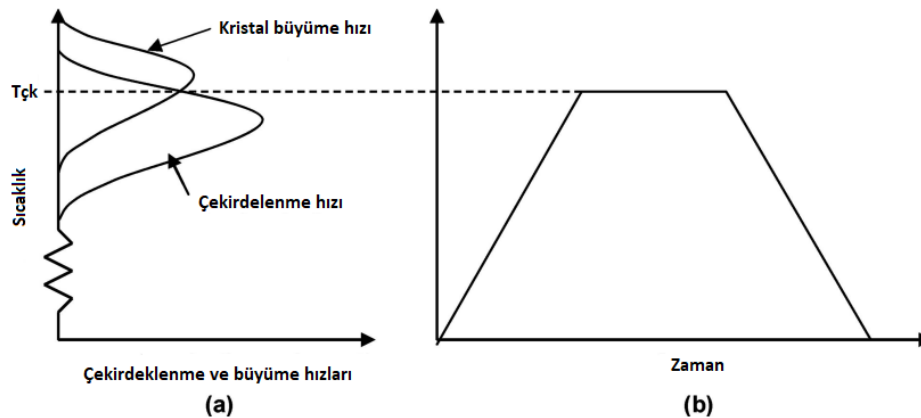
Geleneksel bir yöntem olan iki kademeli ısıtma işlemi ile cam-seramik üretiminde, ilk aşamada camın çekirdeklenme sıcaklığına kadar ısıtıldığı bir düşük sıcaklık ısıtma işlemi uygulanır. Bu aşamada cam bünyede yüksek çekirdek yoğunluğunun elde edilmesi amaçlanır. Cam bünyelerde çok sayıda ince kristallerin çökeltilebilmesi için yüksek çekirdek yoğunluğu büyük önem arz etmektedir. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı camın viskozitesinin 10^{11} - 10^{12} poise olduğu sıcaklığa denk gelmekte olup, ısıtma basamaklarında düşük ısıtma hızlarının tercih edilmesi özellikle ince parçalarda herhangi bir deformasyonun meydana gelmemesi için önerilmektedir. Çekirdeklendirme ısıtma işlemi tamamlandıktan sonra ikinci aşamada, kristallerin camı matriste büyütülebilmesi için yine kontrollü bir hızda daha yüksek bir sıcaklığa çıkılarak orada bir süre beklenilir. Şekil 2.3'te sunulduğu üzere kristallenmeye uygun bir cam malzemedeki ısıtma işlemi esnasında çekirdeklenme ve kristal büyüme adımları ne kadar birbirinden ayrışabilirse, diğer bir deyişle T_c ve T_k sıcaklıkları birbirine ne kadar uzaksa bu prosesin kontrolü kolaylıkla gerçekleştirilebilirken, bu durum aynı zamanda T_c sıcaklığında kristallenmeye izin vermeden çekirdek sayısının kontrolü mümkün hale getirir. Bu yöntemde kullanılan asıl cam, kristallendirme işlemi öncesinde döküm, ekstrüzyon, çekme, üfleme vb. yöntemler kullanılarak biçimlendirilebilir [26, 32].



Şekil 2.3. İki kademeli ısıtma işlemi ile kristalizasyon a) çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarının sıcaklığa bağlı değişimi, b) iki kademeli ısıtma işlemi çevrimi [33].

2.6.2. Tek kademeli ısıtma işlemi ile cam-seramik malzemelerin üretimi

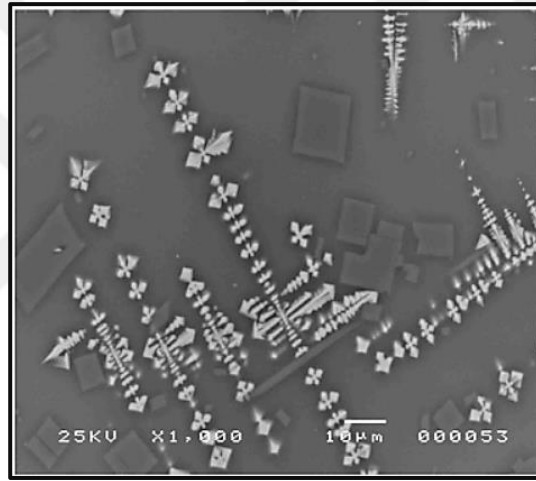
Bir camda eğer çekirdeklenme ve kristal büyüme eğrileri Şekil 2.4'te olduğu üzere bir mertebeye kadar önemli ölçüde örtüşüyorsa, çekirdeklenme ve kristal büyüme adımları $T_{\text{çk}}$ sıcaklığında tek kademeli bir ısıtma işlemi gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte bu yöntemde ilk oluşan çekirdek oluşur oluşmaz büyüdüğünden daha büyük boyutlara ulaşabilirken, sonradan oluşanların daha küçük boyutta kalma olasılığı bulunmaktadır. Bu durum ise kaba ve ince kristallerin bir arada bulunduğu daha geniş bir kristal boyut dağılımına sahip mikroyapılarla sonuçlanabilmektedir. Bu yöntemle cam-seramik üretimi ilk olarak $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminden "Silceram" adıyla bilinen cam-seramik ile başarılmıştır [26, 32-34].



Şekil 2.4. Tek kademeli ısıtma işlemi ile kristalizasyon a) çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarının sıcaklığa bağlı değişimi, b) tek kademeli ısıtma işlemi çevrimi [32].

2.6.3. Petrurgic yöntemi ile cam-seramik malzemelerin üretimi

Cam-seramiklerin üretiminde alternatif bir yöntem olarak, camın ergimiş halden kontrollü ve genellikle yavaş bir hızda soğutulmasını içermektedir. Petrurgic yöntemi olarak bilinen bu yöntem, metalurjik cüruflardan düşük maliyetli cam-seramik üretimi amacıyla geliştirilen “Silceram” cam-seramiklerin üretim yöntemine benzemektedir. Farklı olarak bu yöntemde cam şekillendirildikten sonra çok yavaş soğutma esnasında hem çekirdeklenme hem de kristal büyümesi gerçekleşir. Bununla birlikte, bahsi geçen her iki yöntem de ana camın iki farklı yüksek sıcaklığa ısıtılıp orada bir süre beklenmesini gerektiren geleneksel yöntemle kıyasla daha ekonomiktir [35]. Şekil 2.5’te Petrurgic yöntemiyle üretilmiş bir cam-seramiğe ait 1.000X büyütmede SEM görüntüsü verilmektedir.



Şekil 2.5. Petrurgic yöntemiyle üretilen cam-seramiğe (ağ. %80 kömür külü + ağ. %20 soda kireç camı bileşiminde) ait SEM görüntüsü [35].

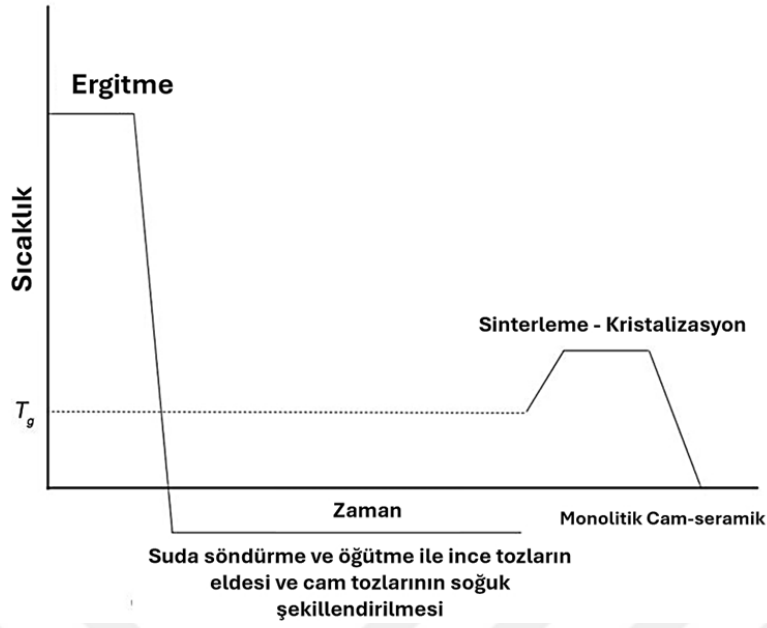
2.6.4. Toz yöntemleri (sinter-kristalizasyon) ile cam-seramik üretimi

Alternatif olarak, kristallenmeye uygun bileşime sahip ana camın toz haline getirilmesi ve sonrasında monolitik cam-seramiklerin üretimi esasına dayanan bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemde, cam sisteminin kristallenme mekanizmasına bağlı olarak sinterleme ve kristalizasyonun eşzamanlı olarak yürütüldüğü bir proses uygulanmaktadır. Çoğu cam-seramik sistemi, ana camın hacminde kontrollü çekirdeklenme yoluyla üretilebilmekte; ancak bazı cam kompozisyonlarında ise bu proses verimsiz olabilmektedir. Bu tür camlarda kontrollü kristalizasyon yalnızca yüzey çekirdeklenmesi ile sağlanabilir ve hacim çekirdeklenmesi başlatılamaz. Örneğin, lösit, kordiyerit ve diyopsit kristallerinin çökeltildiği potasyum veya magnezyum alümina-silikat ile magnezyum-kalsiyum silikat sistemleri yüksek

viskozite sergilemekte; bu nedenle hedeflenen kristal fazların oluşumu uzun süreli ve ekonomik olmayan kristalizasyon programlarını gerektirmektedir [36].

Toz yöntemine dayalı cam-seramik üretimi de geleneksel cam ergitme prosesini içermektedir. Ancak bu yöntemde cam, monolitik olarak şekillendirilip nihai forma getirilmez; bunun yerine, cam frit elde etmek amacıyla hava veya su ortamında ani soğutma uygulanır. Sonrasında kurutma adımı gerçekleştirilir ve uygun tane boyutunun sağlanması amacıyla kırma-öğütme-eleme işlemleri yapılır. Nihai ürün özelliklerini doğrudan etkileyen uygun tane boyutu dağılımı ve morfoloji, genellikle 1-30 μm altındaki boyutlarda tercih edilmektedir [26].

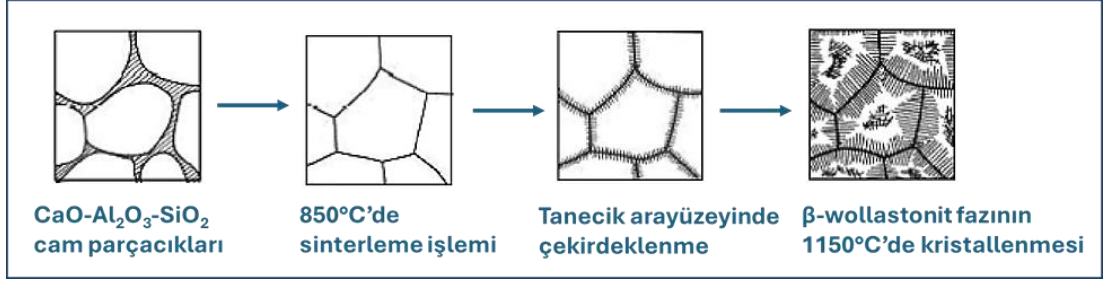
Elde edilen cam tozları, kuru presleme veya çeşitli bağlayıcılarla karıştırılarak çamur hâlinde hazırlanıp yeşil gövde (green body) oluşturma gibi farklı şekillendirme yöntemleriyle nihai forma getirilebilir. Bu aşamadan sonra cam tozları, kompakt bir yapı oluşturmak amacıyla öncelikle sinterlenip ardından ısı işleme tabi tutulabilir [26, 36]. Alternatif olarak, cam parçacıklarının viskoz akış sinterlemesi yoluyla bir araya getirilmesi ve viskoz akışı engelleyebilecek erken kristallenmenin önlenmesi amacıyla, sinterleme ve kristalizasyon adımlarının tek aşamada gerçekleştirildiği kontrollü bir sinter-kristalizasyon prosesi uygulanabilir. Literatürde, etkili bir sinterleme-kristallenme süreci için sıcaklıkların, $\log_{10}$ viskozite değerinin 3-4 Pa.s aralığında olduğu koşullarda tutulmasının ideal olduğu belirtilmektedir. Bu aralık, aynı zamanda monolitik camların preslenmesi veya şekillendirilmesinde de kullanılan viskozite aralığına karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, kristallenmenin yoğunlaşma öncesinde gerçekleşmesi durumunda sistemin viskozitesi artmakta, viskoz akış azalmakta ve kompaktlaşma yeterli düzeyde sağlanamadığı için gözenekli yapılar oluşmaktadır. Bu durum, malzemenin mekanik özelliklerinin zayıflamasına yol açmaktadır. Şekil 2.6'da toz yöntemi ile cam-seramik üretiminde uygulanan işlem basamakları verilmektedir [36].



Şekil 2.6. Ergitilmiş camın hava veya su ortamında ani soğutma ile söndürülmesinin ardından, mekanik olarak ince tozlara öğütülmesi ve sinterleme ile cam-seramik üretim süreci [36].

Toz yönteminin, diğer geleneksel yöntemlere kıyasla en önemli avantajı, hızlı soğutma sonrası öğütülmüş frit yüzeylerindeki kusurların çekirdeklenme bölgeleri olarak işlev görebilmesidir. Bu nedenle, bu yöntemde çoğu durumda bileşime ayrıca çekirdeklenme katkısı eklenmesine gerek duyulmaz. Kristallerin oluşumu, cam tanelerinin kırılma yüzeylerinden başlayarak tüm numune boyunca homojen şekilde gerçekleşir.

Bu yöntemin ticari uygulamalarından biri, iç ve dış cephe kaplamalarında kullanılan Neoparies® isimli üründür. Şekil 2.7’de bu malzemenin sinterleme-kristallenme süreci şematik olarak gösterilmektedir. Süreçte, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemine ait cam tanecikleri önce 850°C ’de sinterlenmektedir. Çekirdeklenme katkısı içermeyen bu malzemede çekirdeklenme, 950°C ’de tanecik ara yüzeylerinde başlamaktadır. Bunu takiben 1100°C ’de gerçekleştirilen ısı işlem sonucunda, β -wollastonit fazına ait iğnemsî kristaller ara yüzeylere dik yönde büyümektedir. Nihai üründe toplam kristalinite oranı yaklaşık %35 seviyesindedir. Bu malzeme, yüksek kimyasal dayanıklılığı ve çatlak ilerlemesini engelleyen iğnemsî kristal yapısı sayesinde yüksek mekanik dayanım sergilemektedir [37].



Şekil 2.7. Yüzey kristallenmesi gösteren Neoparies® cam-seramiğin sinterlenme mekanizmasının şematik gösterimi [37].

2.6.5. Yaş kimyasal yöntemle (Sol-jel) cam-seramik üretimi

Geleneksel cam üretiminde, farklı oksitlerin yüksek sıcaklıkta ergitilmesi, rafinasyon, ani soğutma ve gerilim giderme amaçlı tavlama gibi adımlar uygulanmaktadır. Bu yöntem, camın amorf yapısını korumada etkili olmakla birlikte, yüksek sıcaklık gerekliliği nedeniyle bazı durumlarda bileşim saflığı ve uçucu bileşen kayıpları açısından sınırlayıcıdır.

1980'li yıllardan itibaren, cam üretiminde yüksek sıcaklık adımını ortadan kaldıran sol-jel yöntemi üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu yöntem, başlangıçta çözelti halinde bulunan bileşenlerden, jel oluşumu yoluyla cam öncüllerinin elde edilmesine dayanır. Sol-jel tekniği, yalnızca cam değil; seramik ve kompozit malzemelerin de kütle halinde, ince film veya fiber formunda üretimine imkan tanımaktadır [38].

Sol-jel süreci, cam üretiminde yüksek saflık, bileşim homojenliği ve düşük sıcaklıkta işleme gibi önemli avantajlar sunar. Başlangıç bileşiklerinin saflığı korunarak optik fiberler için aynalar, lensler ve preformlar gibi optik cam bileşenlerin üretimi mümkün olur. Düşük viskoziteli çözeltiler, çok bileşenli sistemlerde moleküler düzeyde homojenliği sağlar. Jel amorf yapıda olduğundan, yüksek sıcaklıkta eritme gerekmeksizin cam geçiş sıcaklığı civarında düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir. Bu durum, kirlenme riskini ve B₂O₃ ile P₂O₅ gibi uçucu bileşen kayıplarını en aza indirir. Ayrıca oda sıcaklığında viskozitenin ayarlanabilmesi, film, lif veya kütle formunda üretimi kolaylaştırır [38].

Sol-jel yöntemi, yüksek saflık, düşük işlem sıcaklığı ve bileşim homojenliği gibi avantajlarıyla öne çıkar. Yöntemde kullanılan temel bileşenler şu şekilde sınıflandırılabilir:

Öncül bileşikler (precursors): Metal tuzları (ör. Al(NO₃)₃·9H₂O) ve metal alkoksitler (ör. Al(OC₂H₅)₃) olmak üzere iki ana grupta toplanır.

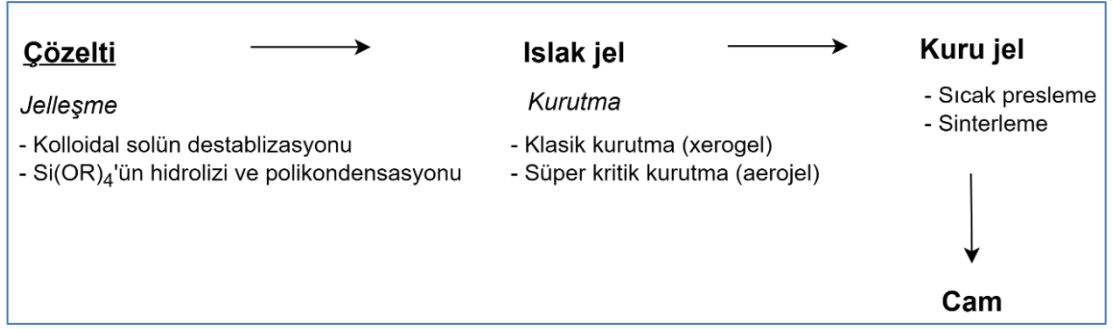
Çözücüler: Başlangıç reaktiflerinin kimyasal yapısına göre seçilir. Metal tuzları için genellikle su, metal alkoksitler için ise alkol tercih edilir.

Katalizörler: Hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyon hızını kontrol etmek amacıyla çeşitli asitler (nitrik asit, hidroklorik asit, asetik asit vb.) ve bazlar (amonyum hidroksit) kullanılabilir [39].

Sol-jel cam üretimindeki temel zorluk, genellikle organik bileşiklerin homojen bir karışımı olan ve ergimiş hâlde bulunmayan oda sıcaklığındaki bir sıvıdan, yoğun, inorganik ve amorf bir katı elde etmektir. Bu dönüşüm, birkaç aşamalı bir işlem dizisi ile gerçekleştirilir.

İlk adım, çözeltiden jel oluşumudur. Silika esaslı jeller, genellikle iki yöntemle elde edilir: (i) silika sollarının destabilizasyonu veya (ii) silisyumun organometalik bileşiklerinin hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları. Her iki yöntem de önemli miktarda su ve organik bileşen içeren amorf yapılar üretir. Bu bileşenler, uygun kurutma işlemleri ile uzaklaştırılır. Kurutma ortam sıcaklığında yapılabir de bu süreçte önemli ölçüde büzülme meydana gelir ve ıslak, yumuşak jel, kuru ve daha sert, gözenekli bir katıya (xerogel) dönüşür. Kurutma işlemi kritik öneme sahiptir ve çok yavaş yürütülmelidir; aksi hâlde kapiler etkiler jel ağını bozarak iskelet yapının parçalanmasına neden olabilir [38, 39].

Bu sorunu önlemek amacıyla süperkritik kurutma uygulanabilir. Bu yöntemle elde edilen aerogel amorf yapıda ve %80-99 poroziteye sahip son derece gözenekli bir katıdır. Kurutulan jel, ardından ısıtma işlemine tabi tutulur. Bu aşamada jelin yapısal özelliklerine ve oluşum koşullarına bağlı olarak, tuzların bozunması, organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kimyasal bağlı suyun çıkarılması, makro gözeneklerin sinterlenerek ortadan kalkması ve yoğunlaşma reaksiyonları meydana gelir. Başlangıçta amorf olan jeller, bu ısıtma işlemi sırasında kristallenebilir [38]. Son olarak, bu gözenekli malzemeler, cam-seramiklerin üretiminde öncül matris olarak kullanılabilir. Şekil 2.8’de sol-jel yöntemiyle cam üretiminin işlem basamakları verilmektedir.



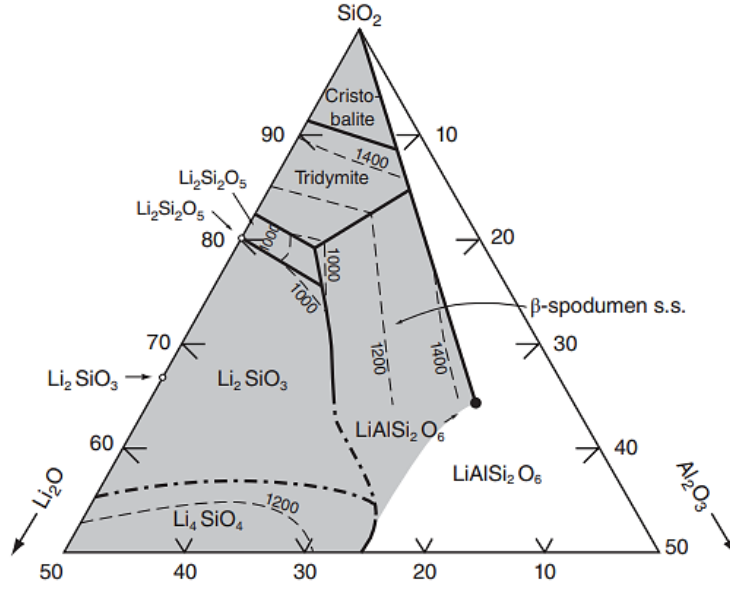
Şekil 2.8. Sol-jel yöntemiyle cam üretiminde işlem basamaklarının şematik gösterimi.

2.7. Cam-Seramik Sistemleri

Her ne kadar günümüzde çok sayıda cam-seramik sistemi stokiyometrik ve non-stokiyometrik olarak çalışılsa da ticari ve teknolojik açıdan öne çıkanlar bu başlık altında ele alınmıştır.

2.7.1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) sistemi cam-seramikler

LAS sistem cam-seramiklerinin en öne çıkan özelliği olağanüstü termal davranışlarıdır. Bu malzemelerin termal genleşme katsayısı (CTE) son derece düşük olup, düşük genleşme ve ultra-düşük genleşme sınıfında yer almaktadır. CTE değerleri, başlangıç kompozisyonunun ve ısıtma işlem parametrelerinin ayarlanmasıyla $(-5 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$ ile $(+80 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$ aralığında kontrol edilebilmekte ve belirli sıcaklık aralıklarında sıfır genleşme özelliği elde edilebilmektedir [40]. Buna ek olarak yüksek yarı saydamlık ve geçirgenlik gibi üstün optik özellikleri sayesinde ticari uygulamalarda hem teknik hem de evsel gereçlerde önemli uygulama alanına sahiptir [3]. Şekil 2.9'da $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üçlü denge diyagramı verilmektedir.



Şekil 2.9. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi üçlü denge diyagramı [3].

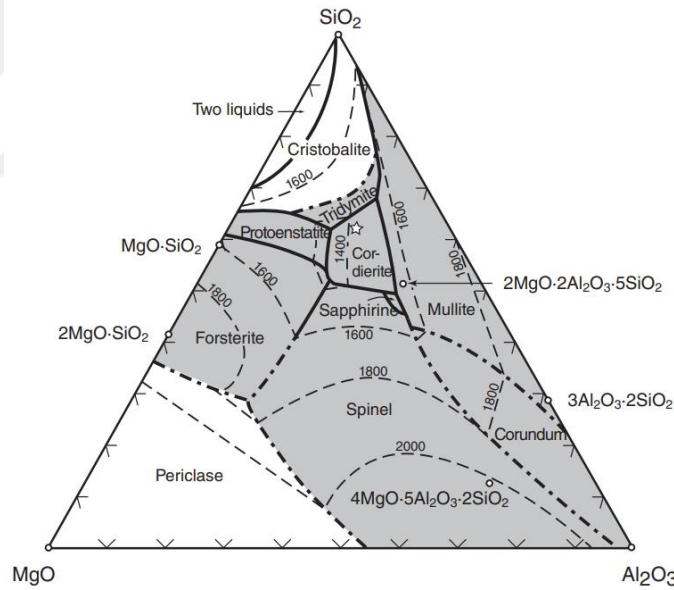
Bahsedilen üstün özellikler, öncü camda β -kuvars ve β -spodümen katı çözelti kristallerinin kontrollü kristallenmesi ile sağlanmaktadır. Kristallenme performansının artırılması için LAS cam-seramiklerinde TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 gibi çekirdeklenme ajanları kullanılmaktadır [26, 40]. Özellikle β -kuvars katı çözeltileri metastabil yapıları ve çok düşük ısıl genleşme katsayıları sayesinde öne çıkarken, bu fazların kimyasal bileşimi $(\text{Li}_2, \text{R})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ formülü ile tanımlanmakta ve burada $\text{R}=\text{Mg}^{2+}$ ve Zn^{2+} iyonlarını temsil ederken, $n=2-10$ aralığında değişmektedir [41]. Bu serinin termodinamik olarak kararlı uç bileşeni ise β -ökriptit ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) olup, SiO_2 açısından zengin katı çözeltiler oluşturabilmektedir [3].

β -spodümen katı çözeltileri ise $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ bileşiminde, $n=4-10$ aralığında elde edilmekte olup, $900-1000^\circ\text{C}$ 'de β -kuvarsın β -spodümene dönüşümü ile oluşmaktadır. Bu kristaller genellikle $1-2 \mu\text{m}$ boyutlarında olup yüksek kristallik dereceleri (%90'ın üzerinde) sayesinde yüksek mukavemet ve termal şok dayanımı sunmaktadır [3].

Dolayısıyla, β -kuvars, β -ökriptit ve β -spodümen katı çözelti cam-seramikler, düşük termal genleşme, yüksek optik geçirgenlik, mükemmel cilalanabilirlik ve yüksek mekanik dayanım gibi benzersiz özellikleri sayesinde hem bilimsel hem de endüstriyel açıdan çok yaygın kullanılmaktadır. Genel olarak teleskop aynaları, hassas optik sistemler, mutfak eşyaları, ocak plakaları, ısı değiştiriciler gibi alanlarda başarıyla uygulamaya sahip olup, Vision[®], Zerodur[®], Narumi[®], Neoceram[™], Ceran[®], Keraglas[®], CorningWare[®] ve Cercor[®] isimleriyle ticarileştirilmiştir [1, 3, 41, 42].

2.7.2. MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) sistemi cam-seramikler

MAS sistemi cam-seramikleri, sahip oldukları düşük dielektrik sabiti, yüksek mekanik dayanım (~250 MPa eğme dayanımı ve ~150 GPa elastik modül), düşük dielektrik sabiti (1 MHz'de ~5.0), düşük termal genleşme katsayısı (CTE, $20 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ - $100 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ aralığında değişen) ve bileşimlerinde alkali oksitlerin bulunmaması bağlı olarak mükemmel kimyasal kararlılık gibi özellikleriyle mutfak ısıtma panelleri, ekran panelleri gibi çeşitli elektronik cihazlarda dahil olmak üzere elektronik, askeri, mimari ve diğer alanlarda geniş uygulama alanına sahiptir [43-45]. Özellikle kordiyerit ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) ve enstatit (MgSiO_3) fazlarının hâkim olduğu cam-seramikler literatürde geniş yer bulmuş ve farklı mühendislik uygulamalarına uygun özgün özellikler kazandırmıştır [45]. Şekil 2.10'da verilen MAS üçlü denge diyagramından görülebileceği üzere bu sistemde elde edilen fazlar ve dolayısıyla malzemenin özellikleri, başlangıç bileşimine ve uygulanan ısıtma işlem koşullarına bağlı olarak önemli ölçüde farklılık göstermektedir.



Şekil 2.10. MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi üçlü denge diyagramı [3].

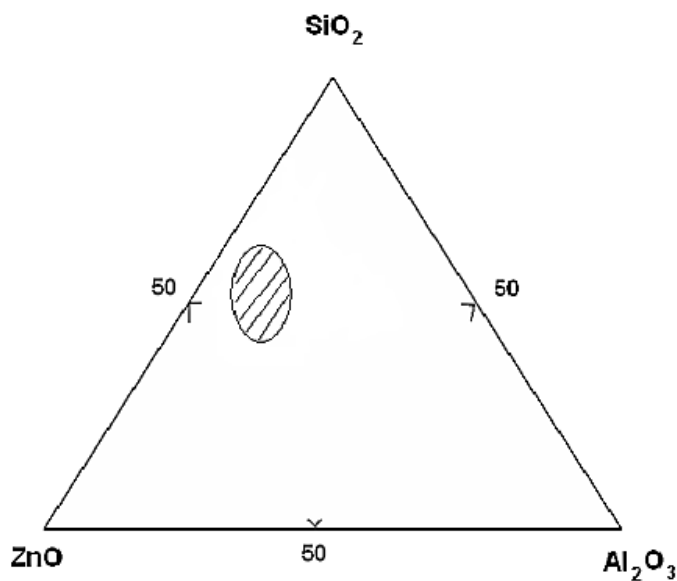
Kordiyerit esaslı cam-seramikler, düşük termal genleşme katsayısı ve mükemmel termal şok direnci ile öne çıkmaktadır. Bu faz, genellikle %45-60 SiO₂, %17-40 Al₂O₃ ve %10-27 MgO aralığındaki bileşimlerden, TiO₂ katkısı ile iç çekirdeklenmenin kolaylaştırıldığı çok bileşenli sistemler üzerinden elde edilmektedir. Enstatit ilavesiyle kırılma tokluğu artırılabilmekte olup, Mg₂TiO₅ gibi yüksek elastik modüllü fazların varlığı mekanik performansı güçlendirmektedir. Bu nedenle kordiyerit esaslı cam-

seramikler radomlar, motor parçaları, metalurjik kalıplar ve seramik zırh gibi alanlarda kullanılabilmektedir [3].

Klinoenstatit cam-seramiklerin yüksek mukavemeti, literatürde öne sürülen çeşitli mekanizmalarla ilişkilendirilmektedir. Bu mekanizmalar arasında ikizlenmiş klinoenstatit kristallerinin çatlakların yönünü değiştirmesi, ikiz düzlemleri boyunca kaymaya izin vermesi ve klivaj ile ikiz düzlemlerinin kesişmesinden kaynaklanan parçalanma yoluyla kırılma tokluğunu artırması; tetragonal zirkonya parçacıklarının faz dönüşümüne bağlı olarak dönüşüm tokluğu sağlaması; ve ısıtıl işlem sırasında yüzeyde gelişen farklı kristal fazların, malzemenin iç kısmına kıyasla daha düşük termal genleşme katsayısına sahip olmaları nedeniyle yüzeyde basma gerilmeleri oluşturması yer almaktadır [3, 46].

2.7.3. ZnO-Al₂O₃-SiO₂ (ZAS) sistemi cam-seramikler

Bu sistem cam-seramik malzemeler, Şekil 2.11’de belirtilen bileşim aralığında hazırlanabilmekte ve yaklaşık $30 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ile $150 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ arasında değişen termal genleşme katsayıları sergilemektedir. Yüksek genleşme değerleri, esasen camsı matriste önemli oranlarda kristobalit kristallenmesinin gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Buna karşın kristobalitin yalnızca sınırlı miktarlarda bulunduğu ve başlıca kristal fazın vilemit (Zn_2SiO_4) olduğu sistemlerde genleşme katsayısı $30 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ile $60 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ aralığında kalmakta, bu tür bileşimler özellikle altlık malzemesi olarak değerlendirilmektedir [26, 46].



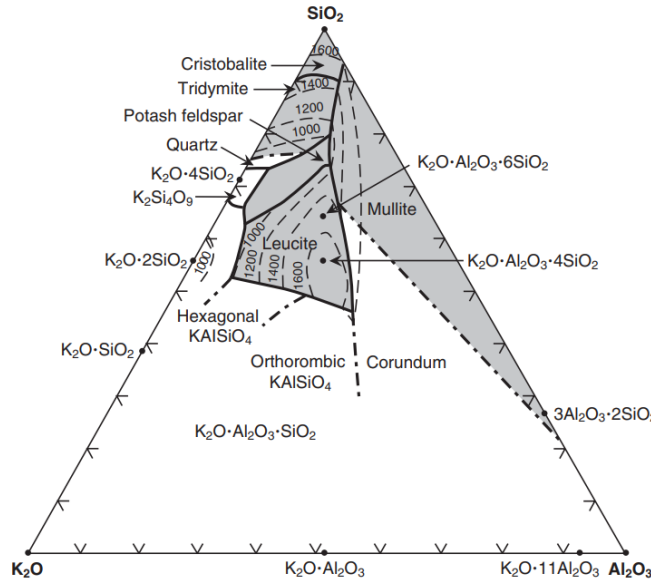
Şekil 2.11. ZnO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde cam oluşum bölgesi [26].

Bu malzemelerin termal genleşme davranışı esas olarak silika miktarından etkilenmektedir. Yeterli düzeyde silika içeren camlarda, genellikle kristobalit formunda bir silika fazı oluşmakta ve bu durum genleşmenin hızla artmasına yol açmaktadır. Söz konusu hacimsel artış, yaklaşık 270 °C’de gerçekleşen α - β kristobalit faz dönüşümü nedeniyle meydana gelir [46].

Bu sistemlerin çekirdeklenme mekanizmaları üzerine yapılan araştırmalar, cam bileşimine yaklaşık %5 TiO_2 ilavesinin etkin bir çekirdeklendirici rolü üstlendiğini göstermiştir. Bununla birlikte daha düşük oranlarda TiO_2 kullanıldığında P_2O_5 gibi diğer çekirdeklendiricilerle etkili sonuçlar alınabilmekte, böylece ince taneli mikroyapılar elde edilebilmektedir. Elde edilen bu cam-seramikler, daha önce incelenmiş olan $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ esaslı sistemlere kıyasla daha refrakter karakterli olup 1000°C’nin üzerindeki sıcaklıklara dayanım gösterebilmektedir. Mekanik özellikler açısından ise bu cam-seramiklerin, Al_2O_3 seramiklerinin ya da $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam-seramiklerinin sergilediği yüksek mukavemeti sağlayamadığı görülmektedir [26, 46].

2.7.4. $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (KAS) sistemi cam-seramikler

$\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ (KAS) esaslı sistemler, seramik bilimi açısından en köklü ve en çok çalışılmış sistemlerden biridir. Bu üçlü sistem hem sinterlenmiş seramiklerde hem de geleneksel porselenlerde geniş bir kullanım alanı bulmuş; ayrıca cam-seramiklerin gelişiminde de temel bir rol üstlenmiştir. Şekil 2.12’de verilen bu sisteme ait faz diyagramı ile ortaya konan denge ilişkileri, bu sistemde potasyum feldspat ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), lösit ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), potasyum silikatlar ve SiO_2 modifikasyonları gibi önemli kristal fazların oluşumuna işaret etmektedir. Özellikle feldspat, kuvars, nefelin ve kaolin gibi doğal hammaddelerden üretilen geleneksel porselenler, bu sistemin en bilinen ürünleri olmuştur [3].



Şekil 2.12. $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde cam oluşum bölgesi [3].

KAS sistemi yalnızca yapı seramikleri ve porselenlerle sınırlı kalmamış, zamanla dental uygulamalar için de uyarlanmıştır. Restoratif diş hekimliğinde, metal iskeletler üzerine birleştirilebilen porselen esaslı seramikler geliştirilmiş ve bu malzemelerde özellikle lōsit kristallerinin çökmesi mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde kritik rol oynamıştır. Ek olarak, cam ve kristallerin karıştırılıp ardından ısı işleme tabi tutulmasıyla elde edilmiş birçok örnek bulunmaktadır. Fakat bunlarda kontrollü çekirdeklenme ve kristallenme yerine kendiliğinden gelişen “kontROLSÜZ” kristallenme söz konusu olduğundan, elde edilen mikroyapılar farklı boyutlarda lōsit kristalitleri içerirler. Yine de bu ürünler, daha sonra cam-seramik teknolojisinin dental alana uygulanması için bir başlangıç noktası oluşturmuş ve kontrollü kristallenmenin önemi bu süreçte anlaşılmıştır [3].

Lōsit içeren cam-seramikler ilk kez 1960’lı yıllarda geliştirilmiş ve porselenin doğrudan metal altyapılar üzerine pişirilmesine olanak tanımıştır. 164 MPa seviyelerinde mekanik mukavemeti nedeniyle nadiren posterior restorasyonlarda kullanım alanı bulurken, en büyük avantajı yüksek termal genleşme katsayısına (CTE) sahip olmasıdır. Lōsit kristalleri, feldspatik cam fazına göre oldukça yüksek bir ısı genleşme katsayısı sergilemekte olup, (feldspat: $\sim 8 \times 10^{-6} K^{-1}$; lōsit: $17-25 \times 10^{-6} K^{-1}$) bu farklılık, cam ve kristalin faz oranlarının ayarlanmasıyla $12-14 \times 10^{-6} K^{-1}$ aralığında ortalama CTE değerlerine sahip cam-seramiklerin üretilmesini mümkün kılar. Böylece metal altyapılar ile porselen veneerler arasında termal uyum sağlanarak hem imalat

sırasında zararlı ısı gerilmelerin oluşması önlenir hem de klinik kullanımda porselen kırıkları en aza indirilir [47-49].

Lösit cam-seramiklerin bir diğer önemli özelliği, lösit kristallerinin cam matrise göre asitle daha kolay çözünmesidir. Bu sayede yüzeyde mikro-pürüzlülük oluşur ve rezin bazlı adeziv sistemlerle güçlü bir bağlanma sağlanır. Ayrıca lösit fazının kırılma indisi cama çok yakın olduğundan (lösit: $n=1.51$; feldspat camı: $n=1.52-1.53$), yüksek oranda kristal içeriği (%35-50) eklenmesine rağmen saydamlık önemli ölçüde korunur. Bu durum, hem mekanik dayanımın geliştirilmesine katkıda bulunur hem de doğal diş renginin estetik açıdan taklit edilmesine imkan tanır. Mikroyapısal olarak lösit esaslı cam-seramikler genellikle lamina benzeri ve düzensiz şekilli, 2-7 μm boyutlarında kristaller içerir. Kristaller ile cam matrisi arasındaki farklı CTE değerleri, soğuma sırasında kristallerin etrafında teğetsel basma gerilmelerinin oluşmasına yol açar. Bu durum çatlakların yön değiştirmesini sağlayarak kırılma tokluğunu artırır. Ancak, mekanik dayanımları posterior köprü gibi yüksek yük taşıyan restorasyonlar için yetersiz kalmakta, buna karşın veneer, inley, onley ve tek kron uygulamalarında yaygın şekilde kullanılmaktadır [47, 48].

Bu cam-seramiklerin endüstriyel ölçekte farklı varyantları geliştirilmiştir. IPS Empress CAD, CAD/CAM teknolojisine uygun olarak üretilmiş bir lösit cam-seramik sistemidir. IPS d.Sign, lösit ile birlikte iğne benzeri florapatit kristalleri içerir ve tabakalama tekniğinde kullanılmaktadır. Florapatit ilavesi, eğilme dayanımı, kimyasal dayanıklılık ve optik özelliklerin geliştirilmesine katkı sağlar. IPS Style ise dental seramikler tarihinde oksiapatit kristalleri içeren ilk malzeme olup, bu kristaller ışığın büyük bir kısmını yansıtarak restorasyonlara doğal derinlik kazandırır. Ayrıca lösit ve florapatit fazlarının cam matrisi ile birlikte bulunması, düşük ergime sıcaklığına sahip bu hibrit malzemeye özel işlenebilirlik ve estetik özellikler kazandırmaktadır [47, 48].

Sentetik lösitin özellikleri, başlangıç cam bileşimi ve uygulanan ısı işlem programlarının kontrolüyle kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Bu sayede mikroyapı, mekanik özellikler, optik davranış ve termal genleşme değerleri istenen düzeye getirilebilir. Lösit fazının erime sıcaklığında kristalin yapısını koruması, fırınlama çevrimlerinde özelliklerin bozulmasını engellerken; kristallerin çekirdeklenme merkezleri gibi davranması, sinterleme sürecini kolaylaştırıcı etki gösterir. Ayrıca lösitin kübik ve tetragonal olmak üzere iki kristal fazı bulunur. Kübik faz yaklaşık $30 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ CTE değerine sahipken, tetragonal fazın ısı genleşme katsayısı 220×10^{-7}

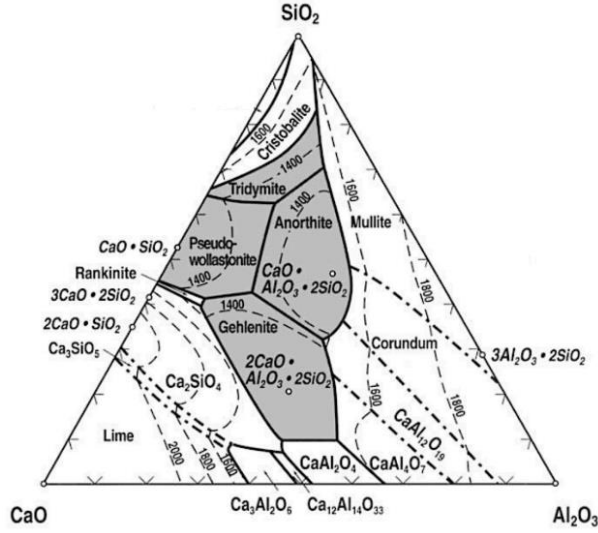
$7\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 'yi aşmaktadır. Bu fazların göreceli miktarları ayarlanarak son cam-seramiğin CTE değeri, metal veya seramik altyapılarla uyumlu olacak şekilde optimize edilebilmektedir [5].

2.7.5. CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) sistemi cam-seramikler

CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) sistemi cam-seramikleri, yüksek mekanik dayanım, iyi boyutsal kararlılık, aşınma ve korozyon direnci gibi üstün özellikleri sayesinde inşaat sektöründe geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir. Bu cam sisteminden genellikle anortit (CaAl₂Si₂O₈), wollastonit (CaSiO₃) ve gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇) gibi kristal fazlar gelişmekte olup, ortaya çıkan faz çeşitliliği cam bileşimindeki farklılıklar ile uygulanan ısıtma işlem koşullarına bağlıdır [50]. Şekil 2.13'te bu sisteme ait üçlü denge diyagramı verilmektedir.

Literatürde, yüzeylerinden kristallenme eğilimi gösteren cam tozlarının hacim kristallenmesi sergileyenlere kıyasla sinterleme için daha uygun olduğu belirtilmektedir. CAS sisteminde yüzey kristallenmesinin baskın olması, bu cam-seramiklerin sinterleme yöntemiyle üretime elverişli olduğunu göstermektedir. Ayrıca wollastonit ve anortit gibi yüksek sertlikteki kristallerin çökme potansiyeli ile birlikte kireçtaşı, pomza, zeolit ve kaolin gibi bol ve düşük maliyetli hammaddelerin yanı sıra endüstriyel, evsel ve metalurjik atıkların değerlendirilebilmesi, CAS sistemini yapı cam-seramikleri, yer karoları ve kaplama malzemeleri gibi farklı endüstriyel uygulamalar için cazip hale getirmektedir [26, 51].

Bu sistemde kristallenmenin daha kontrollü gerçekleşebilmesi için çeşitli çekirdeklenme ajanları kullanılmaktadır. Titanyum oksit (TiO₂), zirkonyum oksit (ZrO₂) ve florürler en yaygın kullanılan ajanlar olup, cam fazında heterojen çekirdeklenme merkezleri oluşturarak ana kristal fazların gelişimini kolaylaştırır. Ayrıca, Cr₂O₃ ve Fe₂O₃ gibi diğer oksitler de denenmiş olmakla birlikte, TiO₂, ZrO₂ ve florürler ürünlerin beyazlığını korumaları ve dekoratif uygulamalara olanak sağlamaları açısından daha avantajlıdır [51].



Şekil 2.13. CaO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi üçlü denge diyagramı [52].

CAS sisteminde önemli kristal fazlardan biri olan wollastonit (CaSiO₃), ağırlıkça yaklaşık %51.75 SiO₂ ve %48.25 CaO içeren bir kalsiyum-silikat mineralidir. Düşük sıcaklıklarda sentezlenen triklinik yapıli β-wollastonit ve 1125 °C'nin üzerinde monoklinik yapıya dönüşerek oluşan yüksek sıcaklık formu pseudowollastonit (α-wollastonit) olmak üzere iki farklı polimorfa sahiptir [11, 12].

Mükemmel biyoyumluluk, biyoaktivite, toksik olmama ve biyobozunurluk gibi özellikleri sayesinde wollastonit, 1990'lı yıllardan itibaren yapay kemik, dental kök dolguları ve doku onarımı gibi biyomalzeme uygulamalarında yoğun şekilde araştırılmaya başlanmıştır [53]. Wollastonit esaslı cam-seramiklerde yapılan in-vitro deneyler, mineral yüzeyinde bulunan Si-OH fonksiyonel gruplarının apatit çekirdeklenmesi ve büyümesini indüklediğini, dolayısıyla bu malzemelerin yüksek biyoaktivite sergilediğini ortaya koymuştur [54, 55]. Ayrıca bu malzemelerin yapay tükürük (saliva), hücre kültür ortamı ve in vivo koşullarda da yüzeylerinde apatit tabakaları oluşturma yeteneği de güçlü bir şekilde ortaya konmuştur [11]. Oluşan apatit tabakası, implant ile konak kemik dokusu arasında sıkı bir bağlanmanın sağlanmasında kritik rol üstlenmektedir. Ek olarak, wollastonit kristal fazının çoğu durumda camsı matris içerisinde iğnemsı morfolojide çökmesi cam-seramiklerin tokluk ve mekanik dayanımlarını önemli ölçüde artırma potansiyeli taşımaktadır [10].

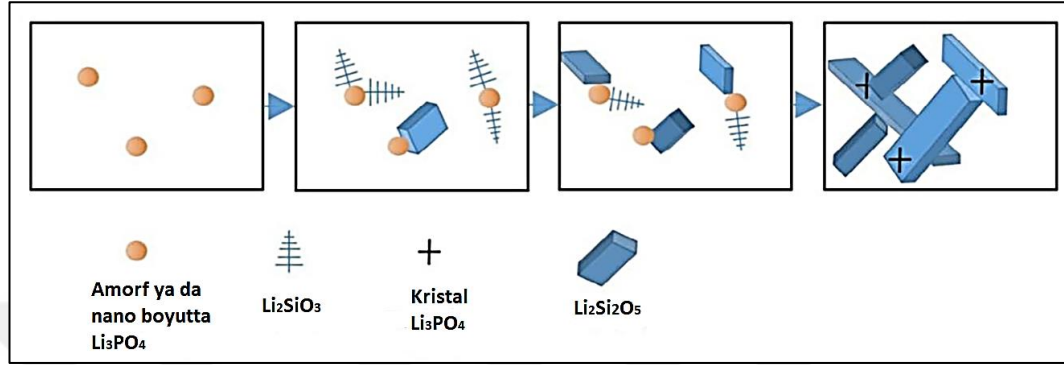
2.7.6. Li₂O-SiO₂ sistemi cam-seramikler

SiO₂-Li₂O sistemi, cam-seramik biliminin gelişiminde tarihsel olarak özel bir konuma sahiptir. Bu malzemeler, cam-seramiklerin tarihçesi bölümünde de belirtildiği üzere

ilk kez Stookey'in çalışmalarıyla gündeme gelmiş; ilerleyen yıllarda ise $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ sistemi üzerine yapılan araştırmalar, bu örnek sistemdeki çekirdeklenme ve kristallenme mekanizmalarının aydınlatılmasına odaklanmıştır [47, 48]. Stokiyometrik bileşim ($2\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$), uzun yıllar boyunca incelenmiş ve çekirdeklenme-kristallenme mekanizmalarının anlaşılmasında temel bir referans noktası haline gelmiştir. Yapısal analizler, cam içerisindeki $\text{Q}^3\text{-[SiO}_4\text{]}$ tetrahedra gruplarının lityum disilikatın tabakalı kristal yapısıyla benzerlik gösterdiğini, bunun da dış katkı gerektirmeksizin homojen çekirdeklenme için yapısal bir avantaj sağladığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte, söz konusu stokiyometrik bileşime katkı elementlerinin eklenmesi de sistemin gelişiminde kritik rol oynamıştır. Özellikle P_2O_5 , güçlü bir çekirdeklenme ajanı olarak lityum disilikat fazının kararlı biçimde oluşumuna katkı sağlayıp birbirine kenetlenen mikroyapının gelişimini desteklerken; Al_2O_3 ve K_2O ilaveleri cam-seramiklerin kimyasal dayanıklılığını belirgin şekilde artırarak biyomalzeme uygulamaları için gerekli kararlılığı sağlamıştır [3, 5, 48, 56]. Çok bileşenli sistemlerin geliştirilmesiyle birlikte elde edilen yüksek yarı saydamlık, dış minesine yakın optik özellikler ve biyouyumluluk, bu malzemeleri modern diş hekimliğinde en yaygın kullanılan restoratif cam-seramiklerden biri haline getirmiştir. Ayrıca, bu sistemin yüksek mekanik dayanım, kırılma tokluğu, düşük dielektrik kayıp ve kontrollü ısıl genleşme gibi özellikleri, elektrik mühendisliği uygulamalarının yanı sıra katı oksit yakıt hücrelerinde hermetik sızdırmazlık gibi teknolojilere de önemli bir potansiyel sunmaktadır [3, 57].

Lityum disilikat cam-seramikler, günümüzde diş hekimliğinde en yaygın kullanılan ve en yüksek mekanik performans sergileyen dental cam-seramikler arasında yer almaktadır. Bu cam-seramiklerde camsı matris içerisinde birbirine kenetlenen iğne benzeri $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ kristallerinden oluşan tipik mikroyapı Şekil 2.14'te gösterilmektedir. Lityum disilikat cam-seramikler, tekli ve çok birimli dental restorasyonların üretiminde yaygın olarak kullanılmakta olup köprüler, kronlar, parsiyel kronlar, total ve parsiyel protezler, jacket kronlar, inleyler, onleyler, veneerler, fasetler, implantlar ve abutmentler gibi geniş bir klinik uygulama alanına sahiptir. Yüksek preslenebilirlikleri sayesinde, kayıp mum tekniği ile hazırlanmış hassas döküm kalıplarına sıcak presleme veya enjeksiyon kalıplama yöntemleriyle işlenebilmektedir. Bu yöntem, karmaşık geometriye sahip restorasyonların yüksek hassasiyetle üretilmesini ve klinik uyumun güvenilir şekilde sağlanmasını mümkün kılmaktadır. Ticari ürünler

arasında IPS e.max, Celtra Duo, Suprinity PC, Initial LiSi, Amber, N!CE, Obsidian ve CEREC Tessera yer almaktadır. Bu cam-seramiklerde Li_2SiO_3 , Li_3PO_4 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ kristobalit ve $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ gibi fazlar çökelebilmekte olup ana camların kompozisyonlarında $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ oranı 1.5 ile 3 arasında değişmektedir. Kristallenme derecesi ise nihai üründe hacimce %45 ile %80 aralığındadır [48].



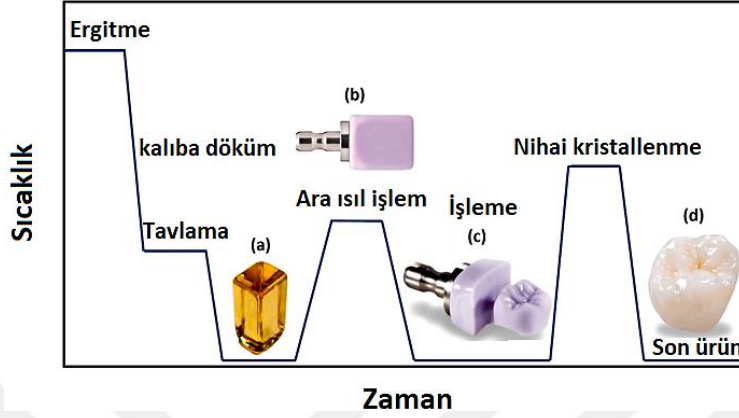
Şekil 2.14. Camlı matriste lityum disilikat kristallerinin oluşumunun şematik gösterimi [48].

Yüksek mekanik mukavemet ve tokluğa sahip lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) cam-seramikler, dental sistemlerle doğrudan frezelenerek işlenip, restorasyon olarak üretime uygun değildir. Bu sorunu aşmak için, daha kolay işlenebilen bir ara ürün geliştirilmiştir. Bu ürün, lityum metasilikat fazından (Li_2SiO_3) oluşan cam-seramik olup, IPS e.max® CAD ticari adıyla piyasaya sunulmaktadır. Ara ürün, nihai üründen ve diğer ürünlerden kolayca ayırt edilmesini sağlayan kendine özgü mavi renge sahiptir ve işlenebilirliği yüksektir [3]. Frezeleme tamamlandıktan sonra restorasyon ikinci bir ısıtma işlemine tabi tutulur; bu sırada lityum metasilikat, cam fazı (SiO_2) ile reaksiyona girerek lityum disilikatı ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) oluşturur (Eşitlik 2.1):



Bu dönüşüm, yaklaşık %0.2-0.3 düzeyinde düşük lineer büzülme ile gerçekleşir ki, sinterlenmiş seramiklerde görülen %30'a varan değerlere kıyasla ihmal edilebilir seviyededir. Nihai ürün, öncül faza kıyasla çok daha yüksek mukavemet ve tokluk değerlerine sahiptir. Şekil 2.15'te lityum disilikat cam-seramiklerin CAD/CAM yöntemiyle üretim aşamaları gösterilmektedir. Lityum disilikat cam-seramiklerde birbirine kenetlenen kristallerden meydana gelen mikroyapı, 400 MPa'ya kadar ulaşabilen eğilme dayanımı ve $3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ düzeyinde kırılma tokluğu sağlamaktadır.

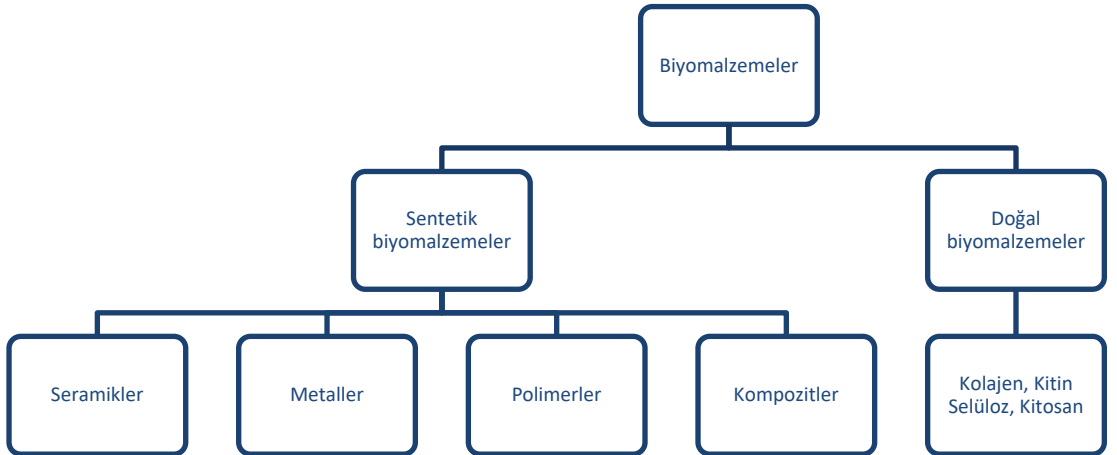
Bu değerler, ağız içindeki tekli restorasyonlarda ve ön bölgede kısa açıklıklı köprülerde güvenli kullanım imkânı sunmaktadır. Yüksek mekanik dayanımının yanı sıra, diğer dental cam-seramiklere kıyasla ayarlanabilir renk tonu ve saydamlık açısından da önemli estetik avantajlar sunmaktadır [5, 47].



Şekil 2.15. Lityum disilikat cam-seramiklerin CAD/CAM tekniğiyle üretim aşamaları [49].

3. BİYOMALZEMELER

Biyomalzeme vücudun bir parçasını ya da fonksiyonunu güvenli, sağlam, ekonomik ve fizyolojik olarak kabul edilebilir bir şekilde ikame etmek için kullanılan herhangi bir malzeme olarak tanımlanabilir. Biyomalzemenin daha kesin bir tanımı ise 1986 yılında Avrupa Biyomalzeme Derneği'nin Konsensüs Konferansı'nda (Consensus Conference of the European Society for Biomaterials) verilmiş olup bu tanıma göre biyomalzeme, “biyolojik sistemlerle etkileşime girmesi amaçlanan, tıbbi bir cihazda kullanılan, canlı olmayan bir malzeme” olarak ifade edilmiştir. Hastalık ve yaralanmaların tedavisinde çeşitli aygıtlar ve malzemelerden yararlanılmakta olup bunların en temel örnekleri arasında dikişler, diş dolguları, iğneler, kataterler, protezler, implantlar vb. yer almaktadır. Biyomalzemeler kimyasal özelliklerine göre metal, seramik, polimer ve kompozit esaslı, fonksiyonel özelliklerine göre biyoaktif, biyoinert ve biyobozunur, kaynağına göre doğal veya sentetik, yapısal özelliklerine göre amorf, kristalin ya da yarı-kristalin olmak üzere çeşitli sınıflandırmalara tabi tutulabilmekte ve çok geniş bir malzeme yelpazesini kapsamaktadır. Şekil 3.1'de biyomalzemelerin örnek bir sınıflandırması yer almaktadır [5].



Şekil 3.1. Biyomalzemelerin sınıflandırılması.

3.1. Biyoseramikler

Biyomalzemeler, canlı dokularla doğrudan temas ederek biyolojik sistemlerle etkileşim kurmak amacıyla geliştirilen doğal veya sentetik kökenli malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Bu malzemeler arasında biyoseramikler, özellikle kemik ve diş gibi sert dokuların onarımı ve yerine konması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyomalzemeler, metaller, polimerler, kompozitler ve seramikler gibi geniş bir yelpazeyi kapsamakta olup, bu sınıflandırmada biyoseramikler; cam-seramikler, fosfat esaslı seramikler, dental seramikler ve kemik ikameleri gibi gruplara ayrılmaktadır. Klinik uygulamalarda en önemli kullanım alanı, eklem protezleri ve dental tedavilerdir. Dişlerde mine ve dentin dokularının kendi kendini onarma kapasitesinin bulunmaması, çürük ve periodontal hastalıkların tedavisinde biyoseramiklerin önemini artırmaktadır. Bu bağlamda seramikler, cam iyonomer simanlar ve reçine kompozitleri gibi dental dolgu malzemelerinde cam dolgular şeklinde, ayrıca kron ve köprülerin yapımında eksik dişlerin restorasyonu ve yerine konmasında kullanılmaktadır. Biyoseramiklerin tercih edilme nedenleri arasında polimerlere kıyasla daha düşük aşınma oranı ve metallere kıyasla daha yüksek korozyon direnci yer almaktadır. Bununla birlikte, yaşlanmaya bağlı olarak kemik yoğunluğunun azalması, osteoblastların yeni kemik üretme kapasitesinin zayıflaması ve gözenekli kemik yapısının dayanım kaybetmesi, biyoseramiklere olan ihtiyacı artırmaktadır. Özellikle biyoaktif camlar gibi bazı biyoseramikler, biyolojik çevre ile kontrollü bir etkileşim oluşturarak yeni kemik oluşumunu uyarabilmektedir. Bu özellikleri sayesinde, sadece mekanik destek sağlamakla kalmayıp biyolojik aktivite gösteren malzemeler arasında değerlendirilmektedirler [5, 58].

3.2. Biyomalzemelerin Canlı Dokularla Etkileşimi

Biyoseramikler, biyouyumluluk özellikleri sayesinde tıp ve doku mühendisliği alanlarında yaygın şekilde kullanılan malzemeler arasında yer almaktadır. Bu malzemeler, konak doku ile etkileşim düzeylerine göre biyoinert seramikler, biyoaktif seramikler ve biyo-emilebilir seramikler olarak üç ana grupta sınıflandırılmaktadır. Biyoinert seramikler çevre dokularla sınırlı düzeyde etkileşim göstererek daha çok yapısal ve mekanik destek amacıyla tercih edilmektedir. Biyoaktif seramikler, biyolojik ortamla kontrollü bir etkileşim kurarak yeni doku oluşumunu uyarmakta;

biyo-emilebilir seramikler ise zaman içerisinde çözünerek doğal doku tarafından yer değiştirmektedir. Bu durum şu şekilde özetlenebilmektedir:

- Malzeme toksikse, çevreleyen doku ölmektedir.
- Malzeme toksik değil ve biyoinertse, değişik kalınlıklarda fibroz doku/kapsül oluşumu gerçekleşmektedir.
- Malzeme toksik değil ve biyoaktifse, doku implant arayüzeyinde bağlanma gerçekleşir.
- Malzeme toksik değil, fakat çözünür bir yapıdaysa, çevresindeki doku, implantın yerini alır [5].

Bu sınıflandırma kapsamında kullanılan sentetik biyoseramikler; çok kristalli malzemeler, camlar, cam-seramikler ve seramik dolgulu biyoaktif kompozitleri içermektedir. Söz konusu malzemeler, bulk veya gözenekli yapıda, blok, granül ya da kaplama formunda üretilebilmekte ve hedeflenen uygulama alanına göre farklı şekillerde değerlendirilebilmektedir [58, 59].

3.3. Biyoinert Seramikler

Biyoinert seramikler, implantasyon sonrası biyolojik ortamda çözünürlükleri son derece sınırlı olan dolayısıyla anlamlı derecede iyon salınımı yapmayan ve doku ile kimyasal bağ oluşturmeyen; ancak biyoyumlu olmaları sayesinde uzun süreli stabilite sağlayan malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Bu seramikler, çevre dokularla doğrudan biyolojik etkileşim kurmak yerine fibroz kapsül oluşumu veya mekanik kilitlenmeye dayalı bir entegrasyon göstermekte ve esasen yüksek mekanik dayanım, aşınma direnci ve korozyon kararlılığı sayesinde implantların uzun dönemli kullanımına katkıda bulunmaktadır [5, 58]. Tarihsel olarak en yaygın kullanılan biyoinert malzemelerden biri olan alümina (Al_2O_3), korundum fazına dayalı kristal yapısı, yüksek sertlik, aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısı ile öne çıkmaktadır. Özellikle tane boyutu ve porozite oranı malzemenin biyomedikal performansında belirleyici olup, küçük taneli ve düşük poroziteli yapılar yüksek kırılma dayanımı sağlarken, kontrollü porozite kemik hücrelerinin göçüne ve mekanik kilitlenmeye imkân tanımaktadır. Alümina, klinik olarak kalça protezlerinde femoral baş ve asetabular kapaklarda, dental implant ara parçalarında ve inley-onley restorasyonlarda kullanılmış olsa da, gevrek kırılma davranışı ve düşük tokluk değerleri uzun dönem başarısını sınırlandırmıştır [5, 58].

Buna karşılık, zirkonya (ZrO_2) yüksek kırılma dayanımı ve tokluğu ile biyoinert seramikler arasında özellikle dişçilikte günümüzde en çok tercih edilen malzeme haline gelmiştir. Zirkonyanın bu başarısı, gerilme altında tetragonal fazın monokline dönüşerek lokal hacim artışı yaratması ve çatlak ilerlemesini önlemesiyle açıklanan dönüşüm sertleşmesi mekanizmasına dayanmaktadır. Faz kararlılığı için itriya gibi katkılarla stabilize edilen zirkonya (Y-TZP), estetik uyumu, uzun süreli renk stabilitesi ve düşük plak retansiyonu (bakteriyel plağın yüzeyde tutunup birikmesi eğilimi) sayesinde anterior bölgede veneer seramiklerle birlikte ya da posterior bölgede monolitik kron ve köprülerde yaygın olarak kullanılmaktadır [5, 58]. Bunun yanında, karbon esaslı seramikler de biyoinert sınıfında değerlendirilmiş; elastik modüllerinin kemiğe yakın olması nedeniyle ortopedik implantlarda denenmiş, ancak gevrek yapıları ve düşük çekme dayanımları sebebiyle sınırlı başarı göstermiştir. Pirolitik karbon, özellikle kalp kapakçıklarında uzun dönemli kullanım imkânı bulsa da, yük taşıyan ortopedik uygulamalarda yaygınlaşamamıştır [60]. Ayrıca nitrür esaslı seramikler (TiN , ZrN , CrN vb.) çoğunlukla metal implantların yüzeyinde kaplama olarak kullanılarak yüzey sertliğini artırmakta, korozyon direncini geliştirmekte ve hidrofiliği iyileştirerek hem aşınmaya hem de biyolojik sıvılara karşı dayanıklılık sağlamaktadır [61, 62]. Böylece biyoinert seramikler, doğrudan kemikle kimyasal bağ oluşturmamalarına rağmen sahip oldukları yüksek mekanik ve kimyasal stabilitesi sayesinde hem dental hem de ortopedik uygulamalarda uzun dönem fonksiyonel başarı için kritik öneme sahiptir.

3.4. Biyoaktif Seramikler

Biyoaktif seramikler, insan vücuduna implante edildiklerinde çevredeki doku ile etkileşime girerek arayüzde belirli biyolojik yanıtlar oluşturan ve bunun sonucunda yeni kemik oluşumunu ve kemik-implant bağlanmasını teşvik eden malzemeler olarak tanımlanmaktadır [5, 63]. Bu malzemelerin yüzeyinde biyolojik olarak aktif hidroksi karbonat apatit (HCA) tabakası gelişmekte ve bu tabaka kollajen fibrilleri ile bağ kurarak kemiğin mineral fazına kimyasal ve yapısal açıdan eşdeğer bir arayüz oluşturmaktadır [64]. Böylece, implant ile kemik arasındaki bağlanma kuvveti çoğu durumda kemiğin kendi kohezyon mukavemetine yaklaşmakta veya onu aşmaktadır. Biyoaktif seramikler ayrıca üstün mekanik ve fiziko-kimyasal özellikleri, biyouyumlulukları ve bazı türlerinin in vivo koşullarda parçalanabilme yetenekleri sayesinde rejeneratif tıpta dikkat çekmektedir. Bu malzemeler vücut sıvılarıyla

etkileşime girdiklerinde hidroksiapatit tabakası oluşturarak biyomineralizasyon süreçlerini tetiklemekte, kalsiyum iyonlarının çözünmesi ve yüzeydeki çökeltme mekanizmalarıyla hücrelerin (örneğin fibroblastların) yüzeye tutunması kolaylaşmaktadır. Hücrelerin tutunması ise yeni damarların oluşumunu (anjiyogenezi) uyarak dokunun iyileşmesini destekler. Ayrıca bu malzemeler, kemik iliği ve diş kaynaklı bazı özel hücrelerin (mezenkimal, dental pulpa, periodental ligament kök hücreleri) çoğalmasını, hareket etmesini ve mineralizasyonunu destekler. Bu özellikleri sayesinde kemik onarımı, diş ve dişeti yenilenmesi gibi pek çok alanda kullanıma potansiyeline sahiptir. Genel olarak biyoaktif seramikler, biyoaktif camlar ve cam-seramikler gibi kontrollü biçimde hidroksiapatite dönüştürülebilen malzemelerin yanı sıra, kalsiyum ortofosfat, kalsiyum silikat ve kalsiyum karbonat gibi biyoparçalanabilir türleri de içermekte olup, bu özellikleri sayesinde kemik dokusu ile kimyasal bağlanma veya biyolojik sabitleme yoluyla bütünleşebilmektedir [63].

3.5. Biyo-bozunabilir Seramikler

Biyobozunabilir seramikler, biyolojik ortamda belirli bir süre içinde kademeli olarak parçalanacak ve aynı zamanda yeni doku ile yer değiştirecek şekilde tasarlanırlar ki genellikle bu doku kemik olmaktadır. Bu süreçte, implantın çözünmesiyle birlikte arayüz yoğun bir biyolojik aktivite alanına dönüşmekte ve yeni kemik dokusunun oluşumu gerçekleşmektedir. Bu durum, eski kemiğin yeni kemikle yer değiştirdiği doğal sürece benzerlik göstermektedir [5]. Başarılı bir uygulama için biyoseramiğin rezorpsiyon hızının yeni kemik oluşum hızıyla uyumlu olması gerekir; ancak bu dengeyi sağlamak güçtür. Ayrıca, parçalanma ürünlerinin metabolizma tarafından tolere edilebilir olması ve herhangi bir lokal ya da sistemik yan etkiye yol açmaması büyük önem taşımaktadır [65].

Bu malzemeler genellikle geçici destek yapıları olarak görev yapar ve doku mühendisliği uygulamalarında sıkça tercih edilir. Periferik sinir onarımı, yapay deri ve kıkırdak onarımı bu kullanım alanlarına örnek gösterilebilir. Yaygın biyobozunur seramikler arasında kalsiyum fosfatlar (CaP) ve tuzları, gözenekli hidroksiapatit ve kalsiyum sülfat bulunmaktadır [58]. Bununla birlikte, emilebilen bu biyoseramiklerin kullanımında bazı sınırlılıklar da söz konusudur. Parçalanma ve yer değiştirme süreci boyunca arayüz stabilitesinin korunmasında zorluklar yaşanabilmekte, rezorpsiyon

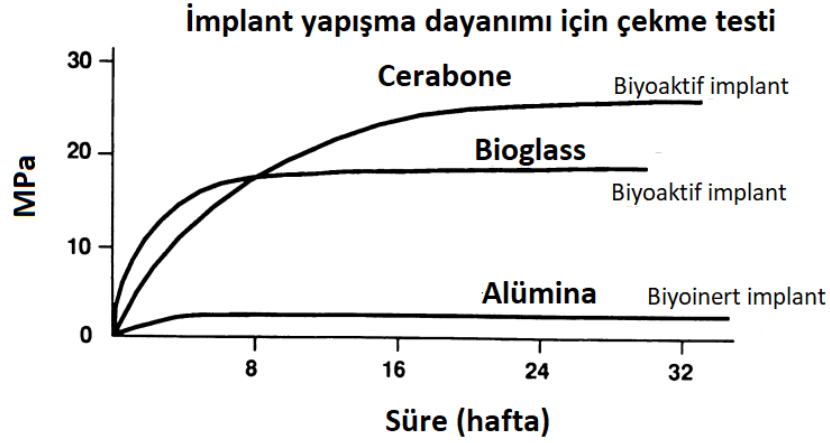
hızları çoğu zaman doku onarımının gerektirdiği hızlarla uyumlu olmamakta ya da bazı malzemeler çok hızlı veya çok yavaş çözünmektedir. Ayrıca, büyük miktarlarda malzemenin yer değiştirmesi gerektiğinden, implantın yalnızca metabolik olarak kabul edilebilir ve toksik olmayan bileşenlerden oluşması zorunludur [65].

Bu grupta klinik uygulamalarda belirli ölçüde başarı sağlamış bir örnek trikalsiyum fosfat (TCP) olup, özellikle yüksek mekanik dayanım gerektirmeyen durumlarda uygun bir seçenek olarak değerlendirilmektedir [5].

3.6. Biyoaktif Cam ve Cam-seramikler

3.6.1. Biyoaktivitenin tanımı

Biyoaktivite, bir malzemenin yüzeyinde belirli bir biyolojik yanıtı uyarak çevre dokularla bağ oluşturma yeteneğini, başka bir ifadeyle biyolojik olarak aktif olmasını ifade eder [66]. Biyoaktif camlar ve biyoaktif seramiklere benzer şekilde, biyoaktif cam-seramikler de in vitro veya in vivo gibi biyolojik ortamlara maruz kaldıklarında, belirli yüzey kimyasal reaksiyonları sonucunda hidroksiapatit (HA) veya hidroksikarbonat apatitten (HCA) oluşan aktif bir yüzey tabakası geliştirir. Yapısal ve kimyasal açıdan kemiğin mineral bileşenlerine benzerlik gösteren bu aktif tabaka, malzeme ile kemik ya da çevre dokular arasında güçlü ve kararlı bir bağlanmayı sağlar [64, 67]. Biyoaktif malzemeler, dokularla güçlü bir bağ oluşturarak önemli mekanik kuvvetlere karşı direnç gösterir. Ara yüzey yapışma dayanımları çoğu zaman kemiğin kohezyon dayanımına eşit ya da daha yüksektir. Tavşan tibiası modelinde yapılan testlerde, biyoaktif implantların ara yüzey dayanımı, Al_2O_3 gibi biyoaktif olmayan malzemelerden 15-40 kat daha yüksek bulunmuştur. Şekil 3.2’de biyoaktif özellik gösteren implantların, biyoinert alümina implantla ara yüzey bağ dayanımı karşılaştıran grafik gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Biyoaktif implantların ara yüzey bağ dayanımlarının, biyoaktif olmayan implantlarla karşılaştırılması [66].

3.6.2. İlk biyoaktif cam ve tarihsel gelişimi

Biyomalzeme araştırmalarında 1960'lı yılların sonuna kadar hâkim olan yaklaşım, implant malzemelerinin vücutla etkileşimini en aza indirmek üzerine olmuştur. Biyoinert olarak tanımlanan bu ilk nesil malzemeler, inflamatuvar yanıtı sınırlamak ve yabancı cisim reaksiyonunu azaltmak amacıyla geliştirilmiştir. Bu nedenle o dönemki araştırmalar, kan ile minimum reaktivite gösteren metaller, sınırlı kemik grefti olarak kullanılan bazı seramikler ve güçlü enflamatuvar tepki oluşturmeyen polimerler üzerine yoğunlaşmaktadır. O dönemde sentetik bir malzemenin doku ile doğrudan kimyasal bağ kurabileceği fikri bilimsel çevrelerde imkânsız görülmekteyken, bu paradigma 1969 yılında genç bir seramik mühendisliği profesörü olan Larry L. Hench'in geliştirdiği dört bileşenli cam ile değişmiştir. Bu yeni malzeme "Bioglass® 45S5" olarak tanımlanmış olup literatürde "biyoaktif cam" sınıfının ilk örneği olarak kabul edilmektedir [68].

Profesör Hench "The Story of Bioglass" makalesinde [69] bahsettiği üzere biyocamın ortaya çıkışı, aslında Vietnam'da görev yapmış bir askeri doktorla yaptığı tesadüfi bir sohbetle tetiklenmiştir. Hench, 1967 yazında katıldığı bir konferansa giderken gerçekleşen bu sohbette savaş yaralanmaları nedeniyle askerlerin pek çok uzvunu kaybettiğini, bunun temel nedeninin ise kullanılan mevcut metal ve polimer implantların vücut tarafından reddedilmesi olduğunu öğrenmiştir. Bu konuşma, Hench'in konakçı dokularla canlı bağ kurabilecek yeni bir malzeme keşfetmek için biyomalzeme alanına yönelmesini sağlamıştır. Hench, bu sorunu çözebilmek için kemikte doğal olarak bulunan hidroksiapatit mineraliyle biyokimyasal uyumlu bir cam tasarlamayı hedeflemiş olup, ABD Ordusu Tıbbi Ar-Ge Komutanlığı tarafından

desteklenen proje kapsamında geliştirilen ilk bileşim, %45 SiO₂-%24.5 Na₂O-%24.5 CaO-%6 P₂O₅ içeren klasik 45S5 kompozisyonu olmuştur [69].

Bu camdan üretilen implantlar sonrasında sıçan femuruna yerleştirildiğinde, kontrol grubu implantlara kıyasla kemiğe çok güçlü bir şekilde bağlandığı çıkarılmasının ise mümkün olmadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar 1971’de yayımlanan “Journal of Biomedical Materials Research” de yayınlanan makale [70] ile bilim dünyasına duyurulmuştur. Böylelikle Hench’in hipotezi doğrulanmış, bir sentetik malzemenin yalnızca biyouyumlu değil, aynı zamanda biyolojik olarak aktif olabileceği kanıtlanmıştır. Bu durum aynı zamanda malzeme-doku bağlanması kavramını biyomalzeme bilimine kazandırmıştır.

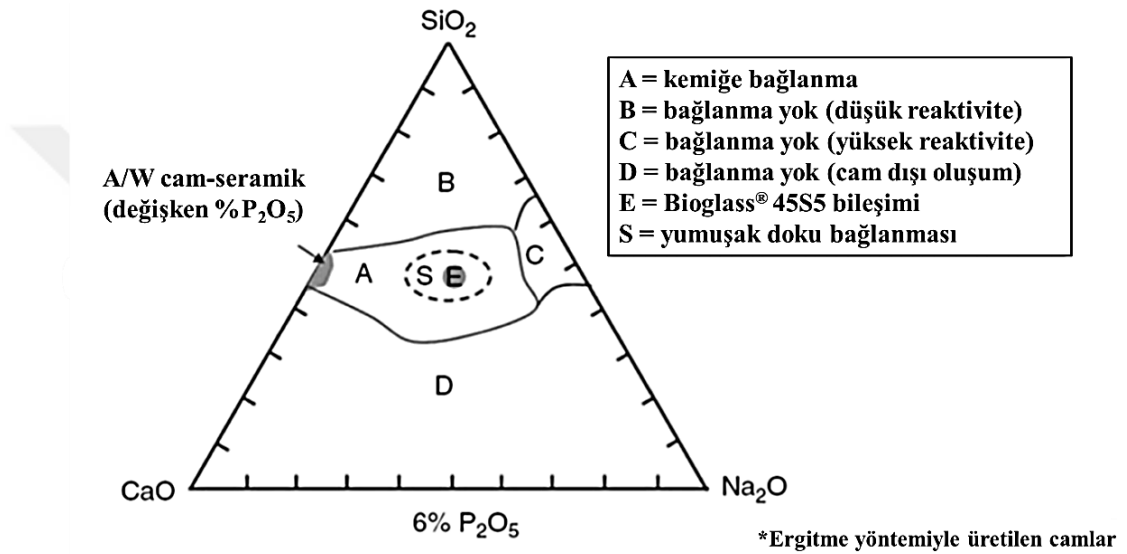
1970’lerin başında yayımlanan bu bulgular başlangıçta kuşkuyla karşılanmış olsa da Hench ve ekibinin yüzey reaksiyonları üzerine yayımladığı çok sayıda çalışma, 1980’lerin başında hâlen geçerliliğini koruyan klasik biyoaktivite modeline dönüşmüştür. Bu modele göre cam yüzeyinde önce sodyum ve kalsiyum iyonları çözünürken, ardından silika jel tabakası oluşur ve en sonunda bu yüzeyde karbonatlı hidroksiapatit kristalleri çökelir. Bu tabaka osteoblastların ürettiği kolajen fibrillere bağlanarak güçlü bir arayüz oluşturmaktadır [68].

Bioglass’ın başarısı, 1970’lerin sonundan itibaren farklı biyoaktif cam-seramiklerin geliştirilmesine yol açmıştır. Almanya’da Ceravital® adı verilen cam-seramik ve Japonya’da Kokubo ve Yamamuro tarafından geliştirilen apatit-wollastonit (A/W) cam-seramikleri, yüksek mekanik dayanım ve mükemmel biyouyumlulukları sayesinde omurga replasmanı, spinal onarımlar gibi ortopedik uygulamalarda klinik başarı kazanmıştır [69].

Başlangıçta yalnızca kemikle bağlanabilen biyoaktif camların, 1980’lerin başında yapılan çalışmalarla yumuşak dokulara da bağlanabileceği ortaya konmuştur. Dr. June Wilson ve arkadaşlarının yayımladığı raporlar, 45S5 Bioglass®’ın arayüz hareketsiz olduğunda bağ dokularla kimyasal bağ kurabildiğini göstermiştir. Bu bulgu, orta kulak kemikçiklerinin replasmanı ve dişsiz hastalarda alveoler sırtın korunmasına yönelik implantlar gibi yeni klinik uygulamaların önünü açmıştır [69]. Şekil 3.3’te Bioglass®’ın üretildiği ilgili CaO-Na₂O-SiO₂ üçlü denge diyagramı verilmektedir. Bu diyagramda A bölgesindeki camlar biyoaktiftir ve doğrudan kemikle kimyasal bağlanma gösterir. B bölgesindeki camlar ise biyolojik olarak neredeyse inerttir;

implant ile doku arasındaki arayüzde yalnızca fibröz kapsül oluşumuna neden olurlar. C bölgesindeki camlar dokuda kısa sürede emilir ve genellikle 10-30 gün içerisinde tamamen kaybolur. Buna karşılık, D bölgesindeki bileşimler teknik olarak uygulanabilir değildir ve bu nedenle implantasyon amacıyla kullanılmamıştır.

A alanının merkezinde, kesik çizgilerle sınırlandırılmış daha küçük bir bölge bulunmaktadır. Bu özel bölgede yer alan camlar, yalnızca kemik dokusuyla değil, aynı zamanda yumuşak dokuların kolajen bileşenleriyle de güçlü bir adezyon sergilemektedir [71].



Şekil 3.3. Kemik bağlanması için bileşim diyagramı [72].

Aradan geçen on yıllar içerisinde Bioglass® yalnızca bir laboratuvar malzemesi olmaktan çıkmış, ticari ürünlerde yaygın şekilde kullanılan bir biyomalzeme haline gelmiştir. Günümüzde Bioglass® partikülleri spinal (omurga) füzyon uygulamalarında kemik rejenerasyonunu desteklemek için partikül formunda, lifli formları kronik yara tedavisinde, ince partikül formunda ise dentin hassasiyetini gidermek üzere diş macunlarında kullanılmaktadır [68].

3.7. Biyoaktif Cam-seramikler

Biyoaktif camlar, osteokondüksiyon (implant yüzeyinde kemik büyümesi) ve osteoindüksiyon (malzemenin kendisi tarafından osteoprogenitör hücrelerin aktive edilmesi ve kemik büyümesinin uyarılması) özellikleri sayesinde kemik greftleri, iskele yapıları, ilaç taşıma sistemleri, kaplamalar ve yumuşak doku mühendisliği gibi çok çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir [73, 74]. Bununla birlikte,

üstün biyoaktif özelliklerine rağmen, bu malzemelerin en önemli dezavantajı düşük mekanik dayanım ve kırılma tokluğu değerleridir. Bu sınırlı mekanik özellikler, biyoaktif camların yalnızca yük taşımayan veya düşük yük altında çalışan uygulamalarda kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Mekanik performansın iyileştirilmesi amacıyla, ısıtılma işlemi sırasında farklı kristalin fazların çökmesi ile elde edilen biyoaktif cam-seramikler geliştirilmiştir. Günümüzde en bilinen ve ticari olarak kullanımda olan biyoaktif cam-seramikler arasında Cerabone®, Biosilicate®, Ceravital® ve Bioverit® yer almaktadır. Çoğu biyoaktif cam-seramik, Hench'in biyoaktif camlarının bileşimlerine yakın bileşimlere dayanmaktadır. Ancak bunların hepsi, alkali oksitler bakımından çok düşük içeriklere sahiptir. Tablo 3.1, klinik alanda kullanılan biyoaktif cam-seramiklerin özelliklerini ilk biyoaktif cam olan Bioglass® 45S5'in özellikleri ile karşılaştırmalı olarak özetlemektedir.

Tablo 3.1. Klinik uygulamalara sahip biyoaktif cam-seramiklerin faz içeriği ve mekanik özelliklerinin Bioglass® 45S5 ile karşılaştırılması [75].

Ticari ürün	Faz türü	Eğme dayanımı (MPa)	Basma dayanımı (MPa)	Elastik modül (GPa)
Bioglass® 45S5	Cam	42	–	35
Ceravital®	Cam + apatit	100–150	500	–
Cerabone® A/W	Cam+apatit+β-wollastonit	220	1060	117
Ilmaplant®	Cam+apatit+β-wollastonit	170	–	–
Bioverit®	Cam+apatit+flogopit	100–160	500	70–88

3.7.1. Ceravital® cam-seramikleri

Biyoaktif cam-seramik malzemelerin en erken klinik uygulamalarından biri 1973 yılında Brömer ve Pfeil tarafından geliştirilmiş olan Ceravital®'dir. Bu ad, aslında geniş bir cam-seramik bileşim yelpazesini kapsamakla birlikte, başlangıçta Ceravital®'in yük taşıyan bölgelerde kemik ve diş dokularının yerine geçebilecek olağanüstü özelliklere sahip olduğu düşünülmüştür. Ancak, mekanik performans açısından elde edilen sonuçlar beklentilerin altında kalmıştır. Nitekim Tablo 3.1'den de görülebileceği üzere en uygun bileşimler için dahi eğme dayanımı, insan kortikal kemiğinin (~160 MPa) altında kalmakta ve yoğun sinterlenmiş hidroksiapatitin (~115 MPa) değerleri ile benzerlik göstermektedir. Ayrıca uzun dönemli in vivo testler, bu cam-seramiklerin kararlılığı konusunda soru işaretleri doğurmuştur. Bununla birlikte,

daha sonra Gross ve arkadaşları, çeşitli metallerin çekirdeklenme katkısı olarak kullanılmasıyla çözünürlüğü azaltılmış geliştirilmiş bileşimler ortaya koymuşlardır. Bu nedenle ortopedik cerrahi veya yüksek yük taşıyan bölgelerde kullanımı uygun bulunmamıştır. Bununla birlikte, biyoaktivite düzeyi Bioglass®'a yakın ve Cerabone®'a kıyasla daha yüksek olmakla birlikte, yine de Ceravital®'in biyoaktivitesinin Bioglass® 45S5'in sadece yarısı seviyesinde (5.6'ya karşılık 12.5) olduğu raporlanmıştır [49, 75].

Ceravital® için başlangıçta seçilen bileşim aralığı ağırlık % (40-50)SiO₂-(30-35)CaO-(2.5-5)MgO-(5-10)Na₂O-(0.5-3)K₂O-(10-15)P₂O₅ olup, camlar ergitme-döküm yöntemiyle hazırlanmış ve kontrollü ısı ile işlemle kristallendirilerek cam-seramikler üretilmiştir. Çekirdeklenme süreci 600°C'de 24 saat iken, apatitin kristallenmesi ise 750 °C'de 24 saatlik ısı ile sağlanmaktadır. Ek olarak temel bileşim, %5-15 Al₂O₃, %0-5 Ta₂O₅ ve %5-15 TiO₂ gibi katkılarla modifiye edilmiştir. Nihai üründe ortalama 40-50 nm boyutlarında apatit kristalleri elde edilmiştir [49].

Klinik uygulamalar açısından bakıldığında, Ceravital®'in günümüzdeki tek kullanım alanı orta kulak implantlarıdır. Özellikle ossiküler zincir rekonstrüksiyonunda tercih edilen bu cam-seramik, burada yalnızca minimal yüklerin taşınması nedeniyle mekanik açıdan yeterli kabul edilmektedir [75, 76].

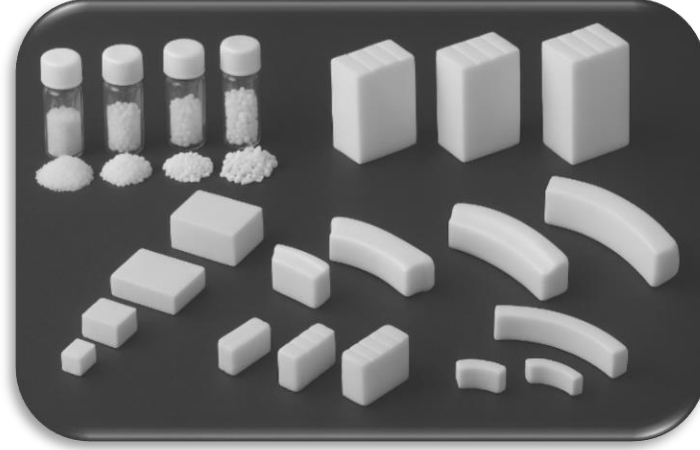
3.7.2. Cerabone® cam-seramikleri

Apatit-wollastonit (A-W) cam-seramikleri, biyomateryaller arasında en başarılı ve klinik uygulama potansiyeli en yüksek gruplardan biridir. Hench ve arkadaşlarının 1970 yılında Bioglass®'ı geliştirmesiyle birlikte cam ve cam-seramiklerin kemikle bağ kurabileceği anlaşılmış olsa da, bu ilk nesil malzemelerin düşük mekanik dayanımları sebebiyle kullanımları çoğunlukla düşük yük taşıyan bölgelerle sınırlı kalmıştır. Bu sınırlamaları aşmak amacıyla Kokubo ve ekibi, doğal kemiğin kompozit yapısından ilham alarak yeni bir cam-seramik geliştirmiştir. Doğal kemik, kolajen lifleri ile güçlendirilmiş küçük apatit kristallerinden oluşurken, araştırmacılar benzer bir prensiple MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅ esaslı camın kontrollü kristallendirilmesi yoluyla, küçük apatit kristallerinin zincir yapılı silikat içeren β-wollastonit ile güçlendirildiği sentetik bir mikrokompozit sentezlemeyi hedeflemişlerdir [75, 77].

Bu doğrultuda, ağırlıkça %4.6 MgO-%44.9 CaO-%34.2 SiO₂-%16.3 P₂O₅ oranlarında tasarlanan temel cam bileşimi, reaktif saflıkta MgO, CaCO₃, SiO₂ ve CaHPO₄·2H₂O

hammaddelerinin karıştırılmasıyla hazırlanmış, 1450°C’de ergitilerek paslanmaz çelik plakalar üzerine dökülmüş ve levha formuna getirilmiştir. Isıl işlem sırasında cam matrisinde ince taneli apatit ve lifsi β -wollastonit kristalleri çökelmiş, ancak bu kristallerin yüzeye dik yönelmesi nedeniyle numunede büyük çatlaklar meydana gelmiştir. Bu sorunu ortadan kaldırmak amacıyla cam levhalar toz haline getirilmiş, tek eksenli ve ardından izostatik presleme yöntemleriyle şekillendirilerek cam kompaktlar hazırlanmış ve aynı ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu yöntemle, cam partiküllerinin yüzeyinde ince taneli apatit ve wollastonit kristalleri çökelmiş, fakat kristallenme tam yoğunlaşmadan başladığı için ürün %3.5 oranında kalıntı porozite içermiştir. Kompozisyona %0.5 oranında CaF_2 ilavesi, camın yumuşama sıcaklığını düşürüp wollastonitin kristallenme sıcaklığını yükseltmiş ve böylece tam yoğunlukta, çatlak içermeyen polikristalin bir cam-seramik 830°C’de kompaktlaşma, 870°C’de oksiflorapatit ve 900°C’de β -wollastonit çökeltilmesiyle üretilebilmiştir. Elde edilen ürün, içerdiği oksiflorapatit ve wollastonit fazlarından ötürü A-W cam-seramik (A-W GC, Cerabone®) olarak adlandırılmıştır. Nihai malzeme, yaklaşık %38 oksiflorapatit [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O},\text{F})_2$] ve %34 β -wollastonit (CaSiO_3) kristallerinden oluşmakta, bu kristaller MgO-CaO-SiO_2 esaslı camsı bir matris içinde nanometre ölçeğinde (~50-100 nm) homojen şekilde dağılmaktadır [59, 75, 77].

Mekanik özellikler açısından A-W cam-seramik, biyoaktif cam-seramikler arasında en başarılı değerlere sahiptir. Ortalama eğme dayanımı 220 MPa olup bu değer insan kortikal kemiğinden daha yüksek mertebede, kırılma tokluğu ise $2.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ seviyelerindedir. Bununla birlikte yalnızca apatit içeren cam-seramiklerin $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, başlangıç camının ise $0.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ düzeyindedir. Bu farklılık, özellikle β -wollastonit kristallerinin çökmesiyle sağlanan mekanik mukavemet artışından kaynaklanmaktadır. Yorulma dayanımı testleri bu malzemenin 36.5°C’de insan plazmasına yakın iyonik bileşimdeki yapay vücut sıvısında (SBF) 65 MPa eğme gerilmesi altında malzemenin on yıldan fazla süre dayanabileceğini göstermiştir. Bu üstün performans, A-W cam-seramikleri omurga protezleri, iliak krest replasmanları, intervertebral disk aralayıcıları (spacer), servikal laminoplasti aralayıcıları gibi yüksek basma yükü altında çalışan klinik uygulamalarla birlikte kemik defekti dolgularında güvenle kullanılabilir hale getirmiştir [75, 77]. Şekil 3.4’te Cerabone® cam-seramiklerinin klinik kullanımda yer bulan çeşitli şekilleri verilmektedir.



Şekil 3.4. Cerabone® cam-seramiklerin çeşitli klinik kullanım formları [3].

Kobay deneyleri ve klinik uygulamalar, A-W cam-seramiklerin kemikle doğrudan bağlanabilme kapasitesini de açıkça göstermektedir. Sonuçlar implante edilen malzeme ile kemik arasındaki arayüzde, Mg ve Si açısından fakir, ancak Ca ve P açısından zengin, kalınlığı 0.5-100 μm arasında değişen bir tabakanın oluşabildiğini göstermiştir. Bu tabakanın esas olarak kristalin apatitten oluştuğu belirlenmiş, benzer tabakaların Bioglass® ve Ceravital® gibi diğer biyoaktif cam ve cam-seramiklerin yüzeylerinde de oluştuğu rapor edilmiştir. Bu bulgular, cam ve cam-seramiklerin kemikle bağ kurabilmesi için temel koşulun, yüzeylerinde bir apatit tabakasının oluşması olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca A-W cam-seramiklerin yüzeyinde oluşan apatitin kimyasal ve yapısal özellikleri doğal kemik apatiti ile büyük ölçüde benzerlik göstermekte, bu da osteoblastların fibroblastlara kıyasla bu yüzeyde daha hızlı ve yoğun şekilde tutunmasına olanak sağlamaktadır. Böylece fibröz doku araya girmeksizin kemikle güçlü bir kimyasal bağ kurulabilmektedir [78].

Yine Kokubo'nun geliştirdiği ve günümüzde de literatürde yaygın olarak kullanılan yapay vücut sıvısında biyoaktivite testi, A-W cam-seramiklerin biyoaktivitesinin hızla derecelendirilmesine imkan vermiştir [59]. Bu yöntemle, insan kan plazmasının iyonik bileşimine yakın çözeltilerde malzemenin yüzeyinde karbonatlı hidroksiapatit tabakası oluştuğu ve bu tabakanın oluşum hızının, malzemenin in vivo biyoaktivitesiyle doğrudan ilişkili olduğu gösterilmiştir. Elde edilen bulgular, A-W cam-seramiğin yüksek biyoaktiviteye sahip olmasının, başlangıçtaki oksiflorapatit fazından değil, biyolojik ortamda yüzeyde yeniden oluşan apatit tabakasından kaynaklandığını ortaya koymuştur. Özellikle Ca ve Si iyonlarının çözünmesi, bu tabakanın oluşumunda ve gelişiminde belirleyici rol oynamaktadır. Bu durum, CaO-SiO₂ esaslı camların ve cam-

seramiklerin de kontrollü katkılarla farklı özelliklere sahip çok sayıda biyoaktif malzeme tasarımına olanak sağlayabileceğini göstermektedir [78].

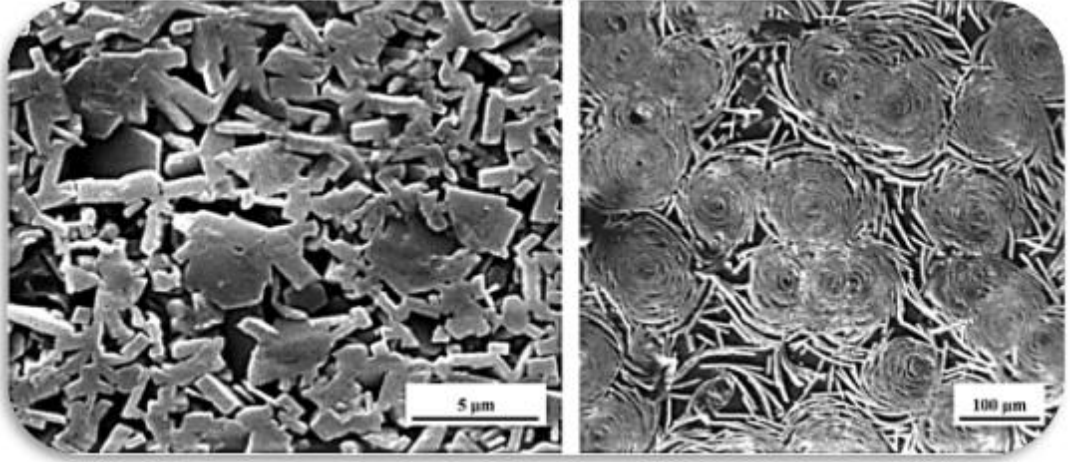
3.7.3. Ilmaplant-L1®

Berger ve ark. [79] tarafından geliştirilen bu implant, apatit/wollastonit cam-seramikten oluşmaktadır. Bununla birlikte, A/W cam-seramiklerden alkali içeriği bakımından; daha yüksek oranda CaF_2 , SiO_2 ve P_2O_5 ; daha düşük oranda ise CaO içermesiyle farklılık göstermektedir. Düşük mekanik eğme dayanımı nedeniyle kullanımı maksillofasiyal implantlarla sınırlıdır [75].

3.7.4. Bioverit® cam-seramikleri

Bioverit® cam-seramikleri, 1983 yılında Jena Üniversitesi'nden Höland ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş olup, işlenebilir özellikleri sayesinde biyomalzemeler içinde önemli bir yere sahip olmuştur. Bu cam-seramiklerin işlenebilirlikleri içerdikleri mika oranına ve mikroyapılarına bağlıdır [49]. Bioverit® I, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-F-CaO-P}_2\text{O}_5$ esaslı karmaşık bir silikat-fosfat cam bileşiminden üretilmiştir. Malzemelerin üretimindeki süreç 610-1050 °C aralığında uygulanan kontrollü ısıtma işlemleriyle camda faz ayrışmasını ve takiben çekirdeklenme ve kristal büyümesini amaçlar. Bu süreç sonucunda, camsı matris içinde floroflogopit benzeri mika kristalleri $[\text{Na/KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2)]$ ve yaklaşık 1-2 µm boyutlarında apatit kristalleri oluşmaktadır [75]. Mikaların birbirine kenetlenen, uzamış tabakalı morfolojisi malzemeye işlenebilirlik kazandırırken; apatitin varlığı biyoaktif davranıştan sorumlu tutulmaktadır.

Daha sonraki çalışmalarda aynı araştırma grubu, Bioverit® II adı verilen ikinci bir cam-seramik serisi geliştirmiştir. Bu malzeme, Bioverit® I'e kıyasla çok daha düşük CaO ve P_2O_5 içeriğine sahipken, ve yine floroflogopit benzeri mika kristalleri içermektedir. Ancak faz ayrışmasının büyük ölçüde azalması, birincil faz çekirdeklenmesinin engellenmesine yol açmış; bunun sonucunda doğada bulunmayan, kıvrımlı morfolojiye sahip "lahana başı (cabbage-head)" tipi mika kristalleri (Şekil 3.5) oluşmuştur [49]. Bioverit® II, yüksek mika içeriği nedeniyle Bioverit® I'e kıyasla daha üstün işlenebilirlik göstermiş, ancak apatitin daha düşük oranda bulunması sebebiyle biyoaktivitesi daha sınırlı kalmıştır.



Şekil 3.5. Uzamış ve lahana formunda mika cam-seramiklerin mikroyapıları [49].

Vogel ve Höland tarafından tanımlanan Bioverit® III ise silika içermeyen, P_2O_5 - Al_2O_3 - CaO - Na_2O esaslı bir fosfat camından üretilmiştir. Bu camda mono ve difosfat yapısal birimleri kullanılmış, ayrıca Fe_2O_3 veya ZrO_2 katkıları ile özellikler modifiye edilmiştir. Nihai ürün, artık cam fazının yanı sıra apatit, berlinit ($AlPO_4$) ve varulit-benzeri karmaşık fosfat yapıları (Na-Ca-Fe fosfatı) içermektedir [75, 80].

Bioverit® cam-seramiklerde bileşim sınırları Tablo 3.2’de verilen aralıklar dâhilinde değiştirilerek kristalin fazların ve camsı matrisin oranı kontrol edilebilmektedir. Böylece saydamlık, işlenebilirlik, biyoaktivite ve mekanik dayanım gibi özellikler tasarıma bağlı olarak ayarlanabilmektedir. Örneğin, işlenebilirlik büyük ölçüde mika miktarına ve kristal morfolojisine bağlıdır; Bioverit® II, kıvrımlı mika fazı sayesinde Bioverit® I’e kıyasla daha kolay işlenebilmektedir. Ayrıca malzemenin rengi NiO , Cr_2O_3 , MnO_2 , FeO veya Fe_2O_3 gibi küçük miktarlarda katkılarla değiştirilebilmiştir [75].

Tablo 3.2. Bioverit® cam-seramik bileşimleri [75].

Bileşim (ağ.%)	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CaF_2	F	Cl	Diğ.**
Bioverit®	3-8	0	2-21	10-34	8-15	19-54	2-10	3-23			-
Bioverit® II	7-10.5*		11-15	0.1-3	26-30	43-50	0.1-5		3.3-4.8	0.01-0.6	-
Bioverit® III	11-18*		-	13-19	6-18	-	45-55		-	-	1.5-10

*(Na_2O/K_2O)

**(MnO , CoO , NiO , FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2)

Canlı vücudu içindeki testler, Bioverit®'in biyoreaktif özellikler sergilediğini ve implant ile kemik arasında doğrudan kaynaşma (intergrowth) sağladığını göstermiştir. Kobay tibiasına yerleştirilen implantlarda operasyon sonrası bir yıl içinde implant-kemik arayüzünde 15 µm'den daha ince bir reaksiyon tabakası gözlenmiş ve kayma dayanımı yaklaşık 2.3 MPa olarak ölçülmüştür. Bu değer, inert Al₂O₃ implantların bağlanma dayanımından yaklaşık sekiz kat daha yüksektir. Buna karşın Bioverit II®, daha düşük biyoaktiviteye rağmen yüksek biyouyumluluk sergilemiş; implant çevresinde epitel tabakası ile bütünleştiği ve minimal inflamatuvar yanıt gösterdiği rapor edilmiştir [3]. Tablo 3.3'te Bioverit® cam-seramiklerin mekanik özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 3.3. Bioverit® cam-seramiklerin mekanik özellikleri [75].

Ticari ürün	Eğilme dayanımı (MPa)	Basma dayanımı (MPa)	Elastik modül (GPa)
Bioverit®	100-160	500	70-88
Bioverit® II	90-140	450	70
Bioverit® III	60-90	-	45

1990'lı yılların ortalarına gelindiğinde, Bioverit® I ve II kullanılarak 1000'den fazla başarılı implantasyon gerçekleştirilmiştir. Bu klinik uygulamalar; ortopedide asetabular rekonstrüksiyon, vertebra değişimi, tibia başı osteoplasti ve eklem plastik cerrahisini; baş ve boyun cerrahisinde ise orbital taban ve kranial taban rekonstrüksiyonu, rinoplasti ve özellikle orta kulak implantlarını kapsamıştır. Standart metal aletlerle kolayca kesilip şekillendirilebilmeleri, hatta cerrahi operasyon sırasında dahi yeniden uyarlanabilmeleri, bu malzemelerin önemli avantajlarından biri olmuştur [3, 75].

3.8. Literatürde Biyoaktif Lityum Disilikat Cam-Seramikler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda, lityum disilikat (Li₂Si₂O₅) cam-seramiklerin biyomedikal ve özellikle dental alanlarda kullanılabilirliğini araştırmaya yönelik çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Literatürde bu malzemelerin sentez yöntemleri, kristalizasyon

davranışları, mikroyapısal özellikleri ve biyouyumluluklarının incelendiği araştırmalar, farklı modifikasyonlarla biyolojik performanslarının iyileştirilebileceğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmalar aşağıda verilmektedir.

Ye ve ark. [81] $50\text{SiO}_2\text{-}36\text{LiO}_2\text{-}8\text{ZrO}_2\text{-}3\text{K}_2\text{O-}2\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mol.%) bileşimindeki lityum disilikat camları ergitme ve sol-jel yöntemleri ile sentezlemişlerdir. Bu yöntemlerle elde edilen ve tanecik boyutu $5\text{ }\mu\text{m}$ 'nin altında olan cam tozları farklı oranlarda karıştırılarak lityum disilikat cam-seramikler üretilmiştir. Yapay vücut sıvısında (14 gün) gerçekleştirilen biyoaktivite testleri sonucunda, numunelerin yüzeyinde Ca/P oranı 1.43 olan bir hidroksiapatit tabakasının oluştuğu gözlemlenmiş ve böylece iyi düzeyde biyoaktivite sergiledikleri ortaya konmuştur. Ayrıca, bu bileşim için üç nokta eğme dayanımı $84\text{-}153\text{ MPa}$ aralığında rapor edilmiştir.

Benzer şekilde, Kraipok ve ark. [82] dental uygulamalar için lityum disilikat-florkanasit cam-seramiklerin hazırlanması ve karakterizasyonunu konu alan çalışmalarında, $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MgO-ZnO-ZrO}_2$ ve $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-CaO-CaF}_2$ esaslı cam sistemlerinden geleneksel ergitme-suya döküm yöntemiyle cam fritler elde etmiştir. Daha sonra, bu fritler istenilen lityum disilikat ve florkanasit oranlarını sağlamak üzere toz formda karıştırılmış, yeniden ergitilmiş ve kalıplara dökülerek bulk cam numuneleri hazırlanmıştır. Uygulanan ısı işlemler sonucunda cam-seramiklere dönüştürülen bu numunelerde üç nokta eğme dayanımı $167\text{-}258\text{ MPa}$, kırılma tokluğu $1.94\text{-}2.54\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ve sertlik değerleri $5.71\text{-}6.66\text{ GPa}$ aralığında rapor edilmiştir. Ayrıca, 14 günlük in-vitro biyoaktivite testleri sonrasında en yüksek mukavemet değerine sahip numunenin yüzeyinde Ca/P oranı 1.45 olan hidroksiapatit tabakası tespit edilmiştir. Araştırmacılar, bu bulguların söz konusu sistemden üretilen numunelerin üstün biyoaktif özelliklere sahip olduğunu ve dental uygulamalarda kullanılabilecek yeni malzeme adayı olabileceğini rapor etmiştir.

Buna ek olarak, Gomes ve ark. [14] biyoaktif lityum silikat cam-seramiğin in vitro biyobozunma, hemokompatibilite (kan ile uyumluluk) ve sitokompatibilite (hücrelerle uyumluluk) özelliklerini incelemişlerdir. $70\text{SiO}_2\text{-}14.5\text{Li}_2\text{O-}7.5\text{K}_2\text{O-}4.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-}2\text{CaO-}1\text{SrO-}0.5\text{ZnO}$ (ağırlık%) bileşiminden stokiometrik olmayan bir lityum disilikat cam-seramik geliştirilmiş; ergitme-döküm yöntemiyle elde edilen bu malzeme %87 oranında $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ve %13 oranında Li_3PO_4 fazlarından oluşmuş ve ticari lityum disilikat (E-Max CAD®) ile karşılaştırılmıştır. Araştırmada, biyoaktif lityum disilikatın MG63 hücrelerinin proliferasyonunu desteklediği, apatit benzeri mineralize

matriks oluşumuna katkı sağladığı, hemolize yol açmadığı ve sitotoksosite göstermediği rapor edilmiştir. Bununla birlikte, çalışmada doğrudan in-vitro biyoaktivite testlerine yer verilmediği anlaşılmaktadır. Araştırmacılar, bu özellikleriyle malzemenin ISO 6872 standardını karşıladığını, dental restorasyonlarda kullanılabileceğini ve ayrıca implant üst yapısı (abutment) için uygun bir aday olabileceğini belirtmişlerdir.

Öte yandan Daguno ve ark. [20] 64.3% SiO₂-6.7% LiO₂-4.4% K₂O-2.0% CaO-1.8% P₂O₅-0.6% SrO-0.2% ZnO (mol.%) bileşiminden hazırladıkları başlangıç kompozisyonunu geleneksel ergitme-kalıba dökülerek şekillendirme yöntemiyle cam haline getirmiş ve ardından 777 °C’de uyguladıkları kristal büyütme ısı işlemleri ile biyoaktif lityum disilikat cam-seramikler üretmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen numunelerin in-vitro biyouyumluluğu incelenmiş; yapay vücut sıvısında gerçekleştirilen testlerde 14 gün sonunda hidroksiapatit oluşumunun başladığı, 21 günün sonunda ise numune yüzeylerinin hidroksiapatit-benzeri bir tabaka ile kaplandığı gözlenmiştir. Bu bulgular XRD analizleri ile de doğrulanmıştır. Amorf matriste hacimce yaklaşık %80 oranında lityum disilikat kristali içeren cam-seramik numuneler için eğme dayanımı 233 MPa olarak rapor edilmiştir. Araştırmacılar, bu sonuçların yüksek kırılma dayanımına sahip yeni biyomalzemelerin geliştirilmesine önemli katkılar sağladığını ve elde edilen cam-seramiklerin ortopedik ve dental uygulamalarda kemik rejenerasyonu açısından umut verici potansiyele sahip olduğunu ifade etmişlerdir.

İyon değişimi yaklaşımına odaklanan bir diğer çalışmada, Li ve ark. [21] lityum disilikat cam-seramiklerin mekanik davranışı ve biyolojik aktivitesi üzerine Li⁺/Na⁺ iyon değişiminin etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla stokiyometrik lityum disilikat cam-seramikler, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında saf NaNO₃ veya NaNO₃ + KNO₃ karışımından oluşan ergiyik tuz banyolarında iyon değişimine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar, monolitik cam-seramiklerde Li⁺/Na⁺ değişimi sonrasında SBF çözeltisinde hidroksiapatit oluşumunun etkin biçimde indüklendiğini ve numunelerin iyi biyoaktivite sergilediğini göstermiştir. Ayrıca bu yöntemle, lityum disilikat cam-seramiklerin düşük sıcaklıklarda uygun sürelerle (235°C-128 saat) mukavemetlendirilebildiği ve yüzey bileşiminin düzenlenmesiyle in vitro biyoaktivitenin geliştirilebildiği rapor edilmiştir. Araştırmacılar, Li⁺/Na⁺ iyon değişim yönteminin lityum disilikat cam-seramiklerin performansını artırmak için uygun bir

yaklaşım sunduğunu ve bu sayede daha geniş klinik restorasyon alanlarında, özellikle de kemik onarımı uygulamalarında umut verici potansiyel taşıdığını belirtmişlerdir. Çalışmada üç nokta eğme dayanımının 546 MPa'a kadar yükseldiği, sertlik değerlerinin ise yaklaşık 670 HV seviyelerine ulaştığı bildirilmiştir.

İleri imalat tekniğinin kullanıldığı bir çalışmada ise Zhang ve ark. [22] %59.93 SiO₂ %14.65 Li₂O %0.46 Al₂O₃ %2.01 CaO %10.18 P₂O₅ %1.42 B₂O₃ %3.15 TiO₂ %1.4 ZrO₂ %4.06 K₂O %0.70 CeO %0.05 Ag₂O bileşiminden ergitme ile elde ettikleri cam tozlarını ($\leq 80 \mu\text{m}$) fotosensitif reçinelerle karıştırarak bulamaç hazırlamış ve üç boyutlu yazıcıda katmanlı olarak şekillendirmiştir. Ardından 850°C'de uygulanan ikinci kristallenme prosesiyle gözenekli cam-seramik iskeleler üretilmiştir. Yapay vücut sıvısında gerçekleştirilen testlerde numunelerde kemiksi fosfat birikimleri gözlenmiş ve daldırma süresi arttıkça bu birikimlerin yoğunluğu artmıştır. Ayrıca, üretilen gözenekli lityum disilikat cam-seramik iskeleler tavşanlarda in vivo olarak test edilmiş ve osteointegrasyonu desteklediği rapor edilmiştir. Çalışmada bu iskelelerin, insan lomber omurunda (bel bölgesi) karşılaşılabilecek fizyolojik yükleri taşıyabildiği ve spinal füzyon (iki omurun birleştirilmesi) uygulamaları için potansiyel bir aday olduğu belirtilmiştir.

Zhang ve ark. [83], SiO₂-Li₂O-CaO-P₂O₅-TiO₂-K₂O-B₂O₃-Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂-Ag₂O başlangıç kompozisyonundan hazırladıkları camları kullanarak, artan P₂O₅ katkısının (1.24-4.12 mol. %) lityum disilikat cam-seramiklerin biyoaktivitesi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Numuneler ergitme işleminin ardından kalıba dökülerek şekillendirilmiş ve ardından uygulanan ısı işlemlerle monolitik cam-seramiklere dönüştürülmüştür. Elde edilen cam-seramiklerde eğme dayanımının 237-316 MPa, nanosertliğin 6.28-7.64 GPa ve kırılma tokluğunun 2.0-2.79 MPa·m^{1/2} aralığında olduğu rapor edilmiştir. Sonuçlar, cam-seramiklerin biyolojik aktivitesinin P₂O₅ içeriğinin artmasıyla iyileştiğini göstermiş; özellikle molce %4.12 P₂O₅ içeren numunelerin yüzeyinde mineralleşme sürecinde kemiksi yapıların indüklendiği ve bunun ortopedik uygulamalar açısından yararlı olabileceği belirtilmiştir. Ayrıca, elde edilen cam-seramiklerin mekanik performanslarının kemik defektlerinin onarımı için de uygun olduğu bildirilmiştir.

Son olarak, Possolli ve ark. [84] 19.58 Li₂O-11.10 ZrO₂-69.32 SiO₂ (mol%) bileşiminden ürettikleri LZS cam-seramiklerin çözünme davranışı, biyoaktivite özellikleri ve sitotoksitesini incelemişlerdir. Çalışmada, ergitme-suya döküm

yöntemiyle cam fritler hazırlanmış, öğütme işlemleri sonucunda elde edilen 3.5 µm altındaki tozlar tek eksenli presle şekillendirilmiş ve ardından 800°C ve 900°C’de 1 saat süreyle sinterlenerek cam-seramik numuneler üretilmiştir. Özellikle 900 °C’de sinterlenen numunelerde nispeten yüksek eğme dayanımı (190 MPa), 6.8 GPa sertlik ve 3.5 MPa·m^{1/2} kırılma tokluğu değerleri rapor edilmiştir. Bu yüksek mekanik performans gösteren numuneler üzerinde yapılan 28 günlük yapay vücut sıvısı testleri sonucunda, yüzeyde belirgin miktarda Si (at.%27.6) varlığı korunurken, Ca (at.%1.60) ve P (at.%0.93) elementlerinin düşük çökmesi biyoaktivite göstergesi olarak değerlendirilmiştir.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Hammaddeler ve Başlangıç Bileşimlerinin Hazırlanması

Mevcut tez çalışmasında yüksek mukavemetli lityum disilikat-wollastonit esaslı biyoaktif cam-seramik malzemelerin üretilmesi ve özelliklerinin karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda bileşimlerin hazırlanmasında başlangıç hammaddeleri olarak yüksek saflıkta Li_2CO_3 (Tekkim, CAS No. 554-13-2, saflık: >%99), CaCO_3 (Merck, CAS No. 471-34-1, saflık: >%99), Al_2O_3 (Merck, CAS No. 1344-28-1, saflık: >%90), K_2CO_3 (Merck Emsure, CAS No. 584-08-7, saflık: >%99), P_2O_5 (abcr, CAS No. 1314-56-3, saflık: >%98) ve kuvars (Matel Hammadde Sanayi ve Ticaret A.Ş., Bilecik, saflık: >%98.5) hammaddeleri sırasıyla Li_2O , CaO , Al_2O_3 , K_2O , P_2O_5 ve SiO_2 kaynağı olarak kullanılmıştır. Lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) ve wollastonit (CaSiO_3) ana fazlarından oluşan cam-seramiklerin sentezlenebilmesi için dört farklı (LSW-A, LSW-B, LSW-C ve LSW-D) başlangıç kompozisyonu,

- LSW-A (molce %80 lityum disilikat %20 wollastonit)
- LSW-B (molce %70 lityum disilikat %30 wollastonit)
- LSW-C (molce %60 lityum disilikat %40 wollastonit)
- LSW-D (molce %50 lityum disilikat %50 wollastonit)

oranlarını sağlayacak şekilde belirtilen kimyasallar uygun oranlarda tartılarak hazırlanmıştır. Bileşimlerde P_2O_5 çekirdeklendirici katkı olarak kullanılırken, mikroyapılarda çubuksu morfolojide yüksek boy/en oranı sergileyen birbirine kenetli lityum disilikat kristallerinin çöktürebilmesi için literatürde daha önceden gerçekleştirilen çeşitli çalışmalar da dikkate alınarak $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ oranı 1/2.35 olarak ayarlanmıştır.

Tablo 4.1. Lityum disilikat ve wollastonit için tasarlanan bileşimler (mol.%).

Kristalin faz	SiO_2	Li_2O	CaO	K_2O	Al_2O_3	P_2O_5
Lityum disilikat	2.35	1	-	0.052	0.052	0.035
Wollastonit	1	-	1	-	-	-

Tez çalışmasında lityum disilikat ve wollastonit kompozisyonları için belirlenen molce kimyasal bileşim Tablo 4.1’de verilmekte olup; hazırlanan kompozisyonlar özelinde genel bileşim ise Tablo 4.2’de detaylı olarak verilmiştir.

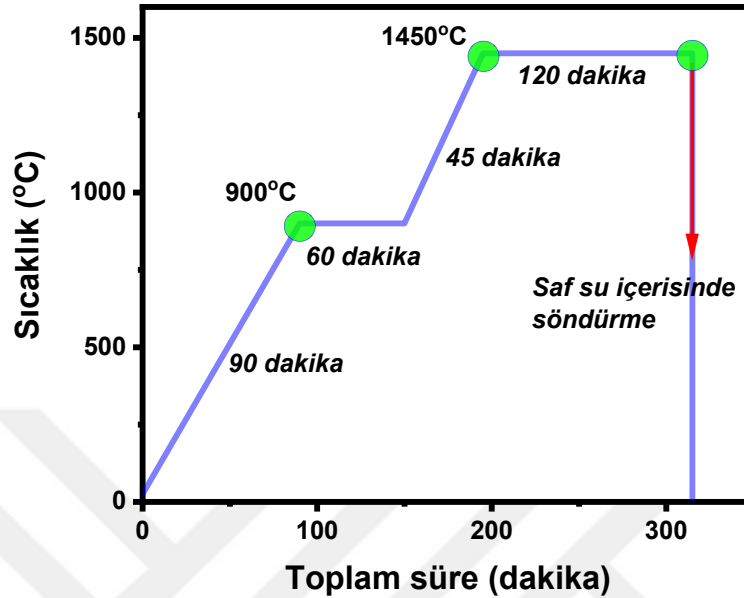
Tablo 4.2. Tez çalışmasında kullanılan LSW-A, LSW-B, LSW-C ve LSW-D cam kompozisyonlarının kimyasal bileşimi (mol.%).

Genel bileşim	SiO ₂	Li ₂ O	CaO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
LSW-A	65.18	25.07	6.27	1.30	1.30	0.88
LSW-B	63.93	23.00	9.87	1.20	1.20	0.80
LSW-C	62.60	20.70	13.82	1.08	1.08	0.72
LSW-D	61.03	18.21	18.21	0.95	0.95	0.65

4.2. LSW Cam-seramiklerinin Üretimi

İlk aşamada başlangıç tozları, Tablo 4.2’de verilen kompozisyonlar doğrultusunda yüksek saflıktaki kimyasallardan hassas bir şekilde tartılmış ve ardından karıştırma prosesi için polipropilen şişelere aktarılmıştır. Ardından döküm işlemi öncesinde homojenizasyonun sağlanabilmesi için karışım tozları yine polipropilen şişeler içerisinde zirkonya bilyalar kullanılarak 200 dev/dk hızda 24 saat boyunca karıştırma-öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu işlemin ardından platin potalara alınan karışımlar MSE marka asansörlü ergitme fırınında oda sıcaklığından önce 900°C sıcaklığa 10°C dk⁻¹ ısıtma hızında çıkılarak kalsinasyon diğer bir deyişle karbonatlı bileşiklerin parçalanabilmesi için 60 dk süreyle bekletilmiştir. Daha sonra ara verilmeden 1450°C sıcaklığa ısıtılmaya devam edilmiş ve bu sıcaklıkta 150 dk süreyle ergitilmiştir. Şekil 4.1’de ergitme işlemi için uygulanan ısıtma işlemi çevrimi verilmektedir. Ergitme işlemi için belirlenen süre tamamlandıktan sonra herhangi bir kristalizasyona izin vermemek amacıyla ergiyik camlar saf su içerisine dökülerek hızlıca soğutulmuş ve şeffaf haldeki cam fritler elde edilmiştir. Elde edilen cam fritler 80°C sıcaklığa önceden ayarlanmış etüv içerisinde 24 saat kurutulduktan sonra, 45 µm altındaki tane boyutunun elde edilebilmesi için Fritsch Pulverisette 6 model bir gezegensel değirmende WC karbür öğütme haznesi ve öğütme bilyaları kullanılarak 600 dev dk⁻¹ hızda 15 dakika süreyle öğütülmüştür. Öğütme işlemini takiben alınan tozlar 45 µm elek açıklığına sahip bir elek yardımıyla elenerek başlangıç cam tozları elde edilmiştir. Yaklaşık 0.8 gramdan

tartımı gerçekleştirilen cam tozları 15 mm çapında silindirik şekle sahip paslanmaz çelik bir kalıp içerisinde 200 MPa basınç altında tek eksenli bir pres kullanılarak bağlayıcı kullanılmadan şekillendirilmiştir.



Şekil 4.1. LSW kodlu cam fritlerin üretiminde uygulanan ısıl işlem çevrimi.

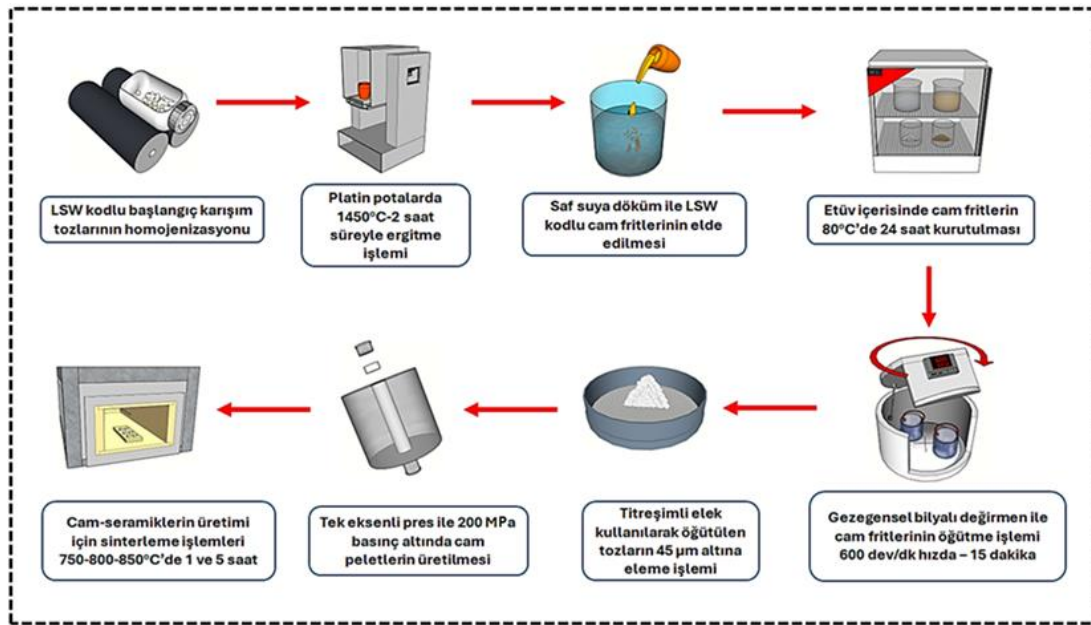
45 µm altında elenmiş cam tozlarından gerçekleştirilen DTA analizleri neticesinde, cam-seramiklerin elde edilebilmesi için 4 kademeli bir ısıl işlem çevrimi belirlenmiş olup aşağıdaki şekilde özetlenmektedir:

- Ana cam bünyesinde lityum metasilikat (Li_2SiO_3) ve wollastonit kristalin fazlarına ait çekirdeklerin oluşturulabilmesi için camsı geçiş sıcaklığı (T_g) olarak belirlenen sıcaklığın 50°C üzeri olan ~500°C'de 1 saat ısıl işlem,
- DTA eğrilerinde birinci kristallenme pik sıcaklığında; lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) fazının öncü fazı olan lityum metasilikat kristallerinin büyütülebilmesi için 600°C'de 1 saat ısıl işlem,
- DTA eğrilerinde ikinci kristallenme pik sıcaklığında; çubuksu morfolojiye sahip uygun boyutlardaki disilikat kristallerinin büyütülebilmesi için 700°C'de 1 saat ısıl işlem,
- Cam-seramik yapılarda wollastonit (CaSiO_3) kristallerinin büyütülebilmesi için 750-850°C sıcaklık aralığında 1-5 saatlik nihai kristallenme ısıl işlemidir.

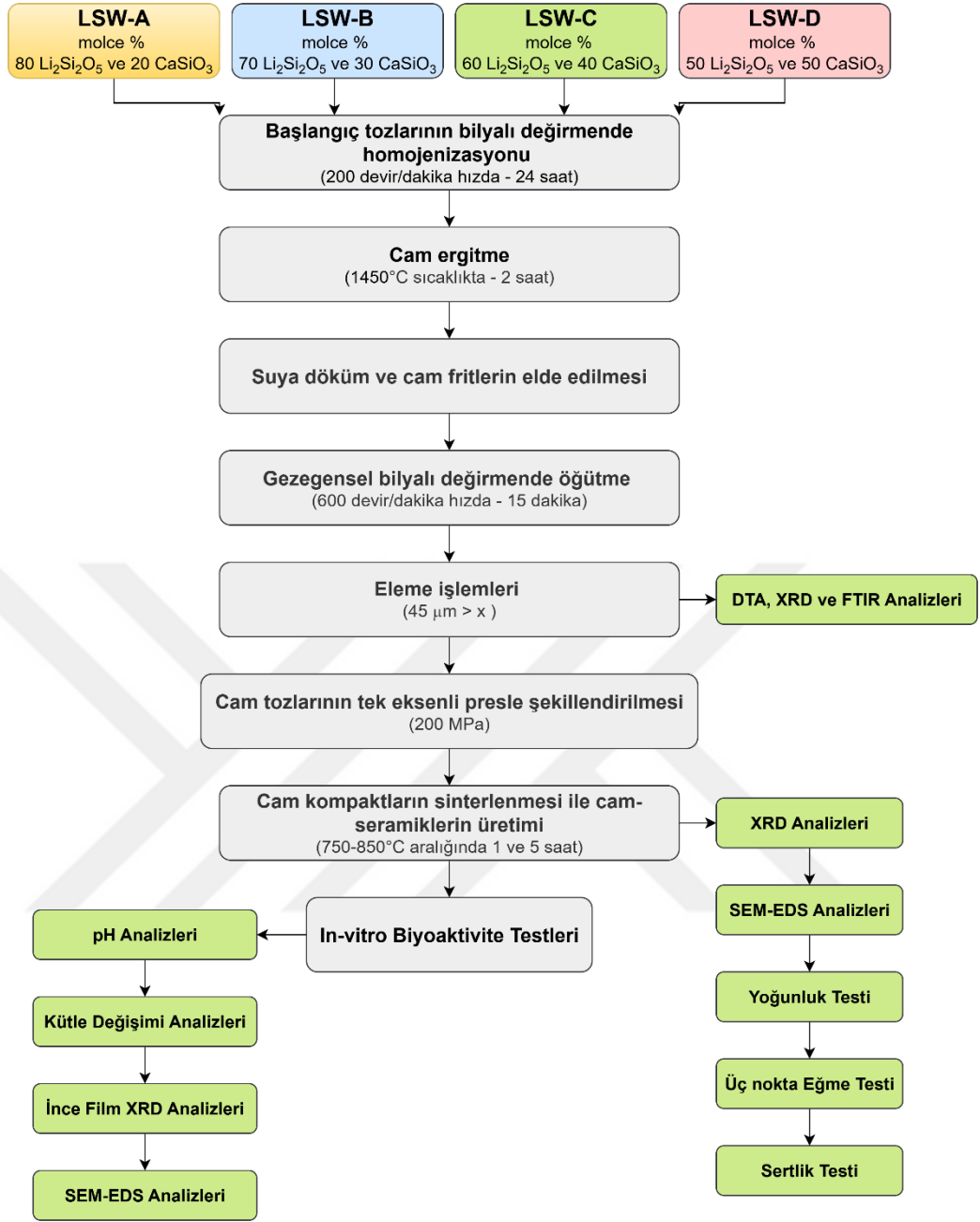
Bu çalışmada bütün numuneler için ilk üç kademedeki ısıl işlemler sabit tutulmuş olup, numune kodlamasında ise yalnızca dördüncü kademedeki uygulanan nihai kristallenme ısıl işleminin sıcaklık (750-850°C) ve süre (1-5 saat) parametreleri esas

alınmıştır. Camların toz halinden sinter-kristalizasyon mekanizması ile cam-seramiklere dönüştürülmesi nedeniyle, bundan sonraki bölümlerde gerçekleştirilen kristallenme ısıl işlemlerinden “sinterleme” olarak bahsedilecektir.

Tek eksenli bir presle şekillendirilen cam kompaktlar sonrasında $3^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma ve soğutma hızlarında MSE marka kül fırın içerisinde belirtilen ısıl işlem parametrelerinde sinterlenerek cam-seramik numuneler elde edilmiştir. Şekil 4.2’de cam-seramiklerin üretim adımlarının şematik gösterimi verilmekte olup; üretim ve karakterizasyon aşamalarını içeren akış şeması ise Şekil 4.3’te sunulmuştur.



Şekil 4.2. LSW kodlu cam-seramiklerin üretim aşamalarının şematik gösterimi.



Şekil 4.3. LSW cam-seramiklerin üretim ve karakterizasyon adımlarını gösteren genel akış şeması.

4.3. Üretilen Numunelere Uygulanan Testler

4.3.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

Bu çalışmada, cam tozlarının ve farklı sinterleme parametrelerinde üretilmiş cam-seramiklerin faz yapısı X-ışını kırınımı (XRD) analizleri ile incelenmiştir. Döküm yöntemiyle elde edilen cam fritler, öğütme ve 45 µm elek altına elenme işlemlerinin ardından XRD analizine tabi tutulmuştur. Cam-seramik numuneler ise belirlenen sıcaklık ve sürelerde sinterlenerek hazırlanmış, ardından kristallenme davranışlarının

ve faz dönüşümlerinin incelenmesi amacıyla parlatılmış yüzeylerinden XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm analizler, dalga boyu $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ olan Cu K α radyasyonu kullanan Rigaku D/MAX/2200/PC model X-ışını difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Bulk ve toz numunelerin analizlerinde 2θ tarama aralığı $10-80^\circ$ olarak belirlenmiş, tarama hızı $3^\circ/\text{dk}$ seçilmiştir.

Yapay vücut sıvısındaki biyoaktivite testleri sonrasında, numune yüzeyinde meydana gelebilecek faz gelişiminin tespit edilmesi amacıyla ince film XRD analizleri uygulanmıştır. Bu ölçümler, aynı cihazda ince-film aparatı takılıyken, 0.5° sabit açıda yürütülmüştür. İnce film analizleri benzer şekilde $2\theta=10-80^\circ$ tarama aralığında ve $3^\circ/\text{dk}$ tarama hızı parametreleriyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kırınım desenleri, kristal fazların tanımlanması ve cam-seramiklerin kristalizasyon eğilimlerinin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesinde kullanılmış olup, analizler HighScore 3.0.5 yazılımı ve ICDD veri tabanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

LSW-kodlu cam kompaktların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin morfolojisini, kristal boyutlarını ve kompozisyonlarını incelemek amacıyla enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu (SEM, Jeol 6060LV, Tokyo, Japonya) kullanılmıştır. Mikroyapı incelemeleri, wollastonit fazının camsı matriste dağılımının ayırt edilebilmesi ve bileşim bazında birbirleri ile karşılaştırılabilmesi için ilk olarak cam-seramik örneklerin parlatılmış yüzeyleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda, numunelerin yüzeyleri 400-1200 grit aralığındaki zımparalar ile kademeli olarak zımparalanmış ve son aşamada alümina parlatma süspansiyonu kullanılarak parlatılmıştır. Bunun yanı sıra, cam-seramik numunelerin mikroyapılarında çökelen lityum disilikat kristallerinin morfolojisinin tespit edilebilmesi ve boyut analizlerinin gerçekleştirilebilmesi amacıyla, başka bir numune grubunun yüzeyleri de benzer hazırlama adımlarından geçirilmiş ve ardından hacimce %5'lik HF solüsyonu ile 30 saniye süreyle dağlanmış. Analizlerin yanlış yorumlanmasına yol açabilecek dağlayıcı çözelti kaynaklı flor içeriğinin yapıdan uzaklaştırılabilmesi için dağlanan numuneler sonrasında ultrasonik temizleyicide 15 dakika boyunca saf su ortamında temizlenmiştir. Takip eden kurutma işlemlerinin ardından, hazırlanan numunelerin yalıtkan karakterli olması sebebiyle yüzeyde oluşabilecek yüklenme etkisini de

ortadan kaldırmak için SEM analizlerinden önce numunelerin yüzeyleri ince bir altın tabakası ile kaplanmıştır.

Cam-seramiklerin mikroyapılarındaki por boyutları, ImageJ yazılımı ile belirlenmiştir. Analizler, her bir sinterleme parametresi için elde edilen yüksek çözünürlüklü geri saçılan elektron (BES) modundaki SEM görüntüleri kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler, 500X ve 1.000X büyütmede elde edilen görüntüler üzerinden gerçekleştirilmiş ve her sinterleme koşulu için toplamda en az 100 adet gözenegın ölçümü yapılmıştır. Elde edilen görüntüler ImageJ yazılımına aktarılmış, ölçek çubuğu referans alınarak ölçümsel kalibrasyonlar titizlikle gerçekleştirilmiştir. Gözeneklerin sınırları manuel olarak belirlenmiş ve her bir gözenek için maksimum doğrusal çap esas alınarak ölçümler yapılmıştır. İstatistiksel bütünlüğü bozabilecek aşırı büyük veya küçük gözenekler gerektiğinde veri setinden çıkarılmıştır. Her sinterleme parametresi için ölçülen gözenek çaplarından ortalama gözenek boyutu (μm) ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

Biyoaktivite testleri sonrası SEM analizleri ise herhangi bir metalografik numune hazırlığı yapılmadan numune yüzeylerinden gerçekleştirilmiş olup, analiz öncesi numunelerin yüzeyleri ince bir altın tabakası ile kaplanmıştır.

4.3.3. DTA analizi

Mevcut çalışmada üretilen LSW-kodlu cam numunelerin cam-seramik dönüşümü için gerekli ısı işlem şartlarının belirlenmesinde kullanılan camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme pik sıcaklığı (T_p) ve ergime sıcaklığı (T_m) değerleri Diferansiyel Termal Analiz (DTA, Netzsch STA 449) ile belirlenmiştir. Bu amaçla ve kristallenme kinetiğı çalışmaları için 45 μm tane boyutu altında hazırlanan LSW-kodlu cam tozları, referans malzeme olarak alümina kullanılarak, oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar dakikada 10, 15, 20 ve 25 °C ısıtma hızlarında hava ortamında ısıtılmış ve malzemede bu esnada meydana gelen ekzotermik ve endotermik olaylar not edilmiştir.

4.3.4. Yoğunluk testi

Üretilen cam-seramik örneklerin fiziksel özelliklerinden görünür yoğunluk (ρ) Arşimet yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Sinterlenmiş numuneler ölçümler öncesinde 100°C sıcaklığa önceden ayarlanmış bir etüvde 24 saat boyunca kurutulduktan sonra kuru ağırlıkları (W_k), analitik terazi ile ölçülmüştür. Daha sonra numuneler, sıvı içerisindeki numune ağırlığının (W_l) ölçülebilmesi için, oda

sıcaklığında 24 saat boyunca saf suda bekletilmiştir. Görünür yoğunluk, aşağıdaki denklem kullanılarak deneysel verilerden elde edilen 5 ölçümün ortalamasından hesaplanmıştır (Eşitlik 4.1) :

$$\rho = \frac{w_k}{w_k - w_l} \times \rho_{\text{saf su}} \quad (4.1)$$

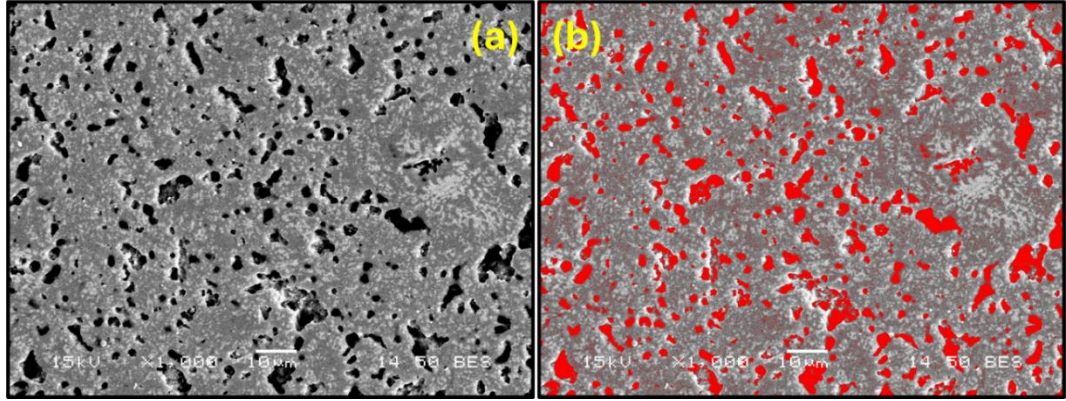
Arşimet prensibi, porozite ölçümlerinde en yaygın kullanılan yöntem olup, Arşimet'in kaldırma prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemde, gözenekli numunenin tamamen bağlantılı gözenek ağ yapısına nüfuz edene kadar, yüzeyleri ıslatabilen bir sıvı içerisine yeterli süreyle daldırılması gerekmektedir. Görünür yoğunluk ölçümlerinde olduğu gibi, hesaplamalar hassas teraziler ve özel ölçüm kitleri yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Seramik esaslı malzemelerin ölçümlerinde ise, düşük yüzey gerilimine sahip ve ölçüm sonrası numuneden kolaylıkla uzaklaştırılabilen deiyonize su tercih edilmektedir. Ancak bu yöntemin doğruluğu, gözenek ağının emprenye sıvısı ile ne kadar etkin doldurulabildiğine doğrudan bağlıdır.

Zou ve ark. [85] tarafından bildirildiği üzere, düşük poroziteli (%20'den az) malzemelerde kapalı porozite varlığı, Arşimet yöntemiyle toplam porozitenin ölçülebilirliğini sınırlamaktadır. Bunun temel nedeni, suyun diğer emprenye sıvılarına kıyasla daha yüksek yüzey gerilimine sahip olması ve bu nedenle gözenek ağlarını tam olarak ıslatamaması sonucu, gerçek porozite değerlerinin olduğundan düşük tahmin edilmesidir.

Çeşitli araştırmacıların da belirttiği gibi, orta ve düşük poroziteli (%30'dan az) malzemelerde, SEM görüntülerinden manuel eşikleme (threshold) yöntemiyle gerçekleştirilen görüntü analizleri, iki boyutlu görüntülerde tespit edilen gözenek alan oranlarının toplam gözenek hacmine en yakın sonuçları verdiği raporlanmıştır [85-87].

Bu nedenle, mevcut çalışmada numunelerin toplam porozite kesrinin belirlenmesinde, zımparalanarak ve parlatılarak hazırlanan yüzeylerden çekilen SEM görüntüleri üzerinden gerçekleştirilen iki boyutlu görüntü analizleri esas alınmıştır. Görüntü analizleri sırasında, 500X, 1.000X ve 3.000X büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntülerinde gözenek sınırları manuel olarak belirlenmiş ve ardından bu bölgeler kırmızı renkle işaretlenmiştir. Gözenek oranı, kırmızı alanın toplam görüntü alanına oranı alınarak yüzdelik (%) cinsinden hesaplanmıştır.

Şekil 4.4'te 850°C'de 5 saat sinterlenen LSW-B kodlu cam-seramik örneğin 1.000X büyütmedeki orijinal SEM görüntüsü ve aynı bölgenin eşikleme uygulanarak maskelenmiş hali sunulmaktadır.



Şekil 4.4. 850°C'de 5 saat sinterlenen LSW-B kodlu cam-seramik örneğinde porozite yüzdesi hesaplamasının örnek gösterimi a) orijinal görüntüden kesit ve b) aynı bölgenin eşikleme uygulanarak maskelenmiş hali.

4.3.5. Sertlik testi

Metal ve seramik malzemelerin sertlik ölçümlerinde kullanılan Vickers sertlik ölçme yöntemi; belirli bir süre boyunca 1 gram ila 100 kg arasında bir test yüküne ya da kuvvetine maruz bırakılan kare tabanlı piramit şekilli ve karşılıklı yüzeyleri arasında 136°'lik bir açığa sahip olan bir elmas iz açıcı ile test malzemesinde iz oluşturma prensibine dayanır. Oluşturulan iz boyutu ise bir mikroskop yardımıyla ölçülerek test malzemesinin Vickers numarası (HV) aşağıdaki formüle göre hesaplanabilir (4.2):

$$HV = 1.854 (F/d^2) \quad (4.2)$$

Eşitlik (4.2)'de;

F= kgf cinsinden uygulanan kuvvet

d= ortalama köşegen uzunluğu

HV= Vickers sertlik değerini (kg/mm²) ifade etmektedir [88].

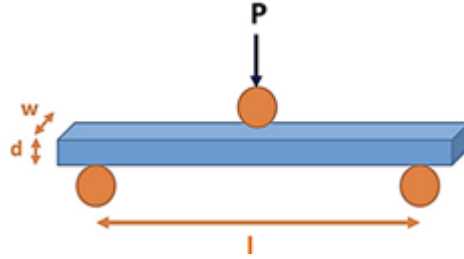
Mevcut çalışmada LSW olarak isimlendirilen cam-seramik numuneler mikrosertlik ölçümlerinin gerçekleştirilebilmesi için metalografik olarak hazırlanmıştır. Ölçümler cam-seramik numunelerin parlatılmış yüzeylerinden Leica marka mikrosertlik cihazı ile 50 g yük altında 10 s bekleme süresi sonucunda elde edilen 10 ölçümün ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

4.3.6. Üç nokta eğme testi

LSW kodlu cam kompaktların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesi ile üretilen LSW cam-seramiklerinin eğme dayanımı, Instron marka 3367 model universal test cihazında üç nokta eğme konfigürasyonunda ölçülmüştür. Üç nokta eğme testlerinde her bir bileşim ve sinterleme parametresini karşılayacak şekilde dikdörtgen prizma geometrisinde cam-seramik numuneler hazırlanmıştır. Üç nokta eğme testi öncesinde numunelere herhangi bir metalografik yüzey hazırlığı uygulanmazken, ASTM C1161 standardı referans alınarak numuneler 20 mm destekler arası mesafe (mesnet açıklığı) ve 0.5 mm/dk yükleme hızı parametrelerinde kırılana kadar eğme testine tabi tutulmuştur. Numunelerin kırıldığı andaki ölçülen maksimum yük kırılma yükü olarak kabul edilmiş ve numunelerin eğme mukavemeti bu değerler temel alınarak aşağıdaki formül aracılığıyla hesaplanmıştır [81]:

$$\sigma = \frac{3Pl}{2wd^2} \quad (4.3)$$

Bu eşitlikte “P” kırılma yükünü, “l” mesnetler arası mesafeyi, “w” numunenin genişliğini ve “d” ise numunenin kalınlığını ifade etmektedir. Şekil 4.5’te üç nokta eğme test düzeneğinin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 4.5. Deneylerde kullanılan üç nokta eğme düzeneğinin şematik gösterimi.

4.3.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR, PerkinElmer Spectrum Two), üretilen LSW-kodlu başlangıç camlarının yapısal özelliklerini incelemek amacıyla 1400-400 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler cam fritlerin öğütülmesi ve elenmesinin ardından elde edilen 45 µm tane boyutunun altındaki cam tozlarından gerçekleştirilmiştir.

4.3.8. Biyoaktivite testi

LSW kodlu cam kompaktlarının farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle üretilen LSW kodlu cam-seramiklerin vücut içerisindeki davranışlarını diğer bir deyişle yüzeylerinde hidroksiapatit tabakası oluşturma kabiliyetini simüle etmek amacıyla üretilen numuneler farklı sürelerde yapay vücut sıvısı (SBF, Simulated Body Fluid) içerisinde bekletilerek in-vitro biyoaktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Yapay vücut sıvısı Tablo 4.3'te verildiği üzere iyon konsantrasyonu ve içeriği olarak insan kan plazması taklit edilerek Kokubo [89] tarafından önerilen reçeteye bağlı kalacak şekilde düzenli olarak hazırlanmıştır.

Tablo 4.3. Yapay vücut sıvısı ve insan kan plazmasının iyon konsantrasyonunun karşılaştırmalı gösterimi (mmol/dm³)

İyon	Yapay vücut sıvısı	İnsan kan plazması
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Mg ²⁺	1.5	1.5
Ca ²⁺	2.5	2.5
Cl ⁻	147.8	103.0
HCO ₃ ⁻	4.2	27.0
HPO ₄ ²⁻	1.0	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5

Bir litrelik SBF hazırlamak için sırasıyla deneysel olarak şu adımlar izlenmiştir:

- Öncelikle kullanılan cam ve plastik gereçler HCl ile ve sonrasında saf su ile temizlenmiştir.
- İlk aşamada bir litrelik bir SBF çözeltisi hazırlamak için önceden temizlenmiş behere 700 ml saf su konularak manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve sıcaklık hassas bir şekilde 36.5°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Tablo 4.4'te verilen kimyasallar hassas bir şekilde tartılarak sırasıyla 9. sıradaki kimyasala kadar eklenmiştir. Her bir kimyasal tam olarak çözünmeden bir diğeri ilave edilmemiştir.

- Dokuz numaralı kimyasal ise lokal olarak pH artışına neden olmamak için 1 g'dan az olacak şekilde yavaş yavaş solüsyona eklenmiştir.
- Bu esnada pH metre ile sürekli pH kontrolü gerçekleştirilmiş ve HCl ile pH 7.40'a nihai olarak sabitlenmiştir. Eksik solüsyon miktarı saf su ile 1 litreye tamamlanmış ve sonrasında polipropilen bir balonjoje içerisinde 5°C'deki soğutucuda saklanmıştır.
- Solüsyon üretim sonrasında düzenli olarak gözden geçirilerek içinde çökelti olup olmadığı kontrol edilmiştir.

Tablo 4.4. Yapay vücut sıvısı hazırlanırken kullanılan kimyasallar ve miktarları.

Sıra	Kullanılan Malzemeler	Miktar
0	Ultra saf su	700 ml
1	NaCl	8.035 g
2	NaHCO ₃	0.355 g
3	KCl	0.225 g
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0.231 g
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0.311 g
6	1.0 M HCl	39 ml
7	CaCl ₂	0.292 g
8	Na ₂ SO ₄	0.072 g
9	Tris	6.118 g
10	1.0 M HCl	0-5 ml

Yapay vücut sıvısı içerisinde in-vitro biyoaktivite testleri yapılacak olan LSW kodlu numunelerin maruz bırakılacağı SBF miktarlarının tespit edilebilmesi için; sinterleme işlemi sonrası boyut ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Disk şeklinde üretilen cam-seramik numunelerin yüzey alanları hesaplanmış ve sonrasında yine Kokubo tarafından önerilen yüzey alanına karşılık kullanılması gereken solüsyon bağıntısı yardımıyla (4.4) gerekli miktarda solüsyon içerisine konulmuştur.

$$V_s = \frac{S_a}{10} \quad (4.4)$$

Denklik 4.4'te; V_s solüsyon miktarı (ml), S_a numune görünür yüzey alanıdır (mm²).

Teste tabi tutulacak numunelerin yüzeyleri ISO 23317 standardı uyarınca 400 gridlik SiC zımparalar kullanılarak aşındırılmış sonrasında ultrasonik temizleyici de 15 dakika temizlenmiştir. Bu işlemin ardından aseton ile nihai temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Temizlik işlemlerinin sonrasında cam-seramik örnekler santrifüj tüplerinin içerisine yerleştirilmiş ve önceden 36.5°C'ye ısıtılmış SBF çözeltileri de santrifüj tüplerin içerisine eklenerek yine 36.5°C'ye ayarlanmış Nuve ES 120 model inkübatör içerisine konulmuştur. Gerçekleştirilen testlerde SBF iyon konsantrasyonunun sabit tutulabilmesi amacıyla santrifüj tüplerindeki yapay vücut sıvıları 3 günde bir düzenli olarak yenileriyle değiştirilmiştir. LSW kodlu cam-seramik numuneler 3 gün, 7 gün, 14 gün ve 28 gün süreyle yapay vücut sıvısında bekletilmiş ve bu sürelerin sonunda testler sonlandırılarak yüzeylerinde hidroksiapatit oluşturma kabiliyeti değerlendirilmiştir. Şekil 4.6'da biyoaktivite testlerinde kullanılan deney düzeneği ve inkübatör verilmektedir.



Şekil 4.6. LSW kodlu cam-seramiklerin in-vitro biyoaktivite testlerinin yapıldığı (a) Nüve ES120 inkübatör ve (b) çalkalayıcı sistem.

Testler süresince yapay vücut sıvısındaki pH değişimin değerlendirilebilmesi için teste tabi tutulan cam-seramik numunelerden ikinci bir deney grubu hazırlanmıştır. Bu gruptaki yapay vücut sıvıları test süreleri boyunca hiç değiştirilmeden sabit tutulmuş ve daldırma sürelerinin sonunda, test ortamından alınan SBF çözeltilerinin pH değerleri, düzenli olarak kalibre edilen OHAUS Aquasearcher™ AB33PH masaüstü

pH metre kullanılarak ölçülmüştür. Kalibrasyon, her ölçüm öncesinde oda sıcaklığında pH'ı 4.01, 7.01 ve 10.01 olan tampon çözeltileri kullanılarak üç noktalı olarak yapılmış; cihazın ± 0.01 pH hassasiyetinde ölçüm yapması sağlanmıştır.

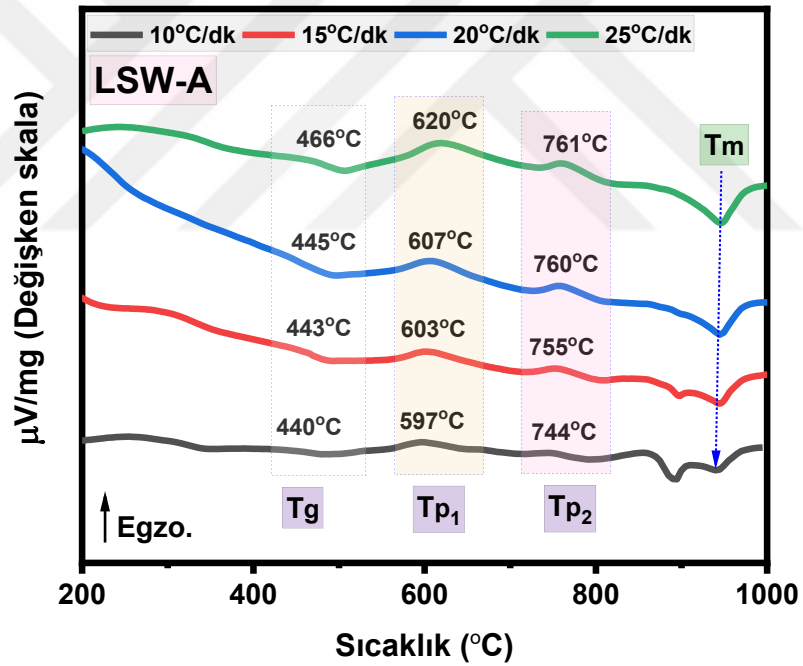
Biyoaktivite testleri esnasında cam-seramik numunelerde meydana gelen ağırlık değişimlerinin ölçümü, yapay vücut sıvıları düzenli olarak değiştirilen örneklerden gerçekleştirilmiştir. Testler öncesinde analitik terazide ilk ağırlıkları (W_{ilk}) hassas bir şekilde ölçülen numuneler, belirlenen daldırma süresinin sonunda çözeltiden alınmış ve saf su ile durulanıp yüzey reaksiyonları sonlandırıldıktan sonra 37°C sıcaklığa önceden ayarlanmış bir etüvde 48 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından ağırlıkları (W_{son}) yeniden ölçülmüş ve Eşitlik 4.5'e göre numunelerde meydana gelen ağırlık değişimleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ağırlık değişimi} = \left(\frac{W_{son} - W_{ilk}}{W_{ilk}} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

5.1. Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları

LSW olarak kodlanan dört farklı cam kompozisyonunun kristallenme davranışlarının incelenmesi için 45 µm altında elde edilmiş başlangıç cam tozları 10°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk ve 25°C/dk olarak belirlenen dört farklı ısıtma hızında oda sıcaklığından 1000°C sıcaklığa kadar hava atmosferinde referans malzeme olarak alümina kullanılarak ısıtılmış ve elde edilen eğrilerin davranışları yorumlanmıştır. LSW-A kodlu camın 10°-25°C/dk ısıtma hızlarındaki DTA sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. LSW-A kodlu camların farklı ısıtma hızlarındaki karşılaştırmalı DTA analizi sonuçları.

Şekilden de görülebileceği üzere farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri genel olarak camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve ergime sıcaklığı (T_m) ile karakterize edilen iki endotermik pik ile birlikte, sırasıyla lityum metasilikat (Li₂SiO₃), T_{p1} ve lityum disilikat (Li₂Si₂O₅), T_{p2}, kristalin fazlarının kristallenmesine işaret eden iki ekzotermik pik

sergilemektedir. DTA eğrilerinden ısıtma hızlarına karşılık tespit edilen karakteristik sıcaklıklar Tablo 5.1’de detaylı olarak verilmiştir.

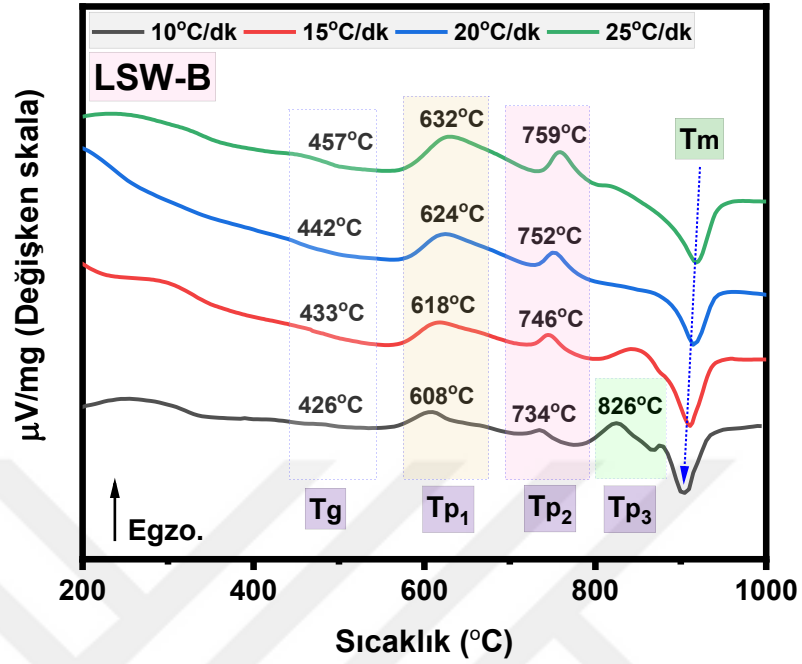
Tablo 5.1. LSW-A kodlu camın DTA eğrilerinden belirlenen karakteristik sıcaklıkları.

Cam bileşimi	β (°C/dk)	T _g (°C)	T _{p1} (°C)	T _{p2} (°C)	T _m (°C)
LSW-A	10	440	597	744	943
	15	443	603	755	945
	20	445	607	760	945
	25	466	620	761	946

Tablo 5.1’de verildiği üzere LSW-A kodlu camlar için ısıtma hızına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıkları 440-466°C aralığında gözlemlenirken, lityum disilikat fazının öncü fazı olarak kabul edilen lityum metasilikat fazına ait kristallenme pik sıcaklıkları 597-620°C aralığında, lityum disilikat fazının kristallenme pik sıcaklıkları ise 744-761°C aralığında tespit edilmiştir. Bahsi geçen kristallerin camsı faz içinde yeniden çözündüğü diğer bir tabirle ergime sıcaklıkları ise 943-946°C aralığındadır.

Şekil 5.2’de LSW-B kodlu camların farklı ısıtma hızlarında çekilen DTA analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmektedir. DTA analizleri LSW-A kodlu cam örneğinden elde edilen sonuçlara benzer olarak camsı geçiş sıcaklığı ve ergime sıcaklığını temsil eden iki endoterm ile birlikte lityum metasilikat ve lityum disilikat kristal fazlarının oluşumunu gösteren iki ekzoterm sergilemektedir. Bununla birlikte diğer ısıtma hızlarından farklı olarak 10°C/dk ısıtma hızında wollastonit fazının oluşumu ile ilgili olduğu düşünülen 826°C’de üçüncü bir ekzotermik pik gözlemlenmiştir. Daha yüksek ısıtma hızlarında ise bu etki görülmemektedir. LSW-A kodlu camların DTA eğrileri ile karşılaştırıldığında, tespit edilen camsı geçiş sıcaklıkları ısıtma hızına bağlı olarak 426-457°C aralığında değişirken bu değerler LSW-A kompozisyonuna kıyasla daha düşüktür. Birincil kristallenme pikine ait maksimumlar 608-632°C aralığında değişim gösterirken, bu değerler ise LSW-A kompozisyonuna kıyasla genel olarak değerlendirildiğinde ~11-15°C mertebelerinde daha yüksektir. Lityum disilikat fazının oluşumuna ilişkin olan ikincil kristallenme piklerinin zirveleri LSW-B camı için 734-759°C aralığında tespit edilirken, bu

değerler LSW-A bileşimine kıyasla kısmi düşüş göstermiştir. Lityum disilikat kristallerinin camsı yapıda yeniden çözündüğü sıcaklıklar ise 904-920°C aralığındadır.



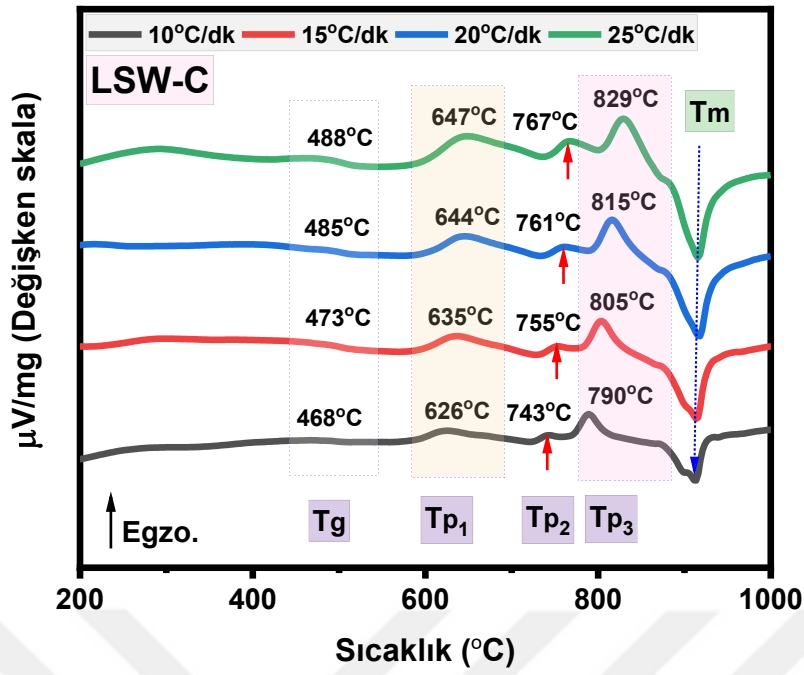
Şekil 5.2. LSW-B kodlu camların farklı ısıtma hızlarındaki karşılaştırmalı DTA analizi sonuçları.

Tablo 5.2’de LSW-B kodlu camları için DTA analizlerinden farklı ısıtma hızlarında tespit edilen karakteristik sıcaklıklar verilmektedir.

Tablo 5.2. LSW-B kodlu camın DTA eğrilerinden belirlenen karakteristik sıcaklıkları.

Cam bileşimi	β (°C/dk)	T _g (°C)	T _{p1} (°C)	T _{p2} (°C)	T _m (°C)
LSW-B	10	426	608	734	904
	15	433	618	746	911
	20	442	624	752	916
	25	457	632	759	920

LSW-C kodlu camların farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizlerine ait grafikler Şekil 5.3’te kıyaslamalı olarak verilmektedir. Bu bileşimde analizi gerçekleştirilen diğer cam bileşimlerine benzer olarak sırasıyla lityum metasilikat, lityum disilikat fazlarının kristallenmesine işaret eden ekzotermik piklerin yanı sıra; wollastonit fazının da oluşumuna işaret eden üçüncü bir belirgin ekzotermik pik gözlemlenebilmektedir.



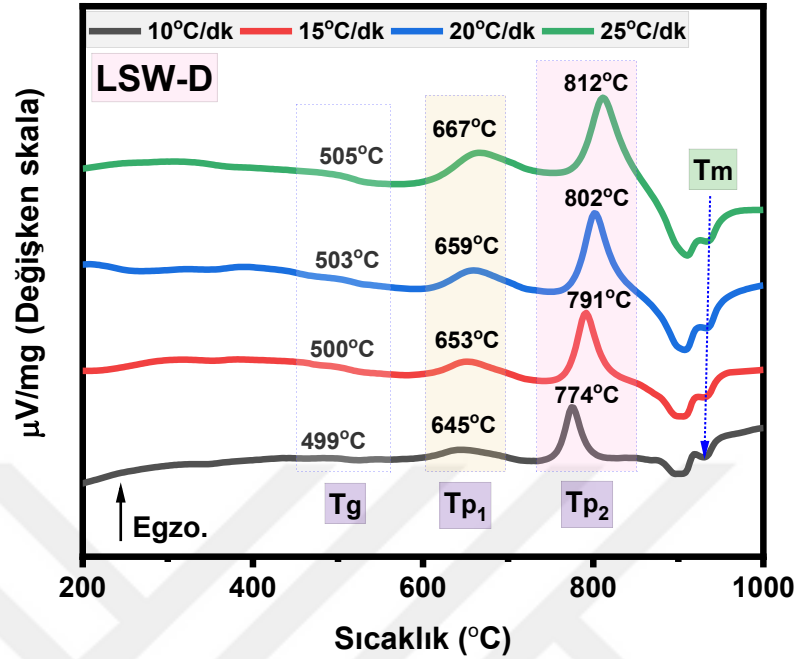
Şekil 5.3. LSW-C kodlu camların farklı ısıtma hızlarındaki karşılaştırmalı DTA analizi sonuçları.

Tp₁ olarak isimlendirilen lityum metasilikat fazının oluşumuna ilişkin pikler ısıtma hızına bağlı olarak 626-647°C aralığında tespit edilebilirken, 743-767°C aralığında lityum disilikat (Tp₂) ve 790-829°C aralığında ise wollastonit (Tp₃) fazına ait kristallenme pikleri eğrilerden kolaylıkla ayırt edilebilmektedir. LSW-B bileşimi ile karşılaştırıldığında camsı geçiş sıcaklığı (468-488°C), ve kristallenme pik sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara kayma eğilimi olduğu gözlemlenmektedir. Ergime olayına ilişkin endotermik pikler ise 912-916°C aralığındadır. LSW-C camına ilişkin DTA eğrilerinden belirlenen karakteristik sıcaklıklar toplu olarak Tablo 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.3. LSW-C kodlu camın DTA eğrilerinden belirlenen karakteristik sıcaklıkları.

Cam bileşimi	β (°C dk ⁻¹)	T _g (°C)	Tp ₁ (°C)	Tp ₂ (°C)	Tp ₃ (°C)	T _m (°C)
LSW-C	10	468	626	743	790	912
	15	473	635	755	805	914
	20	485	644	761	815	916
	25	488	647	767	829	916

LSW-D kodlu camların farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen DTA analizleri Şekil 5.4'te gösterilmektedir.



Şekil 5.4. LSW-D kodlu camların farklı ısıtma hızlarındaki karşılaştırmalı DTA analizi sonuçları.

DTA eğrilerinden bu bileşim için ısıtma hızına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıkları 499-505°C aralığında değişim göstermektedir. 645-667°C aralığında gözlemlenen birincil ekzotermik pikler lityum metasilikat kristalin fazının oluşumu ile ilgiliyken, 774-812°C aralığında tespit edilen ikincil ekzotermik pikler lityum disilikat ve wollastonit fazlarının birlikte kristallenmesiyle ilgilidir. Lityum disilikat ve wollastonit fazlarının kristallenmesine ilişkin ekzotermik pikler LSW-C kodlu cam bileşiminde ayrı ayrı ayırt edilebilmekle birlikte, CaO içeriğinin LSW-D kodlu bileşimin muhteviyatında daha da fazla artması lityum disilikat fazının oluşumunu daha yüksek sıcaklıklara kaydırmış, bu iki fazın oluşumu tek bir ekzotermik pik ile temsil edilmiştir. Bu durum daha sonraki kısımlarda verilen XRD analizleri ile doğrulanabilmektedir.

Kristallerin camsı faz içerisinde çözünmesine işaret eden ikinci endotermik pik, T_m, LSW-D kodlu cam bileşiminde 932-936°C aralığında gözlemlenmektedir. Bu bileşime ilişkin DTA eğrilerinden elde edilen karakteristik sıcaklıklar Tablo 5.4'te verilmektedir.

Tablo 5.4. LSW-D kodlu camın DTA eğrilerinden belirlenen karakteristik sıcaklıkları.

Cam bileşimi	β (°C dk ⁻¹)	T _g (°C)	T _{p1} (°C)	T _{p2} (°C)	T _m (°C)
LSW-D	10	499	645	774	932
	15	500	653	791	933
	20	503	659	802	934
	25	505	667	812	936

Lityum disilikat sistemine ait camların kristallenme davranışlarına ilişkin literatür incelendiğinde, Zhang ve ark. [90], 65.0 SiO₂-27.5 Li₂O-2.3 K₂O-2.2 Al₂O₃-2.0 ZrO₂-1.0 P₂O₅ (mol.%) bileşiminde yürüttükleri çalışmalarında, ısıtma işlem koşullarının cam-seramiklerin mikroyapı ve özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada camsı geçiş sıcaklığı (T_g), lityum metasilikat fazının kristallenme pik sıcaklığı (T_{p1}) ve lityum disilikat fazının kristallenme pik sıcaklığı (T_{p2}) sırasıyla 488°C, 645°C ve 827°C olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde Ye ve ark. [81], sol-jel ve ergitme yöntemiyle sentezlenen 50.0 SiO₂-36 Li₂O-8 ZrO₂-3 K₂O-2.0 P₂O₅-1 Al₂O₃ (mol.%) bileşimindeki cam-seramiklerin mekanik ve biyoaktif özelliklerini değerlendirdikleri çalışmalarında, özellikle ergitme yöntemiyle elde edilen fritler için T_{p1} ve T_{p2} sıcaklıklarını sırasıyla 620°C ve 734°C olarak raporlamışlardır. Kim ve ark. [91] ise ZnO/K₂O oranının lityum disilikat cam-seramiklerin kristallenme sırası ve mikroyapısı üzerindeki etkisini inceledikleri çalışmalarında, 66.27 SiO₂-27.73 Li₂O-1.5 P₂O₅ (mol.%) temel bileşimine (4.5-x).K₂O-(x).ZnO şeklinde ZnO katkısı eklemiş ve ZnO miktarındaki artışın T_{p1} sıcaklığını 617°C'den 606 °C'ye, T_{p2} sıcaklığını ise 775°C'den 741°C'ye düşürdüğünü raporlamışlardır. Zhao ve ark. [92] tarafından yürütülen bir diğer çalışmada ise, basınçsız sinterleme yöntemiyle üretilen lityum disilikat cam-seramiklerin yoğunluk ve özelliklerindeki gelişim incelenmiştir. 66.0 SiO₂-27.6 Li₂O-1.4 ZrO₂-1.8 K₂O-0.8 P₂O₅-1.8 Al₂O₃-0.6 CeO₂ (molce) bileşimine sahip frit tozlarının kullanıldığı bu çalışmada, ince cam tozları için T_g, T_{p1} ve T_{p2} sıcaklıkları sırasıyla 470°C, 670°C ve 850°C olarak belirlenirken, iri cam tozları için bu sıcaklıklar sırasıyla 482°C, 710°C ve 880°C olarak ölçülmüştür. Bu literatür verilerine ilişkin karşılaştırmalı değerlendirme Tablo 5.9'da özetlenmiştir. 10°C/dk ısıtma hızı özelinde değerlendirildiğinde, mevcut çalışmada T_g, T_{p1} ve T_{p2} sıcaklıkları

LSW-A bileşimi için sırasıyla 440°C, 597°C ve 744°C; LSW-B için 426°C, 608°C ve 734°C; LSW-C için ise 468°C, 626°C ve 743°C olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu karakteristik sıcaklıklar, literatürde bildirilen verilerle uyumlu olup, çalışma bulgularıyla tutarlılık göstermektedir.

5.2. Kristalizasyon Kinetiği Sonuçları

DTA, cam bileşimlerinin kristallenme kinetiğini incelemek için etkili ve kullanışlı bir yöntemdir. Genel olarak, camların kristalizasyon kinetiğini incelemek için hem izotermal hem de izotermal olmayan teknikler kullanılabilirken, 5°C/dk, 10°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk vb. sabit bir ısıtma hızı kullanan izotermal olmayan yöntem, soğutma ve ısıtma hızlarının belirlenmesinde esneklik ve basitlik sağlaması nedeniyle daha yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Avrami parametresi (n) ve kristallenme aktivasyon enerjisi (E_a), camların kristal büyüme mekanizmasını ve kristallenme kabiliyetini değerlendirmek için anahtar kinetik parametrelerdir. Bu parametreler, farklı ısıtma hızlarında DTA sonuçlarından elde edilen verilerle uygun denklemler kullanılarak hesaplanabilmektedir [93-96]. LSW kodlu camlar için kinetik parametrelerin belirlenmesi ve sonuçların karşılıklı olarak doğrulanabilmesi için farklı yaklaşımlar kullanılmıştır. Bu amaçla kristalizasyon aktivasyon enerjisi değerlerinin belirlenmesinde Kissinger, Ozawa ile birlikte Matusita ve Sakka metotlarından faydalanılırken, Avrami sabiti (n) ise Ozawa yöntemiyle belirlenmiştir.

5.2.1. Kissinger yöntemi

Kissinger yöntemi [97], birinci dereceden reaksiyonlarda izotermal olmayan analiz yoluyla, kristallenme pik sıcaklıklarının maksimumunun diğer bir deyişle tepe noktasının ısıtma hızlarına bağımlı olarak değişiminin incelenmesine dayalı bir metot olup, cam bileşimlerinde kristallenme için gerekli aktivasyon enerjisini (E_a) hesaplamak için oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

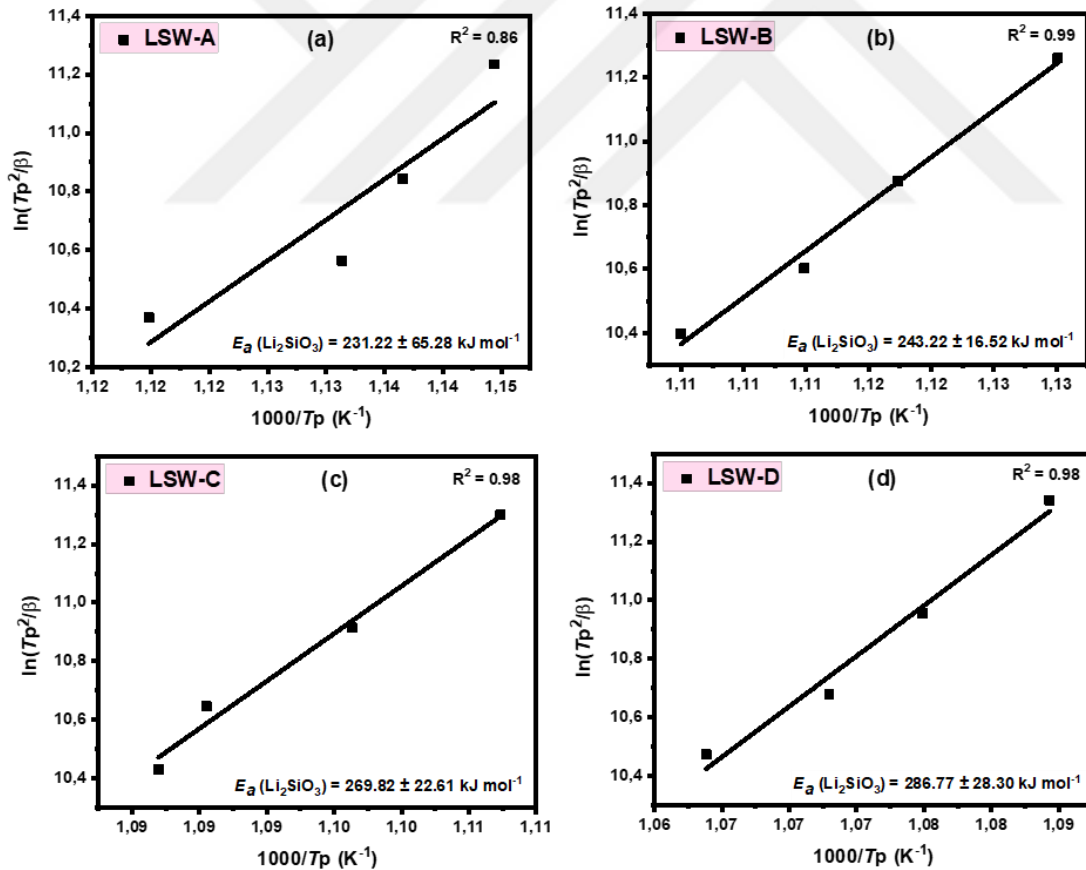
Kristalizasyon aktivasyon enerjisini (E_a) belirlemek için Kissinger eşitliği (5.1) aşağıdaki gibi ifade edilebilir [98]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + C \quad (5.1)$$

Burada " β " ısıtma hızını, " T_p " kristallenme pikinin maksimum olduğu sıcaklığı ve " R " gaz sabitini temsil eder. Kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a), $\ln(T_p^2/\beta)$ 'ya karşılık

Çizilen $1000/T_p$ grafiklerine doğrusal regresyon uygulanarak elde edilen eğrilerin eğiminden hesaplanabilir.

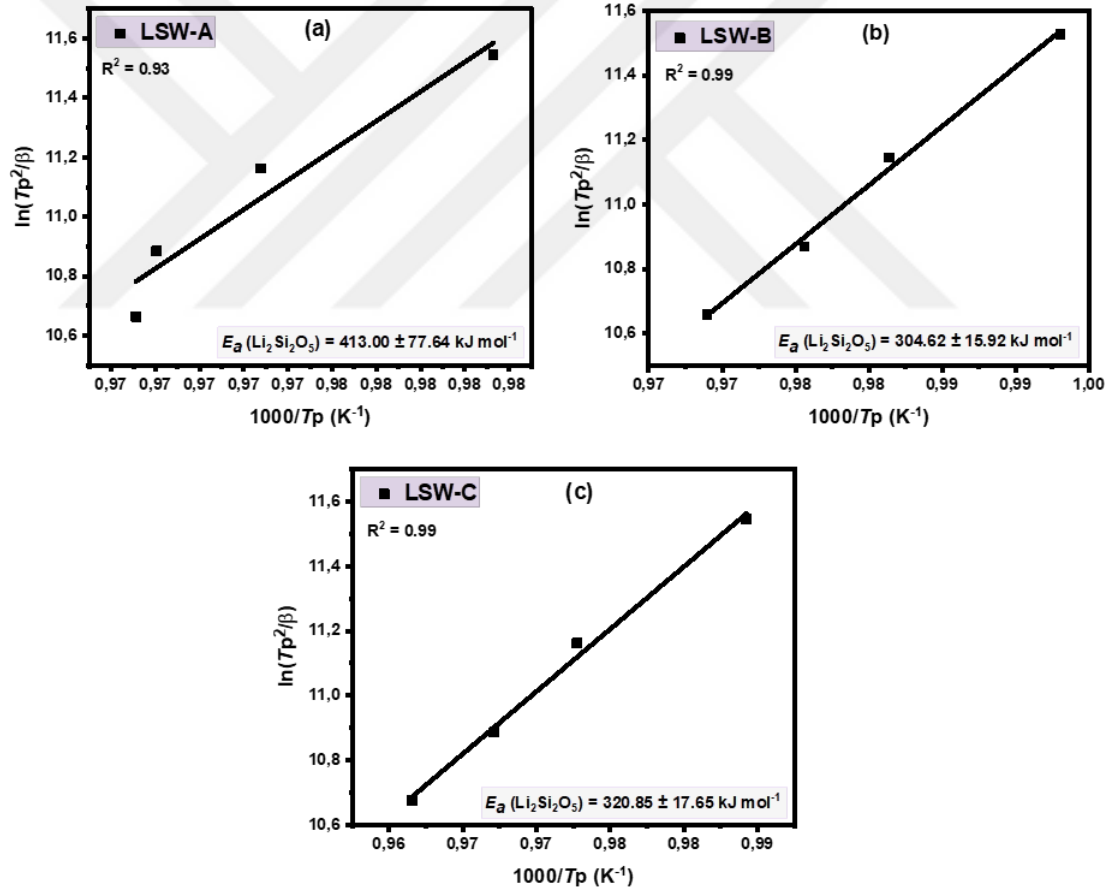
Şekil 5.5'te LSW kodlu camlar için birinci kristallenme pikinin maksimumlarından $\ln(T_p^2/\beta)$ 'ya karşılık çizilen $1000/T_p$ grafikleri verilmekte olup, hesaplanan Kissinger aktivasyon enerjisi değerleri ilgili grafiklerin içerisinde verilmektedir. Grafiklerden görülebileceği üzere lityum metasilikat fazının LSW kodlu camlarda kristallenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi $231.22 \pm 65.28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ile $286.77 \pm 28.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ aralığında değişim göstermektedir. Genel bir eğilim olarak lityum metasilikat fazının kristallenmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi LSW-A bileşiminden LSW-D bileşimine doğru artma eğilimi göstermektedir. Birinci kristallenme pikinden kristalizasyon aktivasyon enerjisi en düşük olarak LSW-A bileşiminde $231.22 \pm 65.28 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanırken, LSW-B için $243.22 \pm 16.52 \text{ kJ mol}^{-1}$, LSW-C için $269.82 \pm 22.61 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve LSW-D bileşimi için $286.77 \pm 28.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dür.



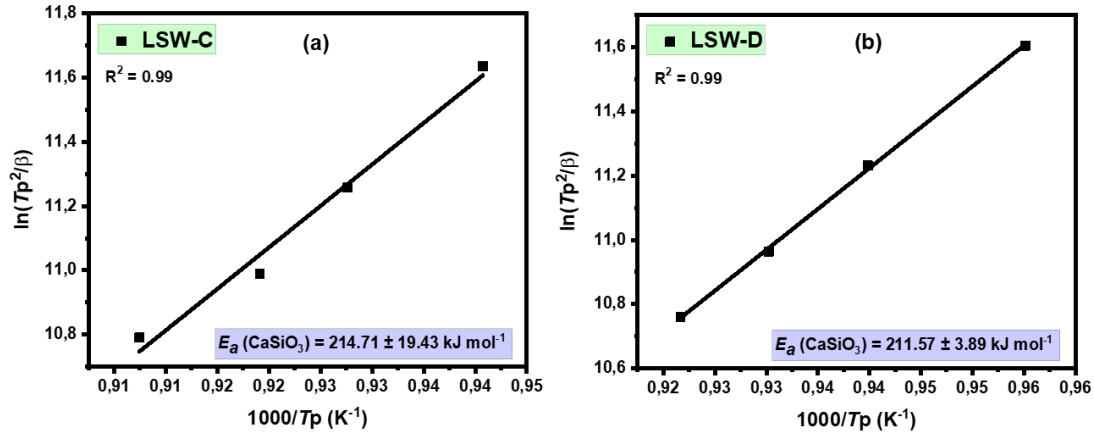
Şekil 5.5. Lityum metasilikat fazının kristallenmesine atfedilen birinci ekzotermik piklerden a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(T_p^2/\beta)$ 'ya karşılık $1000/T_p$ grafikleri.

DTA eğrilerinde lityum disilikat fazının kristallenmesine işaret eden ikinci kristallenme piklerinin maksimumundan farklı ısıtma hızlarında çizilen (Tp^2/β) 'ya karşılık $1000/Tp$ grafikleri Şekil 5.6'da verilmektedir. LSW-A camında lityum disilikat fazının kristalizasyonu için gerekli Kissinger aktivasyon enerjisi $413.00 \pm 77.64 \text{ kJ mol}^{-1}$, LSW-B camı için $304.62 \pm 15.92 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve LSW-C camı için $320.85 \pm 17.65 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

LSW-C ve LSW-D kodlu cam bileşimlerinin DTA eğrilerinde wollastonit fazının kristallenmesine işaret eden kristallenme piklerinin maksimumundan farklı ısıtma hızlarında çizilen (Tp^2/β) 'ya karşılık $1000/Tp$ grafikleri Şekil 5.7'de verilmiştir. LSW-C ve LSW-D kodlu camlar için Kissinger aktivasyon enerjileri sırasıyla $214.71 \pm 19.43 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $211.57 \pm 3.89 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 5.6. Lityum disilikat fazının kristallenmesine atfedilen ekzotermik piklerden a) LSW-A, b) LSW-B ve c) LSW-C kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(Tp^2/\beta)$ 'ya karşılık $1000/Tp$ grafikleri.



Şekil 5.7. Wollastonit fazının kristallenmesine atfedilen ekzotermik piklerden a) LSW-C ve b) LSW-D kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(T_p^2/\beta)$ 'ya karşılık $1000/T_p$ grafikleri.

5.2.2. Ozawa yöntemi

Ozawa yöntemi, kristalizasyon aktivasyon enerjisinin (E_a) hesaplanması için kullanılan bir başka yaklaşım modeli olup bu yöntem ısıtma hızı (β) ile kristallenme pik sıcaklığı (T_p) arasındaki ilişkiyi dikkate alır. Kristallenme için aktivasyon enerjisi (E_a) Eşitlik (5.2) kullanılarak belirlenebilmektedir [99]:

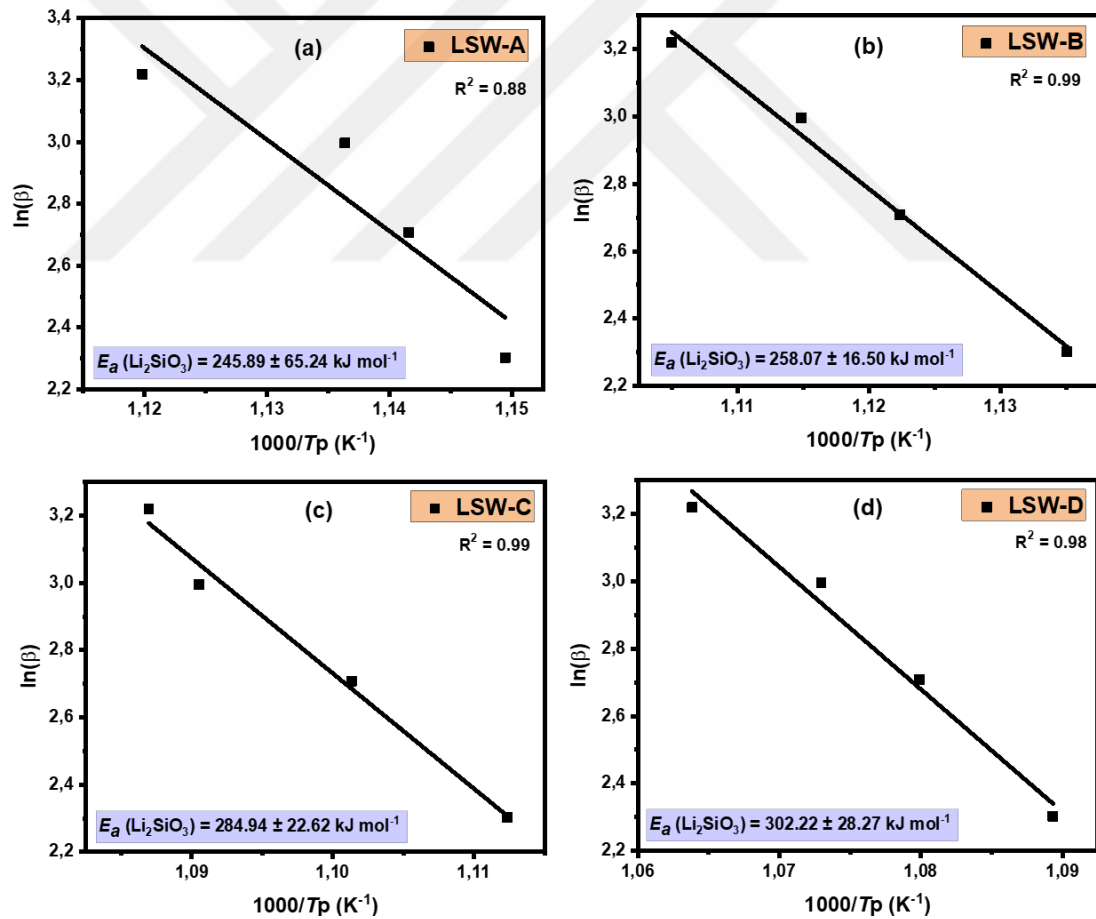
$$\ln(\beta) = -\frac{E_a}{RT_p} + C \quad (5.2)$$

Burada " β " ısıtma hızını, " T_p " kristallenme pikinin maksimum olduğu sıcaklığı ve " R " gaz sabitini temsil eder. Kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a), $\ln(\beta)$ 'ya karşılık çizilen $1000/T_p$ grafiklerine doğrusal regresyon uygulanarak elde edilen eğrilerin eğiminden hesaplanabilir.

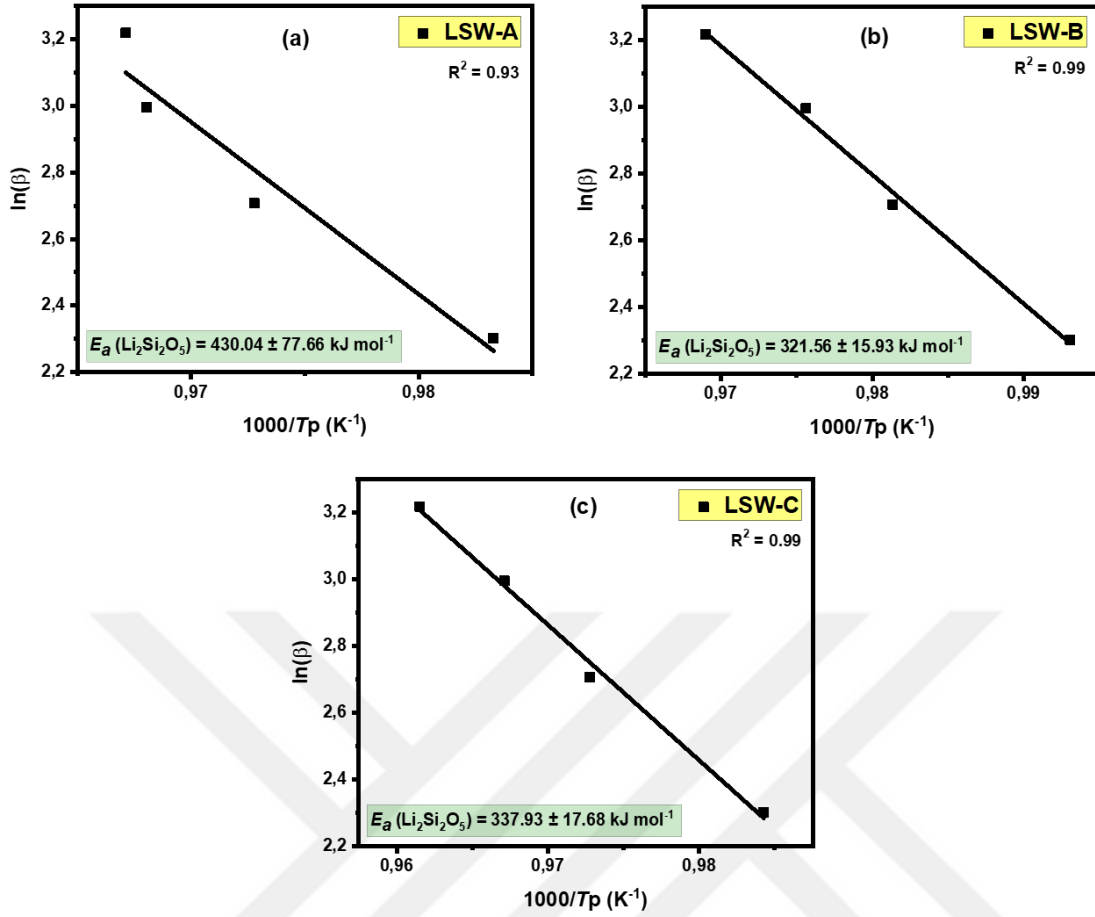
LSW kodlu camlarda lityum metasilikat fazının kristallenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi değerlerinin hesaplanabilmesi için pik maksimumlarından farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(\beta)$ 'ya karşılık $1000/T_p$ grafikleri Şekil 5.8'de verilmektedir. Hesaplanan Ozawa kristalizasyon aktivasyon enerjisi değerleri ise ilgili grafiklerin içerisinde verilmektedir. Grafiklerden de analiz edilebileceği üzere lityum metasilikat fazının kristalizasyonu için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Kissinger yöntemiyle hesaplanan değerlerle önemli ölçüde benzerdir ve LSW-A bileşiminden LSW-D bileşimine doğru artma eğilimi sergilemektedir. Birinci ekzotermik piklerden hesaplanan Ozawa aktivasyon enerjisi değerleri LSW-A, LSW-B, LSW-C ve LSW-D

camları için sırasıyla $245.89 \pm 65.24 \text{ kJ mol}^{-1}$, $258.07 \pm 16.50 \text{ kJ mol}^{-1}$, $284.94 \pm 22.62 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $302.22 \pm 28.27 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

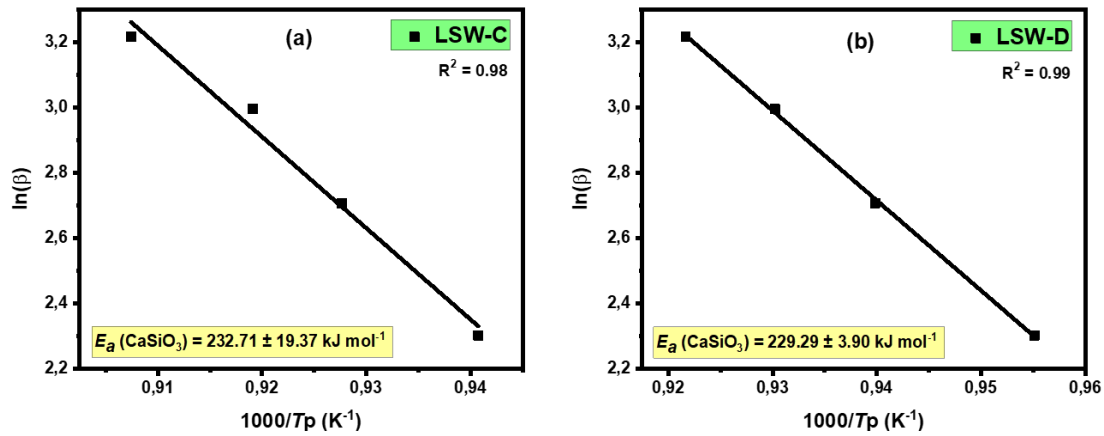
Lityum disilikat fazının kristallenmesine işaret eden ekzotermik piklerin maksimumuna karşılık gelen sıcaklıklardan farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(\beta)$ 'ya karşılık $1000/T_p$ grafikleri Şekil 5.9'da verilmektedir. Ozawa yönteminde LSW-A bileşiminde bahsi geçen fazın kristalizasyonu için aktivasyon enerjisi $430.04 \pm 77.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ ile en yüksek değere sahipken, LSW-B bileşimi için aktivasyon enerjisi $321.56 \pm 15.93 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerine azalmış ve LSW-C bileşiminde ise $337.93 \pm 17.68 \text{ kJ mol}^{-1}$ ile tekrar yükselme trendine girmiştir. Kinetik yaklaşıma bağlı olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri küçük farklılıklar göstermekle birlikte bu iki yöntem birbiri ile tutarlıdır ve kompozisyona bağlı olarak aktivasyon enerjileri benzer eğilimi sergilemektedir.



Şekil 5.8. Lityum metasilikat fazının kristallenmesine atfedilen birinci ekzotermik piklerden a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(\beta)$ 'ya karşılık $1000/T_p$ grafikleri.



Şekil 5.9. Lityum disilikat fazının kristallenmesine atfedilen ekzotermik piklerden a) LSW-A, b) LSW-B ve c) LSW-C kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(\beta)$ 'ya karşılık $1000/T_p$ grafikleri.



Şekil 5.10. Wollastonit fazının kristallenmesine atfedilen ekzotermik piklerden a) LSW-C ve b) LSW-D kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(\beta)$ 'ya karşılık $1000/T_p$ grafikleri.

LSW-C ve LSW-D camlarında wollastonit fazının kristallenebilmesi için gerekli aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılan $\ln(\beta)$ 'ya karşılık $1000/T_p$ grafikleri Şekil 5.10'da verilmektedir. Ozawa kristallenme aktivasyon enerjileri bu iki cam

kompozisyonu için sırasıyla $232.71 \pm 19.37 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $229.29 \pm 3.90 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

5.2.3. Matusita ve Sakka yöntemi

Ozawa ve Kissinger yaklaşımları, kinetik hesaplamalar için yaygın olarak kullanılmasına rağmen, çekirdeklenme ve kristal büyüme adımlarını hesaba katmadıkları için camlar gibi amorf yapıların kinetik parametrelerini tahmin etmede bazı kısıtlamalara sahip olduğu düşünülmektedir [100]. Bu nedenle Matusita, büyüme mekanizmasını (yüzey veya bulk kristalizasyonu) ve camdaki kristalin boyutsallığını dikkate alarak kristallenme süreci boyunca kristal büyüme aşamasında değişen çekirdek sayısına dayalı farklı bir yaklaşım sunmuştur [101]. Matusita kristal büyümesi için gerekli aktivasyon enerjisini (E_a) şu şekilde tanımlamıştır (5.3):

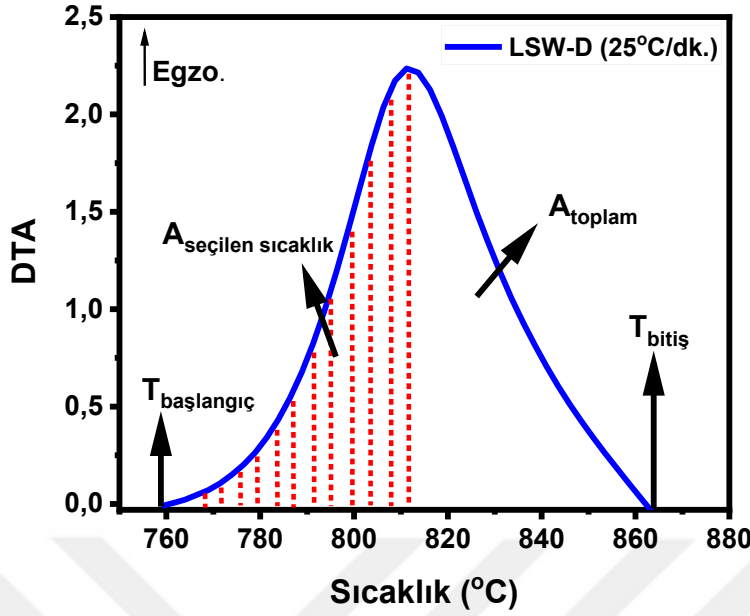
$$\ln[-\ln(1 - \chi)] = -n \ln \beta - 1.052m \frac{E_a}{RT} + C \quad (5.3)$$

Burada “ χ ” kristallenme hacim kesri, “ β ” ısıtma hızı, “ T ” kristallenme hacim kesrine karşılık gelen sıcaklık, “ R ” gaz sabiti, “ n ” Avrami parametresi ve “ m ” kristallerin boyutluluğudur. Bu denklemde, eğer cam ısıtma işleminden önce yeterli sayıda çekirdek içeriyorsa “ n ” değeri “ m ” ye eşittir, ancak çekirdeklenme ısıtma işlemi sırasında meydana gelirse, başka bir deyişle cam başlangıçta hiç çekirdek içermiyorsa “ n ” değeri “ $m+1$ ”e eşittir [102].

Bir camın belirli bir sıcaklıktaki kristallenme hacim oranı (χ), (5.4)’te verilen eşitlik kullanılarak DTA eğrilerinden hesaplanabilir [103]:

$$\chi = A_s / A_t \quad (5.4)$$

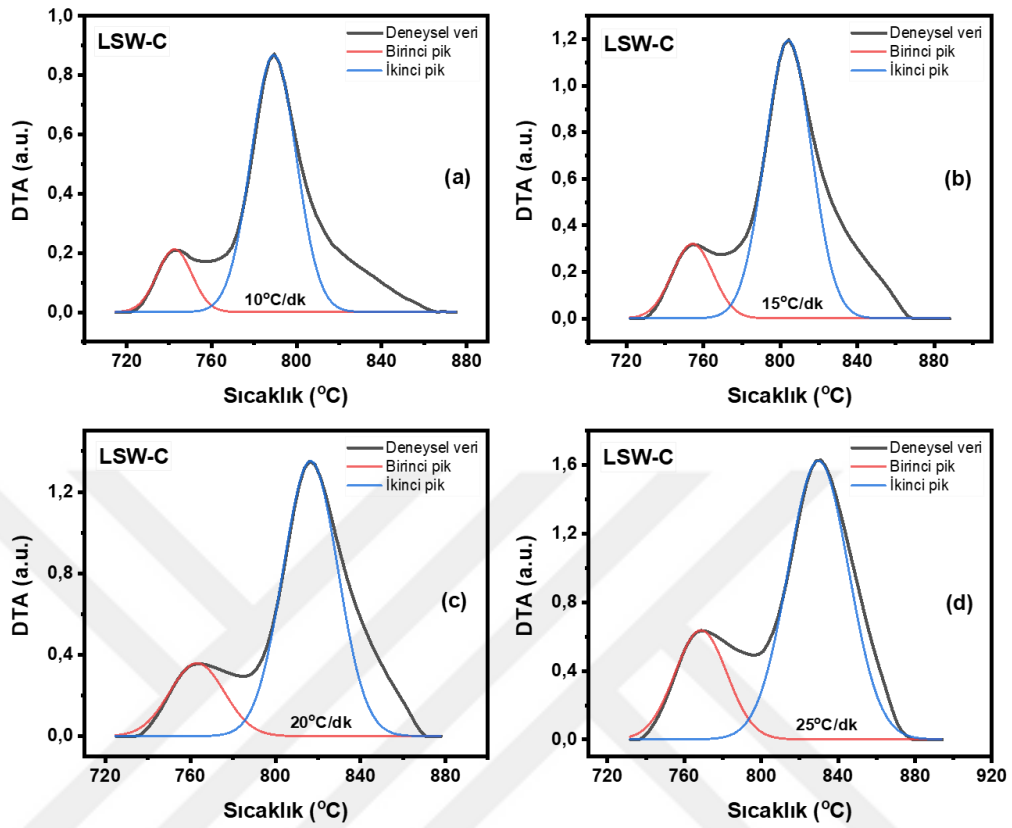
Bu denklemde A_t kristallenme başlangıç ve tamamlanma sıcaklıklarını temsil eden T_b ve T_s sıcaklıkları arasındaki kristallenme pikinin toplam alanını, A_s ise T_b ile belirli bir T sıcaklığı arasında kalan alanı temsil etmektedir. Şekil 5.11’de söz konusu alanların hesaplanmasının şematik olarak gösterimi 761-862°C aralığında LSW-D numunesine ait 25°C/dk ısıtma hızındaki DTA eğrisinden verilmektedir.



Şekil 5.11. Kinetik çalışmalarda cam kompozisyonları için kristallenme hacim kesri hesaplanırken kullanılan terimlerden kristallenme başlangıç sıcaklığı (T_b), kristallenme tamamlanma sıcaklığı (T_s), seçilen sıcaklık için alan (A_s) ve kristallenme sürecinin tamamı için eğri altında kalan alanın (A_t) gösterimi (LSW-D camı ve 25°C/dk. ısıtma hızı).

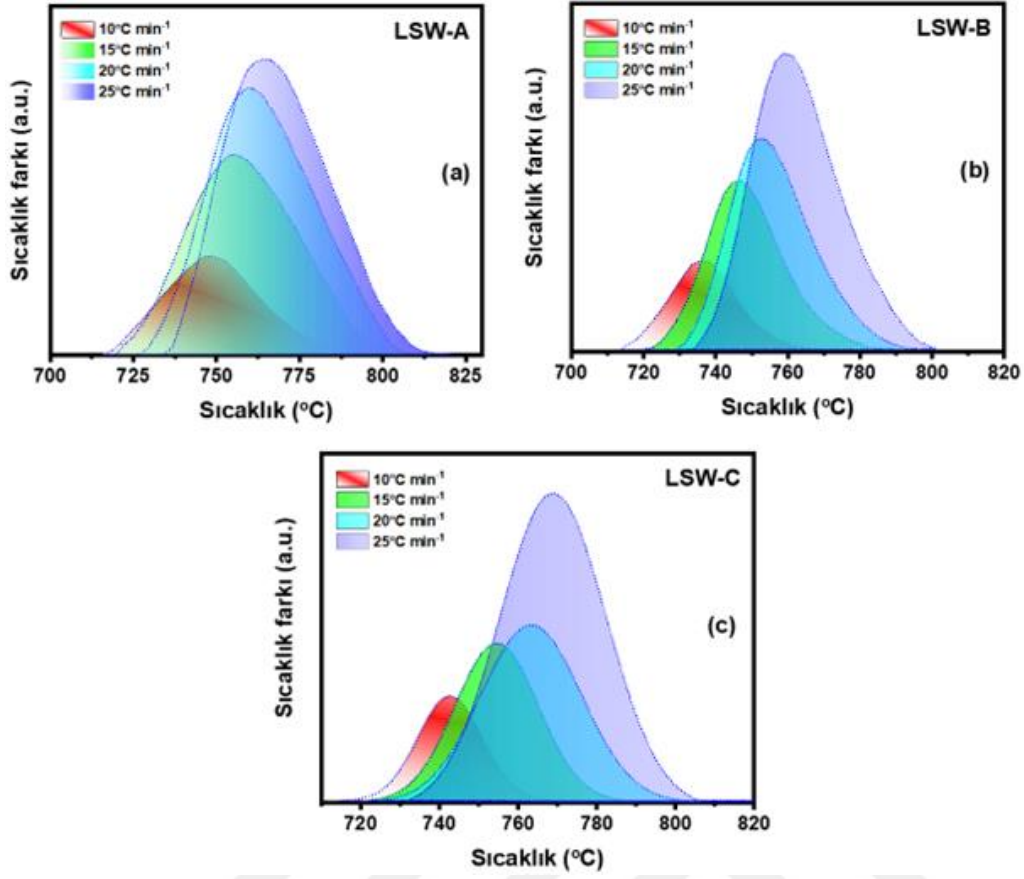
Şekil 5.13 ve 5.14'te ana hat çizgisinin düzeltilmesi (baseline correction) işleminin ardından sırasıyla lityum disilikat ve wollastonit fazlarının kristallenme aşamasında ekzotermik piklerden karşılaştırmalı olarak çizilmiş DTA eğrileri verilmektedir. LSW-C kodlu camların farklı ısıtma hızlarındaki DTA analizleri incelendiğinde lityum disilikat ve wollastonit fazlarının kristallenmesine işaret eden iki ayrı ekzoterm olduğu görülebilmektedir. Bu iki ekzotermi tepeler noktasından tespit edilen sıcaklıklar yardımıyla bu bileşimde Kissinger ve Ozawa aktivasyon enerjisi hesaplamaları kolaylıkla yapılabilmesine rağmen, Matusita ve Sakka yöntemiyle aktivasyon enerjisi hesaplamalarında ve aynı zamanda Ozawa yöntemi kullanılarak Avrami sabiti (n)'in bulunmasında kristallenme kesrinin (χ) hesap edilmesi bir zorunluluktur. Bu durumda üst üste bindiği diğer bir tabirle örtüştüğü gözlemlenen LSW-C camının DTA eğrilerine analizlerin daha sağlıklı bir şekilde yürütülebilmesi için dekonvülasyon işlemi uygulanmış olup, sonuçlar Şekil 5.12'de verilmektedir. Bu işlemlerde ilk olarak, taban çizgisi düzeltilmesi uygulanmış (baseline correction) ve ardından tüm veri noktaları herhangi bir kısıtlama olmaksızın kullanılarak Gaussian fonksiyonu ile pik uyumlandırması (peak fitting) yapılmıştır. Gaussian fonksiyonunun seçilme nedeni, eğrinin şeklini en iyi şekilde temsil etmesidir. Dekonvölüsyon işlemi sonrasında pik

alanları integral alınarak hesaplanmış ve bu bilgiler reaksiyon gerçekleşme oranı hesaplamalarında kullanılmıştır.

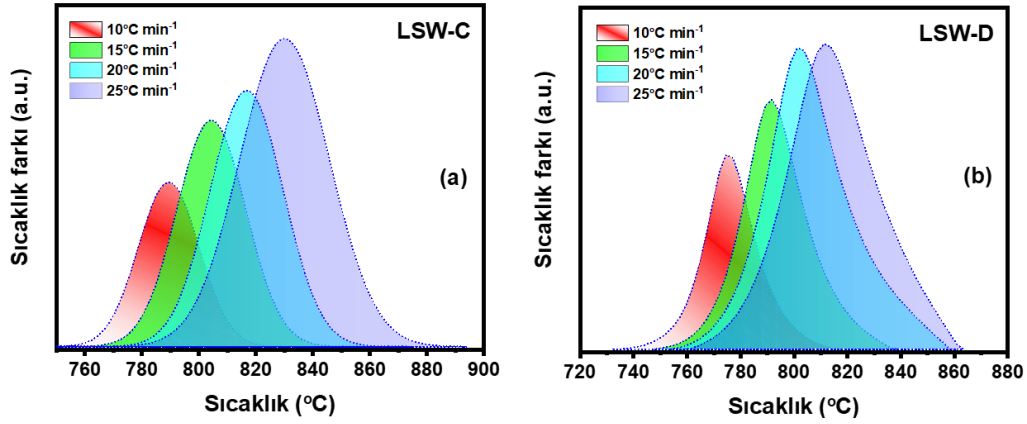


Şekil 5.12. LSW-C kodlu camların a) 10°C/dk, b) 15°C/dk, c) 20°C/dk ve d) 25°C/dk ısıtma hızında izotermal olmayan DTA eğrileri ile birlikte dekonvüsyon işlemi sonrası uyumlandırılmış (fitted) birinci ve ikinci kristallenme pikleri.

Grafikler incelendiğinde artan ısıtma hızı ile doğru orantılı olarak kristallenme piklerinin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı ve piklerin şiddetlerinin arttığı gözlemlenmektedir. Bu durum, çekirdeklenme ve takip eden kristal büyüme süreci için birim zamanda gereken enerji miktarının daha yüksek ısıtma hızlarında yüksek olması, daha düşük ısıtma hızlarında ise ısıtmanın camsı yapı içerisine aktarılması için yeterli zamanın mevcut olmasıyla açıklanabilir. Bu nedenle, daha yüksek ısıtma hızları kristallenme sürecini daha yüksek sıcaklıklara ertelemektedir [104-106]. Artan ısıtma hızı ile kristallenme pik sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara tırmanması farklı yaklaşımlarla kristallenme için aktivasyon enerjisi hesaplamalarını olanaklı hale getirmektedir.



Şekil 5.13. Lityum disilikat fazının kristallenme aşamasında a) LSW-A, b) LSW-B ve c) LSW-C camları için farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrilerinin karşılaştırmalı gösterimi.

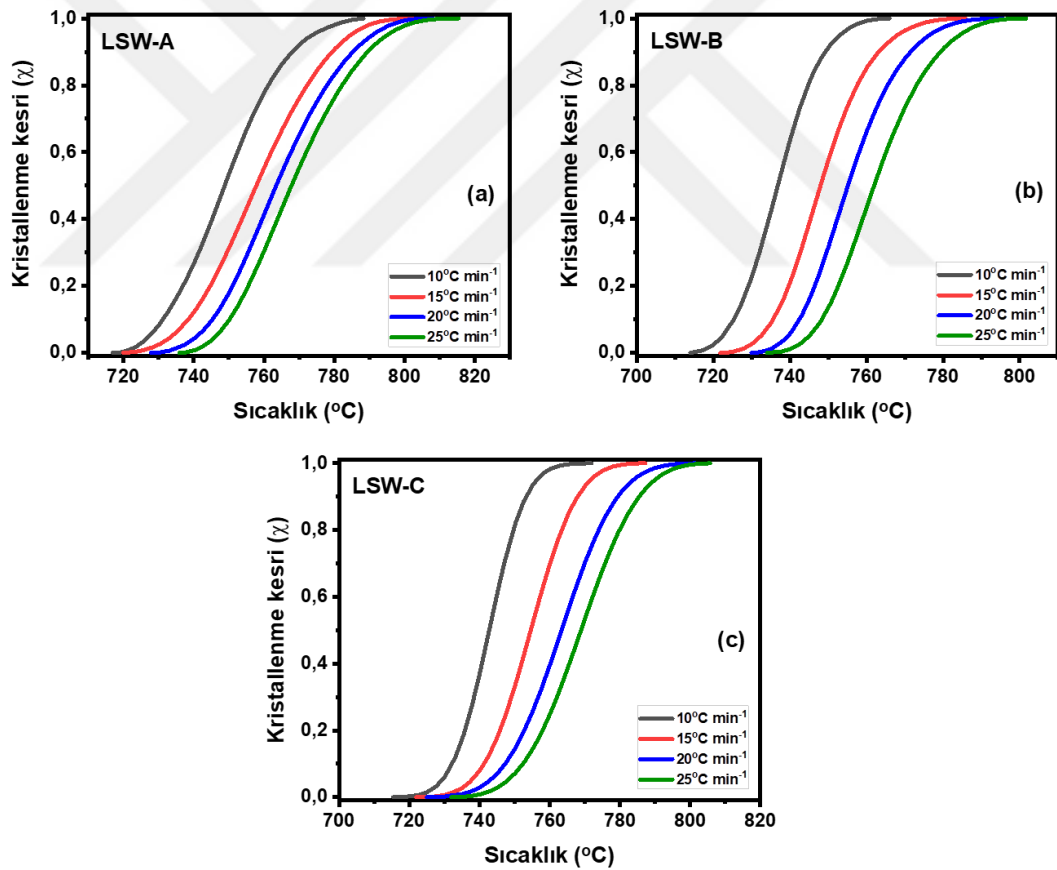


Şekil 5.14. Wollastonit fazının kristallenme aşamasında a) LSW-C ve b) LSW-D camları için farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrilerinin karşılaştırmalı gösterimi.

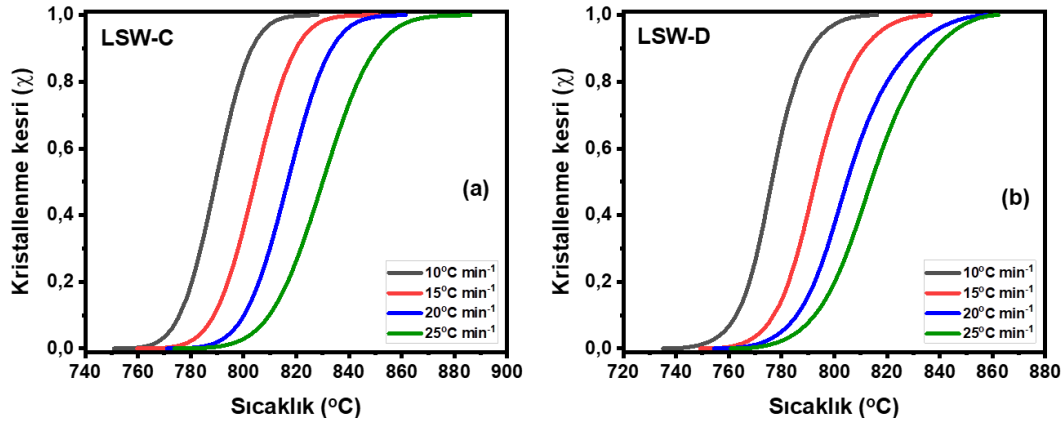
Lityum disilikat ve wollastonit fazlarının kristallenmesine ilişkin LSW kodlu camlar için farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilen kristallenme kesri (χ) grafikleri tipik sigmoidal davranış sergilemekte olup Şekil 5.15 ve 5.16’da karşılaştırmalı olarak verilmektedir. “S” şeklinde gözlemlenebilen eğriler, camısı

matris içinde çekirdeklenme ve onu takip eden büyüme adımları yoluyla kristallerin oluşumunu tanımlamaktadır. Yukarıda bahsedilen kristallenme süreci, farklı ısıtma hızlarında çizilen kristallenme kesri (χ)-sıcaklık diyagramlarındaki farklı karakteristik bölgelerden (ilk aşamada düşük bir eğim, eğimin bir bükülme noktasına yükselmesi ve son olarak tekrar düşük eğimle maksimum değere yaklaşması) ayırt edilebileceği üzere üç aşamada ifade edilebilir:

- Çekirdeklenmenin baskın olduğu ve düşük bir dönüşüm oranıyla sonuçlanan yavaş bir başlangıç aşaması,
- Çekirdeklerin camsı matristen hızla büyüdüğü daha yüksek eğimli ikinci bir bölge ve
- Camsı fazın azaldığı ve kristallerin yeterli boyuta ulaştığı bir doygunluk aşamasıdır [107, 108].



Şekil 5.15. Farklı ısıtma hızlarında lityum disilikat fazının kristallenme pikinden a) LSW-A, b) LSW-B ve c) LSW-C camlarının kristallenme oranı.



Şekil 5.16. Farklı ısıtma hızlarında wollastonit fazının kristallenme pikinden a) LSW-C ve b) LSW-D camlarının kristallenme oranı.

Kinetik parametreler arasında Avrami parametresi (n), Tablo 5.5'te gösterildiği gibi kristal büyümesinin boyutluluğu ile birlikte hacim veya yüzey kristallenmesi de dahil olmak üzere kristallenme mekanizmasını gösteren bir parametredir ve Eşitlik (5.5) kullanılarak hesaplanabilir:

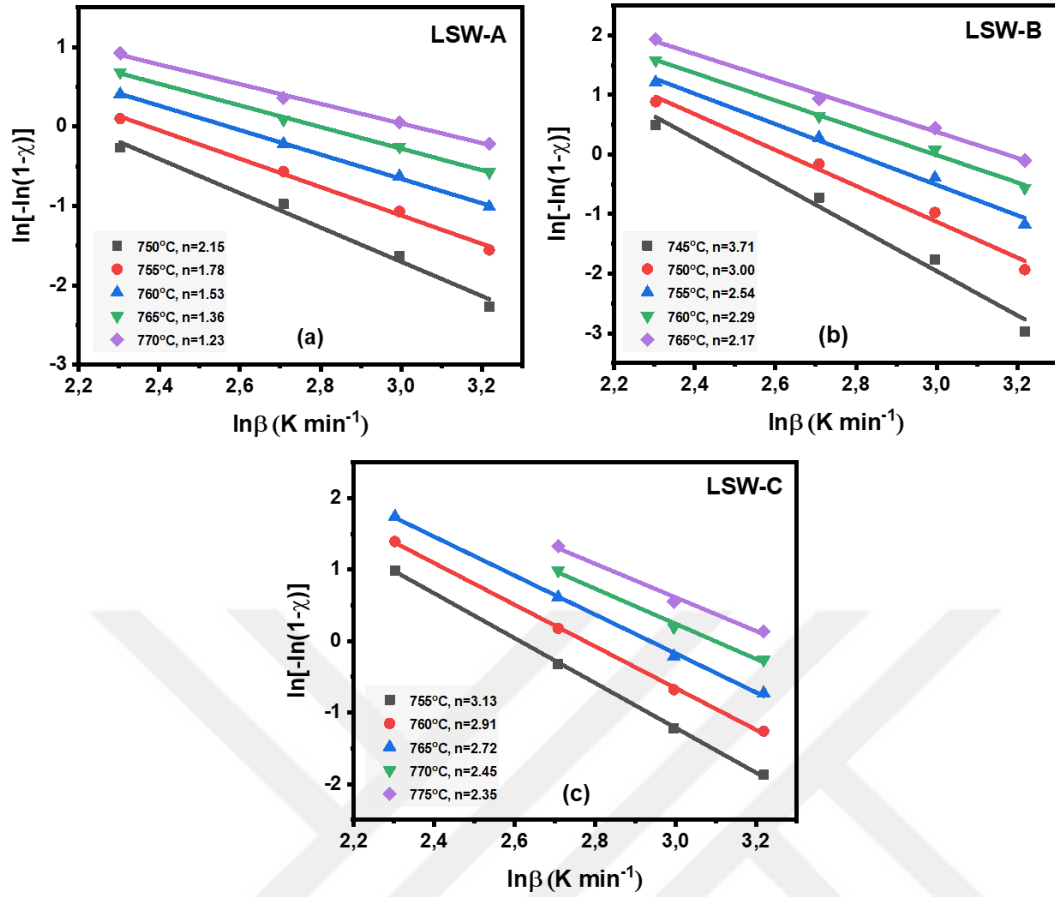
$$\ln[-\ln(1 - \chi)] = -n \ln \beta + C \quad (5.5)$$

Avrami parametresinin 0 ile 1 arasındaki bir değeri yüzey kristallenmesinin meydana geldiğini gösterirken, 1'den büyük bir değer yapı içinde hacim kristallenmesinin varlığını ifade eder. Hacim kristallenmesi genellikle üç farklı modda gerçekleşirken; $n=2$ tek boyutlu kristal büyümesini, $n=3$ iki boyutlu kristal büyümesini ve $n=4$ üç boyutlu kristal büyümesini göstermektedir [107].

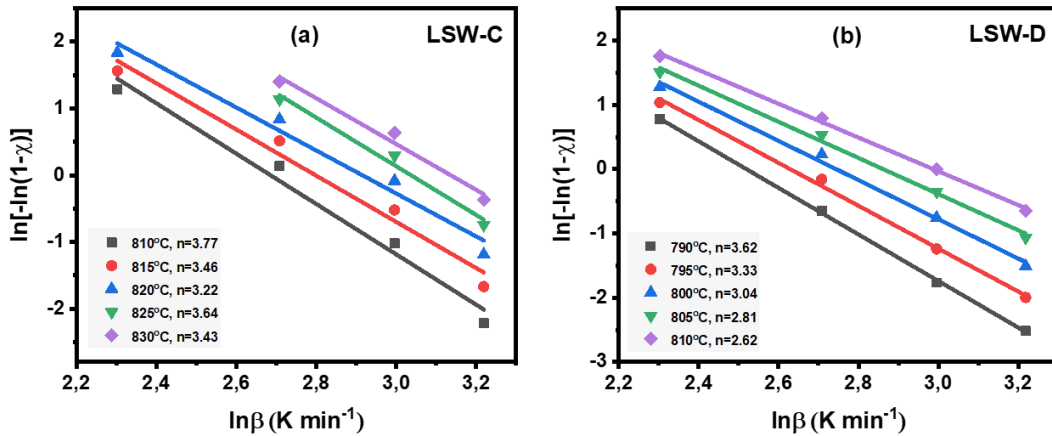
Tablo 5.5. Avrami parametresinin (n) kristallenme mekanizmasına bağlı olarak değişimi [104].

Kristallenme mekanizması		n
Hacim kristalizasyonu	Üç boyutlu kristal büyümesi	4
	İki boyutlu kristal büyümesi	3
	Bir boyutlu kristal büyümesi	2
Yüzey kristalizasyonu		1

Eşitlik (5.5)'ten, Avrami sabitinin (n) değeri, LSW kodlu camlar için seçilen beş farklı sıcaklıkta farklı ısıtma hızları için $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 'e karşı çizilen $\ln(\beta)$ eğrilerinin eğiminden hesaplanmıştır. Şekil 5.17'de lityum disilikat fazının kristallenme piklerinden LSW-A, LSW-B ve LSW-C kompozisyonları için seçilen sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 'e karşı çizilen $\ln(\beta)$ grafikleri verilmekte olup, bileşim özelinde hesaplanan Avrami sabitleri de ilgili grafiklerin içerisinde ayrıca sunulmuştur. Grafiklerden görülebileceği üzere LSW-A camı için n sabiti 750-770°C sıcaklık aralığında 2.15-1.23, LSW-B camı için 745-765°C sıcaklık aralığında 3.71-2.17 ve LSW-C kodlu cam için ise 755-775°C sıcaklık aralığında 3.13-2.35 değerleri arasında değişim göstermektedir. Avrami sabitinin ortalama değeri ise bu üç bileşim için sırasıyla 1.61, 2.74 ve 2.71 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan fark edilebileceği üzere hesaplanan “ n ” değerleri sabit bir değer olmayıp sıcaklıkla birlikte diğer bir tabirle kristallenme yüzdesine bağlı olarak azalma eğilimi göstermektedir. Bu durum ise camlarda lityum disilikat fazının kristallenme periyodunda çekirdeklenme ve kristal büyüme süreçlerinin sabit kalmadığını ortaya koymaktadır. Kristallenmenin başlangıcında LSW-B ve LSW-C camlarında iki boyutlu kristal büyümesi baskın durumundayken, LSW-A camında ise tek boyutlu kristal büyümesi görülmektedir. Ancak kristallenme süreci ilerledikçe Avrami sabitindeki azalma büyüme mekanizmasının LSW-B ve LSW-C camlarında da iki boyutlu kristal büyümesinden tek boyutlu kristal büyümesine doğru kayma eğilimini göstermektedir. Bu durum kristal morfolojisi açısından incelendiğinde LSW-A kodlu cam-seramiklerde tespit edilen lityum disilikat kristallerinin belirgin yüksek boy/en oranına sahip çubuksu formundan ayırt edilebilmektedir. Benzer şekilde LSW-B ve LSW-C kodlu cam-seramik örneklerin SEM analizlerinde de ayırt edilebilen çubuksu kristaller LSW kodlu cam-seramiklerde tek boyutlu kristal büyümesini doğrulamaktadır. LSW-A kodlu cam-seramiklerde tespit edilen kristallerin boy/en oranı daha yüksekken, LSW-B bileşiminden LSW-C bileşimine doğru bahsi geçen bu oran azalmakta ve çubuksu kristaller kabalaşmaktadır. Bu durum Avrami hesaplamalarını da doğrulamaktadır.



Şekil 5.17. a) LSW-A, b) LSW-B ve c) LSW-C camlarında lityum disilikat fazının kristallenmesinde Avrami parametresinin (n) belirlenebilmesi için seçilen sıcaklıklarda $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 'e karşılık çizilen $\ln(\beta)$ grafikleri.



Şekil 5.18. a) LSW-C ve b) LSW-D camlarında wollastonit fazının kristallenmesinde Avrami parametresinin (n) belirlenebilmesi için seçilen sıcaklıklarda $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 'e karşılık çizilen $\ln(\beta)$ grafikleri.

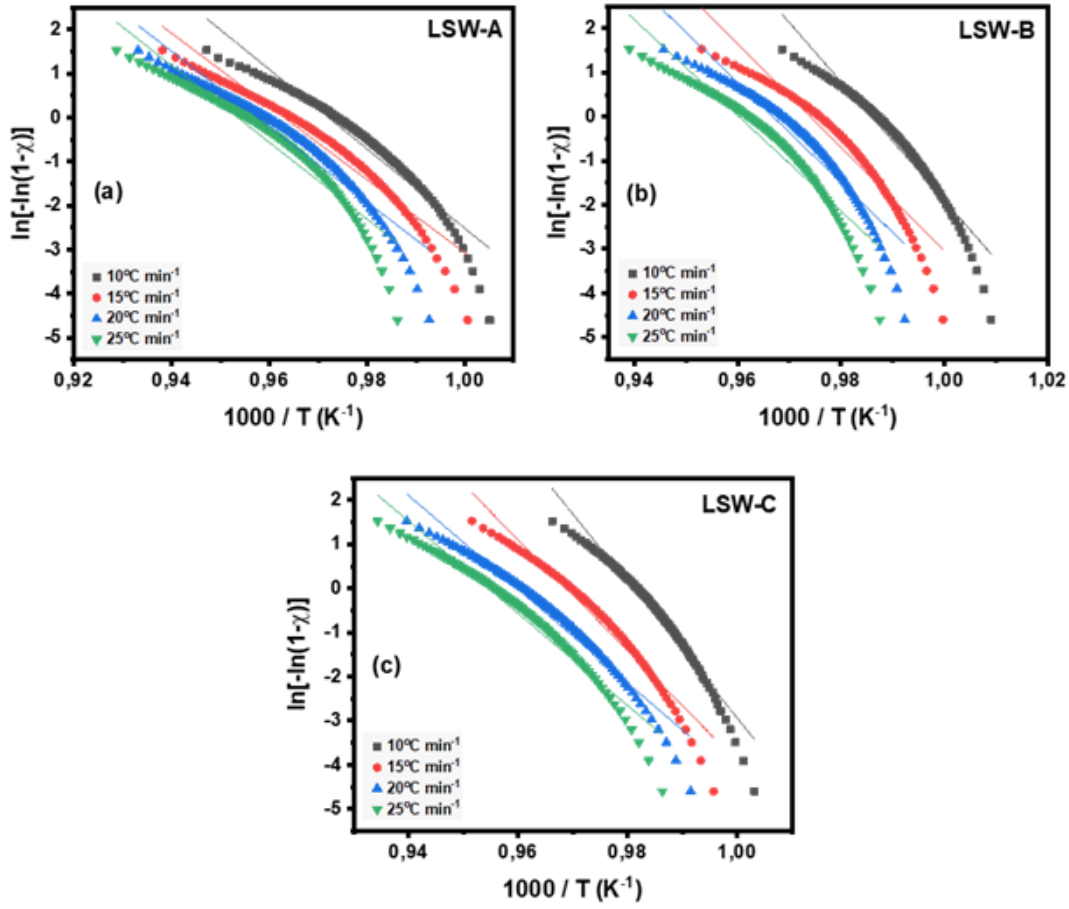
Şekil 5.18'de wollastonit fazının kristallenme pikinden LSW-C ve LSW-D kompozisyonları için seçilen sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanan Avrami sabitleri ilgili $\ln[-\ln(1-\chi)]$ 'e karşı çizilen $\ln(\beta)$ grafiklerinin içerisinde verilmiştir.

LSW-A ve LSW-B camlarının DTA analizlerinde wollastonit fazının kristallenmesini temsil eden bir ekzotermik pik gözlemlenemediğinden bu bileşimler için Avrami sabiti sadece lityum disilikat fazının kristallenmesi için hesaplanırken, LSW-C bileşiminde lityum disilikat ve wollastonit fazlarının kristallenme sıcaklıkları birbiri ile kısmen örtüştüğünden pik dekonvülyasyonu sonrasında lityum disilikat ve wollastonit fazları için Avrami sabiti hesaplanabilmiştir. LSW-D camı için ise wollastonit ve lityum disilikat fazlarının kristallenme piki tamamen örtüştüğünden Avrami parametresine ilişkin hesaplamalar sadece wollastonit fazının kristallenmesi için gerçekleştirilebilmiştir.

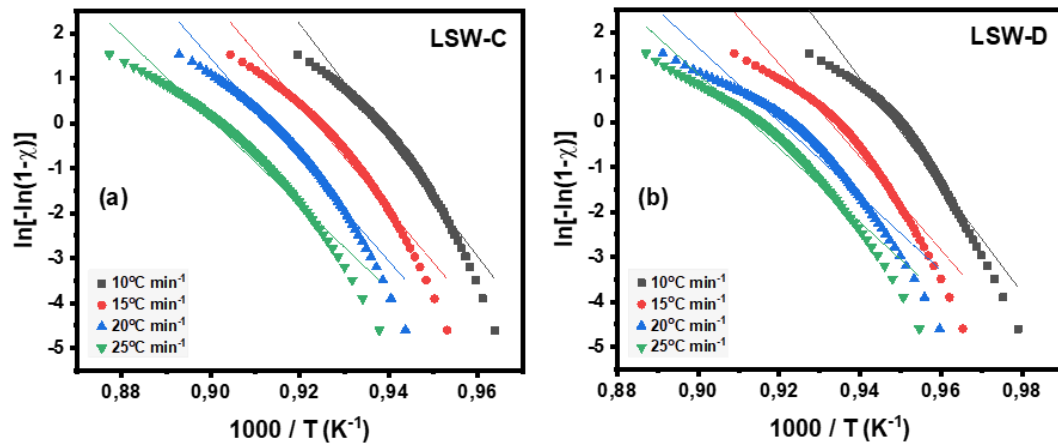
Şekil 5.18'den görülebileceği üzere wollastonit fazının kristallenmesine işaret eden ekzotermik piklerden gerçekleştirilen hesaplamalarda, LSW-C camı için n sabiti 810-830°C sıcaklık aralığında 3.77-3.43 değerleri arasında değişmekte olup, ortalama 3.50 olarak hesaplanmıştır. LSW-D bileşimi için ise n değeri 790-810°C sıcaklık aralığında 3.62-2.62 değerleri arasında değişmekte olup ortalama 3.08 değeri bulunmuştur. Hesaplamalar wollastonit fazının kristallenmesinde LSW-C ve LSW-D kodlu camlarda başlangıçta üç boyutlu kristal büyümesinin baskın olduğunu, sonrasında ise büyüme mekanizmasının iki boyutlu kristal büyümesine kaydığını göstermektedir.

Şekil 5.19 ve 5.20'de farklı ısıtma hızlarında LSW camları için $\ln[-\ln(1 - \chi)]$ 'e karşılık çizilen $1000/T$ grafikleri gösterilmekte olup bu eğrilerin eğimi, LSW kodlu camlarda sırasıyla lityum disilikat ve wollasonit fazlarının kristallenmesi için Matusita kristallenme aktivasyon enerjisini (E_a) vermektedir. Yüksek sıcaklıklarda tüm ısıtma hızları için eğrilerin doğrusallığındaki kırılma, kristallenme sürecinin son aşamalarında çekirdeklenme bölgelerinin doygunluğa ulaşmasına veya küçük parçacık boyutu nedeniyle kristal büyümesinin sınırlandırılmasına bağlanmaktadır [109-111]. Eğrilerin eğimlerinden hesaplanan ortalama Matusita E_a değerleri, lityum disilikat fazının kristallenmesi için LSW-A, LSW-B ve LSW-C kodlu camlarda sırasıyla, $424.72 \pm 11.68 \text{ kJ mol}^{-1}$, $341.12 \pm 10.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $357.49 \pm 7.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanırken, wollastonit fazı için ise LSW-C ve LSW-D kodlu bileşimlerde sırasıyla $256.24 \pm 5.28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $248.79 \pm 6.10 \text{ kJ mol}^{-1}$ bulunmuştur. Sonuçlar daha önceden kullanılan diğer yaklaşımlarla karşılaştırılarak Tablo 5.7'de verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi Matusita yöntemi kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri kullanılan yaklaşıma da bağlı olarak küçük farklılıklara sahip olmasına

rağmen Ozawa ve Kissinger yöntemleri kullanılarak elde edilen sonuçlarla oldukça tutarlılık göstermektedir.



Şekil 5.19. Lityum disilikat fazının kristallenmesine atfedilen ekzotermik piklerden a) LSW-A, b) LSW-B ve c) LSW-C kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln [-\ln(1-\chi)]$ 'e karşılık $1000/T$ grafikleri.



Şekil 5.20. Wollastonit fazının kristallenmesine atfedilen ekzotermik piklerden a) LSW-C ve b) LSW-D kodlu bileşimler için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln [-\ln(1-\chi)]$ 'e karşılık $1000/T$ grafikleri.

Bilindiği üzere, aktivasyon enerjisi, camsı halden kristalin faza geçiş için aşılması gereken minimum enerji bariyerini ifade etmektedir. Bu nedenle, daha yüksek aktivasyon enerjisi değerleri, kristallerin camsı matris içerisinde çökmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulduğuna işaret etmektedir. Mevcut çalışmada elde edilen bulgular genel olarak değerlendirildiğinde, lityum metasilikat fazının çekirdeklenmesi için gereken aktivasyon enerjisinin sırasıyla LSW-D> LSW-C> LSW-B> LSW-A olduğu (Tablo 5.6) görülmektedir. Bu sonuçlar, kristallenme sürecinin lityum metasilikat için LSW-A cam kompozisyonunda daha kolay ve hızlı gerçekleştiğini, buna karşın LSW-D kompozisyonuna doğru ilerledikçe bu sürecin daha zor ve yavaş hale geldiğini göstermektedir. DTA analizleriyle birlikte değerlendirildiğinde, LSW-A bileşiminde ısıtma hızına bağlı olarak 597-620°C aralığında gözlemlenen lityum metasilikat fazına ait birinci ekzotermik pik, artan CaO ve azalan Li₂O içeriğinin etkisiyle diğer bileşimlerde kademeli olarak daha yüksek sıcaklıklara kaymış ve LSW-D bileşiminde 645-667 °C aralığında tespit edilmiştir. Bu sıcaklık değişimi, bileşimsel farklılıklarla ilişkilendirilebilir. Nitekim Tablo 4.2’de sunulan genel bileşimler incelendiğinde, LSW-A’dan LSW-D’ye doğru ilerledikçe P₂O₅ içeriğinin molce yaklaşık %0.88’den %0.65 seviyelerine düştüğü görülmektedir.

Lityum silikat cam-seramiklerinde geleneksel bir çekirdeklenme etmeni olarak yaygın şekilde kullanılan P₂O₅, cam matriste faz ayrışmasını teşvik ederek heterojen çekirdeklenmeye uygun ortam oluşturmaktadır. Bu süreçte Li₃PO₄ gibi çekirdeklerin oluşumu sağlanmakta ve bu çekirdekler üzerinden Li₂SiO₃ ve Li₂Si₂O₅ gibi kristal fazların büyümesi mümkün hale gelmektedir.

Bu bağlamda, LSW-A bileşiminde diğer kompozisyonlara kıyasla daha yüksek P₂O₅ içeriği, cam matriste Li₂O açısından zengin bölgelerdeki Li₂O’nun daha fazla tüketilmesine neden olmuş; bu da daha fazla Li₃PO₄ çekirdeği oluşumunu ve Li₂SiO₃ kristallenmesinin daha fazla teşvik edilmesini sağlamıştır. Özetle, arttırılan P₂O₅ içeriği çekirdeklenme enerji bariyerini düşürerek lityum metasilikat fazının kristallenmesini kolaylaştırmakta ve bu fazın oluşumu için gereken aktivasyon enerjisinin azalmasına yol açmaktadır. Bu durum, LSW-A bileşiminde DTA analizleriyle belirlenen lityum metasilikat fazına ait ekzotermik piklerin daha düşük sıcaklıklarda gözlemlenmesiyle de doğrulanmaktadır. Zheng ve ark.’nın lityum disilikat cam-seramiklerinde P₂O₅ içeriği ile ısıtma işlem parametrelerinin kristallenme davranışı ve mikroyapı üzerindeki etkilerini inceledikleri çalışmalarında [112], lityum

metasilikat fazının kristallenme pikine karşılık gelen sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri ısı işlemler sonucunda, artan P_2O_5 içeriğinin Li_2SiO_3 fazının oluşumunu teşvik ettiği, buna karşılık $Li_2Si_2O_5$ fazının çökmesini ise engellediği sonucuna ulaşmışlardır. Farklı P_2O_5 içerikleriyle yürütülen deneylerde, heterojen çekirdeklenmenin yoğunlaştığı Li_3PO_4 bölgeleri üzerinden Li_2SiO_3 fazının kristallendiği; ancak bu çekirdek yoğunluğunun fazla olması nedeniyle, $Li_2Si_2O_5$ kristallerinin büyümesinin sınırlanarak daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyduğu vurgulanmıştır. Bu bulgular, mevcut çalışmadaki gözlemlerle örtüşmekte ve P_2O_5 içeriğinin çekirdeklenme davranışı üzerindeki belirleyici etkisini ortaya koymaktadır. Zheng ve ark.'nın, artan P_2O_5 içeriğinin Li_3PO_4 çekirdekleri aracılığıyla Li_2SiO_3 fazının oluşumunu kolaylaştırdığı yönündeki bulguları, bu çalışmadaki P_2O_5 içeriği arttıkça lityum metasilikat fazının kristallenme aktivasyon enerjisinin LSW-D bileşiminden LSW-A bileşimine doğru azaldığını gösteren sonuçlarla tutarlılık göstermektedir.

Tablo 5.6. Kristallenme kinetiği çalışmalarında lityum metasilikat fazı için farklı kinetik modellerle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri.

Bileşim	Kissinger (kJ mol ⁻¹)	Ozawa (kJ mol ⁻¹)
LSW-A	231.22 ± 65.28	245.89 ± 65.24
LSW-B	243.22 ± 16.52	258.07 ± 16.50
LSW-C	269.82 ± 22.61	284.94 ± 22.62
LSW-D	286.77 ± 28.30	302.22 ± 28.27

Bununla birlikte hazırlanan cam kompozisyonları için lityum disilikat fazının kristallenme kolaylığı kullanılan üç yöntemle de doğrulanabileceği üzere LSW-B > LSW-C > LSW-A sıralamasındadır. LSW-D camında ise wollastonit fazının kristallenmesi LSW-C camına kıyasla daha kolay bir şekilde gerçekleşmektedir. Tablo 5.7’de kristallenme kinetiği çalışmalarında lityum disilikat ve wollastonit fazları için farklı kinetik modellerle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve Avrami parametresi değerleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

Tablo 5.7. Kristallenme kinetiği çalışmalarında lityum disilikat ve wollastonit fazları için farklı kinetik modellerle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri ve Avrami sabiti (n).

Numune	Kissinger (kJ mol ⁻¹)	Ozawa (kJ mol ⁻¹)	Matusita (kJ mol ⁻¹)	Avrami Sabit (n)
Lityum disilikat fazı				
LSW-A	413.00 ± 77.64	430.04 ± 77.66	424.72 ± 11.68	1.61
LSW-B	304.62 ± 15.92	321.56 ± 15.93	341.12 ± 10.00	2.74
LSW-C	320.85 ± 17.65	337.93 ± 17.68	357.49 ± 7.57	2.71
Wollastonit fazı				
LSW-C	214.71 ± 19.43	232.71 ± 19.37	256.24 ± 5.28	3.50
LSW-D	211.57 ± 3.89	229.29 ± 3.90	248.79 ± 6.10	3.08

Yukarıda lityum metasilikat fazının kristallenmesine ilişkin yapılan tartışmada, LSW-A bileşiminde diğer kompozisyonlara kıyasla daha yüksek olan P₂O₅ içeriğinin, cam matriste Li₂O açısından zengin bölgelerdeki Li₂O'nun daha fazla tüketilmesine neden olduğu, bunun da daha fazla Li₃PO₄ çekirdeği oluşumuna ve dolayısıyla Li₂SiO₃ kristallenmesinin daha fazla teşvik edilmesine yol açtığı belirtilmişti. Bu durum aynı zamanda kristallenmenin meydana geldiği bu bölgelerde Li₂O miktarının azalmasına neden olarak viskozitenin artışına da yol açmaktadır. Tablo 4.2'den görülebileceği gibi LSW-A bileşimi toprak alkali oksitlerden CaO içeriği açısından en fakir bileşim olup, LSW-B ve LSW-C kodlu kompozisyonlarda "Ca" içeriği, yani Li₂O'ya karşılık gelen CaO miktarı kademeli olarak artış göstermektedir. Li⁺ ve Ca²⁺ iyonları sırasıyla +1 ve +2 yüke sahip olup, buna karşılık olarak sırasıyla bir ve iki köprü yapmayan oksijen (NBO) oluştururlar. Eşit mol konsantrasyonunda Li₂O'nun CaO ile yer değiştirmesi, bileşimde azalan SiO₂ içeriği ile birlikte yapıda daha fazla köprü yapmayan oksijen oluşmasına neden olarak, cam ağının polimerizasyon derecesini önemli ölçüde azaltır. Bilindiği üzere "Q" türü, silikat camlar ve cam-seramik sistemlerinde, silika ağ yapısının polimerizasyon derecesini tanımlamak için kullanılan yapısal bir kavramdır. Buradaki "Q", silisyum atomunun dört oksijen atomuyla oluşturduğu [SiO₄]⁴⁻ tetrahedral birimini temsil ederken, "n" sayısı, bu tetrahedronun kaç adet köprüleyici

oksijen (BO, bridging oxygen) içerdiğini belirtir. Bu değer ise 0 ile 4 arasında değişmektedir [113].

Camların kristallenme eğilimi, başka bir deyişle camdan cam-seramiğe dönüşüm için gerekli olan aktivasyon enerjisi bariyeri (E_a), doğrudan camın kimyasal bileşimiyle ve dolayısıyla ağ yapısıyla ilişkilidir. Bu bağlamda, başlangıç cam tozlarının yapısını değerlendirmek amacıyla LSW kodlu camların $1400-400\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki FTIR spektrumları incelenmiş ve Şekil 5.21’de sunulmuştur. Gözlemlenebileceği üzere, bu frekans aralığındaki spektrumlar, lityum disilikat-wollastonit esaslı camlar için üç ana banda ayrılabilir. $1200-800\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki en şiddetli bantlar, farklı sayıdaki köprüleyici oksijen atomuna sahip $[\text{SiO}_4]$ tetrahedronunun asimetrik gerilme titreşimlerine atfedilirken [114]; $800-600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bant, Si-O/Al-O tetrahedral yapıların simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [107, 115]. Yaklaşık $600-400\text{ cm}^{-1}$ ’deki bant ise Si-O-Al ve Si-O-Si bağlarında bulunan köprüleyici oksijenlerin (BO) bükülme titreşimlerinden kaynaklanır [116].

Şekil 5.21’de gözlemlenebileceği üzere, LSW kodlu başlangıç camlarında Q^n türü birimlerine karşılık gelen bant frekansları, literatürde rapor edilen analizlere göre belirlenmiş olup [117]; $n = 4, 3, 2$ ve 1 için yaklaşık olarak $1100, 1020, 940$ ve 865 cm^{-1} civarında konumlanmaktadır. Yüksek lityum disilikat faz içeriği nedeniyle Li_2O muhteviyatı en yüksek olan LSW-A kompozisyonu, FTIR spektrumunda yaklaşık 1020 cm^{-1} gözlenen belirgin bir bant ile karakterize edilmiştir. Bu bant, cam yapısında baskın olan Q^3 tipi silikat ağ birimlerinin, yani bir köprü yapmayan oksijen içeren $[\text{SiO}_4]$ tetrahedrasının tipik titreşim bandı olarak değerlendirilmektedir.

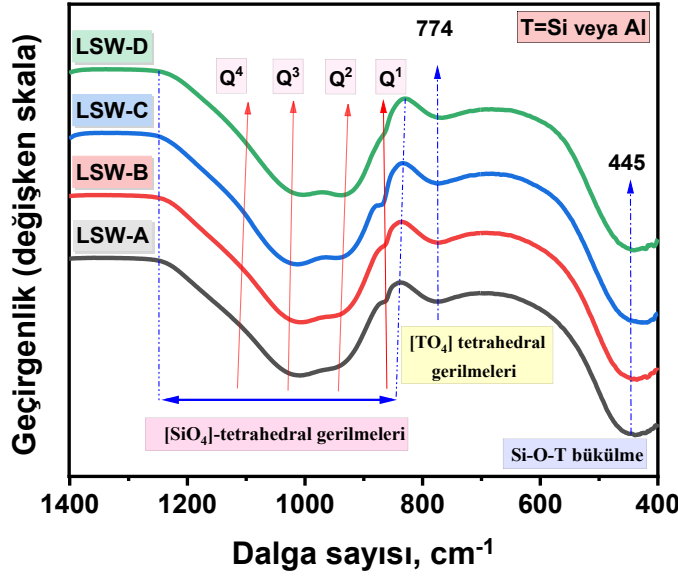
LSW-B ve LSW-C kompozisyonlarında CaO oranının artmasıyla birlikte, Q^3 bandının şiddeti hafifçe azalırken, yaklaşık $935-940\text{ cm}^{-1}$ aralığında konumlanan Q^2 tipi birimlere ait bantların belirginleştiği görülmüştür. Bu durum, Ca^{2+} iyonlarının silikat ağında köprü yapmayan oksijen (NBO) sayısını artırarak Q^3 birimlerinin kısmen Q^2 birimlerine dönüşümünü teşvik ettiğini ve bunun da cam ağının depolimerizasyonuna ve yapısal zayıflamasına neden olduğunu göstermektedir. LSW-D kompozisyonunda ise CaO içeriği molce %18.21’e ulaşmıştır. Bu kompozisyonda FTIR spektrumunda Q^2 birimlerine ait bandın baskın hale geldiği ve Q^3 bandının daha da zayıfladığı açıkça gözlemlenmiştir. Ayrıca, bu kompozisyonun ısıtma işlem sonrası XRD analizlerinde α -kuvars fazının çökelmiş olması, FTIR’daki Q^2 birimlerinin artışıyla tutarlıdır. Cam yapısında artan Q^2 birimlerinin, ağdaki serbest oksijen oranını artırarak faz ayrışmasını

kolaylaştırdığı ve α -kuvars kristallerinin çekirdeklenmesine katkıda bulunmuş olabileceği değerlendirilmektedir. Q^2 birimlerinin daha düşük bağlanma derecesine sahip olması, yüksek sıcaklıklarda kristallenmeye olanak tanıyarak SiO_2 fazının büyümesini teşvik edebilir.

Sonuç olarak, cam fazında FTIR ile belirlenen Q^n birimlerinin dağılımı, cam-seramik sisteminin kristallenme eğilimleri ve oluşan faz türleri ile doğrudan ilişkilidir. Yüksek Li_2O içeriğine sahip camlar daha polimerize bir yapı sergileyerek kristallenmeye karşı daha dirençli olurken; artan CaO içeriği ile birlikte cam ağı depolimerize olmakta, bu da kristallenmeye yatkınlığı artırmaktadır.

Bu bağlamda, LSW-A bileşimi yüksek polimerizasyon derecesi nedeniyle lityum disilikat ($Li_2Si_2O_5$) fazı için daha yüksek bir kristallenme aktivasyon enerjisine sahipken, ağ yapısının daha zayıf olduğu LSW-B kompozisyonu bu faz için daha düşük kristallenme aktivasyon enerjisi göstermektedir. LSW-C kompozisyonu ise LSW-B'ye kıyasla daha yüksek kristallenme aktivasyon enerjisine sahiptir. Bu durum, bileşimde artan CaO içeriğine bağlı olarak Li_2O miktarının azalması ve buna bağlı olarak lityum disilikat fazının kristallenmesinin daha zor hâle gelmesiyle açıklanabilir.

Satyanaya ve Deshpande'nin Li_2O/CaO oranının Li_2O-SiO_2-CaO cam sisteminin kristallenme davranışı üzerindeki etkisini inceledikleri çalışmalarında da mevcut çalışmayla oldukça benzer şekilde, Li_2O kademeli olarak CaO ile değiştirilmiş ve bunun sonucunda NMR analizleriyle de doğrulandığı üzere yapıdaki Q^4 birimlerinin oranı %21.4'ten %15.2'ye düşerken, Q^2 ve Q^3 birimlerinin oranı sırasıyla %20'den %22'ye ve %58.6'dan %62.8'e yükselmiştir [118]. Bu durum, ağ yapısının polimerizasyon derecesinde azalma olduğunun açık bir göstergesidir.



Şekil 5.21. LSW kodlu başlangıç camlarının karşılaştırmalı FTIR analizleri.

Camların şebeke yapısının polimerizasyonunun daha iyi bir şekilde doğrulanabilmesi amacıyla, başlangıç kimyasal bileşimlerinden yararlanılarak köprü yapmayan oksijenlerin yüzdesi (NBO%) Gaddam ve ark. [108] tarafından kullanılan denklem modifiye edilerek aşağıdaki formülasyona göre hesaplanmıştır (5.6):

$$\%NBO = \frac{2 \times ([Li_2O] + [K_2O] + [CaO] - [Al_2O_3])}{[Li_2O] + [K_2O] + [CaO] + 3[Al_2O_3] + 2[SiO_2] + 3[P_2O_5]} \quad (5.6)$$

Burada köşeli parantezler içinde gösterilen nicelikler, bileşimdeki her bir oksidin molar konsantrasyonlarını temsil etmektedir. Bu formülde, fosfor tetrahedrasına çift bağla bağlanmış uç oksijenler hesaba katılmamıştır. Tablo 5.8’de, LSW cam kompozisyonlarına ait matematiksel olarak hesaplanan köprü yapmayan oksijen (NBO) yüzdeleri karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Tablodan da görülebileceği üzere, LSW-A bileşiminde molce ~%36.97 olan NBO konsantrasyonu, LSW-B bileşiminde %39.15’e, LSW-C’de %41.54’e ve LSW-D’de %44.35’e yükselerek artan bir eğilim göstermektedir. Bu eğilim, FTIR analiz sonuçlarıyla da tutarlılık arz etmektedir.

Tablo 5.8. LSW başlangıç cam kompozisyonları için matematiksel olarak hesaplanan köprü yapmayan oksijen (NBO) yüzdeleri.

Kompozisyon	SiO ₂	Li ₂ O	CaO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	NBO (%)
LSW-A	65.18	25.07	6.27	1.30	1.30	0.88	36.97
LSW-B	63.93	23.00	9.87	1.20	1.20	0.80	39.15
LSW-C	62.60	20.70	13.82	1.08	1.08	0.72	41.54
LSW-D	61.03	18.21	18.21	0.95	0.95	0.65	44.35

Literatürde lityum disilikat esaslı cam-seramiklerin kristallenme kinetiğine ilişkin çalışmalar incelendiğinde, farklı araştırmacıların sistem bileşimine, katkı elementlerine ve deneysel koşullara bağlı olarak değişen aktivasyon enerjisi değerlerini raporladıkları görülmektedir. Shan ve ark. [7], lityum metasilikat fazının kristallenme aktivasyon enerjisini 158-201 kJ mol⁻¹ aralığında hesaplarken, aynı çalışmada lityum disilikat fazı için 313-376 kJ mol⁻¹ aralığında değerler bildirmiştir. Shan ve ark. yürüttüğü bir diğer çalışmada ise [8], lityum metasilikat fazının kristallenmesi için 175-234 kJ mol⁻¹, lityum disilikat fazı için ise 220-451 kJ mol⁻¹ aralığında aktivasyon enerjisi değerleri kaydedilmiştir. Gaddam ve ark. [108], stokiometrik olmayan lityum disilikat esaslı camların ağ yapısı ve kristallenme kinetiği üzerine SiO₂/Li₂O oranı ile P₂O₅ katkısının etkisini inceledikleri çalışmalarında, lityum metasilikat fazının kristallenme aktivasyon enerjisini 111-155 kJ mol⁻¹ aralığında hesaplamışlardır. Thieme ve Rüssel'in [119], katkı elementlerinin lityum disilikatın kristal büyüme kinetiğine etkisini inceledikleri çalışmada ise kristallenme aktivasyon enerjisi 291-381 kJ mol⁻¹ aralığında, Avrami sabiti ise 1.0-1.4 aralığında belirlenmiştir.

Lityum disilikat fazına ek olarak, wollastonit fazının kristallenme kinetiği de literatürde kapsamlı biçimde araştırılmıştır. Lu ve ark. [120], atık cam ve uçucu külden sentezledikleri wollastonit esaslı cam-seramikler üzerinde yürüttükleri çalışmalarında, tane boyutunun sinterlenebilirlik, kristallenme kinetiği ve eğilme dayanımı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Araştırmada 72SiO₂-8Al₂O₃-20CaO bileşimi değerlendirilmiş; ince taneli tozlar için kristallenme pik sıcaklığı 880°C, iri taneli tozlar için ise 940°C olarak belirlenmiştir. Kristallenme aktivasyon enerjisi sırasıyla

317 kJ mol⁻¹ ve 245 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Salman ve ark. [12], Na₂O-K₂O-CaO-SiO₂-F cam sisteminden elde edilen wollastonit cam-seramiklerin kristallenme davranışı ve biyoaktivite özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, wollastonit fazına ilişkin kristallenme pik sıcaklıklarını 817-894°C aralığında raporlamışlardır. Öte yandan, Cannillo ve ark. [121], apatit-wollastonit esaslı biyoaktif cam-seramiklerin termal ve fiziksel özelliklerini inceledikleri bir diğer çalışmada, wollastonit fazı için kristallenme pik sıcaklıklarını ısıtma hızına bağlı olarak 920-939°C aralığında, kristallenme aktivasyon enerjisini ise yaklaşık 550 kJ mol⁻¹ seviyelerinde belirlemişlerdir. Deng ve ark. [122] tarafından yürütülen bir diğer çalışmada ise, SiO₂/MgO oranının paslanmaz çelik cürufundan elde edilen wollastonit-ojit cam-seramiklerin kristallenme davranışı, yapısı ve özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bileşime bağlı olarak kristallenme pik sıcaklıkları 5°C dk⁻¹ ısıtma hızında 882-898°C aralığında tespit edilmiş; kristallenme aktivasyon enerjisi 383-436 kJ mol⁻¹, Avrami parametresi ise 1.67-3.21 aralığında bulunmuştur. SiO₂/MgO oranındaki azalma, kristallenme aktivasyon enerjisinin düşmesine, buna karşın Avrami sabitinin artmasına yol açmıştır. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalara ait sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 5.9 ve 5.10'da verilmektedir.

Tablo 5.9. Kristallenme kinetiği çalışmalarında lityum metasilikat ve lityum disilikat fazları için hesaplanan kinetik parametrelerin literatür çalışmalarıyla karşılaştırması (T_{p1} : lityum metasilikat fazının kristallenme pik sıcaklığı, T_{p2} : lityum disilikat fazının kristallenme pik sıcaklığı, E_{a1} : lityum metasilikat fazı için kristallenme aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1}), E_{a2} : lityum disilikat fazı için kristallenme aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1}).

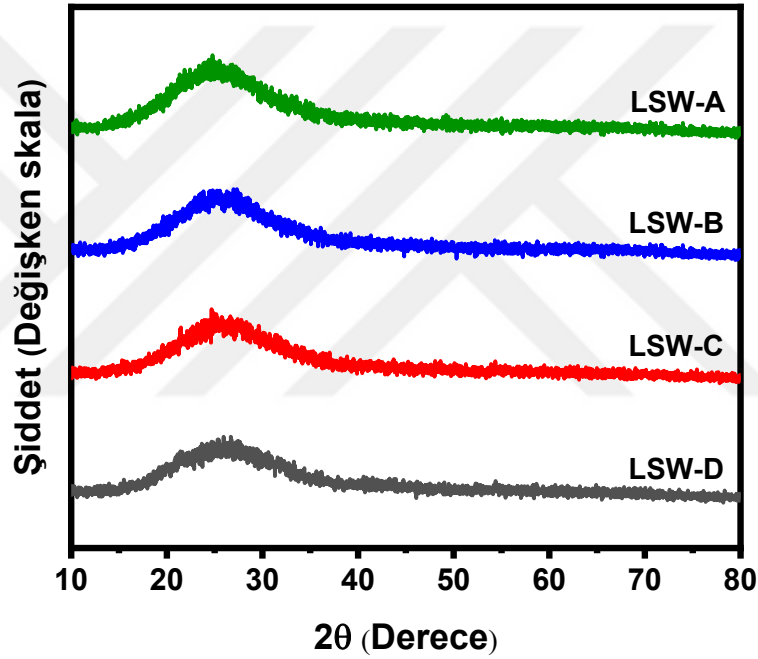
Yazarlar	Cam kompozisyonu	T_{p1}	E_{a1}	T_{p2}	E_{a2}	Avrami parametresi (n)
Zhang ve ark. [90]	$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--ZrO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{O}$	645°C	–	827°C	–	–
Ye ve ark. [81]	$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--ZrO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{O}$	620°C	–	734°C	–	–
Kim ve ark. [91]	$\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--K}_2\text{O--ZnO--P}_2\text{O}_5$	606–617°C	–	741–775°C	–	–
Zhao ve ark. [92]	$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--ZrO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{O--CeO}_2$	670–710°C	–	850–880°C	–	–
Zhao ve ark. [123]	$\text{SiO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--K}_2\text{O}$	626–632°C	–	823–850°C	–	–
Zheng ve ark. [112]	$\text{SiO}_2\text{--CaO--Li}_2\text{O--ZnO--P}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{O}$	590–620°C	–	760–870°C	–	–
Gaddam ve ark. [108]	$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--P}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{O}$	651–820°C	$111.0 \pm 11.0 - 155.0 \pm 24.0$	–	–	1.45–5.32
Thieme ve ark. [119]	$2\text{R}_3\text{O}_2\cdot 98\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	–	–	575–825°C	$291.0 \pm 14.0 - 381.0 \pm 25.0$	1.2–1.4
Shan ve ark. [8]	$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--CeO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--R}_2\text{O}$	657–700°C	$175.2 \pm 4.3 - 234.6 \pm 16$	804–895°C	$220.0 \pm 55.6 - 451.9 \pm 0.6$	–
Shan ve ark. [7]	$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--CeO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--R}_2\text{O}$	648–688°C	$158.3 \pm 30.1 - 201.3 \pm 9.2$	798–854°C	$313.6 \pm 66.5 - 376.7 \pm 3.1$	–
Mevcut çalışma	$\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$	597–647°C	$231.2 \pm 65.2 - 302.2 \pm 28.2$	734–767°C	$304.6 \pm 15.9 - 430.0 \pm 77.6$	1.61–2.71

Tablo 5.10. Kristallenme kinetiği çalışmalarında wollastonit fazı için hesaplanan kinetik parametrelerin literatür çalışmalarıyla karşılaştırması (Tp: wollastonit fazının kristallenme pik sıcaklığı, Ea: wollastonit fazı için kristallenme aktivasyon enerjisi (kJ mol⁻¹).

Yazarlar	Cam kompozisyonu	T _p	E _a	Avrami parametresi (n)
Lu ve ark. [120]	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO	880-940°C	245-317	2.8-3
Salman ve ark. [12]	SiO ₂ -Na ₂ O-K ₂ O-CaO-F	817-894°C	—	—
Cannillo ve ark. [121]	SiO ₂ -MgO-CaO-P ₂ O ₅	920-939°C	550	—
Deng ve ark. [122]	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO-MgO	882-898°C	383-436	1.67-3.21
Mevcut çalışma	SiO ₂ -Li ₂ O-CaO-Al ₂ O ₃ -K ₂ O-P ₂ O ₅	774-829°C	211.5 ± 3.8 – 256.2 ± 5.2	3.08-3.50

5.3. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi Sonuçları

Elektrikli ergitme fırınında 1450°C’de 2 saat ergitme işleminin ardından saf suya dökülerek hızlı bir şekilde soğutulularak elde edilen LSW kodlu cam fritler sonrasında gezegensel değirmende öğütülüp 45 µm altına elenmiştir. Eleme işlemi ardından $2\theta=10-80^\circ$ aralığında çekilen XRD analizleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.22’de verilmiştir. XRD analizlerinde üretimi gerçekleştirilen dört farklı cam bileşiminin de yaklaşık $2\theta=25$ derecelerde silikat camlarda amorf yapının bir göstergesi olan geniş bir tepe sergilediği görülebilmektedir, herhangi bir kristalin faza ait difraksiyon piki tespit edilmemiştir.

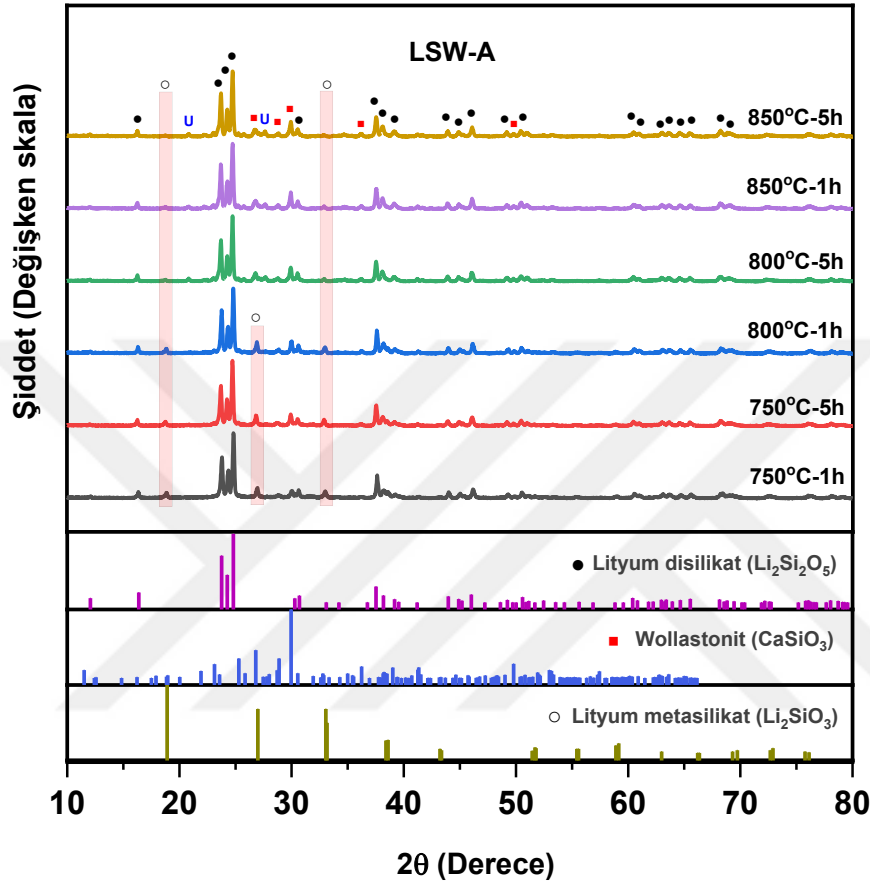


Şekil 5.22. LSW kodlu başlangıç cam tozlarının karşılaştırmalı XRD analizleri.

LSW kodlu cam kompaktlar DTA analizlerinden elde edilen sonuçlar yorumlanarak cam-seramik dönüşümü için 4 kademeli bir ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Nihai sinterleme parametreleri 750-850°C sıcaklık aralığında 1 ve 5 saat süreyle belirlenmiş olup, bahsi geçen sinterleme sıcaklık ve süreleri sonrasında numunelerin parlatılmış yüzeylerinden çekilmiş XRD analizleri Şekil 5.23-5.26’da bileşim bazlı ve karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Sinterleme sıcaklık ve sürelerinin numunelerin faz yapısına etkisinin daha doğru bir şekilde değerlendirilebilmesi için grafikler, tespit edilen yüzölçüm difraksiyon pikinin şiddeti bütün grafiklerde 100 değerini karşılayacak

şekilde sabit tutulmuştur. 850°C sinterleme sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklar lityum disilikat fazın ergime sıcaklığına yakın olduğu (~900°C) için çalışılmamıştır.

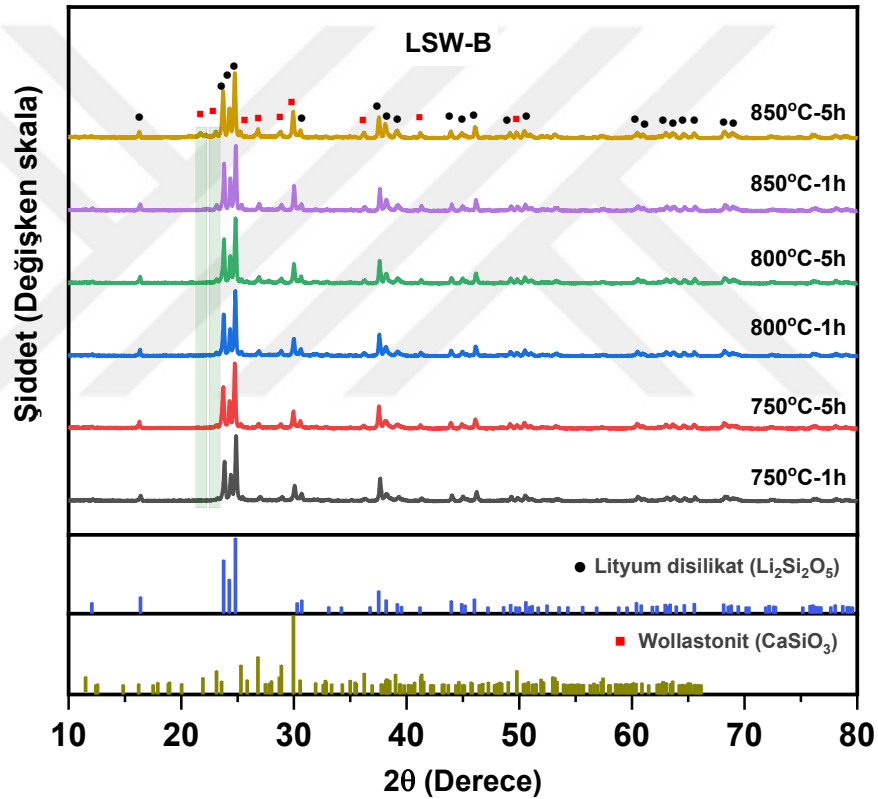
LSW-A kodlu cam kompaktların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin karşılaştırmalı XRD analizleri Şekil 5.23'te verilmektedir.



Şekil 5.23. LSW-A cam kompaktlarının 750°C, 800°C ve 850°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin XRD analizleri.

XRD analizleri değerlendirildiğinde 750°C-1 saatlik sinterleme parametresinde LSW-A cam-seramiğinde tespit edilen temel fazlar lityum metasilikat (Li_2SiO_3 , ICDD No. 00-029-0828), lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, ICDD No. 01-072-0102) ve wollastonit (CaSiO_3 , ICDD No.01-073-1110) kristalin fazlarıdır. Bu cam kompozisyonunda $2\theta=23.76$, 24.27 ve 24.80° 'lerde gözlemlenebilen lityum disilikat fazının temel piklerinden, lityum disilikat kristallerinin en düşük sıcaklık ve süre parametresi olarak belirlenen 750°C-1 saatlik sinterleme sonrasında dahi elde edilebildiği görülmektedir. Bununla birlikte XRD analizleri dikkatli bir şekilde incelendiğinde bu ısıl işlem parametresinde $2\theta=18.90$, 26.99 ve 33.05° 'lerde lityum disilikat fazının öncü fazı olarak kabul edilen lityum metasilikat kristalin fazının difraksiyon piklerinin yapıda

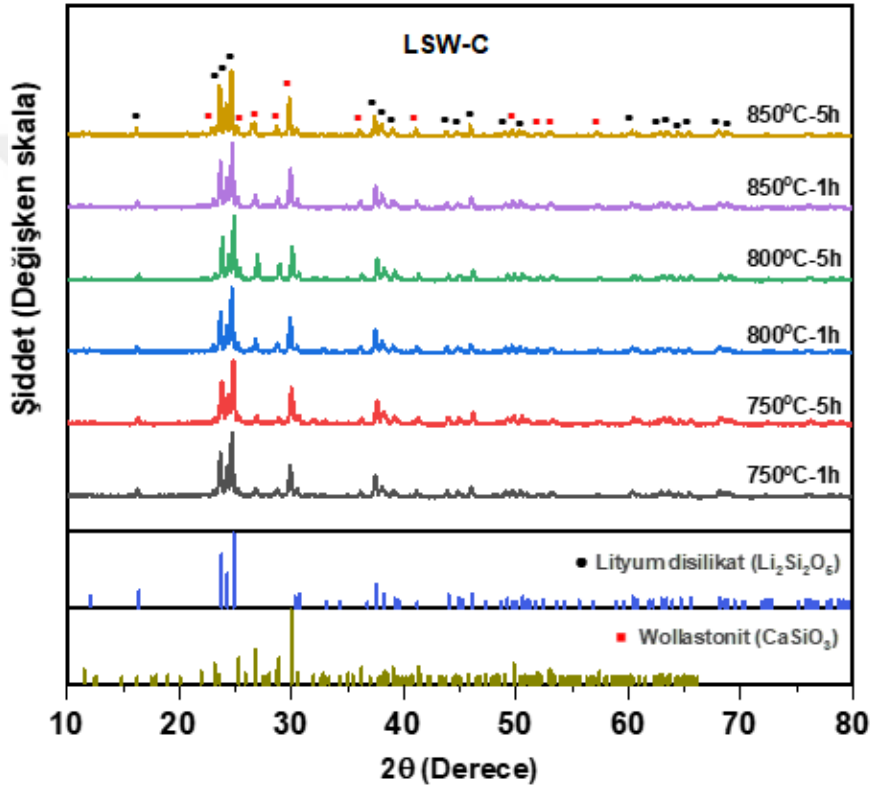
halen bulunduğu gözlemlenebilmektedir. Fakat sinterleme sıcaklığı ve süresinin artırılması ile birlikte katı hal dönüşüm reaksiyonları neticesinde, 800°C-5 saatlik sinterleme işleminin ardından lityum metasilikatın neredeyse tamamen lityum disilikata dönüştüğü bu faza ait piklerin şiddet ve yoğunlarındaki azalmayla tespit edilebilmektedir. Ek olarak molce en düşük wollastonit kompozisyonundaki LSW-A bileşiminde dahi $2\theta=26.80$, 28.88 ve 29.95 derecelerde düşük şiddette ve yoğunlukta olmakla birlikte wollastonit kristalin fazına ait pikler tespit edilebilirken, 800°C 5 saat ile daha yüksek sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinin ardından cam-seramik örneklerde $2\theta=20.83$ ve 27.65° ’lerde belirlenemeyen bir kristalin faza ait piklere (U harfi ile tanımlanan) rastlanılmıştır.



Şekil 5.24. LSW-B cam kompaktlarının 750°C, 800°C ve 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin XRD analizleri.

LSW-B bileşimindeki cam kompaktların 750-850°C sıcaklık aralığında 1 ve 5 saatlik sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin XRD analizleri Şekil 5.24’te karşılaştırmalı olarak verilmektedir. LSW-A kodlu cam-seramik örneklerin XRD analizleri ile karşılaştırıldığında, LSW-B kodlu cam-seramiklerde başlangıç sinterleme parametresi olan 750°C’de 1 saatlik ısıtıl işlemin ardından cam-seramik yapının kalıntı camsı faz ile birlikte tamamen lityum disilikat ve wollastonit kristalin

fazlarından oluştuğu ve lityum metasilikat fazına ait herhangi bir difraksiyon pikine rastlanılmadığı gözlemlenebilmektedir. LSW-A kompozisyonuna kıyasla cam-seramiklerde wollastonit fazı muhteviyatının arttırılabilmesi için daha yüksek CaO içeriğine sahip olacak şekilde tasarlanan bu bileşimde değişimin etkisi fark edilebilir olup, XRD analizlerinde $2\theta=21.91$, 23.12 ve 25.29 derecelerde wollastonit fazına ait yeni pikler tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklık ve sürelerinin arttırılması ile wollastonit fazının kristalizasyonunun geliştiği, pik şiddet ve yoğunluklarında meydana gelen artıştan yorumlanabilmektedir.



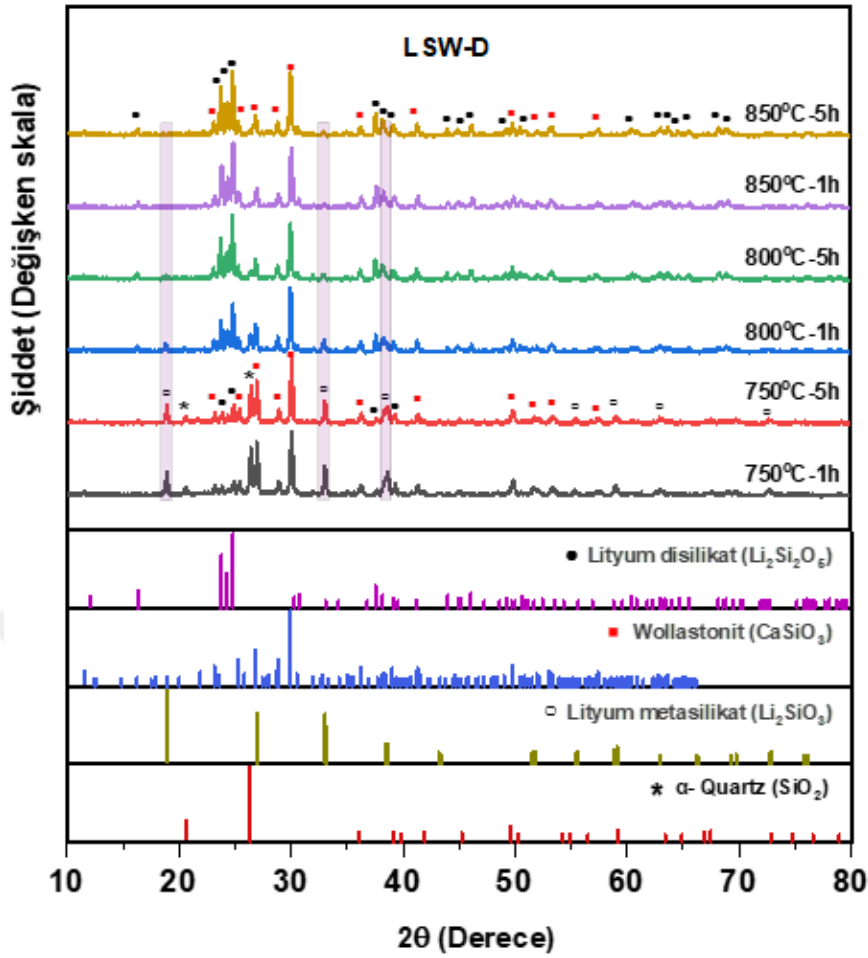
Şekil 5.25. LSW-C cam kompaktlarının 750°C, 800°C ve 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin XRD analizleri.

Şekil 5.25’te, LSW-C kodlu bileşimlerden hazırlanan cam kompaktların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen cam-seramiklere ait karşılaştırmalı XRD analizleri sunulmaktadır. Analizler cam-seramiklerin genel olarak aynı 2θ açısında farklı şiddette lityum disilikat ve wollastonit fazlarını temsil eden difraksiyon piklerini sergilediğini göstermektedir. XRD analizlerinden de görülebileceği üzere yaklaşık $2\theta=23.75$, 24.26 , 24.80° açılarındaki lityum disilikat fazının temel pikleri, lityum disilikat kristallerinin LSW-C kodlu cam-seramiklerde 750°C’de 1 saatlik sinterleme işlemleri sonrasında bile oluşturulabildiğini göstermektedir. LSW-A kodlu cam-

seramik örneklerle karşılaştırıldığında tıpkı LSW-B bileşiminde de olduğu gibi lityum disilikatın öncülü olan lityum metasilikat fazına ait piklerin yapıda bulunmadığı ve oluşturulması hedeflenen iki fazın (lityum disilikat + wollastonit) yapıya hâkim olduğu söylenebilir.

LSW-C kompozisyonu, molce daha yüksek CaO içeriği nedeniyle, wollastonit fazının oluşumu açısından LSW-A ve LSW-B kompozisyonlarına kıyasla daha elverişli bir yapıya sahiptir. Bilindiği üzere, wollastonit bir kalsiyum metasilikattır ve kimyasal formülü molce 1:1 oranında CaO:SiO₂ bileşimine karşılık gelmektedir. Artan CaO içeriğiyle birlikte, yaklaşık $2\theta=23.12, 25.29, 26.80^\circ, 28.88^\circ, 29.95^\circ, 36.24^\circ, 41.33^\circ, 49.78^\circ, 51.93^\circ, 53.16^\circ$ ve 57.43° açılarında tespit edilen wollastonit fazına ait difraksiyon piklerinin şiddetlerinde gözlenen artış, bu fazın oluşumunun bu bileşimde daha da fazla teşvik edildiğini ortaya koymaktadır.

LSW-D kodlu cam kompaktların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesi ile üretilen cam-seramik numunelerin XRD analizleri Şekil 5.26'da verilmektedir. Analizler 750°C'de 1 ve 5 saatlik sinterlemelerin ardından yapıdaki tespit edilen temel fazların lityum metasilikat, lityum disilikat ve wollastonit olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte diğer cam-seramik kompozisyonlarından farklı olarak $2\theta=20.60$ ve 26.37° 'lerde α -kuvars (SiO₂, ICDD No. 01-089-8940) fazına ait difraksiyon pikleri başlangıç sinterleme sıcaklığı olan 750°C sıcaklıkta diğer kompozisyonların aksine analiz edilmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ve süresi grafikten de görülebileceği üzere lityum metasilikat ve α -kuvars fazına ait difraksiyon piklerinin şiddet ve yoğunluklarının azalmasına yol açmıştır. 850°C'de 1 ve 5 saatlik sinterlemelerin ardından ise yapıya lityum disilikat ve wollastonit fazları tamamen hâkim olmaktadır. Bu durum ise LSW-D kodlu cam-seramiklerde fazların kristallenme mekanizmasının ve buna bağlı reaksiyon sıralamasının diğer bileşimlerden farklı olduğunu düşündürmektedir.

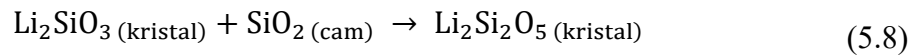
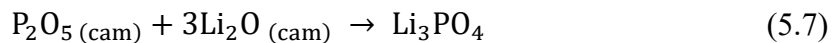


Şekil 5.26. LSW-D cam kompaktlarının 750°C, 800°C ve 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin XRD analizleri.

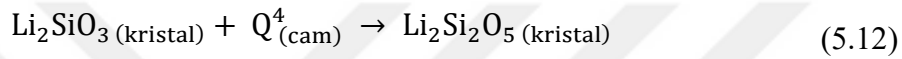
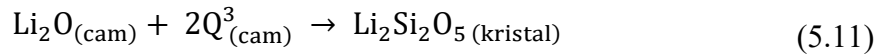
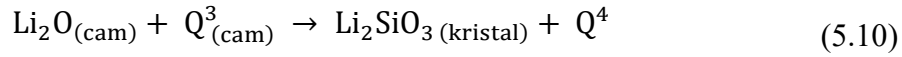
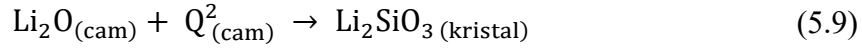
Sunulan XRD analizleri ışığında, lityum disilikat-wollastonit cam-seramiklerinde kristallenme sırasındaki faz oluşumu ve dönüşümleri net bir şekilde ortaya konulmaya çalışılmıştır. Bu bulgulara dayanarak, lityum disilikat cam-seramiklerinde P₂O₅’in çekirdeklenme üzerindeki rolü ve bu katkının lityum silikat fazlarının oluşum sırasına olan etkisi daha kapsamlı şekilde bu kısımda değerlendirilecektir.

Bilindiği üzere P₂O₅, lityum disilikat cam-seramik sistemlerinde kristallenmeyi teşvik etmek amacıyla en yaygın şekilde kullanılan çekirdeklenme etkenlerinden biri olmasına rağmen, bu katkı maddesinin kristal çekirdeklenmesi üzerindeki etkisi ve işleyiş mekanizması konusunda literatürde net bir görüş birliği bulunmamaktadır [108]. Şimdiye kadar iki temel mekanizma önerilmiştir. İlk yaklaşım, P₂O₅’in Li açısından zengin bölgelerde Li₂O ile reaksiyona girerek Li₃PO₄ kristallerini oluşturduğu (Eşitlik 5.7) ve bu kristallerin, lityum metasilikat ve lityum disilikat fazlarının epitaksiyel olarak büyümesi için (Eşitlik 5.8) heterojen çekirdeklenme

merkezleri görevi gördüğünü öne sürmektedir [124]. Bu model, Headley ve Loehman'ın [125] önceden ısıtılma işlemle kristallendirilmiş lityum fosfat kristalleri üzerinde çeşitli silikat fazlarının epitaksiyel büyümesini gözlemlediği çalışmasıyla desteklenmiştir. Bununla birlikte, bu çalışmada kullanılan lityum fosfat kristalleri geleneksel cam-seramik üretim yöntemlerinden farklı olarak özel bir ön ısıtılma işlemle (1000°C'de 2 saat) elde edildiği için, gerçekten silikat camlarda aynı şekilde bir çekirdeklenme sürecinin geçerli olup olmadığı tartışmalıdır. Diğer taraftan ikinci mekanizma, P₂O₅'in amorf cam matrisinde faz ayrışmasını teşvik ettiğini ve bu ayrışmanın sonucunda oluşan düzensiz fosfat kümeleri ile silikat camı arasındaki arayüzlerde bileşimsel gradyanlara bağlı olarak heterojen çekirdeklenmenin meydana geldiğini ileri sürmektedir [126]. Bu yaklaşım, Bischoff ve ark. [127] katı hal NMR ve senkrotron XRD verilerine dayanan bulgularıyla desteklenmektedir. Özellikle düşük P₂O₅ içerikli sistemlerde bile lityum fosfat fazının kristal olarak tespit edilememesine rağmen kristallenmenin gerçekleşmesi ve lityum fosfat türlerinin amorf formda 8-20 nm boyutlarında embriyo benzeri kümelenmeler şeklinde cam matrisinde dağılmış olması, bu modeli daha geçerli kılmaktadır. Ayrıca, lityum metasilikat fazının lityum disilikattan önce kristallenmesi ve kristallenme sürecinde lityum metasilikat fazının zamanla çözünerek lityum disilikat fazına dönüşmesi gibi gözlemler, çekirdeklenmenin lityum fosfat kristallerine bağlı değil, cam-faz sınırlarında gelişen bileşimsel gradyanlara bağlı olarak gerçekleştiğini düşündürmektedir. Mevcut çalışmada da benzer şekilde, düşük sıcaklıklarda lityum fosfat fazına ait herhangi bir kristal sinyali XRD analizlerinde tespit edilmemesine rağmen lityum disilikat kristallenmesinin başlaması, P₂O₅'in kristallenme üzerindeki etkisinin daha çok faz ayrışması ve buna bağlı oluşan mikroyapısal heterojenliklerle ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, çalışmamızda gözlemlenen veriler, P₂O₅'in çekirdeklenme etkisinin, klasik epitaksiyel model yerine, düzensiz fosfat türlerinin neden olduğu faz ayrışması temelli bir mekanizma ile daha uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır.



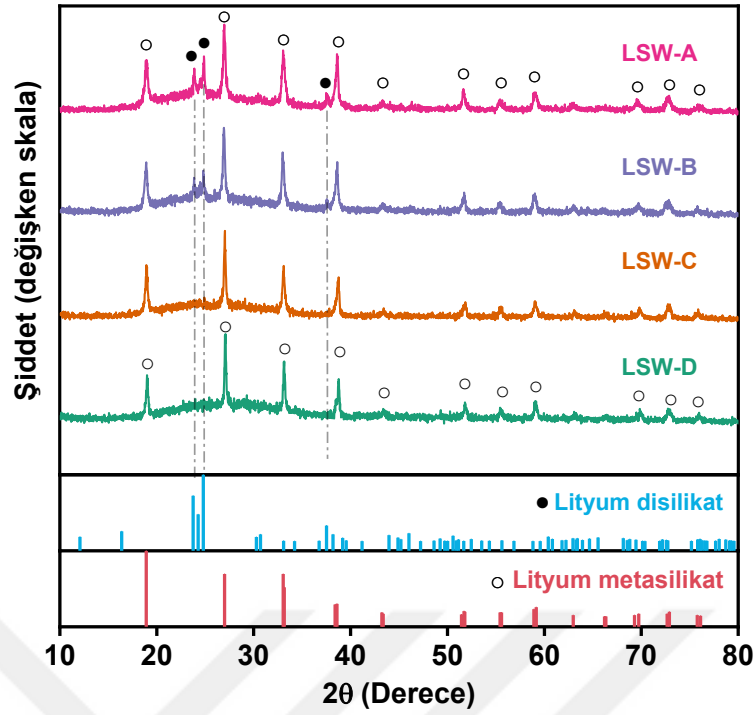
Çeşitli araştırmacıların senkrotron yüksek sıcaklık XRD (HT-XRD) ve NMR spektroskopileri ile ortaya koyduğu üzere lityum metasilikat ve lityum disilikat fazlarının $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ve diğer çok bileşenli sistemlerde kristallenmesi ise birkaç aşamada gerçekleşebilmektedir:



Lityum disilikat cam-seramiklerinde kristallenme mekanizması genellikle üç tipte gerçekleşir [118, 126] ;

- I. Düşük sıcaklıkta hem yarı-kararlı lityum metasilikat hem de kararlı lityum disilikat fazlarının eşzamanlı çekirdeklenmesi gerçekleşirken, lityum metasilikat daha yüksek ısı işlem sıcaklıklarında lityum disilikata dönüşmektedir.
- II. İkinci türde sadece lityum metasilikat fazı çekirdeklenip lityum disilikata dönüşmektedir.
- III. Üçüncü türde ise yarı kararlı lityum metasilikat oluşumu gerçekleşmeden doğrudan kararlı lityum disilikat fazının çekirdeklenmesi ve büyümesi gerçekleşir. Bu reaksiyonlar Eşitlikler (5.9) - (5.12)'de verilmektedir.

Üretilen LSW kodlu cam-seramiklerde lityum disilikat fazının kristallenme mekanizmasının açıklığa kavuşturulabilmesi için, cam tozlarından şekillendirilen kompaktlar DTA eğrilerinden belirlenen birinci kristallenme pik sıcaklığında (LSW-A'dan LSW-D'ye doğru sırasıyla 600°C, 610°C, 630°C ve 645°C'de 1 saat) sinterlenmiş ve ilgili numunelerin XRD analizi sonuçları Şekil 5.27'de sunulmuştur.



Şekil 5.27. Birinci kristallenme pikinde 1 saat sinterlenen LSW cam kompaktlarının karşılaştırmalı XRD analizleri.

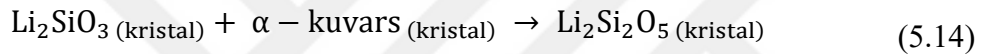
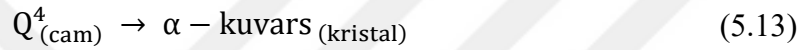
XRD analizlerinden ayırt edilebileceği üzere LSW-A ve LSW-B kodlu cam-seramiklerde hem lityum disilikat hem de yarı-kararlı lityum metasilikat fazına ait pikler gözlemlenirken, LSW-C ve LSW-D kodlu cam-seramiklerde yalnızca lityum metasilikat fazına ait difraksiyon pikleri gözlemlenebilmiş, fakat lityum disilikat fazına ait herhangi bir patern tespit edilememiştir. Sonuçlar LSW-A ve LSW-B cam-seramiklerinde kristallenme mekanizmasının Tip 1 olduğunu ortaya koyarken, LSW-C ve LSW-D cam-seramiklerinde ise Tip 2 kristallenme mekanizması geçerli olmaktadır. Bu durumda cam-seramiklerde yarı kararlı lityum metasilikat fazı Eşitlik (5.9) ve (5.10)'teki reaksiyonlar uyarınca $Q^2_{(cam)}$ ve $Q^3_{(cam)}$ ünitelerinin tüketilmesiyle çekirdeklenirken, lityum disilikat fazının oluşumu LSW-A ve LSW-B bileşimlerinde muhtemelen Eşitlik (5.11) ve (5.12) yoluyla, LSW-C ve LSW-D kompozisyonunda ise Eşitlik (5.12) ile meydana gelmektedir.

Bununla birlikte DTA analizlerinde de belirgin bir şekilde ayırt edilebilen lityum metasilikat ve lityum disilikat fazlarının kristallenmesi ile ilişkilendirilen iki bağımsız ekzotermik pik ile birlikte; kristallenme kinetiği hesaplamalarından doğrulanabileceği üzere lityum metasilikat fazının lityum disilikata kıyasla daha düşük kristallenme aktivasyon enerjisine sahip olması (Örneğin LSW-A bileşiminde Kissinger yaklaşımı

ile $231.22 \pm 65.28 \text{ kJ mol}^{-1}$ e karşılık $413.00 \pm 77.64 \text{ kJ mol}^{-1}$) lityum metasilikat fazının lityum disilikat fazına kıyasla daha kolay oluştuğunu göstermektedir.

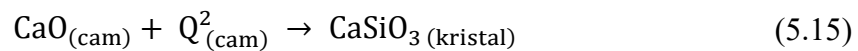
Birinci ve ikinci tipteki kristallenme sıralamaları, Bischoff ve ark. [127] tarafından $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-(ZrO}_2\text{)}$ sistemi ve Huang ve ark. [128] tarafından ise $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ sistemi için rapor edilmiştir.

Mevcut çalışmada, LSW-D kodlu camlarda cam-seramik dönüşümünde Eşitlikler (5.9-5.12) ile tanımlanan reaksiyonların gerçekleştiği kabul edilirken, çalışılan diğer bileşimlerin aksine Eşitlikler (5.13) ve (5.14) ile gösterilen reaksiyonların da lityum disilikat oluşumuna katkıda bulunduğu DTA ve XRD analizleri birlikte değerlendirildiğinde yorumlanabilmektedir.



Lityum metasilikat fazının kristallenmesinden sonra camsı fazda kalan kısım Eşitlik (5.13)'te gösterildiği üzere α -kuvars fazına kristallenmiştir. Sonrasında daha yüksek sıcaklıklarda lityum metasilikat ve α -kuvars fazları arasında meydana gelen katı hal reaksiyonları lityum disilikat fazının oluşumuna daha da katkıda bulunmuştur. XRD analizlerinde de artan sinterleme sıcaklığı ve süresi ile beraber bahsi geçen α -kuvars ve lityum metasilikat fazlarına ait pik şiddetlerinin kademeli azalması ve nihai olarak kaybolması, bu iki fazın tüketilmesi pahasına lityum disilikat fazının oluşumu bu durumu doğrular niteliktedir.

LSW kodlu cam kompozisyonlarından wollastonit kristal fazının oluşumu ise aşağıda verilen reaksiyona göre (Eşitlik 5.15) gerçekleştiği öngörülmektedir:



Bilindiği üzere Q^2 üniteleri iki köprü yapan oksijen içermekte olup, cam yapısında başlıca silisyum-oksijen tetrahedrası Q^2 olduğunda reaksiyonda da görülebileceği üzere zincir yapılı wollastonitin çökmesi daha fazla teşvik edilmektedir [129].

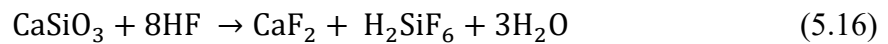
Tablo 5.11’de farklı sinterleme parametrelerinde üretilen cam-seramik örneklerde XRD analizleri ile tespit edilen kristalin fazların karşılaştırmalı gösterimi özet olarak verilmektedir.

Tablo 5.11. Uygulanan sinterleme parametreleri sonrasında LSW kodlu cam-seramik numunelerde tespit edilen kristal fazlar (○ lityum metasilikat, ● lityum disilikat, ■ wollastonit, * α-kuars, U bilinmeyen faz).

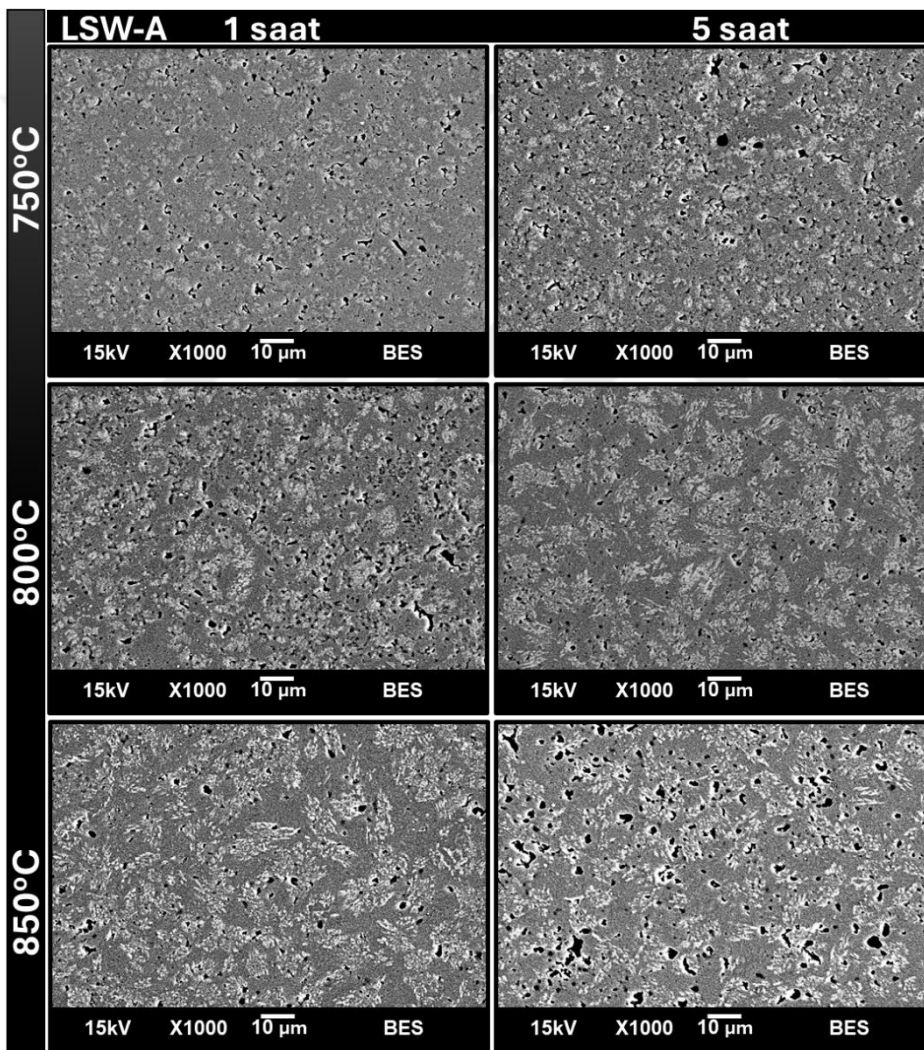
Numune	Tespit edilen kristal faz					
	750°C-1	750°C-5	800°C-1	800°C-5	850°C-1	850°C-5
	saat	saat	saat	saat	saat	saat
LSW-A	○ ● ■	○ ● ■	○ ● ■	● ■	● ■ U	● ■ U
LSW-B	● ■	● ■	● ■	● ■	● ■	● ■
LSW-C	● ■	● ■	● ■	● ■	● ■	● ■
LSW-D	○ ● ■ *	○ ● ■ *	○ ● ■ *	○ ● ■ *	● ■	● ■

5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

Cam-seramiklerde, uygun ısı işlem parametreleriyle çökeltilecek kristallerin morfolojisi, boyutu ve camsı matristeki dağılımının değerlendirilebilmesi amacıyla, yüzeyi uygun şekilde hazırlanmış numunelerin dağlanması, kristal fazların belirginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan etkili bir yöntemdir. Ancak, mevcut çalışmada camsı matriste çökeltilecek wollastonit kristalin fazı, cam dağılayıcısı olarak bilinen HF asidi ile tepkimeye girerek CaF_2 çökeltisi oluşturmakta (Eşitlik 5.16) ve bu nedenle dağlama sonrası etkili biçimde görüntülenememektedir. Bu sebeple, üretilen cam-seramik örneklerinin yüzeyleri öncelikle dağlama işlemi uygulanmadan, camsı matristeki faz dağılımının detaylı bir şekilde değerlendirilebilmesi için 1.000X büyütmede geri saçılan elektron (BES) görüntüleme tekniğiyle incelenmiştir. Sonrasında ise kristal morfolojilerinin ve boyutlarının detaylandırılabilmesi için HF asit ile dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. İlgili SEM görüntüleri Şekil 5.28-5.35’te karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan geri saçılmış elektron (BES) görüntülemelerinde, elde edilen kontrast, büyük ölçüde fazların ortalama atom numaralarına (Z) bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu bağlamda, cam-seramik numunelerinde yaygın olarak kristallenen wollastonit (CaSiO_3) ve lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) fazları, BES modunda birbirinden ayırt edilebilir kontrast özellikleri sergilemektedir. Lityum disilikat fazı düşük atom numaralı lityum elementi içerdiğinden daha koyu tonlarda gözlemlenirken, wollastonit fazı daha yüksek atom numarasına sahip element (Ca) içerdiğinden mikrograflar üzerinde daha parlak (açık tonlu) görüntülenmektedir.



Şekil 5.28. LSW-A kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı geri saçılan elektron (BES) SEM görüntüleri.

SEM görüntüleri, LSW-A kodlu cam-seramiklerin beyaz tonlarda gözlemlenen wollastonit kristalleri ile daha koyu tonlarda görülen lityum disilikat kristallerinden

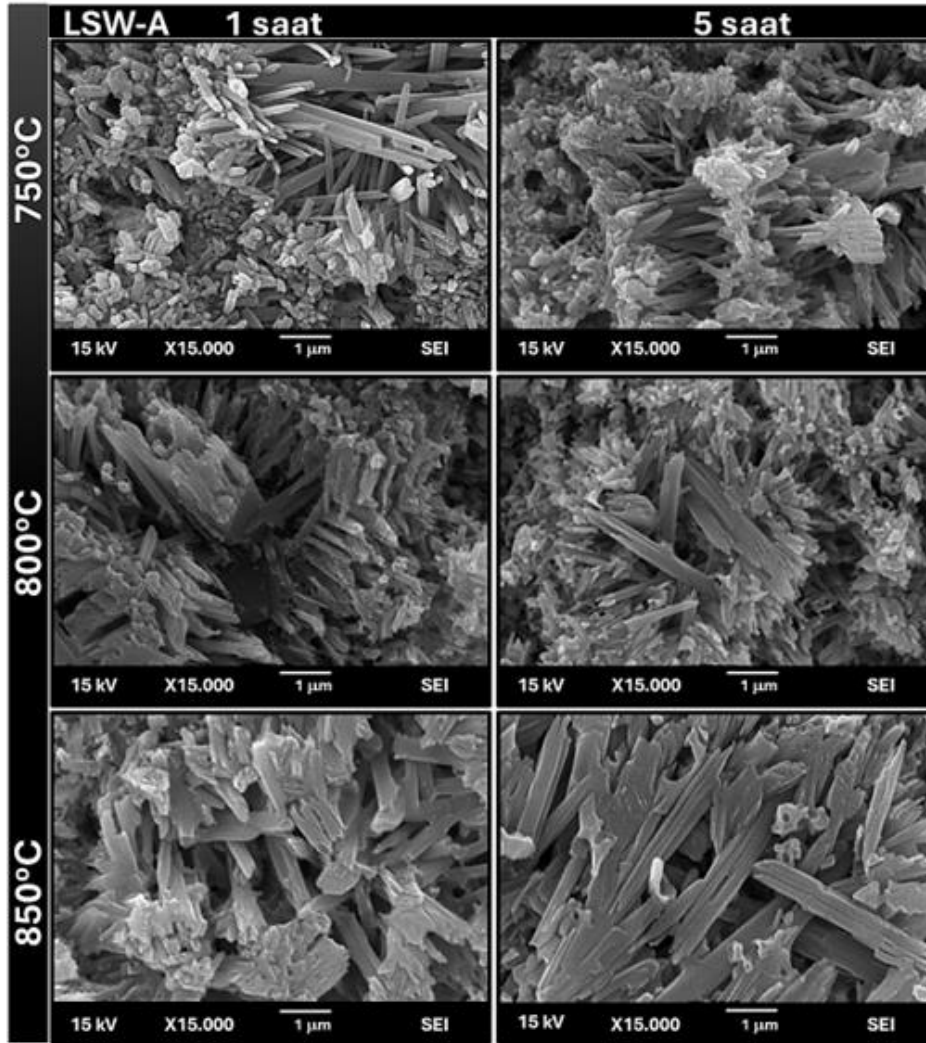
oluşan bir faz dağılımına sahip olduğunu ve genel olarak düzensiz şekilli gözeneklere sahip bir mikroyapı sergilediğini ortaya koymaktadır. Başlangıç sinterleme parametreleriyle karşılaştırıldığında, 800°C’de 5 saat gerçekleştirilen sinterlemelerin ardından mikroyapının daha kompakt hale geldiği, bu durumun ise gözlemlenebilir gözenek boyutu ve dağılımında azalma ile sonuçlandığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, sinterleme sıcaklığının 850 °C’ye ulaşması ile birlikte gözenek boyutunda ve yoğunluğunda yeniden bir artış gözlemlenmiştir. Bu bağlamda LSW-A kodlu cam-seramiklerde sinterleme parametrelerine bağlı olarak ortalama gözenek boyutu hesaplanmış ve 1.10-1.74 µm aralığında (Tablo 5.12) tespit edilmiştir. Öte yandan, sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artışa bağlı olarak beyaz renkli bölgelerin görüntü alanındaki oranının kademeli olarak artması, wollastonit fazının oluşumunun bu parametrelerle birlikte daha fazla teşvik edildiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 5.12. LSW-A kodlu cam-seramiklerin SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama gözenek boyutu (µm) ve lityum disilikat kristal çapı (µm).

LSW-A	750°C	750°C	800°	800°C	850°C	850°C
	1 sa.	5 sa.	1 sa.	5 sa.	1 sa.	5 sa.
Gözenek boyutu	1.22 ± 0.58	1.43 ± 0.61	1.38 ± 0.64	1.10 ± 0.48	1.37 ± 0.60	1.74 ± 0.82
Kristal çapı	0.25 ± 0.05	0.26 ± 0.05	0.26 ± 0.02	0.31 ± 0.07	0.33 ± 0.07	0.56 ± 0.13

Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenerek üretilen LSW-A kodlu cam-seramiklerin parlatılmış ve dağlanmış yüzeylerinden elde edilen 15.000X büyütmedeki SEM görüntüleri ise Şekil 5.29’da sunulmaktadır. SEM analizleri, uygulanan tüm sinterleme parametrelerinde çubuksu morfolojiye sahip lityum disilikat kristallerinin camsı matris içerisinde çökeltebildiğini ve bu kristallerin çok yönlü ve birbirine kenetli mikroyapılar oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Başlangıç sinterleme sıcaklığı olan 750°C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde, lityum disilikat kristallerinin üzerinde büyümüş çok sayıda küçük ve düzensiz şekilli kristaller gözlemlenmiştir. Bu durum DTA analizlerinin de gösterdiği gibi, diğer bileşimlerle karşılaştırıldığında, LSW-A kompozisyonunda lityum disilikat fazının kristallenmesinin daha yüksek sinterleme sıcaklıklarına ihtiyaç duymasıyla ilişkilendirilmekte ve bu nedenle bu yapıların henüz oluşumunu tamamlamamış lityum disilikat kristalleri olduğunu düşündürmektedir. Bu sıcaklıkta farklı sürelerdeki sinterleme işlemleri sonucunda XRD analizlerinde tespit edilen lityum metasilikat fazına ait kristaller ise, bu fazın

hidroflorik asitte yüksek çözünürlüğü [130] nedeniyle SEM görüntülerinden belirlenememiştir.



Şekil 5.29. LSW-A kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 15.000X büyütmede karşılaştırmalı sekonder elektron (SEI) SEM görüntüleri.

Artan sinterleme sıcaklığı ve süresinin, lityum disilikat kristallerinin boyutlarında kademeli bir artışa yol açtığı ve buna bağlı olarak toplam kristal sayısında ise bir azalma meydana geldiği gözlemlenebilmektedir. Bu bağlamda ortalama kristal boyutları ise 0.25-0.56 µm aralığında ölçülmüş olup Tablo 5.12’de detaylı olarak verilmektedir. Ölçümlerde, 750°C’de gerçekleştirilen sinterlemeler sonrasında mikroyapılarda tespit edilen küçük kristaller dikkate alınmamıştır.

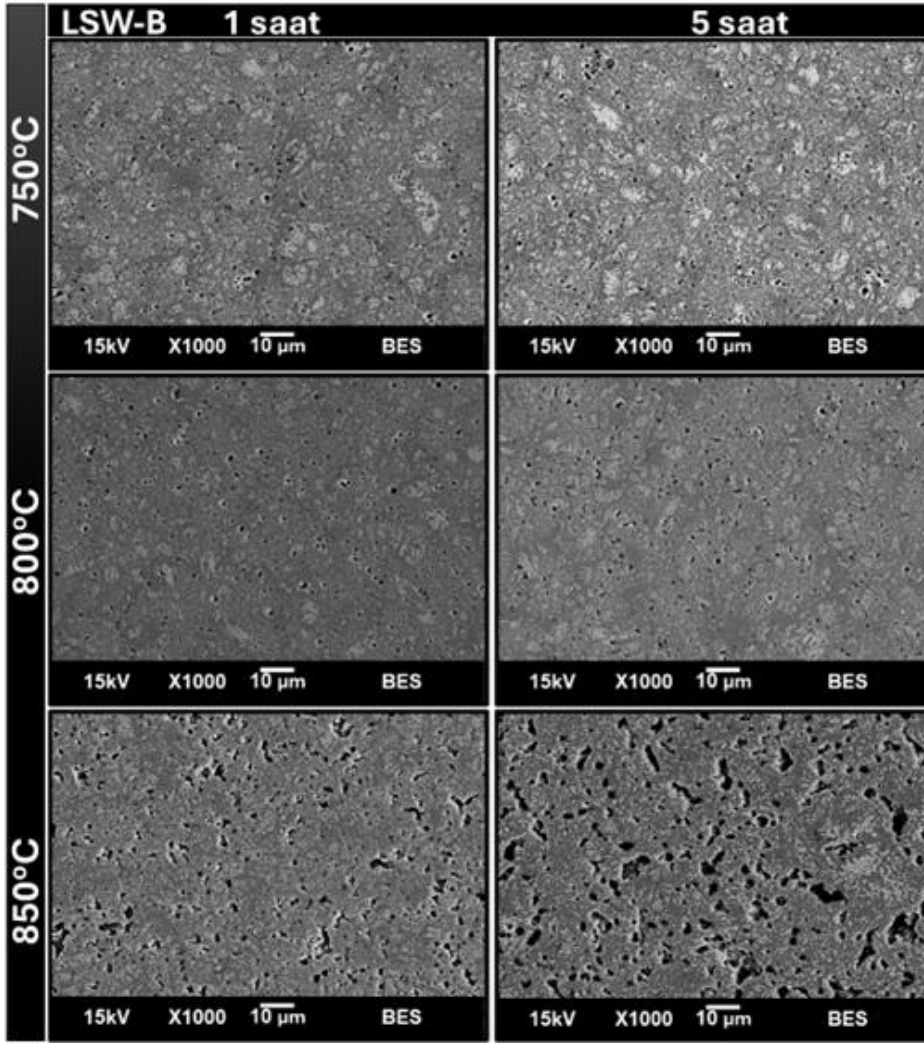
Şekil 5.30’da sunulan LSW-B kodlu cam-seramiklerin dağlanmamış yüzeyden çekilen SEM görüntüleri, LSW-A kodlu bileşimle benzer şekilde, koyu renkli lityum disilikat

kristalleri ile yan yana büyüyen açık renkli wollastonit kristalleriyle karakterize edilebilmektedir. Sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artış, mikroyapının homojenleşmesini desteklemiştir; SEM analizleri, başlangıçta kümelenmiş halde çöken kristallerin daha sonra camsı matris içerisinde daha dengeli ve düzenli bir dağılım sergilediğini göstermiştir. LSW-A bileşiminden farklı olarak, bu bileşimde 750 °C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemleri sonrasında bünyedeki yoğunlaşma daha belirgin hale gelmiş ve gözlemlenebilir porozite daha düşük seviyelere inmiştir. Bununla birlikte artan sinterleme sıcaklığı ile gözenek boyutları artarken, özellikle 850 °C’de 1 ve 5 saatlik sinterleme işlemleri sonrasında birleşerek büyüyen gözenekler nedeniyle mikroyapılar oldukça kusurlu bir hal almıştır. LSW-B kodlu cam-seramikler için ortalama gözenek boyutu 0.85-3.12 µm aralığında (Tablo 5.13) hesaplanmıştır.

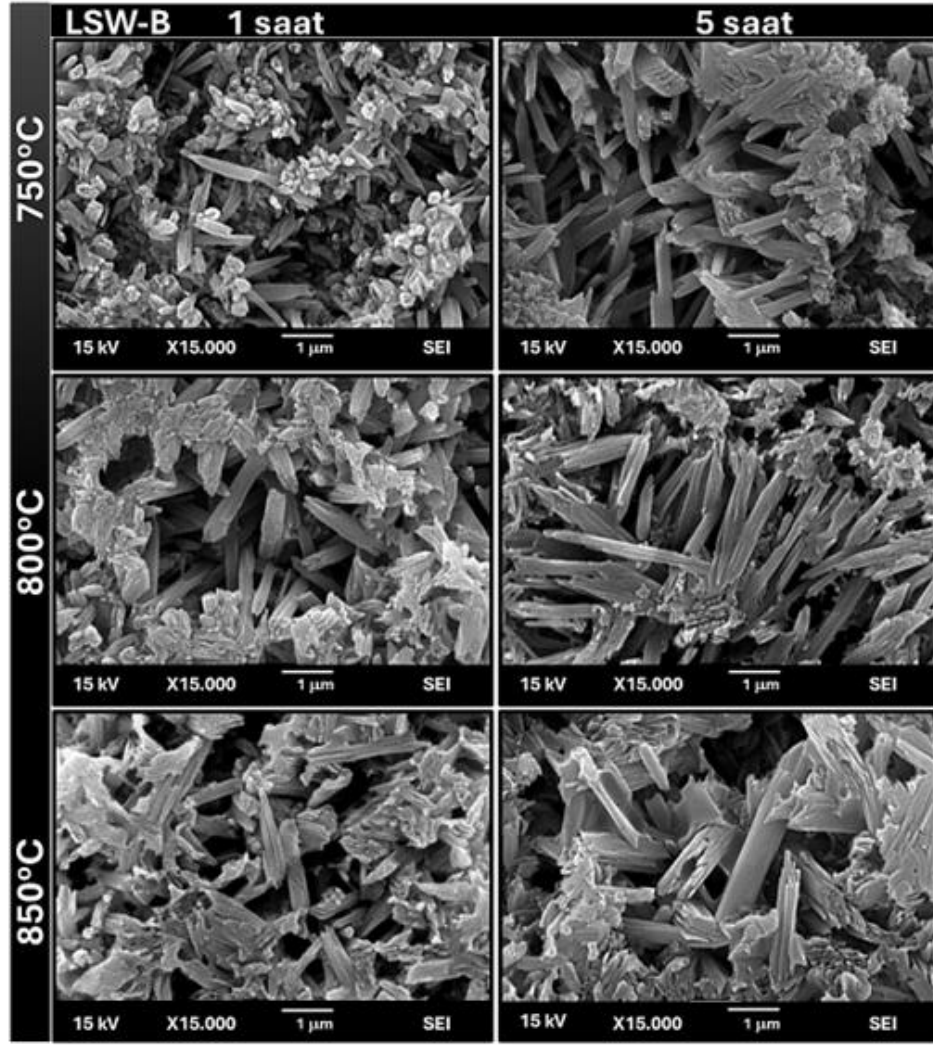
Tablo 5.13. LSW-B kodlu cam-seramiklerin SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama gözenek boyutu (µm) ve lityum disilikat kristal çapı (µm).

LSW-B	750°C	750°C	800°	800°C	850°C	850°C
	1 sa.	5 sa.	1 sa.	5 sa.	1 sa.	5 sa.
Gözenek boyutu	0.85 ± 0.37	0.90 ± 0.66	1.04 ± 0.34	1.12 ± 0.45	1.95 ± 1.16	3.12 ± 2.10
Kristal çapı	0.20 ± 0.03	0.32 ± 0.06	0.37 ± 0.06	0.41 ± 0.05	0.43 ± 0.13	0.58 ± 0.12

Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen LSW-B kodlu cam-seramiklerin 15.000X büyütmede parlatılmış-dağlanmış yüzeylerine ait SEM görüntüleri Şekil 5.31’de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Wollastonit fazının hidroflorik asitte çözünürlüğü sebebiyle tespit edilemediği bu yüksek büyütme görüntülerinde, çubuksu formda birbirine kenetli lityum disilikat kristalleri açıkça ayırt edilebilmektedir. Artan sinterleme sıcaklığı ve süresi, kristal büyümesini teşvik ederken lityum disilikat kristallerinin boyutları kademeli olarak artmıştır. LSW-A kodlu cam-seramiklerle karşılaştırıldığında, aynı sinterleme sıcaklığı ve sürelerinde LSW-B bileşiminde mikroyapılarda daha büyük boyutlarda gözlemlenen kristaller, LSW-B kodlu örneklerde lityum disilikatın daha hızlı büyüdüğünü ve kalın lityum disilikat kristallerinin oluştuğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, LSW-B bileşiminde artan CaO içeriğine bağlı olarak ortaya çıkan daha fazla serbest oksijen miktarının lityum disilikat fazının kristalizasyonunu etkin bir şekilde teşvik etmesiyle açıklanmaktadır.



Şekil 5.30. LSW-B kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı geri saçılan elektron (BES) SEM görüntüleri.



Şekil 5.31. LSW-B kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 15.000X büyütmede karşılaştırmalı sekonder elektron (SEI) SEM görüntüleri.

DTA analizleri ve kristallenme kinetiği çalışmalarında, artan CaO içeriği ile LSW-B kodlu bileşimde lityum disilikat fazının kristallenmesi için gerekli aktivasyon enerjisinin, kullanılan yöntemle ilgili olarak LSW-A kompozisyonuna kıyasla %24 ile %36 arasında daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, Matusita yaklaşımına göre aktivasyon enerjisi $424.72 \pm 11.68 \text{ kJ mol}^{-1}$ ’den $341.12 \pm 10.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ ’e düşmüştür. Ayrıca, XRD analizleri bu durumu destekler nitelikte olup, LSW-B cam-seramiklerinde başlangıç sinterleme parametrelerinde dahi yarı-kararlı lityum metasilikat fazına ait difraksiyon pikleri gözlenmemiştir. Shan ve ark. [8] $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-CeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-R}_2\text{O}$ sisteminde yaptıkları çalışmada, başlangıç camı içerisindeki serbest oksijen miktarının lityum disilikat cam-seramiklerin kristallenmesini teşvik ettiğini ve daha büyük çaplı alkali metal iyonlarının bu serbest oksijen miktarını

artırarak daha büyük lityum disilikat kristallerinin oluşumuna yol açtığını rapor etmişlerdir. Yapılan ölçümler, LSW-B kodlu cam-seramikler için ortalama lityum disilikat kristal boyutlarının 0.20-0.58 μm aralığında değiştiğini ortaya koyarken, ilgili veriler Tablo 5.13'te detaylı olarak sunulmuştur.

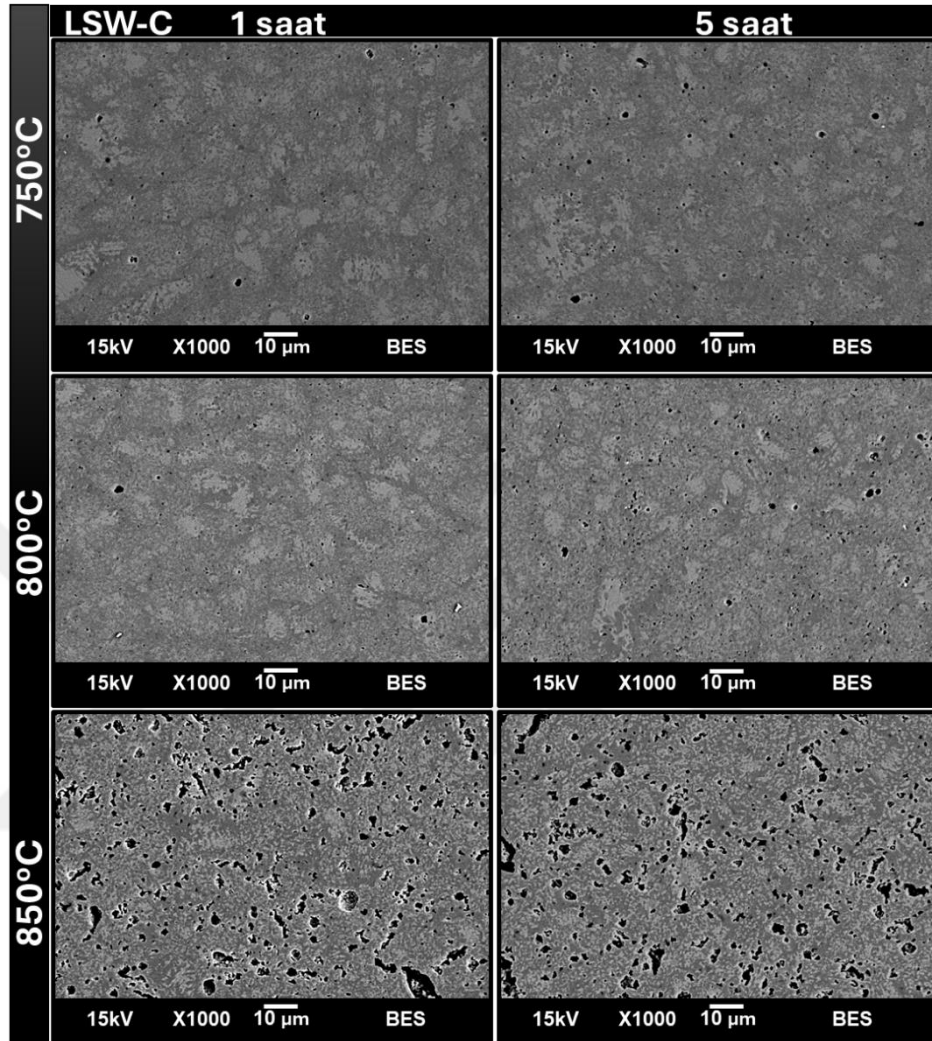
LSW-C kodlu cam-seramiklerin 1.000X büyütmedeki parlatılmış yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.32'de sunulmaktadır. Bu bileşimde, artan CaO mol içeriğine bağlı olarak wollastonit kristallerinin oluşumu daha fazla teşvik edilmiştir; bu durum, mikroyapılarda beyaz tonlarda gözlemlenen bölgelerin hacimsel kesrinin artmasıyla açıkça görülebilmektedir. 750°C ve 800°C sıcaklıklarda uygulanan sinterleme işlemleri sonrasında, mikroyapılarda gözlemlenebilen ortalama por boyutları LSW-B örnekleriyle karşılaştırıldığında daha küçük olup, ~0.81 μm ile 0.92 μm aralığında değişim göstermektedir. 800°C'de 5 saat gerçekleştirilen sinterlemelerin ardından gözenek yoğunluğunda artış gözlemlenirken, sinterleme sıcaklığının 850°C'ye çıkarılması LSW-B numuneleriyle benzer şekilde büyüyerek birleşen gözenekler sebebiyle kusurlu mikroyapılara yol açmıştır. Genel olarak LSW-B cam-seramikleriyle karşılaştırıldığında, LSW-C'de 750 °C ve 800 °C'de gerçekleştirilen sinterlemeler sonrasında daha kompakt, yani daha düşük poroziteli mikroyapılar elde edilmiştir. Tablo 5.14'te LSW-C cam-seramiklerinin farklı sinterleme sıcaklıkları ve sürelerinde hesaplanan ortalama gözenek boyutu değerleri karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır.

Tablo 5.14. LSW-C kodlu cam-seramiklerin SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama gözenek boyutu (μm) ve lityum disilikat kristal çapı (μm).

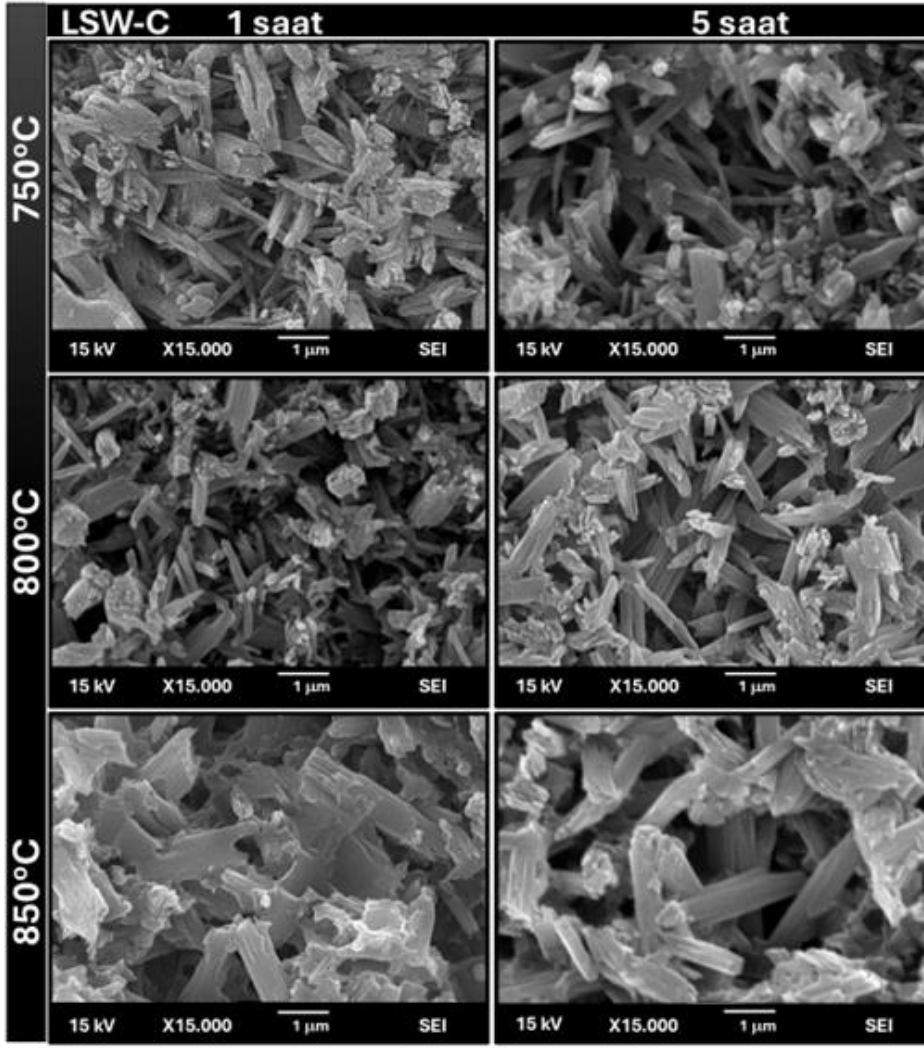
LSW-C	750°C	750°C	800°	800°C	850°C	850°C
	1 sa.	5 sa.	1 sa.	5 sa.	1 sa.	5 sa.
Gözenek boyutu	0.81 $\pm$ 0.42	0.89 $\pm$ 0.38	0.86 $\pm$ 0.50	0.92 $\pm$ 0.44	1.86 $\pm$ 1.17	2.14 $\pm$ 1.15
Kristal çapı	0.23 $\pm$ 0.05	0.28 $\pm$ 0.06	0.36 $\pm$ 0.08	0.39 $\pm$ 0.12	0.67 $\pm$ 0.17	0.71 $\pm$ 0.09

Cam-seramik malzemelerde düşük porozite mekanik dayanımı belirleyen temel unsurlardandır. Bu doğrultuda, bu bileşimde, düşük porozite ile sonuçlanan sinterleme parametreleri kullanılarak üretilen cam-seramiklerden yüksek mekanik dayanım elde edilmesi olasıdır. Ek olarak, artan sinterleme sıcaklığı ve süreleriyle birlikte cam-seramik bünyelerde çökelen lityum disilikat ve wollastonit kristallerinin

mikroyapılardaki dağılımının üniform bir hale geldiği yorumu bu bileşim için de yapılabilmektedir.



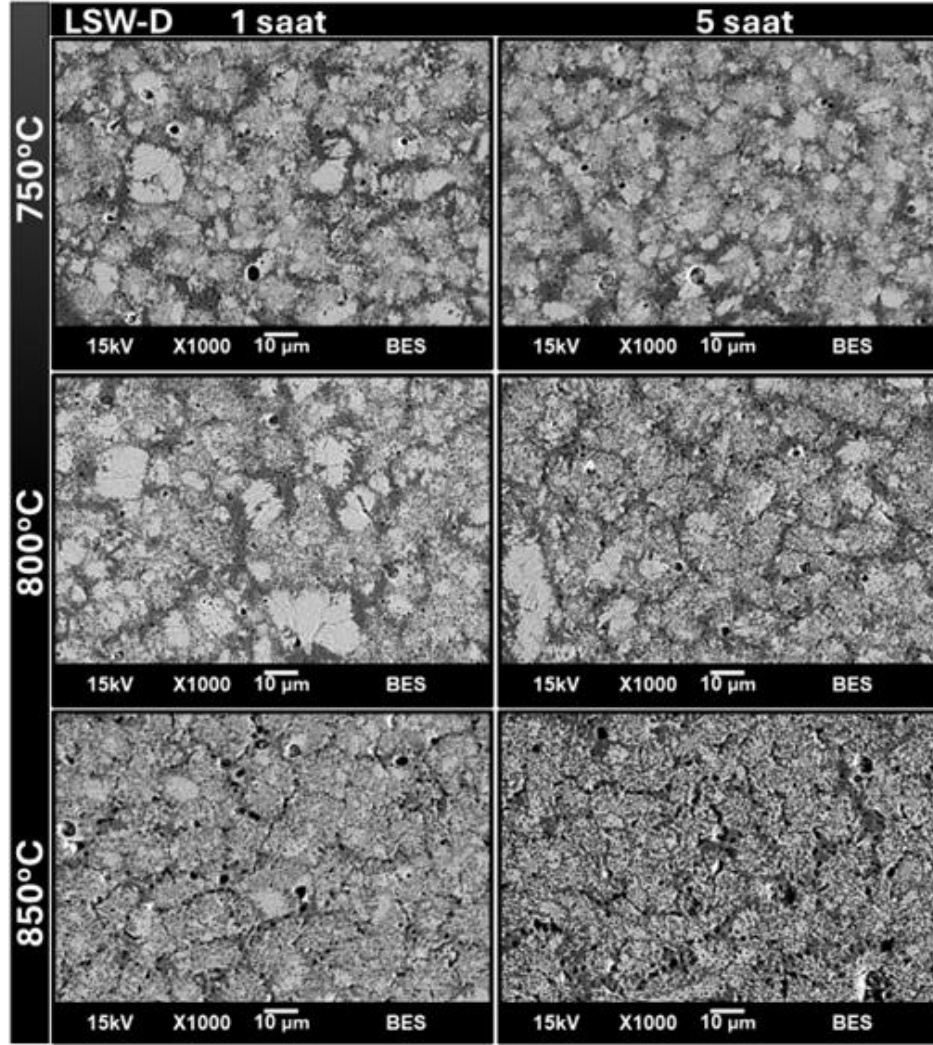
Şekil 5.32. LSW-C kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı geri saçılan elektron (BES) SEM görüntüleri.



Şekil 5.33. LSW-C kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 15.000X büyütmede karşılaştırmalı sekonder elektron (SEI) SEM görüntüleri.

LSW-C kodlu cam-seramiklerin 15.000X büyütmedeki karşılaştırmalı parlatılmış-dağlanmış yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.33’de sunulmaktadır. Tüm sinterlenen örneklerde, camsı matristen çökelen, çubuksu morfolojide ve farklı yönlerde büyümüş çok sayıda birbirine kenetli lityum disilikat kristallerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. LSW-B kodlu cam-seramiklerle kıyaslandığında, 750°C ve 800°C’deki sinterlemelerde LSW-C bileşiminde kristal boyut dağılımının daha geniş bir aralıkta olduğu, yani yapıda hem küçük hem de büyük boyutlu kristallerin bir arada bulunduğu belirlenmiştir. Buna karşın 850°C’deki sinterlemelerin ardından daha iri lityum disilikat kristallerinin yapıda büyüdüğü ve toplam kristal sayısının azaldığı söylenebilir. Genel olarak, LSW-C bileşimi de LSW-A bileşimine kıyasla, daha büyük boyutlu lityum disilikat kristallerinin oluşumuna neden olmuştur. Bu bileşimde

hesaplanan ortalama lityum disilikat kristal boyutları 0.23-0.71 μm aralığında olup, farklı sinterleme parametrelerinde ölçülen ortalama kristal boyutları Tablo 5.14’te detaylandırılmıştır.



Şekil 5.34. LSW-D kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı geri saçılan elektron (BES) SEM görüntüleri.

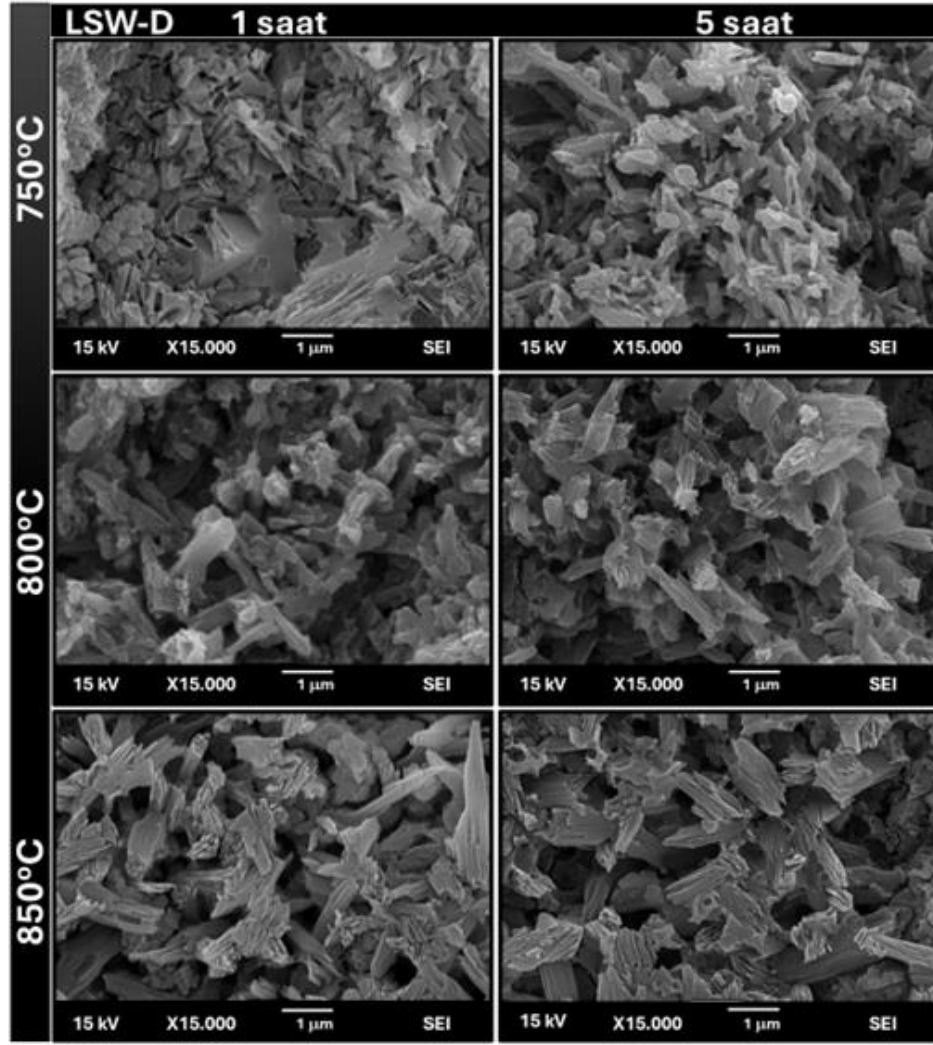
LSW-D kodlu cam kompaktların sinterlenmesiyle elde edilen cam-seramiklerin, sıcaklık ve sinterleme süresine bağlı olarak değişen mikroyapılarına ait karşılaştırmalı SEM görüntüleri Şekil 5.34’te sunulmaktadır. Başlangıç kompozisyonları arasında en yüksek CaO içeriğine sahip olan bu bileşimde, sinterleme sürecinin ilk aşamalarından itibaren wollastonit kristallerinin oluşumuna atfedilen açık tonlu bölgelerin mikroyapıdaki yoğunluğu dikkat çekmektedir. Başlangıç sinterleme koşullarında mikroyapıda kümelenmiş halde bulunan ve iğnemsî morfolojileriyle ayırt edilebilen wollastonit kristallerinin dağılımı, sinterleme sıcaklık ve süresinin artırılmasıyla

birlikte daha homojen bir görünüm kazanmıştır. LSW-D kodlu cam-seramikler de diğer bileşimlerde olduğu gibi üretim yöntemi kaynaklı olarak belirli düzeyde porozite içermekte olup, ortalama gözenek boyutları sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak 0.91-1.96 μm aralığında (Tablo 5.15) değişim göstermektedir.

Tablo 5.15. LSW-D kodlu cam-seramiklerin SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama gözenek boyutu (μm) ve lityum disilikat kristal çapı (μm).

LSW-D	750°C	750°C	800°	800°C	850°C	850°C
	1 sa.	5 sa.	1 sa.	5 sa.	1 sa.	5 sa.
Gözenek boyutu	1.05 $\pm$ 0.56	1.12 $\pm$ 0.64	0.91 $\pm$ 0.50	1.22 $\pm$ 0.51	1.61 $\pm$ 0.75	1.96 $\pm$ 0.97
Kristal çapı	-	-	0.27 $\pm$ 0.02	0.49 $\pm$ 0.12	0.51 $\pm$ 0.10	0.60 $\pm$ 0.15

Şekil 5.35'te ise LSW-D kodlu cam-seramiklerin parlatılmış-dağlanmış yüzeylerinin karşılaştırmalı SEM görüntüleri sunulmaktadır. 750°C'de gerçekleştirilen 1 saatlik sinterleme işlemlerinin ardından, diğer bileşimlerde kolaylıkla seçilebilen çubuksu lityum disilikat kristaller mikroyapılarda gözlemlenememiş; bunun yerine küresel ve düzensiz şekilli kristaller ayırt edilebilmiştir. Yüksek büyütme SEM görüntülerinden boyutları yaklaşık 0.32-0.58 μm aralığında ölçülen bu oluşumların, XRD analizleriyle birlikte değerlendirildiğinde ve bu sinterleme koşullarında cam-seramik örneklerde wollastonit fazının yanı sıra tespit edilen α -kuvars ve lityum metasilikat fazlarının varlığı da göz önünde bulundurulduğunda, lityum metasilikat ve kuvars kristallerinin çökmesine yorumlanmaktadır. 750°C'de 5 saat sinterleme işleminin ardından mikroyapılarda boyutları 0.16-0.25 μm aralığında ölçülen çok küçük çubuksu lityum disilikat kristallerinin oluşmaya başladığı görülebilen, sinterleme sıcaklığının daha fazla artırılması ile çubuksu lityum disilikat kristallerinin oluşumu hızlanmış ve 850°C'de gerçekleştirilen sinterlemelerde birbirine kenetli çubuksu lityum disilikat kristalleri mikroyapılarda homojen bir şekilde dağılmıştır. LSW-D cam-seramiklerinde ölçülen lityum disilikat kristal boyutları ortalama olarak Tablo 5.15'te verilmiş olup; 750°C'de gerçekleştirilen sinterlemelerde çubuksu kristallerin tespiti ve ölçümü sağlıklı olarak yapılamadığı için değerlendirmeye alınmamıştır.



Şekil 5.35. LSW-D kodlu cam kompaktların 750°C, 800°C ve 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmesi ile üretilen cam-seramiklerin 15.000X büyütmede karşılaştırmalı sekonder elektron (SEI) SEM görüntüleri.

Diğer cam-seramik bileşimleriyle karşılaştırıldığında, yüksek oranda CaO içeren LSW-D bileşiminde sinterleme işlemleri sonrasında çökelmiş lityum disilikat kristalleri kısalarak kalınlaşmış ve bu durum kristallerin boy/en oranını düşürmüştür. Lityum disilikat esaslı cam-seramiklerin mikroyapılarında çökelmiş lityum disilikat kristallerinin morfolojisi, cam-seramiğin mekanik dayanımlarını belirleyen temel faktörlerden biridir. Clausbruch ve ark.’nın [131] rapor ettiği üzere, boy/en oranı 2-6 arasında değişen, ince taneli, çubuksu formda ve rastgele yönlenmiş kristallerin oluşturduğu kenetli mikroyapılar sayesinde bu malzemelerde yüksek eğme mukavemetleri elde edilebilmektedir. Bu kompozisyonda 750°C’de gerçekleştirilen sinterlemelerin ardından mikroyapıda çubuksu lityum disilikat kristallerinin sınırlılığı

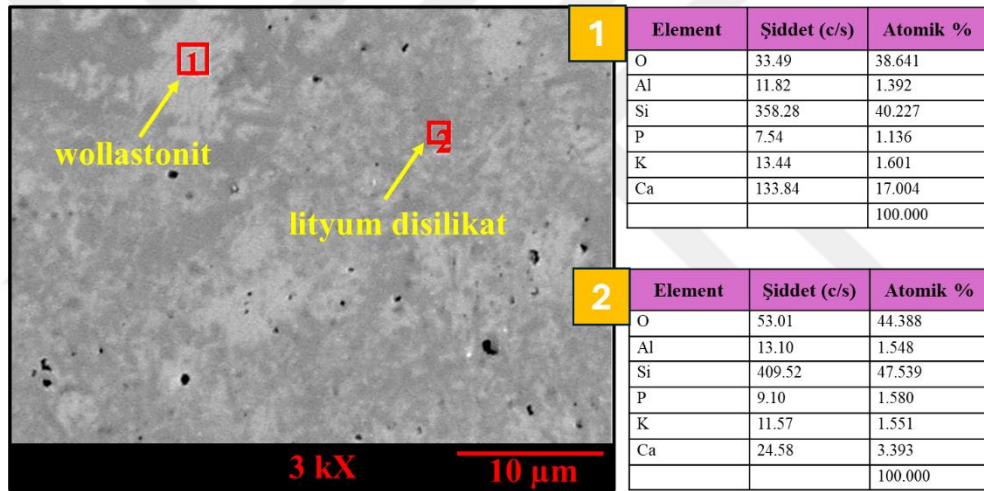
ve 850°C’de gerçekleştirilen sinterlemeler sonrası yüksek porozite içeriği bu parametreler için eğilme dayanımını düşürebilecek faktörler olarak öne çıkmaktadır.

Genel olarak 1.000X büyütmedeki parlatılmış-dağlanmamış SEM görüntülerinden gözlemlendiği üzere, cam-seramik örnekleri poroziteli mikroyapılar sunarken, kullanılan kompozisyona göre değişmekle birlikte sinterleme sıcaklığının ve süresinin belirli bir seviyeye kadar artırılmasıyla birlikte porozite içeriğinde de bir artış gözlenmektedir. Bu bulgu, cam-seramiklerin yoğunluğunun tipik olarak daha yüksek sinterleme sıcaklıkları ve süreleriyle arttığını gösteren literatür raporlarıyla çelişiyor gibi görünse de camdan cam-seramiğe geçiş sırasında özgül hacimdeki hızlı düşüşe bağlanabilir. Hacim-sıcaklık diyagramından bilindiği üzere, amorf yapı kristal yapıdan daha fazla özgül hacim kaplar. Kristallenmeye uygun bir cam, cam-seramiğe dönüştürülmek üzere belirli bir sıcaklıkta ısı işleme tabi tutulduğunda, artan sıcaklık öncelikle özgül hacimde bir artışa neden olurken, yeterli bir süre sonra cam içinde çekirdeklenen ve büyüyen kristaller camsı durumdan daha düşük bir özgül hacim kaplar. Bu süreç kristallenme sürecinde yapıdaki cam fazının içeriğini azaltır ve yapıda yeterli camsı faz bulunmuyorsa viskoz akış ve yoğunlaşma yeterince hızlı gerçekleşemez ve poroziteli bir mikroyapı elde edilir [123, 132]. Bu durum fiziksel karakterizasyon bölümünde ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

Cam-seramiklerin parlatılmış-dağlanmış yüzeyinden alınan SEM görüntüleri genel olarak değerlendirildiğinde ise artan sinterleme sıcaklığı ve sürelerinin mikroyapıda çökelmiş lityum disilikat kristallerinin boyutunun büyümesine, ancak toplam kristal sayısının ise azalmasına yol açtığı gözlemlenmektedir. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında viskozitedeki azalma, kütle taşınımını artırarak kristal büyümesini desteklemektedir [133]. Öte yandan, bileşimlerdeki artan CaO içeriği camın şebeke yapısını bozarak köprü yapmayan oksijen sayısını artırmakta; bu durum, çekirdeklenme ve kristallenme aşamalarında viskozitenin azalmasına ve atomik göç için gerekli aktivasyon enerjisinin düşmesine neden olarak kristal büyümesini daha fazla teşvik etmektedir [134].

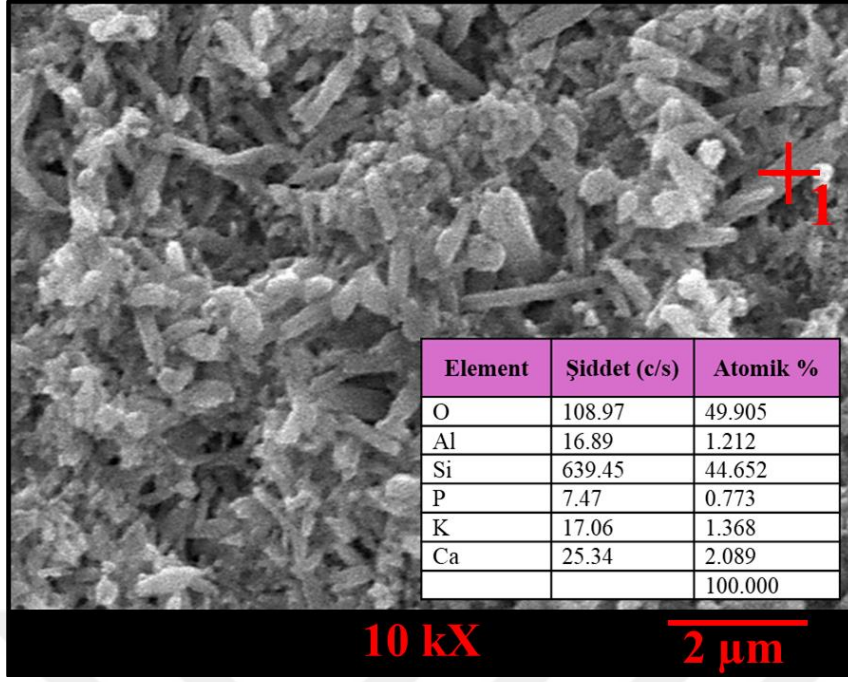
XRD analizlerinin yanı sıra, düşük ve yüksek büyütme SEM görüntüleri ile mikroyapılarda tespit edilen kristallerin daha iyi bir şekilde doğrulanabilmesi için, belirli kristallerin elementel bileşimleri EDS analizleri ile tespit edilmiştir. Şekil 5.36’da, 800°C’de 1 saat sinterlenen LSW-C kodlu cam-seramik numunenin parlatılmış fakat dağlanmamış yüzeyinden çekilen geri saçılan elektron EDS analizleri

gösterilmekte olup, ilgili görüntülere eklenmiş tablolarda seçilen bölgelerdeki her bir elementin atomik yüzdesi verilmiştir. Şekil 5.36'daki açık renkli bölgeden alınan 1 numaralı EDS analizinde, wollastonit fazına işaret eden yüksek oranda Ca (atom. %17.00), Si (atom. %40.22) ve O (atom. %38.64) elementleri tespit edilmiştir. Ölçülen değerler, teorik olarak Ca:Si = 1:1 atomik oranına sahip wollastonit kristal fazının kimyasal bileşimine yakın seviyelerde olup literatürde de geri saçılan elektron görüntüleri ile tanımlanan wollastonit kristalleri ile uyumludur [135, 136]. Koyu renkli 2 numaralı bölgeden gerçekleştirilen analizler ise yüksek oranda Si (atom. %47.54) ve O (atom. %44.38) elementlerinin varlığını ortaya koyarken, Ca elementinin (atom. %3.39) önemli ölçüde azalmıştır. Bilindiği üzere Li elementi EDS analizleri ile tespit edilememektedir [81]. Bu bulgular, koyu renkli bölgelerin lityum disilikat kristallerinden oluştuğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 5.36. 800°C’de 1 saat sinterlenen LSW-C kodlu cam-seramiğin parlatılmış fakat dağlanmamış yüzeyinden 3.000X büyütmede çekilen SEM görüntüsü ve 1 ve 2 numaralı bölgelerin EDS analizleri.

Şekil 5.37’de 750°C’de 1 saat sinterlenen LSW-B kodlu cam seramiğe ait 10.000X büyütmedeki parlatılmış ve dağlanmış yüzeyden çekilen SEM görüntüsü ile birlikte 1 numaralı noktanın EDS analizi yer almaktadır. Çubuksu yapıdan alınan SEM görüntüsünde Si (atom. %44.65) ve O (atom. %49.90) elementleri atomik olarak baskınken, düşük miktarlarda Ca (atom. %2.08), Al (atom. %1.21) ve P (atom. %0.77) elementleri tespit edilmiştir. Bu durum cam-seramik mikroyapılarında çubuksu formda karakterize edilen kristallerin lityum disilikat kristalleri olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.37. 750°C’de 1 saat sinterlenen LSW-B kodlu cam-seramiğin parlatılmış-dağlanmış yüzeyinden çekilen 10.000X büyütmedeki SEM görüntüsü ve 1 numaralı noktanın EDS analizi.

5.5. Görünür Yoğunluk ve Porozite Sonuçları

LSW cam kompaktlarının farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle üretilen cam-seramik numunelerin, Arşimet yöntemiyle ölçülen görünür yoğunluk değerleri ile SEM görüntüleri üzerinden Image J programı kullanılarak hesaplanan porozite değerleri (%) Tablo 5.16 ve Tablo 5.17’de sunulmakta; Şekil 5.38’de ise bu verilerin karşılaştırmalı grafiksel gösterimi yer almaktadır.

Tablo 5.16. LSW cam-seramiklerin hesaplanan görünür yoğunluk değerleri (g/cm³).

Bileşim	750°C	750°C	800°C	800°C	850°C	850°C
	1 saat	5 saat	1 saat	5 saat	1 saat	5 saat
LSW-A	2.40 ± 0.01	2.41 ± 0.04	2.42 ± 0.02	2.43 ± 0.01	2.39 ± 0.03	2.32 ± 0.06
LSW-B	2.46 ± 0.03	2.46 ± 0.04	2.45 ± 0.07	2.42 ± 0.05	2.15 ± 0.04	2.09 ± 0.04
LSW-C	2.51 ± 0.05	2.49 ± 0.09	2.47 ± 0.05	2.43 ± 0.03	2.23 ± 0.03	2.21 ± 0.01
LSW-D	2.55 ± 0.09	2.53 ± 0.02	2.48 ± 0.01	2.40 ± 0.06	2.33 ± 0.03	2.32 ± 0.01

Tablo 5.17. LSW cam-seramiklerinin porozite değerleri (%).

Bileşim	750°C	750°C	800°C	800°C	850°C	850°C
	1 saat	5 saat	1 saat	5 saat	1 saat	5 saat
LSW-A	5.04 ± 0.34	9.02 ± 0.19	6.68 ± 0.51	3.73 ± 0.58	5.85 ± 0.60	7.30 ± 0.19
LSW-B	1.92 ± 0.1	2.78 ± 0.36	2.85 ± 0.06	3.02 ± 0.06	9.04 ± 1.23	13.80 ± 2.09
LSW-C	1 ± 0.80	1.94 ± 0.01	1.24 ± 0.72	2.58 ± 0.21	9.93 ± 0.21	10.35 ± 0.41
LSW-D	2.11 ± 0.39	2.53 ± 0.37	3.26 ± 0.64	6.76 ± 0.83	8.48 ± 0.40	9.59 ± 0.06

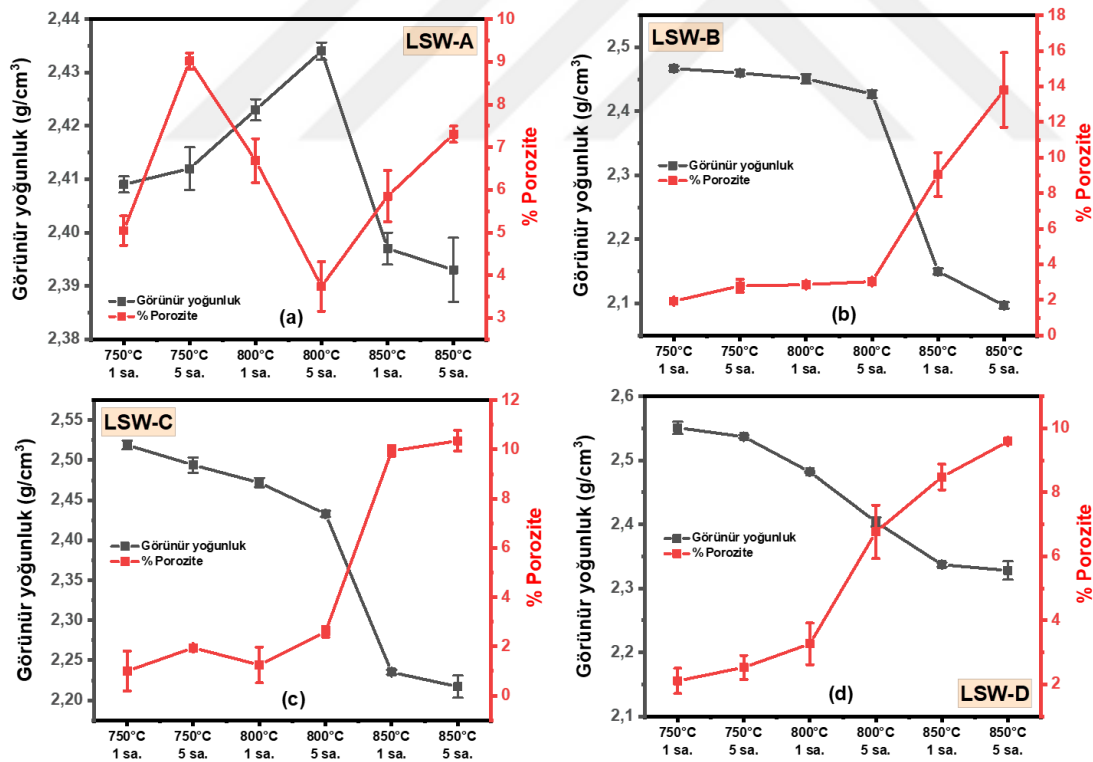
LSW-A kodlu cam-seramik numunelerin sinterleme parametrelerine bağlı olarak çizilen görünür yoğunluk ve porozite grafikleri incelendiğinde, başlangıç sinterleme parametresi olan 750°C-1 saat sonrasında ortalama görünür yoğunluk değeri $2.40 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. Sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artışa bağlı olarak bu değer, kademeli bir yükseliş göstererek, 800°C’de 5 saatlik sinterleme işlemi sonunda $2.43 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ seviyesine ulaşmıştır. Bu süreçte numunelerdeki porozite değeri başlangıçta 5.04 ± 0.34 iken; 750°C’de 5 saatlik sinterleme sonrasında 9.02 ± 0.19 ’a yükselmiştir. Ancak, sıcaklığın 800°C’ye çıkarılmasıyla birlikte porozite yüzdesinde azalma eğilimi gözlenmiş; 800°C’de 1 saatlik sinterleme sonrasında 6.68 ± 0.51 , 5 saatlik sinterleme sonunda ise 3.73 ± 0.58 değerleri elde edilmiştir.

850°C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde ise, numunelerin görünür yoğunluk değerlerinde azalma eğilimi başlamış; 1 saatlik sinterleme sonunda $2.39 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$, 5 saatlik sinterleme sonunda ise $2.32 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$ değerleri kaydedilmiştir. Bu azalma, numunelerdeki porozite yüzdesindeki artış ile paralellik göstermekte olup, porozite değeri 850°C’de 1 saat sonunda 5.85 ± 0.60 , 5 saatlik sinterleme sonrasında ise 7.30 ± 0.19 seviyelerine yükselmiştir.

LSW-B cam-seramik numunelerinde en yüksek ortalama görünür yoğunluk değeri, 750°C’de gerçekleştirilen 1 ve 5 saatlik sinterleme işlemleri sonrasında sırasıyla $2.46 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ ve $2.46 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Bu sinterleme koşullarında porozite yüzdesi ise en düşük seviyelere ulaşmış; 1 saatlik sinterleme sonrası 1.92 ± 0.10 , 5 saatlik sinterleme sonrası ise 2.78 ± 0.36 olarak tespit edilmiştir.

Sinterleme sıcaklığının 800°C'ye yükseltilmesi ve süresinin artırılmasıyla birlikte, görünür yoğunluk değerlerinde kademeli bir azalma eğilimi gözlenmiştir. 800°C'de 1 ve 5 saatlik sinterleme işlemleri sonrasında yoğunluk değerleri sırasıyla 2.45 ± 0.07 g/cm³ ve 2.42 ± 0.05 g/cm³ olarak ölçülürken, buna paralel olarak porozite yüzdesinde kademeli bir artış gerçekleşmiş ve değerler sırasıyla $\%2.85 \pm 0.06$ ve $\%3.02 \pm 0.06$ olarak kaydedilmiştir.

Sinterleme sıcaklığının 850°C'ye çıkarılması ise LSW-B cam-seramiklerinin görünür yoğunluk değerlerinde belirgin düşüşlere yol açmıştır. Bu sıcaklıkta, 1 saatlik sinterleme işlemi sonrasında görünür yoğunluk 2.15 ± 0.04 g/cm³ olarak belirlenirken, 5 saatlik sinterleme sonunda bu değer 2.09 ± 0.04 g/cm³ seviyesine gerilemiştir. Bu süreçte porozite hızlı bir artış göstermiş; 850°C'de 1 saatlik sinterleme sonrasında $\%9.04 \pm 1.23$, 5 saatlik sinterleme işlemi sonunda ise $\%13.80 \pm 2.09$ seviyelerine ulaşarak, LSW serisi cam-seramikler arasında en yüksek porozite değerlerinin elde edilmesine neden olmuştur.



Şekil 5.38. LSW cam-seramiklerinin a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D kodlu numuneler için görünür yoğunluk ve porozite değişim grafikleri.

LSW-C kodlu cam-seramik numunelerde ortalama görünür yoğunluk değişim eğiliminin, LSW-B serisine ait değerlerle benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. En yüksek görünür yoğunluk değeri ($2.51 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$) ve en düşük porozite yüzdesi ($\%1.00 \pm 0.80$), başlangıç sinterleme parametresi olan 750°C 'de 1 saatlik sinterleme işlemi sonucunda elde edilmiştir. Aynı sıcaklıkta sinterleme süresinin 5 saate uzatılması, görünür yoğunluk değerinin $2.49 \pm 0.09 \text{ g/cm}^3$ seviyesine düşmesine yol açarken, porozite ise $\%1.94 \pm 0.01$ olarak belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artış, numunelerin görünür yoğunluklarında kademeli bir azalmaya neden olmuş; 800°C 'de 1 saatlik sinterleme sonrası yoğunluk $2.47 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$, 5 saatlik sinterleme sonrası ise $2.43 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. Bu süreçte porozite yüzdesinde artış gözlenmiş ve 800°C 'de 1 saat sonunda $\%1.24 \pm 0.72$, 5 saat sonunda ise $\%2.58 \pm 0.21$ seviyelerine ulaşmıştır. Nihai sinterleme sıcaklığı olarak belirlenen 850°C 'de gerçekleştirilen işlemler, 750°C ve 800°C 'deki sinterlemelere kıyasla görünür yoğunluk değerlerinde çok daha belirgin bir azalmaya neden olmuştur. Bu sıcaklıkta 1 saatlik sinterleme sonrasında $2.23 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$, 5 saatlik sinterleme sonrasında ise $2.21 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ değerleri kaydedilmiştir. Görünür yoğunluktaki bu azalma, numunelerin porozite içeriğindeki artış ile doğrudan ilişkilidir. Nitekim, 850°C 'de porozite sırasıyla $\%9.93 \pm 0.21$ ve $\%10.35 \pm 0.41$ olarak ölçülmüş; bu durum, yüksek sıcaklık ve uzun süreli sinterleme koşullarının porozite artışı üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

Benzer şekilde, LSW-D kodlu cam-seramik numunelerde en yüksek ortalama görünür yoğunluk değeri, 750°C 'de 1 saatlik sinterleme işlemi sonrasında $2.55 \pm 0.09 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür. Sinterleme süresinin 5 saate çıkarılması görünür yoğunluk değerinin $2.53 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ 'e düşmesine yol açarken, porozite $\%2.11 \pm 0.39$ 'dan $\%2.53 \pm 0.37$ 'ye yükselmiştir. Sıcaklığın 800°C 'ye yükseltilmesi, yoğunlukta azalma ve porozitede artış eğilimini sürdürmüştür; 1 saatlik sinterleme sonrası görünür yoğunluk $2.48 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$, 5 saat sonunda ise $2.40 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$ olarak kaydedilmiştir. Bu sıcaklıktaki porozite yüzdeleri ise sırasıyla $\%3.26 \pm 0.64$ ve $\%6.76 \pm 0.83$ olarak tespit edilmiştir. Nihai sinterleme sıcaklığı olan 850°C 'de gerçekleştirilen işlemler, LSW-D numunelerinde de 750°C ve 800°C 'ye kıyasla görünür yoğunluk değerlerinde önemli ölçüde düşüşe yol açmıştır. Bu sıcaklıkta 1 saatlik sinterleme sonrasında görünür yoğunluk $2.33 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$, 5 saatlik sinterleme sonrasında ise $2.32 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$

olarak ölçülmüştür. 850°C’de uygulanan 1 ve 5 saatlik sinterleme işlemlerinde LSW-D bileşiminde en yüksek porozite değerleri kaydedilmiş; porozite değeri 1 saat sonunda 8.48 ± 0.40 , 5 saat sonunda ise 9.59 ± 0.06 seviyelerine ulaşmıştır. Bu sonuçlar, artan sinterleme sıcaklığı ve süresinin LSW-D cam-seramiklerinde yoğunlukta düşüşe, porozitede ise belirgin artışa yol açtığını ortaya koymaktadır.

Elde edilen sonuçlar, LSW-A cam-seramiklerinde başlangıç sinterleme parametrelerinden itibaren sinterleme sıcaklığı ve süresinin artmasıyla görünür yoğunluk değerlerinin kademeli olarak yükseldiğini göstermektedir. Bu eğilim, 800°C’de 5 saatlik sinterleme koşulunda en yüksek görünür yoğunluk ile en düşük porozite değerlerinin elde edilmesiyle sonuçlanmıştır. Bu durum, ilgili sinterleme parametresine kadar sıcaklık ve sürenin artırılmasının numunelerin yoğunlaşmasını ve mikroyapısal kompaktlaşmayı teşvik ettiğini ortaya koymaktadır. Ancak, sinterleme sıcaklığının 850°C’ye yükseltilmesiyle birlikte, meydana gelen porozite artışı nedeniyle görünür yoğunluk değerlerinde azalma gözlenmiştir. Benzer bir eğilim LSW-B, LSW-C ve LSW-D cam-seramiklerinde de görülmüş; bu kompozisyonlarda sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artışa bağlı olarak yoğunlukta düşüş ve porozitedeki artış, başlangıç sinterleme parametrelerinden itibaren belirgin hale gelmiştir.

Cam-seramik malzemelerde gözlemlenen yoğunluk artışı, genellikle camsı matristen başlayan kristallenme sürecine atfedilmektedir. Kristallenme sırasında partiküller yeniden düzenlenir ve sinterleme viskoz akış mekanizmasıyla devam eder. Bu süreçte gerçekleşen sürekli tane büyümesi, yapının daha fazla yoğunlaşmasına katkı sağlar. Tane büyümesi ise yüksek sıcaklıklarda matrisin viskozitesinin azalmasıyla kristallerin ıslanabilirliğinin artması ve kütle transferinin kolaylaşması sonucu meydana gelir [137, 138]. Bu durum, yüksek sinterleme sıcaklıklarında daha fazla kristal faz oluşumu, daha büyük kristal boyutları ve artan kristalleşme oranlarının gözlemlenmesini; buna karşılık amorf faz içeriğinin azalmasını açıklar.

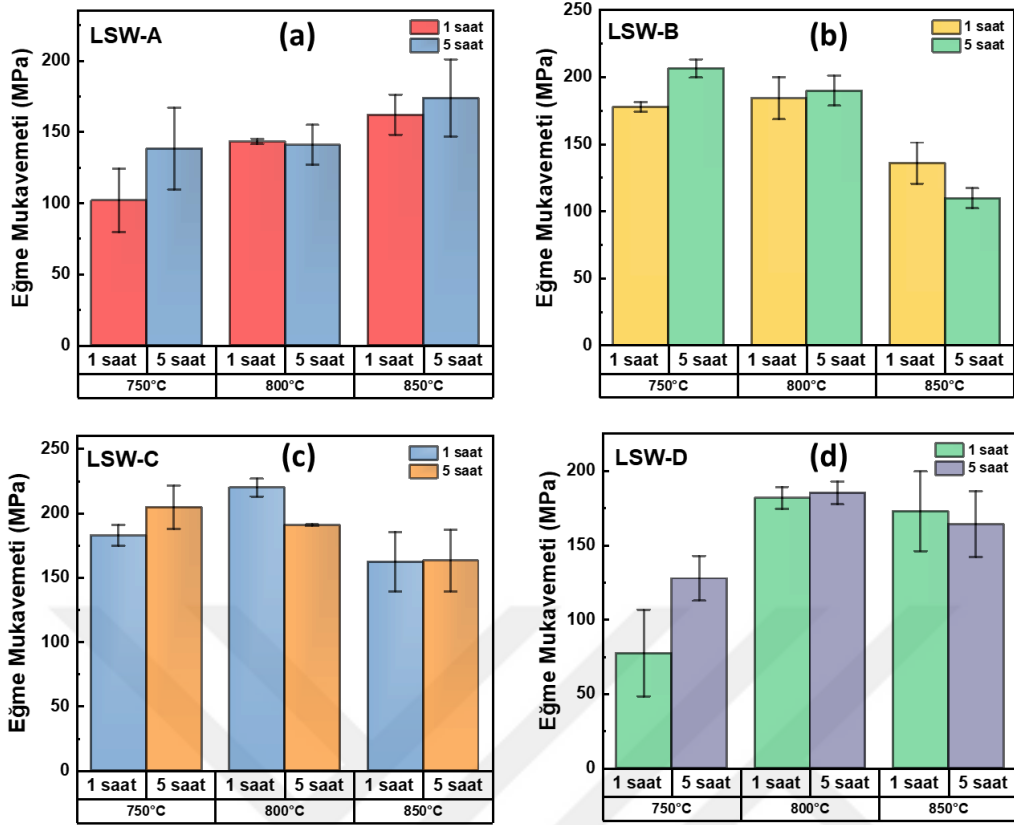
Ancak, camdan cam-seramiğe dönüşüm sürecinde, camsı matris içinde çökelip sıcaklıkla büyüyen kristal fazlar her zaman tam yoğunluğa ulaşmayı kolaylaştırmamaktadır. Bu durum, kristallenen fazlar tarafından silisyum dioksitin tüketilmesiyle camsı faz miktarının azalması ve camdan kristallere doğru gerçekleşen iyon difüzyonuna bağlı olarak camsı matrisin viskozitesinin artmasıyla açıklanabilir [139]. Ek olarak, büyüyen kristallerin birbirleriyle temas ederek camsı matris içinde

yoğun bir kristal iskelet oluşturmaları, camın viskoz akışını daha da engellemektedir [140].

Bu çalışmada, sinterleme sıcaklığı ve sürelerindeki artışla birlikte LSW cam-seramiklerinde gözlemlenen yoğunluk azalması ve buna karşılık porozite muhteviyatındaki artış, mikroyapısal dönüşümlerle ilişkilendirilmektedir. Sinterleme sürecinde SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi kristallenmenin ilerlemesiyle birlikte kristallerin boyut olarak büyüyüp kabalaşması, bağlayıcı rolündeki camsı faz miktarının azalmasına ve matris viskozitesinin artmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte, kristallerin birbirine kenetlenerek viskoz akışa direnç göstermesi, sinterleme sırasında tam yoğunlaşmanın sağlanamamasında önemli bir etken olarak değerlendirilmektedir. Özellikle kristallenme sırasında camsı fazın kristaller tarafından tüketilmesi, viskoz akış mekanizmasının etkinliğini sınırlamakta; bu durum, sinterleme sürecinde mevcut gözeneklerin kapanamamasına ve hatta birleşerek daha belirgin hale gelmesine yol açmaktadır. Artan kristallenme oranı, gözeneklilik hacminin artışına ve yapısal kusurların mikroyapı üzerinde daha baskın bir şekilde ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Benzer şekilde, literatürde de kristallenmenin sinterleme ile eşzamanlı olarak gerçekleştiği durumlarda viskoz akışın engellendiği, bu nedenle tam yoğunluğa ulaşılamadığı ve tamamen ya da kısmen kristallenmiş, daha az yoğun ve daha gözenekli yapılar elde edildiği birçok çalışma bildirilmiştir [141, 142].

5.6. Üç Nokta Eğme Testi Sonuçları

LSW kodlu cam kompaktların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen cam-seramik numunelere ait üç nokta eğme dayanımı ortalama değerleri Tablo 5.18’de verilmekte olup; bileşim bazında yapılan karşılaştırmalar ise Şekil 5.39’da standart sapmaları ile birlikte sütun grafikleri şeklinde sunulmaktadır.



Şekil 5.39. LSW-kodlu camların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle üretilen a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D cam-seramiklerinin ölçülen üç nokta eğme dayanımı değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi.

Tablo 5.18. LSW cam-seramiklerinin üç nokta eğme dayanımı değerleri (MPa).

Bileşim	750°C	750°C	800°C	800°C	850°C	850°C
	1 saat	5 saat	1 saat	5 saat	1 saat	5 saat
LSW-A	101.58 ± 22.33	137.85 ± 28.72	142.88 ± 1.85	140.52 ± 14.02	161.72 ± 14.11	173.43 ± 27.14
LSW-B	177.69 ± 3.52	206.43 ± 6.8	184.19 ± 15.73	189.82 ± 11.2	135.73 ± 15.31	109.53 ± 7.49
LSW-C	182.74 ± 8.06	204.63 ± 16.8	219.9 ± 6.96	190.63 ± 0.74	162.32 ± 23.05	163.13 ± 23.89
LSW-D	77.16 ± 29.15	127.49 ± 15.05	181.54 ± 7.37	184.95 ± 7.65	172.6 ± 26.76	163.94 ± 22.04

LSW-A kodlu cam-seramiklerde, sinterleme sıcaklığı ve süresinin artışıyla birlikte eğme dayanımı değerlerinde kademeli bir artış gözlemlenmiştir. Bu bileşimde, 750 °C’de 1 saat süreyle gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinin ardından eğme dayanımı 101.58 ± 22.33 MPa olarak ölçülmüş olup, sinterleme süresinin 5 saate çıkarılmasıyla 137.85 ± 28.72 MPa değeri kaydedilmiştir. Sinterleme sıcaklığının

800 °C çıkarılması ile 1 ve 5 saat sinterlemeler sonrası sırasıyla 142.88 ± 1.85 MPa ve 140.52 ± 14.02 MPa seviyelerinde eğme dayanımı elde edilmiştir. Nihai sinterleme sıcaklığı 850 °C’de, 1 saatlik sinterlemeler sonrasında 161.72 ± 14.11 MPa, 5 saatlik sinterleme sonrasında ise 173.43 ± 27.14 MPa ile bu bileşim için en yüksek eğme dayanımı değerlerine ulaşılmıştır. Bu bulgular, LSW-A cam-seramiklerin SEM görüntüleriyle de desteklenebilmektedir. Eğme dayanımı üzerine kristal morfolojisinin etkisini değerlendirebilmek amacıyla, lityum disilikat kristallerine ait boy/en oranları hesaplanmış ve bu veriler porozite değerleriyle birlikte Tablo 5.19’da sunulmuştur.

Tablo 5.19. Farklı sinterleme parametreleriyle üretilen LSW-A cam-seramiklerinde hesaplanan lityum disilikat kristal boyutları ve yüzde porozite değerleri.

LSW-A	Porozite (%)	Kristal boyu (μm)	Kristal genişliği (μm)	Boy/en oranı
750°C 1 sa.	5.04	1.20 ± 1.07	0.24 ± 0.09	4.45 ± 2.88
750°C 5 sa.	9.02	1.43 ± 0.24	0.25 ± 0.05	5.66 ± 3.52
800°C 1 sa.	6.68	2.07 ± 0.47	0.29 ± 0.05	7.01 ± 1.29
800°C 5 sa.	3.73	2.30 ± 0.77	0.30 ± 0.12	7.55 ± 1.66
850°C 1 sa.	5.85	2.36 ± 0.64	0.39 ± 0.14	6.29 ± 1.37
850°C 5 sa.	7.30	3.48 ± 1.14	0.50 ± 0.14	6.92 ± 1.00

SEM analizleri, 750 °C’de 1 ve 5 saatlik sinterleme işlemleri sonrasında mikroyapıda çubuksu morfolojiye sahip ince lityum disilikat kristallerinin oluştuğunu, bununla birlikte henüz kristallenmesini tamamlamamış, düşük boy/en oranına sahip lityum disilikat kristallerinin de bulunduğunu ortaya koymaktadır. Bu iki koşulda sırasıyla ortalama 4.45 ve 5.66 boy/en oranına sahip kristallerden oluşan mikroyapılar gözlemlenmiştir. Ayrıca, XRD analizleri ile doğrulandığı üzere lityum disilikat fazının öncüsü niteliğindeki lityum metasilikat fazı bu sıcaklıklarda yapıda halen varlığını sürdürmektedir. Bu durum, lityum metasilikatın düşük sıcaklıklarda katı hal reaksiyonları yoluyla lityum disilikat fazına tam olarak dönüşemediğini göstermekte olup, elde edilen eğme dayanımı değerlerine olumsuz anlamda katkıda bulunmaktadır. Sıcaklığın 800 °C’ye yükseltilmesiyle birlikte kristallerin hem boyutu hem de boy/en oranı artmış; bu oran 1 ve 5 saatlik sinterlemeler için sırasıyla 7.01 ve 7.55 olarak

hesaplanmıştır. Sinterleme sıcaklığının 850 °C'ye çıkarılması ise kristal boyutlarının daha da büyümesine neden olmuş, ancak bu durumda boy/en oranı 1 saat için 6.29, 5 saat için ise 6.92 seviyelerine düşmüştür. Bu sinterleme koşullarında LSW-A cam-seramiklerinde en yüksek eğme dayanımı değerleri elde edilmiştir.

LSW-B kodlu cam-seramiklerin eğme dayanımı değerleri, LSW-A kodlu numunelerle karşılaştırıldığında genel olarak daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Bu doğrultuda, 750 °C'de 1 saatlik sinterlemeler sonrasında 177.69 ± 3.52 MPa eğme dayanımı elde edilirken, aynı sıcaklıkta sürenin 5 saate uzatılmasıyla bu değer bu bileşim için maksimum olan 206.43 ± 6.80 MPa'ya yükselmiştir. Sinterleme sıcaklığının 800 °C'ye çıkarılmasıyla, 1 saatlik sinterleme sonrasında 184.19 ± 15.73 MPa ve 5 saatlik sinterleme sonrasında 189.82 ± 11.20 MPa değerleri kaydedilmiştir. Bununla birlikte, sinterleme sıcaklığının 850 °C'ye yükseltilmesi, eğme dayanımı değerlerinde belirgin bir düşüşe yol açmış; 1 saatlik sinterleme sonrasında 135.73 ± 15.31 MPa, 5 saat sonunda ise 109.53 ± 7.49 MPa değerleri ölçülmüştür.

LSW-A kodlu cam-seramik örneklerinin sergilediği davranışla karşılaştırıldığında bu durum aslında LSW-B kodlu cam-seramik bünyelerde 850°C'de gerçekleştirilen sinterlemeler ile cam-seramik bünyelerde dramatik bir şekilde artış gösteren gözenek yoğunluğu ile alakalıdır. Daha önceden hesaplanan görünür yoğunluk değerleri ile birlikte değerlendirildiğinde LSW-B cam-seramikleri maksimum yoğunluk değerine (2.46 g/cm^3) 750°C'de gerçekleştirilen 1 ve 5 saatlik sinterlemeler neticesinde ulaşmışlardır. Sinterleme sıcaklık ve süresinin artmasıyla birlikte lityum disilikat-wollastonit esaslı cam-seramik malzemelerde artan kristalinite ve kristal boyutu, homojen bir mikroyapının oluşturulması vb. avantajlar ile eğme dayanımlarında artış meydana gelebilmekle birlikte, cam-seramiklerin eğme mukavemetleri yoğunluktan bağımsız olarak değerlendirilemezler. Cam-seramiklerin; porozite içeriği, kristallenme yüzdesi, mikroyapılarında çökelen kristallerin cinsi, morfolojisi ve boyutu mekanik özelliklerini belirleyen temel parametrelerdendir [56]. LSW-B kodlu cam-seramiklerde özellikle 850°C'de 1 ve 5 saatlik sinterleme işlemleri sonrası sırasıyla ölçülen 2.15 g/cm^3 ve 2.09 g/cm^3 ile oldukça düşük yoğunluk değerlerine yol açan 9.04 ve 13.80'lik yüzde porozite değerleri bu cam-seramik numuneler için tespit edilen düşük eğme mukavemetinin temel sebebidir.

LSW-B cam-seramiklerin kristal boyutu, boy/en oranı ve porozite yüzdelere ilişkin veriler Tablo 5.20’de sunulmaktadır. Tablodan görülebileceği gibi 750 °C’de 1 saatlik sinterleme sonrasında çökelen kristallerin boyu yaklaşık 1.77 µm, boy/en oranı ise 7.56 seviyelerindedir. Bu değerler mikroyapıdaki lityum disilikat kristallerinin uzun ve ince bir yapıda olduğunu göstermektedir. Sinterleme süresinin 5 saate çıkarılmasıyla kristal boyu 1.94 µm mertebelerine yükselirken, buna karşılık boy/en oranı 6.71’e düşmüştür.

800 °C’de sinterlenen örneklerde kristal boyutlarındaki artış eğilimi devam etmiş; 1 saatlik sinterlemede 2.11 µm, 5 saatlik sinterlemede ise 2.37 µm değerleri ölçülmüştür. Bu sıcaklıkta ise boy/en oranları sırasıyla 5.36 ve 5.86 olarak kaydedilmiştir. Sinterleme sıcaklığının 850 °C’ye yükseltilmesiyle, kristal boyu 1 saatlik sinterleme sonrası ortalama 2.34 µm, 5 saatlik sinterleme sonrası ise 2.93 µm olarak ölçülmüştür. Ancak, kristal çaplarındaki artışa bağlı olarak boy/en oranlarındaki azalma daha belirgin hale gelirken, sırasıyla 4.82 ve 4.76 değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 5.20. Farklı sinterleme parametreleriyle üretilen LSW-B cam-seramiklerinde hesaplanan lityum disilikat kristal boyutları ve yüzde porozite değerleri.

LSW-B	Porozite (%)	Kristal boyu (µm)	Kristal genişliği (µm)	Boy/en oranı
750°C 1 sa.	1.92	1.77 ± 0.46	0.24 ± 0.05	7.56 ± 1.83
750°C 5 sa.	2.78	1.94 ± 0.54	0.29 ± 0.07	6.71 ± 1.41
800°C 1 sa.	2.85	2.11 ± 0.36	0.40 ± 0.07	5.36 ± 0.88
800°C 5 sa.	3.02	2.37 ± 0.40	0.41 ± 0.06	5.86 ± 1.39
850°C 1 sa.	9.04	2.34 ± 0.42	0.49 ± 0.10	4.82 ± 0.55
850°C 5 sa.	13.8	2.93 ± 0.82	0.61 ± 0.15	4.76 ± 0.72

LSW-C kodlu cam-seramik numunelere ait üç nokta eğme dayanımı sonuçları, bu bileşimde de mekanik performansın sinterleme sıcaklığı ve süresine son derece duyarlı olduğunu göstermektedir. 750 °C’de gerçekleştirilen 1 ve 5 saatlik sinterleme işlemleri sonucunda, sırasıyla 182.74 ± 8.06 MPa ve 204.63 ± 16.80 MPa’lık eğme dayanımı değerleri elde edilmiş olup, kristal boy/en oranı 6.52 ve 7.85 olarak ölçülmüştür. Sinterleme sıcaklığının 800°C’ye yükseltilmesiyle birlikte, 1 saatlik sinterleme sonunda bu bileşim için kaydedilen en yüksek eğme dayanımı olan 219.90 ± 6.96 MPa

değeri elde edilirken, bu parametrede kristal boy/en oranı 6.01 olarak ölçülmüştür. Bu değer, aynı zamanda LSW serisi cam-seramik numuneler arasında gözlemlenen en yüksek eğme mukavemeti değeridir. Ancak, bu optimum koşulların ötesine geçilmesiyle birlikte eğme dayanımında kademeli bir azalma meydana gelmiştir. Nitekim, 800 °C’de 5 saat süreyle gerçekleştirilen sinterleme işlemleri sonucunda, kristal boy/en oranı 5.80 seviyelerine gerilerken, eğme dayanımı da 190.63 ± 0.74 MPa düzeyine inmiştir. Nihai sinterleme sıcaklığı olan 850 °C’de uygulanan 1 ve 5 saatlik sinterleme işlemleri sonucunda ise kristal boy/en oranı sırasıyla 5.17 ve 4.27’ye kadar azalmış, eğme dayanımı ise sırasıyla 162.32 ± 23.05 MPa ve 163.13 ± 23.89 MPa olarak ölçülmüştür. Tablo 5.21’de farklı sinterleme parametrelerinde LSW-C cam-seramikleri için hesaplanan porozite yüzdesi, kristal boyutu ve boy/en oranı değerleri özetlenmektedir.

Tablo 5.21. Farklı sinterleme parametreleriyle üretilen LSW-C cam-seramiklerinde hesaplanan lityum disilikat kristal boyutları ve yüzde porozite değerleri.

LSW-C	Porozite (%)	Kristal boyu (μm)	Kristal genişliği (μm)	Boy/en oranı
750°C 1 sa.	1.0	1.35 ± 0.32	0.20 ± 0.04	6.52 ± 1.20
750°C 5 sa.	1.94	2.04 ± 0.29	0.26 ± 0.02	7.85 ± 0.81
800°C 1 sa.	1.24	2.29 ± 0.54	0.39 ± 0.11	6.01 ± 1.27
800°C 5 sa.	2.58	2.29 ± 0.75	0.39 ± 0.12	5.80 ± 0.86
850°C 1 sa.	9.93	2.97 ± 0.80	0.57 ± 0.06	5.17 ± 1.10
850°C 5 sa.	10.35	2.88 ± 0.39	0.69 ± 0.14	4.27 ± 0.72

Grafiklerden (Şekil 5.39) de anlaşılabileceği üzere LSW-B ve LSW-C kodlu cam-seramiklerin eğme mukavemeti davranışları benzer karakteristik eğilimler sergilemektedir. Bu durum, SEM görüntüleriyle de desteklenebileceği üzere, 750 °C’de gerçekleştirilen 1 saatlik sinterleme işlemleri sonrasında dahi her iki kompozisyonda da mikroyapı içerisinde homojen şekilde dağılmış ve birbirine kenetli çubuksu lityum disilikat kristallerinin başarıyla oluşturulabilmesiyle açıklanabilir. Bu tür bir mikroyapısal düzenlenme, ilgili sinterleme koşullarında LSW-A bileşimine kıyasla nispeten yüksek eğme dayanımı değerlerinin elde edilmesini mümkün

kılmaktadır. Her cam-seramik kompozisyonu için, eğme dayanımını maksimize eden belirli bir sinterleme sıcaklık ve süre parametresi bulunmasına rağmen, LSW-B ve LSW-C numunelerinde 850 °C’de uygulanan sinterleme işlemleri sonrasında eğme dayanımı değerlerinde belirgin bir düşüş meydana gelmiştir. Bu azalma, yüksek sıcaklıklarda artan porozite muhteviyatı ile doğrudan ilişkilendirilmektedir. Ayrıca, sinterleme sıcaklığındaki artışa bağlı olarak lityum disilikat kristallerinin sayısının azalarak aşırı büyümesi ve kristal boy/en oranının azalması da eğme dayanımındaki düşüşe katkı sağlayan bir diğer önemli etkidir. Bu hususlar, izleyen bölümlerde daha ayrıntılı şekilde tartışılacaktır.

LSW-D kodlu cam-seramik numunelerin üç nokta eğme testi sonuçları değerlendirildiğinde, 750 °C’de gerçekleştirilen 1 ve 5 saatlik sinterleme işlemleri sonrasında sırasıyla 77.16 ± 29.15 MPa ve 127.49 ± 15.05 MPa düzeylerinde, bu sistem cam-seramikleri için düşük kabul edilebilecek eğme dayanımı değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Bu durumun, söz konusu sinterleme parametrelerinde ulaşılan en yüksek görünür yoğunluk değerlerine (sırasıyla 2.55 ve 2.53 g/cm³) ve düşük porozite kesrine (%2.11 ve %2.53) rağmen meydana gelmesi, LSW-D kompozisyonunda eğme dayanımının büyük ölçüde camsı matris içerisindeki kristallerin türü ve morfolojisinden etkilendiğini göstermektedir. Bu değerlendirme, XRD analizleri ve SEM görüntüleriyle birlikte ele alındığında daha net anlaşılmaktadır.

750 °C’de sinterlenen LSW-D numunelerine ait XRD sonuçları, yapıda baskın olarak α -kuvars, wollastonit ve lityum metasilikat fazlarının bulunduğunu; lityum disilikat kristallerinin ise oldukça düşük yoğunlukta oluştuğunu göstermektedir. SEM görüntüleri ise, 750°C 1 saatlik sinterleme işleminden sonra mikroyapıda karakteristik çubuksu lityum disilikat kristallerinin yeterli düzeyde oluşmadığını, bunun yerine tabakalı ve küresel morfolojide, yaklaşık 0.29-0.45 μ m boyut aralığında ve ortalama boy/en oranı ~1.67 olan taneciklerin yapıya egemen olduğunu ortaya koymaktadır. 750°C’de 5 saatlik sinterleme işlemi sonrasında ise çubuksu yapıda lityum disilikat kristalleri gözlemlenebilmekle birlikte, bunların sayıca az olduğu ve boylarının ortalama 1.06 μ m seviyelerinde kaldığı belirlenmiştir. Dolayısıyla, çatlak ilerlemesini sınırlayan ve eğme dayanımını artıran, camsı matris içerisinde homojen şekilde dağılmış ve birbirine kenetli çubuksu lityum disilikat kristallerinin bu koşullarda

yeterli düzeyde oluşmadığı anlaşılmaktadır. Bu mikroyapısal düzenlenme, düşük eğme dayanımının temel nedenlerinden biri olarak değerlendirilmektedir.

Tablo 5.22. Farklı sinterleme parametreleriyle üretilen LSW-D cam-seramiklerinde hesaplanan lityum disilikat kristal boyutları ve yüzde porozite değerleri.

LSW-D	Porozite (%)	Kristal boyu (μm)	Kristal genişliği (μm)	Boy/en oranı
750°C 1 sa.	2.11	-	-	-
750°C 5 sa.	2.53	1.06 ± 0.55	0.26 ± 0.09	4.78 ± 2.49
800°C 1 sa.	3.26	1.57 ± 0.36	0.27 ± 0.05	5.77 ± 0.86
800°C 5 sa.	6.76	2.21 ± 0.42	0.41 ± 0.08	5.41 ± 0.53
850°C 1 sa.	8.48	1.99 ± 0.36	0.47 ± 0.10	4.35 ± 0.76
850°C 5 sa.	9.59	2.40 ± 0.74	0.51 ± 0.13	4.66 ± 0.88

Sinterleme sıcaklığının 800 °C'ye yükseltilmesiyle birlikte, 1 saatlik ve 5 saatlik sinterleme işlemleri sonucunda sırasıyla 181.54 ± 7.37 MPa ve 184.95 ± 7.65 MPa eğme dayanımı değerlerine ulaşılmış; bu süreçte lityum disilikat kristallerinin boyutları artarken boy/en oranı sırasıyla 5.77 ve 5.41 olarak hesaplanmıştır. Ancak, sıcaklığın 850 °C'ye çıkarılmasıyla birlikte kristallerin belirgin şekilde kabalaştığı, boy/en oranının 1 saat için 4.35, 5 saat için ise 4.66'ya gerilediği görülmüştür. Eğme dayanımı ise, 1 saatlik sinterleme sonunda 172.60 ± 26.76 MPa, 5 saat sonunda ise 163.94 ± 22.04 MPa olarak kaydedilmiştir. Bu kademeli azalma, bir yandan kristal morfolojisinde gözlenen boy/en oranı düşüşüyle, diğer yandan ise yüksek sıcaklığa bağlı olarak yapıda artan porozitenin eğme dayanımı üzerindeki olumsuz etkisiyle ilişkilendirilmektedir. Tablo 5.22'de LSW-D kodlu cam-seramik numuneler için hesaplanan porozite yüzdesi, lityum disilikat kristal boyutu ve boy/en oranı özetlenmiştir.

Daha önceden de ifade edildiği üzere cam-seramiklerde mekanik özelliklerin geliştirilmesinde düşük porozite, yüksek kristallenme derecesi ve çökeltlen kristalin fazların cinsi ile birlikte morfolojisi çok önem arz etmektedir [56, 123]. Lityum disilikat esaslı cam-seramiklerde uygun boyutlarda homojen olarak mikroyapıda dağılmış birbirine kenetli çubuksu kristaller çatlak ilerlemesini engelleyerek eğme

dayanımının yükseltilmesinde çok önemli rol oynamaktadır [124]. Cramer ve ark. [131] rapor ettiği üzere c-ekseni yönünde uzamış çubuksu yapıdaki ve boy/en oranı 2-6 aralığında değişim gösteren lityum disilikat kristallerinden oluşan mikroyapıya sahip cam-seramikler mükemmel eğme dayanımı değerleri sergilemektedir.

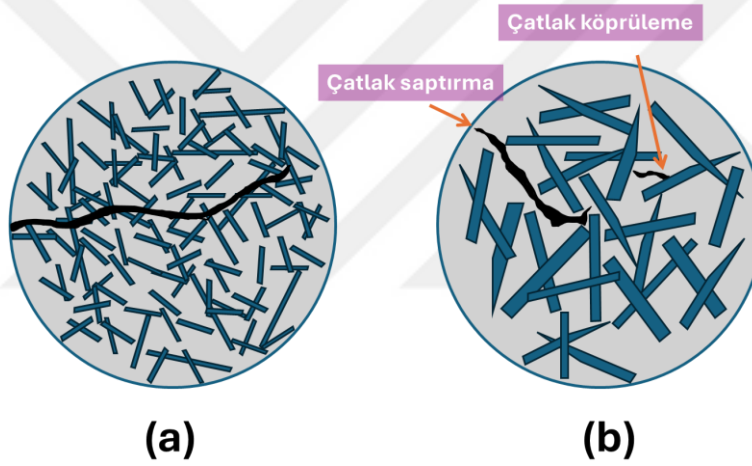
Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, LSW-kodlu cam-seramik numunelerin eğme mukavemetlerinin; yoğunluk, kristallik yüzdesi, mikroyapılarda çökelen kristallerin cinsi, morfolojisi ve boyutlarına önemli ölçüde bağımlı olduğu görülmektedir. Elde edilen veriler özetlenecek olursa, LSW-A cam-seramiklerinde 850°C'de 5 saat süreyle gerçekleştirilen sinterlemeler sonrasında yaklaşık 3.48 µm boyunda ve 6.92 seviyelerinde tespit edilen boy/en oranına sahip kristaller içeren numuneler, en yüksek eğme dayanımı değerlerine ulaşmıştır. Aynı bileşimde, 800°C'de uygulanan sinterleme işlemleri sonrasında bu oran 7 seviyelerinin biraz üzerine çıkarken; 750°C'de gerçekleştirilen sinterleme işlemleri sonrasında ise, lityum disilikat kristallerinin tam olarak gelişimini tamamlayamaması nedeniyle boy/en oranı 6 seviyelerinin altında kalmıştır.

LSW-B cam-seramiklerinde, 750°C'de 5 saatlik sinterleme sonrasında, ortalama kristal boyu yaklaşık 1.94 µm ve ortalama boy/en oranı 6.71 olan lityum disilikat kristalleri içeren numuneler en yüksek eğme dayanımını sergilemiştir. Benzer şekilde, LSW-C örneklerinde 800°C'de 1 saatlik sinterleme işlemi sonrası, yaklaşık 2.21 µm ortalama kristal boyuna ve 6.01 düzeyinde ortalama boy/en oranına sahip kristaller içeren numuneler en yüksek eğme dayanımı değerlerine ulaşmıştır. LSW-D kodlu örneklerde ise eğme mukavemeti, çökelmiş kristallerin morfolojisinden önemli ölçüde etkilenmiş olup, en yüksek dayanım 800°C'de 5 saat sinterlenen numunelerde elde edilmiştir. Bu sinterleme koşulunda ortalama kristal boyutu yaklaşık 2.21 µm, boy/en oranı ise 5.41'dir.

Elde edilen sonuçlar, uygulanan sinterleme parametrelerine bağlı olarak, boy/en oranı ~6-7 seviyelerinde olan, birbirine kenetli ve olgunlaşmış (diğer bir deyişle iri) lityum disilikat kristallerinden oluşan mikroyapılar sergileyen cam-seramik örneklerin eğme dayanımlarının, diğer numunelere kıyasla daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır.

Lityum disilikat esaslı cam-seramiklerde tanelerarası kırılma baskın bir kırılma mekanizmasıdır. Çatlak oluşumu her zaman kristaller arasındaki zayıf ara yüzeylerde başlarken, çatlak ilerlemesi ise kalıntı camsı matriste, kristal sınırları boyunca

gerçekleşmektedir. Bu bağlamda, lityum disilikat kristallerinin birbirine kenetli mikroyapısı ve kristal boyutları, çatlak ilerlemesini engellemede önemli bir faktör olarak öne çıkmaktadır. İnce kristalli bir mikroyapıya kıyasla, iri kristallerden oluşan mikroyapılarda çatlak ilerlemesi daha dolambaçlı bir yol izler. Kristaller yeterince olgunlaşmamışsa, Zhao ve arkadaşlarının [123] çalışmalarında da belirtildiği üzere, çatlaklar camsı matris içerisinde ve bazı küçük kristaller boyunca ilerleyebilirken, büyük kristaller tarafından çatlak ilerlemesi saptırılabilen veya köprülenebilmektedir. Bu durum, Şekil 5.40'ta şematik olarak özetlenmiştir. Daha iri kristaller, çatlakları daha büyük açılarla saptırabilmekte ve bu sayede çatlakların ilerlemesi sırasında yeni yüzey alanları oluşmaktadır. Bu yeni yüzey alanlarının aşılması, çatlak ilerlemesini zorlaştırarak malzemenin mekanik dayanımını artırmaktadır.



Şekil 5.40. Lityum disilikat cam-seramiklerde a) ince ve b) iri kristalli mikroyapılarda çatlak ilerlemesinin şematik gösterimi.

Bununla birlikte, bahsedilen mikroyapısal düzenlenmenin yanı sıra, özellikle LSW-B ve LSW-C cam-seramik numunelerinde 850°C'de gerçekleştirilen sinterlemeler sonrasında belirgin biçimde artan porozite, bu çalışmada cam-seramiklerin mekanik performansını olumsuz yönde etkileyen bir diğer önemli faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Üretim yöntemine bağlı olarak gelişen bu artık porozite, çatlak başlangıcı olarak görev yapmakta ve numunelerin dayanımını düşürmektedir. Bu bağlamda, gözenek boyutu ve gözeneklerin mikroyapı içerisindeki dağılımı, çatlak ilerlemesi üzerinde doğrudan etkili olmaktadır.

Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda, Alves ve ark. [143], basınçsız sinterleme yöntemiyle ürettikleri lityum disilikat esaslı cam-seramiklerde, en yüksek eğme dayanımı değerini 875°C’de sinterlenen, ortalama 1.50 µm boyutunda ve yaklaşık 6.5 boy/en oranına sahip iğne biçimli lityum disilikat kristallerinden oluşan mikroyapılarda 317 MPa olarak raporlamışlardır. Ancak, aynı kompozisyonda döküm yöntemiyle üretilen ve benzer mikroyapısal özelliklere sahip numunelerde eğme dayanımı 429 MPa seviyelerine ulaşırken, sinterleme yöntemiyle elde edilen numunelerde bu değer daha düşük olması, sinterleme sırasında oluşan poroziteye bağlanmıştır.

Mevcut çalışmayla benzer şekilde, tek eksenli presleme sonrası sinterleme ile cam-seramiklerin üretildiği Ye ve ark.’nın [81] araştırmalarında, lityum disilikat cam-seramiklerin biyoaktivite ve mekanik özellikleri incelenmiş ve eğme mukavemeti 84.64 MPa ile 153.06 MPa arasında ölçülmüştür. Düşük eğme dayanımı gösteren numunelerde bu durum, mikroyapıda gözlenen poroziteye atfedilmiştir.

Daguano ve ark.’nın [20], molce %20 biyoaktif cam ve %80 lityum disilikat içeren kompozisyondan ergitme-döküm yöntemiyle elde ettikleri biyoaktif lityum disilikat cam-seramiklerinde 233 MPa seviyelerinde eğme dayanımı raporlamışlardır.

Fernandes ve ark. [144] ise, $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sisteminde hazırlanan cam kompaktlarının sinterleme ve kristallenme davranışına K_2O ’nun etkisini inceledikleri çalışmalarında, basınçsız sinterleme yöntemiyle ürettikleri lityum disilikat cam-seramiklerde 224 MPa’lık maksimum eğme dayanımı elde etmişlerdir. Aynı araştırma grubunun bir diğer çalışmasında [145], Al_2O_3 ve K_2O katkılı $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ cam-seramiklerin kristallenme süreci ve bazı özellikleri incelenmiş; 900°C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemleri sonrasında elde edilen numunelerde 201.4 MPa seviyelerinde maksimum eğme dayanımı ölçülmüştür.

Literatürde lityum disilikat esaslı cam-seramikler üzerinde yapılan diğer çalışmalarda elde edilen en yüksek eğme dayanımı değerleri Tablo 5.23’te özetlenmiştir. Tablodan da görüleceği üzere, basınçlı sinterleme yöntemleri ve ergiyikten kalıba dökülerek şekillendirme gibi düşük poroziteli yapıların üretimine olanak tanıyan yöntemler, mevcut çalışmada kullanılan basınçsız sinterleme yöntemine kıyasla daha yüksek eğme dayanımı değerleri sağlamaktadır. Bununla birlikte, mevcut çalışmada elde edilen sonuçlar, benzer yöntemlerle üretilmiş lityum disilikat esaslı cam-seramiklerle

karşılaştırıldığında oldukça rekabetçi seviyelerde olup, bazı çalışmalarda bildirilen değerlere göre daha yüksektir. Elde edilen üç nokta eğme testi sonuçları, ticari olarak yaygın şekilde kullanılan IPS e.max® ve IPS Empress® lityum disilikat cam-seramiklerin yanı sıra ticari biyoaktif malzemelerden Bioglass 45S5®, Ceravital® ve Cerabone® gibi ürünlerle karşılaştırılabilir seviyelerdedir.



Tablo 5.23. Mevcut çalışmada elde edilen üç nokta eğme dayanımı sonuçlarının literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırması.

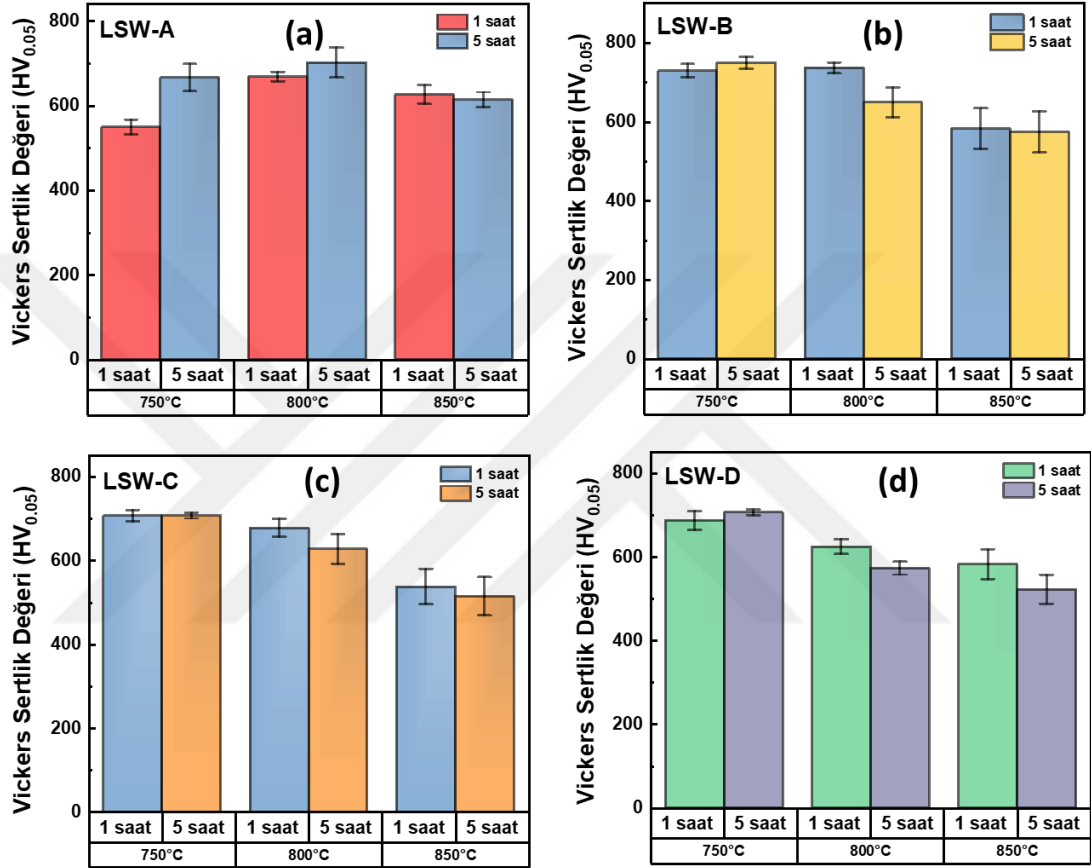
Yazarlar	Cam kompozisyonu	Üretim Yöntemi	Üç nokta eğme dayanımı (MPa)
Zhao ve ark. [123]	$\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--K}_2\text{O--La}_2\text{O}_3$	Vakumda sıcak presleme	373 ± 12
Wang ve ark. [56]	$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--ZrO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{O}$	Döküm	310
Goharian ve ark. [124]	$\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--ZrO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--TiO}_2$	Döküm	280
Shan ve ark. [7]	$\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O--P}_2\text{O}_5\text{--CeO}_2$	Döküm	243 ± 14
Zhang ve ark. [90]	$\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--ZrO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$	Döküm	392 ± 27
Daguano ve ark [20]	$\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--CaO--K}_2\text{O--P}_2\text{O}_5\text{--SrO--ZnO}$	Döküm	233 ± 12
Zhao ve ark. [92]	$\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--ZrO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--CeO}_2$	Basıncsız sinterleme	282 ± 14
Fernandes ve ark. [144]	$\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$	Basıncsız sinterleme	224 ± 4
Fernandes ve ark. [145]	$\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$	Basıncsız sinterleme	201 ± 14
Alves ve ark. [143]	$\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--K}_2\text{O--P}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$	Basıncsız sinterleme	317 ± 24

Tablo 5.23. (Devamı) Mevcut çalışmada elde edilen üç nokta eğme dayanımı sonuçlarının literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırması.

Ye ve ark. [81]	$\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--ZrO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3$	Basıncsız sinterleme	153 ± 10
IPS e.max [®] CAD [20]			262-360
IPS Empress [20]			120-180
Bioglass 45S5 [®] [20]			40-60
Ceravital [®] [20]			100-150
Cerabone [®] A-W [52]			220
Mevcut çalışma	$\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$	Basıncsız sinterleme	219.9 ± 6

5.7. Mikrosertlik Testi Sonuçları

LSW kodlu cam kompaktlarının farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle elde edilen cam-seramik örneklerinin parlatılmış yüzeylerinden yapılan ölçümler sonucunda hesaplanan ortalama mikrosertlik değerleri Tablo 5.24'te sunulmakta, ilgili sütun grafikleri ise standart sapmalarıyla birlikte Şekil 5.41'de gösterilmektedir.



Şekil 5.41. LSW-kodlu camların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmesiyle üretilen a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D cam-seramiklerinin ölçülen mikrosertlik değerlerinin karşılaştırmalı gösterimi.

LSW-A cam-seramiklerinde, başlangıçta 549.1 ± 17.7 HV olarak ölçülen ortalama Vickers sertlik değeri, sinterleme sıcaklığı ve süresi arttıkça kademeli olarak artmış ve 800°C 'de 5 saatlik sinterleme sonrası 701.7 ± 35.4 HV seviyesine ulaşmıştır. Ancak sinterleme sıcaklığının 850°C 'ye çıkarılması, sertlikte belirgin bir düşüşe yol açmış; sırasıyla 625.8 ± 22.0 HV (1 saat) ve 613.8 ± 17.6 HV (5 saat) değerleri kaydedilmiştir.

Tablo 5.24. LSW kodlu cam kompaktların farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmeleri ile elde edilen cam-seramiklerin ölçülen mikrosertlik değerleri.

Bileşim	Vickers Sertlik Değeri (HV _{0.05})					
	750°C	750°C	800°C	800°C	850°C	850°C
	1 saat	5 saat	1 saat	5 saat	1 saat	5 saat
LSW-A	549.1 ± 17.7	665.8 ± 32.3	668.5 ± 11.1	701.7 ± 35.4	625.8 ± 22.0	613.8 ± 17.6
LSW-B	693.7 ± 17.0	708.5 ± 15.1	695.8 ± 13.8	608.4 ± 37.9	547.7 ± 51.4	535.8 ± 52.1
LSW-C	706.7 ± 13.7	707.4 ± 6.9	678.0 ± 21.5	627.4 ± 35.1	537.5 ± 42.4	514.2 ± 45.8
LSW-D	686.0 ± 22.5	705.7 ± 6.5	623.8 ± 17.5	572.2 ± 15.6	581.7 ± 35.7	521.8 ± 34.5

LSW-B cam-seramiklerinde, 750 °C’de 1 saatlik sinterleme sonrasında ortalama 693.7 ± 17.0 HV sertlik değeri elde edilirken, aynı sıcaklıkta 5 saat süreyle gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucunda bu seriye ait en yüksek değer olan 708.5 ± 15.1 HV’ye ulaşılmıştır. Bu değer, aynı zamanda tüm LSW serileri arasında kaydedilen en yüksek ortalama sertliktir. Sinterleme sıcaklığının 800 °C’ye yükseltilmesi, sertlikte düşüşe yol açmış; 1 saat sonunda 695.8 ± 13.8 HV, 5 saat sonunda ise 608.4 ± 37.9 HV değerleri elde edilmiştir. 850 °C’de gerçekleştirilen sinterlemelerde ise bu azalma daha belirgin hâle gelmiş; sertlik değerleri 1 saatlik sinterleme sonrası 547.7 ± 51.4 HV’ye, 5 saatlik sinterleme sonrası ise 535.8 ± 52.1 HV’ye kadar gerilemiştir.

LSW-C cam-seramiklerinde, 750 °C’de gerçekleştirilen 1 saatlik sinterleme sonucunda 706.7 ± 13.7 HV, 5 saatlik sinterleme sonucunda ise bu bileşim için en yüksek değer olan 707.4 ± 6.9 HV sertlik değeri elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla birlikte, LSW-B serisinde olduğu gibi, bu bileşimde de sertlik değerlerinde kademeli bir azalma eğilimi gözlemlenmiştir. 800 °C’de uygulanan 1 saatlik işlemde 678.0 ± 21.5 HV, 5 saatlik işlemde ise 627.4 ± 35.1 HV değerleri ölçülürken; 850 °C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemleri sonucunda sertlik değerleri sırasıyla 537.5 ± 42.4 HV (1 saat) ve 514.2 ± 45.8 HV (5 saat) düzeyine kadar gerilemiştir.

LSW-D cam-seramiklerinde, 750 °C’de 1 saatlik sinterleme sonucunda ortalama 686.0 ± 22.5 HV sertlik değeri elde edilirken, aynı sıcaklıkta 5 saat uygulanan sinterleme ile bu bileşim için en yüksek değer olan 705.7 ± 6.5 HV’ye ulaşılmıştır. Bu seride de sinterleme sıcaklığının daha fazla artırılması sertlik değerlerinde azalmaya yol açmıştır. 800 °C’de gerçekleştirilen sinterlemelerde, 1 saat sonunda 623.8 ± 17.5 HV, 5 saat sonunda ise 572.2 ± 15.6 HV değerleri kaydedilmiştir. 850 °C’de uygulanan sinterlemeler sonucunda ise sertlik değerleri sırasıyla 581.7 ± 35.7 HV (1 saat) ve 521.8 ± 34.5 HV (5 saat) olarak ölçülmüştür.

Genel olarak mikrosertlik testi sonuçları, LSW serisi cam-seramiklerin optimum sinterleme koşullarında ~700 HV düzeyinde sertlik değerlerine ulaşabildiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, sinterleme parametrelerinin sertlik üzerindeki etkisi doğrudan ve net bir şekilde ayırt edilememektedir. Literatürde cam-seramik malzemelerin sertliğindeki gelişim, genellikle kristallenmenin ilerlemesine ve yapının daha kompakt ve yoğun bir hâl almasına bağlanmaktadır [146]. Bununla birlikte mevcut çalışmada olduğu gibi basınçsız sinterleme yöntemleriyle üretilen cam-seramikler kristallenme işleminin ardından genellikle bir kalıntı porozite içeriğine sahip olup, sertlik değerleri bu sebeple yalnızca kristallerin mikroyapısal düzenlenmesinden değil nihai yoğunlaşma düzeyi tarafından da belirlenir.

Bu çalışmada, LSW-B, LSW-C ve LSW-D cam-seramiklerinde en yüksek sertlik değerlerine, 750 °C’de gerçekleştirilen 5 saatlik sinterlemeler ile düşük porozite yüzdesine sahip örneklerde ulaşılrken; LSW-A cam-seramiği için en yüksek sertlik değeri 800 °C’de 5 saatlik sinterleme koşullarında ve %3.73 ile bu bileşim için en düşük porozite seviyesinde elde edilmiştir.

Bu bulgular, cam-seramik mikroyapılarında kalıntı porozitenin artmasının malzemenin mikrosertliğinde önemli düşüşlere yol açtığını ortaya koyarken; bu durum literatürde de bir kuvvet yasası (power-law) ilişkisiyle tanımlanmakta ve sertliğin poroziteye karşı yüksek hassasiyet gösterdiği bildirilmektedir [143, 147]. Bu yaklaşım, sertliğin poroziteye karşı sabit bir oranla değil, giderek artan bir hassasiyetle azaldığını ifade ederken, özellikle seramik malzemelerde, yapıda az miktarda dahi gözenek bulunmasının, sertlik değerlerinde ciddi kayıplara yol açabileceği vurgulanmaktadır. Bu nedenle kalıntı porozitenin varlığı, sinterlenmiş malzemelerin mekanik performansını olumsuz etkileyen kritik bir faktör olarak değerlendirilmektedir.

Nitekim LSW-B ve LSW-C kodlu cam-seramik numunelerin 850°C’de sinterlenen örneklerinde sertlik değerleri önemli ölçüde azalmış, aynı zamanda ölçüm sonuçlarının standart sapmaları geniş bir aralığa yayılmıştır. Bu durum, yüksek poroziteye sahip örneklerde gözeneklerin boyutu ve dağılımındaki düzensizlikle açıklanabilir; zira indentasyon ucunun büyük gözeneklere yakın konumlanması, ölçülen sertlik değerini düşürmekte, uzak konumlanması ise daha yüksek değerlere neden olabilmektedir. Cam-seramiklerde artan poroziteye bağlı sertlik kayıpları, literatürde birçok çalışmada rapor edilmiştir [86, 143, 148].

Zhao ve ark.’nın [149] yüksek mukavemet sergileyen lityum disilikat esaslı cam-seramiklerin hazırlanması için, reaksiyon sinterlemesi ile sıcak presleme teknolojisinin birleştirildiği yeni bir yöntemi kullandığı çalışmalarında, mikrosertlik değerlerini 5.48-5.92 GPa (~558-603 HV) aralığında rapor etmiş olup; ölçümü yapılan numunelerde sertlikteki değişimlerin temelde kristallik yüzdesinden etkilendiğini, bununla birlikte yüksek porozitenin düşük sertlik ile sonuçlandığını bildirmişlerdir. Benzer şekilde, Sun ve ark. [150] tarafından yürütülen bir diğer çalışmada lityum disilikat cam-seramiklerin mikroyapı ve mekanik özelliklerine ısıtma işlem parametrelerinin etkisi araştırılmış ve 6.60-7.21 GPa (~673-735 HV) aralığında sertlik değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar değişken sinterleme parametrelerinin sertlik değerleri üzerinde sınırlı etkisi olduğu ortaya koymuştur. Ticari lityum disilikat esaslı cam-seramiklerden, ZLS (Vita Suprinity, ZrO₂ takviyeli lityum disilikat) cam-seramiklerinin 6.1-8.3 GPa (~622-846 HV), Ivoclar e.max CAD cam-seramiklerinin ise 5.17-6.02 GPa (~527-614 HV), aralığında sertlik değerleri sergilediği rapor edilmiştir [151].

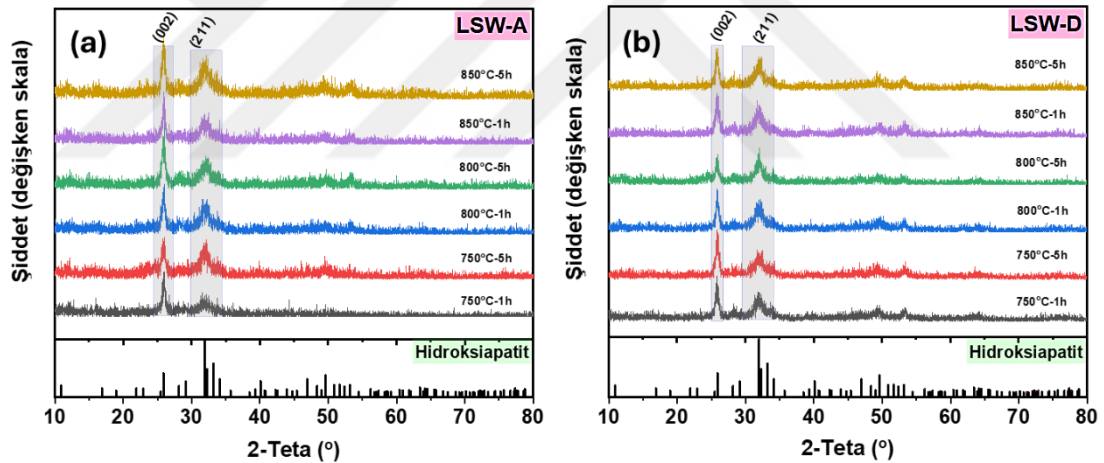
5.8. Biyoaktivite Testi Sonuçları

5.8.1. Biyoaktivite testleri sonrası ince film XRD analizleri

Numune yüzeylerinde biriken veya çöken film şeklindeki ince tabakalar, geleneksel XRD ile incelendiğinde genellikle zayıf sinyaller verirken, daha çok altlık olarak adlandırılan malzemenin derinlerinden yüksek şiddette sinyaller elde edilmektedir. Bu durum, ince katmanlı yapıların analizinde altlık sinyalinin baskın çıkmasına neden olmaktadır. Mevcut çalışmada, lityum disilikat-wollastonit esaslı cam-seramik numunelerin yüzeylerinde oluşturulması hedeflenen hidroksiapatit fazının tespitinde bu sorunu gidermek amacıyla ince film XRD tekniği kullanılmıştır. Bu kapsamda,

numunelerin faz analizi XRD cihazına ince film aparatı takılarak ve giriş ışını açısı cihaz parametrelerinden sabit 0.5° olarak ayarlanarak gerçekleştirilmiştir.

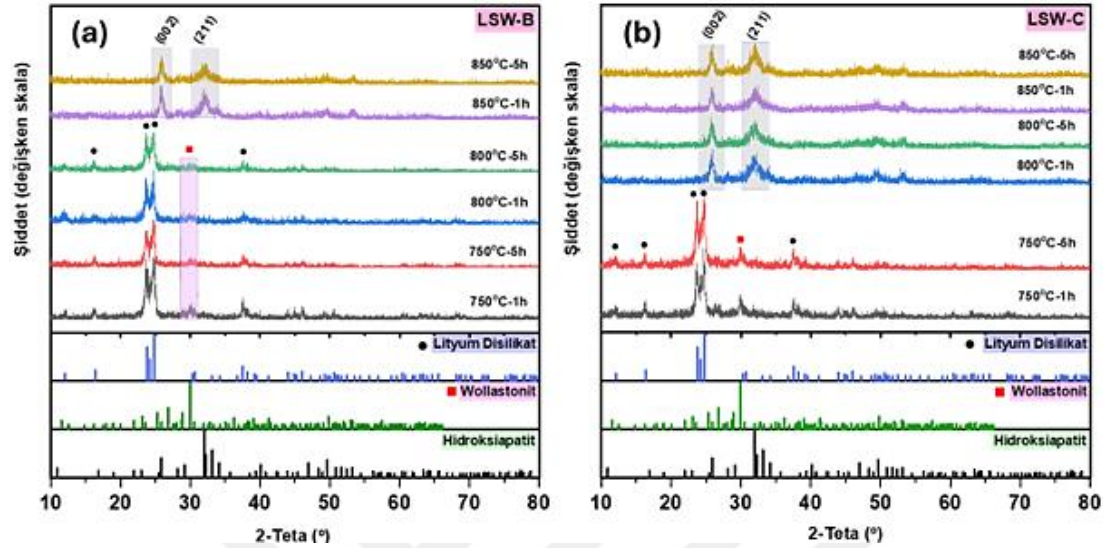
Şekil 5.42 ve Şekil 5.43'te, 750 - 850°C sıcaklık aralığında 1 ve 5 saat sinterlenen LSW kodlu cam-seramik numunelerin, 28 gün yapay vücut sıvısı ortamında biyoaktivite testleri sonrasında yüzeylerinden alınan ince film XRD sonuçları verilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde, LSW-A ve LSW-D kodlu cam bileşimlerinin tüm sinterleme koşullarında, test sonrasında ICDD No.: 01-086-0740 kodlu stokiometrik olmayan biyolojik hidroksiapatit fazına ait difraksiyon paternleri tespit edilmiştir. Bu numunelerde özellikle (002) ve (211) kristalografik düzlemlere karşılık gelen $2\theta = 25.87^\circ$ ve 31.97° konumlarında yüksek şiddetli pikler gözlemlenmiş; buna ek olarak (130), (222), (213), (004) ve (502) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 40.11^\circ$, 46.94° , 49.62° , 53.19° ve 63.41° konumlarında daha düşük şiddetli pikler de belirlenebilmiştir. Bu bulgular, cam-seramik numunelerin yüzeylerinde hidroksiapatit fazının oluşumunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.42. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen a) LSW-A ve b) LSW-D kodlu cam-seramiklerin yapay vücut sıvısında 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında yüzeylerinden alınan ince film XRD analizleri.

Buna karşın, LSW-B kodlu cam-seramiklerin 750°C ve 800°C 'de 1 ve 5 saat sinterlenen numuneleriyle birlikte, LSW-C kodlu cam-seramiklerin ise 750°C 'de 1 ve 5 saat sinterlenen numunelerinde XRD analizleriyle hidroksiapatit fazına ait herhangi bir difraksiyon piki saptanmamıştır. Bu numunelerde 28 günlük in vitro biyoaktivite testi sonrasında $2\theta=12.06^\circ$, 16.37° , 23.75° , 24.26° , 24.80° ve 37.52° konumlarında yüksek şiddette lityum disilikat; $2\theta=29.95^\circ$ konumunda ise wollastonit fazına ait pikler tespit edilmiştir. Bu fazlar, biyoaktivite testi öncesinde farklı sıcaklık ve sürelerde

sinterlenen LSW kodlu cam-seramiklerin temel fazlarından olup, sonuçlar söz konusu numunelerin yüzeylerinde hidroksiapatit oluşturma kabiliyeti bulunmadığını göstermektedir.



Şekil 5.43. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen a) LSW-B ve b) LSW-C kodlu cam-seramiklerin yapay vücut sıvısında 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında yüzeylerinden alınan ince film XRD analizleri.

Ayrıca, biyoaktivite testleri sonrası biyoaktif karakterde olmayan LSW-B ve LSW-C kodlu cam-seramik numunelerin XRD analizlerinde $2\theta=29.95^\circ$ konumunda yer alan wollastonit fazının pik şiddetindeki azalma, wollastonit fazının in-vitro biyoaktivite testleri sırasında yapay vücut sıvısıyla reaksiyona girerek tüketildiğini ve Ca iyonu salınımının yalnızca amorf matristen değil, aynı zamanda wollastonit kristallerinden de gerçekleştiğini göstermektedir.

850°C’de sinterlenen LSW-B kodlu cam-seramiklerin 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında $2\theta=25.87^\circ$ ve 31.97° konumlarında hidroksiapatit fazına ait belirgin difraksiyon pikleri tespit edilmiş olup, bu bulgu numunelerin yüzeyinde hidroksiapatit çökmesini doğrulamıştır. Benzer şekilde, 800°C ve 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenen LSW-C kodlu numunelerde de $2\theta=25.87^\circ$, 31.97° , 40.11° , 46.94° , 49.62° , 53.19° ve 63.41° konumlarında hidroksiapatit fazına ait pikler tespit edilmiştir. Bu bulgular, söz konusu numunelerin biyoaktif karakterini açıkça ortaya koymaktadır.

5.8.2. Biyoaktivite testleri sonrası SEM analizleri

Yapay vücut sıvısı içerisine yerleştirilen LSW-kodlu cam-seramiklerin yüzeylerinde farklı test sürelerinin ardından hidroksiapatit tabakasının oluşumu, SEM analizleri ve

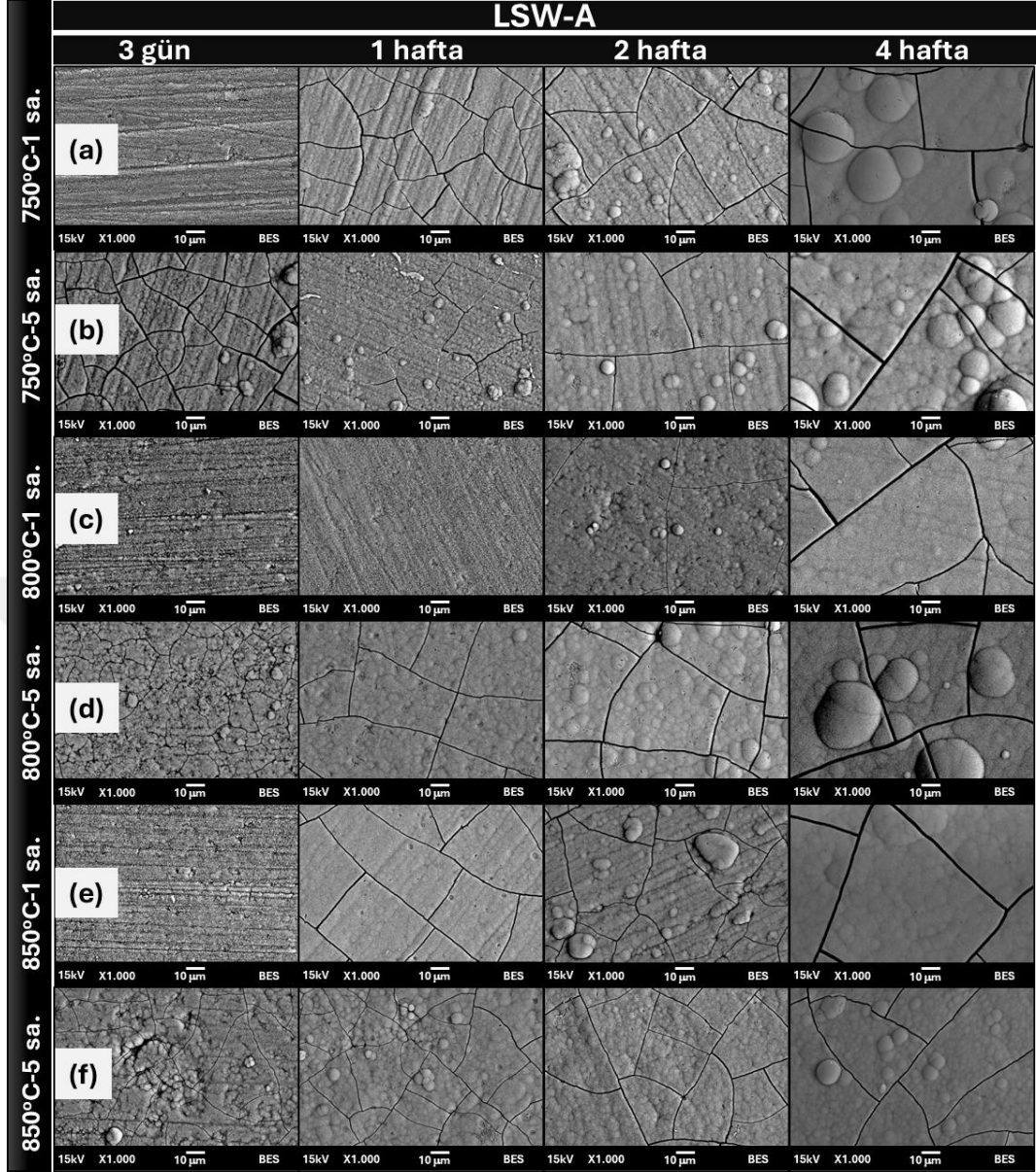
EDS elementel analizleri ile karakterize edilmiştir. Şekil 5.44-5.47’de SBF çözeltisinde 3, 7, 14 ve 28 günlük biyoaktivite testleri sonrasında numunelerin yüzeylerinden gerçekleştirilen 1.000X büyütmedeki geri saçılan elektron SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerinde birçok numunede 3 günlük daldırma süresinin ardından gözlemlenebilen çizikler numune hazırlanması sırasında kullanılan 400 gridlik zımparalama sonrasında oluşan izlerdir. Testler esnasında yüzeyde hidroksiapatit çökmesi geliştikçe bu izler birikme kaynaklı olarak artık gözlemlenemeyecek duruma gelmektedir.

Biyoaktivite testleri sonrası LSW-A kodlu cam-seramiklerin SEM görüntüleri incelendiğinde, 3 günlük test süresinin ardından 750°C’de 5 saat, 800°C’de 5 saat ve 850°C’de 5 saat sinterlenen numunelerin yüzeylerinde beyaz renkli küresel morfolojideki hidroksiapatit kristallerinin oluşmaya başladığı görülebilmektedir. Yapay vücut sıvısında 14 günlük biyoaktivite testleri sonrasında ise bütün numunelerin yüzeylerinde homojen olarak dağılmış küresel aglomeratlardan (spherical globule) oluşan hidroksiapatit fazının parmak izi olarak nitelendirilen tipik karnabahar morfolojisinin oluştuğu görülebilmektedir. Birçok literatür çalışmasında rapor edildiği üzere bu morfoloji biyoaktif camların yüzeylerinde oluşan karakteristik hidroksiapatit tabakası olup, çok sayıda nano-boyutta kristalden meydana gelmektedir [15]. Bu numunelerde hidroksiapatit fazının oluşumu ince-film XRD analizleriyle de doğrulanabilmektedir. Artan test süreleri yüzeyde çökelen hidroksiapatit küresel taneciklerinin boyutlarının artarak irileşmesine sebebiyet vermiştir.

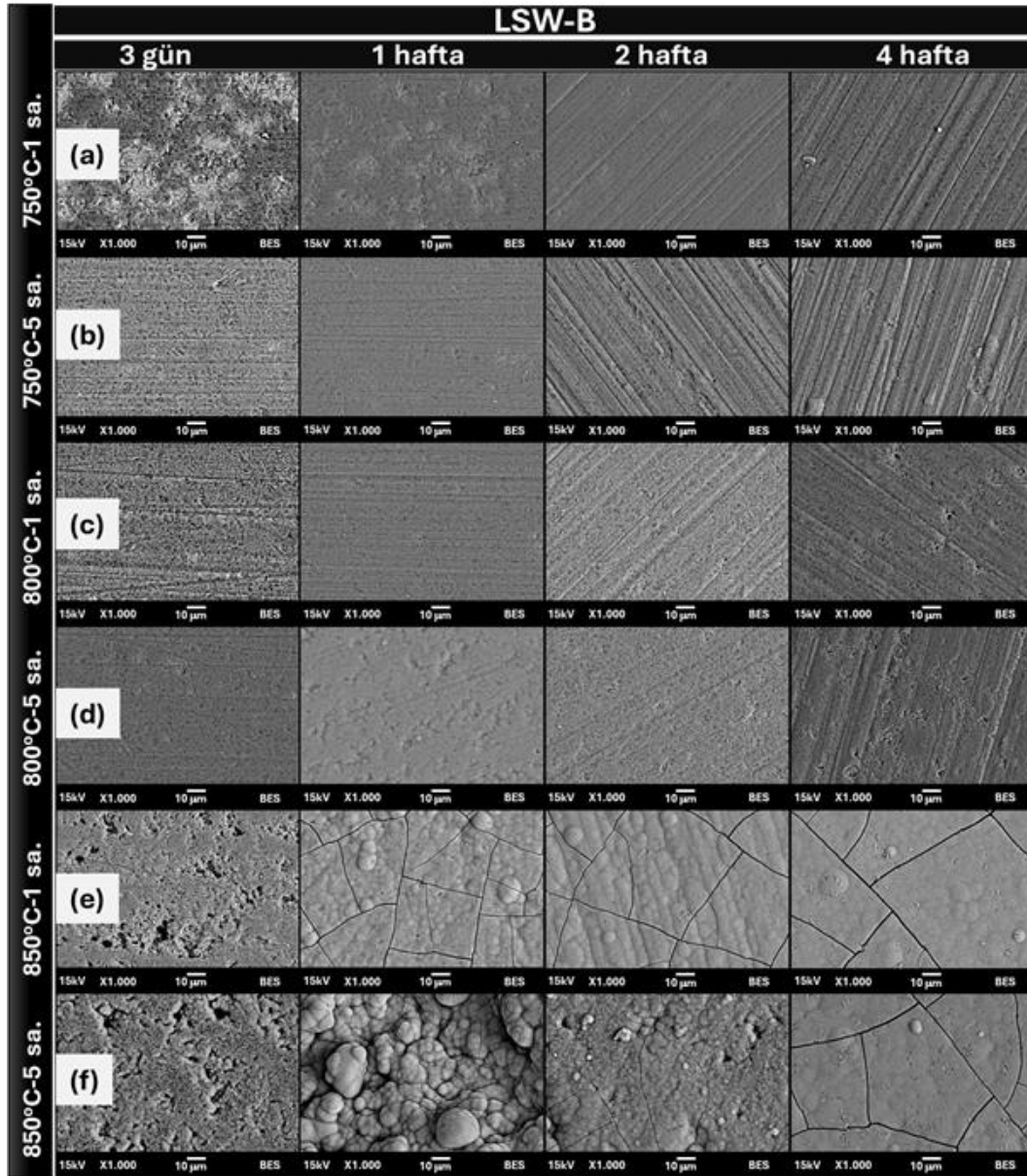
Biyoaktivite testleri sonrasında bazı numune yüzeylerinden alınan SEM görüntülerinde çatlaklar ve farklı boyutlarda bloklar halinde ayrılmış adacıklar göze çarptıkça, test süresinin artmasıyla bu blokların boyutlarının büyüdüğü de ayrıca gözlemlenebilmektedir. LSW kodlu cam-seramik numuneler, belirlenen test sürelerinin ardından çözeltilerinden çıkartıldığında incelemeler öncesinde 37°C’ye önceden ayarlanmış etüv içerisinde kurutulmakta, bu işlemler esnasında mineralize tabaka kuruyarak hacimce büzülme olmaktadır [152]. Alt tabaka olarak tanımlayabileceğimiz cam-seramiğin kısıtlayıcı etkisi nedeniyle bu durumda hidroksiapatit tabakasında çekme gerilmeleri meydana gelir ve numune yüzeylerinde çatlaklar oluşur. Bu tabakalardaki blokların kapladığı alanın artması ise daha fazla hidroksiapatit birikmesi kaynaklı daha kalın hidroksiapatit tabakasına ve dolayısıyla mukavemetinin artmasına yorumlanmaktadır. [152, 153].

Biyoaktivite testleri sonrası LSW-B kodlu cam-seramiklerin SEM görüntüleri incelendiğinde 750°C ve 800°C’de 1 ve 5 saat sinterlenen örneklerin yüzeylerinde 28 gün sonunda hidroksiapatit tabakası oluşumu gözlemlenmemektedir. Bununla birlikte ilk 3 gün sonunda camsı matris ve kristallerin çözelti-numune etkileşimi sonucunda çözünmesi diğer tabirle iyonların liçi kaynaklı olarak yüzeyler kabalaşarak kusurlu bir hal almıştır. Aynı zamanda üretim yöntemi kaynaklı porozite mevcudiyeti de mikroyapılarda hala gözlemlenebilmektedir. Bahsi geçen numunelerin aksine, 850°C’de 5 saat sinterlenen numunelerin yüzeylerinde 3 günlük daldırma süresinin sonunda dahi boyutları 1.42-1.58 μm aralığında değişen küresel formdaki hidroksiapatit tanecikleri gözlemlenebilmektedir. Bir haftalık daldırma süresinin sonunda 850°C’de sinterlenen örneklerin her ikisinde de yüzeyinde hidroksiapatit tabakası gözlemlenirken, artan test süresi taneciklerin boyutlarının artmasıyla sonuçlanmıştır. XRD analizleriyle de uyumlu olarak LSW-B kodlu cam-seramiklerin 850°C’de sinterlenen örnekleri yüksek biyoaktivite sergilemekte olup, 750°C ve 800°C’de 1 ve 5 saat süreyle gerçekleştirilen sinterlemelerle üretilen numuneler ise biyoinert karakterlidir.

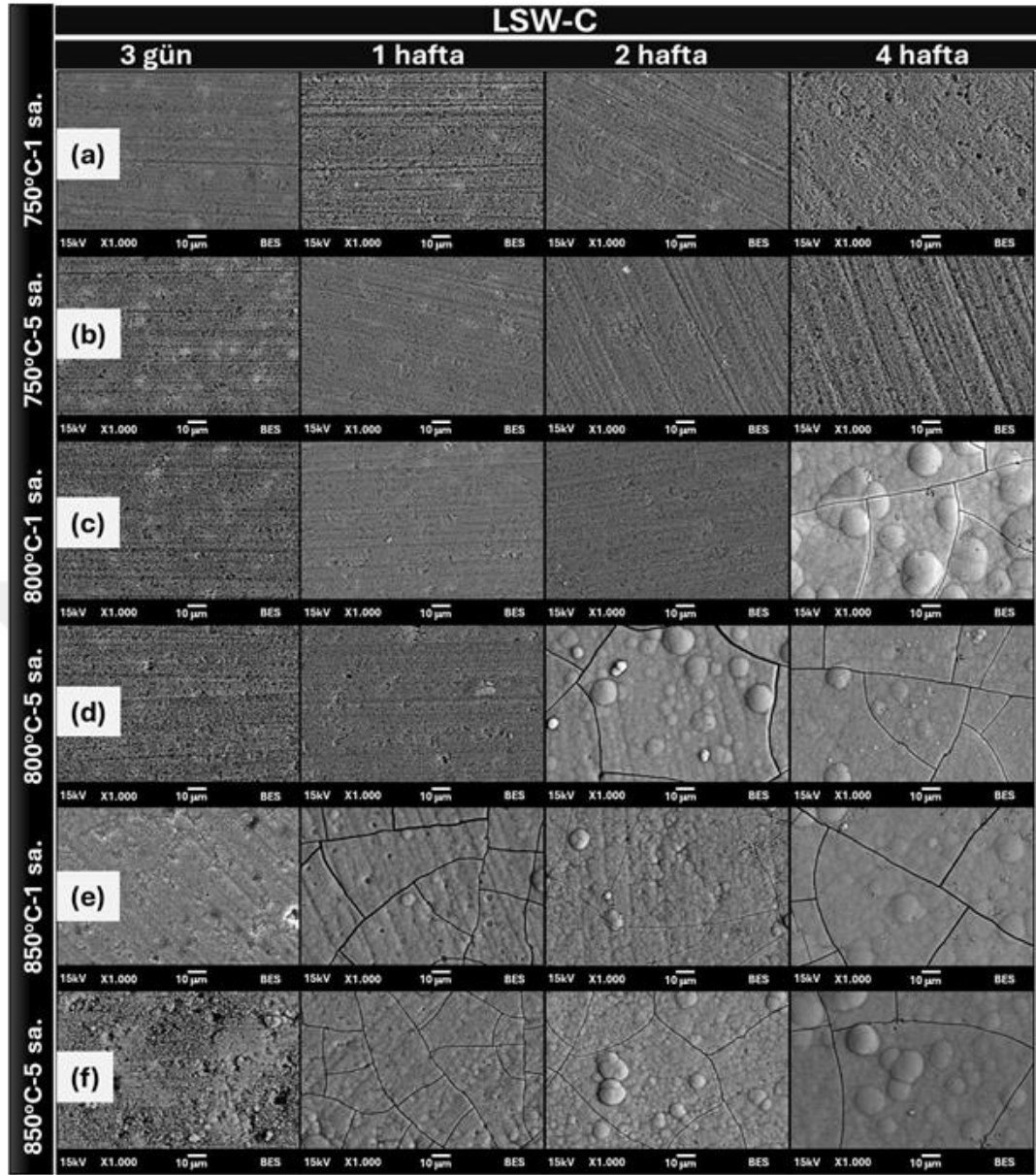
LSW-C kodlu cam-seramik örneklerin yapay vücut sıvısı içerisindeki davranışı incelendiğinde, 28. günün sonunda 750°C 1 ve 5 saat sinterlenen örneklerin yüzeylerinde hidroksiapatit tabakası oluşumu gözlemlenmemiştir. Fakat, 800°C’de 1 saat sinterlenen örneklerde 28 gün sonunda, 5 saat sinterlenen örneklerde ise 14 gün sonunda çok sayıda küresel formdaki hidroksiapatit taneciklerinin homojen olarak numune yüzeylerinde dağıldığı gözlemlenebilmektedir. 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenen örneklerin yüzeylerinde 3. günün sonunda dahi boyutları 1.08-1.77 μm aralığında tespit edilen çok sayıda nano boyutta kurtçuksu yapıda (worm-like) kristalden meydana gelen küresel hidroksiapatit taneciklerinin gözlemlendiği, artan in-vitro test süresinin hidroksiapatit çökmesini daha fazla teşvik ederek cam-seramik malzemelerin yüzeylerinin homojen bir şekilde hidroksiapatit tabakasıyla kaplanmasına yol açtığı yorumu yapılabilir.



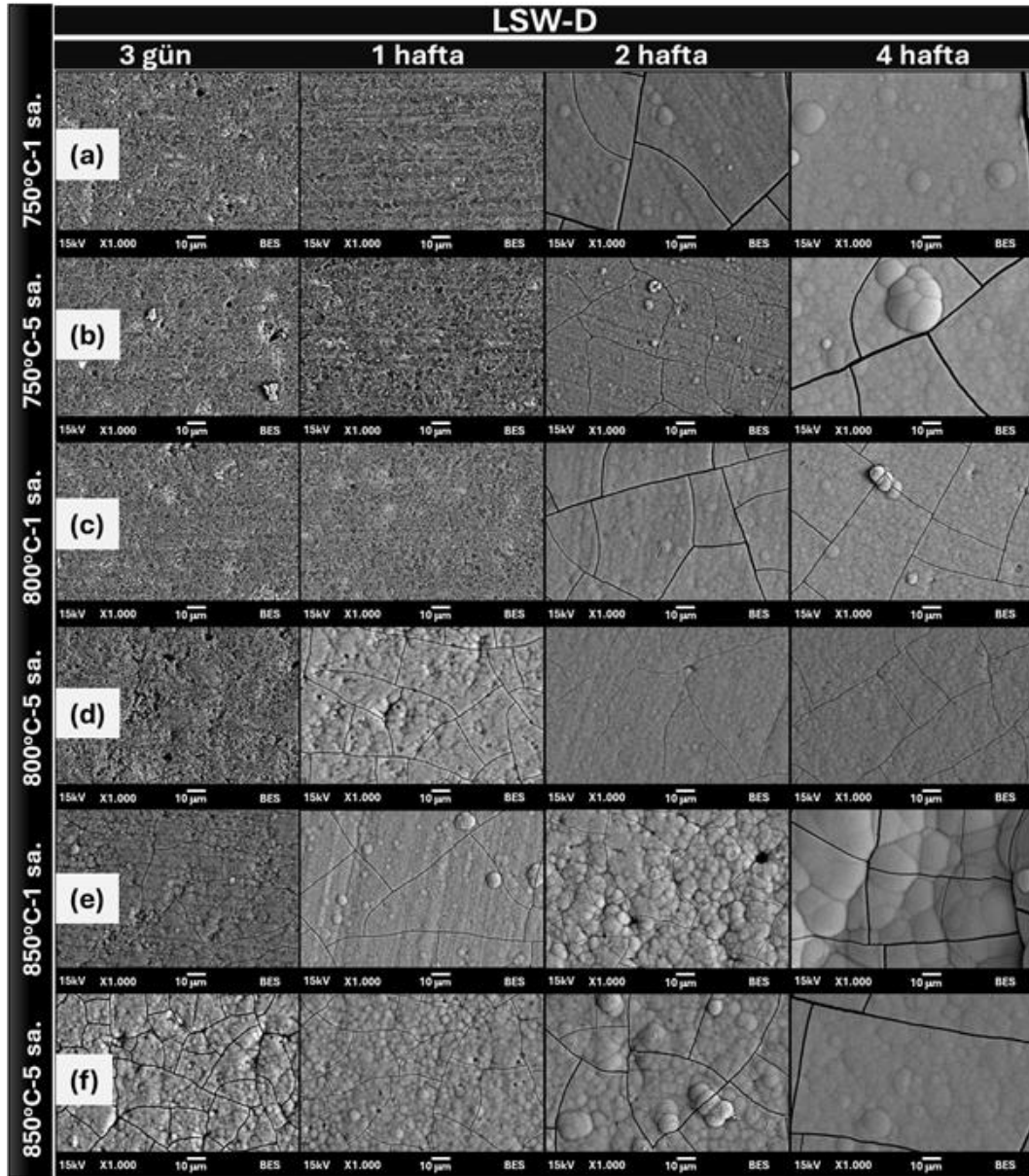
Şekil 5.44. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen LSW-A cam-seramik numunelerin, yapay vücut sıvısında 3, 7, 14 ve 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında yüzeylerinden elde edilen 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı SEM görüntüleri.



Şekil 5.45. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen LSW-B cam-seramik numunelerin, yapay vücut sıvısında 3, 7, 14 ve 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında yüzeylerinden elde edilen 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı SEM görüntüleri.



Şekil 5.46. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen LSW-C cam-seramik numunelerin, yapay vücut sıvısında 3, 7, 14 ve 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında yüzeylerinden elde edilen 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı SEM görüntüleri.

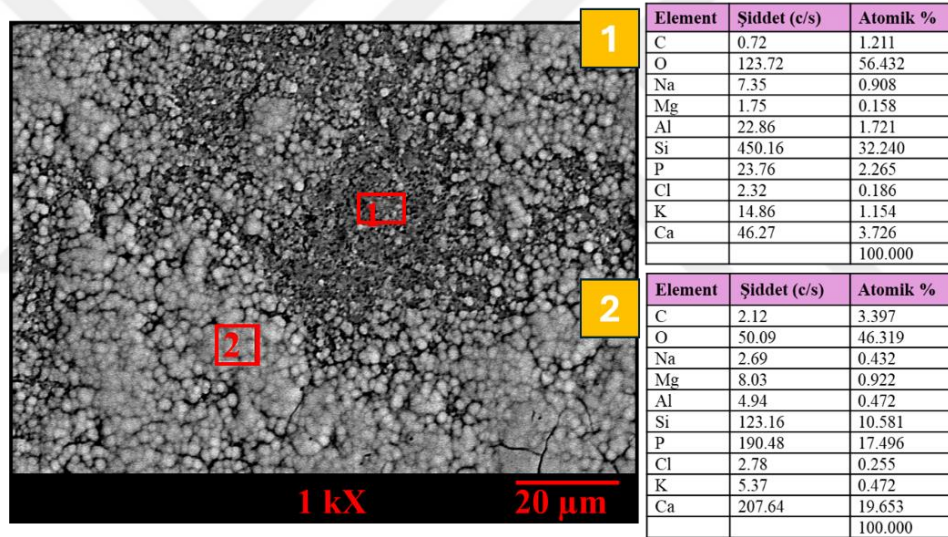


Şekil 5.47. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen LSW-D cam-seramik numunelerin, yapay vücut sıvısında 3, 7, 14 ve 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında yüzeylerinden elde edilen 1.000X büyütmedeki karşılaştırmalı SEM görüntüleri.

LSW-D kodlu cam-seramiklerin yapay vücut sıvısı içinde 3, 7, 14 ve 28 gün süreyle gerçekleştirilen biyoaktivite testleri sonrası SEM görüntüleri Şekil 5.47’de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Üç günlük biyoaktivite testinin ardından 750°C ve 800°C’de 1 ve 5 saat sinterlenen örneklerin yüzeyleri oldukça kusurlu bir yapıya sahip olmakla birlikte hidroksiapatit çökmesi tespit edilemezken, 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenen numuneler ise yüzeylerinde 2.94-3.94 µm çapa sahip küresel morfolojide hidroksiapatite işaret eden oluşumlar tespit edilebilmiştir. Artan test süresi ile 750°C’de 1 ve 5 saat sinterlenen ve 800°C’de 1 saat sinterlenen cam-seramiklerin

yüzeylerinde 14 gün sonunda, 800°C 5 saat sinterlenen örneklerde ise 7 gün sonunda hidroksiapatit tabakasının oluşumu gözlemlenebilmiştir. 28 günlük test süresi tamamlandığında XRD analizleriyle doğrulanabileceği ve SEM analizlerinden de ayırt edilebileceği üzere bütün cam-seramik numunelerin yüzeyi homojen bir şekilde hidroksiapatit tabakasıyla kaplanmıştır.

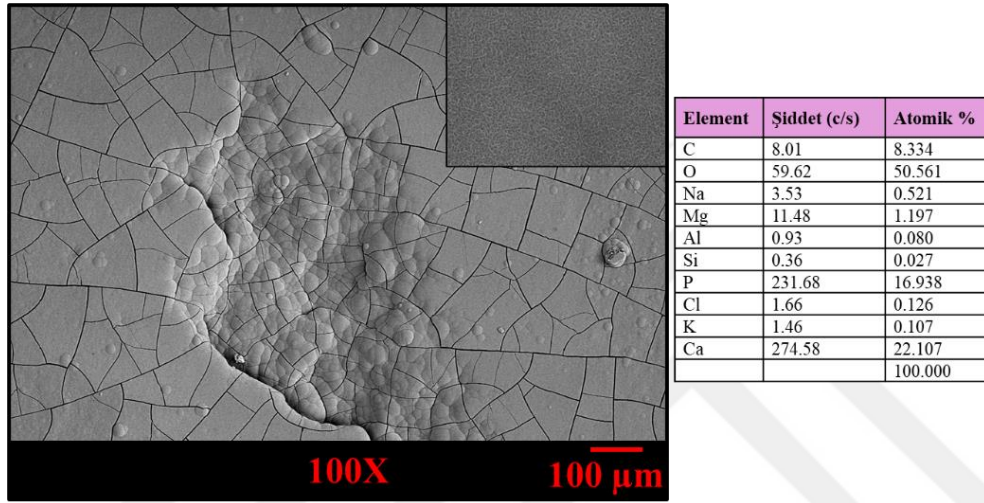
LSW kodlu cam-seramik numunelerin yüzeylerinde farklı test süreleri sonunda küresel formda gözlemlenebilen karbonatlı hidroksiapatit tabakası oluşumunun doğrulanabilmesi için test sonrası numune yüzeylerinin kimyasal kompozisyonu EDS analizleri ile belirlenmiştir. Bu amaçla Şekil 5.48’de 850°C’de 1 saat sinterlenen LSW-D kodlu cam-seramik numunenin başlangıç test parametresi olan 3 günün ardından, Şekil 5.49’da ise aynı numunenin 28 günlük periyodun ardından SEM görüntüleri ve EDS analizleri verilmiştir.



Şekil 5.48. 850°C’de 1 saat sinterlenen LSW-D kodlu cam-seramik örneğinin 3 günlük biyoaktivite testi sonrasında 1.000X büyütmedeki SEM görüntüsü ile birlikte 1 ve 2 numaralı bölgelerin EDS analiz sonuçları.

3 günlük biyoaktivite testi sonrası numunenin geri saçılan elektron SEM görüntüsünde koyu renkli bir alan ve beyaz renkli küresel taneciklerin ayırt edilebildiği iki ayrı bölge görülmektedir. 1 numaralı bölgeden alına EDS analizlerinde baskın olarak “Si” ve “O” elementleri ayırt edilebilmekte olup bunların atomik yüzdeleri ise sırasıyla 32.24 ve 56.43’tür. Ca elementi atomik oranı ise testler öncesi ölçülen 9.2’ye kıyasla 3.72 değeri ile oldukça düşük seviyededir. Bu durum biyoaktivite testlerinin ilk aşamalarında yüzeyin silikaca-zengin bir tabakayla kaplı olduğunu ortaya koyarken, EDS analizlerindeki belirgin Si yüzdesi bu durumu doğrulamaktadır. Silikaca zengin

tabakanın üzerinde ise beyaz renkli küçük küresel tanecikler gözlemlenirken, bu bölgeden gerçekleştirilen EDS analizlerinde Si elementi içeriği yüzde 10.58 seviyelerine düşerken, Ca ve P elementi yüzdeleri ise sırasıyla büyük bir artış göstererek 19.65 ve 17.49 seviyelerine yükselmiştir. Bu yapıların varlığı silikaca zengin tabakanın üzerinde $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ açısından zengin filmin kristallenmeye başladığını ortaya koymaktadır. Benzer gözlemler farklı araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir [15, 154]. Bu küresel taneciklerde Ca/P oranı ise 1.12 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.49. 850°C’de 1 saat sinterlenen LSW-D kodlu cam-seramik örneğinin 28 günlük biyoaktivite testi sonrasında 100X büyütmedeki SEM görüntüsü ve genel EDS sonucu.

Şekil 5.49’da 850°C’de 1 saat sinterlenen cam-seramik örneğin 28 günlük in-vitro biyoaktivite testi sonrası 100X büyütmede BES görüntüsü ve görüntünün içerisinde 10000X büyütmede sekonder elektron görüntüsü verilmektedir. Bu numunede yüzey homojen bir şekilde kaplanmış olduğundan 100X büyütmede genel EDS alınmış olup, sonuçlar resimlere iliştilmiş tabloda sunulmuştur. EDS analizleri baskın olarak Ca (atomik %22.1) ve P (atomik %16.93) elementlerinin varlığını ortaya koyarken, Si elementi miktarı (atomik %0.02) önemli ölçüde azalmıştır. EDS analizlerinde yapay vücut sıvısından gelen ve hazırlanan bileşimler kaynaklı diğer minör elementlerin (Al, Na, Mg, Cl, K) varlığı da ayrıca tespit edilmiştir. 28 günlük testin ardından ise Ca/P oranı ~1.30 mertebelerindedir.

Biyoaktif özellikleri ince film XRD analizleri ve SEM görüntüleriyle doğrulanan LSW kodlu cam-seramik örneklerin, 28 günlük biyoaktivite testleri sonrası yüzeylerinden

gerçekleştirilen EDS analizleri ile belirlenen atomik Si, Ca ve P yüzdeleri ile Ca/P oranları Tablo 5.25-5.28’de toplu olarak sunulmaktadır.

Tablo 5.25. LSW-A kodlu biyoaktif cam-seramik örneklerin yapay vücut sıvısında 28 günlük biyoaktivite testleri sonrası yüzeylerinden elde edilen EDS analizi sonuçları (Si, Ca, P atomik yüzdeleri ile Ca/P oranı).

Numune	Parametre	Si (atom %)	Ca (atom %)	P (atom %)	Ca/P
LSW-A	750°C-1 sa.	0.02	26.0	21.3	1.22
	750°C-5 sa.	0.01	23.7	18.7	1.26
	800°C-1 sa.	0.03	23.8	19.8	1.20
	800°C-5 sa.	0.05	23.27	19.3	1.20
	850°C-1 sa.	0.04	22.25	19.2	1.16
	850°C-5 sa.	0.10	22.27	19.4	1.15

Tablo 5.26. LSW-B kodlu biyoaktif cam-seramik örneklerin yapay vücut sıvısında 28 günlük biyoaktivite testleri sonrası yüzeylerinden elde edilen EDS analizi sonuçları (Si, Ca, P atomik yüzdeleri ile Ca/P oranı).

Numune	Parametre	Si (atom %)	Ca (atom %)	P (atom %)	Ca/P
LSW-B	850°C-1 sa.	0.26	21.77	17.17	1.26
	850°C-5 sa.	0.20	20.50	16.61	1.23

Tablo 5.27. LSW-C kodlu biyoaktif cam-seramik örneklerin yapay vücut sıvısında 28 günlük biyoaktivite testleri sonrası yüzeylerinden elde edilen EDS analizi sonuçları (Si, Ca, P atomik yüzdeleri ile Ca/P oranı).

Numune	Parametre	Si (atom %)	Ca (atom %)	P (atom %)	Ca/P
LSW-C	800°C-1 sa.	0.18	21.6	17.06	1.26
	800°C-5 sa.	0.17	21.96	17.95	1.22
	850°C-1 sa.	0.17	21.07	16.87	1.25
	850°C-5 sa.	0.15	21.86	17.71	1.23

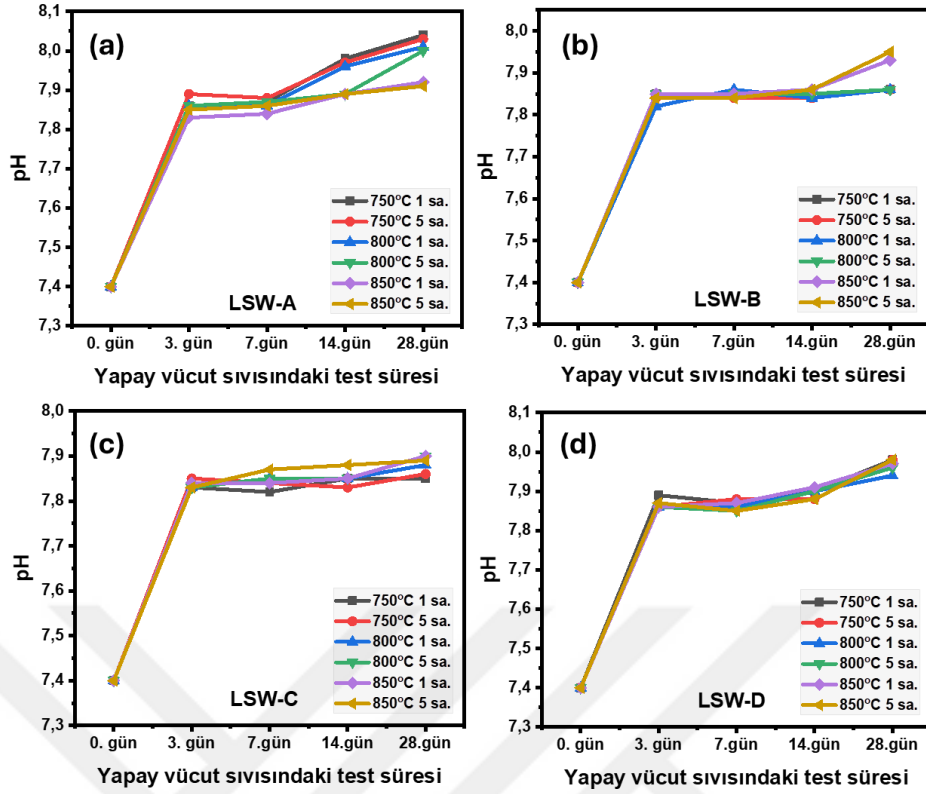
Tablo 5.28. LSW-D kodlu biyoaktif cam-seramik örneklerin yapay vücut sıvısında 28 günlük biyoaktivite testleri sonrası yüzeylerinden elde edilen EDS analizi sonuçları (Si, Ca, P atomik yüzdeleri ile Ca/P oranı).

Numune	Parametre	Si (atom %)	Ca (atom %)	P (atom %)	Ca/P
LSW-D	750°C-1 sa.	0.02	25.84	20.13	1.28
	750°C-5 sa.	0.12	24.95	19.02	1.31
	800°C-1 sa.	0.09	26.09	21.39	1.22
	800°C-5 sa.	0.15	24.94	17.61	1.41
	850°C-1 sa.	0.02	22.1	16.93	1.30
	850°C-5 sa.	0.10	23.77	19.21	1.24

Yapay vücut sıvısında 28 günlük biyoaktivite testlerinin ardından biyoaktivite sergileyen örneklerin yüzeylerinden gerçekleştirilen EDS analizleri Ca/P oranının 28 gün sonunda, LSW-A’da 1.15-1.26, LSW-B’de 1.23-1.26, LSW-C’de 1.22-1.26 ve LSW-D’de ise 1.22-1.41 aralığında değiştiğini göstermektedir. Hesaplan Ca/P oranları cam-seramik numunelerin yüzeylerinde çökeltile hidroksiapatit tabakasının stokiometrik olmayan karbonatlı hidroksiapatit olduğunu ortaya koymaktadır. Hidroksiapatit fazının teorik Ca/P oranı atomik yüzde cinsinden 1.67 seviyelerine tekabül etmektedir [15]. Bununla birlikte çeşitli çalışmalarda [155-157] Ca/P oranı 1.3-2 aralığında değişen stokiometrik olmayan hidroksiapatit oluşumları rapor edilmiştir. Ek olarak EDS analizleri ile biyoaktif cam-seramiklerin yüzeylerinde analiz edilen Si elementi oranının oldukça düşük olması, yüzeyde kalın bir hidroksiapatit tabakası oluşumuna işaret ettiği düşünülmektedir.

5.8.3. Biyoaktivite testleri sonrası pH değişimi

LSW kodlu cam-seramikler, insan kan plazmasının değerine karşılık gelen ~pH 7.40’a eşit olacak şekilde, Kokubo tarafından ortaya konulan reçeteye uygun olarak hazırlanan yapay vücut sıvılarında in-vitro biyoaktivite testlerine tabi tutulmuştur. Numune-çözelti etkileşimlerine bağlı olarak meydana gelen pH değişimlerinin incelenebilmesi için hazırlanan numuneler 3, 7, 14 ve 28 gün süreyle yapay vücut sıvısı içerisinde bekletilmiş, sürelerin tamamlanmasının ardından çözeltilerin pH değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara ait grafikler karşılaştırmalı olarak Şekil 5.50’de verilmiştir.



Şekil 5.50. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D kodlu cam-seramiklerin yapay vücut sıvısında 3, 7, 14, ve 28 gün süreyle testleri sonrası ölçülen pH değerleri.

Biyoaktivite testlerinin başlangıcında tüm çözeltiler için pH değeri 7.40 olup, üçüncü gün sonunda test sıvılarının tamamının pH değerlerinde hızlı bir artış gözlemlenmiştir. Bu artış sonrasında, LSW-A cam-seramiklerinin bulunduğu çözeltilerde 7.83-7.89, LSW-B’de 7.82-7.85, LSW-C’de 7.83-7.85 ve LSW-D’de ise 7.86-7.89 aralığında pH değerleri tespit edilmiştir.

Yedinci günün sonunda çözeltilerin pH değerleri kayda değer bir değişim göstermezken, LSW-A çözeltilerinde 7.84-7.88, LSW-B’de 7.84-7.86, LSW-C’de 7.82-7.87, LSW-D’de ise 7.85-7.88 aralığında ölçülmüştür. Sadece LSW-C’nin 850°C’de 5 saat sinterlenen örneğinin bulunduğu çözeltide 7.83’ten 7.87 değerine önemli bir pH artışı kaydedilmiştir.

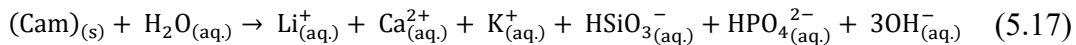
İki haftalık test süresi tamamlandığında, LSW-A numunelerinin çözeltilerinde pH değerleri kayda değer bir artış göstermiş olup, 7.89-7.98 aralığında ölçülmüştür. 28 günlük biyoaktivite testleri ardından ise değerler 7.91-8.04 aralığına kadar yükselmiştir. Bu kompozisyonda en yüksek pH artışı sinterleme işlemleri 750°C ve 800°C’de gerçekleştirilen örneklerde tespit edilmiş olup, 850°C’de sinterlenen örneklerin pH artışı görece sınırlı kalmıştır.

LSW-B çözeltileri için 14. gün sonunda belirgin bir değişim olmayıp pH 7.84-7.86 aralığında ölçülmüş, 28. günde ise 750 ve 800°C sinterlenen örnekler için 7.86, 850°C’de 1 saat ve 5 saat sinterlenen numunelerin bulunduğu çözeltilerde ise sırasıyla 7.93 ve 7.95 değerleri ölçülmüştür.

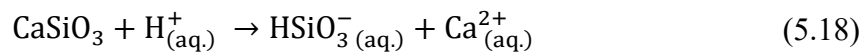
LSW-C bileşiminde 14. gün sonunda yalnızca 850°C’de 5 saat sinterlenen örnekte pH 7.88’e yükselmiş, diğer tüm örnekler için pH değerleri 7.83-7.85 aralığında kaydedilmiştir. 28. gün sonunda ise 750°C’de 1 ve 5 saat sinterlenen numunelerin çözeltilerinde pH değerleri sırasıyla 7.85 ve 7.86, 800°C ve 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenen numunelerin çözeltilerinde ise 7.88-7.90 aralığında ölçülmüştür.

LSW-D çözeltilerinde ise 14. gün sonunda pH değerleri 7.88-7.91 aralığında olup, test süresinin sonunda bu değerler 7.94-7.98 aralığına kadar yükselmiştir.

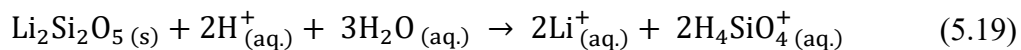
Yapay vücut sıvısı çözeltilerinin pH ölçümlerinde ilk üç günlük periyot sonrasında gözlemlenen ani yükselme testler esnasında cam-seramik örneklerin yapısındaki K^+ , Ca^{2+} ve Li^+ alkali ve toprak alkali iyonları ile SBF çözeltisindeki H^+/H_3O^+ iyonlarının değişimi (Şekil 5.51) kaynaklıdır [158]. Bu birinci aşama camsı matristen ve kristallerden aşağıda verilen reaksiyonlar ile ilerlerken aynı zamanda numunede kütle kaybına yol açar. Cam-seramikle temas eden yapay vücut sıvısında, kristallere kıyasla daha düşük yapısal düzenliliğe sahip amorf fazın çözünürlüğü daha yüksek olup, ilgili reaksiyon aşağıdaki gibidir [11, 159]:



SBF ile temas eden wollastonit fazı ise, aşağıdaki reaksiyona göre [159] SBF’den gelen H^+ ve OH^- iyonlarının, wollastonit ağ yapısından gelen Ca^{2+} ve silikat anyonları ile iyon değişimi yoluyla reaksiyona girmesiyle tepkimeye başlar:



Lityum disilikat kristalinin çözünürlüğü amorf matris ve kristalin wollastonit fazına kıyasla çok düşük olmakla birlikte yapay vücut sıvısı ile etkileşiminde aşağıdaki reaksiyon yazılabilir:

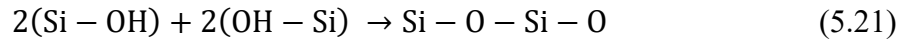


Genel olarak in-vitro testler esnasında yapay vücut sıvısı ile LSW cam-seramikler arasında hidroksiapatit tabakasının oluşumuna ilişkin yüzey reaksiyonları ise beş aşamada özetlenebilir:

- İlk aşamada LSW cam-seramikler ile yapay vücut sıvısı arasında daha önceden bahsedildiği üzere kation değişimi gerçekleşirken, bu durum pH değerinde hızlı bir artışa yol açar.
- İkinci aşamada hidroksil iyonlarının (OH^-) ağırlıklı silika bağlarına saldırması sonucunda Si-O-Si bağları kırılarak silika ağının çözünmesi gerçekleşir ve Si-OH (silanol) grupları oluşur. Bu esnada çözünür silika çözeltiye silisik asit ($\text{Si}(\text{OH})_4$) formunda geçer. Tepkime ise şu şekilde ilerler:

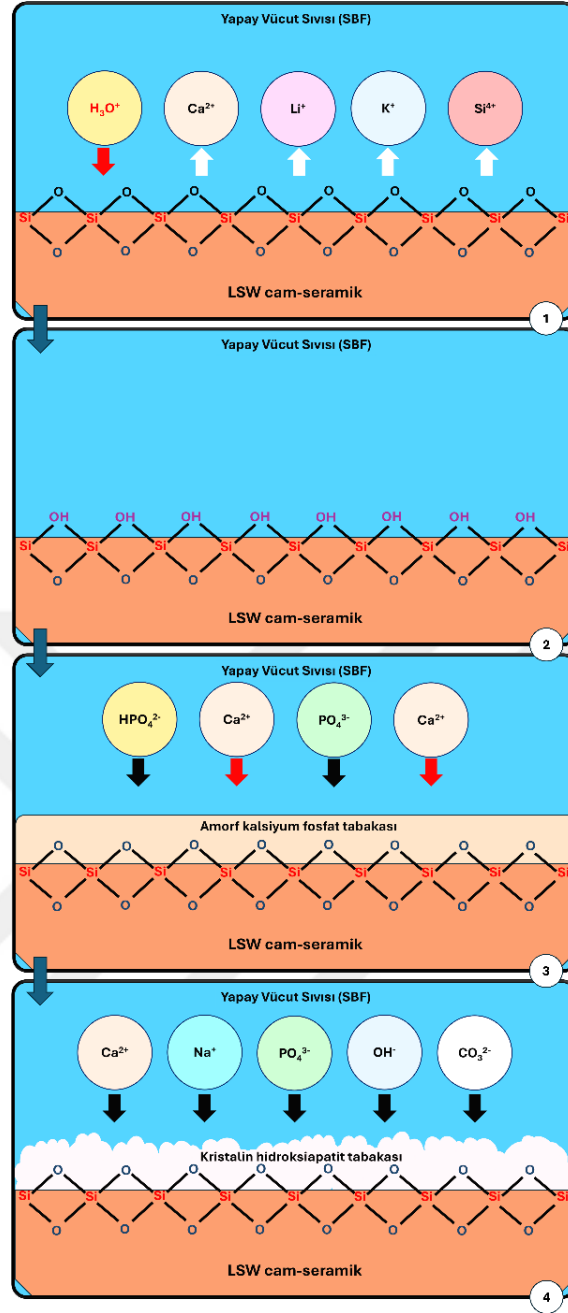


- Üçüncü aşamada LSW cam-seramiklerin yüzeyindeki alkali ve toprak alkali kationlar bakımından tükenmiş Si-OH bakımından zengin tabaka Ca^{2+} içermeksizin yoğunlaşır (kondenzasyon) ve yeniden polimerizasyon gerçekleşir:



- Dördüncü aşamada Ca^{2+} ve PO_4^{3-} yüzeye göç ederek $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ açısından zengin bir tabaka oluşturur. Amorf haldeki bu tabaka çözeltiden daha fazla gelen Ca^{2+} ve PO_4^{3-} katılmasıyla büyür.
- Beşinci aşamada amorf haldeki hidroksiapatit tabakası çözeltiden OH^- ve CO_3^{2-} anyonlarının katılımıyla kristallenerek karbonatlı hidroksiapatit tabakasına dönüşür [158, 160].

Şekil 5.51’de LSW kodlu cam-seramik örneklerin yapay vücut sıvısındaki in-vitro biyoaktivite testlerinde yüzeylerinde hidroksiapatit tabakası oluşumu şematik olarak gösterilmektedir.



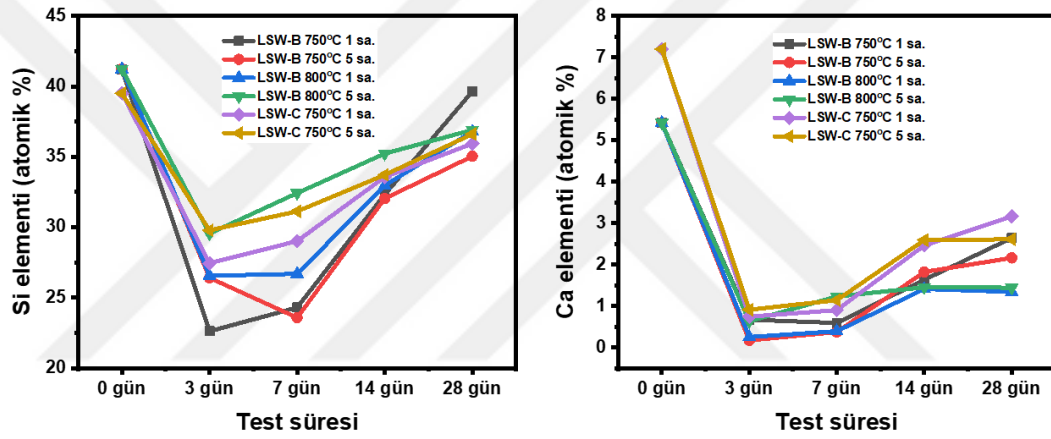
Şekil 5.51. LSW cam-seramiklerde hidroksiapatit oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.

Yapay vücut sıvısı içerisinde farklı sürelerle biyoaktivite testlerine tabi tutulan numunelerin daldırıldığı çözeltilerden ölçülen pH değişimleri genel olarak değerlendirildiğinde, biyoaktif özellik göstermeyen örneklerden elde edilen pH değerlerinin, daha önce de belirtildiği üzere, ilk üç günlük periyotta cam-seramik yüzeyinden gerçekleşen iyon liçi sonucu hızlı bir artış sergilediği görülebilmektedir. Ancak biyoaktif karakterli numunelerden farklı olarak, test süresinin artmasıyla

birlikte pH artışı belirgin şekilde devam etmemiş ve pH eğrileri zamanla plato eğilimi göstermiştir.

Bu gruptaki çözeltilerde 28. gün sonunda ölçülen pH değerleri 7.85-7.86 aralığında olup, 3. gün sonundaki değerlere (7.82-7.85) oldukça yakın, hatta pek çok numune için aynıdır. Bu durum, ilgili örneklerden ilk üç gün boyunca çözeltiye olan Ca^{2+} iyonunun salınım hızının oldukça yüksek olduğunu, takip eden süreçte ise iyon salınımı ile tüketiminin dengelendiğini ve bu sayede pH'ın sabit kaldığını göstermektedir.

Bu yorumu desteklemek amacıyla, biyoaktivite göstermeyen numunelerin yüzeylerinden EDS analizleri gerçekleştirilmiş ve farklı test süreleri sonunda belirlenen Ca ve Si atomik yüzdeleri Şekil 5.52'de sunulmuştur.



Şekil 5.52. Biyoaktivite göstermeyen örneklerin farklı test süreleri sonunda yüzeylerinden alınan EDS analizleriyle belirlenen Si ve Ca atomik yüzdeleri.

EDS sonuçları, cam-seramik yüzeylerinde Ca ve Si içeriğinin ilk üç gün boyunca azaldığını, üçüncü günden itibaren ise her iki elementin de yeniden artmaya başladığını (istisnai olarak, 750°C'de 5 saat sinterlenen örnekte Si artışı 7. günden sonra belirginleşmiştir), özellikle test süresi sonunda yüzeyde Si varlığının belirgin biçimde arttığını, buna karşılık Ca içeriğindeki artışın daha sınırlı kaldığını göstermiştir. Bu durum, yüzeyden çözünmeye bağlı iyon kaybının kısa sürede yavaşladığını ve ilerleyen süreçte silisyumca zenginleşmiş bir tabakanın baskın hale geldiğini ortaya koymaktadır. Yüzeyde yalnızca sınırlı Ca elementi artışı gözlenmesi, güçlü bir Ca-P çökmesinin oluşmadığını, dolayısıyla yüzeyde zayıf ve seyrek Ca-P çekirdeklenmelerinin meydana gelmiş olabileceğini düşündürmektedir.

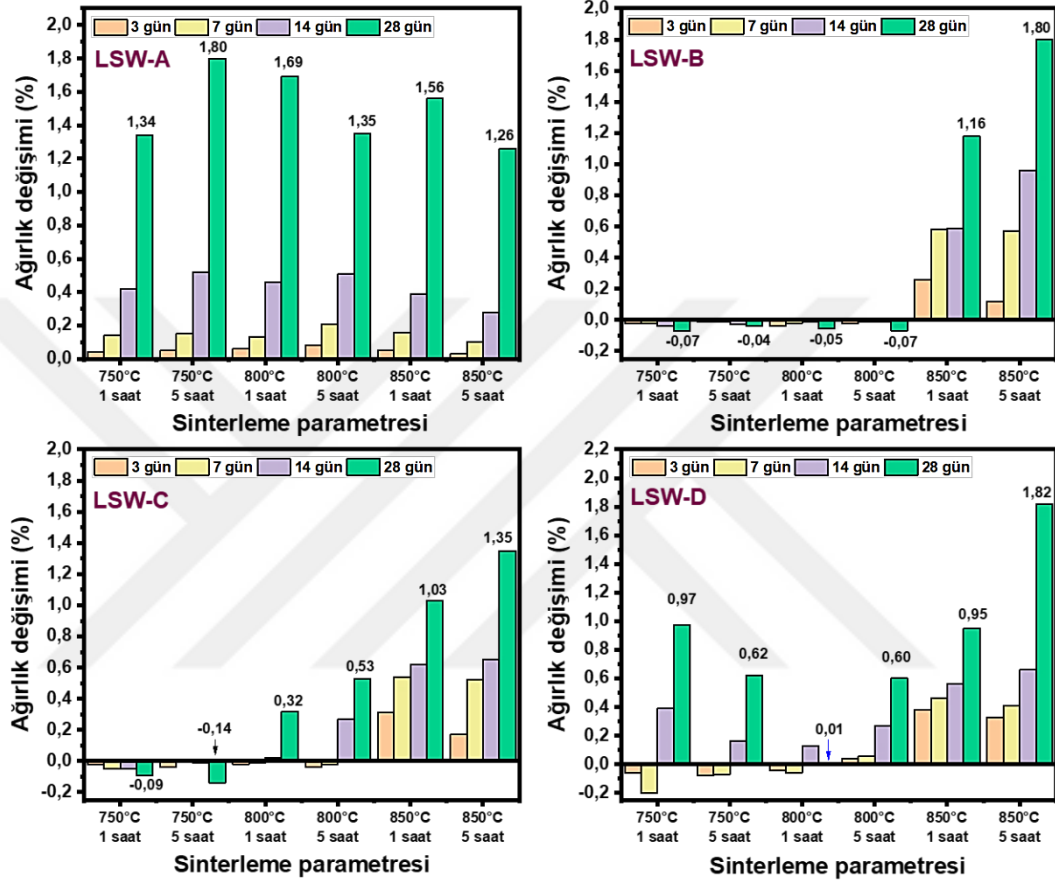
Diğer taraftan biyoaktif olduğu tespit edilen örneklerin çözeltilerinden ölçülen pH değerleri numuneye bağlı belirli bir maksimum değere kadar azalan bir hızda artmaya devam etmiştir. Biyoaktif numunelerde pH değerinin ilk üç gün içerisinde hızlı bir şekilde artış göstermesi, Hench tarafından tanımlanan biyoaktivite mekanizmasının ilk basamağı olan iyon değişim sürecinden kaynaklanmaktadır. Bu aşamada cam-seramik malzemeden salınan alkali ve toprak alkali iyonları çözeltideki H^+/H_3O^+ iyonları ile yer değiştirmesi pH değerlerinin hızla yükselmesine yol açmaktadır. Üçüncü günden itibaren pH artışının daha yavaş bir şekilde devam etmesi ise mekanizmanın sonraki basamakları ile uyumlu olarak yüzeyde silikaca-zengin tabakanın oluşması ve çözeltiden Ca^{2+} ve PO_4^{3-} iyonlarının tüketilmesi ile eş zamanlı Ca-P çökmesinin başlamasıyla açıklanmaktadır. Bu durum pH artış hızının düşmesine neden olmaktadır. Bununla birlikte, iyon salınımının devam etmesi sebebiyle pH değerleri azalan hızda da olsa 28 gün boyunca yükselmeye devam etmiştir. Benzer davranış çeşitli çalışmalarda da rapor edilmiştir [158, 161]. Literatürde hidroksiapatit çökmesinin, çözünme cephesinde lokal pH'ın 9-10.5 aralığına yükselmesiyle mümkün olabildiği belirtilmektedir [153]. Bu çalışmada çözelti genelinde ölçülen pH değerleri yalnızca hafif alkali seviyelerde kalmış olsa da numune yüzeylerinde hidroksiapatit çökmesinin gözlenmesi, arayüzeyde pH'ın çözelti genelinden çok daha yüksek değerlere ulaştığını ve çökme için gerekli kimyasal koşulların lokal ölçekte sağlandığını göstermektedir.

5.8.4. Yapay vücut sıvısında biyobozunurluk analizleri

Yapay vücut sıvısında (SBF) gerçekleştirilen biyoaktivite testleri sırasında biyomalzemelerin kütlelerinde meydana gelen değişimler, in-vitro biyobozunurluğun belirlenmesinde önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir. Şekil 5.53'te, farklı sinterleme parametrelerinde üretilen LSW kodlu cam-seramik numunelerin 3, 7, 14 ve 28 günlük süreler sonunda kaydedilen yüzde kütle değişimleri karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır.

Testlerin erken aşamalarında, numunelerde gözlemlenen kütle kayıpları testlerin ilerleyen dönemlerine kıyasla daha hızlı gerçekleşmektedir. Bu durum, daha önceki bölümde tartışıldığı üzere, cam-seramiklerin yapay vücut sıvısı ortamında iyonlarını hızla çözeltiliye salmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle $750^{\circ}C$ ve $800^{\circ}C$ 'de sinterlenen LSW-B örnekleri ile $750^{\circ}C$ 'de sinterlenen LSW-C kodlu örnekler, 28 gün sonunda herhangi bir kütle kazanımı sergilemeyerek biyoinert karakterli olduklarını

ortaya koymaktadır. Bu numunelerde yüzeyde kararlı bir Ca-P tabakası gelişemediğinden çözünme birikmeye kıyasla baskın gelmiş ve numunelerde net kütle kayıpları gözlenmiştir. Buna karşılık, 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenen LSW-B örnekleri testlerin ilk günlerinden itibaren düzenli bir kütle kazanımı göstermiş, 28. gün sonunda sırasıyla bu numunelerde %1.16 ve %1.80 kütle artışı kaydedilmiştir.



Şekil 5.53. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen a) LSW-A, b) LSW-B, c) LSW-C ve d) LSW-D cam-seramiklerin yapay vücut sıvısında 3, 7, 14 ve 28 günlük in-vitro biyoaktivite testi sonrasında ölçülen yüzde ağırlık değişimleri.

LSW-C kodlu cam-seramiklerde ise sinterleme koşullarına bağlı olarak kütle değişimleri farklılık göstermektedir. Özellikle 800°C-1 saat sinterlenen örnekte kütle kazanımı oldukça sınırlı olmuş ve 28. gün sonunda yalnızca %0.32 artış kaydedilmiştir. Buna karşılık, aynı sıcaklıkta 5 saat sinterlenen numunede 14. günden itibaren kütle artışı gözlemlenebilirken, 28. gün sonunda %0.53’e ulaşmıştır. 850°C’de sinterlenen LSW-C örneklerinde ise kütle kazanımı daha belirgin olmuş, 28. gün sonunda %1.03 ve %1.35 düzeyinde artış tespit edilmiştir. Bu bulgular, numuneden iyonların çözünmesi kaynaklı meydana gelen kütle kayıplarının yüzeyde çökelen

hidroksiapatit oluşumlarıyla dengelenerek net kütle artışı sağlandığına işaret etmektedir. Nitekim bu yorum SEM görüntüleriyle de doğrulanabilmektedir.

LSW-A cam-seramik numuneleri, biyoaktivite testlerinin başlangıcından itibaren bütün örnekler için sürekli kütle kazanımı göstermesi ile diğer bileşimlerden ayrılmaktadır. Bu örneklerin tüm sinterleme koşullarında 28. gün sonunda yüzeylerinde hidroksiapatit tabakasının geliştiği görülmüştür. 750°C’de 1 ve 5 saat sinterlenen numunelerin kütlelerinde sırasıyla %1.34 ve %1.80’lik artış kaydedilirken, 800°C’de 1 ve 5 saat sinterlenen örneklerde ise bu oran sırasıyla %1.69 ve %1.35’tir. 850°C’de ise sırasıyla %1.56 ve %1.26 seviyelerinde kütle artışı 1 ve 5 saat süreyle sinterlenen numunelerde tespit edilmiştir. LSW-A serisinde en yüksek kütle kazanımı, yaklaşık %9.02 porozite içeren 750°C’de 5 saat sinterlenen örnekte gerçekleşmiştir. Bu durum, gözenekli mikroyapının numunelerde biyoaktiviteyi destekleyen en kritik parametrelerden biri olduğunu göstermektedir.

LSW-D numunelerinde ise sinterleme parametrelerine bağlı olarak farklı eğilimler ortaya çıkmıştır. 750°C’de 1 ve 5 saat sinterlenen örnekler, biyoaktivite testlerinin ilk günlerinde kütle kaybı göstermesine rağmen 14. gün itibarıyla pozitif değerlere ulaşmış ve 28. gün sonunda sırasıyla %0.97 ve %0.62’lik kütle artışı kaydedilmiştir. 800°C’de 1 saat sinterlenen örneklerde kütle değişimleri son derece sınırlı kalmış ve 28. gün sonunda yalnızca %0.01 kütle artışı gözlemlenmiştir. Bu durum, SEM analizlerinde gözlemlenebilen apatit tabakasının oldukça ince olabileceğini düşündürmektedir. Buna karşın 800°C’de 5 saat sinterlenen numunelerde 3. günden itibaren kütle artışı kaydedilebilmiş olup, 28. gün sonunda bu değer %0.60’a ulaşmıştır. 850°C’de 1 ve 5 saat sinterlenen LSW-D kodlu numunelerde ise testlerin başlangıcından itibaren düzenli kütle kazanımı gözlemlenmiş ve 28 gün sonunda sırasıyla %0.95 ve %1.82 değerleri kaydedilmiştir.

Literatürde, malzeme yüzeyinde Ca ve P elementleri açısından hızlı bir zenginleşmenin hidroksiapatit tabakası oluşumuna yol açtığı ve bu tabakanın zamanla büyümesinin biyoaktif malzemelerde kütle artışıyla sonuçlandığı belirtilmektedir [158]. Mevcut çalışmada da SEM ve ince film XRD analizleri, numunelerdeki kütle artışı ile hidroksiapatit tabakasının birikimi arasında güçlü bir korelasyon olduğunu doğrulamaktadır. Deneysel sonuçlara göre, 750°C ve 800°C’de sinterlenen LSW-B numuneleri ile 750°C’de sinterlenen LSW-C numunelerinin biyoaktif olmadığı tespit edilmiştir. Buna karşılık bu bileşimlerin 850°C’de sinterlenen örneklerinde, 3 günlük

test süresinin sonunda dahi apatit çökmesi gözlemlenmiş ve bu süreç numunelerdeki kütle artışlarıyla uyumlu olmuştur. Aynı numune kompozisyonunda, farklı sinterleme parametrelerinde gözlemlenen söz konusu farklılık, sinterleme parametrelerinin porozite düzeyi üzerindeki etkisine bağlanabilir. Mikroyapıda düzenlenmiş gözenek yapısının, çözeltinin numuneyle daha fazla etkileşimine olanak sağladığı, dolayısıyla reaktiviteyi artırdığı rapor edilmiştir [162]. Bu çalışmada da numunelerdeki biyoaktivitenin temel belirleyicisinin cam-seramiklerin porozite muhteviyatı olduğu ortaya konmuştur. Yüksek porozite içeriği, numunelerden özellikle Ca^{2+} iyonlarının çözeltiye hızla geçmesini kolaylaştırmakta, bu iyonlar daha sonra PO_4^{3-} iyonları ile bir araya gelerek karbonatlı hidroksiapatiti oluşturmaktadır. LSW-A numuneleriyle de daha fazla doğrulanabileceği üzere, biyoaktivite testleri sonrasında en yüksek kütle kazanımı, bu seri içerisinde en yüksek poroziteye ($\sim 9.02\%$) sahip olan 750°C -5 saatlik sinterleme ile üretilen numunelerde tespit edilmiştir. Benzer şekilde, LSW-B, LSW-C ve LSW-D kodlu numunelerde de en yüksek kütle kazanımlarının 850°C 'de sinterlenen örneklerde gerçekleştiği görülebilmektedir.



6. SONUÇLAR

Bu çalışmada CaCO_3 , Li_2CO_3 , kuvars (SiO_2), Al_2O_3 , K_2CO_3 ve P_2O_5 başlangıç hammaddeleri kullanılarak lityum disilikat-wollastonit esaslı cam-seramiklerin toz yöntemiyle üretimine yönelik dört farklı başlangıç kompozisyonu tasarlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar ergitilerek suya döküm yöntemiyle başlangıç camlarına dönüştürülmüş; bu camların kristallenme davranışları, DTA verilerine dayalı olarak yürütülen kristallenme kinetiği çalışmaları ile ortaya konmuştur.

DTA verileri doğrultusunda LSW-A, LSW-B, LSW-C ve LSW-D kodlu cam kompaktlara, tüm bileşimler için ortak olacak şekilde dört kademeli bir ısıtıl işlem uygulanmıştır. Cam-seramik dönüşümü için uygulanan bu ısıtıl işlemlerde ilk üç kademe tüm numuneler için aynı tutulmuş, sinterleme koşullarını tanımlarken yalnızca nihai sinterleme basamağındaki sıcaklık-süre kombinasyonları (750, 800 ve 850°C'de 1 ve 5 saat) esas alınmıştır. Bu nihai sinterleme koşulları sonrasında elde edilen cam-seramiklerin mekanik özellikleri mikrosertlik testleri ve üç nokta eğme testleriyle, fiziksel özellikleri ise görünür yoğunluk ve porozite hesaplamalarıyla değerlendirilmiştir. LSW cam-seramiklerin biyoaktivite davranışları, *in vitro* koşullarda yapay vücut sıvısı içinde 3, 7, 14 ve 28 gün sürelerle gerçekleştirilen testlerle incelenmiştir. Bu kapsamda, deneysel çalışmalarda elde edilen başlıca bulgular aşağıda özetlenmiştir.

1. Kristallenme kinetiği çalışmalarında, lityum metasilikat fazının kristalizasyon aktivasyon enerjisi Kissinger ve Ozawa yaklaşımları kullanılarak LSW-A bileşimi için 231-245 kJ mol⁻¹, LSW-B için 243-258 kJ mol⁻¹, LSW-C için 269-284 kJ mol⁻¹ ve LSW-D için 286-302 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.
2. Lityum disilikat fazının kristallenmesine atfedilen ekzotermik piklerden hesaplanan kristalizasyon aktivasyon enerjisi, Kissinger, Ozawa ve Matusita-Sakka yaklaşımlarına göre, LSW-A, LSW-B ve LSW-C bileşimleri için sırasıyla 413-430 kJ mol⁻¹, 304-341 kJ mol⁻¹ ve 320-357 kJ mol⁻¹ aralığında belirlenmiştir. Avrami parametresi (*n*) değerleri ise bu bileşimlerde sırasıyla 1.61, 2.74 ve 2.71 bulunmuştur.

3. Wollastonit fazının kristalizasyon aktivasyon enerjisi, Kissinger, Ozawa ve Matusita Sakka yaklaşımlarıyla LSW-C ve LSW-D kodlu bileşimler için 214-256 kJ mol⁻¹ ve 211-248 kJ mol⁻¹ aralığında hesaplanırken, Avrami parametresi (*n*) ise sırasıyla 3.50 ve 3.08 bulunmuştur.
4. XRD analizleri, 750°C'de 1-5 saat ve 800°C'de 1 saat sinterlenen LSW-A cam-seramiklerinin yapılarında baskın olarak lityum disilikat ve wollastonit fazlarının, minör miktarda ise lityum metasilikat fazının bulunduğunu ortaya koymuştur. 800°C'de 5 saat gerçekleştirilen sinterlemelerden itibaren lityum metasilikat fazına ait difraksiyon pikleri kaybolmuş ve cam-seramiklerde tamamen lityum disilikat ve wollastonit kristal fazları hâkim hale gelmiştir. LSW-B ve LSW-C kodlu cam-seramiklerde ise başlangıç sinterleme parametresinden itibaren yarı-kararlı lityum metasilikat fazı gözlemlenmemiş; bu kompozisyonlarda lityum disilikat ve wollastonit fazları tüm sinterleme koşullarında gözlemlenen yegane kristal fazlar olarak belirlenmiştir. 750°C'de sinterlenen LSW-D kodlu cam-seramiklerde ise α -kuvars, lityum metasilikat, lityum disilikat ve wollastonit fazları tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı ve süresinin arttırılması ile birlikte α -kuvars ve lityum metasilikat fazları yapıda çözünerek yerlerini tamamen wollastonit ve lityum disilikat fazlarına bırakmıştır.
5. Lityum disilikat-wollastonit esaslı cam-seramiklerin SEM görüntüleri, mikroyapılarda lityum disilikat kristalleri ile wollastonit kristallerinin yan yana büyüdüğünü ve artan sinterleme sıcaklığı ile süresinin bu kristallerin mikroyapı içerisindeki dağılımını daha homojen hale getirdiğini ortaya koymaktadır. Genel olarak, LSW kodlu cam-seramiklerin mikroyapılarında çubuksu morfolojiye sahip lityum disilikat kristallerinin birbirine kenetli bir yapı oluşturduğu gözlenmiştir.
6. Üretilen cam-seramiklerin görünür yoğunluk değerleri LSW-A bileşimi için 2.32-2.43 g/cm³, LSW-B için 2.09-2.46 g/cm³, LSW-C için 2.21-2.51 g/cm³ ve LSW-D için 2.32-2.55 g/cm³ aralığında hesaplanmıştır. Aynı numunelerin porozite değerleri ise sırasıyla LSW-A, LSW-B, LSW-C ve LSW-D bileşimleri için %3.73-9.02, %1.92-13.80, %1-10.35 ve %2.11-9.59 aralığında değişmektedir. En yüksek görünür yoğunluk ve en düşük porozite değerleri, LSW-A bileşiminde 800°C'de 5 saat sinterlenen numunelerde; LSW-B, LSW-C ve LSW-D bileşimlerinde ise başlangıç sinterleme parametresi olan

750°C’de 1 saat sinterlenen numunelerde elde edilmiştir. Görünür yoğunluktaki azalma, porozitedeki artış ile doğrudan ilişkilidir. Bu durum, sinterleme sıcaklığı ve süresinin artmasıyla kristal boyutlarının büyümesine karşın cam-seramik bünyesindeki camsı faz miktarının azalması ve kalan camsı fazın oluşan boşlukları viskoz akış mekanizmasıyla doldurmakta yetersiz kalmasıyla açıklanmaktadır.

7. LSW-A cam-seramiklerinin ortalama Vickers mikrosertlik değerleri, sinterleme parametrelerine bağlı olarak 549-701 HV_{0.05} aralığında değişmektedir. Bu değerler LSW-B için 535-708 HV_{0.05}, LSW-C için 514-707 HV_{0.05} ve LSW-D için 521-705 HV_{0.05} aralığında ölçülmüştür. En yüksek sertlik değeri, LSW-A örneklerinde 800°C’de 5 saatlik sinterleme sonunda elde edilirken, LSW-B, LSW-C ve LSW-D cam-seramiklerinde en yüksek sertlik 750°C’de 5 saat sinterlenen numunelerde tespit edilmiştir. LSW kodlu numunelerin sertlik değerlerinin, sinterleme sonrasında yapıda kalan, kalıntı porozite miktarından önemli ölçüde etkilendiği belirlenmiştir.
8. LSW kodlu cam-seramik numunelerin üç nokta eğme dayanımı, sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak LSW-A için 101-173 MPa, LSW-B için 109-206 MPa, LSW-C için 162-219 MPa ve LSW-D için 77-184 MPa aralığında ölçülmüştür. En yüksek eğme dayanımı 800°C’de 1 saat sinterlenen LSW-C kodlu numune için tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, LSW cam-seramiklerinin eğme dayanımı üzerinde mikroyapıda çökeltile kristallerin türü ve morfolojisinin, lityum disilikat kristallerinin boy/en oranının ve porozite düzeyinin belirleyici olduğunu ortaya koymaktadır.
9. Yapay vücut sıvısında gerçekleştirilen 28 günlük in vitro biyoaktivite testleri sonrasında, LSW-A ve LSW-D kodlu cam-seramik numunelerin tamamının yüzeylerinin karbonatlı bir hidroksiapatit tabakası ile kaplandığı SEM gözlemleriyle belirlenmiş; XRD analizleri ise bu oluşumların hidroksiapatit fazı ile uyumlu olduğunu doğrulamıştır. Buna karşılık, 750 ve 800°C’de sinterlenen LSW-B numuneleri ile 750°C’de sinterlenen LSW-C numunelerinde 28 gün sonunda yüzeylerde herhangi bir Ca-P tabakası oluşumu gözlemlenmemiş olup, bu numunelerin XRD analizlerinde ise yalnızca lityum disilikat ve wollastonit fazlarına ait kırınım pikleri tespit edilmiştir. Öte yandan, 850°C’de sinterlenen LSW-B numuneleri ile 800 ve 850°C’de sinterlenen LSW-C numunelerinde 28 günlük biyoaktivite testleri sonrasında

yüzeylerde hidroksiapatit tabakası olduğu SEM gözlemleri ve XRD analizleri ile ortaya konmuştur.

10. Yapay vücut sıvısında gerçekleştirilen 28 günlük biyoaktivite testleri sonunda, in vitro biyoaktivite gösteren numunelerin tamamında net kütle artışı kaydedilmiş; bu artış LSW-A kodlu numunelerde %1.26-1.80, LSW-B'de %1.16 ve %1.80, LSW-C'de %0.32-1.35 ve LSW-D'de ise %0.01-1.82 aralığındadır. Bu numuneler arasında en yüksek kütle kazanımı, 850°C'de 5 saat sinterlenen LSW-D numunesinde %1.82 olarak ölçülmüştür. Biyoaktivite göstermeyen LSW-B numunelerinde %0.04-0.07 aralığında, LSW-C numunelerinde ise %0.09 ve %0.14 net kütle kayıpları gözlenmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde biyoaktif numunelerdeki kütle kazanımı ile yüzeylerde hidroksiapatit tabakasının birikimi arasında güçlü bir korelasyon bulunduğu sonucuna varılmıştır.
11. Biyoaktivite testleri, sinterleme sonrasında cam-seramik numunelerde bulunan kalıntı porozite düzeyinin, bu numunelerin in vitro biyoaktif davranışı üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Zanolto, E.D. (2010). A bright future for glass-ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 89(8), 19-27. https://ceramics.org/wp-content/uploads/2010/09/bulletin_oct-nov2010.pdf
- [2] Montazerian, M., Singh, S.P., ve Zanolto, E.D. (2015). An analysis of glass-ceramic research and commercialization. *American Ceramic Society Bulletin*, 94(4), 30-35.
- [3] Höland, W., ve Beall, G.H. (2012). *Glass-Ceramic Technology*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118265987>
- [4] Montazerian, M., ve Zanolto, E.D. (2017). Bioactive and inert dental glass-ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 105(2), 619-639. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35923>
- [5] El-Meliegy, Emad., ve Noort, R. van. (2012). *Glasses and glass ceramics for medical applications*. Springer New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1228-1>
- [6] Höland, W., Apel, E., van 't Hoen, Ch., ve Rheinberger, V. (2006). Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(38-39), 4041-4050. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.06.039>
- [7] Shan, Z., Liu, J., Shi, F., Liu, S., Yu, L., Wu, C., Wang, C., ve Liu, T. (2018). A new strengthening theory for improving the fracture strength of lithium disilicate glass-ceramics by introducing Rb or Cs ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 481, 479-485. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.038>
- [8] Shan, Z., Deng, Y., Liu, J., Shi, F., Liu, M., Zhou, J., Zhang, H., Wu, C., ve Liu, T. (2020). Effectively promoting the crystallization of lithium disilicate glass-ceramics by free oxygen in the glass. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122131. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122131>
- [9] Saadaldin, S.A., Dixon, S.J., Costa, D.O., ve Rizkalla, A.S. (2013). Synthesis of bioactive and machinable miserite glass-ceramics for dental implant applications. *Dental Materials*, 29(6), 645-655. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.03.013>
- [10] Soares, V.O., Daguano, J.K.M.B., Lombello, C.B., Bianchin, O.S., Gonçalves, L.M.G., ve Zanolto, E.D. (2018). New sintered wollastonite glass-ceramic for biomedical applications. *Ceramics International*, 44(16), 20019-20027. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.275>

- [11] Hossain, S.S., Yadav, S., Majumdar, S., Krishnamurthy, S., Pyare, R., ve Roy, P.K. (2020). A comparative study of physico-mechanical, bioactivity and hemolysis properties of pseudo-wollastonite and wollastonite glass-ceramic synthesized from solid wastes. *Ceramics International*, 46(1), 833-843. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.039>
- [12] Salman, S.M., Salama, S.N., ve Abo-Mosallam, H.A. (2015). The crystallization behaviour and bioactivity of wollastonite glass-ceramic based on Na₂O–K₂O–CaO–SiO₂–F glass system. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(3), 255-261. <https://doi.org/10.1016/J.JASCER.2015.04.004>
- [13] Siddiqi, A., Payne, A.G.T., De Silva, R.K., ve Duncan, W.J. (2011). Titanium allergy: could it affect dental implant integration?. *Clinical Oral Implants Research*, 22(7), 673-680. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2010.02081.x>
- [14] Gomes, G.H. de M., Guimarães, G.O., Rodas, A.C.D., Milesi, M.T.B., Costa, F.N., Alves, M.F.R.P., Santos, C., ve Daguano, J.K.M.B. (2024). In vitro biodegradation, blood, and cytocompatibility studies of a bioactive lithium silicate glass-ceramic. *Materials Chemistry and Physics*, 314, 128828. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128828>
- [15] Baino, F., ve Verné, E. (2017). Production and Characterization of Glass-Ceramic Materials for Potential Use in Dental Applications: Thermal and Mechanical Properties, Microstructure, and In Vitro Bioactivity. *Applied Sciences*, 7(12), 1330. <https://doi.org/10.3390/app7121330>
- [16] Kumar, P.H., Singh, V.K., ve Kumar, P. (2017). Mechanochemically synthesized kalsilite based bioactive glass-ceramic composite for dental veneering. *Applied Nanoscience*, 7(6), 269-274. <https://doi.org/10.1007/s13204-015-0491-x>
- [17] Chatzistavrou, X., Tsigkou, O., Amin, H.D., Paraskevopoulos, K.M., Salih, V., ve Boccaccini, A.R. (2012). Sol–gel based fabrication and characterization of new bioactive glass–ceramic composites for dental applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(12), 3051-3061. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.037>
- [18] Kokoti, M., Sivropoulou, A., Koidis, P., ve Garefis, P. (2001). Comparison of cell proliferation on modified dental ceramics. *Journal of Oral Rehabilitation*, 28(9), 880-887. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2842.2001.00764.x>
- [19] Chatzistavrou, X., Esteve, D., Hatzistavrou, E., Kontonasaki, E., Paraskevopoulos, K.M., ve Boccaccini, A.R. (2010). Sol–gel based fabrication of novel glass-ceramics and composites for dental applications. *Materials Science and Engineering: C*, 30(5), 730-739. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.03.005>
- [20] Daguano, J.K.M.B., Milesi, M.T.B., Rodas, A.C.D., Weber, A.F., Sarkis, J.E.S., Hortellani, M.A., ve Zanutto, E.D. (2019). In vitro biocompatibility of new bioactive lithia-silica glass-ceramics. *Materials Science and Engineering: C*, 94, 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.09.006>

- [21] Li, X.C., Li, D., Zhang, S.F., Jing, L., Zhou, W.H., He, L., Yu, S., ve Meng, M. (2022). Effect of Li^+/Na^+ exchange on mechanical behavior and biological activity of lithium disilicate glass-ceramic. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 126, 105036. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.105036>
- [22] Zhang, N.-Z., Wang, C., Ran, T.-F., Zeng, F.-C., Wang, M., Qin, L., ve Cheng, C.-K. (2024). Intervertebral osteointegration and biomechanical performance of bioactive lithium disilicate glass-ceramic scaffold fabricated by digital light processing. *Ceramics International*, 50(24), 53674-53684. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.218>
- [23] Hasanuzzaman, M., Rafferty, A., Sajjia, M., ve Olabi, A.-G. (2016). Properties of Glass Materials. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03998-9>
- [24] Kothiyal, G.P., Ananthanarayanan, A., ve Dey, G.K. (2012). Glass and Glass-Ceramics. *Functional Materials* (ss. 323-386) içinde. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385142-0.00009-X>
- [25] Shelby, J.E. (2005). *Introduction to Glass Science and Technology*. The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781847551160>
- [26] Günay, V., ve Yılmaz, Ş. (2010). *Cam - Seramikler Bilim ve Teknolojisi*. TÜBİTAK MAM.
- [27] Karmakar, B., Rademann, K., ve Stepanov, A.L. (2016). *Glass nanocomposites : synthesis, properties and applications*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-02375-1>
- [28] Jadhav, N., Gaikwad, V., Nair, K., ve Kadam, H. (2009). Glass transition temperature: Basics and application in pharmaceutical sector. *Asian Journal of Pharmaceutics*, 3(2), 82-89. <https://doi.org/10.4103/0973-8398.55043>
- [29] Beall, G.H. (2016). Dr. S. Donald (Don) Stookey (1915–2014): Pioneering Researcher and Adventurer. *Frontiers in Materials*, 3. <https://doi.org/10.3389/fmats.2016.00037>
- [30] Cam-seramik radom. <https://www.corning.com/worldwide/en/innovation/the-glass-age/science-of-glass/glass-cousins.html>. adresinden 3 Ağustos 2025 tarihinde alınmıştır.
- [31] Zerodur® cam-seramik. <https://www.schott.com/en-gb/products/zerodur-p1000269>. adresinden 3 Ağustos 2025 tarihinde alınmıştır.
- [32] Rawlings, R.D., Wu, J.P., ve Boccaccini, A.R. (2006). Glass-ceramics: Their production from wastes—A Review. *Journal of Materials Science*, 41(3), 733-761. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6554-3>
- [33] Xue, J., Wang, X., Jeong, J.H., ve Yan, X. (2020). Fabrication, photoluminescence and applications of quantum dots embedded glass ceramics. *Chemical Engineering Journal*, 383, 123082. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123082>
- [34] Kim, H.S., Rawlings, R.D., ve Rogers, P.S. (1989). Sintering and crystallization phenomena in Silceram glass. *Journal of Materials Science*, 24(3), 1025-1037. <https://doi.org/10.1007/BF01148794>

- [35] Francis, A.A., Rawlings, R.D., ve Boccaccini, A.R. (2002). Glass-ceramics from mixtures of coal ash and soda-lime glass by the peturgic method. *Journal of Materials Science Letters*, 21(12), 975-980. <https://doi.org/10.1023/A:1016094211224>
- [36] Alzahrani, A.S. (2022). A Review of Glass and Crystallizations of Glass-Ceramics. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 12(11), 261-288. <https://doi.org/10.4236/ampc.2022.1211018>
- [37] Sakamoto, A., ve Yamamoto, S. (2010). Glass–Ceramics: Engineering Principles and Applications. *International Journal of Applied Glass Science*, 1(3), 237-247. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00027.x>
- [38] Woignier, T., ve Phalippou, J. (2001). Glasses: Sol–Gel Methods. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 3581-3587. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00638-0>
- [39] Zeliha Mete (2020). *Seramik Kimyası*. Tıbyan
- [40] Chen, M., He, F., Shi, J., Xie, J., Yang, H., ve Wan, P. (2019). Low Li₂O content study in Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(15), 4988-4995. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.032>
- [41] Rebouças, L.B., Souza, M.T., Raupp-Pereira, F., ve Oliveira, A.P.N. de (2019). Characterization of Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics produced from a Brazilian spodumene concentrate. *Cerâmica*, 65(375), 366-377. <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653752699>
- [42] Basha, B., Çalışkan, F., Öztürk, B., Olarinoe, I.O., Arslan, H., Alrowaili, Z.A., ve Al-Buriah, M.S. (2024). Synthesis, Structural and Radiation-shielding Properties of Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ Glass–ceramic System. *Silicon*, 16(8), 3417-3429. <https://doi.org/10.1007/s12633-024-02912-1>
- [43] Shao, H., Liang, K., ve Peng, F. (2004). Crystallization kinetics of MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics. *Ceramics International*, 30(6), 927-930. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.10.015>
- [44] Pei, Z., Huang, H., Guo, X., Zhang, J., ve Chen, M. (2023). Preparation and Properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂ Glass–Ceramics with Controllable Crystalline Phases. *Crystals*, 13(8), 1261. <https://doi.org/10.3390/cryst13081261>
- [45] Luo, W., Bao, Z., Jiang, W., Liu, J., Feng, G., Xu, Y., Tang, H., ve Wang, T. (2019). Effect of B₂O₃ on the crystallization, structure and properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics. *Ceramics International*, 45(18), 24750-24756. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.215>
- [46] Lewis, M.H. (2013). *Glasses and Glass-Ceramics*. Springer Dordrecht, <https://doi.org/10.1007/978-94-009-0817-8>
- [47] Fu, L., Engqvist, H., ve Xia, W. (2020). Glass–Ceramics in Dentistry: A Review. *Materials*, 13(5), 1049. <https://doi.org/10.3390/ma13051049>
- [48] Jiang, Y., Zhang, C., Xu, J., Xu, J., Zhan, X., Ma, N., ve Tsai, F. (2024). An overview of dental glass–ceramics: From material design to the manufacturing process. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, 6(4). <https://doi.org/10.1002/ces2.10224>

- [49] Montazerian, M., Baino, F., Fiume, E., Migneco, C., Alaghmandfard, A., Sedighi, O., DeCeanne, A. V., Wilkinson, C.J., ve Mauro, J.C. (2023). Glass-ceramics in dentistry: Fundamentals, technologies, experimental techniques, applications, and open issues. *Progress in Materials Science*, 132, 101023. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101023>
- [50] Wang, S., Zhang, C., ve Chen, J. (2014). Utilization of Coal Fly Ash for the Production of Glass-ceramics With Unique Performances: A Brief Review. *Journal of Materials Science & Technology*, 30(12), 1208-1212. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.10.005>
- [51] Banijamali, S., Eftekhari Yekta, B., Rezaie, H.R., ve Marghussian, V.K. (2009). Crystallization and sintering characteristics of CaO–Al₂O₃–SiO₂ glasses in the presence of TiO₂, CaF₂ and ZrO₂. *Thermochimica Acta*, 488(1-2), 60-65. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.12.031>
- [52] Tulyaganov, D.U., Dimitriadis, K., Agathopoulos, S., Baino, F., ve Fernandes, H.R. (2024). Wollastonite-containing glass-ceramics from the CaO–Al₂O₃–SiO₂ and CaO–MgO–SiO₂ ternary systems. *Open Ceramics*, 17, 100507. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100507>
- [53] Owoeye, S.S., Abegunde, S.M., Folorunso, D.O., Adigun, B.O., ve Kingsley, U. (2021). Microstructure, phase and physical evaluation of non-bioactive wollastonite glass – Ceramic prepared from waste glass by sintering method. *Open Ceramics*, 5, 100062. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100062>
- [54] Abd El-Hamid, H.K., Fayad, A.M., ve Elwan, R.L. (2024). Evaluation of bioactivity, biocompatibility, and antibacterial properties of tricalcium silicate bone cement modified with wollastonite/ fluorapatite glass and glass-ceramic. *Ceramics International*, 50(14), 25322-25332. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.262>
- [55] García-Álvarez, G., Escobedo-Bocardo, J.C., Cortés-Hernández, D.A., Almanza-Robles, J.M., ve Sánchez-Escobedo, B.A. (2018). Effect of wollastonite and a bioactive glass-ceramic on the in vitro bioactivity and compressive strength of a calcium aluminate cement. *Ceramics International*, 44(16), 19077-19083. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.186>
- [56] Wang, F., Gao, J., Wang, H., ve Chen, J. (2010). Flexural strength and translucent characteristics of lithium disilicate glass–ceramics with different P₂O₅ content. *Materials & Design*, 31(7), 3270-3274. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.02.013>
- [57] Bengisu, M., Brow, R.K., ve White, J.E. (2004). Interfacial reactions between lithium silicate glass-ceramics and Ni-based superalloys and the effect of heat treatment at elevated temperatures. *Journal of Materials Science*, 39(2), 605-618. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000011517.36767.a0>
- [58] Kumar, R., Pattanayak, I., Dash, P.A., ve Mohanty, S. (2023). Bioceramics: a review on design concepts toward tailor-made (multi)-functional materials for tissue engineering applications. *Journal of Materials Science*, 58(8), 3460-3484. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08226-8>
- [59] Best, S.M., Porter, A.E., Thian, E.S., ve Huang, J. (2008). Bioceramics: Past, present and for the future. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7), 1319-1327. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.001>

- [60] Park, J.B., ve Lakes, R.S. (2007). *Biomaterials: An introduction*. Springer New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-37880-0>
- [61] Sotova, C., Yanushevich, O., Krikheli, N., Kramar, O., Vereschaka, A., Shehtman, S., Milovich, F., Zhyllinski, V., Seleznev, A., ve Peretyagin, P. (2024). Influence of Nitride Coatings on Corrosion Resistance and the Biocompatibility of Titanium Alloy Products. *Metals*, 14(11), 1200. <https://doi.org/10.3390/met14111200>
- [62] Heimann, R.B. (2021). Silicon Nitride, a Close to Ideal Ceramic Material for Medical Application. *Ceramics*, 4(2), 208-223. <https://doi.org/10.3390/ceramics4020016>
- [63] Wang, J., Zhang, L., ve Wang, K. (2024). Bioactive ceramic-based materials: beneficial properties and potential applications in dental repair and regeneration. *Regenerative Medicine*, 19(5), 257-278. <https://doi.org/10.1080/17460751.2024.2343555>
- [64] Murphy, W., Black, J., ve Hastings, G. (2016). *Handbook of biomaterial properties*. Springer New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3305-1>
- [65] Vaiani, L., Boccaccio, A., Uva, A.E., Palumbo, G., Piccininni, A., Guglielmi, P., Cantore, S., Santacroce, L., Charitos, I.A., ve Ballini, A. (2023). Ceramic Materials for Biomedical Applications: An Overview on Properties and Fabrication Processes. *Journal of Functional Biomaterials*, 14(3), 146. <https://doi.org/10.3390/jfb14030146>
- [66] Hench, L.L., ve Kokubo, T. (1998). Properties of bioactive glasses and glass-ceramics. *Handbook of Biomaterial Properties* (ss. 355-363) içinde. Springer New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5801-9_22
- [67] Piatti, E., Miola, M., ve Verné, E. (2024). Tailoring of bioactive glass and glass-ceramics properties for in vitro and in vivo response optimization: a review. *Biomaterials Science*, 12(18), 4546-4589. <https://doi.org/10.1039/D3BM01574B>
- [68] Greenspan, D. (2019). Bioglass at 50 – A look at Larry Hench’s legacy and bioactive materials. *Biomedical Glasses*, 5(1), 178-184. <https://doi.org/10.1515/bglass-2019-0014>
- [69] Hench, L.L. (2006). The story of Bioglass®. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17(11), 967-978. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z>
- [70] Hench, L.L., Splinter, R.J., Allen, W.C., ve Greenlee, T.K. (1971). Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, 5(6), 117-141. <https://doi.org/10.1002/jbm.820050611>
- [71] Cao, W., ve Hench, L.L. (1996). Bioactive materials. *Ceramics International*, 22(6), 493-507. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00126-3](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00126-3)
- [72] Eckert, H. (2018). Structural characterization of bioactive glasses by solid state NMR. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 88(2), 263-295. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4795-7>

- [73] Miguez-Pacheco, V., Hench, L.L., ve Boccaccini, A.R. (2015). Bioactive glasses beyond bone and teeth: Emerging applications in contact with soft tissues. *Acta Biomaterialia*, 13, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.11.004>
- [74] Gerhardt, L.-C., ve Boccaccini, A.R. (2010). Bioactive Glass and Glass-Ceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Materials*, 3(7), 3867-3910. <https://doi.org/10.3390/ma3073867>
- [75] De Aza, P.N., De Aza, A.H., Pena, P., ve De Aza, S. (2007). Bioactive glasses and glass-ceramics. *Boletín-Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio*, 46(2), 45.
- [76] Reck, R., ve Helms, J. (1985). The bioactive glass ceramic Ceravital in ear surgery Five years' experience. *The American journal of otology*, 6(3), 280-3.
- [77] Montazerian, M., ve Dutra Zanotto, E. (2016). History and trends of bioactive glass-ceramics. *Journal of biomedical materials research. Part A*, 104(5), 1231-1249. <https://doi.org/10.1002/JBM.A.35639>
- [78] Kokubo, T. (1991). Bioactive glass ceramics: properties and applications. *Biomaterials*, 12(2), 155-163. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90194-F](https://doi.org/10.1016/0142-9612(91)90194-F)
- [79] Berger G., S.R., S.G., W.F.G., T.V., K.S., ve D.H. (1989). Clinical application of surface reactive apatite/wollastonite containing glass-ceramics. *In Proceedings of XV International Congress on Glass; Nauka, Leningrad*, 3, 120-6.
- [80] Verné, E., Ferraris, M., ve Jana, C. (1999). Pressureless sintering of bioverit® iii/ti particle biocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(12), 2039-2047. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00036-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00036-9)
- [81] Ye, J., Wen, C., Wu, J., Wen, N., Sa, B., ve Zhang, T. (2019). Mechanical and bioactive properties of lithium disilicate glass-ceramic mixtures synthesized by two different methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 509, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.004>
- [82] Kraipok, A., Intawin, P., Kamnoy, M., Bintachitt, P., Leenakul, W., Panyata, S., Eitssayeam, S., Tunkasiri, T., ve Pengpat, K. (2023). Preparation and characterization of lithium disilicate-fluorcanasite glass-ceramics for dental applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 137, 105548. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105548>
- [83] Zhang, N.-Z., Zhang, M., Tang, H.-Y., Qin, L., ve Cheng, C.-K. (2024). P₂O₅ enhances the bioactivity of lithium silicate glass ceramics via promoting phase transformation and forming Li₃PO₄. *Ceramics International*, 50(8), 13308-13317. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.243>
- [84] Possolli, N.M., da Silva, D.F., Vieira, J., Maurmann, N., Pranke, P., Demétrio, K.B., Angioletto, E., Montedo, O.R.K., ve Arcaro, S. (2022). Dissolution, bioactivity behavior, and cytotoxicity of 19.58Li₂O·11.10ZrO₂·69.32SiO₂ glass-ceramic. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 110(1), 67-78. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34889>
- [85] Zou, Y., ve Malzbender, J. (2016). Development and optimization of porosity measurement techniques. *Ceramics International*, 42(2), 2861-2870. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.015>

- [86] Wang, H.Y., Jiao, S.Q., ve Zhang, G.H. (2025). Preparation of highly dense glass-ceramic by sintering ultrafine CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaCl₂ glass powder. *Ceramics International*, 51(13), 17919-17927. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2025.01.564>
- [87] Neithalath, N., Sumanasooriya, M.S., ve Deo, O. (2010). Characterizing pore volume, sizes, and connectivity in pervious concretes for permeability prediction. *Materials Characterization*, 61(8), 802-813. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2010.05.004>
- [88] Kraipok, A., Mamanee, T., Ruangsuriya, J., Nawarat, P., ve Leenakul, W. (2022). Phase Formation, Mechanical Strength, and Bioactive Properties of Lithium Disilicate Glass–Ceramics with Different Al₂O₃ Contents. *Materials*, 15(23), 8283. <https://doi.org/10.3390/ma15238283>
- [89] Kokubo, T., ve Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*, 27(15), 2907-2915. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2006.01.017>
- [90] Zhang, P., Li, X., Yang, J., ve Xu, S. (2014). Effect of heat treatment on the microstructure and properties of lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 402, 101-105. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2014.05.023>
- [91] Kim, D., Kim, H.J., ve Yoo, S.I. (2019). Effect of ZnO/K₂O ratio on the crystallization sequence and microstructure of lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(15), 5077-5085. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2019.05.032>
- [92] Zhao, T., Qin, Y., Wang, B., ve Yang, J.F. (2015). Improved densification and properties of pressureless-sintered lithium disilicate glass-ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 620, 399-406. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2014.10.037>
- [93] Wu, J., Li, Z., Huang, Y., ve Li, F. (2013). Crystallization behavior and properties of K₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics. *Ceramics International*, 39(7), 7743-7750. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2013.03.031>
- [94] Minouei, H., Akbari, G.H., Enayati, M.H., ve Hong, S.I. (2019). Non-isothermal nano-crystallization kinetics in amorphous Ni₅₅Nb₃₅Si₁₀ alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(2), 358-364. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)64945-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)64945-9)
- [95] Liu, L., Luo, L., Wang, L., Cheng, L., Xu, X., Yu, Y., Qin, Y., ve Wu, Y. (2018). Study on non-isothermal crystallization kinetics of the BaO-CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass for IT-SOFCs sealing. *Ceramics International*, 44(17), 21277-21283. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.08.176>
- [96] Ghasemzadeh, M., Nemati, A., Nozad, A., Hamnabard, Z., ve Baghshahi, S. (2011). Crystallization Kinetics Of Glass-Ceramics By Differential Thermal Analysis. *Ceramics-Silikáty*, 55(2), 188-194.
- [97] Kissinger, H.E. (1957). Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11), 1702-1706. <https://doi.org/10.1021/AC60131A045>

- [98] Kissinger, H.E. (1956). Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57(4), 217-221.
- [99] Savabieh, H., Alizadeh, P., Nayebi, B., ve Clemens, F.J. (2019). Kinetics of crystallization in 13.2Li₂O-67.6SiO₂-14.49Al₂O₃-3.3TiO₂-0.4BaO-0.97ZnO glass ceramic powder: Part I: A model-free vs. model-fitting approach. *Ceramics International*, 45(7), 8856-8865. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.01.214>
- [100] Matusita, K., ve Sakka, S. (1980). Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38-39, 741-746. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90525-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90525-6)
- [101] Matusita, K., Komatsu, T., ve Yokota, R. (1984). Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. *Journal of Materials Science*, 19(1), 291-296. <https://doi.org/10.1007/BF02403137>
- [102] Intawin, P., Panyata, S., Kraipok, A., Tunkasiri, T., Eitssayeam, S., ve Pengpat, K. (2020). Effects of TiO₂ content and thermal parameters on crystallization kinetics and mechanical properties of phosphate based glass system. *Thermochimica Acta*, 690, 178699. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2020.178699>
- [103] Lopes, A.A.S., Monteiro, R.C.C., Soares, R.S., Lima, M.M.R.A., ve Fernandes, M.H.V. (2014). Crystallization kinetics of a barium–zinc borosilicate glass by a non-isothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 591, 268-274. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.12.086>
- [104] Panyata, S., Eitssayeam, S., Rujijanagul, G., Tunkasiri, T., ve Pengpat, K. (2017). Non-isothermal crystallization kinetics of bismuth germanate glass-ceramics. *Ceramics International*, 43, S407-S411. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.05.217>
- [105] Li, H., Yang, L., Cao, C.C., Tao, Y., Zhong, Q., Xu, Z., Luo, C., ve Wang, W. (2020). In situ observation of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass crystallization process and kinetics analysis. *Journal of Crystal Growth*, 547, 125816. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2020.125816>
- [106] Danewalia, S.S., Singh, K., ve Arya, S.K. (2021). Influence of vanadium oxide on non-isothermal crystallization kinetics of zinc lithium borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 553, 120471. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2020.120471>
- [107] Deng, L., Lu, W., Zhang, Z., Fu, Z., Li, H., Chen, H., Du, Y., Ma, Y., ve Wang, W. (2021). Crystallization behavior and structure of CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass ceramics prepared from Cr-bearing slag. *Materials Chemistry and Physics*, 261, 124249. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMP HYS.2021.124249>

- [108] Gaddam, A., Fernandes, H.R., Tulyaganov, D.U., Ribeiro, M.J., ve Ferreira, J.M.F. (2018). The roles of P_2O_5 and SiO_2/Li_2O ratio on the network structure and crystallization kinetics of non-stoichiometric lithium disilicate based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 481, 512-521. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2017.11.034>
- [109] Kumar, A., Ram, I. Sen, Kumar, S., Ram, J., Upadhyay, A.N., ve Singh, K. (2018). Glass-forming ability and thermal stability of $Se_{100-x}(Ge_2Sb_2Te_5)_x$ glassy alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134(2), 923-931. <https://doi.org/10.1007/S10973-018-7412-7>
- [110] El-sonbaty, S.S., Abd-Elrahman, M.I., Abu-Sehly, A.A., ve Hafiz, M.M. (2018). Thermal stability, glass transition and crystallization kinetics of $Se_{95-x}Sb_5In_x$ chalcogenide. *Applied Physics A*, 124(2), 186. <https://doi.org/10.1007/S00339-018-1601-X>
- [111] El Boukili, A., Taibi, M., Aride, J., ve Benkhoucha, K. (2020). Non-isothermal crystallization and spectroscopic study of $Na_2Pb_{1-x}Ni_xP_2O_7$ ($0 \leq x \leq 1$) glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 544, 120208. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2020.120208>
- [112] Zheng, X., Wen, G., Song, L., ve Huang, X.X. (2008). Effects of P_2O_5 and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics. *Acta Materialia*, 56(3), 549-558. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2007.10.024>
- [113] Aydın, B., Toplan, H.Ö., ve Toplan, N. (2024). Non-Isothermal Crystallization Kinetics and Properties of $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS) Glass-Ceramics from Eggshell Waste, Zeolite, and Pumice. *Materials*, 17(22), 5630. <https://doi.org/10.3390/ma17225630>
- [114] Li, Z., Ma, G., Zheng, D., ve Zhang, X. (2022). Effect of Fe_2O_3 on the crystallization behavior, microstructure and properties of glass-ceramics prepared from the modified tailings after reduction of copper slag. *Materials Today Communications*, 31, 103516. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.103516>
- [115] Cao, S., Zhang, T., Tian, X., Luo, L., Li, L., Wang, J., Han, J., Yuan, B., ve Li, S. (2025). The effect of ZrO_2 on the structure, properties and crystallization behavior of transparent lithium disilicate based glass-ceramics. *Ceramics International*, 51(3), 3383-3393. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2024.11.315>
- [116] Fernandes, H.R., Gaddam, A., Tulyaganov, D.U., ve Ferreira, J.M.F. (2014). Structure, properties and crystallization of non-stoichiometric lithium disilicate glasses containing CaF_2 . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 406, 54-61. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2014.09.039>
- [117] Xu, W., Shen, K., Cao, Z., Liu, F., Zhang, Y., Zhang, T., Wu, N., ve Ouyang, S. (2021). Crystallization and thermal stability effects on tailings glass-ceramics by various heat treating processes. *Materials Chemistry and Physics*, 263, 124334. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.124334>
- [118] Satyanarayana, P., ve Deshpande, A. V. (2023). Effect of Li_2O/CaO ratio on the structure and devitrification in Li_2O-SiO_2-CaO glass system. *Materials Letters*, 349, 134732. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2023.134732>

- [119] Thieme, K., ve Rüssel, C. (2018). The effect of dopants on crystal growth kinetics of lithium disilicate: surface versus bulk crystallization. *Journal of Materials Science*, 54(2), 1099-1111. <https://doi.org/10.1007/S10853-018-2902-3>
- [120] Lu, J., Lu, Z., Peng, C., Li, X., ve Jiang, H. (2014). Influence of particle size on sinterability, crystallisation kinetics and flexural strength of wollastonite glass-ceramics from waste glass and fly ash. *Materials Chemistry and Physics*, 148(1-2), 449-456. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2014.08.013>
- [121] Cannillo, V., Pierli, F., Sampath, S., ve Siligardi, C. (2009). Thermal and physical characterisation of apatite/wollastonite bioactive glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(4), 611-619. <https://doi.org/10.1016/J.JEUCERAMSOC.2008.06.034>
- [122] Deng, L., Yun, F., Jia, R., Li, H., Jia, X., Shi, Y., ve Zhang, X. (2020). Effect of SiO₂/MgO ratio on the crystallization behavior, structure, and properties of wollastonite-augite glass-ceramics derived from stainless steel slag. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122039. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122039>
- [123] Zhao, T., Li, A.J., Qin, Y., Zhu, J.F., Kong, X.G., ve Yang, J.F. (2019). Influence of SiO₂ contents on the microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics by reaction sintering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 512, 148-154. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2019.02.015>
- [124] Goharian, P., Nemati, A., Shabanian, M., ve Afshar, A. (2010). Properties, crystallization mechanism and microstructure of lithium disilicate glass-ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(4-5), 208-214. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2009.11.015>
- [125] Headley, T.J., ve Loehman, R.E. (1984). Crystallization of a Glass-Ceramic by Epitaxial Growth. *Journal of the American Ceramic Society*, 67(9), 620-625. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1984.TB19606.X>
- [126] Huang, S., Cao, P., Li, Y., Huang, Z., ve Gao, W. (2013). Nucleation and Crystallization Kinetics of a Multicomponent Lithium Disilicate Glass by in Situ and Real-Time Synchrotron X-ray Diffraction. *Crystal Growth and Design*, 13(9), 4031-4038. <https://doi.org/10.1021/CG400835N>
- [127] Bischoff, C., Eckert, H., Apel, E., Rheinberger, V.M., ve Höland, W. (2011). Phase evolution in lithium disilicate glass-ceramics based on non-stoichiometric compositions of a multi-component system: structural studies by ²⁹Si single and double resonance solid state NMR. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(10), 4540-4551. <https://doi.org/10.1039/C0CP01440K>
- [128] Huang, S., Huang, Z., Gao, W., ve Cao, P. (2013). In situ high-temperature crystallographic evolution of a nonstoichiometric Li₂O·2SiO₂ glass. *Inorganic chemistry*, 52(24), 14188-14195. <https://doi.org/10.1021/IC402112Z>
- [129] Chen, L., Long, Y., Zhou, M., ve Wang, H. (2022). Structure and Crystallization of High-Calcium, CMAS Glass Ceramics Synthesized with a High Content of Slag. *Materials*, 15(2), 657. <https://doi.org/10.3390/MA15020657>

- [130] He, W., Yao, C., Zhao, Z., Rong, C., Zhang, Y., Li, B., ve Wu, X. (2023). Optimization of heat treatment program and effect of heat treatment on microstructure and flexural strength of micro-nano- $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ whisker-reinforced glass-ceramics. *Frontiers in Materials*, 9, 1096276. <https://doi.org/10.3389/FMATS.2022.1096276>
- [131] von Clausbruch, S.C., Schweiger, M., Höland, W., ve Rheinberger, V. (2000). The effect of P_2O_5 on the crystallization and microstructure of glass-ceramics in the $\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--K}_2\text{O--ZnO--P}_2\text{O}_5$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263-264, 388-394. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00647-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00647-X)
- [132] Cheng, T.W., ve Chen, Y.S. (2003). On formation of $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash. *Chemosphere*, 51(9), 817-824. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00189-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00189-9)
- [133] Bao, Z., Wang, S., Miao, L., Xu, Y., Cheng, Z., ve Wang, X. (2024). Preparation, properties and formation mechanism of transparent anorthite-based glass-ceramic glaze with high hardness. *Ceramics International*, 50(14), 26182-26192. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2024.04.359>
- [134] Huang, X., Zhao, D., Ma, L., Deng, C., Li, L., Chen, K., ve Yang, X. (2020). Effect of La_2O_3 on crystallization of Glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 536, 120007. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2020.120007>
- [135] Banijamali, S. (2013). Preparation of glass-ceramic glazes for fast firing applications by CaF_2 substitution with B_2O_3 in the $\text{CaO--CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system. *Ceramics International*, 39(8), 8815-8822. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2013.04.069>
- [136] Mukherjee, D.P., ve Das, S.K. (2013). Effects of nano silica on synthesis and properties of glass ceramics in $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--CaF}_2$ glass system: A comparison. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 368(1), 98-104. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2013.03.012>
- [137] Lutpi, H.A., Mohamad, H., Abdullah, T.K., ve Ismail, H. (2021). -Effect of sintering treatment time on the sintering behaviour and thermal shock resistance of $\text{Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glass-ceramics. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 9(2), 507-518. <https://doi.org/10.1080/21870764.2021.1896094>
- [138] Zheng, F., Li, M., Wang, J., Xi, C., Fu, J., Zhen, Q., Jiao, Z., Li, F., Bashir, S., ve Liu, J.L. (2021). Effective utilization of extracted titanium tailing to prepare high performance glass-ceramic and their formation mechanism. *Ceramics International*, 47(12), 17391-17399. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.03.053>
- [139] Kraipok, A., Mamanee, T., Ruangsuriya, J., ve Leenakul, W. (2021). Investigation of phase formation and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramic doped CeO_2 . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 561, 120772. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2021.120772>
- [140] Zhang, W., ve Liu, H. (2013). A low cost route for fabrication of wollastonite glass-ceramics directly using soda-lime waste glass by reactive crystallization-sintering. *Ceramics International*, 39(2), 1943-1949. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2012.08.044>

- [141] Gualberto, H.R., Lopes, R.S., Silva, F.A.N.G.D., Schnurr, E., Poiate Junior, E., ve Andrade, M.C.D. (2019). Influence of Sintering Temperature on Mechanical Properties of Glass-Ceramics Produced with Windshield Waste. *International Journal of Chemical Engineering*, 2019(1), 2531027. <https://doi.org/10.1155/2019/2531027>
- [142] Teixeira, J.D., de Oliveira, A.P.N., Boehs, L., Cesconeto, F.R., Siligardi, C., ve Pereira, M.A. (2012). Sintering Behavior of LZS Glass-Ceramics. *Materials Science Forum*, 727-728, 1028-1033. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1028>
- [143] Rodrigues Pais Alves, M.F., Santos, C., Olhero, S.M., ve Vaz Fernandes, M.H.F. (2024). Pressureless sintered lithium disilicate glass-ceramics: Influence of particle size and crystallization state. *Journal of the European Ceramic Society*, 44(10), 6135-6146. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2024.03.012>
- [144] Fernandes, H.R., Tulyaganov, D.U., Pascual, M.J., Kharton, V. V., Yaremchenko, A.A., ve Ferreira, J.M.F. (2012). The role of K₂O on sintering and crystallization of glass powder compacts in the Li₂O–K₂O–Al₂O₃–SiO₂ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(10), 2283-2292. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2012.02.003>
- [145] Fernandes, H.R., Tulyaganov, D.U., Goel, I.K., ve Ferreira, J.M.F. (2008). Crystallization process and some properties of Li₂O–SiO₂ glass-ceramics doped with Al₂O₃ and K₂O. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(11), 3698-3703. <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2008.02724.X>
- [146] Monteiro, R.H., Rodrigues Pais Alves, M.F., Strecker, K., Santos, C. dos, ve Elias, C.N. (2022). Effect of preheating and isothermal holding time on the crystallization, densification and properties of a sintered lithium silicate glass-ceramic. *Ceramics International*, 48(4), 5590-5600. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.11.103>
- [147] Paneto, F.J., Pereira, J.L., Lima, J.O., Jesus, E.J., Silva, L.A., Sousa Lima, E., Cabral, R.F., ve Santos, C. (2015). Effect of porosity on hardness of Al₂O₃–Y₃Al₅O₁₂ ceramic composite. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 48, 365-368. <https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2014.09.010>
- [148] Al-Buriah, M.S., Iliyasu, U., İbrahimoglu, E., Alshahrani, B., ve Alzahrani, J.S. (2025). Synergistic effects of ZnO on the hardness, photon, and neutron attenuation characteristics of Apatite-Wollastonite glass-ceramics. *Ceramics International*, 51(23), 40470-40480. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2025.06.283>
- [149] Zhao, T., Qin, Y., Zhang, P., Wang, B., ve Yang, J.F. (2014). High-performance, reaction sintered lithium disilicate glass–ceramics. *Ceramics International*, 40(8), 12449-12457. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.04.096>
- [150] Sun, Y., Ma, L., Cui, J., Feng, L., Zhang, Z., Yang, Y., Han, N., Zhang, W., Sun, Q., Cao, X., ve Wang, T. (2021). Effects of heat-treatment temperature and holding time on the microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 553, 120502. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2020.120502>

- [151] Chen, X.P., Xiang, Z.X., Song, X.F., ve Yin, L. (2020). Machinability: Zirconia-reinforced lithium silicate glass ceramic versus lithium disilicate glass ceramic. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 101, 103435. <https://doi.org/10.1016/J.JMBBM.2019.103435>
- [152] Li, F., Jiang, Y., Chen, M., Yu, B., Wang, J., ve Wang, F. (2022). Effect of ZrO₂ addition on in-vitro bioactivity and mechanical properties of SiO₂–Na₂O–CaO–P₂O₅ bioactive glass-ceramic. *Ceramics International*, 48(13), 18541-18550. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.03.124>
- [153] López-Cuevas, J., López-Badillo, C.M., ve Méndez-Nonell, J. (2021). In vitro bioactivity of a glass-ceramic biomaterial with near-eutectic composition of the pseudo-binary system diopside–tricalcium phosphate. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 60(2), 83-92. <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2020.01.009>
- [154] Gallardo, J., Galliano, P.G., ve López, J.M.P. (2002). Preparation and in vitro evaluation of porous silica gels. *Biomaterials*, 23(21), 4277-4284. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00190-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00190-4)
- [155] Ma, J., Huang, B.X., Zhao, X.C., Ban, C.L., Hao, X.H., ve Wang, C.Z. (2019). In vitro degradability and apatite-formation ability of monticellite (CaMgSiO₄) bioceramic. *Ceramics International*, 45(3), 3754-3759. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.11.043>
- [156] Mahdy, E.A., Ahmed, H.Y., ve Farag, M.M. (2021). Combination of Na-Ca-phosphate and fluorapatite in wollastonite-diopside glass-ceramic: degradation and biocompatibility. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 566, 120888. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2021.120888>
- [157] Mahmoud, E.M., Abou El-Anwar, E.A., Said, I.G., ve Naga, S.M. (2023). Preparation and in vitro assessment of economic bio-scaffolds modified with wollastonite (CaSiO₃). *Ceramics International*, 49(10), 15568-15580. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2023.01.146>
- [158] Loh, Z.W., Mohd Zaid, M.H., Awang Kechik, M.M., Fen, Y.W., Amin, K.M., ve Cheong, W.M. (2023). New formulation calcium-based 45S5 bioactive glass: In vitro assessment in PBS solution for potential dental applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 24, 3815-3825. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2023.04.071>
- [159] Magallanes-Perdomo, M., Luklinska, Z.B., De Aza, A.H., Carrodegua, R.G., De Aza, S., ve Pena, P. (2011). Bone-like forming ability of apatite–wollastonite glass ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(9), 1549-1561. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2011.03.007>
- [160] Rabiee, S.M., Nazparvar, N., ve Rajabi, M. (2015). Structural Behavior and In Vitro Bioactivity Evaluation of Sol-Gel Derived Glass-Ceramics Based on SiO₂–CaO–P₂O₅–ZnO System. *Silicon*, 10(1), 67-75. <https://doi.org/10.1007/S12633-015-9364-X>
- [161] Xuan Bui, V., Quang Vo, M., Anh Nguyen, T., ve Thi Bui, H. (2019). Investigation of Bioactive Glass-Ceramic 60SiO₂–30CaO–10P₂O₅ Prepared by Hydrothermal Method. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019(1), 1528326. <https://doi.org/10.1155/2019/1528326>

- [162] Aneb, K., Oudadesse, H., Khireddine, H., Lefeuvre, B., Merdrignac-Conanec, O., Tessier, F., ve Lucas, A. (2023). Study of the effect of ordered porosity and surface silanization on in vitro bioactivity of sol-gel-derived bioactive glasses. *Materials Today Communications*, 34, 104992. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.104992>





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Bahadır AYDIN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- **Yüksek Lisans** : 2017, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı.

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2019 yılından itibaren Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

DİĞER ESERLER:

- Merkit, Z.Y., Özarslan, C., Aydın, B., ve Toplan, N. (2018). Zeolit ve mermer tozu kullanılarak üretilen CAS seramiklere mekanik aktivasyonun etkisi. *Sakarya University Journal of Science*, 22(2), 680-687.
- Hasırcı, B., Aydın, B., Toplan, H.Ö., Ve Toplan, N. (2023). Isıl İşlem Parametrelerinin Lityum Disilikat-Wollastonit Esaslı Cam-Seramiklerin Kristallenme Davranışı ve Özellikleri Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 23(6), 1507-1515.
- Aydın, B., Toplan, H.Ö., ve Toplan, N. (2024). Non-Isothermal Crystallization Kinetics and Properties of CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) Glass-Ceramics from Eggshell Waste, Zeolite, and Pumice. *Materials*, 17(22), 5630.
- Baykara, Z., Merkit, Z.Y., Aydın, B., Toplan, H.Ö., ve Toplan, N. (2025). Production and Characterization of Porous CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) Glass-ceramics from Eggshell Waste by sol-gel method. *Gazi University Journal of Science*, 38(4), 2033-2044.
- Canikoğlu, N., Aydın, B., Çetin, A., Bayaç, İ.N., Toplan, N., ve Toplan, H.Ö. (2025). Crystallization properties of zirconia and bismuth oxide-added MgO-Al₂O₃-SiO₂-glass-ceramics system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.