

Isıl İşlem Parametrelerinin Lityum Disilikat-Wollastonit Esaslı Cam-Seramiklerin Kristallenme Davranışı ve Özellikleri Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Berk HASIRCI¹, Bahadır AYDIN^{2*}, Hüseyin Özkan TOPLAN¹, Nil TOPLAN¹

¹ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya.

² İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Bölümü, İstanbul.

Sorumlu yazar e-posta * : bahadiraydin@sakarya.edu.tr

berk.hasirci@ogr.sakarya.edu.tr

toplano@sakarya.edu.tr

toplano@sakarya.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-3414-4224>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7694-8664>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-3928-2733>

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-4130-0002>

Geliş Tarihi: 11 Nisan 2023 ; Kabul Tarihi: 6 Kasım 2023

Öz

Anahtar kelimeler

Lityum-disilikat;
Wollastonit;
Cam-seramik;
Mekanik özellikler;
Mikroyapı;

Bu çalışmanın temel amacı, uygulanan ısıl işlem parametrelerinin $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ sisteminden döküm yoluyla elde edilen lityum disilikat-wollastonit esaslı cam-seramiklerin kristallenme davranışı, mikroyapısı, fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine olan etkilerini değerlendirmektir. Cam seramik numunelerin faz içeriği ve mikroyapısı, X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve EDS analizleri ile karakterize edilmiştir. Numunelerin bulk yoğunlukları Arşimet prensibi ile belirlenirken mekanik özellikler bir Vickers mikrosertlik test cihazı kullanılarak ölçülmüştür. XRD analizleri 850°C 'de 5 saat süreyle gerçekleştirilen ısıl işlemler neticesinde lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) ve wollastonit (CaSiO_3) fazlarının camların kristalizasyon işleminden sonra yapıda gelişen temel kristal fazlar olduğunu göstermiştir. SEM analizleri ayrıca cam-seramiklerin mikroyapılarının yüzeyden merkeze doğru büyüme eğilimi gösteren çubuksu lityum disilikat ve lamelar wollastonit kristallerinden oluştuğunu ve kristalit boyutunun artan ısıl işlem sıcaklığı ve süreleri ile artma eğiliminde olduğunu ortaya koymuştur. Isıl işlem sıcaklıkları ve sürelerinin artması ayrıca kristalinitenin gelişmesi ile sonuçlanırken, 800°C 'de 5 saatlik ısıl işlem parametresinde optimum mekanik özellikler ve yoğunluk değerleri elde edilmiştir.

Effect of Heat-treatment Parameters on Crystallization Behavior and Properties of Lithium Disilicate-Wollastonite Glass-Ceramics

Abstract

Keywords

Lithium disilicate;
Wollastonite;
Glass-ceramic;
Mechanical properties;
Microstructure

The main purpose of this study is to evaluate the effect of heat-treatment parameters on the crystallization behavior, microstructure, physical and mechanical properties of lithium disilicate-wollastonite glass-ceramics obtained by melting method from the $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system. The phase content and microstructure of the glass-ceramic samples were characterized by an X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), and EDS analysis. The bulk densities of samples were determined via the Archimedes principle, while mechanical properties were measured using a Vickers microhardness tester. XRD analyses showed that lithium disilicate ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) and wollastonite (CaSiO_3) were the main crystalline phases developed in the glass structure after heat treatment at 850°C for 5 hours. SEM analyses also revealed that the microstructure of glass-ceramics consisted of lamellar wollastonite crystals and rod-like lithium disilicate crystals that tended to grow from the surface to the bulk, and the crystallite size increased with increasing heat-treatment temperature and times. Increasing the heat treatment temperatures and durations also resulted in the improvement of crystallinity and optimum mechanical properties and density values were obtained in the heat treatment parameter performed at 800°C for 5 hours.

1. Giriş

Cam-seramikler uygun bileşime sahip cam kompozisyonlarının kontrollü ısıtılma işlemi sonrasında elde edilen çok kristalli malzemeler olup, S. D. Stokey tarafından keşfedilmesinden bu yana bünyesinde çökelen fazlara özgü sahip oldukları benzersiz özellikler sayesinde geniş bir kullanım alanına sahip olmuşlardır (Abo-Mosallam ve Mahdy 2019). Elde edilen nihai malzeme camı matris içerisinde gömülü bir ya da daha çok kristalin fazdan meydana gelirken, bu sayede ana cam bileşimine kıyasla gelişmiş aşınma dayanımı, kimyasal direnç, sertlik, eğme dayanımı ve biyoaktivite gibi özellikler sağlanabilmektedir (Li vd. 2018).

Sahip oldukları biyoyumluluk ve doğal dişe yakın estetik özellikleri ile lityum disilikat, lösit, florapatit ve feldspatik cam-seramikler dental restoratif malzemeler olarak son yıllarda öne çıkmaktadır (El-Meliegy ve Van Noort 2011). Dental alanda kullanım alanı bulan diğer cam-seramik sistemleri ile karşılaştırıldığında lityum disilikat esaslı cam-seramikler üstün mekanik özellikleri, işlenebilirlik kabiliyeti, kimyasal direnci, ışık geçirgenliği vb. özellikleri ile önemli avantajlara sahiptir. Özellikle, gerçekleştirilen nihai ısıtılma işlemleri sonrasında camı matriste lityum metasilikat (Li_2SiO_3) fazından katı hal dönüşümü ile uygun en-boy oranında elde edilebilen birbirine kenetli yapıdaki lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) kristalleri, bu sistemde dentinden daha yüksek mertebedeki 400 MPa seviyelerinde eğme dayanımlarına ulaşılmasını imkanı kılmaktadır. Bu sistemdeki cam-seramiklerde üretildikleri başlangıç kompozisyonuna ve kullanılan çekirdeklendirici ajanlara bağlı olarak yüzey ve hacim kristalizasyon mekanizması baskın gelmektedir. Çekirdeklendirici olarak kullanılabilen " P_2O_5 " bileşiği lityum disilikat cam-seramiklerinde lityum ortofosfat (Li_3PO_4) çökeltileri oluşturarak heterojen çekirdeklenme bölgeleri meydana getirir ve düşük sıcaklıklarda lityum disilikat kristallerinin oluşumunu teşvik eder. Literatürde yer alan çalışmalar bu sistem cam-seramiklerinde uygun çekirdeklendirici yüzdesinin molce 1 ila 2.5 aralığında olması gerektiğini ortaya koyarken, daha yüksek P_2O_5 yüzdelерinin oluşan lityum disilikat kristallerinin küresel morfolojide

çökmesine yol açtığını ve bu durumun ise mekanik özellikleri önemli ölçüde düşürdüğünü ortaya koymuştur (Höland vd. 2006, Zheng vd. 2008).

Wollastonit (CaSiO_3) molce 1:1- $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ oranına sahip bir kalsiyum-inosilikat minerali olup; sahip olduğu biyo-bozunurluk, mükemmel biyoaktivite, non-toksiste ve biyoyumluluğu sayesinde yapay kemik implantı ve doku yenilenmesinde ortopedi alanında son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Yapay vücut sıvısı, ağız ortamı, hücre kültür ortamı ve in vivo ortamlarda yüzeylerinde kolay bir şekilde apatit tabakası oluşturması sebebiyle wollastonit seramikler ve cam-seramikler, implant-konakçı doku arasındaki sıkı bağlanmada önemli rol üstlenmektedirler (Hossain vd. 2020).

Mevcut çalışmanın amacı, wollastonit kristallerinin lityum disilikat kristalleri ile birlikte camı matris içerisinde çökeltmesiyle iki fazlı lityum disilikat-wollastonit cam-seramiklerinin üretilebilirliğinin araştırılması ve camı yapıdan cam-seramiğe dönüşüm için uygulanan ısıtılma koşullarının bu sistem cam-seramiklerinin nihai özellikleri üzerine olan etkisinin detaylı bir şekilde incelenmesidir. Normal koşullarda biyoinert yapıda olan lityum disilikat cam-seramiklerine bu sistemde çökeltebilecek wollastonit kristallerinin katkısıyla biyoaktif özellik kazandırılabilceği öngörülmektedir. Dolayısıyla mevcut çalışma gelecekte canlı dokularla biyolojik olarak bağlanabilecek lityum disilikat esaslı biyoaktif dental restoratif malzemelerin üretilebilmesi için ön çalışmalar niteliğindedir.

2. Materyal ve Metot

Mevcut çalışmada, lityum disilikat-wollastonit (LSW) kodlu camların üretilmesinde analitik saflıktaki kimyasallardan CaCO_3 (Merck, CAS-No:471-34-1), Al_2O_3 (Merck, CAS-No:1344-28-1), K_2CO_3 (Carlo Erba, CAS-No:584-08-7), Li_2CO_3 (Tekkim, CAS-No:554-13-2) ve SiO_2 (Nanokar, CAS-No:7631-86-9) kullanılırken, çekirdeklendirici katkısı olarak molce %1 oranında P_2O_5 (ABCR, CAS-No:1314-56-3) kullanılmıştır. Başlangıç bileşimi $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ sisteminden

türetilerek lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)-wollastonit (CaSiO_3) 1:1 molce faz oranını karşılayacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonda K_2O ergitici özelliği için Al_2O_3 ise üretilen camın kararlılığının arttırılması amacıyla kullanılmıştır. Homojenizasyonun sağlanabilmesi için hassas bir şekilde tartımı gerçekleştirilen başlangıç tozları döküm işlemi öncesinde 200 dev/dk hızda 24 saat kuru olarak bilyalı bir değirmen aracılığıyla öğütmeye tabi tutulmuştur. Belirtilen süre sonunda bilyalı değirmenden alınan toz karışımları platin pota kullanılarak asansörlü bir fırında (MSE-Furnace) ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Ergitme işlemleri $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında gerçekleştirilmiş olup, ilk aşamada karbonatlı bileşiklerde bulunan karbondioksitin uçurulması için toz karışımları 900°C 'de 1 saat süreyle kalsinasyona tabi tutulmuş, sonrasında ise 1450°C sıcaklığa yine aynı ısıtma hızında çıkılarak ergimenin tamamlanması için 2 saat beklenilmiştir. Belirtilen süre sonunda ergiyik camın hızlı bir şekilde grafit kalıba döküm işlemleri gerçekleştirilmiş ve ardından şekillendirilen LSW camı 600°C 'ye ön ısıtılmış tav fırınına yerleştirilerek iç gerilmelerin giderilmesi sağlanmıştır. Üretilen LSW kodlu cam bileşiminin ısıl işlem parametrelerinin belirlenebilmesi için Diferansiyel Termal Analiz (DTA, Netzsch STA 449) gerçekleştirilmiş olup, bu çalışmada referans malzeme olarak alümina kullanılmış ve oda sıcaklığından 1100°C sıcaklığa kadar $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında çıkılarak analiz tamamlanmıştır. Şekillendirilen ilk cam örneğinden uygun boyutlarda kesilerek üretilen cam numunelere, DTA analizinde tespit edilen endotermik ve ekzotermik piklerin verileri doğrultusunda $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında üç kademeli bir ısıl işlem çevrimi uygulanmıştır. Bu amaçla ilk aşamada cam matriste uygun çekirdeklerin oluşturulabilmesi için oda sıcaklığından camsı geçiş sıcaklığı bölgesine tekabül eden 500°C sıcaklığa çıkılarak 1 saat süreyle beklenilmiş, süre sonunda ara verilmeden birinci ekzotermik pik referans alınarak lityum disilikat fazının öncü fazı olan lityum metasilikat fazının yapıda çöktülebilmesi için 600°C sıcaklığa çıkılmış ve bu sıcaklıkta yine 1 saat süreyle beklenilmiştir. Ardından numuneler, hedeflenen lityum disilikat ve wollastonit fazlarının yapıda elde edilebilmesi için

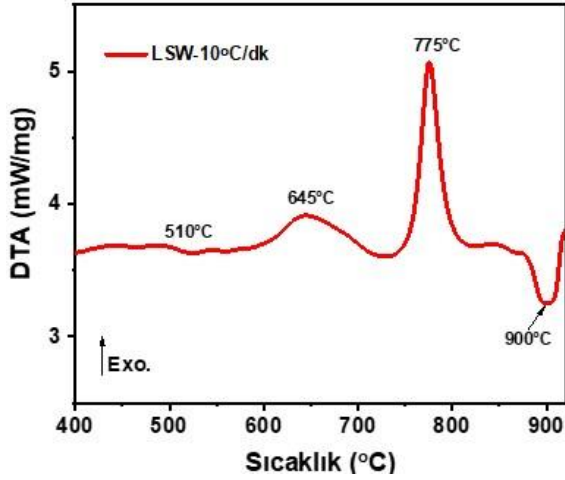
ikinci ekzotermik pik sıcaklığı dikkate alınarak ve belirlenen parametrelere de bağlı olarak 750, 800 ve 850°C sıcaklıklarda 1 ve 5 saatlik nihai ısıl işlemlere tabi tutularak LSW kodlu cam-seramikler üretilmiştir. 900°C 'de gözlemlenen ikinci endotermik pik hazırlanan kompozisyona ait ergime sıcaklığının göstergesi olduğundan LSW cam-seramikleri için 850°C maksimum ısıl işlem sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Cam-seramiklerin üretilmesi için 500°C ve 600°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıl işlemler üretilen bütün örnekler için ortak parametre olduğundan, lityum disilikat ve wollastonit fazlarının yapıda çöktülebilmesi için uygulanan üçüncü çevrim (750° , 800°C ve 850°C sıcaklıklarda 1 ve 5 saat süre) bu aşamadan sonra nihai ısıl işlem parametresi olarak makalede bahsedilecektir. Üretilen başlangıç cam yapısının ve takip eden ısıl işlemler neticesinde elde edilen cam-seramiklerin faz yapıları X-ışınları kırınım analizi (XRD, RIGAKU D/Max/2200/PC) kullanılarak tanımlanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Jeol 6060LV) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) üretilen cam-seramiklerin mikroyapısının, oluşan kristallerin morfolojisinin ve cam matris içinde dağılımının incelenmesi amacıyla kullanılmıştır. Bu amaç için numuneler metalografik olarak hazırlanarak, %5'lik HF çözeltisi ile 30 s dağlanmış ve görüntülemeler parlatılmış-dağlanmış yüzeylerden gerçekleştirilmiştir. LSW kodlu cam-seramiklerin mekanik özellikleri bir Vickers mikrosertlik cihazı (Leica Vmht Mot) kullanılarak 50 g yük altında 10 s bekleme süresinde elde edilen 5 ölçümün ortalaması alınarak ölçülmüştür. Fiziksel özelliklerden kütle (bulk) yoğunluk ölçümleri ise Arşimet prensibi ile saf su ortamında gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular

3.1 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Şekil 1'de $45\ \mu\text{m}$ altındaki LSW kodlu cam tozlarından $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında gerçekleştirilen DTA analizi sonucu verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere cam tozuna ait DTA eğrisi camsı geçiş sıcaklığını (T_g) ve ergime sıcaklığını (T_m) temsil eden iki endotermik pik sergilerken, kristallenme sıcaklıklarına (T_p) işaret eden iki ayrı

ekzotermik pik göstermektedir. Üretilen LSW camı için camsı geçiş sıcaklığı 510°C olarak tespit edilirken, 645°C'de görülebilecek olan birinci ekzotermik pik lityum metasilikat (Li_2SiO_3) öncü fazının kristallenme pikidir. Yaklaşık 775°C sıcaklıkta tespit edilen ikinci ekzotermik pik lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) ve wollastonit (CaSiO_3) kristalin fazının oluşumu ile ilgilidir. LSW cam kompozisyonuna ait DTA analizinde 900°C'de tespit edilen ikinci endotermik pik ise bu kompozisyon için ergime sıcaklığını temsil etmektedir.



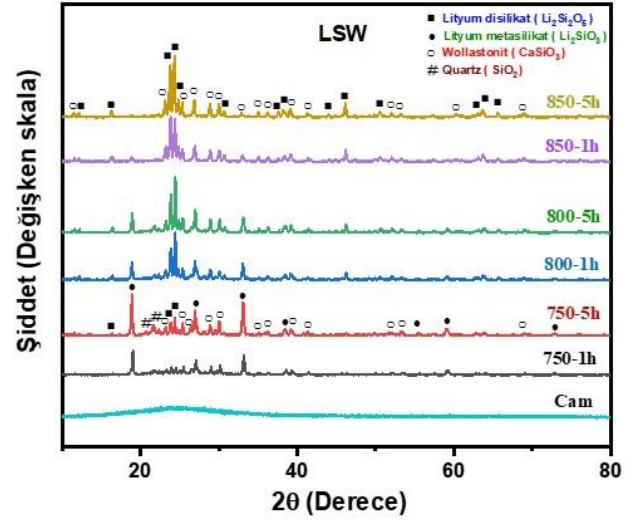
Şekil 1. LSW cam tozlarının 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen DTA analizi sonuçları.

Literatürde yer alan çalışmalarda üretilen lityum disilikat sistemi cam-seramikleri için hazırlanan kompozisyona da bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıkları 450-485°C sıcaklık aralığında, lityum metasilikat fazının kristallenme pik sıcaklıkları ise 603-740°C aralığında rapor edilmiştir. Lityum disilikat fazına ait kristallenme pik sıcaklıkları ise gerçekleştirilen diğer çalışmalarda yaklaşık 734-895°C aralığında değişim göstermiştir (Höland vd. 2006, Zhao vd. 2019).

3.2 X-ışını Kırınım Analizi (XRD)

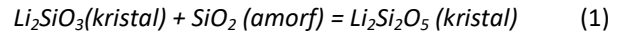
Şekil 2'de LSW kodlu cama ve ısıtma sonrası elde edilen nihai cam-seramiklere ait XRD analizi sonuçları verilmiştir. XRD analizlerinden döküm yöntemiyle elde edilen başlangıç cam numunesinin yaklaşık $2\theta=25^\circ$ lerde silikat camlarda amorf yapının bir göstergesi olarak tanımlanan geniş bir pik sergilediği gözlemlenmektedir. 750°C'de 1 ve 5 saat süreyle gerçekleştirilen ısıtma sonrasında

cam-seramik bünyesinde tespit edilen başlıca fazlar lityum metasilikat (Li_2SiO_3 -ICDD no. 00-029-0829), lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – ICDD no. 01-040-0376), wollastonit-1A (CaSiO_3 - ICDD no. 96-900-8152) ve az miktarda kuvars (SiO_2 -ICDD no.01-046-1045)'dir. Isıl işlem sıcaklığının 800°C'de 1 saate çıkartılmasıyla birlikte, lityum metasilikattan lityum disilikata dönüşüm reaksiyonu hızlanmış ve artan ısıtma sıcaklık ve süreleriyle birlikte lityum metasilikat fazına ait pik şiddetleri kademeli olarak azalırken, 850°C'de gerçekleştirilen 5 saatlik ısıtma sonrasında lityum metasilikatın difraksiyon pikleri artık gözlemlenememiştir.



Şekil 2. LSW kodlu cama ve cam numunelerin farklı sıcaklık ve sürelerde ısıtma sonrası elde edilen LSW kodlu cam-seramiklere ait XRD analizleri

Lityum metasilikat fazı lityum disilikat fazının öncü fazı olup aşağıda verilen reaksiyon ile lityum disilikata dönüşmektedir (Ye vd. 2019):



XRD analizlerinde yaklaşık $2\theta=20.6^\circ$, 21.6° açılarında tespit edilen kuvars fazına ait difraksiyon piklerinin şiddetinin ısıtma sıcaklığının ve süresinin artmasıyla birlikte azaldığı tespit edilirken, 850°C'de gerçekleştirilen 1 saatlik ısıtma sonrasında yapıdan tamamen kaybolmuştur. Lityum disilikat esaslı cam-seramiklerde kuvars fazının çökmesine literatürde yer alan daha önceki çalışmalarda (Höland vd. 2006, Zheng vd. 2008) da rastlanılmış olup, bu durum yapıda oluşan öncü lityum metasilikat kristalin fazlarının heterojen çekirdeklenme bölgeleri sağlayarak, kuvars fazının çekirdeklenmesini tetiklemesi ile

açıklanmıştır (Zhao vd. 2019). Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte bu fazın yapı içerisinde çözüldüğü düşünülmektedir. LSW kodlu cam-seramiklerin XRD sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, bileşimlerin tamamında ulaşılması hedeflenen lityum disilikat ve wollastonit kristalin fazları elde edilebilmiştir.

Üretilen cam-seramik numunelerin kristallenme yüzdesi (KY), XRD analizlerinde difraksiyon piklerindeki kristalin bölgenin alanının (A_K) toplam alana (A_T =kristal bölgenin alanı + amorf bölgenin alanı) oranlanmasıyla aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır (Daguano vd. 2019):

$$KY\% = (A_K/A_T) \times 100 \quad (2)$$

Gerçekleştirilen ısıl işlemler sonrasında cam-seramik bünyelerde tespit edilen kristalin fazlar, kristallenme yüzdesi ile birlikte Çizelge 1’de verilmiştir. LSW kodlu cam-seramiklerde 750°C’de 1 saat süreyle gerçekleştirilen ısıl işlem sonrasında % 35.71 değerinde kristallenme yüzdesi tespit

edilirken, artan ısıl işlem sıcaklık ve süreleri ile kristalinite kademeli bir artış göstererek 850°C’de 5 saatlik ısıl işlem sonrasında % 57.56’lık en yüksek değere ulaşmıştır. Bu durum LSW cam-seramiklerinin XRD analizleri ile beraber değerlendirildiğinde uyumlu bir görüntü çizmektedir. Düşük ısıl işlem sıcaklıklarında yapıda çökelmiş olan lityum metasilikat kristalleri, ısıl işlem sıcaklığının artması ve katı hal reaksiyonunun tamamlanması için yeterli süre verilmesi sonucunda, camsı matristeki amorf ve kristalin SiO₂ ile reaksiyona girerek bu yapıları tüketmekte ve lityum disilikat kristallerini meydana getirmektedir. Artan sıcaklık ve süre ile birlikte XRD analizlerinde lityum disilikat fazına ait difraksiyon piklerinin şiddeti ve yoğunluklarında görülen artış bu durumu desteklemektedir. Aynı zamanda yeni wollastonit kristallerinin oluşumu ve büyümesi için de bu durumda sıcaklık ve süre elverişli koşullar yaratmakta, dolayısıyla da kristalinite değerleri gelişmektedir.

Çizelge 1. Farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem sonrası elde edilen cam ve cam-seramik yapılarda tespit edilen fazlar, kristallik yüzdesi, bulk yoğunluk değerleri ve Vickers sertlik değerleri

Numune	Tespit Edilen Fazlar	Kristallik Yüzdesi	Bulk Yoğunluk Değeri (g/cm ³)	Vickers Sertlik Değeri (HV _{0.05})
Cam	Amorf	Amorf	2.565	-
750°C-1h	Li ₂ Si ₂ O ₅ , Li ₂ SiO ₃ , CaSiO ₃ , SiO ₂	35.71	2.573	540 ± 21.56
750°C-5h	Li ₂ Si ₂ O ₅ , Li ₂ SiO ₃ , CaSiO ₃ , SiO ₂	45.52	2.586	575 ± 19.02
800°C-1h	Li ₂ Si ₂ O ₅ , Li ₂ SiO ₃ , CaSiO ₃ , SiO ₂	47.15	2.585	565 ± 32.56
800°C-5h	Li ₂ Si ₂ O ₅ , Li ₂ SiO ₃ , CaSiO ₃ , SiO ₂	48.63	2.602	590 ± 34.58
850°C-1h	Li ₂ Si ₂ O ₅ , Li ₂ SiO ₃ , CaSiO ₃	52.32	2.582	570 ± 27.22
850°C-5h	Li ₂ Si ₂ O ₅ , CaSiO ₃	57.56	2.556	560 ± 41.11

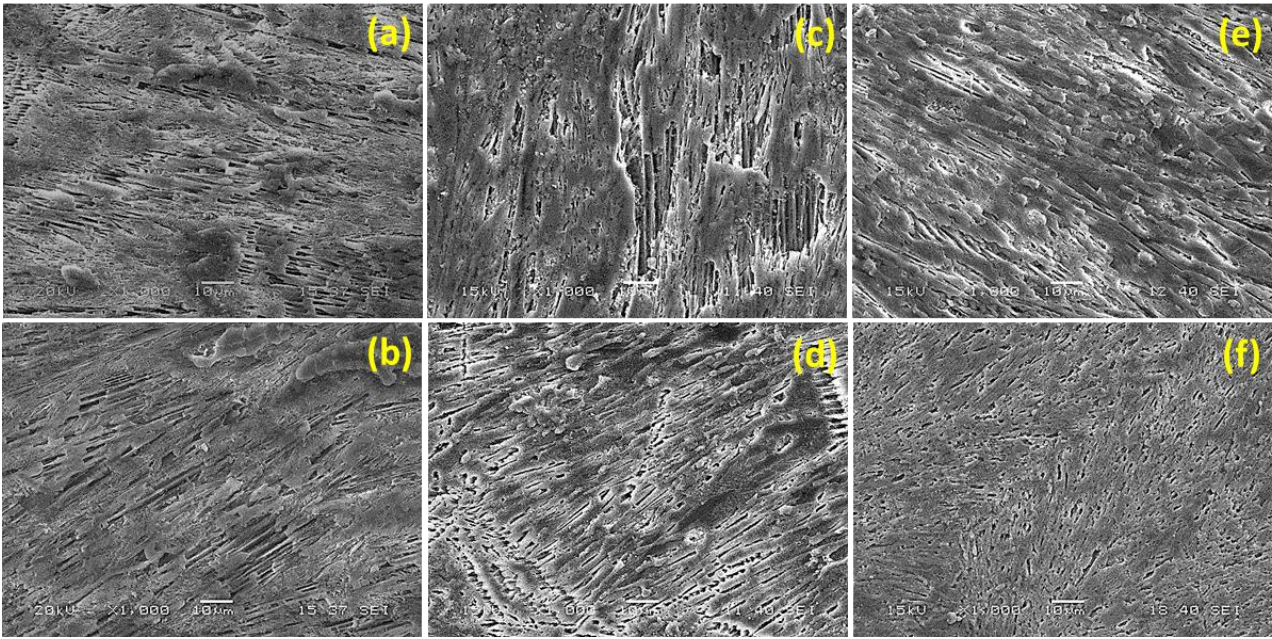
3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

LSW kodlu cam-seramiklerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri numunelerin kesitinden gerçekleştirilmiş olup Şekil 3’te 1000X büyütmede karşılaştırmalı olarak verilmiştir. SEM görüntülerinden LSW kodlu cam-seramiklerin, camsı matriste gömülü halde çubuksu bir formda tercihli olarak yüzeyden hacme (bulk) doğru büyüyen uzamış lityum disilikat kristal morfolojisi sergilediği görülmektedir. Isıl işlem sıcaklık ve

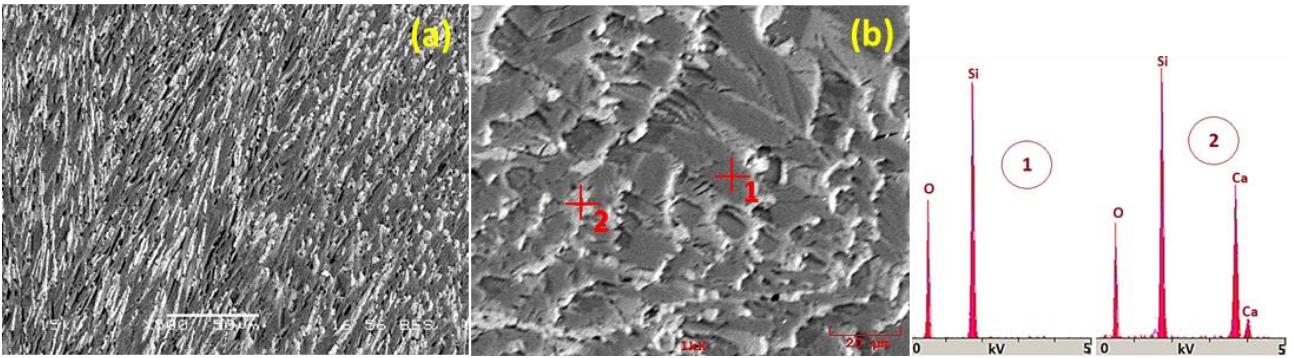
sürelerinin yükseltilmesi lityum disilikat kristallerinin boyutlarının artmasıyla sonuçlanırken, literatürde yer alan çoğu çalışmanın aksine döküm yoluyla üretilen LSW kodlu cam-seramiklerde birbirine kenetli olarak bilinen lityum disilikat kristal mikroyapısı tam anlamıyla elde edilememiştir. Bu durumun malzemenin olası zayıf mekanik özellikler (düşük eğme dayanımı) sergilemesine sebep olabileceği düşünülmektedir. Gerçekleştirilen ısıl işlemler neticesinde cam-seramik bünyelerde elde edilmesi amaçlanan diğer

bir kristalin faz olan wollastonit fazının ayırt edilebilmesi amacıyla, Şekil 4'te 850°C'de 5 saat süreyle nihai ısıl işlem uygulanan LSW kodlu cam-seramik numunenin 500X büyütmedeki geri saçılan elektron (BES) görüntüsü, 1000X büyütmedeki BES görüntüsü ve noktasal EDS analizleri ile birlikte verilmiştir. Analizlerden çubuksu formdaki lityum disilikat kristallerinin arasında açık renkli olarak görülebilen lamelar yapıdaki düzenli dağılmış kristaller wollastonit fazını temsil etmektedir. EDS analizlerinde "1" numara ile işaretlenen bölgenin yüksek "Si" ve "O" elementlerini içerdiği tespit

edilirken, "2" numaralı açık renkli bölgeden alınan EDS analizlerinde ise yüksek "Ca", "Si" ve "O" elementleri tespit edilmiştir. Bilindiği üzere "Li" elementi EDS analizleri ile tespit edilememektedir. Bu sebeple yüksek silisyum ve oksijen elementlerinin varlığı bu bölge için lityum disilikat kristallerinin oluşumunu ifade ederken, "2" numaralı bölgede tespit edilen yüksek kalsiyum elementinin varlığı molce 1:1 oranında CaO:SiO oranına sahip wollastonit (Hossain vd. 2020) kristalinin oluşumuna işaret etmektedir.



Şekil 3. Farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işleme tabi tutulan LSW kodlu cam-seramik numunelerin SEM görüntüleri, (a) 750°C-1h, (b) 750°C-5h, (c) 800°C-1h, (d) 800°C-5h, (e) 850°C-1h, (f) 850°C-5h



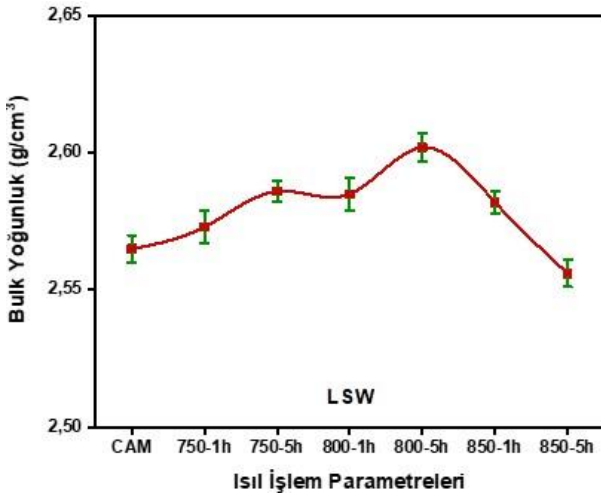
Şekil 4. 850°C'de 5 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulan LSW kodlu cam-seramiğin a) 500X büyütmedeki BES görüntüsü, b) 1000X büyütmedeki BES görüntüsü ve belirlenen noktaların EDS analizleri

3.4 Yoğunluk Ölçümleri

Üretilen LSW kodlu camların ve nihai cam-seramik numunelerin yoğunluk ölçümleri saf su ortamında Arşimet prensibi kullanılarak eşitlik (3) yardımıyla hesaplanmıştır (Zheng et al. 2021):

$$\rho = \frac{M_{kuru}}{(M_{kuru} - M_{yaş})} \times \rho_{su} \quad (3)$$

Bu eşitlikte ρ (g/cm^3) numunenin bulk yoğunluğu, ρ_{su} (g/cm^3) ölçülen sıcaklıkta saf suyun yoğunluğu iken, M_{kuru} ve $M_{yaş}$ sırasıyla numunenin havada ve sudaki ağırlığıdır. Şekil 5'te ve Çizelge 1'de LSW kodlu camların ve ısıl işlemler sonrasında elde edilen cam-seramik numunelerin bulk yoğunluk değerleri verilmiştir. Isıl işlem öncesi cam numunede 2.56 g/cm^3 lük yoğunluk değeri elde edilirken, camsı yapıdan cam-seramiğe dönüşüm sonrasında yoğunluk değerlerinde 800°C -5 saatlik ısıl işlem parametresine kadar kademeli bir artış gözlemlenmiş ve 2.60 g/cm^3 lük maksimum yoğunluk değerine ulaşılmıştır. Daha fazla artan ısıl işlem sıcaklıklarında (850°C 'de 1 saat ve 5 saat) yoğunluk değerleri yine kademeli olarak azalmıştır.



Şekil 5. LSW kodlu cam ve ısıl işlem sonrası cam-seramik numunelerin bulk yoğunluk değerleri

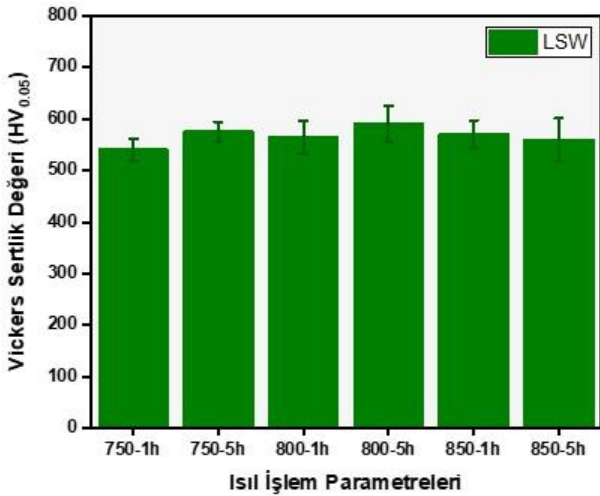
Cam-seramiklerde yoğunluktaki gelişim camsı matriste meydana gelen kristalizasyon ile ilişkilendirilir. Bu durum cam-seramiklerde mekanik özelliklerin gelişimi ile de paralellik gösterir. Kristalizasyon işlemi sırasında cam-seramik yapılarda yer alan camsı faz ile kristallerin kenetlenerek yoğunlaşması temel olarak viskoz akış

mekanizması ile meydana gelmektedir. Bu durum da aslında yapıda yer alan camsı fazın miktarıyla doğrudan alakalıdır. Camdan cam-seramik yapıya dönüşüm sırasında camsı matriste çökelen ve sıcaklığın etkisiyle büyüyen kristalin fazlar yoğunlaşmanın tam olarak sağlanmasında bazı durumlarda negatif etkiye sahiptir. Bu etkiler; a) cam-seramik dönüşümü sırasında yapıdaki SiO_2 'nin tüketilerek camsı faz miktarının azalması ve b) camsı fazın viskozitesini artırması olarak özetlenebilir (Kraipok vd. 2021). LSW kodlu cam-seramiklerde ısıl işlem sıcaklığının ve süresinin artmasıyla yoğunlukta belirli bir seviyeye kadar meydana gelen gelişim camsı matriste kristalin fazların çökmesi ve bunların süreye ve sıcaklığa bağlı olarak büyümesi ile ilgilidir. Bununla birlikte ısıl işlem sıcaklığının daha fazla artırılması LSW kodlu cam-seramiklerde olası aşırı tane büyümesi, yapıdaki camsı faz miktarının azalması ve viskozitenin artması sebebiyle camsı matris ile büyüyen kristaller arasında tam anlamıyla bir kenetlenme sağlanamaması sebebiyle yoğunluk değerlerinde azalmayla sonuçlanmıştır.

3.5 Vickers Mikrosertlik Ölçümleri

Çizelge 1'de LSW kodlu camların farklı sıcaklık ve sürelerdeki ısıl işlemi ile üretilen LSW kodlu cam-seramiklerin ölçülen Vickers mikrosertlik değerleri, Şekil 6'da ise bu değerlerin karşılaştırmalı gösterimi verilmiştir. Sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda LSW kodlu cam-seramikler için mikrosertlik değerleri ısıl işlem sıcaklık ve süresine bağlı olarak 540 ila 590 $\text{HV}_{0.05}$ aralığında değişim göstermektedir. LSW kodlu bileşimler içerisinde 800°C 'de 5 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulan cam-seramik numune en yüksek sertlik değerini (590 $\text{HV}_{0.05}$) sergilemiştir. LSW cam-seramiklerindeki mikrosertlik değerleri belirli bir sinterleme parametresine kadar (800°C -5h) artarken daha sonrasında ise kademeli olarak azalma eğilimi göstermektedir. Literatürde gerçekleştirilen çeşitli çalışmalar lityum disilikat cam-seramiklerinde artan ısıl işlem sıcaklıkları ile sertlik değerlerinin artış gösterdiğini ortaya koymaktadır (Kraipok vd. 2021). Bu durum aslında artan ısıl işlem sıcaklıkları ile birlikte kristal boyutlarının büyümesine dayandırılmaktadır. Küçük yapıdaki kristaller ideal

boyuttaki çubuksu lityum disilikat kristallerine kıyasla daha zayıf mekanik özellikler gösterirler. Bununla birlikte cam-seramiklerde sertlik değerleri üzerinde etkin olan ikinci bir faktör ise porozite miktarıdır. Optimum sonuçların elde edilebilmesi için minimum porozite ve uygun/yeterli kristal boyutlarına sahip homojen birbirine kenetli mikroyapılara ulaşılması gerekmektedir. Yetersiz yoğunlaşma ve yüksek porozite, sertlik değerlerinde önemli ölçüde düşüşe sebep olur (Monteiro vd. 2022). Bir önceki bölümde yer alan LSW kodlu cam-seramiklere ait bulk yoğunluk değerleri ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilecek olursa, özellikle LSW kodlu cam-seramikler için maksimum yoğunluk değerlerine 800°C'de 5 saatlik ısıtma işlemi sonucunda ulaşıldığı görülmektedir. Bahsi geçen cam-seramik örnekleri için en yüksek sertlik değeri de yine aynı ısıtma işlem parametresinde elde edilebilmiştir. Mevcut çalışmada üretilen cam-seramikler için sertlik değerlerinin porozite miktarından önemli ölçüde etkilendiği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 6. LSW cam-seramik numunelerin Vickers mikrosertlik değerleri

Literatürde yer alan çalışmalarda; Zhao ve arkadaşlarının reaktif sinterleme yöntemiyle ürettikleri lityum disilikat cam-seramiklerinin kristallenme davranışını ve mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, hazırlanan bileşime göre mikrosertlik değerlerini 5.48-5.92 GPa (558.8-603.7 HV) aralığında tespit etmişler ve düşük sertlik değerlerine yapıdaki porozite mevcudiyetinin sebep olduğunu ortaya koymuşlardır (Zhao vd.

2014). Sun ve ark. lityum disilikat cam-seramiklerinin mikroyapısal ve mekanik özelliklerine ısıtma işlem parametrelerinin ve süresinin etkisini incelediği bir diğer çalışmada ise sertlik değerlerini 6.60-7.21 GPa (673-735.2 HV) aralığında tespit ederlerken, artan sinterleme sıcaklık ve sürelerinin sertlik değerleri üzerinde sınırlı bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir (Sun vd. 2021). Literatürde bahsi geçen aynı sistemdeki cam-seramikler ile karşılaştırıldığında üretilen LSW kodlu cam-seramikler benzer/uyumlu mikrosertlik değerleri göstermektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Mevcut çalışmada analitik saflıkta kimyasallar kullanılarak $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ sisteminden lityum disilikat-wollastonit esaslı cam-seramikler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Gerçekleştirilen XRD analizlerinde üretilen cam-seramik örneklerin tamamında lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) ve wollastonit (CaSiO_3) fazlarına ulaşılabılırken, düşük ısıtma işlem sıcaklıkları ve sürelerinde bahsedilen bu fazların yanı sıra lityum metasilikat (Li_2SiO_3) ve kuvars (SiO_2) fazlarına ait minör piklere de rastlanılmıştır. 850°C'de 5 saat olarak gerçekleştirilen ısıtma işlemleri neticesinde ise cam-seramik yapıların XRD analizlerinde sadece lityum disilikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) ve wollastonit (CaSiO_3) fazlarına ait pikler tespit edilirken, en yüksek kristalinite miktarı yine 850°C'de 5 saatlik ısıtma işlemleri neticesinde elde edilebilmiştir. 750°C'de 1 saat olarak gerçekleştirilen başlangıç ısıtma işlem parametresinden 800°C'de 5 saatlik ısıtma işlem parametresine kadar bulk yoğunluk ve mikrosertlik değerlerinde kademeli bir artış not edilirken, ısıtma sıcaklığının ve süresinin daha fazla artırılması cam-seramik bünyelerde meydana gelen porozite miktarını ve boyutlarını artırarak, mekanik ve fiziksel özelliklerde düşme eğilimine yol açmıştır.

5. Kaynaklar

Abo-Mosallam, H. A., and Mahdy, E. A., 2019. Crystallization behavior and properties of fluorcanasite–lithium disilicate glasses for potential use in dental application. *Ceramics International*, **45(17)**, 21144-21149.

- Daguano, J. K., Milesi, M. T., Rodas, A. C., Weber, A. F., Sarkis, J. E., Hortellani, M. A. and Zanotto, E. D., 2019. In vitro biocompatibility of new bioactive lithia-silica glass-ceramics. *Materials Science and Engineering: C*, **94**, 117-125.
- El-Meliegy, E. and Van Noort, R., 2012. Glasses and glass ceramics for medical applications. Springer science and business media, 167-218.
- Hossain, S. S., Yadav, S., Majumdar, S., Krishnamurthy, S., Pyare, R., and 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.
- Höland, W., Apel, E., van't Hoen, C., and 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.
- Kraipok, A., Mamanee, T., Ruangsuriya, J., and Leenakul, W., 2021. Investigation of phase formation and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramic doped CeO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **561**, 120772.
- Li, D., Li, X. C., Meng, M., Wei, R., He, L., and Zhang, S. F., 2018. Strengthening of a lithium disilicate glass-ceramic by rapid cooling. *Ceramics International*, **44(10)**, 11650-11657.
- Monteiro, R. H., Alves, M. F. R. P., Strecker, K., dos Santos, C., and 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.
- Sun, Y., Ma, L., Cui, J., Feng, L., Zhang, Z., Yang, Y. and 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.
- Ye, J., Wen, C., Wu, J., Wen, N., Sa, B., and 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.
- Zhao, T., Qin, Y., Zhang, P., Wang, B., and Yang, J. F., 2014. High-performance, reaction sintered lithium disilicate glass-ceramics. *Ceramics International*, **40(8)**, 12449-12457.
- Zhao, T., Li, A. J., Qin, Y., Zhu, J. F., Kong, X. G., and 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.
- Zheng, F., Li, M., Wang, J., Xi, C., Fu, J., Zhen, Q. and 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.
- Zheng, X., Wen, G., Song, L., and Huang, X. X., 2008. Effects of P₂O₅ and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics. *Acta Materialia*, **56(3)**, 549-558.