

Sinterleme Yöntemiyle Apatit – Wollastonit Cam Seramik Üretimi

*¹Mine Kırkbnar, ²Erhan İbrahimoglu, ³Fatih Çalışkan,

¹Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Esentepe Kampüsü, Sakarya, Türkiye, mnekrkbnr@hotmail.com

²Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Esentepe Kampüsü, Sakarya, Türkiye, erhanibrahimoglu@subu.edu.tr

³Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Esentepe Kampüsü, Sakarya, Türkiye, fcaliskan@subu.edu.tr

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 06.12.2019

Kabul Tarihi: 30.01.2020

Öz

Bu çalışmada, apatit - wollastonit cam-seramik üretilmiş ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. AW cam seramik üretimi için CaO, SiO₂, P₂O₅, MgO, Al₂O₃ ve CaF₂ bileşikleri kullanılmış ve ağırlıkça oranları hesaplanarak toz kompozisyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım yaklaşık 1400°C'nin üzerinde 1 saat boyunca alümina pota içerisinde ergitilmiştir. Camlaşmış ergiyiğin amorf yapısını oda sıcaklığında korumak için aşırı soğuma şartlarında (suya dökülerek) kritik soğuma hızının üzerine çıkılarak soğutulmuştur. Elde edilen frit tozları öğütülüp kalıpta şekillendirilerek peletler üretilmiş ve 1000°C'nin üzerinde sinterlenerek hem kristalize yapı elde edilmiş hem de istenilen formda bulk malzeme elde edilmiştir. Ürünlerin kimyasal içeriğini belirlemek amacıyla X-ışını floresans spektrometre (XRF) analizi yapılmıştır. Ayrıca numunelerin mikroyapı incelemesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve boyutsal değişimlerinin belirlenmesi için dilatometre analizi gerçekleştirilmiştir. Nihai ürünün faz içeriğinin belirlenmesi için X-ışını kırınım analizi (XRD) gerçekleştirilerek yapıda oluşan kristalin fazlar ve amorf fazlar tespit edilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen AW tozlarının ve bulk malzemenin kimyasal içeriklerinin ve mikroyapılarının literatür ve referans ürünlerle uyumlu olduğu ortaya konulmuştur. Yapılan SEM analizi ile mikroyapının çok düşük miktarda poroziteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bioaktif, cam seramik, apatit-wollastonit, kemik

Apatite - Wollastonite Glass Ceramic Production by Sintering Method

*¹Mine Kırkbnar, ²Erhan İbrahimoglu, ³Fatih Çalışkan,

¹Sakarya University of Applied Sciences, Faculty of Technology, Department of Metallurgical Engineering, Esentepe Campus, Sakarya, Turkey, mnekrkbnr@hotmail.com

²Sakarya University of Applied Sciences, Faculty of Technology, Department of Metallurgical Engineering, Esentepe Campus, Sakarya, Turkey, erhanibrahimoglu@subu.edu.tr

³Sakarya University of Applied Sciences, Faculty of Technology, Department of Metallurgical Engineering, Esentepe Campus, Sakarya, Turkey, fcaliskan@subu.edu.tr

Abstract

In this study Apatite - wollastonite glass - ceramic production was made and characterization studies were carried out. For the production of A-W glass ceramics, CaO, SiO₂, P₂O₅, MgO, Al₂O₃ and CaF₂ compounds were used and powder composition was prepared by calculating the weight ratios. The mixture was melted in an alumina crucible for 1 hour at a temperature above 1400°C. To maintain the amorphous structure of the glass melt at room temperature, it was cooled over critical cooling rate by pouring into water. The resulting frit powders were ball milled and pressed into a steel die to produce pellets. After all, the pellets were sintered above 1000°C to obtain a stiff bulk material with crystalline structure as desired. X-ray fluorescence spectrometry (XRF) analysis was performed to determine the chemical composition of the product. In addition, scanning electron microscopy (SEM) was used for the microstructure analysis of the samples and dilatometer analysis was carried out to find dimensional expansion or shrinkage value. To detect the phase content of the final product, X-ray diffraction analysis (XRD) was performed to determine the main phases and secondary phases formed in the structure. The final bulk materials had the chemical composition and microstructure of A-W when compared with previous works (reference products). SEM analysis revealed that the microstructure had very low porosity level.

*Sorumlu Yazar: Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Esentepe Kampüsü, Sakarya, Türkiye, mnekrkbnr@hotmail.com, 05068232524

Doi: 10.21541/apjes.656253

Keywords: Bioactivity, glass ceramic, apatite wollastonite, cortical bone

1. GİRİŞ

Camlar, kristal düzeni olmayan ve düzensiz yapı sergileyen amorf katılar olarak tanımlanmaktadır [1]. Biyoaktif camlar ise ilk olarak Larry Hench tarafından ticari ismi "Bioglass® 45S5" olarak adlandırılmıştır [2].

Biyoaktif camlar, yüksek biyouyumlulukları ve biyoaktiviteleri nedeniyle klinik uygulamalar için oldukça iyi malzemelerdir. Biyoaktif camlar ve ayrıca hidroksiapatit (HA) ve trikalsiyum fosfat (TCP) gibi bazı kristalli seramikler içerisinde kemiğin gelişimine izin vermekte ve kemiğe sıkı bir şekilde bağlanmaktadır [3].

Biyoaktif camların kusur bölgesine yerleştirilmesinden sonra cam yüzeyi ve çevresindeki biyolojik sıvı arasında iyon değiştirme reaksiyonları gerçekleşmekte ve implant yüzeyi üzerinde kemik benzeri bir apatit tabakasının oluşmasına yol açmaktadır. Bu durum da kemik ile implant malzemesi arasında bağ oluşmasını sağlamaktadır [4].

İyi bir biyo uyumluluk göstermesine rağmen, biyoaktif camların ve seramiklerin en büyük handikapı düşük darbe dayanımı ve kırılma tokluklarıdır. Bu özellikler seramik olmasının gerektirdiği karakteristik bir özelliktir. Bununla birlikte, bu özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla kompozit yapıda üretilmesi için polimerler veya farklı katkıları ve fazlarla kombinasyon gibi yeni stratejilerin geliştirilmesi bu dezavantajların kısmen üstesinden gelinmesine izin vermektedir. Tablo 1'de farklı biyomalzemelere ait mekanik değerler verilmiştir. [5]

Tablo 1. Bazı biyoseramiklerin özellikleri

Malzeme	Basma Mukavemeti (MPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	Eğme Mukavemeti (MPa)	Vickers Sertliği (Hv)
HA	100-150	0,8-1,2	60-120	90-140
Bioglass® 45S5	-	0,6	40	-
Cerabone AW	1080	2	215	680
Cortical Bone	100-135	2-12	50-150	60-75

Bu özelliklerinin yanı sıra, kompozit olarak üretilmeye çalışılan bu biyomalzemelerin, farklı katkıları ve oluşturulmak istenen fazlar ile biyoaktivitesinin azaltılıp azaltılmadığının hala endişe konusudur. Yani bu katkı ve fazların mekanik özellikleri geliştirirken biyouyumluluğu nasıl etkilediği çözüme kavuşturulması gereken bir başka konudur. [6]. Biyoaktif seramikler arasında, apatit wollastonit optimum bileşimi Kokubo ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş CaO, SiO₂, P₂O₅, MgO, CaF₂ bileşimidir [7].

1980'lerde Kokubo tarafından geliştirilen apatit wollastonit cam seramik, diğer cam ve cam seramiklere kıyasla yüksek

mekanik mukavemet göstermektedir. Böyle bir yüksek mekanik mukavemet apatite ek olarak wollastonitin çökmesinden dolayı nispeten yüksek kırılma tokluğuna bağlanmaktadır [8].

Ayrıca, apatit wollastonit cam-seramiklerinin en biyoaktif malzemelerden biri olduğu ve apatit wollastonit cam seramiğin biyoaktivite endeksinin, yoğun sinter hidroksiapatitinkinden biraz daha yüksek olduğu literatürde bildirilmiştir. Gerçekte apatit wollastonit cam seramiğin biyoaktivite endeksi 3.2, hidroksiapatitin biyoaktivite endeksi ise 3'tür. Bu veriler, apatit wollastonit cam seramiğin daha biyoaktif olduğunun ve hidroksiapatit ile karşılaştırıldığında daha kısa sürede kemik ile bağ yaptığı anlamına gelmektedir [9,10]

Bu çalışmada, insan vücuduna uyumlu bir yapı olan apatit fazını içeren bir cam seramik yapı elde edilmesi hedeflenmektedir. Wollastonit cam tozunun kontrollü kristalizasyonu ve ısıl işlemler sonunda bulk formda AW cam seramik ürünler elde edilecektir. Ürünlerin toz boyut analizi, XRF analizi, XRD analizi ve SEM incelemesi ile karakterizasyonu gerçekleştirilerek hedeflenen yapıya kavuşulma durumu ortaya konulacaktır.

2. MATERYAL VE METOT

A-W üretiminde hammadde olarak %99 saflıkta (Alfa Aesar, ABD) olan CaO, SiO₂, P₂O₅, MgO, Al₂O₃ ve CaF₂ bileşikleri kullanılmıştır. Üretim iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada frit üretilmiş ikinci aşamada ise bulk malzeme üretilerek karakteriz edilmiştir.

2.1. AW Toz Üretimi

Elimizdeki hammaddelerin (CaO, SiO₂, P₂O₅, MgO, Al₂O₃ ve CaF₂) yüzde oranlarına göre tartım hesapları yapılarak karışım hazırlanmıştır [11]. Hazırlanan karışım homojen karıştırıldıktan sonra alümina pota içerisine alınmıştır. Apatit-Wollastonit cam seramiği, Tablo 2'deki gerçek oksidik kompozisyona göre hazırlanmıştır.

Tablo 2. A-W referans malzemenin kompozisyonu.

Kompozisyon (%)	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Referans	33,75	13,48	48,86	0,03	1,9	1,94

Pota 1380°C'ye ayarlanan fırın içerisine yerleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı kademeli olarak (her 15 dakikada 5-10°C) artırılıp yaklaşık 1400°C'ye çıkılmıştır ve 1 saat ergitme işlemi yapılmıştır. Ergime tüm malzemede homojen olarak gerçekleştiğinde pota fırından çıkarılmıştır. Ergiyik, suya dökülerek frit (camsı yapı) haline getirilmiştir. Süzülen numune kurutma fırınında kurutulduktan sonra alümina değirmende öğütülmüştür. Daha sonra 1 inç çaplı çelik kalıpta preslenerek peletler elde edilmiştir. Isıl işlem fırınında 500°C'nin üzerinde çekirdeklenme, 1100°C

üzerinde ise sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Nihai ürünler fiziksel, kimyasal ve termal analizlerle incelenmiştir.

3.BULGULAR VE TARTIŞMA

Karakterizasyon için üretilen toz şeklindeki AW numuneleri kullanılmıştır.

3.1. X-ışını Floresans Spektrometresi (XRF) Analizi

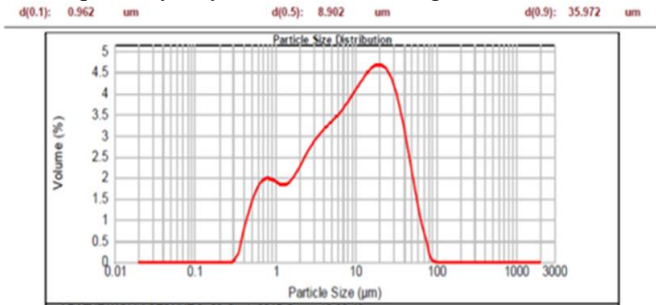
Üretilen malzemenin ilk olarak X ışını kırınımı ile içerisinde bulunan oksitler ve bulunan miktarları karakterize edilmiştir. Literatürde çalışmalarında AW kompozisyonu ile üretilen numunelerin toz halde yapılan XRF sonuçları karşılaştırılmıştır. Tablo 3'de verilen XRF sonuçları incelendiğinde orijinal değerlerle karşılaştırıldığında yakın sonuçlar elde edilmiştir. AW tozunun CaO, SiO₂ ve P₂O₅ temel bileşenlerdir. X ışını kırınım (XRF) analizi için üretilen numune hazırlama aşamasında 9 gr A-W tozu ile 1 gr wax bağlayıcı kullanılmıştır.

Tablo 3. A-W referans kompozisyonu ile üretilen malzemenin kompozisyonu

Kompozisyon (%)	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	CaF ₂
Referans	48,86	33,75	13,48	1,9	1,94	0,03
XRF sonucu	48,44	33,45	13,67	2,00	1,93	0,06

3.2. Tane Boyut Analizi

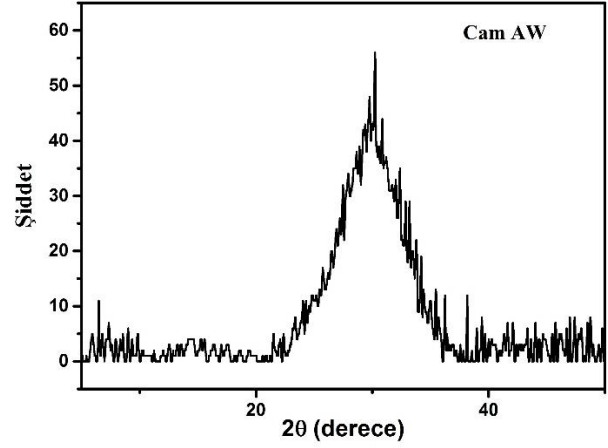
A-W tozuna ait grafik incelendiğinde öğütülen tozların %90'ı 36µm'nin altındadır. %50'si ise 8µm'den küçüktür. Eğriden de görüleceği üzere toz boyut dağılımı 2 noktada pik yaparak bimodal dağılım göstermiştir. İki noktadaki toz boyut yoğunlaşması daha uzun süre öğütülmesi durumunda tozun dominant şekilde mikron altı seviyeye inebileceğini göstermektedir. Ancak bu çalışma kapsamında toz boyutu yeterli görülmektedir. Likitvanichkul ve ark. yapmış olduğu çalışmada sinterleme için öğütülen A-W toz boyutunun 45 mikron altı seviyede olup bu çalışmada üretilen toz spesifikasyonlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür [12]. Tozun spesifik yüzey alanı ise; 1.99 m²/g'dır.



Şekil 1. AW tozlarına ait tane boyut analiz sonuçları.

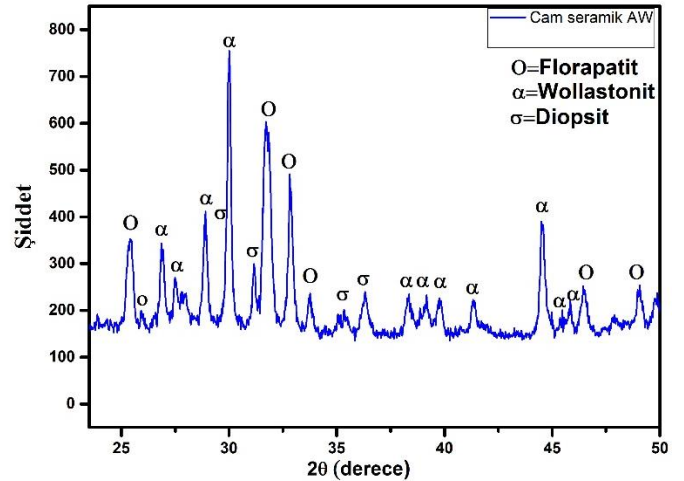
3.3. XRD Sonuçları

Apatit wollastonite ait XRD paternleri iki farklı numune için de incelenmiştir. Bunlardan ilki üretimi tamamlandıktan sonra toz haline getirilmiş cam AW numunesi içindir. Diğeri ise Şekil 3'te verilen kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş numuneler içindir. Şekil 2'de cam AW numunesine ait XRD verileri görünmektedir.



Şekil 2. Cam AW numunelerine ait XRD analiz sonucu Cam AW numunesinin XRD verileri incelendiğinde kristal yapıda bir faz tespiti yapılamamıştır. Bu durum malzemenin %100 cam olarak üretildiğinin kanıtıdır.

Kristalize numunelere ait XRD verileri ise Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde florapatit, wollastonit ve diopsit fazları elde edildiği görülmüştür. Elde edilen pikler literatür ile kıyaslandığında cam ve kristalin AW tozları başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. AW cam seramiğinin yapısı %28 kalıntı cam, %38 apatit [Ca₁₀(PO₄)₆(O, F₂)], ve %34 wollastonit (SiO₂•CaO) olarak tanımlanmıştır (XRD grafiği alan hesaplama metoduyla hesaplanmıştır).

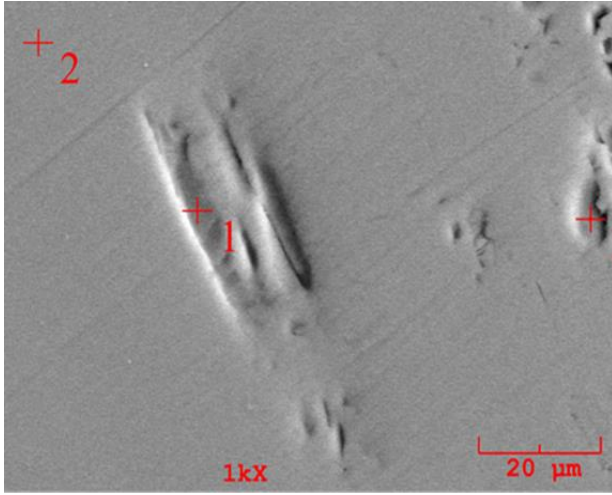


Şekil 3. Kristalize AW tozlarına ait XRD görüntüsü

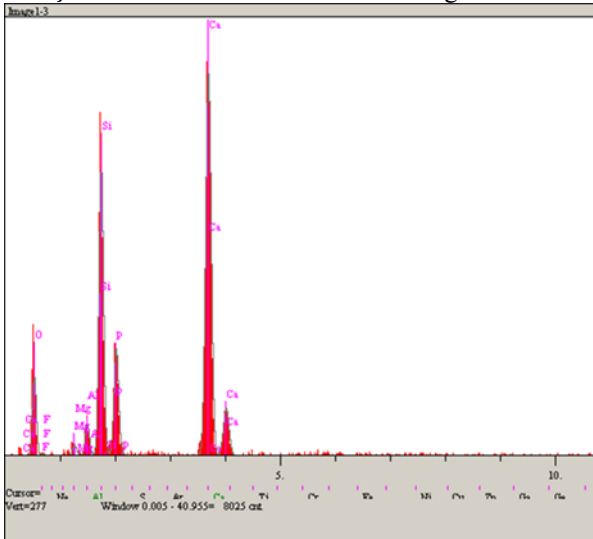
3.4. SEM Sonuçları

Kritik soğuma hızının üzerinde soğutma gerçekleştirerek, kristalizasyon oluşmadan elde edilen numunelerin mikro yapılarını görüntülemek için taramalı elektron mikroskobu görüntüsü alınmıştır. Numuneler metalografik işlemlerle

hazırlanarak mikroyapı incelemesine uygun hale getirilmiştir. Şekil 4'te A-W biyoaktif cam malzemenin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü ve Şekil 5'te EDS sonuçları verilmiştir.



Şekil 4. Cam AW tozlarına ait SEM görüntüsü



Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
O	Ka	42.91	4.142	36.630	wt.%
F	Ka	0.97	0.624	0.704	wt.%
Mg	Ka	6.51	1.614	0.807	wt.%
Al	Ka	20.09	2.835	2.105	wt.%
Si	Ka	190.04	8.718	17.740	wt.%
P	Ka	72.95	5.401	8.241	wt.%
Ca	Ka	308.10	11.100	33.772	wt.%
				100.000	wt.% Total

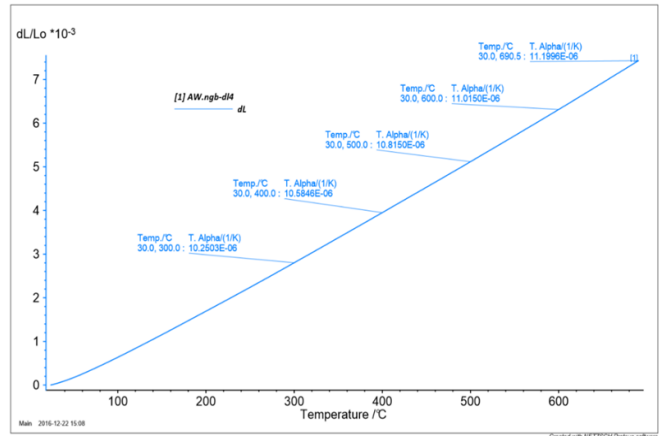
Şekil 5. AW tozlarına ait EDS sonuçları

Görüntü incelendiğinde küçük aşınmaların dışında belirgin bir faz ayrışması ve habbe izlenmemiştir. Literatürde üretilen A-W camları incelendiğinde, genelde cam yapısında prosesin hassas kontrol edilememesinden kaynaklı kontrolsüz kristalizasyon izlenmekte olup ayrıca habbe de gözlenebilmektedir [13]. Ancak mevcut çalışmada prosesin hassas kontrolü sonucu bu tür istenmeyen sonuçlar minimize

edildiği Şekil 4'te açıkça görülmektedir. Yüzeydeki izler dökümün yapıldığı grafit kalıp yüzeyindeki pürüzlülüğün kaynaklanmaktadır. EDS sonuçlarına bakıldığında, hakim elementlerin oksijen, silisyum, kalsiyum ve fosfor olduğu görülmektedir. Bu durum hakim fazın apatit ve wollastonit olduğuna kanıt oluşturabilir. Bunun yanında bileşimde kullanılan flor, alüminyum, magnezyum elementleri de olması gerektiği gibi yapıda tespit edilmiştir.

3.5. Dilatometre Sonuçları

Şekil 6'da ölçümler sonucunda; numunenin termal genişleme katsayısı, hacimsel genişleme, cam geçiş sıcaklığı ve yumuşama noktası tespit edilmiştir. Elde edilen grafikten görüleceği gibi A-W sert bir malzemedir. Normal bir sertliğe sahip malzemeler 700°C civarlarında genişleme göstermektedir. Fakat elde edilen grafikten de görüleceği gibi A-W genişlemeye henüz başlamamıştır. Genleşme özelliği yüksek sıcaklıklardaki servis şartlarında çalışması açısından önem arz etmektedir. Ancak vücutta kullanılması hedeflenen durumlarda önem arz etmemektedir.



Şekil 6. AW tozlarına ait dilatometre sonucu

3.6. Nem Tayin Cihazı

Elde edilen AW cam seramik tozlarının nem oranlarının tayini toz hazırlama ve pelet elde etme işlemlerinden proses parametrelerini etkileyen bir faktördür. Bu sebepten dolayı üretilen numunelerin nem miktarları kritik seviyenin altında olmalıdır. Elde edilen veriler incelendiğinde numunenin nem oranı kritik miktarın altındadır. Fazla nem ise sinterleme işleminde ısınma esnasında hızlıca buharlaşmaya çalışarak oluşturacağı buhar basıncı sebebiyle pelet bünyesinin dağılmasına sebep olabilir.

Tablo 4. AW ait nem tayini sonuçları

Numune Kodu	Nem Oranı (%)
1	0,15
2	0,17
3	0,20

3.7. Spektrofotometre (Colormeter)

Numunenin ortodontik aplikasyonlarda kullanılabilme potansiyeli sebebiyle estetik kaygı oluşturmaması için

spektrofotometre analizi yapılmıştır. İlk olarak üretilen fritler, %5 kaolen + 30 ml su + %95 frit olacak şekilde bir kompozisyonlar tartımı yapılarak hazırlanmış ve bilyalı değirmende 10 dakika süreyle öğütülür. Daha sonra seramik karo yüzeyi, yüzeydeki kirlilikleri uzaklaştırmak için ve yüzeyde hidroksil bağları oluşturmak için yüzeye ince bir film halinde nem uygulanır. Yeterli viskoz kıvama getirilen solüsyon özel bir aparat yardımıyla standart numunenin yanına eklenir. Daha sonra seramik fırınına şarj edilen seramik karo çifti kademeli olarak ısıtılarak ısıl çevrim uygulanır. Fırından çıkarılan soğumuş numune spektrofotometre cihazıyla standarttan ölçüm alınır. L,A,B değerleri renkleri ifade etmektedir.

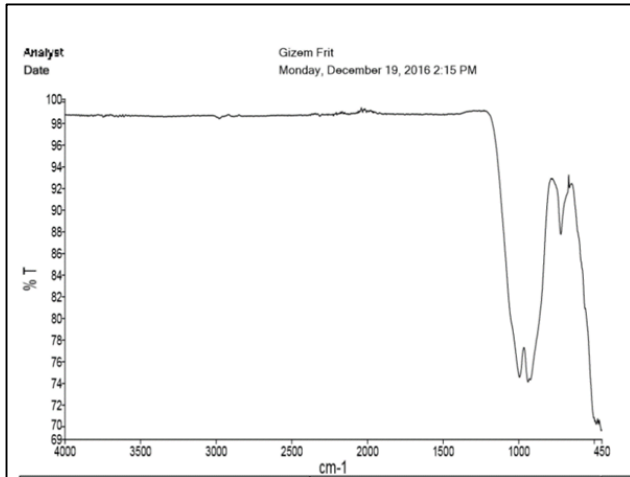
Tablo 5. AW ait Spektrofotometre Sonuçları

	L	A	B	DL	DA	DB	DE/AB
Standart	82,06	3,27	8,06	0,13	-0,06	-0,08	0,17
Deney Numunesi	81,61	3,34	8,57	-0,32	0,01	0,44	0,54

Standart numunemizden üretilen numunelerimizin farkı çok düşüktür. Renk verileri olarak standart numuneye yakın değerler elde edilmiştir.

3.8. F-TIR Sonuçları

Şekil 7’de verilen AW cam numunenin F-TIR spektrumu incelendiğinde elde edilen pikler ve bulunduğu aralıklar literatürle karşılaştırıldığından standart AW cam numuneleriyle bire bir örtüşmektedir. 900cm^{-1} ile 450cm^{-1} aralığından içerdiği bağlarla ait karakteristik eğriler vermiştir.



Şekil 7. AW’ye ait F-TIR sonuçları

3. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada cam ergitme metodu kullanılarak literatürde AW cam seramik üretimi için kullanılan kompozisyon ile AW bileşenlerini içeren amorf yapıda cam ürünlerin üretimi başarılmıştır [14]. AW cam üretimi sırasında prosesin hassas bir şekilde kontrolü oldukça zor olması sebebiyle bu çalışmada monolitik olarak AW camının eldesi oldukça önemlidir. Tamamen cam yapısından başlayarak elde edilen

kristalizasyon mikroyapının daha homojen olmasına ve mekanik özelliklerin daha da geliştirilmesini sağlayacaktır. Genellikle kontrolsüz çekirdeklenme ve kristallenme geniş aralıkta tane oluşumlarına ve farklı boyutlarda kristallenmelere sebep olmaktadır. Sonuç olarak, yapılan analiz sonuçları ele alındığından bu çalışma kapsamında üretilen AW cam seramik malzemenin literatürle uyumlu bir bileşimde ve kontrollü kristalizasyon ile başarılı bir şekilde üretilmiştir.

KAYNAKÇA

- [1]. Williams, D.F., “Definitions in biomaterials”, Progress in Biomedical Engineering, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [2]. Hench, L.L., West, J.K., “The sol-gel process”, Chem. Rev. 90 (1990) 33–72. - Hench, L.L., Wilson, J., “Introduction to Bioceramics”, World Scientific, Singapore, 1993.
- [3]. [Hench, L.L., “Biomaterials: a forecast for the future”, Biomaterials 19, 1419–1423, 1991.
- [4]. ALBREKTSSON, T., “Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration”, Euro. Spine Journal 10 S96–101, 2001.
- [5]. KAUR, G., “Mechanical properties of bioactive glasses, ceramics, glass-ceramics and composites: State-of-the-art review and future challenges”, Materials Science & Engineering C 104, 109895, 2019.
- [6]. Thompson, I.D., Hench, L.L., “Mechanical properties of bioactive glasses, glass-ceramics and composites”, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine, 212: 127, 1998.
- [7]. KOKUBO, T., SHIGEMATZU, T., “Apatite-Wollastonite Containing Glass Ceramics for Prosthetic Application”, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., Vol.60, No. 3-4, 1982.
- [8]. Cannillo, V., Pierli, F., Sampath, S., Siligardi, C., “Thermal and physical characterisation of apatite/wollastonite bioactive glass-ceramics”, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 611–619.
- [9]. Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J. and Lemons, J. E., Biomaterials science. An Introduction to Materials in Medicine. Elsevier Academic Press, 2004.
- [10]. R.Tejido-Rastilla, G.Baldi, A.R. Boccaccini” Ag containing polydopamine coating on a melt-derived bioactive glass-ceramic: Effect on surface reactivity” Ceramic Internationals, 44-13, 2018.
- [11]. Timuçin, M. Öztürk, A. Korkusuz, F. et al., Apatit – Wollastonit Biyoaktif Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Proje No: 104M400, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Mayıs 2008.
- [12]. Likitvanichkul and W.C.lacourse Apatite-Wolastonite glass-ceramics, J. of Materials Scienc, 33 - 5901-5904, 1998.
- [13]. Chawla, K.K., “Ceramic Matris Composites, Kluwer Academic Publishers”, USA, 2003.
- [14]. Murugan, K., and Ramakrishna, S., “Development of Nanocomposites for Bone Grafting Composites Science and Technology”, 2385-2406, 2005.