**T.C.**
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# DENTAL UYGULAMALARA YÖNELİK İTRİYA KATKILI ZİRKONYA SERAMİK TOZLARININ SENTEZİ VE KALIPLANABİLİRLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**MURAT MERT UZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**
**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**
**MALZEME PROGRAMI**

**DANIŞMAN**
**PROF. DR. AFİFE BİNNAZ HAZAR YORUÇ**

**İSTANBUL, 2018**

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# DENTAL UYGULAMALARA YÖNELİK İTRİYA KATKILI ZİRKONYA SERAMİK TOZLARININ SENTEZİ VE KALIPLANABİLİRLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Murat Mert UZ tarafından hazırlanan tez çalışması ……. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Ali Erçin ERSUNDU

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Oğuzhan GÜNDÜZ

Marmara Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün FYL-2017-3194 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

# ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım boyunca, bilgisi ve tecrübesiyle bana yol gösteren ve bu süre zarfında bana kattığı değerlerden ötürü sayın hocam Prof.Dr.Afife Binnaz HAZAR YORUÇ'a,

Gösterdikleri sonsuz sabır ve yardımlardan dolayı başta Yüksek Kimyager Abdullah TORAMAN ve Yüksek Mühendis Ebru AYDIN olmak üzere YTÜ Biyoteknoloji Laboratuvarının eski ve yeni tüm çalışanlarına,

Çalışmalarımda yer alan test ve analizler için desteklerini esirgemeyen YTÜ Cam Araştırma Laboratuvarı ve İTÜ Metalurji ve Malzeme Bölümü çalışanlarına,

Bütün hayatım boyunca, her koşulda beni maddi ve manevi destekleyen, her zaman desteğini hissettiğim sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2018

Murat Mert UZ

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ..... iv
İÇİNDEKİLER ..... v
SİMGE LİSTESİ ..... viii
KISALTMA LİSTESİ ..... ix
ŞEKİL LİSTESİ ..... x
ÇİZELGE LİSTESİ ..... xii
ÖZET ..... xiii
ABSTRACT ..... xv
BÖLÜM 1
GİRİŞ ..... 1
1.1 Literatür Özeti ..... 1
1.2 Tezin Amacı ..... 5
1.3 Hipotez ..... 5
BÖLÜM 2
ZİRKONYUM ..... 6
2.1 Zirkonyumun Kristal Yapıları ..... 7
2.2 Zirkonya Dönüşüm Toklaşması ..... 10
2.2.1 Mikro Çatlak Oluşumu İle Dönüşüm Toklaşması ..... 11
2.2.2 Gerilim Güdümlü Dönüşüm Toklaşması ..... 12
2.2.3 Baskı Gerilimi İle Yüzey Tabakası Oluşumu ..... 13
BÖLÜM 3
STABİLİZE ZİRKONYA ..... 15
3.1 Tamamen Stabilize Zirkonya ..... 16
3.2 Kısmi Stabilize Zirkonya ..... 16
3.3 Tetragonal Zirkonyum Polikristalleri ..... 17
BÖLÜM 4
DENTAL UYGULAMALARDA ZİRKONYA SERAMİKLERİ ..... 19
4.1 Magnezyum İle Yarı Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya ..... 20
4.2 Zirkonya İle Toklaştırılmış Alümina ..... 21
4.3 Molce %3 İtriya İle Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya ..... 23

BÖLÜM 5

ZİRKONYA SERAMİK TOZ ÜRETİMİ ..... 27

BÖLÜM 6

SERAMİK TOZ KALIPLAMA METOTLARI ..... 32

6.1 Kuru Presleme ..... 32
6.2 İzostatik Presleme ..... 33
6.2.1 Soğuk İzostatik Presleme (Cold Isostatic Pressing, CIP) ..... 34
6.2.2 Sıcak İzostatik Presleme (Hot Isostatic Pressing, HIP) ..... 35

BÖLÜM 7

DENTAL UYGULAMALARA YÖNELİK İTRİYA KATKILI ZİRKONYA TOZ SENTEZİ VE KALIPLANMASI ..... 38

BÖLÜM 8

DENEYSEL ÇALIŞMALAR ..... 38
8.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme ve Cihazlar ..... 39
8.2 %3 Mol İtriya İlaveli Zirkonya Seramik Toz Sentezi ..... 40
8.3 %3 Mol İtriya İlaveli Zirkonya Seramik Toz Karakterizasyonu ..... 42
8.3.1 Kimyasal Analiz ..... 42
8.3.2 Tane Boyut Dağılım Analizi ..... 43
8.3.3 Faz Analizi ..... 43
8.3.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) ..... 44
8.4 Zirkonya Seramik Tozlarının Kalıplama Çalışmaları ..... 44
8.5 Zirkonya Seramik Blokları Karakterizasyon İşlemleri ..... 47
8.5.1 Yoğunluk Ölçümü ..... 47
8.5.2 Sertlik Ölçümü ..... 48
8.5.3 Kırılma Tokluğu Analizi ..... 49
8.5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi ..... 50
8.5.5 Faz Analizi ..... 51

BÖLÜM 9

SONUÇ VE ÖNERİLER ..... 52
9.1 %3 Mol İtriya İlaveli Zirkonya Seramik Tozların Karakterizasyonuna Ait Sonuçlar ..... 52
9.1.1 Kimyasal Kompozisyon ..... 53
9.1.2 Tane Boyutu ve Dağılımına Ait Analiz Sonuçları ..... 54
9.1.3 Faz Analizi Sonuçları ..... 55
9.1.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) Sonuçları 57
9.2 Zirkonya Seramik Blok Karakterizasyonuna Ait Sonuçlar ..... 58
9.2.1 Yoğunluk Test Sonuçları ..... 59
9.2.2 Sertlik Testi Sonuçları ..... 60
9.2.3 Kırılma Tokluğu Sonuçları ..... 62
9.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları ..... 63
9.2.5 Faz Analizi Sonuçları ..... 66
9.3 Genel Sonuçlar ..... 68

9.3.1 %3 Mol İtriya İlaveli Zirkonya Seramik Tozların Karakterizasyonuna Ait Genel Sonuçlar ..... 68
9.3.2 Zirkonya Seramik Blok Karakterizasyonuna Ait Genel Sonuçlar ..... 70
KAYNAKLAR ..... 74
ÖZGEÇMİŞ ..... 83

## SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| °C | Santigrat Derece |
| $\Delta F_{CH}$ | Kimyasal Serbest Enerji Değişimi |
| $\Delta U_1$ | Etkileşim Enerji Yoğunluğu Değişimi |
| $\Delta U_e$ | Dönüşüme Bağlı Deformasyon Enerji Değişimi |
| $\Delta U_s$ | Yüzey Serbest Enerjisindeki Değişim |
| Å | Angstrom |
| $cm^3$ | Santimetreküp |
| g | Gram |
| GPa | Gigapaskal |
| HV | Vickers Sertliği |
| K | Kelvin |
| k | Hall-Petch Sabiti |
| kg | Kilogram |
| kV | Kilovolt |
| m | Metre |
| mA | Miliamper |
| MPa | Megapaskal |
| nm | Nanometre |
| s | Saniye |
| Vm | Monoklinik Faz Hacim Oranı |
| Vt | Tetragonal Faz Hacim Oranı |
| W | Watt |
| Xm | Monoklinik Faz Tamamlı Şiddet Oranı |
| σ | Akma Dayanımı |
| Ω | Ohm |

## KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| ASTM | American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Materyal Topluluğu) |
| CAD | Computer Aided Design (Bilgisayar Destekli Tasarım) |
| CAM | Computer Aided Manufacturing (Bilgisayar Destekli Üretim) |
| CIP | Cold Isostatic Pres (Soğuk İzostatik Pres) |
| CPS | Count Per Second (Saniyedeki Sinyal Sayısı) |
| CTE | Coefficient of Thermal Expansion (Isıl Genleşme Katsayısı) |
| DTA | Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz) |
| DTG | Differential Thermogravimetric Analysis (Diferansiyel Termogravimetri) |
| FSZ | Fully Stabilized Zirconia (Tamamen Stabilize Zirkonya) |
| HIP | Hot Isostatic Pressing (Sıcak İzostatik Pres) |
| ISO | International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Örgütü) |
| Mg-PSZ | Magnesia Partially Stabilized Zirconia (Magnezyum ile Yarı Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya) |
| PEG | Polietilen Glikol |
| PSZ | Partially Stabilized Zirconia (Kısmi Stabilize Zirkonya) |
| RESA | Reactive Electrode Submerged Arc |
| TEM | Transmission Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu) |
| TG | Thermal Gravimetry (Termogravimetrik Analiz) |
| TZP | Tetragonal Zirconia Polycrystal (Tetragonal Zirkonyum Polikristalleri) |
| XRD | X-Ray Diffraction (X-Işınları Difraksiyonu) |
| XRF | X-Ray Fluorescence (X-Işınları Floresans Spektrometresi) |
| ZTA | Zirconia Toughened Alumina (Zirkonyumla Güçlendirilmiş Alümina) |

# ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa


Şekil 2.1 (a) Zirkon ve (b) baddelleyit mineralleri ..... 7
Şekil 2.2 Zirkonyumun monoklinik, tetragonal ve kübik kristal yapıları ..... 7
Şekil 2.3 Zirkonya kristalografik yapıları: (a) monoklinik, (b) tetragonal ve (c) kübik (kırmızı atomlar zirkonyumu mavi atomlar oksijeni göstermektedir) ..... 8
Şekil 2.4 Saf zirkonya ısıtma–soğutma durumuna göre tetragonal faz oranı grafiği 9
Şekil 2.5 T-M dönüşüm için enerji değişim grafiği ..... 11
Şekil 2.6 T-M faz dönüşümünde mikro çatlak oluşumu ve çatlağın sapması ..... 12
Şekil 2.7 T-M martenzitik dönüşümü ..... 13
Şekil 2.8 Baskı gerilimi ile yüzey tabakalarının şematik gösterimi ..... 14
Şekil 3.1 $ZrO_2$ – metal oksit ikili faz diyagramı şematik gösterimi ..... 16
Şekil 4.1 MgO-$ZrO_2$ faz diyagramı ..... 21
Şekil 4.2 In-Ceram®Zirconia®(VidentTM,Brea,CA)'nın SEMgörüntüsü ..... 23
Şekil 4.3 Y-TZP SEM görüntüsü ..... 24
Şekil 4.4 $ZrO_2$-$Y_2O_3$ faz diyagramı ..... 25
Şekil 4.5 Molce $Y_2O_3$ oranı artışına göre Y-TZP'nin faz yapısı ve kırılma tokluğu değişim grafiği ..... 25
Şekil 5.1 a) Sol-jel sentezi ve b) mikrodalga destekli hidrotermal yöntemi ile üretilmiş $ZrO_2$ toz örneklerinin TEM görüntüleri ..... 29
Şekil 5.2 Ticari Y-$ZrO_2$ ve nano $ZrO_2$ rölatif uzama (%) ve sıcaklık grafiği ..... 29
Şekil 5.3 (a) Ortalama tane büyüklüğü ve (b) $ZrO_2$ örneklerinin tane büyüklüğünün karekökünün tersi ile eğilme mukavemeti ilişkisi ..... 30
Şekil 6.1 Kuru presleme işleminin şematik gösterimi ..... 33
Şekil 6.2 İzostatik presleme tekniği ..... 34
Şekil 6.3 Soğuk izostatik pres uygulama şeması ..... 34
Şekil 6.4 Sıkıştırma basıncı altında tanecik yoğunlaşması: a) Sıkıştırma sırasında uygulanan basıncın tane yapısına etkisi, (1) Doldurmadan sonraki gevşek tozlar, (2) yeniden paketleme, (3) parçacıkların deformasyonu, (b) tozların yoğunluğunun basınca bağlı olarak değişim grafiği ..... 35
Şekil 8.1 Deneysel çalışmalara ait iş akış şeması ..... 39
Şekil 8.2 İtriya katkılı zirkonya toz sentezinde kullanılan deney düzeneği ..... 41
Şekil 8.3 Ön sinterleme işlemi süre-sıcaklık grafiği ..... 42
Şekil 8.4 XRF cihazı görüntüsü ..... 43
Şekil 8.5 Kalıplama işleminde kullanılan soğuk izostatik pres ..... 44
Şekil 8.6 Silikon kalıp görüntüsü ve boyutları ..... 45

Şekil 8.7 Kalıplara uygulanan sinterleme işleminde süre-sıcaklık grafiği ..... 46
Şekil 8.8 Yoğunluk ölçüm kiti ..... 48
Şekil 8.9 Bakalite alınmış blok numune örneği ..... 48
Şekil 8.10 Vickers sertliği iz ve köşegen gösterimi ..... 49
Şekil 8.11 Vickers sertlik testi sonucu elde edilen çatlak oluşumu ..... 50
Şekil 8.12 (a) Quarum kaplama cihazı, (b) Ziess–Evo LS10 SEM cihazı ..... 50
Şekil 9.1 Ticari ürünün (T) tane boyutu dağılımı ..... 54
Şekil 9.2 Sentezlenen (YZ) itriya ilaveli zirkonya seramik toz numunesinin tane boyutu dağılımı ..... 55
Şekil 9.3 Ticari ürünün (T) XRD deseni ..... 56
Şekil 9.4 Sentezlenen (YZ) itriya ilaveli zirkonya seramik toz XRD deseni ..... 56
Şekil 9.5 Ticari ürüne (T) ait TG/DTA analizi ..... 57
Şekil 9.6 Sentezlenen (YZ) itriya ilaveli zirkonya seramik toz numunesine ait TG/DTA analizi ..... 58
Şekil 9.7 Zirkonya seramik blok numunelerinin ham ve nihai yoğunluk değerleri ..... 59
Şekil 9.8 Zirkonya seramik blok numunelerinin kuvvet/sertlik ilişkisi ..... 61
Şekil 9.9 T-3 numunesinin Vickers sertlik yöntemi ile elde edilen iz görüntüsü ..... 61
Şekil 9.10 Zirkonya seramik blok numunelerinin kuvvet/kırılma tokluğu ilişkisi ..... 62
Şekil 9.11 T-2 numunesinin kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X ..... 63
Şekil 9.12 T-3 numunesinin kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X ..... 64
Şekil 9.13 T-4 numunesinin kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X ..... 64
Şekil 9.14 YZ3-2 numunesinin kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X ..... 64
Şekil 9.15 YZ3-3 numunesinin kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X ..... 65
Şekil 9.16 YZ3-4 numunesinin kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X ..... 65
Şekil 9.17 YZ5-2 numunesi kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X ..... 65
Şekil 9.18 YZ5-3 numunesi kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X ..... 66
Şekil 9.19 YZ5-4 numunesi kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X ..... 66
Şekil 9.20 Zirkonya seramik blok numunelerinin XRD deseni ..... 67

# ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa


Çizelge 2.1 Zirkonyumun temel özellikleri ..... 6
Çizelge 2.2 Zirkonyum polimorflarının latis parametreleri ve yoğunluk değerleri ..... 8
Çizelge 2.3 Tetragonal ve monoklinik zirkonyanın özellikleri ..... 9
Çizelge 3.1 MgO KSZ, $Y_2O_3$ KSZ ve CaO KSZ seramiklerinin mekanik özellikleri ..... 17
Çizelge 3.2 TZP genel özellikleri ..... 18
Çizelge 4.1 Endüstriyel biyoseramiklerin kırılma dayanım değerleri ..... 20
Çizelge 4.2 Dental uygulamalarda kullanılan üç temel malzeme ..... 20
Çizelge 4.3 Zirkonya ile toklaştırılmış alüminanın özellikleri ..... 22
Çizelge 4.4 Y-TZP genel özellikleri ve standart verileri ..... 26
Çizelge 5.1 $ZrO_2$ tozlarının üretim ve sentez yöntemleri ..... 28
Çizelge 7.1 Zirkonya blok üretim adımları ve son ürüne potansiyel etkileri ..... 36
Çizelge 8.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ..... 40
Çizelge 8.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ..... 40
Çizelge 8.3 Toz hazırlama ve kalıplama koşulları ve numune isimlendirmeleri ..... 46
Çizelge 8.4 Kalıplama ile üretilen blok numuneleri ..... 47
Çizelge 9.1 Ticari (T) ve sentezlenen (YZ) itriya ilaveli zirkonya seramik toz numunelerine ait XRF sonuçları ..... 53
Çizelge 9.2 Ticari ürün (T) ve sentezlenen (YZ) itriya ilaveli zirkonya seramik toz numunelerine ait tane boyut dağılım değerleri ..... 54
Çizelge 9.3 Zirkonya seramik blok numunelerinin hacimce tetragonal ve monoklinik faz oranları ..... 68
Çizelge 9.4 İtriya ilaveli zirkonya seramik toz karakterizasyonun özeti ..... 69
Çizelge 9.5 Zirkonya seramik blok karakterizasyonun özeti ..... 70

# ÖZET

## DENTAL UYGULAMALARA YÖNELİK İTRİYA KATKILI ZİRKONYA SERAMİK TOZLARININ SENTEZİ VE KALIPLANABİLİRLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Murat Mert UZ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Gelişen malzeme teknolojileri, birçok sektörü etkilediği gibi dental restorasyon malzemelerinin özelliklerinin gelişimine de doğrudan katkı sağlamaktadır. Günümüzde dental sektörde kullanılan malzemelerin mevcut klinik ve estetik dezavantajları bu gelişmeler sonucunda giderilebilmektedir.

Temel olarak metal destekli ve tüm seramik restorasyonlar olmak üzere iki gruba ayrılan dental uygulamalarda, metal bileşimin varlığı bir takım sorunlara neden olmaktadır. Özellikle ön diş uygulamalarında ışık geçirgenliğinin zayıf olması sebebiyle gri renge sahip olan metal yapısı, estetik görüntüyü olumsuz etkilemektedir. Bunun yanı sıra yüksek ısı iletimi dolayısıyla diş sinirlerine ısı değişimlerini hızlıca iletmekte, aşırı sıcak-soğuk duyarlılığına sebep olmaktadır. Ayrıca klinik veriler hastaların metal bileşime alerjik tepki gösterebildiklerini de ortaya koymuşlardır. Metal destekli uygulamaların sahip olduğu bu dezavantajlar, araştırmacıları tam seramik çalışmalarına yönlendirmiştir.

Seramik yapılar sahip oldukları estetik yapı ve yüksek korozif direnç sebebiyle çeşitli dental uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde ise mekanik özelliklerinin geliştirilebilmesi, yüksek biyouyumluluğu, uygun ışık geçirgenliği ve doğal diş rengine yakınlığı ile estetik görünüm sergileyen zirkonya yapılar ön plana çıkmıştır. Zirkonyayı diğer seramik uygulamalardan ayıran karakteristik özelliği ise, çeşitli metal

oksitlerle alaşımlandırıldığında dönüşüm toklaşması mekanizmasıyla yüksek mekanik direnç göstermesidir. Oksit ilavelerle birlikte polimorf yapıya sahip saf zirkonyanın oda sıcaklığında istenilen faz kompozisyonu da belirlenebilmektedir. Magnezyum oksit (MgO), seryum oksit (CeO), kalsiyum oksit (CaO), itriyum oksit ($Y_2O_3$) bileşikleri dental zirkonyum yapılarında en sık kullanılan oksit bileşimler olup, zirkonyada meydana gelen tetragonal-monoklinik faz dönüşümü kontrol altına alarak dönüşüm toklaşması mekanizmasına neden olmaktadır.

Tez çalışması kapsamında; dental uygulama amaçlı olarak %3 mol itriyum oksit ($Y_2O_3$) ile stabilize edilmiş zirkonya seramik tozların sentezlen ve kalıplanabilirlik özellikleri incelenmiştir. Yapılan ayrıntılı literatür çalışmasıyla sentez parametreleri belirlenmiş, kimyasal çöktürme yöntemiyle %3 mol itriyum oksit ($Y_2O_3$) ile stabilize edilmiş zirkonya sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tozun yanı sıra aynı kimyasal bileşime sahip ticari toz da temin edilmiştir. Tozların 1350°C'deki ön sinterleme işleminin ardından %3 ve %5 oranlarında bağlayıcılar ilave edilmiştir. Ticari ve sentezlenen toz örneklerinin tane boyutu ve dağılımı (Mastersizer), kimyasal bileşimi (X-ışınları floresans spektrometresi; XRF) ve faz yapısı (X-ışını kırınımı analizi; XRD) belirlenmiştir. Sentezlenen tozun kimyasal bileşiminin ve faz yapısının, ticari toza ve uluslararası standartlara eşdeğer olduğu tespit edilmiştir.

Kalıplama işlemi; hem çalışma kapsamında üretilen seramik tozlara hem de tedarik edilen ticari stabilize zirkonya tozuna soğuk izostatik pres (CIP) ile 200, 300 ve 400 MPa basınç kuvvet değerleri altında uygulanmıştır. Elde edilen zirkonya blokların istenilen mekanik değere ve yoğunluğa ulaşmaları için 1450°C'de 2 saat boyunca son sinterleme işlemi yapılmıştır. Blok örneklerinin karakterize edilmesi için Arşimet prensibine göre ölçülen yoğunluk, Vickers sertlik ve kırılma tokluğu değerleri farklı basınç kuvvetlerine göre değerlendirilmiştir. Ayrıca nihai bloklara taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kırılmış yüzey ve mikroyapı incelemesi yapılmıştır. Her bir bloğun tetragonal-monoklinik faz yapısı X-ışını kırınımı analizi (XRD) ile tespit edilmiştir. Elde edilen veriler, ticari tozun 200 ve 300 MPa değerlerinde kolaylıkla kalıplanabildiğini göstermiştir. %5 ve %3 bağlayıcı içeren sentezlenen tozun kalıplanması açısından ise 400 MPa pres kuvvetinin uygun olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Dental seramik, itriya ile stabilize edilmiş zirkonya, soğuk izostatik pres, karakterizasyon

## ABSTRACT

# INVESTIGATION OF THE SYNTHESIS AND MOLDABILITY PROPERTIES OF YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA CERAMIC POWDERS FOR DENTAL APPLICATIONS

Murat Mert UZ

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Improved material technologies, as many sectors affect the development of the clinical features of the dental restoration material using well is directly involved. Today, the present clinical and aesthetic disadvantages of the materials used in the dental clinic can be solved as a result of these developments.

Basically, dental appliances are divided into two groups as metal-ceramic and all ceramic restorations. The presence of a metal compound in metal-ceramic restorations causes some problems. The metal structure with gray color does not show aesthetic appearance, especially due to poor light permeability in front tooth applications. Temperature changes are transmitted to the tooth nerve quickly due to the high thermal conductivity, leads to extreme hot and cold sensitivity. In addition, clinical data have demonstrated that they can also be reacted in patients who are allergic to the metal compound. These disadvantages possessed by the metal supported applications, researchers have directed their all ceramic restoration studies.

Ceramics have a general sense of aesthetic structure and high corrosive resistance due to the use of dental applications. In the case of ceramics, zirconium structures with high biocompatibility, which can be improved in mechanical properties, come to the forefront. In addition, zirconium exhibits aesthetic appearance with the desired light transmittance and natural color. The characteristic feature that distinguishes zirconium

from other ceramic applications is its high mechanical resistance together with its conversion mechanism when it is alloyed with various metal oxides of a defined amount and structure. Pure zirconium with polymorphic structure together with oxide additives can also determine the desired phase composition at room temperature. Compositions of magnesium oxide (MgO), cerium oxide (CeO), calcium oxide (CaO) and yttrium oxide ($Y_2O_3$) are the most frequently used oxide compounds in dental zirconium structures. Tetragonal-monoclinic phase transformation in zirconium is controlled by this stabilizing oxides and this additives provide the transformation toughness mechanism.

In the thesis study, the synthesis and moldability properties of zirconium ceramic powders stabilized with 3 mol% yttrium oxide ($Y_2O_3$) for dental application were investigated. Synthesis parameters were determined by detailed literature study. Zirconium synthesis was carried out by chemical precipitation by addition of with 3 mol% yttrium oxide ($Y_2O_3$). Commercial powder with the same chemical composition as well as the synthesized powder is also provided. After pre-sintering the synthesized powders at 1350°C, 3% and 5% of the binders were added. Chemical composition was determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and phase analysis by X-ray diffraction analysis (XRD) with particle size and distribution analysis (Mastersizer) of commercial and synthesized powder samples. The chemical composition and phase structure of the synthesized powder were found to be equivalent to international standards and the synthesis parameters were determined to be appropriate.

The molding process was carried out with cold isostatic pressing at press forces of 200, 300 and 400 MPa both to the produced ceramic powders and to the supplied commercially available stabilized zirconium powders. The molding process was carried out with cold isostatic pressing under the loads of 200, 300 and 400 MPa both to the produced ceramic powders and to the commercially available stabilized zirconium powders supplied. The final zirconia blocks were finally sintered at 1450°C for 2 hours to achieve the desired mechanical strength and density. In order to characterize the block samples, density values were determined according to Archimedes principle. Vickers hardness values and fracture toughness were evaluated against different loads. In addition, fractured surface and microstructure analysis were applied to the final blocks by scanning electron microscope (SEM). The tetragonal-monoclinic phase structure of each block was determined by X-ray diffraction analysis (XRD). The obtained data show that the commercial powder can be easily molded at 200 and 300 MPa. For the molding of synthesized powder containing 5% and 3% binder, a press force of 400 MPa was determined to be suitable.

**Keywords:** Dental ceramic, yttria stabilized zirconia, cold ısostatic press, characterization

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ

## 1.1 Literatür Özeti

Dental tedavi uygulamalarının temel hedefi; kaza, hastalık, yaşlılık vb. herhangi bir nedenle kaybedilen diş veya dişlerin işlevini kısmen veya tamamen yerine getirebilecek doğal ya da yapay malzemeler kullanılarak, ağız içindeki sağlıklı diğer dişlerle fonksiyonel bütünlüğü sağlamaktır [1]. Söz konusu işlev kayıplarının tedavisi için ise tarihsel süreçte öncelikle metal desteli seramik restorasyonlar kullanılmıştır. Fakat bu restorasyonların metal ile seramik malzemenin ısıl genleşme davranışı farkından oluşan zayıf bağlanma dayanımı, ışık geçirgenlik özelliğinin yetersiz olması sebebiyle oluşan estetik zafiyet, üretimi sonrasında metal yüzeyinde oksit tabakası oluşma potansiyeli ve metal bileşimine dayalı muhtemel alerjik etkileri gibi dezavantajlarının varlığı zamanla ortaya konmuştur [2]. Bu dezavantajlardan ötürü araştırmacıların çalışmaları metal destekli seramik restorasyonlarda kullanılacak metal desteğe alternatif çözüm geliştirmeye yönelmiştir. Çalışmalarda metal yerine basamak materyalleri denenmiş, ardından metal kalınlığı minimize edilmeye çalışılmıştır. Günümüzde ise metal desteğin tamamen kaldırıldığı tüm seramik restorasyonlar geliştirilmiştir [3]. Tüm seramik restorasyonların metal destekli olanlara göre sahip olduğu en temel avantajlar; biyouyumluluğunun metal destekli restorasyonlara göre daha yüksek olması, ışık geçirgenliği sebebiyle doğal diş yapısına benzer ve estetik yapı göstermesi, toksik ve alerjik etkiler oluşturmamaları, üretimi esnasında metal oksit oluşumu meydana gelmemesi, ısıl ve korozyon direncinin yüksek olması ve de boyutsal stabiliteye sahip olmasıdır [2], [3], [4] [5].

Tüm seramik restorasyonlar özelinde, yüksek tokluk ve elastisite modülü gibi mekanik avantajlarının yanında yüksek biyouyumluluk özelliğinden dolayı zirkonyum ön plana çıkmaktadır. Zirkonyum oda sıcaklığından erime noktasına kadar olan aralıkta üç farklı faz göstermektedir [6]. Oda sıcaklığı ile 1170°C arasında monoklinik (m), 1170°C - 2370°C aralığında tetragonal (t) ve 2370°C'den erime noktasına kadar ise kübik (k) faz yapısı görülmektedir. Bu polimorf yapı içerisindeki zirkonyuma özgü en karakteristik davranış monoklinik-tetragonal faz dönüşümü esnasındaki %3-4'lük hacimsel değişimdir. Bu değişim zirkonyumun saf halde kullanımının önünü kapatmaktadır. Araştırmacılar malzeme stabilitesini destekleyen kalsiyum oksit (CaO), itriyum oksit ($Y_2O_3$), magnezyum oksit (MgO), seryum oksit (CeO) gibi oksitlerin zirkonyumla birlikte tetragonal–monoklinik faz dönüşümü sırasında oluşan stresin ve hacimsel değişimin kontrolünün yanında sertliğini de yükseltilebildiğini ortaya koymuşlardır [7]. Dental uygulamalarda kullanılan zirkonyum esaslı yapılar; magnezyum kısmi stabilize zirkonya (Mg-PSZ), zirkonyumla güçlendirilmiş alümina (ZTA) ve itriyum tetragonal zirkonya polikristalleri (Y-TZP) olarak karşımıza çıkmaktadır [8]. Bunların yanı sıra 8 mol CaO ilavesi ile oluşturulan $CaO\text{-}ZrO_2$ ve 12 mol seryum ile stabilize edilmiş $CeO\text{-}ZrO_2$ yapıları, dental implantolojide kullanılan diğer zirkonyum yapılarına örnek gösterilebilir [9], [10],[11].

Magnezyum ile kısmi stabilize edilmiş zirkonya (Mg-PSZ), %8-10 MgO ilavesi ile kübik zirkonya yapısı içindeki tetragonal fazlardan meydana gelmektedir. Fakat yüksek sinter sıcaklığı ihtiyacı ve magnezyumun kimyasal kompozisyonundaki silisyumdioksitin uzaklaştırılamaması sebebiyle medikal uygulamalarda kullanımı daralmaktadır [9].

Zirkonyumla güçlendirilmiş alümina (ZTA), biyoseramik olarak kullanılan bir diğer zirkonya seramik yapısıdır. Medikal alanda kullanılmak üzere tasarlanan ZTA'nın yüksek mekanik dirence sahip olabilmesindeki en temel şart, alümina matris içerisinde zirkonyum yapısının homojen dağılımıdır [12]. Ticari örnekler göz önüne alındığında zirkonya ile güçlendirilmiş alümina, ısı stabilitesini artırmak amaçlı seryum ilavesi ile geliştirilmiştir [10].

İtriyum tetragonal zirkonya polikristalleri (Y-TZP), dental uygulamalara yönelik en sık kullanılan zirkonyum yapılarıdır ve yapısında %3 mol itriya ($Y_2O_3$) bulundurmaktadır.

$Y^{3+}$ ve $Z^{4+}$ iyonlarının zirkonyum yapısı içerisinde dağılımıyla oda sıcaklığında tetragonal yapıya sahip zirkonya seramik yapıları elde edilmektedir. Tane boyutuna ve sinterleme şartlarına bağlı olarak mekanik özellikleri istenilen seviyelere getirilebilmektedir [8]. 3Y-TZP'nin dental son ürün olarak kullanımı, zirkonyum blokların yumuşak işlenmesinin ardından sinterizasyonu veya yüksek derecede sinterlenmesinin ardından CAD/CAM uygulanması ile mümkün olmaktadır [13]. Diğer zirkonya yapıları ile kıyaslandığında 3Y-TZP'nin daha yüksek bir mekanik mukavemet göstermesi önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Mekanik açıdan dental uygulamalara uygun hale getirilebilen zirkonyum sistemlerinin biyouyumlulukları konusunda da birçok çalışma yapılmıştır. İn vitro olarak farklı hücre dizileri kullanılarak Ca-PSZ ve Y-PSZ'nin toksik potansiyelinin araştırıldığı çalışmada olumlu sonuçlar raporlanmıştır [9]. Rimandi ve ark., zirkonyum ile titanyumu bakteri kolonizasyonu açısından kıyasladıkları çalışmalarında, erken dönemde zirkonyumun üzerinde daha az bakteri olduğunu belirtmişlerdir [14].

Dental uygulamalarda önemli bir kriter de aşınma direncinin doğal diş yapısına yakın olmasıdır. Porselenin mikroyapısı veneer seramik uygulamalarında zamanla karşıt dişte aşınmaya sebep olurken, zirkonyumun kuron uygulamalarında böylesine bir dezavantaj ortaya çıkmamıştır [15], [16]. Batson ve ark., kuron malzemesi olarak lityum disilikat, zirkonyum ve metal-seramik malzemeleri kıyasladıkları çalışmalarında zirkonyum kuronlarının yüksek klinik özelliklerinin olduğu, uluslararası sağlık servisi standartlarına da uygun olduğu bildirilmiştir [15]. Kohal ve Klaus ise çalışmalarında titanyum implantın mevcut gri renginin estetik sorunlara neden olduğunu ortaya koymuş, karakteristik rengi, biyouyumlu yapısı ve ağız sistematiğine uygun mekanik direnç özelliklerinden dolayı zirkonyumun kullanılmasını önermişlerdir [17]. Ayrıca zirkonyum dental implant materyalinin yanı sıra, kaplama olarak zirkonyumun kullanıldığı dental materyaller de çalışmalarda yer almaktadır. Tavşan tibiasına yerleştirilen zirkonya kaplanmış implantlarda kemik doku oluşumunu inceleyen Sollazo ve ark., kemik oluşumunun zirkonya yüzeylerde yeterli ve güçlü şekilde oluştuğunu ortaya koymuşlardır [18], [19].

İtriya ile stabilize edilmiş zirkonyanın sentezi konusunda kimyasal çöktürme ve sol jel metotları literatürde en sık kullanılan yöntemlerdir. Maridurai ve ark., itriyum stabilize zirkonyanın sentezini kimyasal çöktürme ile başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir [20]. Yine kimyasal çöktürme ile Lamas ve ark., 2,8 mol değerinden 12 mol değerine kadar itriya ile stabilize ettikleri zirkonyanın faz analiz incelemesini gerçekleştirmişlerdir [21]. Zarkov ve ark. ise sol jel, sol jel yanma ve kimyasal çöktürme ile sentezledikleri itriya stabilize zirkonya seramiklerde, sol jel ve sol jel yanma yöntemlerinin kaplamaya daha elverişli sonuçlar oluşturduğunu ortaya koymuşlardır [22].

Sinterleme kademesi, zirkonya restorasyonların üretilmesi adına kritik bir adım olup; göreceli olarak daha az sert ve poröz bir yapıdaki zirkonyanın ısıl işleme tabi tutulmasıdır. Bu işlemle parçacıklar arası bağ oluşumu kuvvetlenir, poröz yapı ortadan kaybolur ve yüksek yoğunluk değerlerine erişilebilir. Sinterleme parameterleri başta sertlik ve yoğunluk olmak üzere malzemenin temel fiziksel özelliklerinin istenilen değerlere çekilmesini sağlamaktadır [23], [24], [25].

Sentezlenen tozlara şekil verilmesi ve sinterlenmesi üzerine yapılan çalışmalar ise 800°C-1650°C aralığında son sinter sıcaklığı ile soğuk izostatik presleme yöntemleri üzerine yoğunlaşmıştır. Bu konuda Shah ve ark., 3Y-TZP'ye 800°C-1350°C aralığında sinterleme uygulamışlar ve nihai yoğunluğu yaklaşık 6 g/cm$^3$ bulmuşlardır [26]. Yine soğuk izostatik presle şekillendirmeyi konu alan bir başka çalışmada 1650°C'ye varan yüksek sinterleme sıcaklıkları ticari zirkonya bloklara uygulanmış, 6–6,06 g/cm$^3$ arası yoğunluklar elde edilmiştir [24]. Kaya ise yaptığı çalışmada soğuk izostatik pres ile şekil vermenin sinterleme esnasında numunede oluşan küçülmenin eşit ve her yönde meydana geldiğini tespit etmiş, tek eksenli presin bu avantajı sağlayamayacağını, kullanılmasının doğru olmayacağını ortaya çıkarmıştır [27]. Yine sinterleme ve kalıplama konusunda çalışan Kaplan, teorik yoğunluğa 1450°C sinterleme sıcaklığı kullanılarak erişilebileceğini ve soğuk izostatik presleme uygulamasında 100 MPa kuvvetinin yeterli olduğunu bildirmiştir [28].

## 1.2 Tezin Amacı

Tez çalışması çerçevesinde ilk aşamada ticari olarak ülkemizde kullanılan itriya stabilize zirkonya seramik tozunun ekonomik bir şekilde sentezlenmesi; ikinci aşamada ise sentezleme işleminin ardından dental restorasyonda kullanılma amacıyla itriya stabilize zirkonya tozunun kalıplama çalışmalarının gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Diğer bir hedefimiz de günümüzde dental uygulamalarda yurtdışı kaynaklı dental zirkonyum kalıp malzemelerinin hem hammaddesinin hem de şekil verme prosesinin ülkemizde gerçekleştirilmesidir.

## 1.3 Hipotez

Dental uygulamalara yönelik itriya stabilize zirkonyum blok üretimi iki temel adımda değerlendirilecektir;

1. Yüksek saflık ve uygun kristal yapıda itriya stabilize zirkonyum toz sentezi sağlanacak, en verimli sentez parametreleri hem literatür çalışmalarıyla hem de ticari ürün özellikleri esas alınarak belirlenecektir. Bu ürünün klinik beklentilere uygun özelliklerde sentezlenebilmesi, dental uygulamalarda kullanımı açısından kritik önem taşımaktadır.
2. Sentezlenen itriya stabilize zirkonyum tozlarının blok hale getirilmesi amacıyla kalıplama işlemleri gerçekleştirilecektir. Uluslararası standartlarda belirtilen mekanik özelliklerin yakalanabilmesi için belirlenen kalıplama yönteminin parametreleri değiştirilerek en uygun şartlar tespit edilecektir.

Böylece vücut ile uyumu yüksek, mekanik değeri dental uygulamalara el verişli blokların üretilmesi sağlanacaktır. Bu sayede tüm seramik restorasyon üretimine uygun özellikte itriya katkılı zirkonya tozundan bir örnek oluşturabilecek mekanik mukavemeti yüksek, kimyasal kompozisyonu uygun zirkonya blokların üretiminin sağlanabileceği varsayılmıştır.

# BÖLÜM 2

## ZİRKONYUM

‘’Zr’’ sembolüyle gösterilen zirkonyum, Martin Klaproth (Almanya, 1743-1817) tarafından 1789 yılında keşfedilmiştir. Oda sıcaklığında katı, atom numarası 40 ve atom ağırlığı 91,224 g/mol olan zirkonyum elementi, periyodik tabloda IVB grubunda yer alır. Zirkonyumun temel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir [27].

Çizelge 2.1 Zirkonyumun temel özellikleri [29]

| Zirkonyumun Temel Özellikleri | |
|---|---|
| Sembol | Zr |
| Atom Numarası | 40 |
| Atom Ağırlığı (g/mol) | 91,224 |
| Yoğunluk (g/cm$^3$) | 6,52 |
| Ergime Noktası (°C) | 1855 |
| Kaynama Noktası (°C) | 4409 |
| Isıl İletkenlik (Wm$^{-1}$K$^{-1)}$ (25°C)<br>(100°C)<br>(1300°C) | 21,1<br>1675<br>2094 |
| Isıl Genleşme (25°C) (K$^{-1}$) | 5,89x10$^{-6}$ |
| Elektrik Direnci (25°C) (Ω·m) | 421 |

Doğada saf halde bulunmayan zirkonyumun bilinen en yaygın mineralleri zirkon ($ZrSiO_4$) ve baddeleyit ($ZrO_2$) mineralleridir (Şekil 2.1). Baddelleyit aynı zamanda ‘Zirkonya’ ve ‘Zirkonyum Oksit’ olarak bilinir. Zirkonyum, ağırlıkça yaklaşık %0,02 oranında yer kabuğunda bulunur. Dünyada $ZrO_2$ genel olarak Brezilya’da; $ZrSiO_4$ ise Avusturya ve Hindistan’da bulunmaktadır [28].

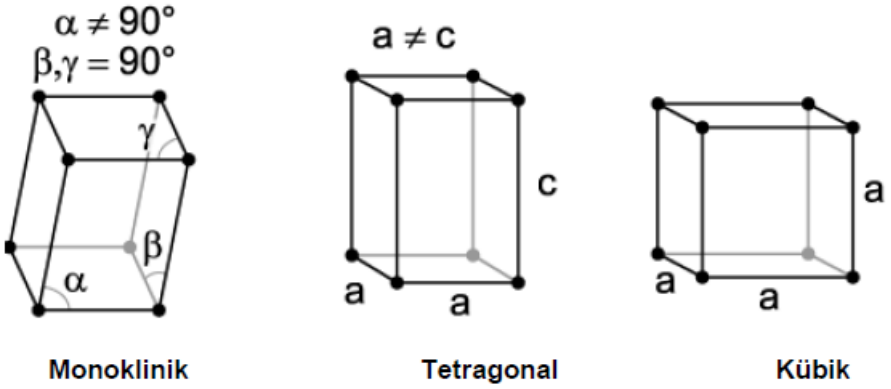



Şekil 2.1 (a) Zirkon ve (b) baddelleyit mineralleri [30]

## 2.1 Zirkonyumun Kristal Yapıları

Zirkonya polimorfik bir yapıya sahip olup, farklı sıcaklık ve basınçta farklı kristal yapılarına sahip olabilir [31].

Oda sıcaklığında zirkonyum monoklinik (m) bir kristalografik yapı gösterirken, 1170°C üzerinde %3-4'lük bir hacimsel daralma ile tetragonal (t) yapı sergilemektedir. 1170°C-2370°C sıcaklık değerleri arasında kararlı bir tetragonal yapı karşımıza çıkarken, 2370°C'nin üzerinde kübik (c) yapı oluşur. Bu sıcaklık ile ergime noktası olan 2680°C arasında kübik yapı kararlı olmaktadır [31], [32]. Üç kristalografik yapı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

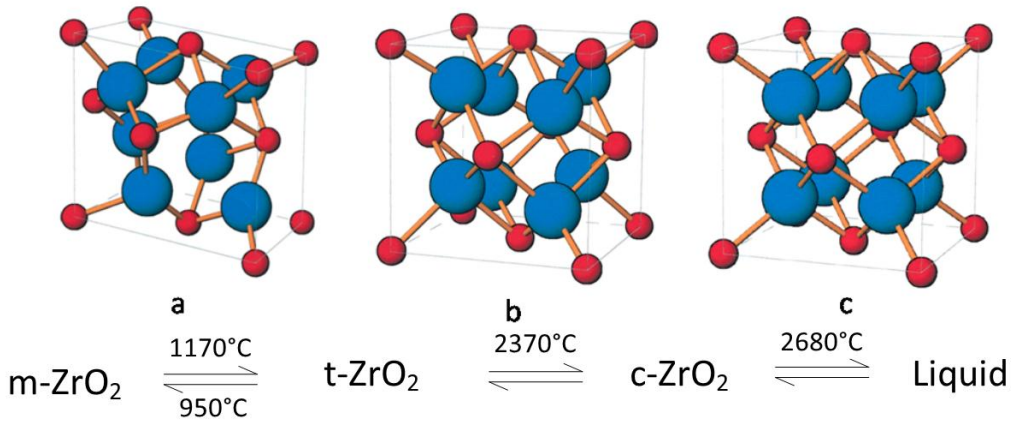



Şekil 2.2 Zirkonyumun monoklinik, tetragonal ve kübik kristal yapıları [31]

Şekil 2.3'de zirkonyaya ait kristal yapılar verilmiştir. Atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında zirkonyum, monoklinik olarak bulunur. Monoklinik zirkonyum atomu O-Zr-O bağlarının uzunluğu ile yedi oksijen ile komşu şekildedir. Ayrıca değişken bağ uzunluğuna sahiptir. Oksijen atomları (100) düzleminde yer alır ve bu düzlem Zr atom tabakası ile iki paralel düzleme ayrılır [33], [34]. Zirkonyumun bir diğer polimorfu olan

tetragonal fazda, c-ekseni boyunca kristal latiste bir çarpılma ve yine c-ekseninde bulunan sıralı O atomlarının yer değişimi görülmektedir. Tetragonal fazdaki $Zr^{4+}$ iyonu, sekizli koordinasyona sahiptir. Oksijen iyonları, dört adet düzleşmiş tetrahedron şeklindedir. 90° döndürülmüş uzamış tetrahedron yapısında 2.065Å ve 2.455Å mesafede bir distorsiyonu bulunmaktadır [34].

Yaklaşık olarak 2370°C'den ergime noktasına kadar kararlı faz olan kübik yapıda, $Zr^{4+}$ iyonunun eşit iki tetrahedral ile sıralı, oksijen iyonları ile de sekizli simetri yapısına sahip, $CaF_2$ (yüzey merkezli) yapıdadır [34].




Şekil 2.3 Zirkonya kristalografik yapıları: (a) monoklinik, (b) tetragonal ve (c) kübik (kırmızı atomlar zirkonyumu mavi atomlar oksijeni göstermektedir) [35]

Monoklinik, tetragonal ve kübik yapılara ait kristalografik bilgiler, Çizelge 2.2'de verilmiştir. Tetragonal-monoklinik faz değişimi esnasında meydana gelen hacimsel artış, tabloda verilen teorik yoğunluk değerleriyle de desteklenmektedir. Birim kafes en yoğun olarak tetragonal yapıda bulunurken (6,10 $g/cm^3$), monoklinik yapının yoğunluğunun en düşük olduğu (5,68 $g/cm^3$) ortaya konmuştur. Bu üç polimorfa ek olarak, zirkonyanın yüksek basınçta ortorombik kristal yapıya sahip olabildiği görülmüştür [33].

Çizelge 2.2 Zirkonyum polimorflarının latis parametreleri ve yoğunluk değerleri [31]

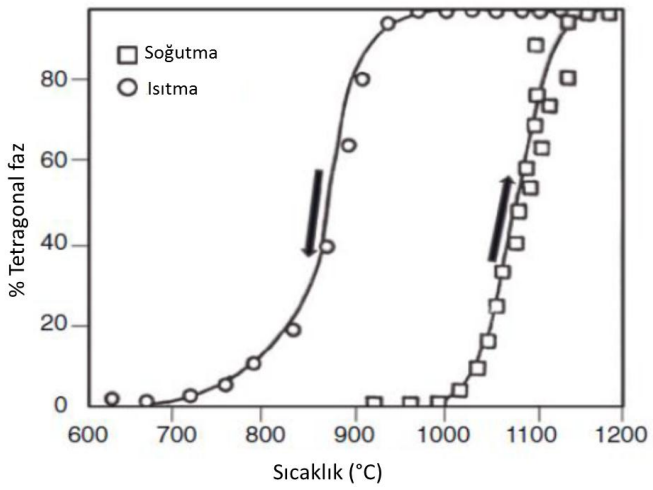
| Kristal yapı | Latis parametreleri (nm) | | | Açı | Yoğunluk ($g/cm^3$) |
|---|---|---|---|---|---|
| | a | b | c | | |
| Monoklinik | 0,5156 | 0,5191 | 0,5304 | 98°9' | 5,68 |
| Tetragonal | 0,5094 | - | 0,5177 | 90° | 6,10 |
| Kübik | 0,5124 | - | - | 90° | 6,09 |

Oda sıcaklığında monoklinik yapıda bulunan saf zirkonyanın tetragonal faz yapısına geçişi, martenzitik bir yapı gösteririr. Monoklinik ve tetragonal fazın temel özellikleri Çizelge 2.3'te verilmiştir [36].

Çizelge 2.3 Tetragonal ve monoklinik zirkonyanın özellikleri [37]

| Özellikler | Monoklinik | Tetragonal |
|---|---|---|
| Yoğunluk (g/cm$^3$) | 5,68 | 6,10 |
| CTE, lineer 20°C (µm/m-°C) | 7 | 12 |
| Erime Noktası (°C) | 2681 | 2847 |

Yarı kararlı tetragonal fazın monoklinik yapıya dönüşümü, martenzitik dönüşüm olup tersinir bir karaktere sahiptir (Şekil 2.4) . Martenzitik t-m dönüşümü termal etkiyle ya da dışarıdan harici bir stres uygulaması sırasında tetiklenir. Tetragonal $ZrO_2$'nin strese bağlı martenzitik transformasyonu tokluğu arttırır, dönüşüm toklaşması mekanizmasının temelini oluşturur. Termal etkiyle söz konusu dönüşümün gerçekleşmesi ise soğutmada yaklaşık 950°C'de ve ısıtılırken 1170°C'de gerçekleşir [38].




Şekil 2.4 Saf zirkonya ısıtma–soğutma durumuna göre tetragonal faz oranı grafiği [39], [40]

## 2.2 Zirkonya Dönüşüm Toklaşması

Garvie ve arkadaşları, ''Ceramic Steel'' adlı makalelerinde, çatlak ucundaki gerilim alanında yarı kararlı tetragonal zirkonyanın, monoklinik yapıya dönüşmesi sayesinde zirkonya seramiklerinin hem tokluklarının hem de dayanımlarının arttığını göstermişlerdir. Bu mekanizmanın temeli tetragonal–monoklinik faz dönüşümü esnasında oluşan %3-4'lük hacim artışına dayanır. Çatlağın oluşturduğu gerilim sayesinde faz dönüşümü gerçekleşir, bu dönüşümle de hacim arttığı için malzemenin tokluğu artış gösterir.

Tetragonal yarı kararlı yapı, ilerleyen çatlağın oluşturduğu gerilme alanı etkisiyle kararlı monoklinik yapıya dönüşür ve termodinamik olarak dönüşüm toklaşması, Eşitlik 2.1'de gösterilen gerilim yoğunluğu faktörünün değişiminin tespiti ile tanımlanabilir. Çatlak ucu yoğunluk faktörü ($K_{tip}$) uygulanan gerilimden (K) daha düşük olduğunda ($\Delta K<0$ durumunda), çatlak ucunda koruma mekanizması oluşur [36].

$$\Delta K = K_{tip} - K \infty \quad (2.1)$$

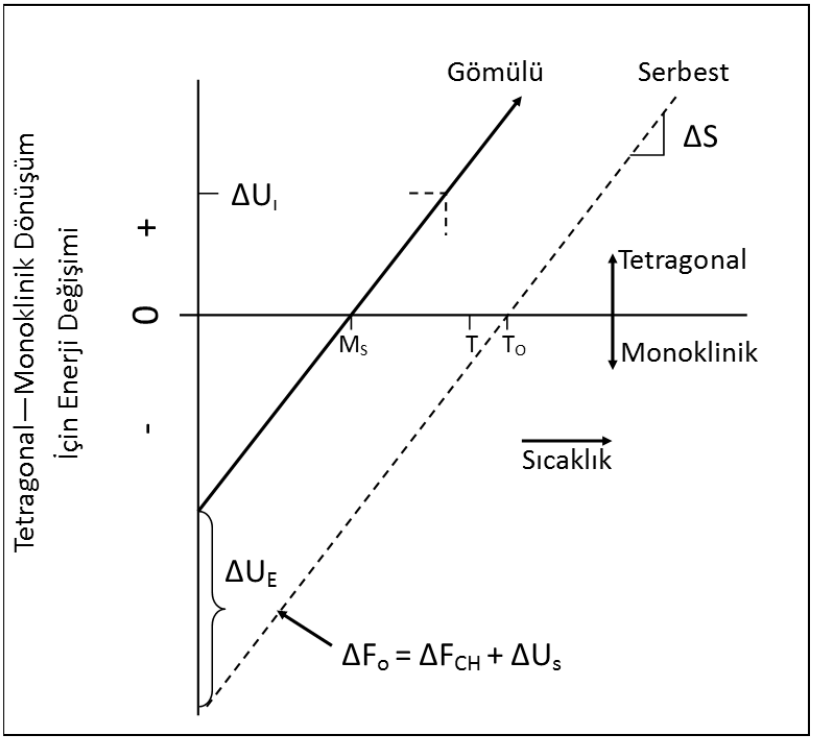
Seramik zirkonya yapıları için kritik öneme sahip olan t-m dönüşümünün termodinamik olarak, dönüşüm toplam serbest enerjisi değişiminin karakterize edilmesiyle açıklanabilir. Bu değişim, farklı yollarla gerçekleşebilir:

1. Tetragonal fazın, matris içerisinde dağılımıyla deformasyon serbest enerjisi değişimindeki artış,
2. Yüzey enerjisi değişimindeki artış,
3. Stabilizatör oksitler aracılığıyla kimyasal serbest enerjideki düşüş.

Bu yöntemlerle oluşabilecek dönüşüm için gerekli birim hacim başına toplam enerji değişimi ($\Delta G_{TM}$) Eşitlik 2.2'de belirtilmiştir.

$$\Delta G_{TM} = - \Delta F_{CH} - \Delta U_e + \Delta U_s - \Delta U_1 \quad (2.2)$$

Tetragonal–monoklinik dönüşüm için gereken enerji değişiminin grafiği Şekil 2.5'te verilmiştir. Grafikte $\Delta U_1$ etkileşim enerji yoğunluğunu, $\Delta U_s$ yüzey serbest enerjisindeki değişimi, $\Delta U_e$ dönüşüme bağlı deformasyon enerji değişimini ve $\Delta F_{CH}$ kimyasal serbest enerji değişimini göstermektedir [36], [41].




Şekil 2.5 T-M dönüşüm için enerji değişim grafiği [36]

T-m dönüşümün yol açtığı bu dönüşüm toklaşması üç farklı durumda meydana gelebilir [31], [42], [43], [44];

1. Mikro çatlak oluşumu
2. Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması
3. Baskı gerilimli yüzey tabakası oluşumu

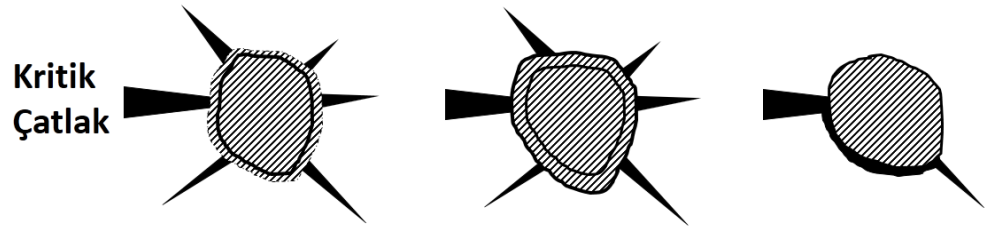
### 2.2.1 Mikro Çatlak Oluşumu İle Dönüşüm Toklaşması

Mikro çatlak oluşumu ile dönüşüm toklaşması mekanizmasının temeli, tetragonal–monoklinik faz dönüşümü esnasında ortaya çıkan yaklaşık %3'lük hacimsel genleşme sonucu oluşan mikro çatlakların, yapı içerisinde ilerleyen çatlağı saptırabilmesidir.

Dönüşüme uğrayan zirkonya tanelerinin etrafında tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında meydana gelen hacim artışı sebeiyle mikro çatlaklar oluşur. Oluşan bu mikro

çatlaklar, ilerlemekte olan büyük çatlağın enerjisini sönümler. Böylece zirkonya seramiğinin tokluğunda önemli ölçüde artış gözlemlenir (Şekil 2.6).

Söz konusu mekanizmanın oluşması ve seramiğe tokluk kazandırılmasındaki kritik noktalar; $ZrO_2$ bünye içerisindeki hataların miktarı, yapıdaki zirkonya miktarı ve tane boyutudur. Tane boyutunun kritik değerin altında olması durumunda dönüşüm gerçekleşmeyecek, üstünde olması durumunda ise ani dönüşüm oluşacaktır [44], [45].




Şekil 2.6 T-M faz dönüşümünde mikro çatlak oluşumu ve çatlağın sapması [46]

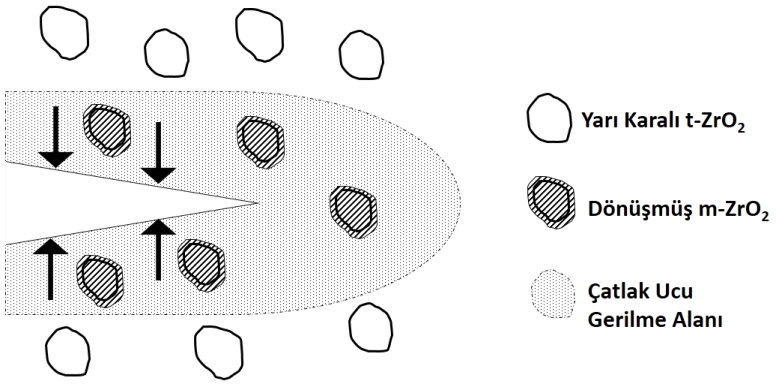
### 2.2.2 Gerilim Güdümlü Dönüşüm Toklaşması

Zirkonya seramiği, sinter sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara soğurken, yaklaşık 1170˚C'de t-m dönüşümüne uğramaktadır. Bu dönüşümü engelleyecek iki olgu mevcuttur. Bunlardan birincisi, zirkonya tanelerinin çok küçük (<0,5 µm) olması durumu, bir diğeri de yapının ana fazından gelen baskı kuvvetinin taneler üzerinde etki göstermesi durumudur. Anafazdan gelen bu baskı kuvveti sonucu dönüşüme uğramayan taneler, yarı kararlı tetragonal faz şeklinde kalırlar. İşte bu yarı kararlı tetragonal yapının monoklinik hale dönüşümü, ''gerilim güdümlü dönüşüm'' olarak adlandırılır.

Yarı kararlı tetragonal yapı içerisinde bir çatlak oluşumu meydana gelirse, oluşan çatlağın etki alanında ve ucunda bir gerilim bölgesi oluşur. Oluşan bu gerilim, yarı kararlı yapıyı etkisi altında tutan ana faz etkisini ortadan kaldırır. Yapı üzerinde bu sefer çekme gerilimi etkili olur ve çekme gerilmesi, yarı kararlı tetragonal fazın monoklinik faza dönüşümünü sağlar.

Tetragonal–monoklinik dönüşüm sırasında hacimce genleşme oluşur ve basma geriliminin de etkisiyle martenzitik dönüşüm olur. Tetragonal–monoklinik martenzitik dönüşümü Şekil 2.7'de gösterilmiştir.

Bahsedilen tüm bu reaksiyon, çatlağın seramik bünye içerisinde ilerlemesi için ilave bir enerjiye ihtiyaç duymasını sağlayacak, bu da seramik bünyenin dayınımının ve tokluğunun artmasına yol açacaktır. Gerilim güdümlü dönüşüm toklaşması mekanizmasının oluşumu zirkonya kritik tane büyüklüğü, ana fazın bası gerilmesi ve zirkonya bileşimi ile çok yakından ilişkilidir [46], [47].



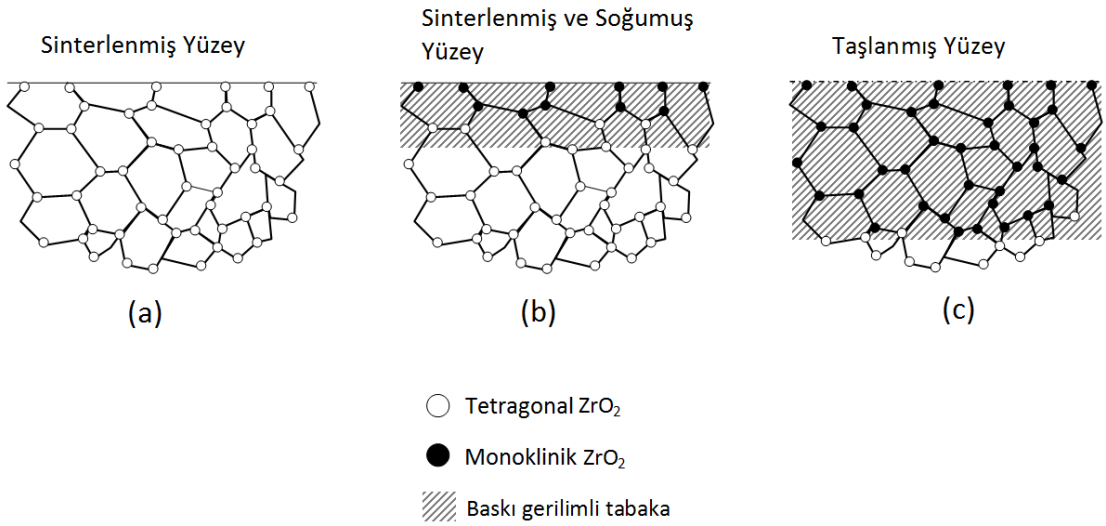

Şekil 2.7 T-M martenzitik dönüşümü [31]

### 2.2.3 Baskı Gerilimi İle Yüzey Tabakası Oluşumu

Tokluğu artırılmış zirkonya seramiklerinde t-m faz dönüşümü ile oluşan gerilimler, yüzeyde karşılaşılan herhangi bir hidrostatik baskının olmaması ile seramik yüzeyinde bir baskı gerilimli alanın oluşmasına neden olur.

Fiziksel bir işlem olan yüzey taşlaması ile seramik yüzeyinde bir baskı gerilimi oluşturulabilir. Taşlama işlemi, yarı kararlı tetragonal tanelerin monoklinik dönüşümünü ilerletir ve yüzeyin yaklaşık olarak 10-100 µm derinliğinde baskı alanı oluşturur. Oluşan bu baskı gerilimi, bünyedeki ana fazın mekanik direncini önemli ölçüde arttırmaktadır.

Bu mekanizma ile dayanım artışını etkileyen temel parametreler yüzey kalınlığı ve parlatma işlemi şartlarıdır [44], [48], [33], [37]. Baskı gerilimli yüzey tabakalarının oluşumunun şematik gösterimi Şekil 2.8'de sırasıyla sinterlenmiş yüzeydeki zirkonya taneleri (a), ana faz yapısında oluşan baskı gerilimi (b) ve taşlama ile baskı gerilimli tabakanın genişlemesi (c) gösterilmektedir [49].




Şekil 2.8 Baskı gerilimi ile yüzey tabakalarının şematik gösterimi [49]

Dönüşüm toklaşması mekanizması, yukarıda bahsediliği gibi birden fazla şekilde seramik bünyede meydana gelebilir ve zirkonya yapılarının kullanım bölgelerinde mekanik mukavemetinin artmasına sebebiyet verir. Temel olarak yapı içerisindeki büyük çatlağın, tetragonal-monoklinik dönüşümün oluşturduğu hacim artışı etkisiyle ilerlemesi engellenmektedir ve seramik yapının tokluk değeri yükselmektedir. Zirkonya yapılarının dental implantolojide kullanımını sağlayan en temel özellik de tokluk faktörünün artabilmesidir.

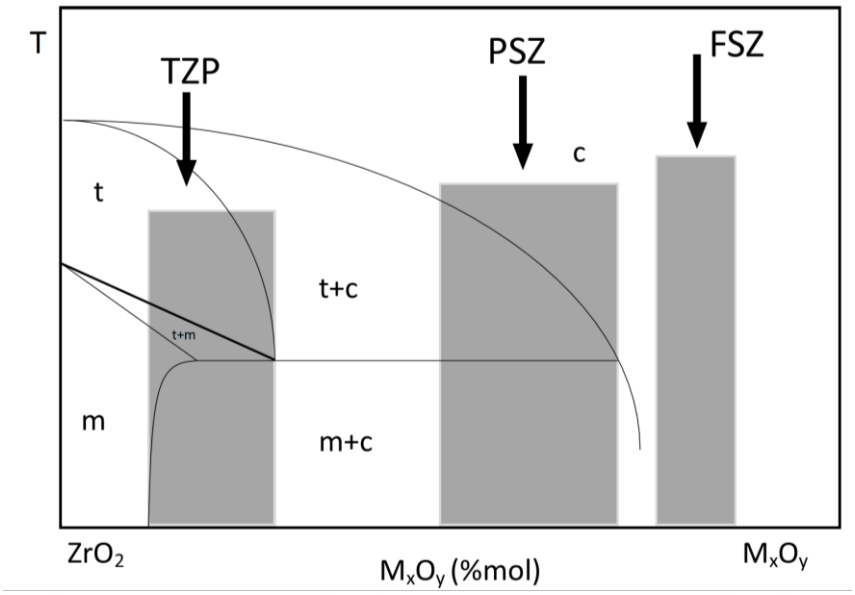
# BÖLÜM 3

## STABİLİZE ZİRKONYA

Zirkonyanın tetragonal–monoklinik faz değişimi esnasında yaşanan %3-4'lük hacimsel hacimsel değişiklik, saf zirkonya seramiğinde kırılma sınırlarını aşıp, bünye içerisinde çatlaklara sebep olmaktadır. Bu durum saf zirkonyanın endüstriyel uygulamalarını bir hayli kısıtlamaktadır [44].

Tetragonal – monoklinik dönüşümü sayesinde hem sertlik hem de tokluk özelliklerinin arttıralabileceği üzerine yapılan çalışmalar [50], zirkonya seramiklerin fabrikasyonu açısından çok önemli bir yer taşımaktadır. Bu çalışmalar, sadece zirkonya için değil, diğer bütün mühendislik seramiklerini de etkilemiş, çok sayıda araştırma yapılmasına yol açmıştır.

CaO, MgO, $Y_2O_3$ veya $CeO_2$ gibi stabilize edici oksitlerin katkı maddesi olarak kullanılması ile, zirkonya ana fazlı seramiklerde istenilen kristal yapıyı oda sıcaklığında tutmak mümkündür. Dolayısıyla bu stabilazyon işlemi, strese bağlı t-m dönüşümünü kontrol etmeye ve verimli bir şekilde çatlak yayılımını durdurmaya izin verir. Endüstriyel alanda kullanımı kısıtlayan tokluk zaafiyeti de bu sayede ortadan kalkar, yüksek tokluk elde edilir [8]. Şekil 3.1'deki faz diyagramında kısmi stabilize zirkonya (PSZ), tamamen stabilize zirkonya (FSZ) ve tetragonal zirkonyum polikristalleri (TZP) yapılarının $ZrO_2$ ve metal oksitlerle olan ilişkisi görülmektedir [51], [52]. Metal oksit miktarıyla zirkonya yapılarının belirlendiği, artan metal oksit miktarı ile de tetragonal zirkonyum polikristallerinden (TZP), tamamen stabilize zirkonya (FSZ) yapılarına doğru geçiş olduğu Şekil 3.1'den anlaşılmaktadır.




Şekil 3.1 $ZrO_2$ – metal oksit ikili faz diyagramı şematik gösterimi [51], [52]

### 3.1 Tamamen Stabilize Zirkonya

Kullanılan stabilize edici oksitlerin miktarı tetragonal, monoklinik veya kübik fazların seramik bünye içerisindeki oranlarını doğrudan etkilemektedir [8]. Kübik formda tamamen stabilize edilmiş zirkonya elde etmek için molce %16 MgO, %16 CaO veya %8 $Y_2O_3$ ilave materyal kullanılmaktadır. Tamamen stabilize zirkonya, yaklaşık 2500°C'ye kadar herhangi bir faz dönüşümüne uğramaz. Isıl şok dayanımında ve sertliğinde meydana gelen artış, endüstriyel olarak kullanımını sağlar [42].

### 3.2 Kısmi Stabilize Zirkonya

Stabilize edici olarak kullanılan oksitler, saf zirkonyanın ısıl işlem davranışını değiştirmektedir. Tamamen stabilizasyon için gerekli olan miktardan daha düşük oranlarda kullanılan oksit ilaveleri 1000°C ve üzerinde tetragonal faza geçiş sağlar. Oda sıcaklığına yeniden düşüldüğünde ise yapıda kübik ve tetragonal fazların karışımı görülür. Sonuç olarak, yarı stabilize olarak adlandırılan yapı oda sıcaklığında kübik, tetragonal ve düşük oranlarda monoklinik fazlardan oluşmaktadır. ''Kısmi Stabilize Zirkonya (KSZ)'' veya ''Partially Stabilized Zirconia (PSZ)'' olarak ifade edilir [44], [53].

Çizelge 3.1 MgO KSZ, $Y_2O_3$ KSZ ve CaO KSZ seramiklerinin mekanik özellikleri [44]

| Özellikler | $Y_2O_3$ KSZ $ZrO_2$ | CaO KSZ $ZrO_2$ | MgO KSZ $ZrO_2$ |
|---|---|---|---|
| Katkı Miktarı (% Ağ.) | 5-10 | 3-4,5 | 8-10 |
| Young Modülü (GPa) | 180-220 | 200-220 | 170-210 |
| Eğilme Mukavemeti (MPa) | 650-1000 | 400-650 | 440-720 |
| Kırılma Tokluğu $K_{IC}$ ($MPa.m^{1/2}$) | 6-8 | 6-12 | 6-20 |
| Sertlik (GPa) | 8-12 | 14-17 | 10-14 |

Kısmi stabilize zirkonyanın yüksek mekanik özelliklerinin temel sebeplerinden bir tanesi, bünye içerisinde bulunan farklı fazların farklı ısıl genleşme katsayısına sahip olmasıdır. Bu farklılık, katkı ilavesinin ardından yapılan ısıl işlem sırasında yapı içerisinde mikro çatlaklar meydana getirir. Mikro çatlakların oluşturduğu iç basınç, daha büyük çatlakların enerjisini soğurarak, mekanik direncin artmasını sağlar [11]. Ayrıca, kısmi stabilize bir zirkonyada, kübik matris yapıda düzenli dağılan tetragonal faza dışarıdan bir baskı gelmesi durumunda tetragonal faz %3-4'lük bir hacim artışıyla monoklinik faza dönüşüm gösterir, meydana gelen hacim artışı matris içerisinde iç stres oluşturur. İç stres bölgeleri ise çatlak ilerlemesini engeller, seramik yapının yüksek mekanik özellik kazanmasını sağlar [53]. Farklı stabilize oksitlerle oluşturulan kısmı stabilize zirkonyanın genel özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

### 3.3 Tetragonal Zirkonyum Polikristalleri

Stabilize edici oksitlerle yapılan zirkonya stabilizasyon işleminde, $Y_2O_3$'ün kısmen az kullanıldığı ve tane boyutunun küçük olduğu (yaklaşık <0,5 µm) durumlarda, sinterleme işlemi ile birlikte yarı kararlı tetragonal yapının yaklaşık %98 olduğu tespit edilmiştir. Mevcut seramik bünyenin mekanik mukavemetinin ise bu tetragonal fazın artan oranıyla yükseldiği görülmüştür [54]. Tane boyutunun 0,5 µm'nin altına düştüğü durumlarda mukavemet yaklaşık 700 MPa, kırılma tokluğu ise 6-9 $MPa.m^{1/2}$ değerlerine ulaşmaktadır.

Tetragonal zirkonyum polikristalleri TZP olarak ifade edilir. TZP yapısındaki seramik malzemeler genel olarak küçük boyutta tetragonal bir mikroyapıya sahiptir ve soğuma sonrası düşük sıcaklıklara kadar yarı kararlı bir davranış sergilemektedir. Bu durum, malzemeye yüksek tokluk ve kırılma direnci sağlar. Çizelge 3.2'de TZP'nin genel

mekanik özellikleri verilmiştir. Azalan tane boyutu ile düşük nano boyuta inildiğinde t-$ZrO_2$'nin kararlı faz eğilimi artmaktadır ve başta $Y_2O_3$ olmak üzere ilave oksit maddelerinin uygun miktarlarda ayarlanmasıyla sağlanmaktadır [7].

Stabilize edilmiş diğer zirkonyum yapılarıyla kıyaslandığında TZP'nin en temel avantajları; düşük sinterleme sıcaklığına sahip olması, küçük tane boyutu sayesinde yüksek mekanik dirence sahip olması ve ötektoid sıcaklığının daha düşük olmasıdır [47].

Çizelge 3.2 TZP genel özellikleri [44]

| TZP Genel Özellikleri | | |
|---|---|---|
| Renk | | Beyaz |
| Ergime Noktası (°C) | | 2720 |
| Kütle Yoğunluğu (g/cm$^3$) | | 6,05 |
| Termal İletkenlik (cal/cm.s.°C) | | 0,007 |
| Termal Genleşme Katsayısı ($10^{-6}$/°C) | (100°C)<br>(800°C) | 8,3<br>10,5 |
| Termal Şok Direnci (ΔT°C) | | 360 |

# BÖLÜM 4

## DENTAL UYGULAMALARDA ZİRKONYA SERAMİKLERİ

Dental implantolojide yaygın olarak kullanılan en temel malzeme titanyum olmakla birlikte, son dönemde titanyumun biyouyumluluğunu, yüzey işlemlerini, bakteriyel adezyonunu ve enfeksiyöz hastalık potansiyelini inceleyen çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca ilerleyen kullanım sürecinde korozif bir yapı sergilediği ve hastaya özgü komplikasyonları olduğu ortaya konulmuştur. Bu sebeple implantolojide son yıllarda başta yarı stabilize/tetragonal zirkonyum polikristalleri olmak üzere seramik yapılı malzemelere olan ilgi artmıştır. Bu ilginin bir diğer sebebi zirkonyumun biyouyumluluğunun ve mekanik özelliklerinin yüksek olmasının yanı sıra, estetik beklentileri de karşılıyor olmasıdır [7].

Zirkonyumun dental uygulamalarda tercih edilmesinin nedeni metal alternatiflerine oranla korozif direncinin yüksek olması yanında, diğer biyoseramiklere oranla mekanik dayanımının da yüksek olmasıdır. Güncel biyoseramiklerin kırılma dayanımları Çizelge 4.1'de verilmiştir [55]. Zirkonya esaslı yapılar, diğerlerine göre çok yüksek kırılma dayanımlarıyla öne çıkmaktadır. Özellikle simanların mekanik mukavemetleri cam seramik ve/veya diğer restorasyon materyallerini destekleyemiyorsa, zirkonyum oksit kuronlar tercih edilmektedir [56].

Çizelge 4.1 Endüstriyel biyoseramiklerin kırılma dayanım değerleri [55]

| Seramik Yapısı | Endüstriyel Ürün örneği | Kırılma Dayanımı (MPa) |
|---|---|---|
| Feldspatik | Nobel Rondo Press<br>Vitablocs Mark II<br>Sirona Cerec in-Lab Blocks | 120<br>152<br>152 |
| Lösit | Finesse All-ceramic<br>IPS Empress Esthetics<br>IPS Empress CAD | 125<br>160<br>160 |
| Lityum disilikat | IPS e.max Press<br>IPS e.max CAD | 360<br>350 |
| Cam infiltre | In-Ceram Spinell classic<br>In-Ceram Zirconia classic | 350<br>600 |
| Alüminyum oksit | Vita In-Ceram 2000 AL Cub<br>Procera AllCeram | 550<br>610 |
| Zirkonyum oksit | 3M Espe Lava Zirconia<br>Cercon Zirconia<br>DC-Zirkon<br>Vita In-Ceram YZ Cubes | 900-1200 |

Bütün bu özellikleri ile birlikte zirkonya diş hekimliğinde ortodonti, post ve destek sistemleri ile implantlarda kullanılmaktadır [57], [58], [59], [60].

Farklı birçok zirkonya temelli malzeme mevcut olmasına rağmen dental uygulamalar için Çizelge 4.2'de gösterilen üç ana malzeme ön plana çıkmaktadır.

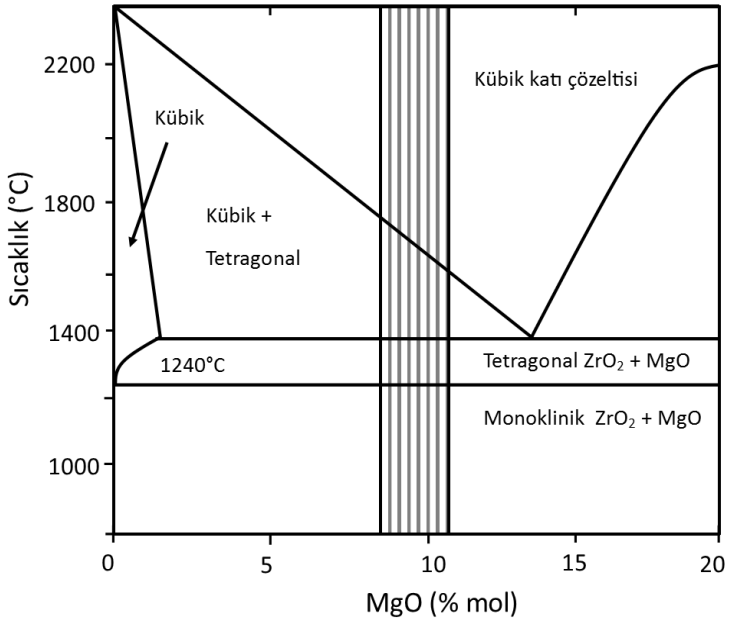
Çizelge 4.2 Dental uygulamalarda kullanılan üç temel malzeme [8]

| Dental Uygulamalarda Kullanılan Üç Temel Malzeme | | |
|---|---|---|
| 1 | Magnezyum ile Yarı Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya | Mg-PSZ |
| 2 | Zirkonya ile Toklaştırılmış Alümina | ZTA |
| 3 | Molce ~%3 İtriya ile Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya | 3Y-TZP |

## 4.1 Magnezyum İle Yarı Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya

Magnezyum ile kısmi stabilize edilmiş zirkonya (Mg-PSZ) seramiklerinin mikroyapısı, kübik stabilize ana faz içerisinde dağılmış tetragonal yapıdan oluşmaktadır. $MgO$-$ZrO_2$ sistemleri için genel olarak kabul edilen faz diyagramı Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Stabilizasyon işlemi için magnezyum oksit ilavesi molce %8-10 oranında kullanılmaktadır. Sinterleme sıcaklığı yüksek tercih edimekle birlikte (1600°C-1800°C) soğuma işlemi de kontrol edilmelidir. Mg-PSZ bünyesi içindeki tetragonal fazın

çökelmesi soğuma esnasında meydana gelir ve malzemenin kırılma dayanımının kontrol edilmesi açısından çok kritik bir önem taşır [7], [8].




Şekil 4.1 MgO-$ZrO_2$ faz diyagramı [39]

Fakat Mg-PSZ yapılarının tane boyutunun biyomedikal uygulamalar için büyük olduğu (30-60 µm) yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur. Bu durum, poröz bir yapının oluşmasına ve malzemenin aşınma dayanımının düşmesine neden olur [8]. Ayrıca Mg-PSZ seramiği üretilirken, $SiO_2$'den arındırılarak oluşturulması güçtür. Magnezyum silikatlar, düşük Mg içeren taneler ile oluşturulur. Bunun neticesinde ise tetragonal faz oranı düşer ve mekanik dirençte de düşüş gözlenir [61]. Denzir-M (Dentronic AB) biyomedikal uygulamalarda kullanılan Mg-PSZ'ye bir örnektir.

## 4.2 Zirkonya İle Toklaştırılmış Alümina

Zirkonya ile toklaştırılmış alümina (ZTA), $Al_2O_3$ matrisinin stabilize zirkonya ilavesiyle genel mekanik mukavemetinin arttırılmış halidir. Zirkonyanın doğal polimorf yapısı sebebiyle oluşan tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında, hacim artışını engelleyen karşı bir kuvvet olmadığı zaman yapı içinde %3-4'lük hacim artışı gerçekleşir. Ancak, söz konusu bu faz dönüşümü, zirkonya tanesi çevresinde bulunan

bir karşı etki sebebiyle engellenirse karşı gerilim artar. Oluşan karşı gerilim ise çatlak ilerlemesini sönümleyen bir gerilmeyi doğurur.

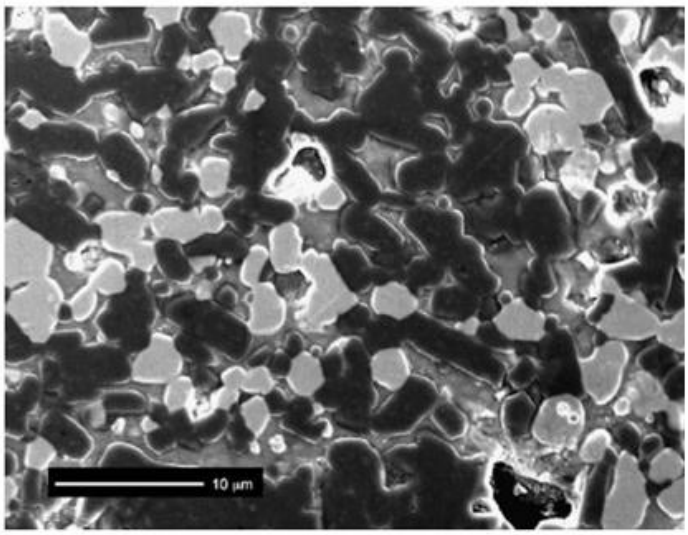
Seramiğin kırılma tokluğunu arttıran bu yapının oluşabilmesi için, tetragonal zirkonya partiküllerinin en uygun matris bünyesinde dağılması gerekir. Alümina yüksek elastisite modülü sayesinde mikroyapı içerisinde oluşan gerilimi zirkonyaya iletebilmesi ve çözünürlüğünün zirkonya içinde olmaması özellikleriyle en uygun matris malzemesidir.

ZTA'nın kimsayal ve mekanik özellikleri matris içindeki zirkonyanın dağılımına, tane boyutu ve dağılımına, hammadde bileşimine göre değişiklik göstermektedir. Genel özellikleri Çizelge 4.3'de verilmiştir [62], [63].

Çizelge 4.3 Zirkonya ile toklaştırılmış alüminanın özellikleri [62]

| Tipik Özellik | Değer |
|---|---|
| Kompozisyon (% Ağ.) | %85 alümina, %15 zirkonya |
| Renk | Beyaz |
| Yoğunluk (g/cm$^3$) | 4,1 |
| Su absorbsiyonu (%) | 0 |
| Gaz geçirgenliği (%) | 0 |
| Tane boyutu (μm) | 1,5 |
| Vickers Sertliği (HV) | 1750 |
| Eğme mukavemeti (MPa) | 760 |
| Elastisite modülü (GPa) | 310 |
| Kırılma tokluğu (MPa) | 6 |
| Termal Genleşme (25°C-1000°C) ($10^{-6}$/°C) | 8,1 |
| Termal iletkenlik (BTU) | 150 |
| Maksimum Kullanım Sıcaklığı (°C) | 1650 |

Dental uygulamalarda sıkça kullanılan bir malzeme olan zirkonya ile toklaştırılmış alümina (ZTA), seramik kompozit bir malzeme olarak değerendirilir. ZTA ticari uygulamalarına bir örnek olarak In-Ceram® Zirconia® (VidentTM, Brea, CA) verilebilir ve karakteristik mikro yapısı Şekil 4.2'deki taramalı elektron mikroskobu görüntüsünden incelenebilir [8]. Görüntüdeki parlak–beyaz bölgeler zirkonyayı gösterirken karanlık-siyah bölgeler alüminayı göstermektedir. Alümina ve zirkonya yapılarının seramik bünyede homojen olarak dağıldıkları görülmektedir ve bu durum karakteristik özellikleri malzeme içerisinde homojen kılar.

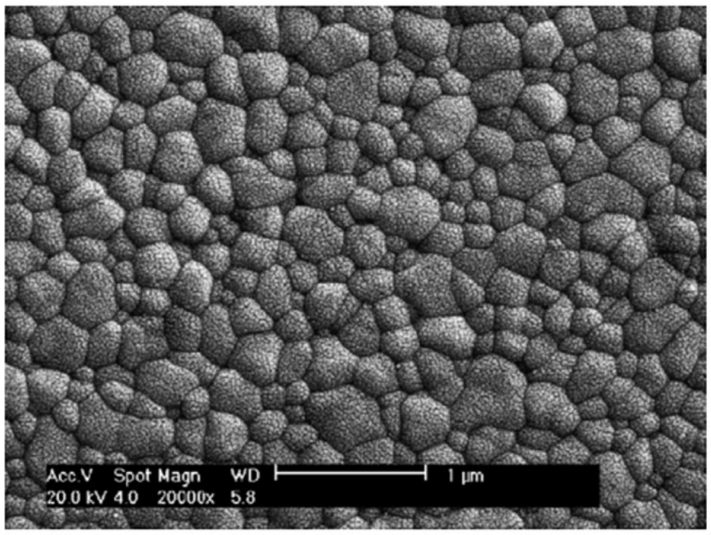



Şekil 4.2 In-Ceram®Zirconia®(VidentTM,Brea,CA)'nın SEMgörüntüsü [8]

### 4.3 Molce %3 İtriya İle Kararlı Hale Getirilmiş Zirkonya

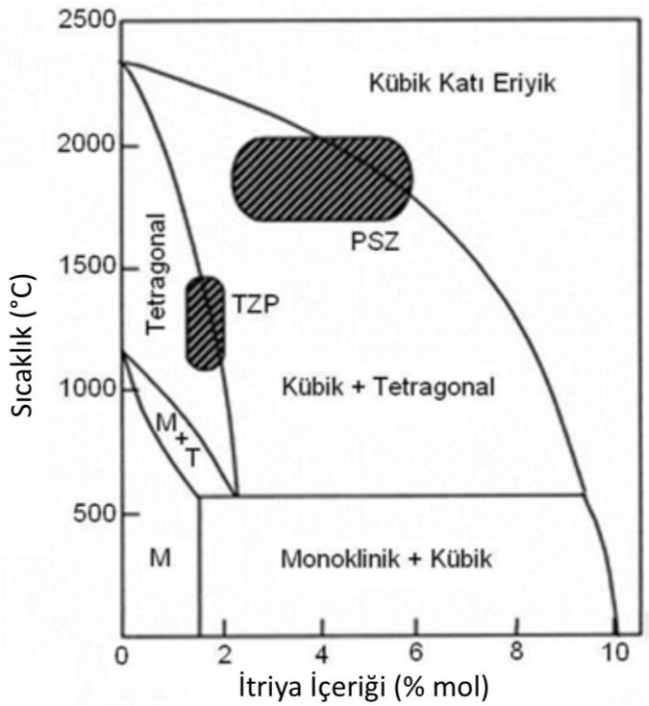
Stabilize edici oksit olarak itriyanın ($Y_2O_3$) molce %3 katkısı ile yarı kararlı tetragonal fazdan oluşan ve sinterleme işlemi ardından düzgün tetragonal tane yapısına kavuşan zirkonya seramiklerine ''%3 itriya ile kararlı hale getirilmiş zirkonya (3Y-TZP)'' denilmektedir [64].

3Y-TZP'nin mikro yapısı, sinterleme parametrelerine bağlı olarak eş eksenli ve çok küçük tane boyutuna sahiptir (Şekil 4.3). Sinterleme süresi ile sıcaklığın optimal parametrelerden uzak olması durumunda ise tane boyutu büyüyecektir. 3Y-TZP'nin tane boyutu ise özellikle mekanik mukavemetinin oluşması açısından oldukça büyük önem taşımaktadır. Tane boyutunun kritik ölçüleri aşması durumunda, seramik yapı kararsız hale geçerken, tane boyutunun 1 µm'den küçük olması durumunda ise yapı tetragonal–monoklinik faz dönüşümüne çok daha hassas olacaktır [65], [66], [67].



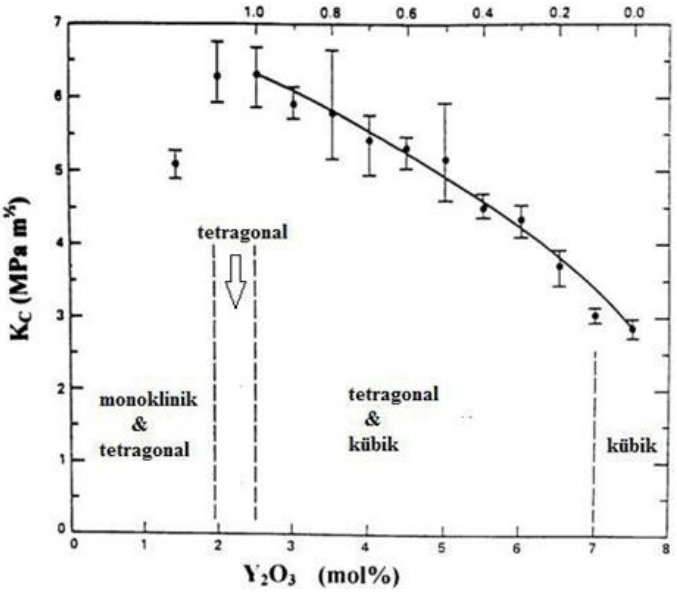

Şekil 4.3 Y-TZP SEM görüntüsü [8]

Dental uygulamalar için diş formunda üretime uygun özellik kazandırılacak 3Y-TZP blokların sinterlenme sıcaklıkları, üretici firmalara göre değişiklik göstermekle beraber, 1350°C–1550°C arasında değişmektedir. Söz konusu geniş sinterleme aralığında, yoğun faz tetragonal olmasına rağmen, kübik ve monoklinik fazın da yapıda bulunması muhtemeldir. Sıcaklık ve itriya içeriğine bağlı olarak zirkonya faz yapısı, Şekil 4.4'deki $ZrO_2$-$Y_2O_3$ faz diyagramında verilmiştir. Diyagramdan anlaşılacağı gibi, itriya içeriği arttıkça tetragonal-monoklinik dönüşüm sıcaklığı düşmektedir. Bu özellik MgO ve CaO oranlarının artmasıyla da görülmektedir. Ayrıca diyagramdan, itriyanın artmasıyla kübik faz oranının arttığı anlaşılmaktadır [47]. Chevalier ve ark., yaptıkları çalışmada, kübik fazın itriyum iyon dağılımındaki düzensizlikten kaynaklandığını ve biyomedikal uygulamalar açısından istenmeyen bir durum olduğunu belirtmişlerdir [66], [68].




Şekil 4.4 $ZrO_2$-$Y_2O_3$ faz diyagramı [27], [69]

Mukavemetin sağlanabilmesi açısından sinterleme işleminde, tane boyutu gibi parametrelerin kontrolünün yanı sıra, kimyasal kompozisyonun da itriya içeriği açısından çok doğru tayin edilmesi gerekir. Şekil 4.5'de görüldüğü üzere yüksek itriya oranlarında zirkonya seramik bünyesindeki faz yapısı değişmekte, ayrıca mekanik direnci kırılma tokluğu açısından düşüş göstermektedir [66].




Şekil 4.5 Molce $Y_2O_3$ oranı artışına göre Y-TZP'nin faz yapısı ve kırılma tokluğu değişim grafiği [11]

3Y-TZP diğer dental seramiklere oranla çok daha yüksek kırılma tokluğu (6-8 MPa.$m^{½}$) ve eğme mukavemetine (800-1000 MPa) değerlerine sahiptir. Ayrıca kimyasal kompozisyonu ve mekanik mukavemeti belirtilen temel implant standartlarını (ISO 13356, ASTM F1873) karşılamaktadır (Çizelge 4.4) [30], [66].

Çizelge 4.4 Y-TZP genel özellikleri ve standart verileri [30]

| Özellik | Y-TZP | ISO 13356 | ASTM F1873 |
|---|---|---|---|
| Kimyasal Kompozisyon | | | |
| $ZrO_2 + HfO_2 + Y_2O_3$ | >99,0 | >99,0 | ≥99,0 |
| $Y_2O_3$ | 4,5-5,4 | 4,5-5,4 | 4,5-5,4 |
| $Al_2O_3$ | <0,5 | <0,5 | ≤0,5 |
| Diğer oksitler | <0,5 | <0,5 | ≤0,5 |
| Fiziksel Özellikler | | | |
| Bulk Yoğunluk (g/$cm^3$) | 6,05 | ≥6,00 | ≥6,00 |
| Tane Boyutu (μm) | 0,2 | ≤0,6 | ≤0,6 |
| Monoklinik Faz (% hacimce) | 1 | - | ≤5 |
| Porozite (%) | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Mekanik Özellikler | | | |
| Eğme Mukavemeti (MPa) | 1,666.00 | ≥800 | >800 |
| Elastisite Modülü | 201 | - | ≥200 |

# BÖLÜM 5

## ZİRKONYA SERAMİK TOZ ÜRETİMİ

Seramiklerin ileri teknoloji alanlarında kullanımının giderek yaygınlaşması, malzeme özellikleri ve güvenilirlikleri üzerine yapılan çalışmalara olan talebi arttırmıştır [70]. Son yıllarda bu çalışmalarda malzeme performansının sadece kimyasal bileşime ve minerolojik yapıya değil, aynı zamanda imalat süreciyle de doğrudan ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır [71].

Bir polikristalin seramiğin mühendislik özellikleri, ürünü imal etmek için kullanılan üretim yöntemine bağlı olan mikro yapı tarafından kontrol edilir. Bu nedenle kimyasal kompozisyonu bilinen malzemenin üretim işlemi, malzemenin mikro yapısı ve özellikleri ile doğrudan ilişkilidir [71].

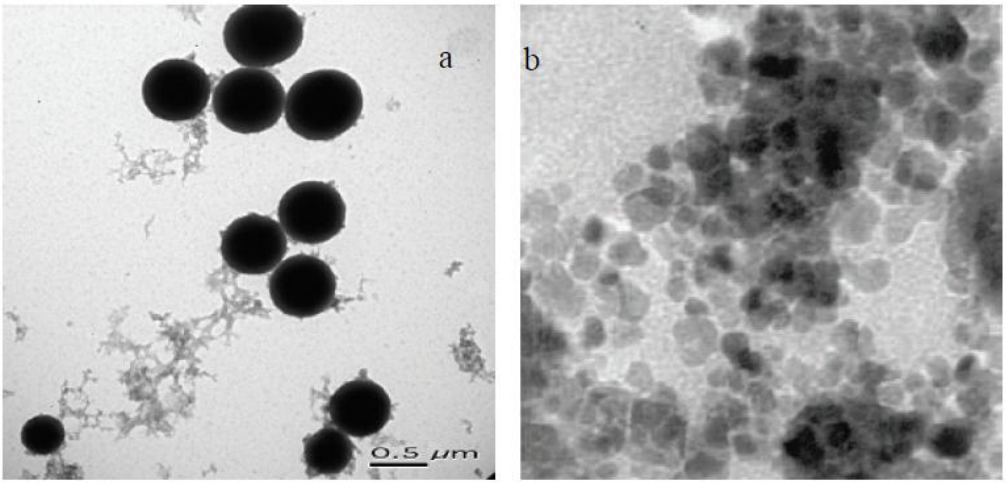
Özellikle son 20-25 yılda, yüksek kaliteli seramiklerin elde edilmesi için saflık, şekil, boyut ve boyut dağılımı belirlenmiş tozların kullanılması gerekliliği kabul görmüştür. Başlangıç tozlarının özellikleri, üretim yönteminin belirlenmesi ile istenilen mikro yapı ve malzeme özelliklerine dönüştürülür. Seramik tozlarının hazırlanması için Çizelge 5.1'de verilmiş olan birçok yöntem mevcuttur. Bu gereksinimleri karşılamak için farklı mekanik karıştırma, termal ayrışma, çökeltme veya hidroliz ile hidrotermal yöntemler önerilmiştir [72]. Öne çıkan sentez yöntemlerinin başında sol-jel, kimyasal çöktürme, öğütme-karıştırma ve yanma gelmektedir. Ayrıca gaz fazında tepkimelerin gerçekleştiği atıl gaz kondenzasyonu, lazer ablasmanı, mikrodalga plazma sentezi ve kimyasal buhar sentezi de literatürde yerlerini almaktadır [62], [73], [74], [75].

Çizelge 5.1 $ZrO_2$ tozlarının üretim ve sentez yöntemleri [72]

| Proses | Sentez Yöntemi |
|---|---|
| 1. Termal Ayrışma | a. Isıtma |
| | b. Sprey Kurutma |
| | c. Isıl Püskürtme |
| | d. Plazma Püskürtme |
| | e. Kimyasal Buhar Çöktürme |
| | f. Dondurarak Kurutma |
| 2. Çökeltme / Hidroliz | a. Nötralizasyon ve Çöktürme |
| | b. Kimyasal Çöktürme |
| | c. Birlikte Çöktürme |
| | d. Tuz Çöktürme |
| | e. Alkoksitler |
| | f. Sol-Jel |
| 3. Hidrotermal | a. Kristalleşme ve Ayrışma |
| | b. Oksidasyon |
| | c. Sentez |
| | d. RESA* |
| | e. Hidrotermal + Mikrodalga |
| | f. Hidrotermal + Ultrasonik |

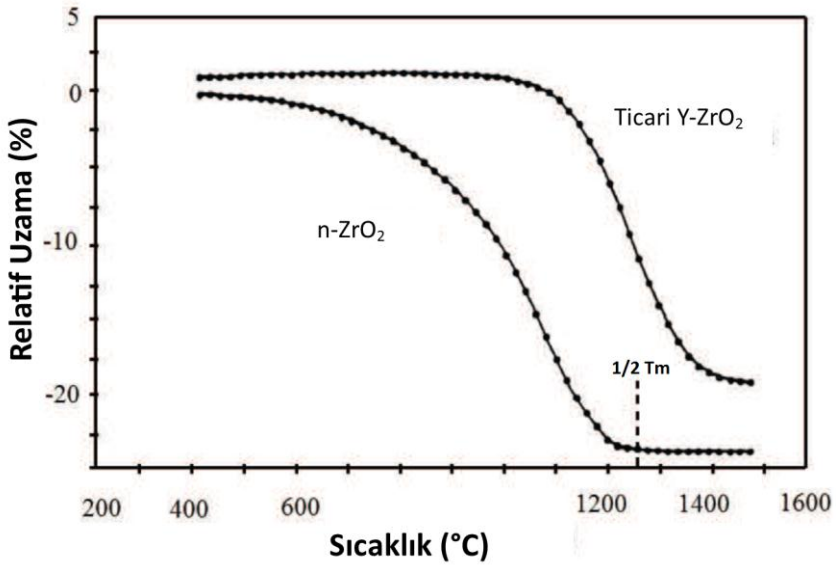
(RESA*= Reactive Electrode Submerged Arc)

Kimyasal yöntemler, genellikle mekanik yöntemlerden daha pahalı olmasına rağmen, kimyasal yöntemlerle üretim esnasında genel olarak tüm spesifik sentez parametreleri kontrol edilerek toz karakteristiği sıkı bir şekilde denetlenir (Şekil 5.1). Normalde 1 µm'den daha küçük bir tane büyüklüğüne sahip malzeme, makul bir süre içinde yüksek yoğunluklu bir ürün olabilir. Geniş partikül büyüklüğü dağılımına sahip bir toz, yeşil gövdede daha yüksek yoğunluğa yol açabilirken, bu durum genellikle konsolidasyon aşaması sırasında mikro yapı kontrolündeki zorluklara yol açabilmektedir. Tane boyutunun geniş bir aralıkta dağıldığı durumlarda büyük tanelerin varlığı, toz karakterizasyon kontrolünü bir hayli zorlaştırmaktadır. Küresel şekilli, dar bir boyut dağılımına sahip bir tozun mikro yapı kontrolü ve şekil verilebilirliği kolayca gerçekleştirilebilir [76].




Şekil 5.1 a) Sol-jel sentezi ve b) mikrodalga destekli hidrotermal yöntemi ile üretilmiş $ZrO_2$ toz örneklerinin TEM görüntüleri [75]

Nano boyutlu seramiklerin şekil alabilirlik yetenekleri, düşük sıcaklıkta (0.5 Tm'nin altında) daha iyi sinterlenebilme, sertlik-mekanik dayanımdaki artış ve düşük sıcaklıktaki süperplastik deformasyon özellikleriyle ilişkilidir. Seramik malzemelerin nano boyutta elde edilmesi sonucu yüksek yüzey alanı oluşacak, bu sayede sinterleme sıcaklığı kontrol altında tutulabilecektir. Konuyla alakalı Herring'in yaptığı çalışmada [77], tam yoğunlaşma mekanizmasının çok daha düşük sinterleme sıcaklığında gerçekleşebildiğini ortaya koymuştur.

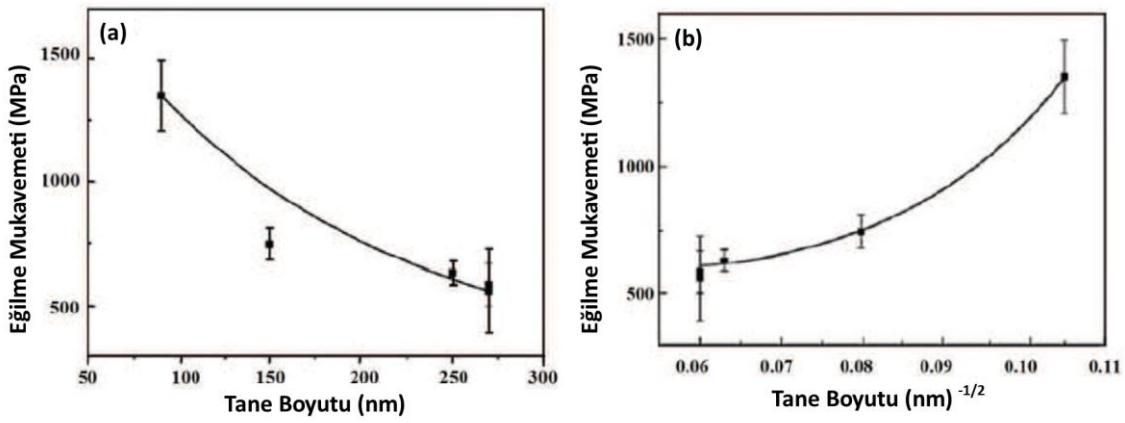



Şekil 5.2 Ticari Y-$ZrO_2$ ve nano $ZrO_2$ seramiklerinin rölatif uzama (%) ve sıcaklık grafiği [75], [77]

Şekil 5.2'de bir dilatometreyle ölçülen ticari Y-$ZrO_2$ ve nano-$ZrO_2$ tozlarının nispi büzülmesinin sıcaklıkla ilişkisi görülmektedir. Grafiğe göre n-$ZrO_2$'nin büzülmesi yaklaşık 650°C'de başlar ve numune 1200°C'de yoğun halini alır. Ticari örnekte ise 1100°C'ye kadar bir yoğunlaşma mekanizması görülmez, tam yoğunluk değeri ise 1400°C'nin üzerinde elde edilir. Nano yapılı malzemelerin sahip oldukları kısa difüzyon mesafeleri, sinterlemenin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesine neden olur [78], [79], [80].

Tane boyutunun malzeme üzerinde oluşturduğu bir diğer etki de mekanik mukavemettir. Hall-Petch denklemine (Eşitlik 5.1) göre açıklanan durumda tane boyutunun azalması ile malzemenin akma mukavemetinin artacağı ortaya konmuştur [81]. Denklemde σ akma dayanımı (MPa), $\sigma_o$ sonsuz tane boyutundaki bir malzemenin akma dayanımı, k Hall-Petch sabiti ve d ortalama tane boyutudur (mm) [82].

$$\sigma = \sigma_o + kd^{1/2} \tag{5.1}$$




Şekil 5.3 (a) Ortalama tane büyüklüğü ve (b) $ZrO_2$ örneklerinin tane büyüklüğünün karekökünün tersi ile eğilme mukavemeti ilişkisi [83]

Şekil 5.3'deki grafikler Hall-Petch tipi bir ilişkiyi takip eden nanoyapılı $ZrO_2$ numuneler için ortalama tane boyutlarındaki artışın, eğilme mukavemetinde azalmaya neden olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, bu ilişkinin mutlak bir alt sınıra sahip olması

gerektiği açıktır. Nano kristal malzemeler mikro kristal benzerlerinden daha mukavim yapıya sahiplerdir fakat mukavemetteki artışın Hall-Petch denklemine dayanan tahmini kuvvetin altına düştüğü gözlemlenmiştir [75], [83].

Kimyasal sentezleme metotlarından olan sol jel tekniği, diğer seçeneklere göre daha düşük sıcaklıklarda işlem avantajı sağlamaktadır. Laboratuvar ölçeğinde sıkça kullanılan bir yöntem olmakla birlikte, endüstriyel ortamda da uygulanır hale gelmektedir. Sadece nano toz sentezinde değil, kaplama ve fiber üretiminde de kullanılmaktadır [84].

Sol-jel yöntemiyle sentez işleminde, çözeltinin hidroliz ve kondenzasyona uğraması sonucu katı fakat kristalin olmayan bir jel yapısı meydana gelir; ardından ortamdan çözücünün uzaklaştırılması ile nano oksit ürün elde edilir [85].

Sol- jel yönteminin temel adımları aşağıda verilmektedir;

1. Ön başlatıcının hidrolizi
2. Sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu
3. Jelleşme
4. Yaşlandırma
5. Kurutma
6. Yüksek sıcaklık işlemi [84]

Kimyasal çöktürme, diğer yöntemlere oranla çok daha uygulanabilir, geliştirilebilir ve başlangıç malzemeleri açısından ekonomik olan sentez yöntemidir. Yapılan birçok çalışma sonucu çöktürme yönteminde; kurutma yöntemi ve başlangıç malzemelerinin başta aglomerasyon olmak üzere diğer ürün özellikleri açısından çok önemli olduğu görülmüştür. Bu yöntemde çözelti pH değeri, karıştırma hızı, sıcaklık, başlangıç maddelerinin saflığı gibi kriterler, seramik tozun istenilen nano boyuta ve homojen tane boyut dağılımına sahip olması için kritik önemdedir. Ayrıca bugüne kadar yapılan araştırmalarda sprey kurutma, dondurarak kurutma ve vakum altında kurutma, havada kurutma ile bunların kombinasyonlarından oluşan farklı çözelti kurutma yöntemleri üzerinde çalışılmıştır.

# BÖLÜM 6

# SERAMİK TOZ KALIPLAMA METOTLARI

Hazırlanan seramik tozlarının istenilen şekle getirilmesi, diğer endüstriyel malzemelerde olduğu gibi malzemenin tane boyutuna, üretilecek parça boyutu ve geometrisi ile üretim miktarına bağlı olarak çeşitlilik gösterir.

Seramik malzemeler başta slip ve şerit döküm, ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplama gibi birden fazla yöntemle biçimlendirilebilir. Fakat ileri teknoloji ve dental uygulamalar için ihtiyaç duyulan yüksek yoğunluğa ve mukavemete sahip ürünler izostatik kalıplama yöntemleriyle elde edilebilmektedir.

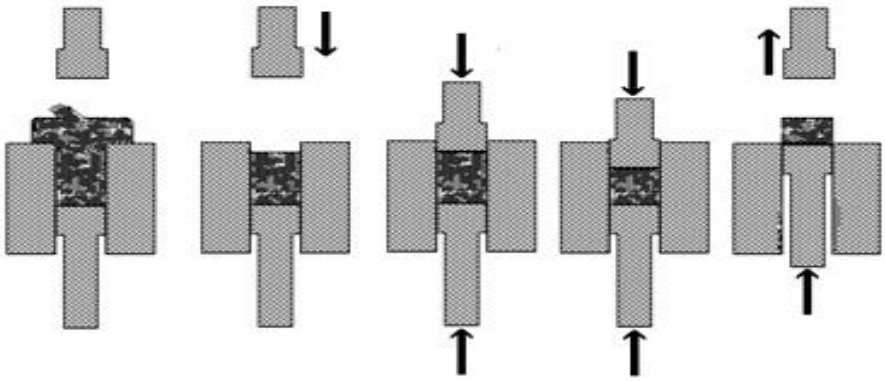
Kalıplama yöntemleri temel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

1. Kuru Presleme
2. İzostatik Presleme
    a. Soğuk İzostatik Presleme (Cold Isostatic Pressing, CIP)
    b. Sıcak İzostatik Presleme (Hot Isostatic Pressing, HIP) [51]

## 6.1 Kuru Presleme

Seramik tozlarının şekillendirilmesi için kullanılan kuru presleme yönteminde kalıp boşluğuna doldurulan seramik tozuna, katkı maddesi ve basınç etkisiyle şekil verilir. Uygulanan basınç çift veya tek yönlü olabilir. Kuru presleme yönteminin şematik gösterimi Şekil 6.1'de verilmiştir. Bu yöntemin ileri teknoloji seramik uygulamaları için kullanılamamasının temel nedeni, kalıplama basıncını seramik toz numuneye her yönden eşit olarak uygulayamamasıdır. Özellikle şekil verilmesinin ardından yüksek

sinterleme işlemi uygulanacak seramik numunelerde bu durum, pişme küçülmesinin heterojen şekilde oluşmasına neden olur.

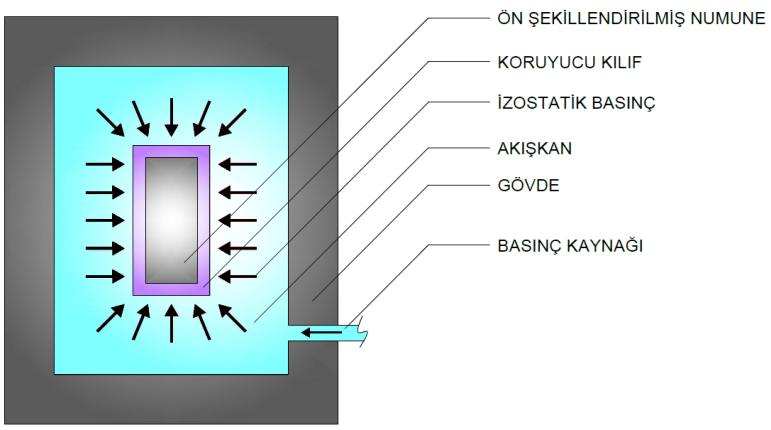


Şekil 6.1 Kuru presleme işleminin şematik gösterimi [51], [86]

Kuru presleme tekniğinde basıncın numuneye aktarımı zımba denilen, yatayda hareket eden parçalarla gerçekleştirilir. Genelde basit, küçük parçaların seri imalatı için kullanılır.

## 6.2 İzostatik Presleme

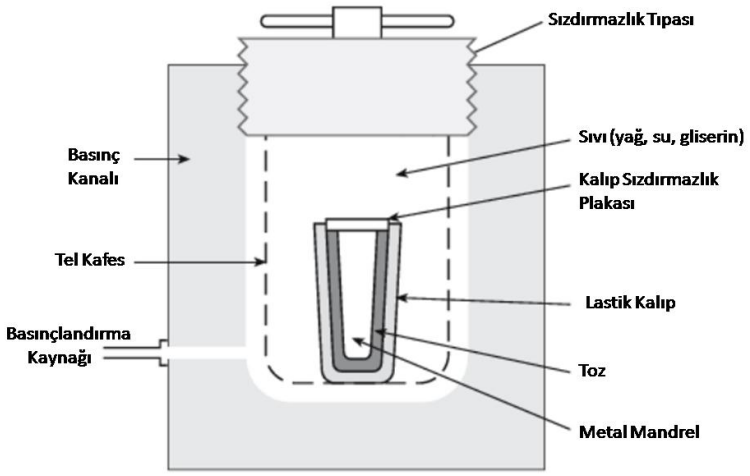
Seramik toz kütlesine bütün yönlerden ve eşit olarak basınç uygulamasıyla yapılan seramik şekil verme yönetime ‘’izostatik presleme’’ denir (Şekil 6.2). Bu metotta basıncın eşit olarak numuneye dağılması, tanelerin temas noktalarını artırır. Son ürünün homojen bir yapıda olması sağlanır. Ayrıca kalıbın iç yüzey sürtünmesi de azalmaktadır. İzostatik presleme işlemi oda sıcaklığında uygulanıyorsa ‘’Soğuk İzostatik Presleme (Cold Isostatic Pressing–CIP)’’, yüksek sıcaklıklarda uygulanıyor ise ‘’Sıcak İzostatik Presleme (Hot Isostatic Pressing–HIP)’’ olarak adlandırılmaktadır [47], [51], [86].




Şekil 6.2 İzostatik presleme tekniği [87]

### 6.2.1 Soğuk İzostatik Presleme (Cold Isostatic Pressing, CIP)

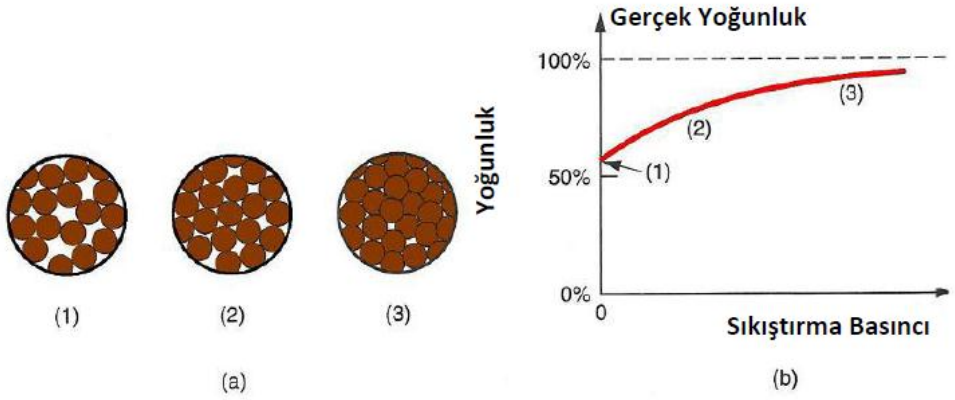
Soğuk izostatik preslemede şekil verilmek istenen tozun içinde bulunduğu elastik kalıba tüm yönlerden eşit şekilde ve oda sıcaklığında basınç uygulanır. Proses genel olarak tozun elastik kalıba aktarılıp, sızdırmaz hale getirilmesiyle başlar; kalıbın basınç kutusuna konması ve basınç uygulanmasıyla sonuçlanır (Şekil 6.3). Basıncın seramik toza her yönden eşit bir şekilde aktarılması amacıyla basıncın uygulandığı ortam su, yağ veya gaz olarak seçilir, böylece hidrostatik pres şartları sağlanmış olur [28], [86].




Şekil 6.3 Soğuk izostatik pres uygulama şeması [47]

Soğuk izostatik pres, seramik numunedeki hataların presleme esnasında oluşma ihtimalinin azaltılmasının yanında daha yüksek mekanik özelliklere sahip ve büyük

hacimli son ürün imkanı da sağlamaktadır. CIP basıncını arttırarak numunenin yoğunluğunu arttırmak mümkün olabildiği gibi; tane sınırlarını bütünleştirerek de mukavemeti arttırmak mümkündür. Şekil 6.4'te görüldüğü gibi, yüksek CIP basıncında, gözenek boyutları küçülür ve iki parçacık arasındaki temas artar [28].




Şekil 6.4 Sıkıştırma basıncı altında tanecik yoğunlaşması: a) Sıkıştırma sırasında uygulanan basıncın tane yapısına etkisi, (1) Doldurmadan sonraki gevşek tozlar, (2) yeniden paketleme, (3) parçacıkların deformasyonu, (b) tozların yoğunluğunun basınca bağlı olarak değişim grafiği [87]

### 6.2.2 Sıcak İzostatik Presleme (Hot Isostatic Pressing, HIP)

Sıcak izostatik presleme işlemi, teknik açıdan soğuk izostatik preslemeye (HIP) benzer, fakat basınç uygulandığı esnada seramik numuneye sıcaklık da etki eder. Presleme kuvveti eş eksenlidir ve basınç kabının ısıya maruz bırakılması daha düşük basınçlarda işlem yapılabilmesine yol açar. İşlem sonucunda yüksek yoğunlukta şekillendirilmiş numuneler elde edilir.

HIP metodunun en temel avantajı, yüksek yoğunlukta seramik ürünlerin üretiminin mümkün olmasıdır. Bu yüksek yoğunluğun oluşmasını, sıradan sinterlemede yoğunluğu sağlayan difüzyon davranışının aksine, HIP işleminde yoğunluğu tanecik hareketinin sağlamasıdır. Böylece presleme ardından yapılan sinterleme işleminde sağlanan yaklaşık %80-90 yoğunluk, HIP ile çok daha yüksek seviyelere çekilebilir [86], [88].

# BÖLÜM 7

## DENTAL UYGULAMALARA YÖNELİK İTRİYA KATKILI ZİRKONYA SERAMİK TOZLARININ SENTEZİ VE KALIPLANMASI

Yapılan literatür çalışmasında itriya ile stabilize edilmiş zirkonya seramiklerinin üretimi ve üretim parametreleri belirlenmiş, farklı yöntemlerin varlığı ortaya konulmuştur. '1.1 Literatür Özeti' başlığında konuyla alakalı geniş literatür taraması sonuçlarına ulaşılabilir. Ayrıca literatür temelli nihai ürün proses adımları ve muhtemel etkilerine ait özet bilgiler Çizelge 7.1'de verilmektedir.

Çizelge 7.1 Zirkonya blok üretim adımları ve son ürüne potansiyel etkileri [75]

| Proses Adımı | Potansiyel Etkisi |
|---|---|
| Başlangıç Maddeleri ve Üretim Yöntemi | İtriya ve diğer oksit bileşenlerinin varlığı ve dağılımı |
| Kurutma | Partikül geometrisi |
| Ön Şekillendirme | Por oluşumu, dağılımı ve son üründeki mekanik mukavemet |
| Ön Sinterleme | Yoğunluk, partikül boyutu, son üründeki faz dağılımı, kalıntı gerilmeler |
| Bağlayıcı İlavesi ve Kalıplama İşlemi (CIP, HIP) | Yoğunluk, mikro yapı özellikleri ve mekanik mukavemet |
| Ağartma, Renklendirme | Oksijen boşluklarının azalması ve artık gerilme kontrolü |
| İşleme | Yüzey özellikleri ve yüzey morfolojisi, monoklinik faz oluşumu |
| Temizleme, Sterilizasyon | Monoklinik faz oluşumu ve yüzey kimyasal bileşimi |

Seramik toz sentezi konusunda, kimyasal üretim yöntemlerinden sol-jel [89], [90], hidrotermal sentez ve mikrodalga destekli hidrotermal sentez [91], [92], [93] ile kimyasal çöktürme [92], [94] kullanılan en yaygın yöntemlerdir.

Sentezlenen tozun kurutulması da malzemenin tane geometrisine etki ederek, nihai kalıplanmasına doğrudan etki etmektedir. Özellikle sprey kurutma teknolojisi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu yöntemler tanelerin küresel-donut yapısına erişmesini sağlamıştır. Sprey kurutma teknolojisi ürünün geliştirilmesi adına değerlendirilebilir [95], [96].

Sinterleme ve kalıplama işlemleri numunenin istenilen faz yapısına ve fiziksel şekline getirilmesinde; bununla birlikte mukavemet değerlerinin kontrol edilmesinde kritik önem taşır [97].

Kalıp örneklerinin seramik altyapı olarak kullanılması CAD/CAM uygulamalarının ardından oluşturulur; proses özelinde farklı sinterleme mekanizmaları uygulanabilir [98].

Çalışma kapsamında, dental uygulamalar için seramik son ürüne örnek oluşturacak blok numuneleri üretilmiştir. Temel olarak sentezlemenin ardından ilgili bağlayıcılarla kalıplanabilirlik özellikleri artırılan toz örneklerine soğuk izostatik presle şekil verilmiştir. Son sinterleme işlemiyle de proses tamamlanmış, karakterizasyon işlemleri ise örneklere farklı adımlarda uygulanmıştır.

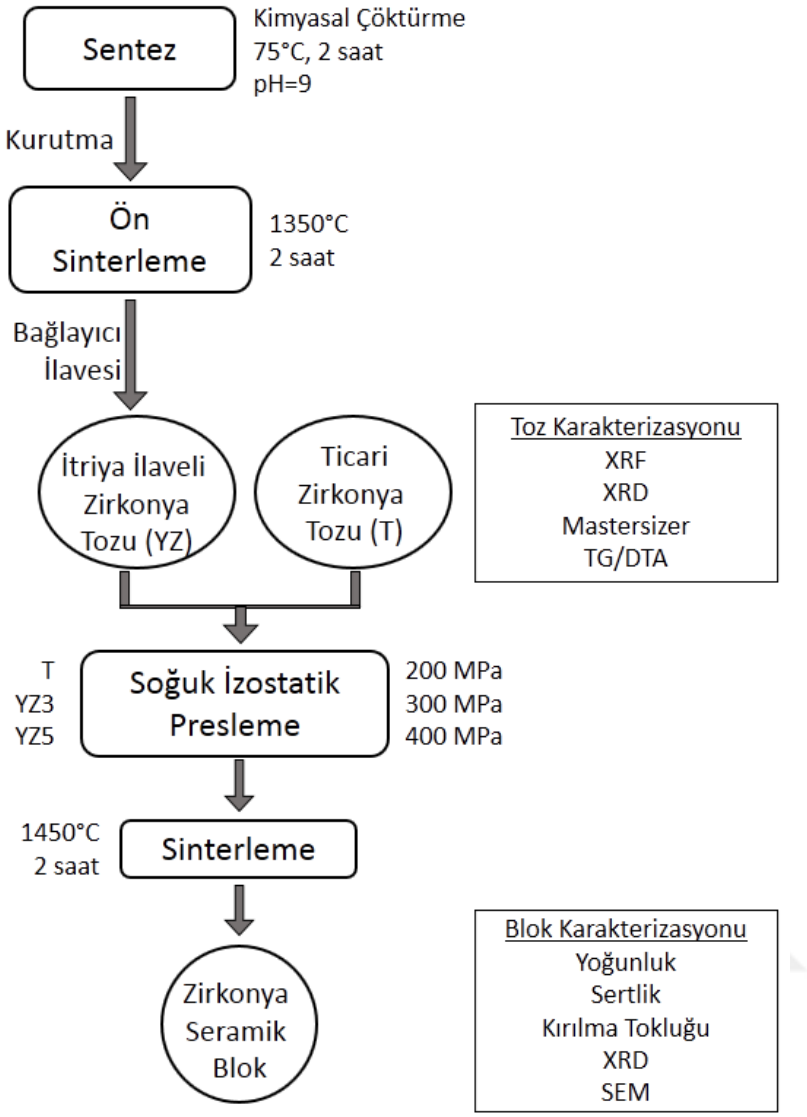
# BÖLÜM 8

## DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel faaliyetlerin ilk adımı %3 mol itriya ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya seramiklerinin elde edilmesidir. Bu doğrultuda gerçekleştirilen literatür araştırmaları sonucunda en uygun başlangıç maddeleri ve miktarları, sıcaklık, süre ve diğer deneysel parametreleri belirlenmiş olup, sentezleme işlemi bu parametrelere göre gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tozun sinterleme işlemi yapılmış, hedeflenen tetraganol fazın oluşumu sağlanmıştır. Üretilen tozların karakterizasyonu, TOSOH Europe B.V. (Hollanda) firmasının TZ-3YSB-C kod numaralı tozu ile karşılaştırılarak tamamlanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında hem ticari hem de üretilen stabilize zirkonya seramik tozları dental uygulamalara örnek oluşturması amacıyla kalıplama işlemine tabi tutulmuştur. İlk olarak tek yönlü pres ile yapılan çalışmalarda istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Numunelerin her yönden eşit kuvvete maruz kalabilmesi ve homojen bir blok özelliği taşıyabilmesi için kalıplama tekniği olarak soğuk izostatik pres seçilmiştir. Soğuk izostatik presleme ile farklı kuvvetlerde kalıplama çalışmaları gerçekleştirilmiş, uygun presleme kuvveti belirlenmiştir. Kalıplanan zirkonya blok numunelerine son sinterleme işlemi uygulandıktan sonra nihai yoğunluk ve mukavemet değerleri elde edilmiştir.

Tüm deneysel çalışmalara ait iş akış şeması Şekil 8.1‘de verilmiştir.




Şekil 8.1 Deneysel çalışmalara ait iş akış şeması

## 8.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında kullanılan kimyasal malzemeler Çizelge 8.1'de, cihazlar ise Çizelge 8.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

| Kullanılan Kimyasal Maddeler | Formül | Marka | Kullanım Amacı |
|---|---|---|---|
| Zirkonyum(Iv) Oksinitrat Hidrat Tozu | $ZrO(NO_3)_2.xH_2O$ (%99) | Sigma-Aldrich | Başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. |
| İtriyum Nitrat Hekzahidrat Tozu | $Y(NO_3)_3.6H_2O$ (%99,8) | Sigma-Aldrich | Başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. |
| Etanol | $C_2H_5OH$ | Merck | Çözücü olarak kullanılmıştır. |
| Polietilen Glikol 200 | $HO(C_2H_4O)_nH$ | Merck | Dispersant olarak kullanılmıştır. |
| Amonyak Çözeltisi | $NH_4OH$ (%25) | Merck | pH ayarlanması amacıyla kullanılmıştır. |

Çizelge 8.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

| Cihazlar | Marka/Model | Kullanım Amacı |
|---|---|---|
| Etüv | Selecta - Digitronic | Toz numunelerin kurutulması için kullanılmıştır. |
| Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı | Mtops - HS12 03P | Sentezleme işleminde gereken karıştırma ve ısı etkisini sağlamıştır. |
| Ön Sinter Fırını | Protherm – PLF130/18 | Toz numunelerin sinterleme işlemi için kullanılmıştır. |
| Sinter Fırını | Protherm | Blok numunelerin sinterizasyonu için kullanılmıştır. |
| Soğuk İzostatik Pres | İstanbul Teknik Üniversitesi | Numunelerin kalıplanması için kullanılmıştır. |
| pH Metre | WTW pH metre | Sentez işleminde pH ölçümleri için kullanılmıştır. |

## 8.2 %3 Mol İtriya İlaveli Zirkonya Seramik Toz Sentezi

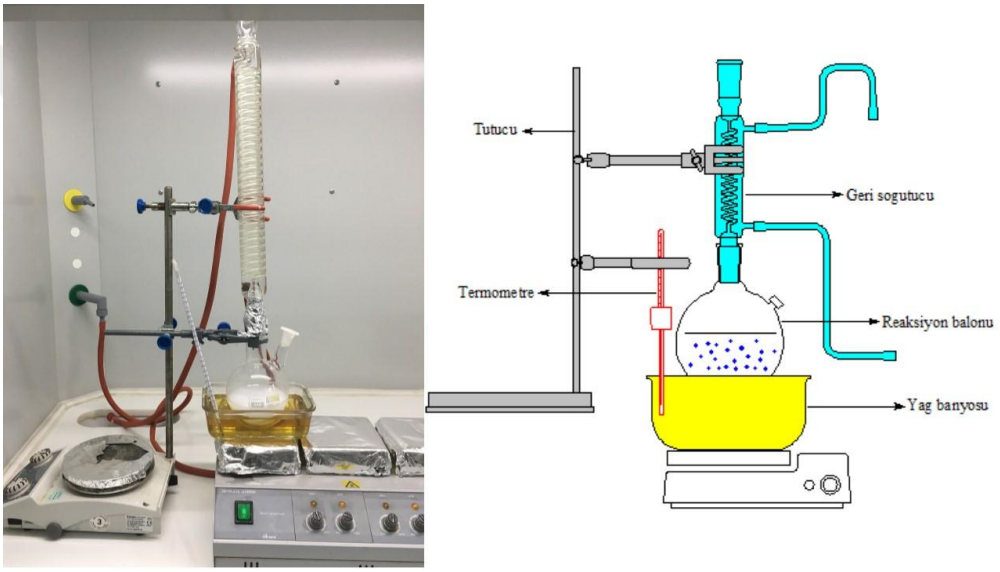
İtriya ilaveli zirkonya seramik toz sentezinin temel hedefi, oda sıcaklığında zirkonyanın stabilizasyonunu sağlayacak uygun kimyasal bileşim elde etmektir. Bu amaçla %3 mol itriya ilaveli zirkonya seramik toz sentezinde, kimyasal çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Yapılan literatür araştırmaları sonucu sentez çalışmasının başlangıç maddeleri ve kimyasal çöktürme deney parametreleri belirlenmiştir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda;

- Kimyasal çöktürme metodu ile seramik toz sentezlenmesinde başlangıç maddeleri olarak 0,97 mol zirkonyum(IV) oksinitrat hidrat tozu [$ZrO(NO_3)_2.xH_2O$] ve 0,06 mol

itriyum nitrat hekzahidrat tozu [$Y(NO_3)_3.6H_2O$] kullanılmış, başlangıç maddeleri 1/5 oranında su:etanol karışımı içerisinde çözündürülmüştür.

• Çözelti içerisindeki toz numunenin homojen şekilde dağılımının sağlanması için polietilen glikol (PEG) çözeltiye eklenmiştir. Kullanılan PEG'in miktarı, çözelti ağırlığının %1 oranında olacak şekilde belirlenmiştir.

• Elde edilen çözelti 75°C'de 2 saat süresince pH=9'da manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. pH değerinin 9'da ayarlanabilmesi için amonyum hidroksit çözeltisi ($NH_4OH$) kullanılmıştır. İtriya katkılı zirkonya toz sentezinde kullanılan deney düzeneğinin görüntüsü Şekil 8.2'de verilmiştir.



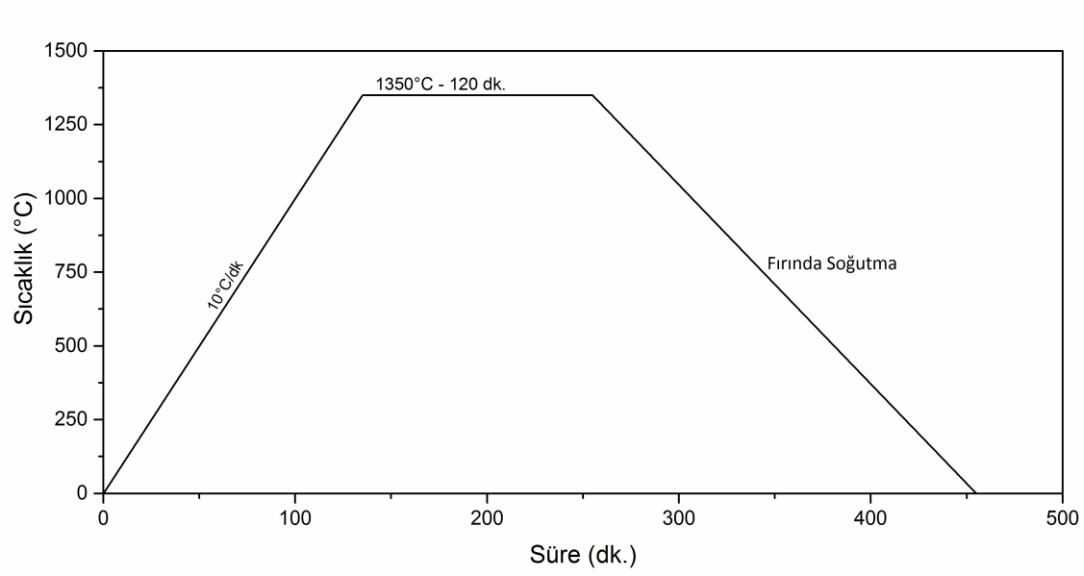

Şekil 8.2 İtriya katkılı zirkonya toz sentezinde kullanılan deney düzeneği

• Sentez işleminden sonra elde edilen karışım filtre edilmiş ve ardından distile su ile yıkanmıştır. Filtrelemenin ardından elde edilen numune 200°C'de kurutulmuştur. Kuruyan itriya katkılı zirkonya tozları ise agat havanda öğütülmüştür.

Kimyasal çöktürme ile 3 mol itriya ilaveli zirkonya seramik toz sentezinin genel reaksiyonu Eşitlik 8.1'de verilmiştir:

$$ZrO(NO_3)_2 + 2Y(NO_3)_3 \rightarrow Y_2O_3 + ZrO_2 + 8NO_2 + 2O_2 \quad (8.1)$$

• Kimyasal çöktürme ile sentezleme işleminden elde edilen itriya katkılı zirkonya tozlarının stabilize edilmesi ve istenilen faz yapısının elde edilmesi için 1350°C'de 2 saat ön sinterleme işlemi uygulanmıştır (Şekil 8.3).




Şekil 8.3 Ön sinterleme işlemi süre-sıcaklık grafiği

## 8.3 %3 Mol İtriya İlaveli Zirkonya Seramik Toz Karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında ticari ve kimyasal çöktürme yöntemi ile elde edilmiş ve ön sinterlenmiş %3 mol itriya ilaveli zirkonya seramik tozlarının karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda seramik toz örneklerinin kimyasal bileşimleri X-ışınları floresans spektrometresi (XRF), faz yapıları X-ışınları difraksiyonu (XRD), tane boyutu ve dağılımları lazer partikül boyut analizi (Mastersizer) ve termal davranışları termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG-DTA) ile belirlenmiştir.

### 8.3.1 Kimyasal Analiz

İtriya katkılı zirkonya seramik örneklerinin kimyasal bileşim ve oranlarının belirlenmesi için Şekil 8.4'te görülen Hitachi Seiko SEA6000vx X-ışınları floresans spektromesi (XRF) cihazı kullanılmıştır.



Şekil 8.4 XRF cihazı görüntüsü

### 8.3.2 Tane Boyut Dağılım Analizi

Ticari ve itriya katkılı zirkonyum seramik toz numune örneklerinin tane boyutları ile dağılımlarının belirlenmesi için Malvern marka Hydro 2000MU Mastersizer cihazı kullanılmıştır.

### 8.3.3 Faz Analizi

Çalışmada kullanılan seramik toz numunelerinin kristal yapıları Rigaku marka Rint 2000 serisi $CuK_{\alpha 1}$ ışımasına sahip (λ=1,54056 Å) X-ışınları difraksiyon (XRD) cihazı ile tespit edilmiştir.

Tüm numunelerin incelemeleri $2^{o}$/dakika tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar standart ICDD kimlik kartında yer alan verilerle karşılaştırılmış ve örneklerin faz içerikleri belirlenmiştir.

Monoklinik ve tetragonal faz oranları Eşitlik 8.2, 8.3 ve 8.4'deki denklemlerden yararlanılarak hesaplanmıştır [99]. Denklemlerde $X_m$ monoklinik faz tamamlı şiddet oranını, $V_m$ monoklinik faz hacim oranını, $V_t$ tetragonal faz hacim oranını, $I_m$ (111) 31,5°'de monoklinik tepe noktası şiddetini, $I_m$ (-111) 28,5°'deki monoklinik tepe noktası şiddetini ve $I_t$ (101) 30,2°'deki tetragonal tepe noktası şiddetini temsil etmektedir.

$$X_m = \frac{I_m\,(111) + I_m\,(-111)}{I_m\,(111) + I_m\,(-111) + I_t\,(101)} \tag{8.2}$$

$$V_m = \frac{1{,}311X_m}{1 + 0{,}311X_m} \tag{8.3}$$

$$V_t = 1 - V_m \tag{8.4}$$

### 8.3.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

İtriya katkılı zirkonyum seramik toz örneklerinin sıcaklığa bağlı kütle kaybını, reaksiyon tipi ve dönüşüm sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG-DTA) yapılmıştır. Bu analiz için SII Nanotechnology marka SII6000 Exstar TG/DTA 6300 model cihaz kullanılmıştır.

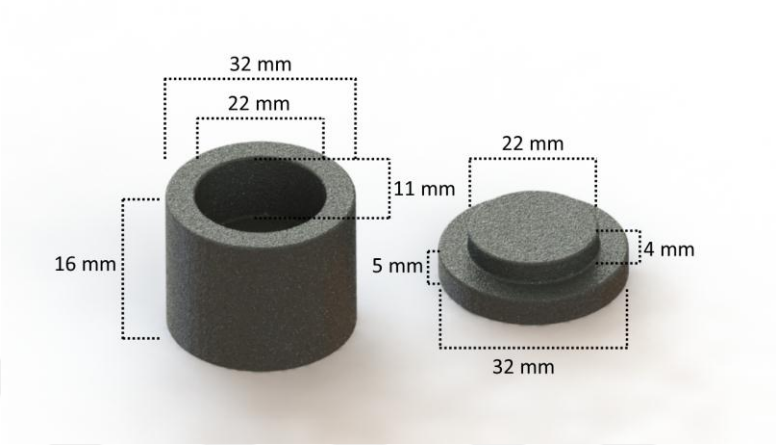
## 8.4 Zirkonya Seramik Tozlarının Kalıplama Çalışmaları

Sentezlenen ve ticari itriya katkılı zirkonya seramik toz örnekleri soğuk izostatik pres ile 200, 300 ve 400 MPa kuvvetler altında kalıplanmıştır. Kalıplama işlemi için Şekil 8.5'te gösterilen soğuk izostatik pres kullanılmıştır. Ticari örnek doğrudan kalıplanabilirken, sentezlenen numuneler ağırlıkça %3 ve %5 bağlayıcı maddesinin ilavesi ile kalıplanmaya hazır hale getirilmiştir.



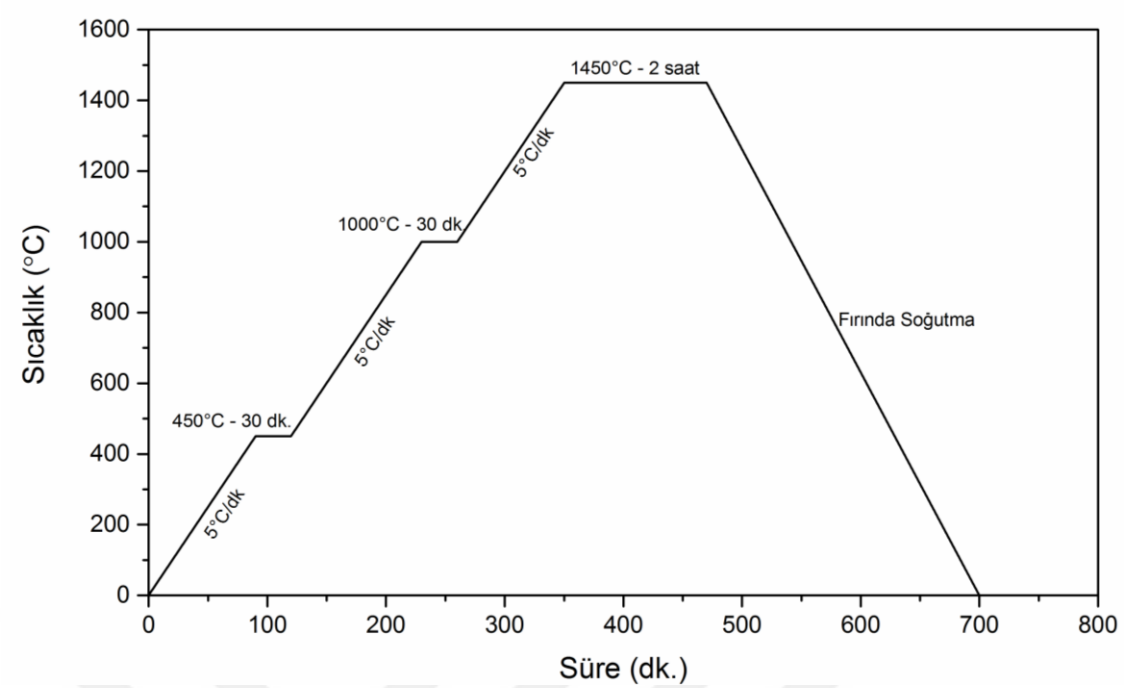
Şekil 8.5 Kalıplama işleminde kullanılan soğuk izostatik pres

Soğuk izostatik presleme işleminde seramik numunelere etki eden kalıplama kuvvetinin her yönden eşit olarak iletilebilmesi için basıncın uygulandığı ortam yağ olarak seçilmiştir. Zirkonya seramik tozlarının içine aktarıldığı ve sızdırmazlığın sağlandığı silikon kalıbın görüntüsü ve boyutları Şekil 8.6'da verilmiştir.




Şekil 8.6 Silikon kalıp görüntüsü ve boyutları

Kalıplanan seramik tozların nihai mekanik değere ulaşmaları son sinterleme işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Blok örneklerinin sinterleme parametreleri literatür taraması sonucu elde edilmiştir. Kalıplara uygulanan bu son sinterleme işlemi için blok örnekleri 5°C/dk ısıtma hızında 450°C'ye çıkartılmış, bu sıcaklıkta 30 dk bekletilmiştir. 450°C'de bağlayıcılar yapı içerisinden uzaklaştırılmıştır. Yine 5°C/dk ısıtma hızında devam eden proseste numuneler 1000°C'de 30 dk bekletilmiş, 1450°C'ye 5°C/dk ısıtma hızında erişilmiştir. Numuneler bu sıcaklıkta 2 saat bekletilip, fırın ortamında soğumaya bırakılmıştır (Şekil 8.7).




Şekil 8.7 Kalıplara uygulanan sinterleme işleminde süre-sıcaklık grafiği

Hem ticari %3 mol itriya ile stabilize edilmiş zirkonyum seramik toza ve hem de ağırlıkça farklı oranlarda bağlayıcı içeren aynı bileşime sahip sentezlenen toza, farklı kuvvet değerleri altında soğuk izostatik kalıplama işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen zirkonya seramik blok örneklerinin isimlendirilmesi Çizelge 8.3'te verilmiştir.

Çizelge 8.3 Toz hazırlama ve kalıplama koşulları ve numune isimlendirmeleri

| | Toz Hazırlama Koşulları | | Kalıplama Koşulları | |
|---|---|---|---|---|
| | Ön Sinterleme | Bağlayıcı (% Ağ.) | Kuvvet (MPa) | Sinterleme |
| T-2 | - | - | 200 | 1450°C- 2 saat |
| T-3 | - | - | 300 | 1450°C- 2 saat |
| T-4 | - | - | 400 | 1450°C- 2 saat |
| YZ3-2 | 1350°C – 2 saat | 3 | 200 | 1450°C- 2 saat |
| YZ3-3 | 1350°C – 2 saat | 3 | 300 | 1450°C- 2 saat |
| YZ3-4 | 1350°C – 2 saat | 3 | 400 | 1450°C- 2 saat |
| YZ5-2 | 1350°C – 2 saat | 5 | 200 | 1450°C- 2 saat |
| YZ5-3 | 1350°C – 2 saat | 5 | 300 | 1450°C- 2 saat |
| YZ5-4 | 1350°C – 2 saat | 5 | 400 | 1450°C- 2 saat |

İki farklı toz örneğinin (T: Ticari seramik tozu, YZ: sentezlenen seramik tozu), farklı miktarda bağlayıcılar ve farklı kuvvetler uygulanarak kalıplanması sonucu üretilen seramik bloklara ait görüntüler Çizelge 8.4'te verilmiştir.

Çizelge 8.4 Kalıplama ile üretilen blok numuneleri

| Pres Kuvveti | T numuneleri | YZ3 numuneleri | YZ5 numuneleri |
|---|---|---|---|
| 200 MPa |  T-2 |  YZ3-2 |  YZ5-2 |
| 300 MPa |  T-3 |  YZ3-3 |  YZ5-3 |
| 400 MPa |  T-4 |  YZ3-4 |  YZ5-4 |

## 8.5 Zirkonya Seramik Blokları Karakterizasyon İşlemleri

Zirkonya seramik tozlarının hazırlanması ve karakterize edilmesinin ardından farklı presleme kuvvetlerinde kalıplanan seramik blokların karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Blokların yoğunluk değerleri sinterleme işlemi öncesinde ve sonrasında Arşimet prensibine göre hesaplanmıştır. Ayrıca blokların sertlik, kırılma tokluğu, faz yapısı, kırılmış yüzeyi ve mikro yapı incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

### 8.5.1 Yoğunluk Ölçümü

Blok örneklerinin son sinterleme işleminden önce ve sonra yoğunlukları Arşimet prensibine (Eşitlik 8.5) göre ölçülmüştür.

$$Yığınsal\ Yoğunluk = \frac{W1}{(W3 - W2)}\ x\ \rho_{su} \tag{8.5}$$

W1= Blokların kuru ağırlığı (g)

W2= Blokların su içerisindeki ağırlığı (g)

W3= Blokların yaş ağırlığı (g)

$\rho_{su}$= Suyun yoğunluğu ($g/cm^3$)

Blok örnekleri yaş ağırlıkları, kuru ağırlıkları ve su içerisindeki ağırlıkları yoğunluk ölçüm kiti ile belirlenmiştir (Şekil 8.8).



Şekil 8.8 Yoğunluk ölçüm kiti

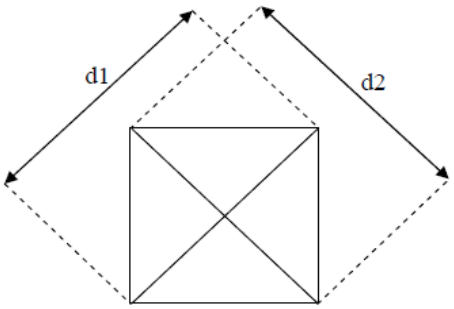
### 8.5.2 Sertlik Ölçümü

Ticari ve sentezlenen itriya ilaveli zirkonyum seramik tozlarının kalıplama ve sinterleme işlemlerinin ardından sertlik değerleri Vickers sertliği cinsinden bulunmuştur. Sertliklerinin ölçülmesi için blok numuneleri bakalite alınmış (Şekil 8.9), ardından örnekler 60, 300, 600, 800 ve 1200 grit silisyum karbür (SiC) zımpara ile zımparalanmıştır. Son olarak da 1 µm'lik elmas pasta ile parlatılmıştır. Sertlik deneyleri için Zwick marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 8.9 Bakalite alınmış blok numune örneği

Sertlik değerlerinin hesaplanabilmesi için 10 kg yük 1450°C'de 2 saat sinterlenen blok numunelerine 10 s süreyle uygulanmış, blok örnekleri üzerinde bırakılan izin köşegen uzunlukları (Şekil 8.10) belirlenmiştir.




Şekil 8.10 Vickers sertliği iz ve köşegen gösterimi

Belirlenen köşegen uzunlukları Eşitlik 8.6'de yerine yazılarak bulunmuş, bu ortalama köşegen uzunlukları kullanılarak sertlik değerleri de Eşitlik 8.7 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d = {(d1 + d2)}/{2} \tag{8.6}$$

$$Hv = {1{,}8544\ x\ P}/{d^2} \tag{8.7}$$

Hv = Vickers sertik değeri (MPa)

P = Uygulanan kuvvet (10 kg)

d = Ortalama köşegen uzunluğu (mm)

### 8.5.3 Kırılma Tokluğu Analizi

Blokların son sinterleme işlemlerinin ardından kırılma tokluklarının ($K_{ic}$) hesaplanması için Vickers sertlik deneyi ölçümlerinden elde edilen çatlak boyları kullanılmıştır. İzlerin görüntüleri optik mikroskop ile tespit edilmiştir. Ölçülen çatlak uzunlukları Eşitlik 8.8'de yerine konularak kırılma tokluk değerleri hesaplanmıştır.

$$Kıc = 0{,}0016\ (\frac{E}{Hv})^{\frac{1}{2}} (\frac{P}{C^{\frac{3}{2}}}) \tag{8.8}$$

Kıc= Kırılma tokluğu (MPa.$m^{1/2}$)

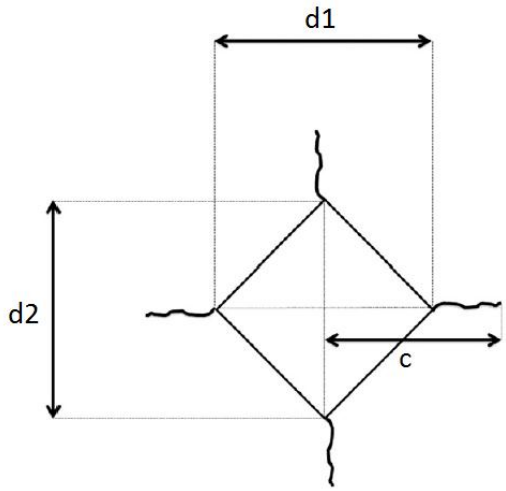
E= Elastik modülü (GPa)

Hv= Sertlik değeri (GPa)

P= Uygulanan yük (N)

c= Çatlak uzunluğu (m)

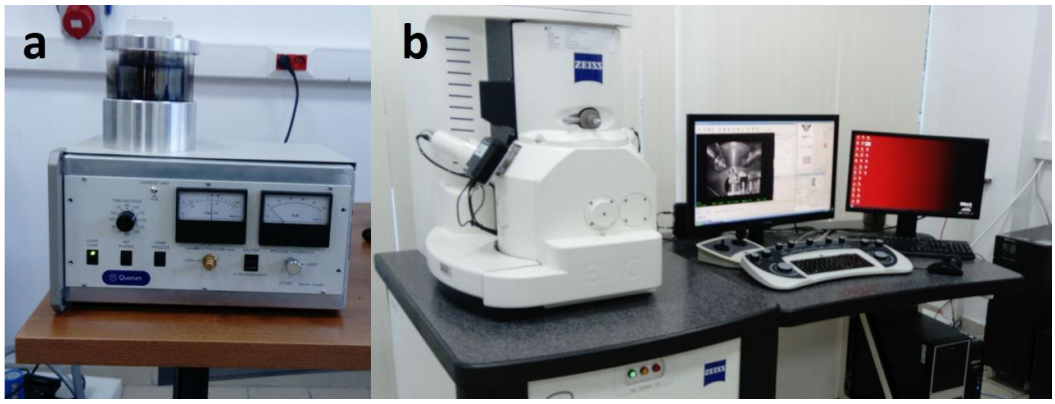
Sertlik testi sonucu elde edilen çatlak oluşumuna ait görüntü Şekil 8.11'da verilmiştir.




Şekil 8.11 Vickers sertlik testi sonucu elde edilen çatlak oluşumu

### 8.5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Kalıplamanın ardından sinterlenen blok numunelerinin kırılmış yüzeylerinin mikro analizi Zeiss–Evo LS10 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Blok numunelerinin kırılmış yüzeylerinin SEM görüntüleri 20.00 kV değerinde, 7-11 mm W.D. aralığında ve 1.00 K, 3.00 K ve 5.00 K büyütmelerde elde edilmiştir. Kırık yüzey ve kırılma davranışı analizlerinin gerçekleştirilebilmesi için iletken olmayan numuneler Quarum marka kaplama cihazında 120 s sürede 10 mA akımda altın-paladyum kaplanmıştır. Her iki cihaz da Şekil 8.12'de gösterilmiştir.




Şekil 8.12 (a) Quarum kaplama cihazı, (b) Ziess–Evo LS10 SEM cihazı

### 8.5.5 Faz Analizi

Kalıplamanın ardından 1450°C'de 2 saatlik sinterleme işlemi uygulanan seramik blokların faz yapıları X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi ile tespit edilmiştir. Analiz için Rigaku marka Rint 2000 cihaz kullanılmış, analiz parametleri ve kullanılan eşitlikler ''8.3.3 Faz Analizi'' başlığında belirtilen şartlar ile aynıdır.

# BÖLÜM 9

# SONUÇ VE ÖNERİLER

Dental uygulamalara yönelik itriya katkılı zirkonya seramik blok üretimi hedeflenen tez çalışması kapsamında tasarlanan deneysel çalışmalarda öncelikle %3 mol itriya ile katkılandırılan zirkonya seramiklerinin kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezi gerçekleştirilmiş; üretilen bu tozun ve aynı kimyasal bileşime sahip ticari örneğin morfolojik ve kimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karakterizasyon sonuçları 9.1 numaralı başlık altında verilmiştir.

Zirkonya seramik tozlarının karakterizasyonunu takiben soğuk izostatik pres tekniği (CIP) kullanılarak seramik blok örnekleri üretilmiştir. 200, 300 ve 400 MPa kuvvetler altında kalıplanan seramik blokların fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Bu karakterizasyon verileri ise 9.2 numaralı başlık altında verilmiştir.

Zirkonya seramik tozlarına ve bloklarına ait analiz sonuçları hem literatür verileri hem de uluslararası standartlar ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir.

## 9.1 %3 Mol İtriya İlaveli Zirkonya Seramik Tozların Karakterizasyonuna Ait Sonuçlar

Çalışma kapsamında sentezlenen %3 mol itriya ilaveli zirkonya seramik tozu ile ticari seramik tozun kimyasal kompozisyonunu belirlemek için X-ışınları floresans spektrometresi (XRF) analizi, tane boyutu ve dağılımı için lazer partikül boyut analizi (Mastersizer), faz yapısını belirlemek için X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi ve ısıl davranışlarını belirleyebilmek için termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG/DTA) yapılmıştır.

### 9.1.1 Kimyasal Kompozisyon

Ticari ve sentezlenen itriya ilaveli zirkonya seramik toz örneklerinin XRF analizlerine ait veriler Çizelge 9.1'de verilmiştir. Çizelgede ticari örnek 'T' olarak, sentezlenen numune ise 'YZ' olarak belirtilmiştir. Çalışmalarda teorik olarak %3 itriya ile stabilize edilmiş zirkonya seramik toz sentezi hedeflenmiş olup, X-ışınları floresans spektrometresi (XRF) sonuçlarına göre sentezlenen tozun %3,28 mol (ağırlıkça %5,479) itriya içerdiği belirlenmiştir. Ticari zirkonya seramik toz (T) örneğinin itriya içeriği ise %3,09 mol (ağırlıkça %5,155) olarak belirlenmiştir. Elde edilen itriya yüzdesi ISO 13356 standardında belirtilen ağırlıkça itriya yüzdesi (%4,5-5,4) ile uyum göstermektedir.

Çizelge 9.1 Ticari (T) ve sentezlenen (YZ) itriya ilaveli zirkonya seramik toz numunelerine ait XRF sonuçları

| Oksit Bileşiği | T (% ağ.) | YZ (% ağ.) |
|---|---|---|
| $ZrO_2$ | 94,469 | 93,945 |
| $Y_2O_3$ | 5,155 | 5,479 |
| $Al_2O_3$ | 0,261 | 0,235 |
| $SiO_2$ | 0,018 | 0,019 |
| $Fe_2O_3$ | 0,005 | 0,004 |
| $Na_2O$ | 0,091 | 0,317 |
| $HfO_2$ | 0,001 | 0,001 |

Uluslarlarası standartlara göre dikkat edilecek bir diğer husus ise seramik numunelerin kimyasal bileşimlerinde $ZrO_2$+$HfO_2$+$Y_2O_3$ ağırlıkça toplamının %99,00'dan büyük olmasıdır. T numunesinin $ZrO_2$+$HfO_2$+$Y_2O_3$ toplamı %99,625 olup, YZ numunesinin $ZrO_2$+$HfO_2$+$Y_2O_3$ toplamı ise %99,425 bulunmuştur. Her iki numunenin de $ZrO_2$+$HfO_2$+$Y_2O_3$ toplam değerleri standartlara uygunluk göstermiştir.

Zirkonya seramiklerinin kimyasal kompozisyonlarındaki $Al_2O_3$ varlığı sinterleme sıcaklığını düşürücü etki göstermektedir [100]. T numunesinde ağırlıkça %0,261, YZ numunesinde %0,235 $Al_2O_3$ görülmüştür. Ayrıca bünyedeki $Fe_2O_3$ oranının da son ürünün renk özelliklerini etkileyeceği belirtilmiştir. Düşük $Fe_2O_3$ miktarları nihai ürünün daha beyaz renkte olmasını sağlayacaktır [101]. Her iki numunede de çok düşük oranlarda $Fe_2O_3$ (T: %0,005, YZ: % 0,004) tespit edilmiştir.

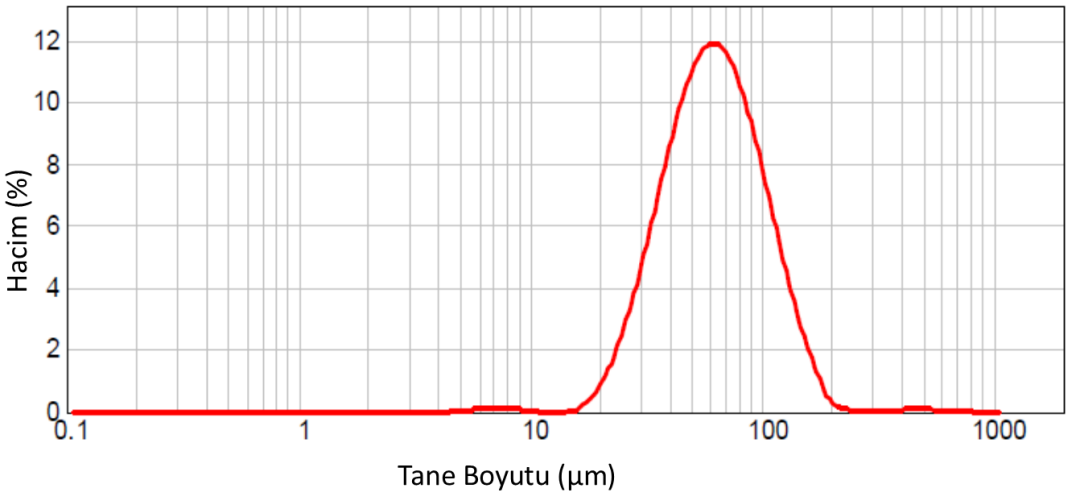
### 9.1.2 Tane Boyutu ve Dağılımına Ait Analiz Sonuçları

Zirkonya seramik tozlarınının boyutu ve dağılımı, son ürün özellikleri açısından çok önemlidir. Bu değerler hem kalıplama işlemine ait performansı hem de kalıplanan numunenin daha sonraki şekillendirilebilme özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Ticari örneğin (T) ve sentezlenen numunenin (YZ) tane boyut değerleri Çizelge 9.1'de, tane boyut dağılım eğrileri Şekil 9.1 ve Şekil 9.2'de verilmiştir.

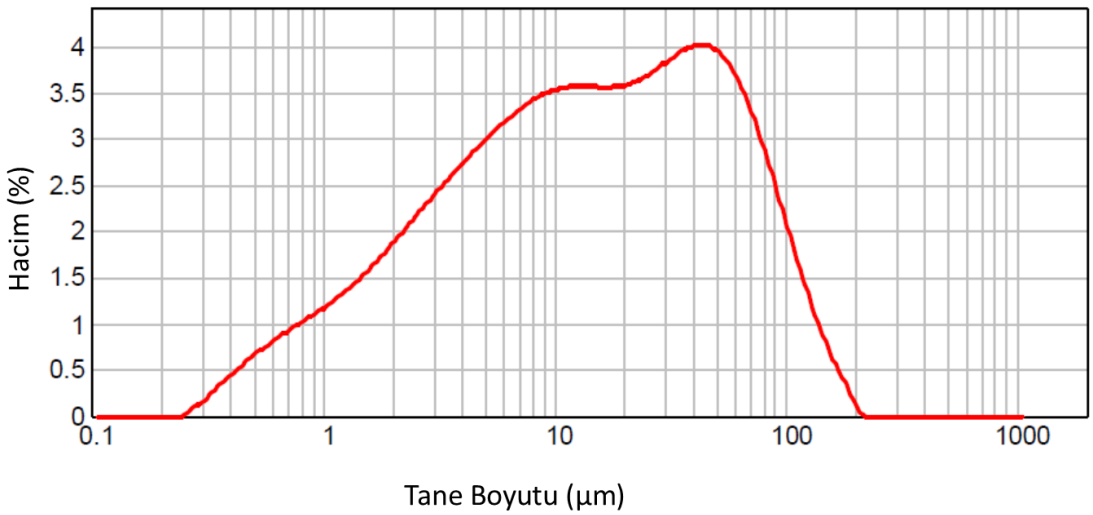
Çizelge 9.2 Ticari ürün (T) ve sentezlenen (YZ) itriya ilaveli zirkonya seramik toz numunelerine ait tane boyut dağılım değerleri

| Toz numunesi | d10 (µm) | d50 (µm) | d90 (µm) |
|---|---|---|---|
| T | 32,466 | 61,646 | 115,884 |
| YZ | 1,636 | 14,244 | 73,442 |

Tane boyut dağılımı analiz sonuçlarına göre d10 ve d90 değerleri incelendiğinde ticari örneğin ≈32 ve 115 µm, sentezlenen örneğin ise ≈2 ve 73 µm arasında dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Tane boyut değerlerinden d10 değerinin çok düşük olmaması ve dar bir boyut dağılımı, kalıplama açısından istenilen bir özelliktir [102], [103]. d10 değerinin literatür verilerine göre, 35-50 µm aralığında olması kalıplama performansını arttırmaktadır [102], [104]. Aksi durumda presleme esnasında silikon kalıp çeperlerine çok küçük taneler yapışacak ve blok örneklerinde hatalara sebep olacaktır.




Şekil 9.1 Ticari ürünün (T) tane boyutu dağılımı




Şekil 9.2 Sentezlenen (YZ) itriya ilaveli zirkonya seramik toz numunesinin tane boyutu dağılımı

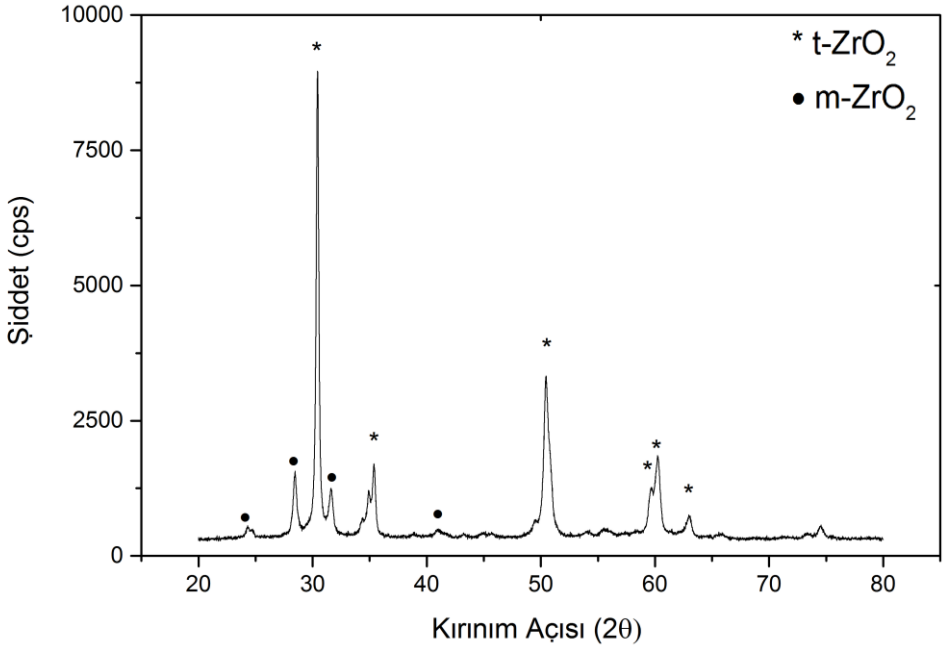
Bu sonuçlara göre YZ tozunun tane boyutunun daha küçük olduğu, fakat T örneğinde tane boyut dağılımının daha homojen olduğu görülmüştür. Literatür verilerine göre dar tane boyutu dağılımı, nihai ürünün mekanik özelliklerini yükseltecek, numunenin her noktasında benzer özellik göstermesine neden olacaktır [105].

Şekil 9.1'de görüldüğü gibi T numunesinin boyut dağılımı tek boyuna sahiptir. YZ numunesinin boyut dağılımı (Şekil 9.2) ile kıyaslandığında ise daha dar bir yapı görülmektedir. YZ numunesinin toz boyut dağılımı iki boyunludur ve heterojen bir yapı göstermiştir. Bu veriler ışığında, T numunesinin düşük kuvvetlerde kalıplanmasının kolay olacağı, YZ numunesinin daha yüksek kuvvetlere ihtiyaç duyacağı öngörüsü oluşmuş; bu öngörü kalıplama çalışmalarının sonuçları ile de doğrulanmıştır.

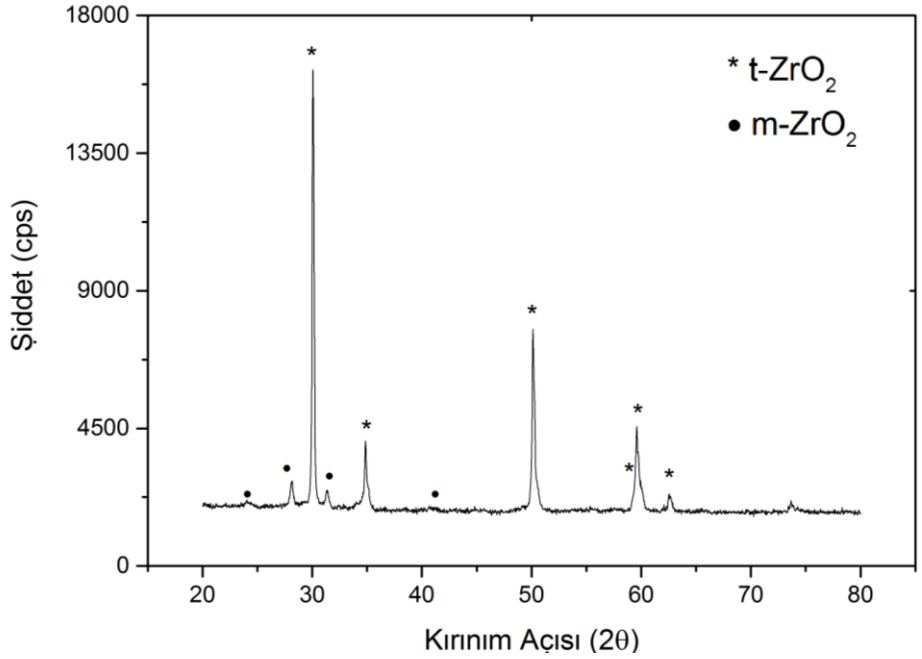
### 9.1.3 Faz Analizi Sonuçları

Sentez işlemini takiben 1350°C'de ön sinterlenmiş deneysel ve ticari itriya katkılı zirkonya seramik toz numunelerinin XRD verileri (Şekil 9.3-Şekil 9.4), karakteristik tetragonal $ZrO_2$ (PDF Kart No: 42-1164) pikleri ile kıyaslanmıştır. Tetragonal ve kübik zirkonyanın 30° (111) 2Θ değerinde, monoklinik zirkonyanın ise 28° (-111) ve 31° (111) 2Θ değerlerinde XRD pikleri vermektedir. Karakteristik olarak tetragonal fazın kübik yapıdan ayırt edilmesi için ise 35° (002) ve 61° (112) 2Θ değerlerindeki pikler göz

önünde bulundurulmaktadır. Diğer karakteristik zirkonya pikleri ise 30° (111), 35° (200), 50° (220), 60° (311) ve 63° (222) 2Θ değerlerinde yer almaktadır [106], [107].




Şekil 9.3 Ticari ürünün (T) XRD deseni



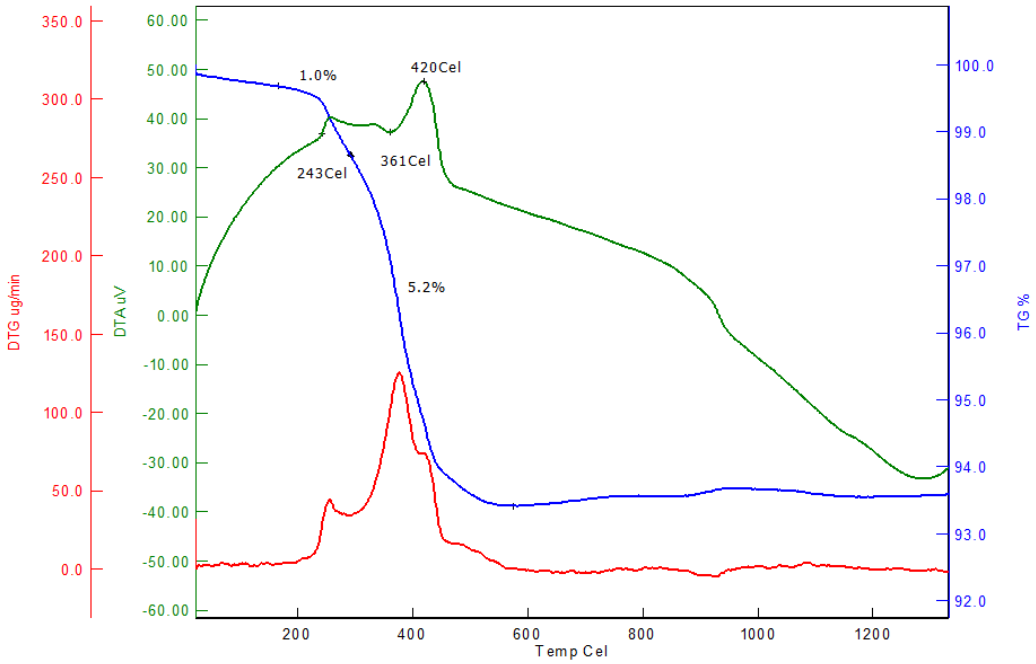

Şekil 9.4 Sentezlenen (YZ) itriya ilaveli zirkonya seramik toz XRD deseni

Sentez işleminin ardından 1350°C'de 2 saat sinterlenen YZ ve T seramiklerinin faz analiz sonuçları yapıda tetragonal fazın yüksek olduğunu göstermiştir. Fakat monoklinik faz yapısını gösteren minör piklere de rastlanmıştır. Toraya eşitliğine göre [99],

T numunesinde hacimce %89 tetragonal ve %11 monoklinik faz, YZ numunesinde ise %91 tetragonal ve %9 monoklinik faz bulunduğu hesaplanmıştır. Nihai olarak daha düşük monoklinik faz oranına, kalıplama işlemini takiben gerçekleştirilen sinterleme işlemiyle ulaşılması hedeflenmiştir. Ruiz ve ark. [108], 1400°C-1750°C aralığında uygulanan sinterleme sıcaklığının Y-TZP'nin mekanik özelliklerine ve mikro yapısına etkisini inceledikleri çalışmalarında, ISO 13356 standartları gereği maksimum hacimce %5 monoklinik faz kriterine 1450°C ve üzerinde ulaşıldığını tespit etmişlerdir.

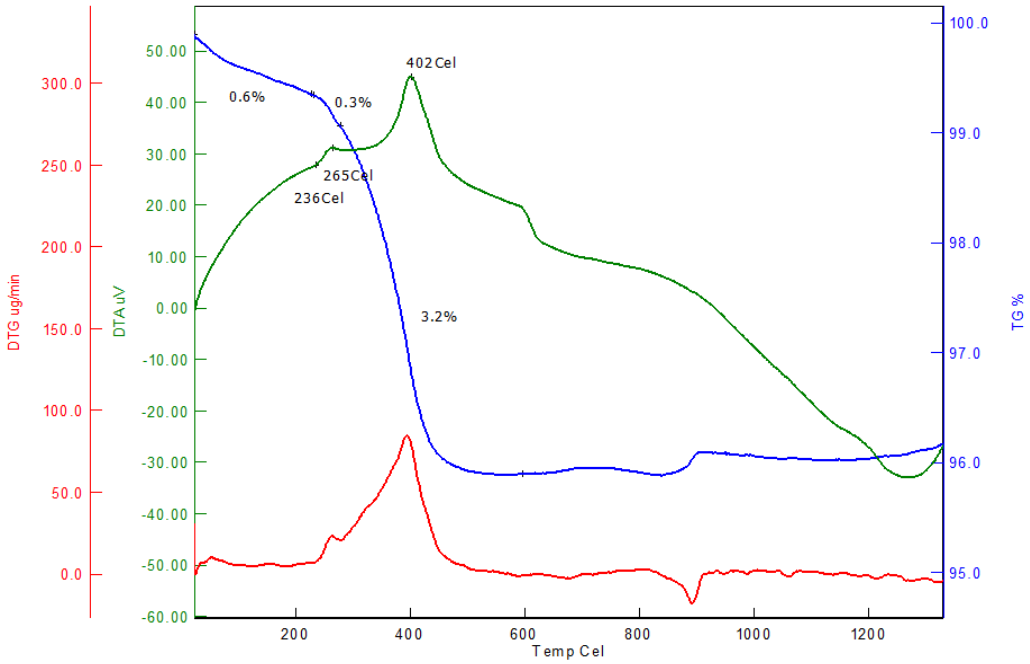
### 9.1.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) Sonuçları

Kalıplamada kullanılan itriya katkılı seramik toz örneklerinden T numunesinin TG/DTA analizi Şekil 9.5'te, YZ numunesinin TG/DTA analizi ise Şekil 9.6'da verilmiştir.




Şekil 9.5 Ticari ürüne (T) ait TG/DTA analizi

T numunesinin TG/DTA grafiği incelendiğinde yaklaşık 243°C-420°C sıcaklıkları arasında ekzotermik tek reaksiyon meydana geldiği gözlenmektedir. TG eğrisi incelendiğinde ise kütle kaybının toplamda %6,2 olduğu görülmektedir.




Şekil 9.6 Sentezlenen (YZ) itriya ilaveli zirkonya seramik toz numunesine ait TG/DTA analizi

YZ numunesinin TG/DTA analiz grafiği ise T numunesine benzer olarak 265°C-402°C arasında bir ekzotermik reaksiyonun oluştuğunu göstermektedir. Toplam kütle kaybının ise %4,1 olduğu belirlenmiştir.

Günhan yaptığı çalışmada [66], iki tip bağlayıcı içeren ticari itriya katkılı zirkonya seramik tozlarının TG/DTA analizlerinde yaklaşık 220°C ve 400°C'de çok belirgin iki ekzotermik DTA piki tespit etmiştir. Tek tip bağlayıcı içeren seramik toz örneklerinin ise 380°C-410°C arasında belirgin tek DTA piki verdiğini belirtmiştir.

YZ numunesinde tek tip bağlayıcı kullanılmıştır. Bunun yanı sıra T numunesinin de benzer olarak tek tip bağlayıcı içerdiği belirlenmiştir.

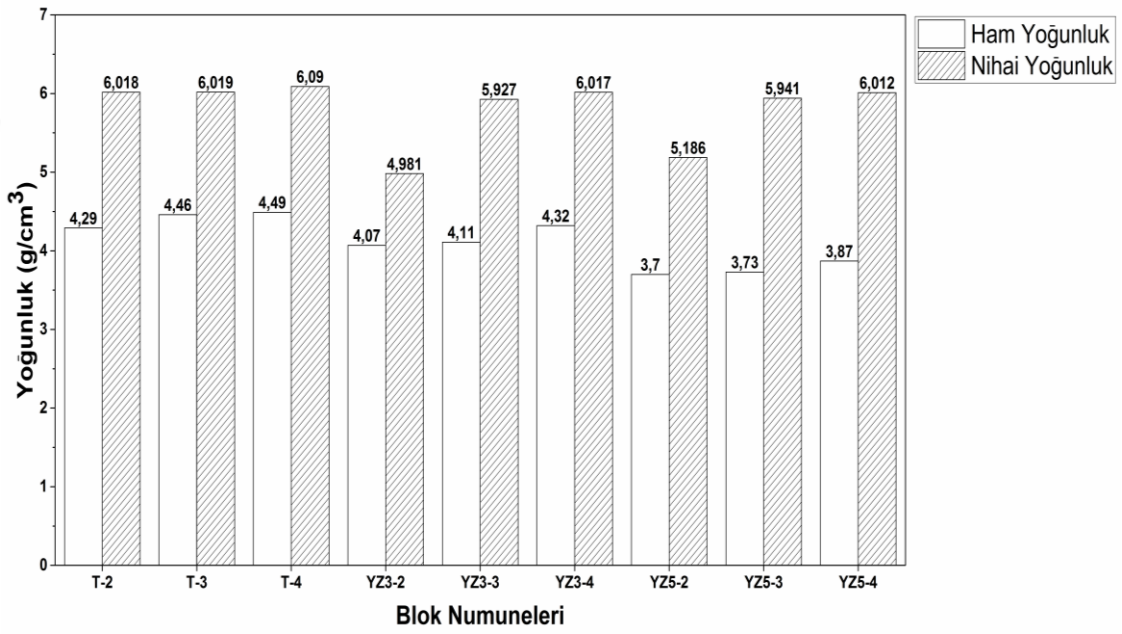
## 9.2 Zirkonya Seramik Blok Karakterizasyonuna Ait Sonuçlar

Kimyasal kompozisyonu, faz yapısı, tane dağılımı ve büyüklüğü ile ısıl davranışları tespit edilen seramik toz numunelerinin kalıplamaları soğuk izostatik pres yöntemiyle 200, 300 ve 400 MPa basınç kuvvetleri altında yapılmış, elde edilen blokların analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin son sinterleme öncesi ve sonrası yoğunluk değerleri,

sertlik ve kırılma tokluğu değerleri, faz tipleri tespit edilmiştir. Ayrıca numunelerin kırılmış yüzey ve mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

### 9.2.1 Yoğunluk Test Sonuçları

Kalıplanan numunelerin nihai sinterleme işlemleri öncesi ve sonrasında yoğunlukları Arşimet Prensibine göre ölçülmüştür. Şekil 9.7'de görüldüğü gibi sinterleme işleminin ardından T numuneleri her kalıplama kuvvetinde, YZ3 ve YZ5 numuneleri ise 400 MPa kalıplama kuvvetinde (YZ3-4 ve YZ5-4) yüksek değerlere ulaşmıştır.




Şekil 9.7 Zirkonya seramik blok numunelerinin ham ve nihai yoğunluk değerleri

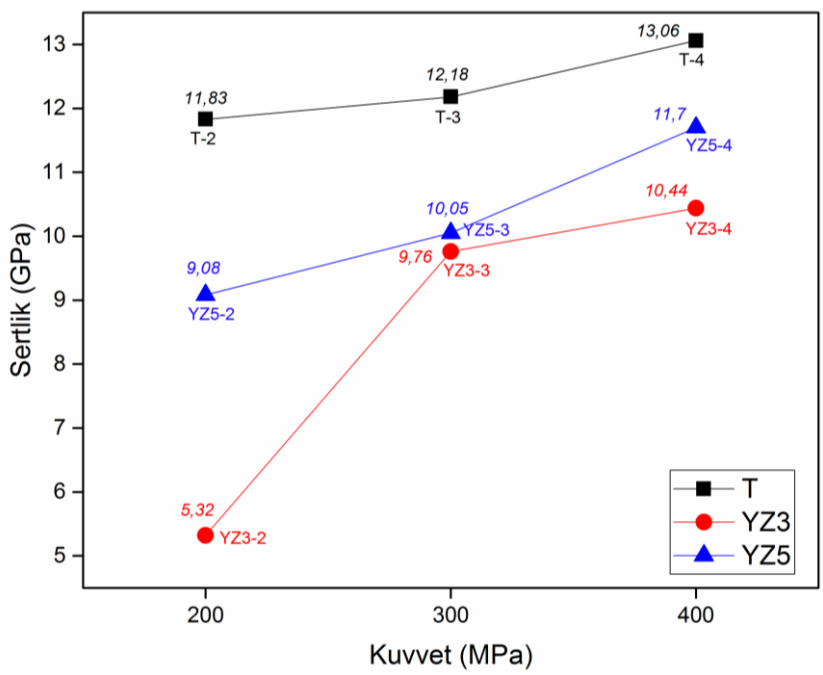
Blok örneklerinin dental uygulamalarda kullanılabilmesi için ASTM F1873-98 standardında belirtilen yoğunluk değeri 6,00 g/cm$^3$ olarak verilmiştir [109]. Yoğunluğu ölçülen numunelerde; T numuneleri için 200, 300 ve 400 MPa basınç kuvvetlerinin tamamı seramik blokları istenilen yoğunluk seviyelerine ulaştırmıştır (6,018 g/cm$^3$; 6,019 g/cm$^3$; 6,09 g/cm$^3$). YZ serisi numunelerde ise 400 MPa basınç kuvvet uygulanan YZ3-4 ve YZ5-4 bloklarının yoğunluk değerleri 6,017 g/cm$^3$ ve 6,012 g/cm$^3$ olarak ölçülmüştür. Belirlenen bu değerler standarda uygun bulunmuştur. Fakat YZ3-2, YZ3-3, YZ5-2, YZ5-3 numunelerinin yoğunlukları (4,98 g/cm$^3$; 5,92 g/cm$^3$; 5,18 g/cm$^3$; 5,94 g/cm$^3$) standart değerlerinden düşük bulunmuştur.

Yapılan araştırmalar, kalıplama yükü arttıkça mekanik aktivasyon enerjisinin yükselmesi sonucunda nihai yoğunluğun arttığını belirtmektedir [110]. Bu literatür verisi ile deney sonuçları uyuşmaktadır. Deneysel sonuçlara göre 200 MPa kuvvet T numuneleri için yeterliyken, YZ3 ve YZ5 numuneleri için 400 MPa değerlerini kullanmak gerekmektedir.

Sinterleme sonucu hedef nihai yoğunluğa ulaşılabilmesi için taneler arası gözeneklerin azaltılması çok önemlidir. Bu durum sinterleme rejimindeki 1200°C ile 1400°C arasındaki sıcaklıklarda sağlanabilmektedir [111].

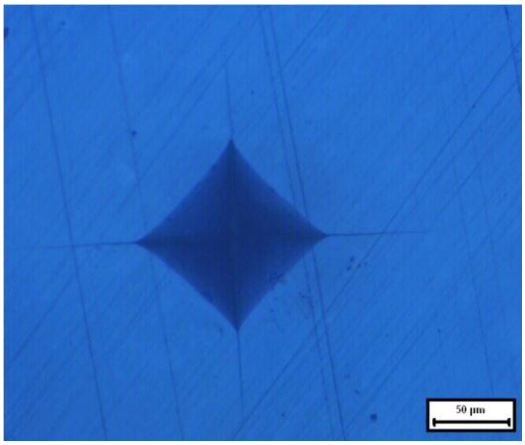
### 9.2.2 Sertlik Testi Sonuçları

1450°C'de 2 saat sinterlenen blok numunelerin sertlik değerleri Vickers sertlik yöntemi ile belirlenmiştir. Şekil 9.9'da T-3 numunesinin iz görüntüsü örnek olarak verilmiştir. Şekil 9.8'de ise her numunenin sertliğinin kalıplama kuvveti ile ilişkisi grafik halinde belirtilmiştir. T serisi numunelerin sertlikleri tüm kalıplama kuvvetlerinde yüksek değerlerde göstermiştir. YZ3 ve YZ5 seramik toz numunelerinin 400 MPa altında kalıplanan blok örneklerine ait sertlik değerleri 10,44 ve 11,70 GPa aralığında yüksek değerler vermiştir. YZ3-2 numunesinin sertliği beklenenden düşük ölçülmüş (5,32 GPa); YZ3-3, YZ3-4, YZ5-2, YZ5-3 ve YZ5-4 örnekleri kabul edilebilir seviyelerde (9,08–11,70 GPa aralığında) değerler göstermişlerdir.




Şekil 9.8 Zirkonya seramik blok numunelerinin kuvvet/sertlik ilişkisi

Literatürde 1450°C ve üzerinde yapılan sinterleme işlemleri ile 14-16 GPa aralığında sertlik değerleri bulunmuştur [28]. Daha önce yapılmış birçok çalışmada sertlik değerlerinin yoğunlukla ilişkili olduğu, yüksek yoğunuk değerlerine sahip zirkonya seramiklerinin sertliklerinin de yüksek olduğu belirtilmiştir [112]. Elde edilen yoğunluk ve sertlik değerleri hem kendi içinde hem de literatür ile uyum göstermektedir. 4,98 g/cm$^3$ (Şekil 9.7) yoğunluk değeri ile en düşük yoğunluğa sahip YZ3-2 numunesinin 5,32 GPa olarak bulunan sertlik değeri diğer örneklere kıyasla düşük bulunmuştur. Monaco ve ark. [113] yaptıkları çalışmada, kontrolsüz tane büyümesinin başta sertlik olmak üzere mekanik özellikleri düşürdüğünü raporlamışlardır.



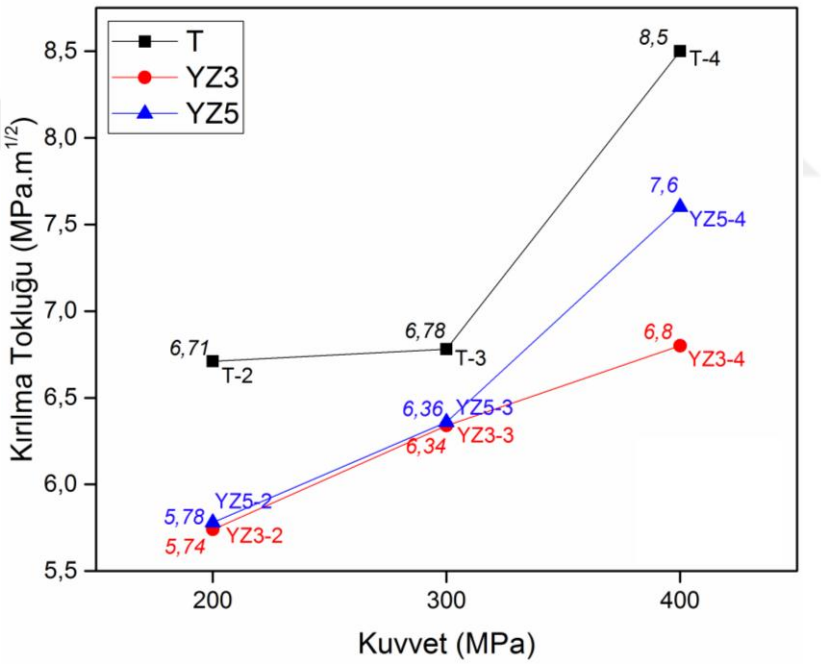

Şekil 9.9 T-3 numunesinin Vickers sertlik yöntemi ile elde edilen iz görüntüsü

Ayrıca sertlik numunelerinin hazırlanması esnasında gerçekleştirilen yüzey işlemlerinin tetragonal-monoklinik faz dönüşümünü tetiklediği, yüzeyde monoklinik fazın artmasından dolayı sertliğin biraz daha artmış olabileceği bilgisi de literatürde verilmiştir [49].

### 9.2.3 Kırılma Tokluğu Sonuçları

Zirkonya blokların son sinterleme işlemleri sonrasında Vickers sertlik yöntemiyle sertlikleri belirlenmiş, ardından aynı deney verileri kullanılarak çatlak boyu değerlerinden kırılma tokluğu değerleri hesaplanmıştır.

Şekil 9.10'da verilmiş olan grafik, T numunesinin 400 MPa kalıplama altında çok yüksek bir kırılma tokluğunun 8,5 MPa.m$^{1/2}$ değerine ulaştığını göstermiştir. Diğer örneklerin 300 ve 400 MPa kalıplama kuvveti altında istenilen seviyede kırılma tokluk değerlerine sahip olduğu görülmektedir.




Şekil 9.10 Zirkonya seramik blok numunelerinin kuvvet/kırılma tokluğu ilişkisi

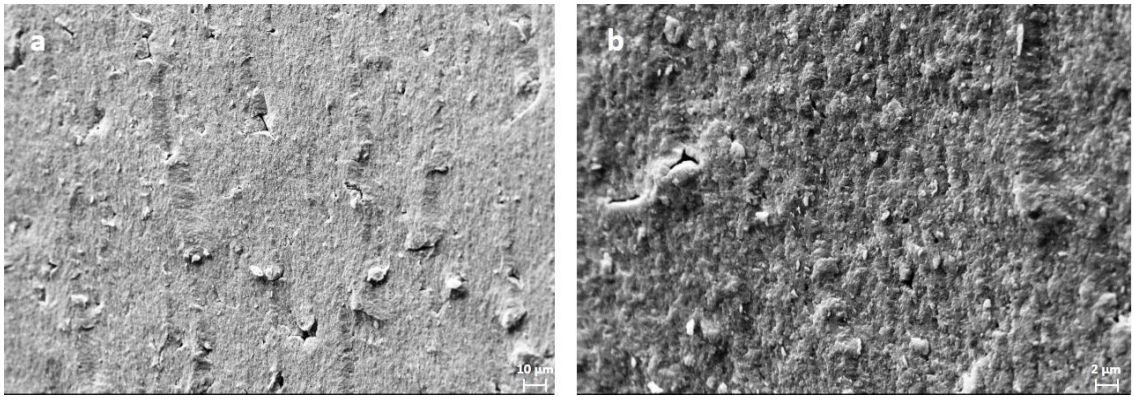
Dental uygulamalarda kullanılacak 3Y-TZP seramik blokların kırılma tokluğu değerlerinin yaklaşık 4,35 ile 6,35 MPa.m$^{1/2}$ arasında olması gerektiği literatürde vurgulanmıştır [114]. Ayrıca daha önce yapılan çalışmalarda kırılma tokluğunun yoğunlukla doğru orantılı olarak değiştiği de belirtilmiş olup, nihai yoğunluğu yaklaşık

5,7 g/cm$^3$ bulunan zirkonya blokların sertliklerinin 5,5 GPa değerinin altında, kırılma tokluğu değerinin ise 5,4 MPa.m$^{1/2}$ değeri altında olduğu görülmüştür [28]. Bu sonuca uygun olarak deneysel sonuçlardan elde edilen düşük yoğunluğa sahip YZ3-2 numunesinin (4,98 g/cm$^3$) kırılma tokluğunun (5,74 MPa.m$^{1/2}$) diğer numunelere oranla daha düşük olduğu belirlenmiştir.

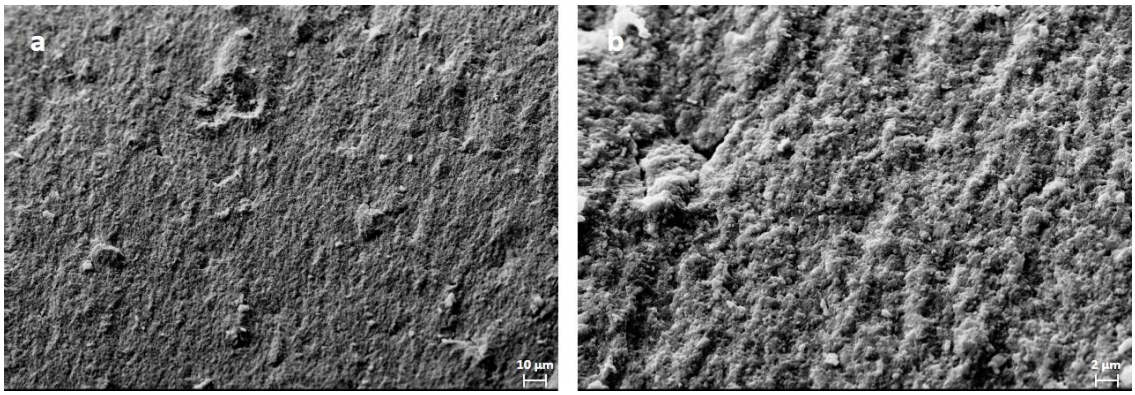
Cottom yaptığı çalışmada [115], 3Y-TZP seramiklerinin kırılma tokluluklarını 3,2 ila 5,2 MPa.m$^{1/2}$ değer aralığında bulmuştur. Artan tetragonal faz oranıyla birlikte yüzey mukavemetinin arttığı, kuvvet karşısında oluşan mikro çatlakların kırılma tokluğunu önemli ölçüde arttırdığı belirtilmiştir [116]. Yüksek sinterleme sonucu elde edilen kırılma tokluk değerleri, diğer çalışmalara benzer olarak 5,1-5,35 MPa.m$^{1/2}$ aralığında bulunmuştur [117].

### 9.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

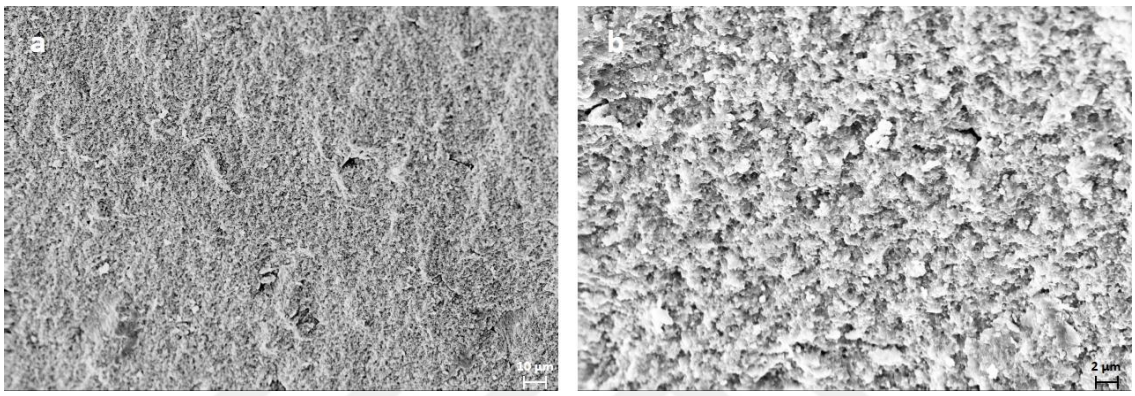
Zirkonya seramik blokların mikro yapıları, por miktarı ve yapısı ile kırılma davranışları, 1450°C de 2 saat süresince sinterleme işlemi ile nihai mekanik mukavemete erişen blokların kırılma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenerek belirlenmiştir. Blok numunelerinin kırılmış yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 9.11 - Şekil 9.19 aralığında verilmiştir.




Şekil 9.11 T-2 numunesinin kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X

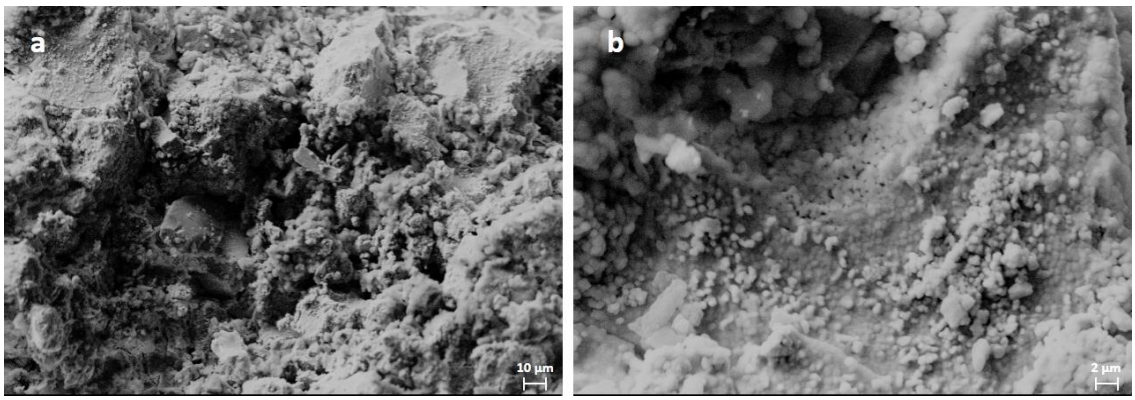



Şekil 9.12 T-3 numunesinin kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X

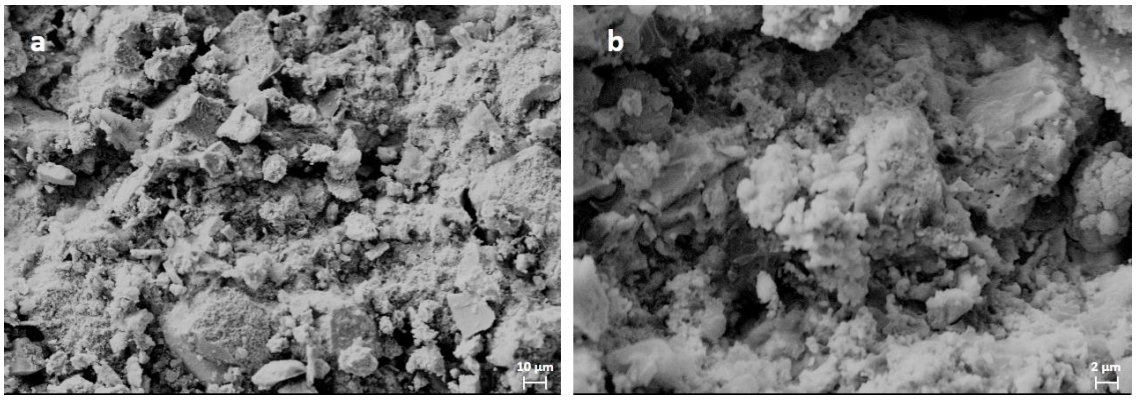



Şekil 9.13 T-4 numunesinin kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X

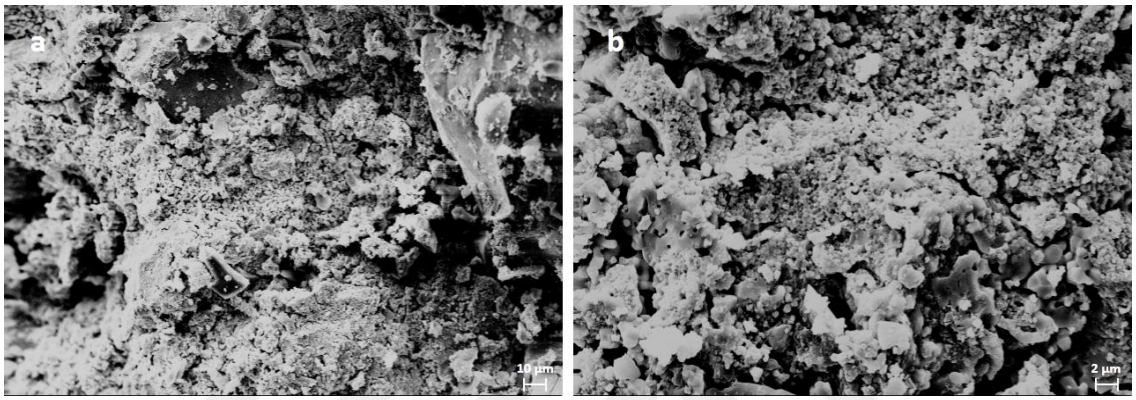
T numunelerine ait görüntüler incelendiğinde, diğer örneklere göre daha düzgün bir yüzey görüntüsü elde edilmiş ve topaklanmış yapılara rastlanmamıştır. T-2 numunesinin görüntülerinde (Şekil 9.11) ise mikro çatlaklar belirlenmiş fakat T-3 ve T-4 numuneleri görüntülerinde (Şekil 9.12-Şekil 9.13) nispeten daha az mikro çatlak olduğu gözlenmiştir.




Şekil 9.14 YZ3-2 numunesinin kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X

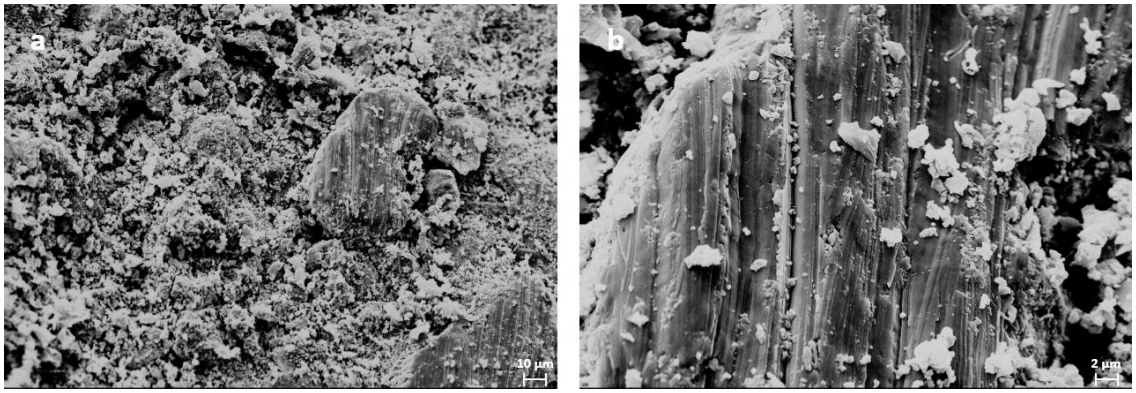



Şekil 9.15 YZ3-3 numunesinin kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X

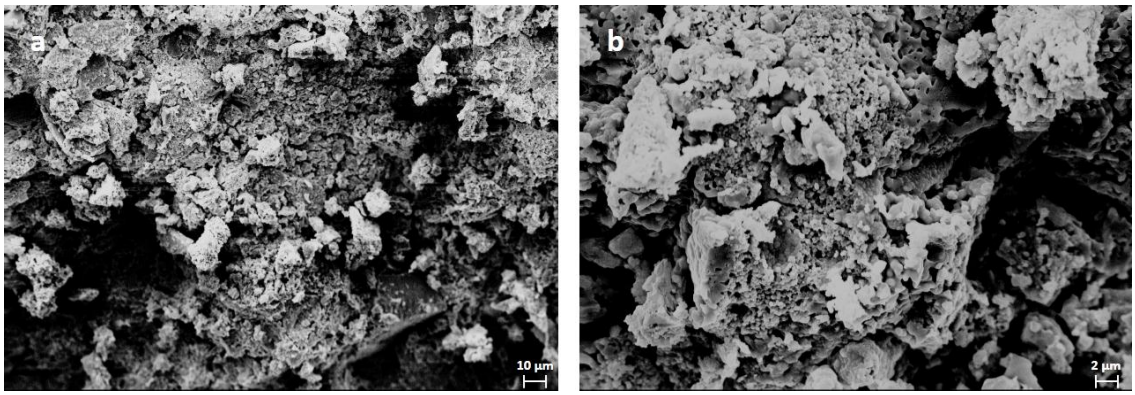



Şekil 9.16 YZ3-4 numunesinin kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X

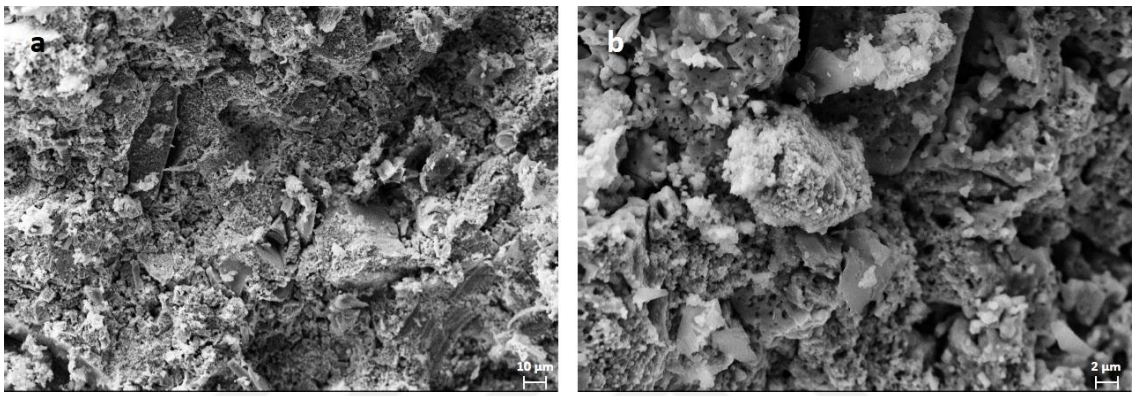
YZ-3 numunelerinin SEM görüntüleri, kırılma bölgelerinin daha geniş olduğunu ve özellike 200 MPa ve 300 MPa yük altında kalıplanan YZ3-2 ile YZ3-3 numunelerine ait görüntülerde (Şekil 9.14-Şekil 9.15) düşük yoğunluk değerleri nedeniyle yük altında kısmen porlu yapının oluştuğunu göstermiştir.




Şekil 9.17 YZ5-2 numunesi kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X




Şekil 9.18 YZ5-3 numunesi kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X




Şekil 9.19 YZ5-4 numunesi kırılmış yüzey SEM görüntüleri a) 1000 X b) 5000 X

YZ5 örneklerinin SEM görüntüleri ise YZ5-4 numunesinde (Şekil 9.19) diğer YZ yapılarına göre daha düzgün bir kırılmış yüzey yapısının oluştuğunu göstermiştir. Fakat YZ5-2 numunesine ait SEM görüntülerinde (Şekil 9.17) heterojen tanelerin varlığının topaklaşmaya neden olduğu belirlenmiştir.

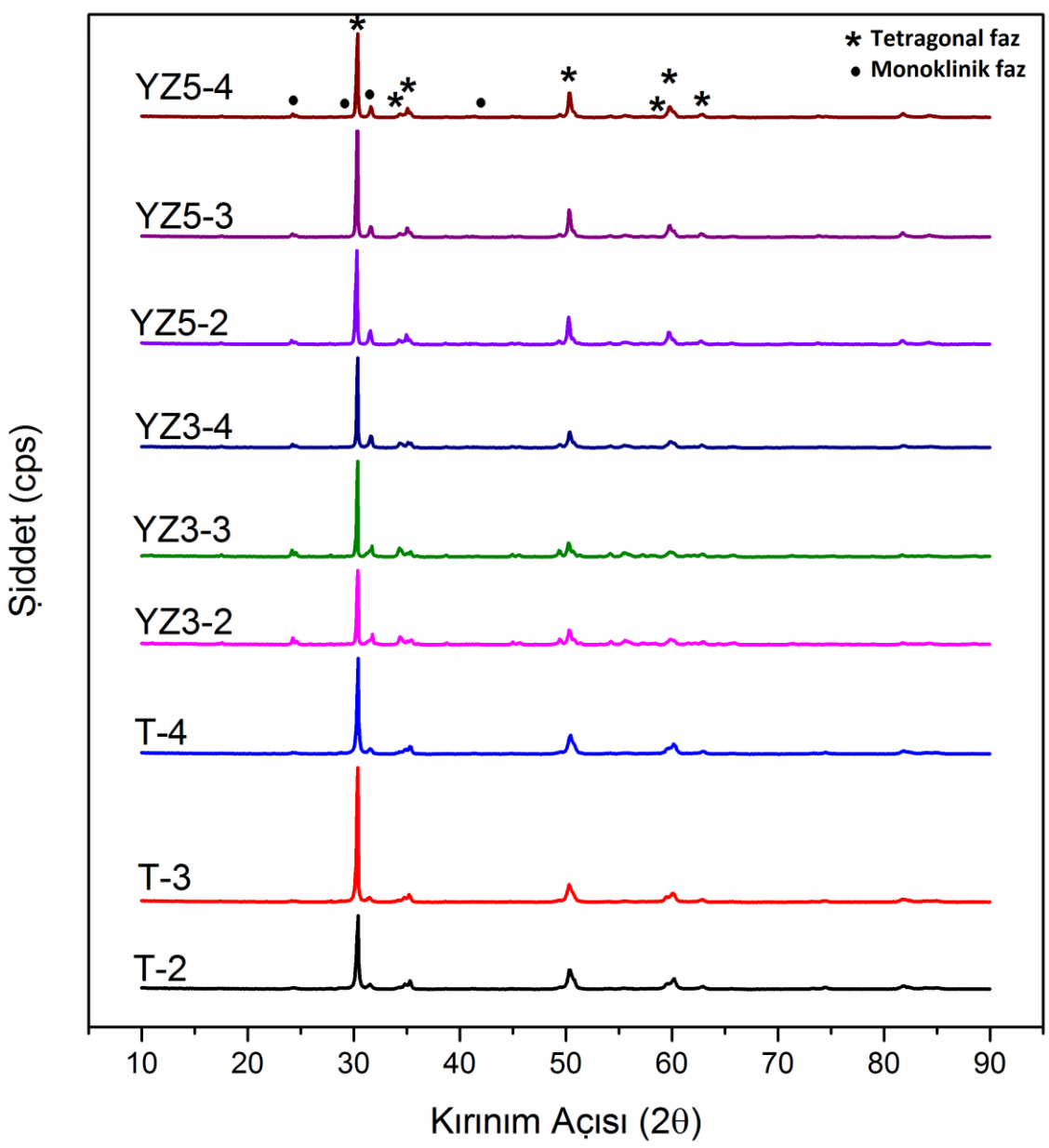
YZ ve T numunelerinin kırılmış yüzey SEM görüntüleri arasındaki temel farkın tane morfolojisine bağlı olduğu ortaya çıkmıştır. Homojen ve küresel T taneleri düzgün yüzey oluştururken, boyut dağılımı konusunda heterojen bir yapı gösteren YZ örneklerinde tane topaklaşmasına rastlanmaktadır. Bu nedenle YZ tozlarının kalıplama basıncı, T numunesine göre daha büyük değerlerde çalışmayı gerektirmektedir.

### 9.2.5 Faz Analizi Sonuçları

Kalıplanan zirkonya seramik blokların XRD desenleri Şekil 9.20'de verilmiştir. XRD verileri incelendiğinde 1450°C'de son sinterleme işlemi yapılan blokların hakim fazının beklenildiği gibi tetragonal faz olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kalıplama kuvvettinin faz

yapısına bir etkisi olmadığı ortaya konulmuştur. XRD desenlerinden faz tayini yapılabilmesi için sonuçlar ICDD (PDF Kart No: 42-1164) kimlik verileri ile kıyaslanmıştır.

Numunelerin XRD spektrumunda düşük oranlarda monoklinik fazın bulunduğu da görülmüştür.




Şekil 9.20 Zirkonya seramik blok numunelerinin XRD deseni

Sinterlenen seramik blok örneklerinin tetragonal ve monoklinik faz oranları Toraya metoduna göre belirlenmiştir [99]. 1450°C'de 2 saat boyunca sinterlenen seramik blok numunelerinin hacimce tetragonal ve monoklinik faz oranları Çizelge 9.3'te verilmiştir.

Çizelge 9.3 Zirkonya seramik blok numunelerinin hacimce tetragonal ve monoklinik faz oranları

| Blok No. | %T | %M | Blok No. | %T | %M | Blok No. | %T | %M |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| T-2 | 94 | 6 | YZ3-2 | 94 | 6 | YZ5-2 | 91 | 9 |
| T-3 | 95 | 5 | YZ3-3 | 94 | 6 | YZ5-3 | 96 | 4 |
| T-4 | 94 | 6 | YZ3-4 | 92 | 8 | YZ5-4 | 97 | 3 |

Hacimce % tetragonal ve monoklinik faz oranları hesaplanan blok örneklerinde T serisi numunelerde % 5-6, YZ3 serisi numunelerde % 6-8 ve YZ5 serisi numunelerde % 3-9 arası monoklinik faz mevcuttur. ASTM F-1873 standardında, dental uygulamalarda kullanılacak Y-TZP yapılarının hacimce maksimum %5 monoklinik faz miktarına sahip olması gerektiği belirtilmiştir. 1450°C'de 2 saatlik son sinterleme işlemi uygulanmış numunelerde daha yoğun tetragonal faz beklenirken, analiz numunelerinin dış kuvvetler neticesinde tetragonal-monoklinik faz dönüşümüne uğradığı, bu sebeple monoklinik fazların da yapıda oluştuğu sonucuna varılmıştır [108]. Kırılan ve zımparalanan yüzeylerde %6 ve üzerinde monoklinik yapı bulunduğu belirtilen çalışmalar bu fikri doğrulamaktadır [118].

Garvie ve ark., [42], kübik zirkonyanın tetragonalden ayrımı için çalışmalarında 72,5°-75° 2θ aralığında inceleme yapmışlardır. 73,5°-74° kırınım açısı aralığında kübik zirkonya piklerinin, 73° ve 74,5°'te ise tetragonal zirkonya piklerinin mevcut olduğunu raporlamışlardır. Çalışmada blok numunelerinin XRD verileri 72,5°-75° 2θ aralığında incelendiğinde sadece YZ5-2 ve YZ5-3 blok örneklerinde az miktarda kübik faza rastlanmış, diğerlerinde kübik faz varlığı tespit edilmemiştir.

## 9.3 Genel Sonuçlar

### 9.3.1 %3 Mol İtriya İlaveli Zirkonya Seramik Tozların Karakterizasyonuna Ait Genel Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında sentezlenen %3 mol itriya katkılı zirkonyum seramik tozunun (YZ) ve ticari tozun (T) karakterizasyonu sonucunda elde edilen veriler Çizelge 9.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 9.4 İtriya ilaveli zirkonya seramik toz karakterizasyonun özeti

| Seramik Toz | Kimyasal Kompozisyon | | Tane Boyutu ve Dağılımı | | | Faz Analizi | | TG-DTA |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % Ağ. $Y_2O_3$ | $ZrO_2 + HfO_2 + Y_2O_3$ | d10 (µm) | d50 (µm) | d90 (µm) | T % | M % | |
| T | 5,155 | 99,625 | 32,4 | 61,6 | 115,9 | 89 | 11 | Tek ekzotermik reaksiyon Tek tip bağlayıcı |
| YZ | 5,47 | 99,425 | 1,6 | 14,2 | 73,4 | 91 | 9 | Tek ekzotermik reaksiyon Tek tip bağlayıcı |

• Tez çalışması kapsamında sentezlenen seramik tozun (YZ) ve ticari örneğin (T) kimyasal kompozisyonu belirlenmiştir. XRF sonuçlarına göre T numunesinin ağırlıkça %5,155, YZ numunesinin ise ağırlıkça %5,47 $Y_2O_3$ içerdiği belirlenmiştir. Mol hacmi cinsinden T numunesinin %3,09, YZ numunesinin ise %3,28 $Y_2O_3$ değerine sahip olduğu hesaplanmıştır. Her iki numunenin $\%Y_2O_3$ değerlerinin ISO 13356 standardında belirltilen ağırlıkça %4,5-5,4 aralığında yer aldığı görülmüştür.

• ISO 13356 ve ASTM F1873 standartlarına göre toz numunelerininde $ZrO_2+HfO_2+Y_2O_3$ toplamının ağırlıkça %99,0'dan büyük olması gerekmektedir. T seramik tozunun $ZrO_2+HfO_2+Y_2O_3$ toplamı %99,625, YZ numunesinin $ZrO_2+HfO_2+Y_2O_3$ ise toplamı %99,425 olarak belirlenmiştir. T ve YZ numunelerinin toplam $ZrO_2+HfO_2+Y_2O_3$ miktarları ilgili standartlara uygun bulunmuştur.

• Tane boyutu ölçümleri sonucunda T numunesinin d10 değeri 32,46 µm, d50 değeri 61,64 µm, d90 değeri 115,88 µm olarak bulunmuştur. YZ numunesinin ise d10 değeri 1,636 µm, d50 değeri 14,24 µm ve d90 değeri 73,44 µm olarak elde edilmiştir.

• Sentez işleminin ardından 1350°C'de 2 saat sinterlenen T ve YZ seramiklerinin faz analizi sonuçlarına göre T numunesinde hacimce %89 tetragonal ve %11 monoklinik faz, YZ numunesinde %91 tetragonal ve %9 monoklinik faz miktarı belirlenmiştir. Her iki numune de yaklaşık aynı faz miktarlarına sahiptir.

• Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG/DTA) yöntemi ile bağlayıcı içeren T ve YZ örneklerinin ısıl davranışları incelenmiştir. Sonuçlar her iki numunede de benzer

sıcaklıklarda tek ekzotermik reaksiyonun oluştuğunu göstermiştir. Bu reaksiyonlar T numunesinde 243°C ve 420°C , YZ numunesinde 265°C ve 402°C sıcaklıkları arasında meydana gelmiştir.

- TG eğrileri (Şekil 9.5-Şekil 9.6) ağırlık kayıplarının her iki numune için birbirine yakın değerlerde olduğunu göstermiştir. T numunesinde toplamda %6,2, YZ numunesinde ise %4,1 oranında kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu veriler ışığında iki numunede de tek tip bağlayıcı kullanıldığı sonucuna varılmıştır.

- Ticari (T) ve sentezlenen ürüne (YZ) ait karakterizasyon sonuçları karşılaştırıldığında toz özelliklerinin benzer olduğu; fakat tane morfolojisi ve akışkanlığının geliştirilmesi için farklı kurutma yöntemlerinin denenmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

### 9.3.2 Zirkonya Seramik Blok Karakterizasyonuna Ait Genel Sonuçlar

Soğuk izostatik presleme için hazırlanan itriya katkılı zirkonya seramik tozlarının karakterizasyonunu takiben üç farklı kompozisyona sahip seramik toz örneğine (T, YZ3, YZ5) 200, 300 ve 400 MPa yükler altında kalıplama işlemi yapılmıştır. Bu işlemin ardından elde edilen numunelerin karakterizasyon çalışmalarına ait sonuçlar Çizelge 9.5'te özetlenmiştir. Zirkonya blokların isimlendirilmesi Çizelge 8.3'te verilmiştir.

Çizelge 9.5 Zirkonya seramik blok karakterizasyonun özeti

| Blok No. | Yoğunluk | | Sertlik Değeri (GPa) | Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$) | X-Işınları Kırınımı (XRD) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | İlk Yoğunluk (g/cm3) | Nihai Yoğunluk (g/cm3) | | | Tetragonal Faz Oranı (%) | Monoklinik Faz Oranı (%) |
| T-2 | 4,293 | 6,018 | 11,83 | 6,71 | 94 | 6 |
| T-3 | 4,467 | 6,019 | 12,81 | 6,78 | 95 | 5 |
| T-4 | 4,493 | 6,099 | 13,06 | 8,50 | 94 | 6 |
| YZ3-2 | 4,079 | 4,981 | 5,32 | 5,74 | 94 | 6 |
| YZ3-3 | 4,110 | 5,927 | 9,76 | 6,34 | 94 | 6 |
| YZ3-4 | 4,326 | 6,017 | 10,44 | 6,88 | 92 | 8 |
| YZ5-2 | 3,704 | 5,186 | 9,08 | 5,78 | 91 | 9 |
| YZ5-3 | 3,731 | 5,941 | 10,05 | 6,36 | 96 | 4 |
| YZ5-4 | 3,870 | 6,012 | 11,70 | 7,68 | 97 | 3 |

- Soğuk izostatik pres ile 200, 300 ve 400 MPa kuvvetler altında kalıplanan numunelerin ham yoğunlukları ve nihai yoğunlukları hesaplanmış, T-2, T-3 ve T-4 numuneleri ile YZ3-4 ve YZ5-4 numunelerinin yoğunluk değerlerinin 6,0 g/cm$^3$ değerinin üzerinde olduğu bulunmuştur [109].

- Seramik blok numunelerinin yoğunluk değerleri ile mekanik özellikler doğrudan ilişkilidir. Düşük nihai yoğunluğa sahip YZ3-2 numunesinin (4,9 g/cm$^3$) mekanik özellikleri beklenildiği gibi diğer numunelere göre düşük değerler göstermiştir.

- 1450°C'de 2 saat son sinterleme işlemine tabi tutulan T örneklerinin sertlik değerleri 11-13 GPa arasında, YZ3 numunelerinin sertlik değerleri 5–10 GPa arasında ve YZ5 numunelerinin sertlik değerleri 9-11 GPa arasında bulunmuştur. Beklenildiği gibi 400 MPa yük altında kalıplanan örneklerin sertlik değerleri, diğer numunelere kıyasla daha yüksektir.

- Düşük sertlik değeri elde edilen YZ3-2 (5,32 GPa) ve YZ5-2 (9,08 GPa) numunelerinin sertlik değerleri ile SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, malzeme içinde yer alan aglomere yapıların sertlik değerlerini düşürdüğü sonucuna varılmıştır.

- Kırılma tokluğu değerleri; T örnekleri için 6,71 – 8,50 MPa.m$^{1/2}$, YZ3 örnekleri için 5,74-6,88 MPa.m$^{1/2}$ ve YZ5 örnekleri için de 5,78-7,68 MPa.m$^{1/2}$ aralığında hesaplanmıştır. T-4 örneğinin 8,50 Mpa.m$^{1/2}$ kırılma tokluğu, literatüre ve diğer örneklere göre yüksektir. Dental uygulamalar için bu değer aralıkları istenilen 4,35 ile 6,35 MPa.m$^{1/2}$ aralığında olup, bu çalışmada elde edilen veriler de benzer seviyededir [114].

- Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kırılmış yüzeyleri incelenen blok numunelerinde T örneklerinin diğer blok örneklerine göre daha düzgün yüzey yapısına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 9.11-Şekil 9.13). Tane dağılımının homojen olması sebebiyle T serisi numunelerin hiçbirinde yüzeyde topaklaşmaya rastlanmamıştır. T-2 numunesinde (Şekil 9.11) ise yüzey mikro çatlakları görüntülenmiştir.

- YZ3 numunelerinde tanelerin topaklaştığı SEM görüntülerinde tespit edilmiştir (Şekil 9.14-Şekil 9.16). Tane topaklaşmasının ve kabalaşmış tane yapısının mekanik

özelliklere olumsuz etkisi literatürde de belirtilmiş olup, YZ3-2 ve YZ5-2 numunelerinin kırılmış yüzey görüntüleri de bu bilgilerle örtüşmektedir [113].

- YZ5 örneklerinin kırılmış yüzey SEM incelemeleri (Şekil 9.17-Şekil 9.19), YZ5-4 örneğinin diğer YZ örneklerine göre daha düzgün bir yüzey oluşturduğunu göstermektedir. YZ5-3 ve YZ5-2 örneklerinde yer yer küresel taneler görülmesine rağmen yüzeyde porlara rastlanmakta, bu durumun mekanik mukavetlerinin düşmesine neden olduğu düşünülmektedir.

- Blok numunelerine 1450°C'de 2 saat uygulanan sinterleme işleminin ardından zirkonya blokları X-ışını kırınım (XRD) analizine tabi tutulmuştur. Son sinterlemeye uğrayan blok numunelerinin tetragonal faz oranı, T ve YZ toz numunelerinin tetragonal faz oranına (T numunesi; T=%89 M=%11, YZ numunesi; T=%91 M=%9) göre yüksektir. Blok örneklerinin XRD desenlerinin (Şekil 9.20) karakteristik tetragonal fazları gösteren PDF Kart No: 42-1164 kimlik verileri ile örtüştüğü görülmüştür.

- Tetragonal ve monoklinik faz oranı hesaplamalarına göre T serisi blok örneklerinin %5-6 oranında monoklinik faza sahip olduğu bulunmuştur. Aynı şekilde YZ3 numuneleri %6-8, YZ5 numunleri ise %3-9 arasında monoklinik faz oranları göstermiştir.

- Kübik faz varlığı için 72,5°-75° kırınım açıları aralığında yapılan incelemede sadece YZ5-2 ve YZ5-3 bloklarında az miktarda kübik faza rastlanmıştır. Diğer örneklerde kübik faz görülmemiştir.

- ASTM F-1873 standardına göre 3Y-TZP bloklarında monoklinik faz oranı %5'e eşit veya %5'ten küçük olmalıdır. Çalışmadan elde edilen sonuçların bir kısmı bu değerlere uymamaktadır. Bu durumun numune hazırlama esnasında kullanılan kuvvetin ve/veya zımparalama-parlatma işlemindeki dış kuvvetlerin tetragonal-monoklinik faz dönüşümüne sebebiyet vermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [10], [108].

Tez çalışması kapsamında %3 mol itriya ile katkılandırılmış zirkonya seramikleri sentezlenmiş, oda sıcaklığında tetragonal faz yapısına ulaşılarak stabilizasyonu sağlanmıştır. Üretilen ve ticari tozların kimyasal bileşimi ve faz kompozisyonu birbiriyle ve uluslararası standartlarla uyumlu çıkmıştır. Fakat tane boyutu ve dağılımı açısından

ticari seramik örneklerinin üretilen tozlara kıyasla kalıplamaya daha uygun olduğu belirlenmiş, kalıplama sonuçları da bu tespitleri doğrulamıştır.

Farklı kuvvetlerle kalıplanan ticari zirkonyum bloklarının uygulanan her kuvvette mekanik açıdan istenilen seviyelere ulaştığı görülmüştür. Üretilen seramik toz örneklerinin ise tane boyutu ve dağılımı ile ilgili dezavantajları sebebiyle en yüksek kalıplama kuvvetlerinde istenilen yapıya ulaştığı belirlenmiştir.

Tez çalışmasına ait sonuçlar, dental uygulamalara yönelik zirkonyum blokların hem ticari hem de sentezlenmiş tozlarla üretilebileceğini göstermiştir. Sentezlenmiş tozların daha düşük kuvvetler altında kalıplanabilmesi için seramik tozun kurutma işlemi geliştirilmelidir. Bu kapsamda toz partikül boyutunu homojen bir şekilde düzenleyecek ve toz morfolojisini küresel-donut yapısına kavuşturacak sprey kurutma metodunun kullanımı, ilerleyen çalışmalarda daha verimli sonuçların elde edilmesini sağlayacaktır.

Kalıplanabilirliğin geliştirilmesi için ön görülen bir diğer yol ise proses dizaynını yenileyip, soğuk izostatik preslemeden önce hidrostatik tek yönlü presleme işleminin eklenmesi olabilir. Böylece itriya katkılı zirkonya tozlarının soğuk izostatik kalıplamaya katı/bulk şeklinde girmesi sağlanacak, daha düşük presleme kuvvetlerinde standartlara uygun sonuçlar alınabilecektir.

## KAYNAKLAR


[1] Ring, M., (1995). "A thousand years of dental implants: a definitive history--part 1", Compendium of continuing education in dentistry (Jamesburg, NJ: 1995), 16: 1060, 1062, 1064 passim.

[2] Gökçe, H.S. Beydemir, B. ve AD, G.D.B.M., (2002). "Yüksek dirençli seramik sistemlerin dayanıklılığı", Gülhane Tıp Dergisi (Gtd) Gülhane Medical Journal (GMJ): 457.

[3] Hacıoğlu, M.A., (2007). Tüm Seramik Restorasyonlar, Protetik Diş Hekimliği Anabilim Dalı. İzmir: Ege Üniversitesi.

[4] Şenyılmaz, P. Çiftçi, Y. Canay, Ş. ve Şiranlı, A., (2004). "Tam seramik restorasyonlar", Akademik Dental Diş Hekimliği Dergisi, 6: 32-37.

[5] Hamza, U. ve Bayındır, F., (2015). "Monolitik zirkonyum restorasyonlar", Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, 25.

[6] Zhang, Y. Lee, J.J.-W. Srikanth, R. ve Lawn, B.R., (2013). "Edge chipping and flexural resistance of monolithic ceramics", Dental Materials, 29: 1201-1208.

[7] Egilmez, F. Bicer, A.Z.Y. ve Ergun, G., (2010). "Zirkonyumla güçlendirilmiş seramikler ve dental implantolojide kullanımı", Cumhuriyet Dental Journal, 13: 72-80.

[8] Denry, I. ve Kelly, J.R., (2008). "State of the art of zirconia for dental applications", Dental Materials, 24: 299-307.

[9] Hisbergues, M. Vendeville, S. ve Vendeville, P., (2009). "Zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology", Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 88: 519-529.

[10] Guazzato, M. Albakry, M. Quach, L. ve Swain, M.V., (2004). "Influence of grinding, sandblasting, polishing and heat treatment on the flexural strength of a glass-infiltrated alumina-reinforced dental ceramic", Biomaterials, 25: 2153-2160.

[11] Piconi, C. ve Maccauro, G., (1999). "Zirconia as a ceramic biomaterial", Biomaterials, 20: 1-25.

[12] Fantozzi, G. Chevalier, J. ve Guilhot, B., (2001). "Processing, microstructure, and thermomechanical behavior of ceramics", Advanced Engineering Materials, 3: 563-569.

[13] Filser, F. Kocher, P. ve Gauckler, L., (2003). "Net-shaping of ceramic components by direct ceramic machining", Assembly automation, 23: 382-390.

[14] Rimondini, L. Cerroni, L. Carrassi, A. ve Torriceni, P., (2002). "Bacterial colonization of zirconia ceramic surfaces: an in vitro and in vivo study", International Journal of Oral & Maxillofacial Implants, 17.

[15] Batson, E.R. Cooper, L.F. Duqum, I. ve Mendonça, G., (2014). "Clinical outcomes of three different crown systems with CAD/CAM technology", Journal of Prosthetic Dentistry, 112: 770-777.

[16] Sripetchdanond, J. ve Leevailoj, C., (2014). "Wear of human enamel opposing monolithic zirconia, glass ceramic, and composite resin: an in vitro study", Journal of Prosthetic Dentistry, 112: 1141-1150.

[17] Kohal, R.J. ve Klaus, G., (2004). "A zirconia implant-crown system: a case report", International Journal of Periodontics & Restorative Dentistry, 24.

[18] Sollazzo, V. Pezzetti, F. Scarano, A. Piattelli, A. Bignozzi, C.A. Massari, L. Brunelli, G. ve Carinci, F., (2008). "Zirconium oxide coating improves implant osseointegration in vivo", Dental Materials, 24: 357-361.

[19] Kohal, R.J. Finke, H.C. ve Klaus, G., (2009). "Stability of prototype two-piece zirconia and titanium implants after artificial aging: an in vitro pilot study", Clinical implant dentistry and related research, 11: 323-329.

[20] Maridurai, T. Balaji, D. ve Sagadevan, S., (2016). "Synthesis and characterization of yttrium stabilized zirconia nanoparticles", Materials Research, 19: 812-816.

[21] Lamas, D. ve De Reca, N.W., (2000). "X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders", Journal of Materials Science, 35: 5563-5567.

[22] Zarkov, A. Stanulis, A. Sakaliuniene, J. Butkute, S. Abakeviciene, B. Salkus, T. Tautkus, S. Orliukas, A.F. Tamulevicius, S. ve Kareiva, A., (2015). "On the synthesis of yttria-stabilized zirconia: a comparative study", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 76: 309-319.

[23] Balkaya, M.C. Cinar, A. ve Pamuk, S., (2005). "Influence of firing cycles on the margin distortion of 3 all-ceramic crown systems", Journal of Prosthetic Dentistry, 93: 346-355.

[24] Inokoshi, M. Zhang, F. De Munck, J. Minakuchi, S. Naert, I. Vleugels, J. Van Meerbeek, B. ve Vanmeensel, K., (2014). "Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia", Dental Materials, 30: 669-678.

[25] Kim, M.-J. Ahn, J.-S. Kim, J.-H. Kim, H.-Y. ve Kim, W.-C., (2013). "Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency", The journal of advanced prosthodontics, 5: 161-166.

[26] Shah, K. Holloway, J. ve Denry, I., (2008). "Effect of coloring with various metal oxides on the microstructure, color, and flexural strength of 3Y-TZP",

Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 87: 329-337.

[27] Kaya, G., (2008). Metal Desteksiz Diş Porseleni Üretimi ve Karakterizasyonu, Seramik Mühendisliği. Anadolu Üniversitesi.

[28] Kaplan, M., (2017). Production and characterization of yttria stabilized zirconia ceramic blocks for dental applications, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı. Ankara: Orta Doğu Teknik Üniversitesi.

[29] Lakes, J.P.R.S., (2007). Biomaterials An Introduction: Springer.

[30] Vagkopoulou, T. Koutayas, S.O. Koidis, P. ve Strub, J.R., (2009). "Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic", European Journal of Esthetic Dentistry, 4.

[31] Yazıcı, E.G., (2013). MgO-kısmen stabilize zirkonya dental altyapı seramiklerin üretimi ve karakterizasyonu, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı. Afyon: Afyon Kocatepe Üniversitesi.

[32] Garvie, R., (1970). Zirconium dioxide and some of its binary systems, Ch. 117-166.

[33] Abi, C.B., (2009). Geleneksel ve teknik seramiklerin kırılma tokluğunun incelenmesi, Metal Eğitimi Anabilim Dalı. Afyon: Afyon Kocatepe Üniversites.

[34] Hoosain, S.E., (2010). Sintering and Optimization of Stabilized Zirconia., Johannesburg: University of Witwatersrand.

[35] Mamivand, M. Zaeem, M.A. El Kadiri, H. ve Chen, L.-Q., (2013). "Phase field modeling of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia", Acta Materialia, 61: 5223-5235.

[36] ARIN, M., (2007). Zirkonya Seramiklerinin ve $ZrO_2$ - TiN kompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.

[37] X, P., (2005). Zirconia Ceramics with Mixed Na2O3-Y2O3 Stabilizers, Leuven, Belgium: Katholieke Universiteit.

[38] Basu, B. Vleugels, J. ve Van Der Biest, O., (2004). "Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution", Materials Science and Engineering: A, 366: 338-347.

[39] Akbarı, S.S., (2015). Processing and analysis of zirconia based refractories, department of metallurgical and materials engineering. Istanbul: Istanbul Technical University.

[40] Stevens, R., (1983). "Magnesium rlectron publication No. 113", Magnesium Electron Ltd, Twickenham, England.

[41] Hannink, R. ve Swain, M., (1994). "Progress in transformation toughening of ceramics", Annual Review of Materials Science, 24: 359-408.

[42] Garvie, R. Hannink, R. ve Pascoe, R., (1975). "Ceramic steel", Nature, 258: 703.

[43] Kayış, A., (2006). Farklı oranlarda $Al_2O_3$ katkılı % 8 mol yitriya ile dengelenmiş kübik zirkonyada mikroyapı-elektriksel iletkenlik ilişkisi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara: Gazi Üniversitesi.

[44] Köroğlu, V., (2013). Refrakter üretimine yönelik olarak zirkonya stabilizasyon çalışmaları, Seramik Mühendisliği. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.

[45] Ramesh, T. Gangaiah, M. Harish, P. Krishnakumar, U. ve Nandakishore, B., (2012). "Zirconia ceramics as a dental biomaterial-An over view", Trends in Biomaterials & Artificial Organs, 26.

[46] Boyacıoğlu, T., (2007). Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit malzemesi olarak kullanılan kübik zirkonyum oksitin (c-ZrO2) değişik oranlarda metal oksit katkıları ile oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı. Ankara: Gazi Üniversitesi.

[47] Aktaş, B., (2002). %8 mol yitriya ile stabilize edilmiş kübik zirkonyanın sinterlenebilirliğine ve tane büyümesine çeşitli metal oksitlerin etkisinin incelenmesi, Metal Eğitimi Anabilim Dalı. Ankara: Gazi Üniversitesi.

[48] Kınıkoğlu, S., (1992). Mullit-Zirkonya seramik kompozitlerinin reaksiyon sinterlemesi yöntemi ile elde edilmesi ve stronsiyum oksit katkısının etkisi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.

[49] Stevens, R., (1986). "Zirconia and Zirconia Ceramics, Magnesium Electron Publication No. 113", Magnesium Elektron Ltd, Manchester, UK.

[50] PORTER, D.L. ve Heuer, A., (1977). "Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ)", Journal of the American Ceramic Society, 60: 183-184.

[51] Sönmez, T., (2009). Characterization studies on zirconia partially stabilized with Y2O3 developed via high energy milling, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı. İstanbul İstanbul Teknik Üniversitesi.

[52] Toplan, H.Ö., (2004). Advanced Technical Ceramics, Sakarya: Sakarya Üniversitesi.

[53] Bultan, Ö. Öngül, D. ve Türkoğlu, P., (2011). "Zirkonyanın mikroyapılarına ve üretim şekillerine göre sınıflandırılması".

[54] Gupta, T.K. Lange, F. ve Bechtold, J., (1978). "Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase", Journal of Materials Science, 13: 1464-1470.

[55] Türkoğlu, P. Bultan, Ö. Ve Öngül, D., (2010). "Tam seramik restorasyonlarda dayanıklılığı etkileyen faktörler factors affecting strength of all-ceramic restorations", Journal of Istanbul University Faculty of Dentistry, 44: 45.

[56] Ernst, C. Cohnen, U. Stender, E. ve Willershausen, B., (2003). "In vitro retentive strength of all-ceramic crowns", J Dent Res, 82: B-193.

[57] Keith, O. Kusy, R.P. ve Whitley, J.Q., (1994). "Zirconia brackets: an evaluation of morphology and coefficients of friction", American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics, 106: 605-614.

[58] Meyenberg, K.H. Lüthy, H. ve Schärer, P., (1995). "Zirconia posts: a new all-ceramic concept for nonvital abutment teeth", Journal of Esthetic and Restorative Dentistry, 7: 73-80.

[59] Hochman, N. ve Zalkind, M., (1999). "New all-ceramic indirect post-and-core system", Journal of Prosthetic Dentistry, 81: 625-629.

[60] Glauser, R. Sailer, I. Wohlwend, A. Studer, S. Schibli, M. ve Schärer, P., (2004). "Experimental zirconia abutments for implant-supported single-tooth restorations in esthetically demanding regions: 4-year results of a prospective clinical study", International Journal of Prosthodontics, 17.

[61] Sundh, A. ve Sjögren, G., (2006). "Fracture resistance of all-ceramic zirconia bridges with differing phase stabilizers and quality of sintering", Dental Materials, 22: 778-784.

[62] Yılmaz, M., (2016). Zirkonya ile toklaştırılmış alümina (ZTA) biyo seramik implant malzemelerin üretimi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı. kocaeli: Kocaeli Üniversitesi.

[63] Ruehle, M. Evans, A.G. McMeeking, R.M. Charalambides, P. ve Hutchinson, J., (1987). "Microcrack toughening in alumina/zirconia", Acta Metallurgica, 35: 2701-2710.

[64] Yücetürk, Ç., (2013). Diş hekimliğinde y-tzp altyapılar ve zirkonyumun diş üstü kron, implant abutment, implant üstü kron olarak kullanımı, Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı. İzmir: Ege Üniversitesi.

[65] Kelly, J.R. ve Denry, I., (2008). "Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview", Dental Materials, 24: 289-298.

[66] Günhan, B., (2014). Renkli zirkonya diş bloklarının üretimi ve karakterizasyonu, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı. Kütahya: Dumlupınar Üniversitesi.

[67] Heuer, A. Claussen, N. Kriven, W. ve Ruhle, M., (1982). "Stability of tetragonal ZrO2 particles in ceramic matrices", Journal of the American Ceramic Society, 65: 642-650.

[68] Chevalier, J. Deville, S. Münch, E. Jullian, R. ve Lair, F., (2004). "Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis", Biomaterials, 25: 5539-5545.

[69] Scott, H., (1975). "Phase relationships in the zirconia-yttria system", Journal of Materials Science, 10: 1527-1535.

[70] Lange, F.F., (1989). "Powder processing science and technology for increased reliability", Journal of the American Ceramic Society, 72: 3-15.

[71] Rahaman, M.N., (2003). Ceramic processing and sintering.

[72] Sōmiya, S. ve Akiba, T., (1999). "Hydrothermal zirconia powders: a bibliography", Journal of the European Ceramic Society, 19: 81-87.

[73] Behbahani, A. Rowshanzamir, S. ve Esmaeilifar, A., (2012). "Hydrothermal synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia", Procedia Engineering, 42: 908-917.

[74] Wang, J. Valenzuela, M. Salmones, J. Vázquez, A. Garcıa-Ruiz, A. ve Bokhimi, X., (2001). "Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol–gel methods", Catalysis today, 68: 21-30.

[75] Volpato, C.Â.M.´Altoé Garbelotto, L.G.D. Fredel, M.C. ve Bondioli, F., (2011). Application of zirconia in dentistry: biological, mechanical and optical considerations, Advances in Ceramics-Electric And Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics And Environment. Intech.

[76] Tsukada, T. Venigalla, S. Morrone, A.A. ve Adair, J.H., (1999). "Low-temperature hydrothermal synthesis of yttrium-doped zirconia powders", Journal of the American Ceramic Society, 82: 1169-1174.

[77] Herring, C., (1950). "Effect of change of scale on sintering phenomena", Journal of Applied Physics, 21: 301-303.

[78] Chen, I.-W. ve Wang, X.-H., (2000). "Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth", Nature, 404: 168.

[79] Mazaheri, M. Simchi, A. ve Golestani-Fard, F., (2008). "Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering", Journal of the European Ceramic Society, 28: 2933-2939.

[80] Tartaj, J. ve Tartaj, P., (2009). "Two-stage sintering of nanosize pure zirconia", Journal of the American Ceramic Society, 92.

[81] He, Y. Winnubst, L. Burggraaf, A.J. Verweij, H. Varst, P.G.T. ve With, B., (1996). "Grain-size dependence of sliding wear in tetragonal zirconia polycrystals", Journal of the American Ceramic Society, 79: 3090-3096.

[82] Askeland, D.R. ve Webster, P., (1996). The science and engineering of materials: Springer.

[83] Reddy, K.M. Mukhopadhyay, A. ve Basu, B., (2010). "Microstructure-mechanical-tribological property correlation of multistage spark plasma sintered tetragonal $ZrO_2$", Journal of the European Ceramic Society, 30: 3363-3375.

[84] Toygun, Ş. Köneçoğlu, G. ve Kalpaklı, Y., (2013). "General principles of sol-gel", Sigma: Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 31.

[85] Bangi, U.K. Park, C.-S. Baek, S. ve Park, H.-H., (2013). "Sol–gel synthesis of high surface area nanostructured zirconia powder by surface chemical modification", Powder technology, 239: 314-318.

[86] Çalışkan, D.D.F., (2016). Seramiklerin Şekillendirilmesi, Sakarya Üniversitesi.

[87] Aritman, İ., (2014). Soğuk izostatik presleme ile üretilen Al/SiCp metal matrisli kompozitlerde faktör etkileşimlerinin mekanik özelliklere etkisi ve

karakterizasyon çalışmaları, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı. İzmir: Ege Üniversitesi.

[88] Kapucu, A., (2012). Yttrium stabilize tetragonal zirkonyum polikristal (y-tzp) sabit protez altyapılarında, kullanım sürecinde ortaya çıkan kristal faz dönüşümleri ile 3-nokta-eğme mukavemeti arasındaki ilişkinin araştırılması, Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı. İzmir: Ege Üniversitesi.

[89] Diaz-Parralejo, A. Cuerda-Correa, E. Macias-Garcia, A. Diaz-Diez, M. ve Sanchez-Gonzalez, J., (2011). "Tailoring the properties of yttria-stabilized zirconia powders prepared by the sol–gel method for potential use in solid oxide fuel cells", Fuel processing technology, 92: 183-189.

[90] Heshmatpour, F. ve Aghakhanpour, R.B., (2011). "Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol–gel method with glucose and fructose as organic additives", Powder technology, 205: 193-200.

[91] Kanade, K. Baeg, J. Apte, S. Prakash, T. ve Kale, B., (2008). "Synthesis and characterization of nanocrystallined zirconia by hydrothermal method", Materials Research Bulletin, 43: 723-729.

[92] Bondioli, F. Ferrari, A.M. Leonelli, C. Siligardi, C. ve Pellacani, G.C., (2001). "Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Powders", Journal of the American Ceramic Society, 84: 2728-2730.

[93] Sōmiya, S. Kumaki, T. Hishinuma, K. Nakai, Z. Akiba, T. ve Suwa, Y., (1991). "Hydrothermal precipitation of ZrO2 powder", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 21: 195-198.

[94] Carter, G. Rowles, M. Ogden, M. Hart, R.D. ve Buckley, C., (2009). "Industrial precipitation of zirconyl chloride: The effect of pH and solution concentration on calcination of zirconia", Materials Chemistry and Physics, 116: 607-614.

[95] Zhang, Y. Binner, J. Rielly, C. ve Vaidhyanathan, B., (2014). "Comparison of spray freeze dried nanozirconia granules using ultrasonication and twin-fluid atomisation", Journal of the European Ceramic Society, 34: 1001-1008.

[96] Raghupathy, B.P. ve Binner, J.G., (2011). "Spray granulation of nanometric zirconia particles", Journal of the American Ceramic Society, 94: 42-48.

[97] Lee, S.-Y., (2004). "Sintering behavior and mechanical properties of injection-molded zirconia powder", Ceramics International, 30: 579-584.

[98] Li, R.W.K. Chow, T.W. ve Matinlinna, J.P., (2014). "Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: state of the art", Journal of prosthodontic research, 58: 208-216.

[99] Toraya, H. Yoshimura, M. ve Somiya, S., (1984). "Calibration curve for quantitative analysis of the Monoclinic-Tetragonal $ZrO_2$ system by X-ray diffraction", Journal of the American Ceramic Society, 67.

[100] Verkerk, M. Winnubst, A.J. ve Burggraaf, A., (1982). "Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia", Journal of Materials Science, 17: 3113-3122.

[101] Soria, J. Conesa, J. Moya, J. Moreno, R. ve Requena, J., (1989). "Effect of iron impurities in yttrium-partially stabilized zirconia", Solid State Ionics, 32: 706-708.

[102] Reed, J.S., (1995). "Principles of Ceramics Processing, John Wiley& Sons", Inc., New York: 152.

[103] Richerson, D.W., (2005). Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design: CRC press.

[104] Richerson, D.W., (1992). Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design (Revised and Expanded), New York, Marcel Dekker, Inc.

[105] Chaim, R. Levin, M. Shlayer, A. ve Estournès, C., (2008). "Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review", Advances in Applied Ceramics, 107: 159-169.

[106] Nath, S. Bajaj, S. ve Basu, B., (2008). "Microwave-sintered MgO-doped zirconia with improved mechanical and tribological properties", International Journal of Applied Ceramic Technology, 5: 49-62.

[107] Nath, S. Sinha, N. ve Basu, B., (2008). "Microstructure, mechanical and tribological properties of microwave sintered calcia-doped zirconia for biomedical applications", Ceramics International, 34: 1509-1520.

[108] Ruiz, L. ve Readey, M.J., (1996). "Effect of heat treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP", Journal of the American Ceramic Society, 79: 2331-2340.

[109] F1873-98, A., Standard specification for high-purity dense yttria tetragonal zirconium oxide.

[110] Akimov, G.Y., (1998). "Cold isostatic pressing as a method for fabricating ceramic products with high physicomechanical properties", Refractories and industrial ceramics, 39: 283-287.

[111] Laberty-Robert, C. Ansart, F. Deloget, C. Gaudon, M. ve Rousset, A., (2003). "Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure", Ceramics International, 29: 151-158.

[112] Briscoe, B.J. ve Sinha, S.K., (1997). "Density distributions characteristics of green ceramic compacts using scratch hardness", Tribology international, 30: 475-482.

[113] Monaco, C. Prete, F. Leonelli, C. Esposito, L. ve Tucci, A., (2015). "Microstructural study of microwave sintered zirconia for dental applications", Ceramics International, 41: 1255-1261.

[114] Luthardt, R. Holzhüter, M. Sandkuhl, O. Herold, V. Schnapp, J. Kuhlisch, E. ve Walter, M., (2002). "Reliability and properties of ground Y-TZP-zirconia ceramics", Journal of dental research, 81: 487-491.

[115] Cottom, B. ve Mayo, M., (1996). "Fracture toughness of nanocrystalline $ZrO_2$-3mol% $Y_2O_3$ determined by Vickers indentation", Scripta materialia, 34.

[116] Guazzato, M. Albakry, M. Ringer, S.P. ve Swain, M.V., (2004). "Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics", Dental Materials, 20: 441-448.

[117] Trunec, M., (2008). "Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics", Ceramics–Silikáty, 52: 165-171.

[118] Green, D.J., (2018). Transformation Toughening of Ceramics: 0: CRC press.

# ÖZGEÇMİŞ

**KİŞİSEL BİLGİLER**

**Adı Soyadı** : Murat Mert UZ

**Doğum Tarihi ve Yeri** : 16.05.1992 - Adana

**Yabancı Dili** : İngilizce

**E-posta** : mmertuz@gmail.com

**ÖĞRENİM DURUMU**

| Derece | Alan | Okul/Üniversite | Mezuniyet Yılı |
|---|---|---|---|
| Y. Lisans | Met. ve Malz. Müh. | Yıldız Teknik Üniversitesi | - |
| Lisans | Met. ve Malz. Müh. | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2016 |
| Lise | Sayısal | Ç.E.A.Ş. Seyhan Anadolu Lisesi | 2010 |

**İŞ TECRÜBESİ**

| Yıl | Firma/Kurum | Görevi |
|---|---|---|
| 2018 | AKKAR | Ar-Ge Müh. |
| 2015 | ASSAN Alüminyum | Stajyer |
| 2014 | İskenderun Demir ve Çelik A.Ş. | Stajyer |

**YAYINLARI**

**Bildiri**

1. **Uz M. M.**, Yoruc A.B.H. ‘’Investigation of Molding Properties of Yttria Stabilized Zirconia Ceramics by Cold Isostatic Pressing’’ International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, Ankara, Turkey, 2018, 1246

2. **Uz M. M.**, Yoruc A.B.H. ‘’İtriya Stabilize Tetragonal Zirkonya Toz Sentezi ve Kalıplanması’’ 8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2017, 121

**Proje**

1. **Dental Uygulamalara Yönelik İtriya Katkılı Zirkonya Seramik Tozlarının Sentezi ve Kalıplanabilirlik Özelliklerinin İncelenmesi**

   **Destekleyen Kuruluş:** Yıldız Teknik Üniversitesi - Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü

   **Proje Kodu:** FLY-2017-3194

   **Projedeki Rolü:** Araştırmacı Öğrenci

2. **Biyoemilebilir Poröz Greft Üretimi**

   **Destekleyen Kuruluş:** Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)

   **Proje Kodu:** 7161272

   **Projedeki Rolü:** Ar-Ge Elemanı