T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

DENTAL UYGULAMALAR İÇİN ÇİNKO OKSİT KATKILI LİTYUM SİLİKAT CAM-SERAMİK BLOKLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Aytaç ÇİDEM

Danışman
Doç. Dr. Emre YALAMAÇ

II. Danışman
Doç. Dr. Mücahit SÜTÇÜ

MANİSA–2021

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Aytaç ÇİDEM

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER ……..……..…….……..I
ŞEKİLLER DİZİNİ …..……..……II
TABLO DİZİNİ ……...…..VI
TEŞEKKÜR ……..……...VII
ÖZET ……..VIII
ABSTRACT ……..…….....IX
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR 2
2.1. Cam 2
2.2. Cam Seramikler..... 6
3. DENTAL CAM SERAMİKLER 16
3.1. Cad/Cam Uygulamaları..... 18
3.2 Lityum Silikat Dental Cam Seramikler..... 20
3.3. Çinko Oksit Katkısının Lityum Silikat Dental Seramiklerde Kullanımı 27
4. MATERYAL VE YÖNTEMLER..... 31
4.1. Fritlerin Hazırlanması ve Cam Blokların Şekillendirilmesi 31
4.2. Camların Kristalizasyonu ve Karakterizasyonları 32
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 44
5.1. Faz Analizi 44
5.2. Dilatometrik Analiz..... 49
5.3. Mikroyapı Analzi 53
5.4. Mekanik Testler 58
5.5. Optik Analizler..... 64
5.6. Kimyasal Çözünürlük..... 68
5.7. Antimikrobiyal Aktivite..... 70
6. SONUÇLAR 72
7. KAYNAKLAR 75
ÖZGEÇMİŞ .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kristal yapıya sahip malzemeler ile amorf (camsı) malzemelerin özgül hacimde değişme göstererek katılaşması…….. 3

Şekil 2.2. a) Kristal SiO_2 ve b) Amorf SiO_2'nin şematik gösterimi……. 4

Şekil 2.3. Amorf ağ yapılarının şematik gösterimi (a) amorf SiO_2 ağı; (b) Na_2O ilavesiyle modifiye edilmiş SiO_2 ağı…….. 5

Şekil 2.4. Alümina silikat camının şematik gösterimi…… 5

Şekil 2.5. a) Örnek bir cam ve cam seramik XRD grafiği. b) Cam seramik mikroyapı örneği…….. 6

Şekil 2.6. Camın ısıl işlem ile birlikte kristal hale geçişinin şematik gösterimi…….. 9

Şekil 2.7. Cam-seramik kristalizasyonu (a) Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının sıcaklıkla değişimi, (b) İki kademeli ısıl işlem…… 10

Şekil 2.8. a) Hacim serbest enerjisi ve yüzey serbest enerjisi etkilerinin toplam serbest enerjisi değişimine katkısının katılaşma sırasında küresel bir parçacık oluşumu için şematik gösterimi b) Serbest enerjinin çekirdek yarıçapına bağlı olarak değişimi ile kritik çekirdek çapı r^* ile buna karşılık gelen kritik serbest enerji değişimi ΔG^* değerlerinin şematik gösterimi…… 12

Şekil 2.9. İç çekirdeklerin oluşmadığı bir cam yapısında kristallenme davranışı……..…… 13

Şekil 2.10. Cam yapıdan cam-seramik yapıya geçiş a) Çekirdeklenme b) Çekirdeklerden kristal büyümesi c) Cam-seramik mikro yapısı……. 14

Şekil 3.1. Lityum silikat dental cam seramikler…….. 18

Şekil 3.2. Dental uygulamalarda kullanılan örnek Cad/Cam sistemi……..... 19

Şekil 3.3. SiO_2-Li_2O faz diyagramı……... 21

Şekil 3.4. a) Lityum metasilikat mikroyapısı, b) Lityum disilikat mikroyapısı.. 23

Şekil 3.5. Çekirdeklendirici ajan olarak P_2O_5 kullanılan lityum disilikat cam seramiklerde faz oluşumunun şematik gösterimi…… 23

Şekil 3.6. Li-silikat kristallerinin oluşum mekanizmaları……... 24

Şekil 3.7. Lityum silikat cam seramik blok; (a) Satışa çıkan kısmi kristalizasyon durumundaki ürün, (b) Kısmi kristalizasyon Cad/Cam ile işleme prosesi, (c) nihai kristalizasyon sonrası kullanıma hazır son ürün……..... 24

Şekil 3.8. Dental lityum silikat cam-seramiklerin genel kristalizasyon süreci… 25
Şekil 3.9. Dental sektörde kullanılan renkler ve HT-MO transparanlık değişimi……... 27
Şekil 3.10. Lityum disilikat cam seramikler için inhibasyon çaplarının fotoğrafı: a) %0 Ag_2O + ZnO b) %0,2 Ag_2O; c) %0,2 Ag_2O + %1 ZnO; d) %0,2 Ag_2O+ %3 ZnO; e) %0,2 Ag_2O + %5 ZnO; f) %0,2 Ag_2O + %7 ZnO…….. 29
Şekil 4.1. Döküm prosesi ve döküm sonrası elde edilen cam blok örneği…….. 32
Şekil 4.2. Ivoclar Programat P310 fırın görselleri…….. 34
Şekil 4.3. Biaksiyel eğme aparatının şematik gösterimi…….. 36
Şekil 4.4. Schimadzu çekme cihazı ve biaksiyel eğme aparatı……..…….. 36
Şekil 4.5. VHF N4 Cad/Cam cihazı……..... 39
Şekil 4.6. X-Rite Ci4200 spektrofotometre……. 39
Şekil 4.7. Kimyasal çözünürlük testinde kullanılan örnek blok ve blokların kenar uzunluklarının şematik gösterimi …….. 40
Şekil 4.8. Kimyasal çözünürlük test sistemi…….. 41
Şekil 5.1. LDS, LDS2Z ve LDS4Z camlarına ait XRD grafikleri…….. 45
Şekil 5.2. Kısmi kristalizasyon ısıl işlemi sonrası LDS, LDS2Z ve LDS4Z camlarının XRD grafikleri ……. 45
Şekil 5.3. Nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası LDS, LDS2Z ve LDS4Z camlarının XRD grafikleri ……. 47
Şekil 5.4. Kısmi ve nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası LDS, LDS KK ve LDS NK numunelerinin XRD grafikleri …… 48
Şekil 5.5. LDS2Z kısmi ve nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası XRD grafiği Kısmi ve nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası LDS2Z, LDS2Z KK ve LDS2Z NK numunelerinin XRD grafikleri ……..... 48
Şekil 5.6. Kısmi ve nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası LDS4Z, LDS4Z KK ve LDS4Z NK numunelerinin XRD grafikleri…..... 49
Şekil 5.7. LDS, LDSKK ve LDSNK numunelerinin dilatometrik analizi……..... 50
Şekil 5.8. LDS2Z, LDS2ZKK ve LDS2ZNK numunesinin dilatometrik analizi……... 50

Şekil 5.9. LDS4Z, LDS4ZKK ve LDS4ZNK numunelerinin dilatometrik analizi……... 51
Şekil 5.10. LDS, LDS2Z ve LDS4Z numunelerinin dilatometrik analizi……... 51
Şekil 5.11. LDSKK, LDS2ZKK ve LDS4ZKK numunelerinin dilatometrik grafikleri…….. 51
Şekil 5.12. LDSNK, LDS2ZNK ve LDS4ZNK numunelerinin dilatometrik analizi……... 52
Şekil 5.13. Kısmi kristalizasyon sonrası SEM görüntüleri: a) LDSKK 10KX, b) LDSKK 30KX, c) LDS2ZKK 10KX, d) LDS2ZKK 30KX, e) LDS4ZKK 10KX, f) LDS4ZKK 30KX……. 54
Şekil 5.14. Nihai kristalizasyon sonrası SEM görüntüleri: a) LDSNK 10KX, b) LDSNK 20KX, c) LDSNK 50KX, d) LDSNK 75KX…… 55
Şekil 5.15. Nihai kristalizasyon sonrası SEM görüntüleri: a) LDS2ZNK 10 KX, b) LDS2ZNK 20KX, c) LDS2ZNK 50KX, d) LDS2ZNK 75KX..... 56
Şekil 5.16. Nihai kristalizasyon sonrası SEM görüntüleri: a) LDS4ZNK 10.000X, b) LDS4Z NK 20.000X, c) LDS4Z NK 50.000X, d) LDS4Z NK 75.000X……..... 57
Şekil 5.17. Kompozisyonların biaksiyel eğme dayanımı sonuçları…… 58
Şekil 5.18. Kısmi kristalizasyon sonrası biaksiyel eğme dayanımı weibull analizi……... 59
Şekil 5.19. Nihai kristalizasyon sonrası biaksiyel eğme dayanımı weibull analizi……... 60
Şekil 5.20. Cad/Cam cihaz ile işlenen örnek modeller…… 62
Şekil 5.21. İşlenmiş lamine modeline ait örnekler a) LDSKK, b) LDS2ZKK, c) LDS4ZKK ……..... 62
Şekil 5.22. İşlenmiş santral numunesine ait örnekler: a) LDSNK, b) LDS2ZNK, c) LDS4ZNK…..…… 63
Şekil 5.23. Nihai kristalizasyon sonrası işlenen örnekler a) LDSNK, b) LDS4ZNK ……..…… 63
Şekil 5.24. Görünür ışığın dalga boyu…….. 64
Şekil 5.25. CIE renk koordinat sistemi……. 65

Şekil 5.26. Numunelerin ısıl işleme bağlı olarak opasitelerinde meydana gelen değişimin grafiği ……. 67
Şekil 5.27. Numunelerin ısıl işleme bağlı opasite değişimi……. 67
Şekil 5.28. Numuneerin ZnO oranı ve ısıl işleme bağlı olarak kimyasal çözünürlük değerleri…….…….... 68
Şekil 5.29. Candida krusei ATCC 6258 suşunda a) LDS numunesinin etkinliği b) LDS2Z numunesinin etkinliği c) LDS4Z numunesinin etkinliği, Candida albicans ATCC 90028 suşunda d) LDS numunesinin etkinliği e) LDS2Z numunesinin etkinliği f) LDS4Z numunesinin etkinliği…….……. 70
Şekil 5.30. Candida krusei ATCC 6258 suşunda a) distile su emdirilmiş kontrol numunesi b) LDS4Z numunesinin etkinliği; Candida albicans ATCC 90028 suşunda c) distile su emdirilmiş kontrol numunesi d) LD42Z numunesinin etkinliği ……..……..……... 71

TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Cam-Seramiklerin özellikleri……...	7
Tablo 3.1. Çeşitli dental seramiklerin mekanik özellikleri……..……	17
Tablo 3.2. Lityum disilikat cam seramik kompozisyonları (% ağ.)……..	22
Tablo 3.3. Çeşitli patentlerdeki lityum disilikat harman reçeteleri……	30
Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan cam kompozisyonları……	31
Tablo 4.2. Kısmi kristalizasyon ısıl işlem rejimi……...	33
Tablo 4.3. Nihai kristalizasyon ısıl işlem rejimi…….	33
Tablo 5.1. Dilatometrik analiz sonuçları……...	53
Tablo 5.2. Örneklerin mikro sertlik sonuçları (HV0,1)…….	61
Tablo 5.3. Örneklerin iz kırığı tokluğu sonuçları (MPa.$m^{0,5}$)……	61
Tablo 5.4. Çalışmada kullanılan örneklerin L*, a*, b* değerleri …….	66

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Emre YALAMAÇ' a, bilgi ve tecrübesi ile lisansüstü öğrenim hayatımın tüm zorlu aşamalarında yanımda duran, tecrübeleri ile beni aydınlatan ve desteğini hiç eksik etmeyen, kendisini tanımaktan büyük onur duyduğum eş danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mücahit SÜTÇÜ' ye, yüksek lisans eğitimim sırasında her türlü imkan ve desteği veren Atlas-Enta Dişçilik Sanayi ve Ticaret A.Ş. yönetimi ve başta Ar-Ge müdürüm Gözde TÜNAYDIN olmak üzere tüm çalışma arkadaşlarıma, Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Manisa Celal Bayar Üniversitesi yüksek lisans öğrencisi Arda Duvarseren ve Katip Çelebi Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümü araştırma görevlisi Saadet Güler'e, tezimde kullanmış olduğum antimikrobiyal aktivite testinin yapılmasına olanak sağlayan başta Sayın Uzm. Dr. Can Biçmen olmak üzere Dr. Suat Seren Göğüs Hastalıkları ve Cerrahisi Eğitim ve Araştırma Hastanesi Mikrobiyoloji bölümü çalışanlarına, öğrenim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen ve hep yanımda olan aileme yürekten teşekkür ederim.

Aytaç ÇİDEM
Manisa, 2021

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DENTAL UYGULAMALAR İÇİN ÇİNKO OKSİT KATKILI LİTYUM SİLİKAT CAM-SERAMİK BLOKLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Aytaç ÇİDEM

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Emre YALAMAÇ

II. Danışman: Doç. Dr. Mücahit SÜTÇÜ

Bu çalışmanın amacı, dişçilik uygulamalarında kullanılmak üzere Li_2O-SiO_2–Al_2O_3–K_2O–P_2O_5 sisteminde geliştirilen lityum disilikat esaslı cam-seramiklerin; faz oluşumu, dilatometrik özellikler, mikroyapı, biaksiyal eğilme mukavemeti, opasite, kimyasal çözünürlük ve antimikrobiyal aktivite gibi özelliklerinin ZnO içeriğine bağlı olarak araştırılmasıdır.

Cam seramikler; uygun bileşime sahip camların kontrollü kristalizasyonu sonucunda üretilen, camlara kıyasla daha yüksek mekanik dayanım ve daha iyi termal özellikler gösteren çok fazlı malzemelerdir. Dental uygulamalarda lityum silikat cam seramikler, zirkonya tam-seramiklerin ya da metal altlık destekli seramiklerin sahip olduğu mekanik dayanım avantajlar ile lösit esaslı feldispatik cam-seramiklerin sahip olduğu estetik avantajları bir arada sağlaması gibi önemli avantajlarından dolayı tercih edilirler. Bu çalışmanın amaçlarından biri dental sektörde kullanılabilir lityum silikat esaslı cam-seramik üretimin araştırılması ve bunun yanı sıra literatürde çok az sayıda çalışılmaya rastlanılan lityum disilikat cam seramiklerin özelliklerine ZnO katkısının etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda öncelikle frit oluşturulmuştur (LDS). Elde edilen frit içerisine %2-4 ZnO ilave edilerek yüksek sıcaklıktan grafit kalıplara dökerek LDS2Z ve LDS4Z camları elde edilmiştir. Bu camlara uygulanan kısmi kristalizasyon ve nihai kristalizasyon ısıl işlemleri ile numunelerdeki; faz oluşumu, dilatometrik özellikler, mikroyapı, eğilme mukavemeti, opasite, kimyasal çözünürlük ve antimikrobiyal aktivite gibi özelliklerin değişimi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen numunelerin 3 üyeli dental köprü restorasyonlarında kullanılmak üzere gereken tüm mekanik gereksinimleri karşıladığı tespit edilmiştir. ZnO katkısının lityum silikat cam seramiklerde kimyasal dayanım, antimikrobiyal etkinlik ve opasiteyi arttırdığı, mekanik mukavemet ve termal genleşme katsayısını ise düşürdüğü gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: (Lityum disilikat, cam-seramik, kristalizasyon, karakterizasyon)

2021, 81 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Production And Characterization of Zinc Oxide Doped Lithium Silicate Glass-Ceramic Blocks For Dental Applicatıons

Aytaç ÇİDEM

Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Emre YALAMAÇ

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mücahit SÜTÇÜ

The aim of this study is to produce lithium disilicate based glass-ceramics developed in Li_2O-SiO_2–Al_2O_3–K_2O–P_2O_5 system to be used in dental applications; phase formation, dilatometric properties, microstructure, biaksiyal flexural strength, opacity, chemical solubility and antimicrobial activity were investigated depending on the ZnO content.

Glass ceramics are multi-phase materials produced as a result of controlled crystallization of glasses with appropriate composition, showing higher mechanical strength and better thermal properties compared to glasses. In dental applications, lithium silicate glass ceramics, zirconia full ceramics or metal frame supported ceramics with the advantage of high mechanical strength, leucite-based feldspar glass-ceramics provide the aesthetic benefits as important because of its advantages are preferred. One of the aims of this study is to investigate the lithium silicate based glass-ceramic production that can be used in the dental sector, as well as the effect of ZnO additive on the properties of lithium disilicate glass ceramics which there are very few studies in the literature.In this context, frit was created primarily (LDS). LDS2Z and LDS4Z glasses were obtained by adding 2-4% ZnO to the resulting frit and pouring it into graphite molds from high temperature. With the partial crystallization and final crystallization heat treatments applied to these glasses; The change of properties such as phase formation, dilatometric properties, microstructure, flexural strength, opacity, chemical solubility and antimicrobial activity were investigated. As a result of the study, that it meets all the desired mechanical requirements in 3-unit dental bridge restorations. It has been observed that ZnO additive increases, antimicrobial activity and opacity in lithium silicate glass ceramics, while decreasing the mechanical strength, chemical solubility and thermal expansion coefficient.

Keywords: (Lithium disilicate, glass-ceramic, crystallization, characterization)

2021, 81 pages

1.GİRİŞ

Genellikle amorf matriste bir kristalin faz oluşturarak üretilen cam-seramiklerin, yüksek kırılma tokluğu, yüksek kimyasal kararlılığı, düşük termal genleşme katsayısı, görünür ışıkta yüksek şeffaflık ve düşük dielektrik sabiti gibi iyi özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, izolatör (veya sızdırmazlık) malzemeleri, optik ızgara, teleskop aynası, radomlar, manyetik bellek disk altlıkları, mutfak ocakları ve tıbbi uygulamalar gibi gerçek uygulamalar için cam seramikler yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

Cam seramikler 1968'den beri diş hekimliğinde kullanılmaktadır. Mika bazlı cam seramikler, lösit bazlı cam seramikler ve lityum disilikat bazlı cam seramikler dahil olmak üzere, restoratif diş hekimliği için birkaç temel cam seramik türü vardır. Bunun yanı sıra zirkonya da restoratif diş hekimliğinde kullanılan bir diğer seramik malzemedir. Restoratif diş hekimliğinde kullanılan biyomalzemeler, ağız ortamında dayanıklılık göstermeli, dişin doğal yapısına benzemeli ve yüksek mukavemet ve aşınma direnci göstermelidir. Diş hekimliğinde, 'restoratif malzeme' terimi, dişin insizal ve/veya dentin kısmını değiştirmek ve dişi orijinal şekline ve işlevine yeniden yapılandırmak için kullanılan malzeme anlamına gelir. Dişin estetik ve fonksiyonel özelliklerini yeniden yapılandırmak veya korumak için restoratif malzemelerle tedavi edilebilir. Tüm bu restoratif malzemeler arasında lityum disilikat cam seramikler, yaklaşık 400 MPa'lık yüksek üç nokta eğilme mukavemetine ve 5,3 GPa'lık yüksek sertliğe ek olarak yüksek transparanlık gibi mükemmel estetik özellikleri nedeniyle ön diş restorasyonu için en yaygın şekilde kullanılmaktadır [2,3].

Son yıllarda, ülkemizde de CAD/CAM frezeleme ile işlenebilen lityum silikat esaslı cam seramikler, tam seramik diş restorasyonlarının üretimi için büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmada, lityum disilikat esaslı cam-seramiklerin üretiminde çinko oksit (ZnO) katkısı araştırılmıştır. ZnO'in bu cam seramiklerin faz oluşumu, dilatometrik özellikleri, mikroyapısı, eğilme mukavemeti, opasite, kimyasal çözünürlük ve antimikrobiyal aktivite üzerindeki etkisi incelenmiştir. Üretilen örneklerin kristal yapıları, mikroyapı, termal ve mekanik özellikleri yönünden karakterize edilmişlerdir.

2.LİTERATÜR

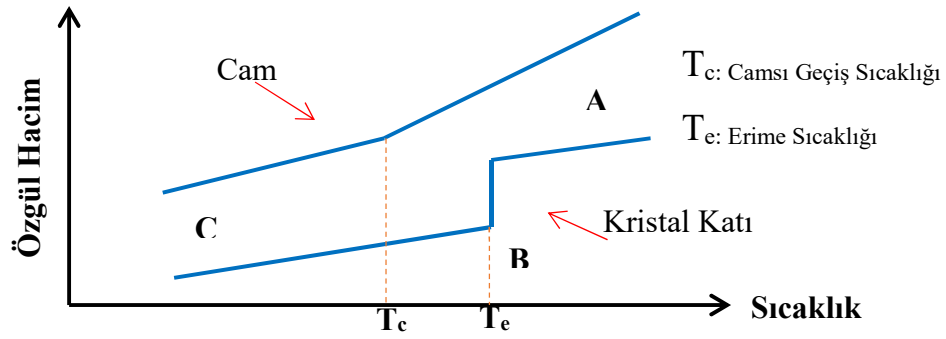
2.1. Cam

Cam, ilk keşfedildiği andan itibaren insanlık tarihi için önemli bir malzeme olarak öne çıkmıştır. Camın insan tarafından kullanımı milattan öncesine kadar dayanmaktadır. Cam zaman içerisinde tarihin değişimine ayak uydurarak farklı form, teknik ve dekorlarda kullanılmıştır. M.Ö. 2500 yıllında Mısır ve Mezopotamya'da yapılan boncukların insanoğlu tarafından yapılan ilk cam üretiminin örnekleri olduğu düşünülmektedir. Tarihte camın kullanımın artışı M.Ö. 14. yüzyıldan sonra cam kapların üretilmesiyle gerçekleşmiştir. İlk cam kap örneklerinin M.Ö. 1500-1550 yılları arasında üretildiği ve kullanıldığı varsayılmaktadır. M.Ö. 8. yüzyıldan itibaren ise değerli materyalleri taklitten doğan bir cam endüstrisi ortaya çıkmıştır [4]. Anadolu'nun birçok yerleşim alanında da camın kullanımına ilişkin bulgulara rastlanmaktadır. Troya döneminden kalma bir mezarda seramik ve işlenmemiş cam kütlelerinin kalıntılarına rastlanmıştır. Aynı dönemde bir diğer medeniyet olan Hititlerin de camı kullandığına dair bilgiler bulunmaktadır. Boğazköy ve Ortaköy merkezli yapılan arkeolojik kazılarda Hititler dönemine ait olduğu düşünülen cam ile ilgili yazılı tarifler bulunmuştur [5]. Ülkemizde ise cam üretimi Selçuklular döneminde başlamış, Osmanlılar döneminde büyük bir gelişim göstermiştir [6]. Tarih öncesinde insanlar camın yapısı ve oluşumuna dair yeterli bilgiye sahip olmasalar da doğada bulduğu volkanik camı okunun ucuna bağlayarak etkisini arttırmada, kesici aletler yapımında sonrasında ise camı şekillendirerek kap, vazo süs eşyası vb. yapımında kullanmıştır. Günümüzde ise camlar çok daha teknolojik malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır. X-ray koruyucu olarak görüntüleme odalarında, yüksek sıcaklık uygulamalarında, mikroskoplarda, teleskoplarda vb birçok alanda cam yaşamımızın bir parçası olmuştur.

2.1.1. Cam Oluşumu

Cam, inorganik maddelerden yüksek sıcaklıklarda elde edilen bir seramik malzemedir. Bununla birlikte bileşenlerinin yüksek sıcaklıklara eriyinceye kadar ısıtılması ve kristallenmeksizin katı bir hale soğutulması ile diğer seramiklerden ayrılır. Böylece cam, soğutulduğunda kristallenmeksizin katılaşan inorganik ergime ürünü olarak tarif edilebilir [7].

Cam (amorf) malzemelerin katılaşma davranışı kristal yapıya sahip malzemelerin katılaşma davranışından farklıdır. Şekil 2.1'de özgül hacime karşılık sıcaklık grafiği amorf ve kristal katılar için verilmiştir.



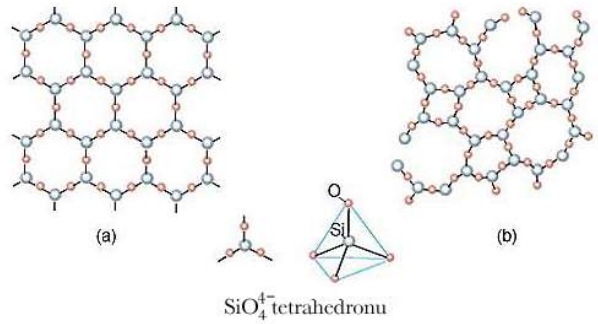
Şekil 2.1. Kristal yapıya sahip malzemeler ile amorf(cam) malzemelerin özgül hacimde değişme göstererek katılaşması.

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, camın katılaşma davranışı kristal yapıya sahip katıdan farklıdır. Katılaştığında kristal yapıya sahip bir yapı oluşturan sıvı şekilde gösterilen ABC hattında gösterildiği gibi erime noktasında belirgin bir azalma ile kristalleşir. Camlar ise AC yolunu izleyerek kristalleşmeden katılaşır. Bu tip sıvılar sıcaklıkları düştükçe daha ağdalı olur ve lastiksi, yumuşak yoğruk durumdan kaskatı kırılgan, camsı duruma dar bir sıcaklık aralığında geçer. Sıcaklık özgül hacim eğrisinin eğimi belirgin şekilde azalır. Bu eğrinin eğimlerinin kesiştiği nokta bir dönüşüm noktası olup camsı dönüşüm sıcaklığı (T_c) olarak adlandırılır. Bu nokta yapıya bağlıdır daha hızlı soğuma ile daha yüksek T_c değerleri elde edilir [7]. T_c sıcaklığına gelindiği zaman katılaşma biter, atomlar düzensiz olarak oluşturdukları cam yapısını korur, serbest hareket yetenekleri kalmaz. T_c sıcaklığının altında katı camın yalnızca ısıl büzülmesi nedeni ile hacim azalması sürer. T_c ile T_e sıcaklıkları arasındaki cisme aşırı soğumuş sıvı da denir [6].

2.1.2. Camların Yapısı ve Cam Yapıcı Sistemler

Camlar organik ya da inorganik yapıda olabilir. Organik yapıdaki camları polimerler meydana getirirken inorganik camlar ise; cam yapma ve camlaşma özelliği yüksek oksitler, nitratlar, sülfitler, tuzlar, karbonatlar ve metalik bileşiklerden oluşabilir [8].

İnorganik camların birçoğu cam yapıcı oksit sınıfındaki silika (SiO_2) bazlıdır. Silika yapısal olarak, her tetrahedronun köşesindeki oksijen atomları, komşu tetrahedra ile paylaşarak üç boyutlu bir ağ oluştururlar. Oksijen (O) atomlarının Silisyum (Si) atomlarına oranı 1:2'dir. Bu tetrahedra düzenli ve sıralı bir şekilde dizilmiş ise silikanın bir kristal yapısı oluşur. Silika aynı zamanda yüksek derecede rastgele atomsal dizilime sahip amorf katı (cam) olarak da bulunabilir. Kristal yapılı silika gibi temel kafes yapısı tetrahedra olan bu yapıda önemli bir düzensizlik vardır [9]. Şekil 2.2'de bu yapıların şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.2. a) Kristal SiO_2 ve b) Amorf SiO_2'nin şematik gösterimi [10].

Camı oluşturan ana hammadde bileşenlerini; cam yapıcı oksitler, düzenleyici oksitler ve ara yer oksitleri olarak 3 grupta toplayabiliriz.

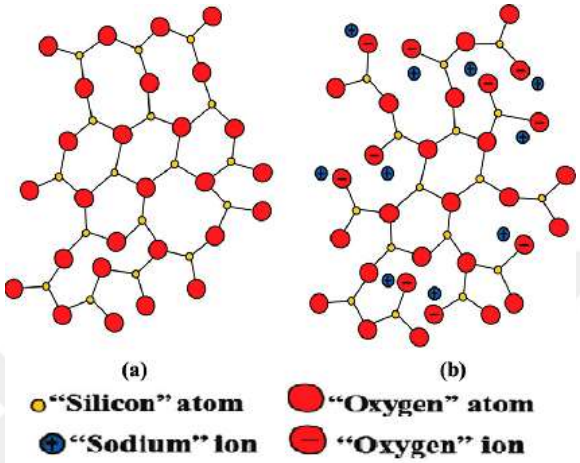
2.1.2.1. Cam Yapıcı Oksitler

Ergitildikten sonra soğuduğunda cam haline dönüşebilen oksitlere cam yapıcı oksitler (camlaştırıcılar) denilmektedir. Cam yapıcı oksitler ağ iskeletini oluşturan oksitlerdir ve en önemli ağ oluşturan oksitler arasında SiO_2, B_2O_3, ve P_2O_5 bulunmaktadır. Bu oksitlerin tek başlarına kullanımı ile cam oluşturulabildiği gibi, bileşime farklı başka oksitlerin ilavesiyle de çeşitli ve ekonomik değeri yüksek camlar elde edilebilir [6,7].

2.1.2.2. Düzenleyici Oksitler

Cam ağını zayıflatarak bozan ve ağ oluşturucu oksitlerin ergimelerini kolaylaştıran oksitler düzenleyiciler (eriticiler) olarak adlandırılmaktadır. Özellikle eriticiler 1713°C'de eriyen silisin erime derecesini 1500°C dolayına indirilebilirler. Na_2O, K_2O gibi alkali oksitler, CaO, MgO gibi toprak alkali oksitler silika camının yapısına katılarak camın ağdalılığı düşürülür ve kolayca işlenebilmesi ve

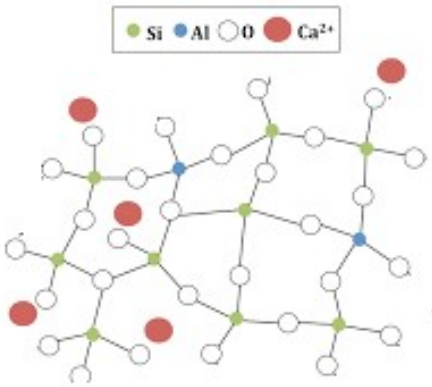
şekillenebilmesi sağlanır. Bu oksitlerde oksijen atomları tetrahedrallerin birleştiği noktalardan yapıya girerek ağı kırar ve ortak kullanılmayan elektrona sahip oksijen atomları oluştururlar. Na_2O ve K_2O'daki Na^+ ve K^+ iyonları ağa girmez fakat ağın arayerlerinde iyonik bağlı metal iyonları olarak kalırlar. Bu iyonlar arayerlerin bir kısmını doldurarak camın kristallenmesini başlatır [6,7]. Şekil 2.3'de camın ağ yapılarının şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 2.3. Amorf ağ yapılarının şematik gösterimi (a) amorf SiO_2 ağı; (b) Na_2O ilavesiyle modifiye edilmiş SiO_2 ağı [11].

2.1.2.3. Arayer Oksitleri

Arayer oksitleri camın kimyasal dayanımı, kırılma indisi, dielektrik vb özellikleri üzerinde etki yapan maddelerdir. Örneğin, silika ağına AlO_4^{4-} tetrahedrali olarak bazı SiO_4^{4-} gruplarıyla yer değiştirerek girer. Alüminasilikat camları bilinen camlardan daha yüksek sıcaklıklara dayanır [6,7]. Şekil 2.4'de alüminasilikat camların şematik gösterimi verilmektedir.



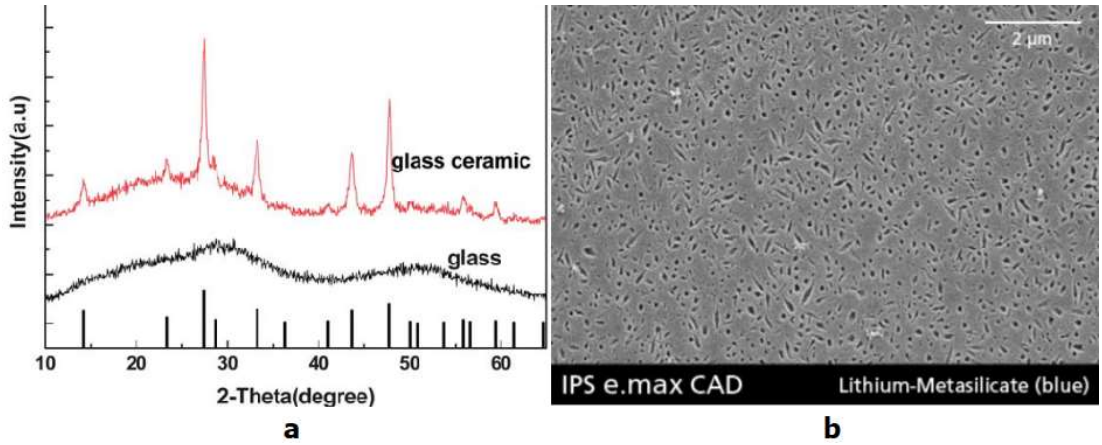
Şekil 2.4. Alümina silikat camının şematik gösterimi [12].

2.2. Cam Seramikler

Cam seramikler; uygun bileşime sahip camların kontrollü kristalizasyonu sonucunda üretilen, camlara kıyasla daha yüksek mekanik dayanım ve daha iyi termal özellikler gösteren çok fazlı malzemeler olarak tanımlanabilir.

Birçok buluşta olduğu gibi cam seramiklerin keşfinde de bir tür tesadüften söz edilebilir. 1953 yılında Stanley D. Stookey 600°C'de tavlamayı amaçladığı cam bileşimi yanlışlıkla 900°C'ye aşırı ısıtılması sonucunda cam-seramikleri keşfetti. Erimiş cam havuzu ile karşılaşmayı bekleyen Stookey şekli değişmeden kalan beyaz bir malzeme gördü. Parçayı kazara elinden düşürdüğünde cam bir malzemeden beklenenin aksine kırılmadığını fark etti. Böylece Stookey daha sonradan Fotoceram olarak adlandırılan ilk sentetik cam seramiği üretmiş oldu. Daha sonrasında Peter McMillan yaptığı çalışmalar ile birlikte cam-seramik teknolojisinin gelişimi hızlanmıştır. Peter McMillan'nın 1964 yılında yayınlanan ders kitabı cam-seramiklerin gelişimin dönüm noktalarından biri olarak görülmektedir [13,14].

Cam seramiklerin keşfi ile birlikte darbe dayanımı, kırılma tokluğu, aşınma dayanımı, yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal kararlılık vb özellikler camlara göre çok daha iyileştirilmiştir. Böylece cam seramikler farklı mühendislik uygulamalarında yeni kullanım alanları edinmiştir. Şekil 2.5'te cam seramiklerin mikroyapısına ve XRD grafiğine ait örnek verilmiştir.



Şekil 2.5. a) Örnek bir cam ve cam seramik XRD grafiği. b) Cam seramik mikroyapı örneği [15,16].

2.2.1. Cam Seramiklerin Avantajları

Cam seramikler, üstün mekanik özelliklere sahip biyoseramiklerin tasarımı ve üretimi için ideal malzemelerdir. Üstün işlenebilirlik, termal, optik, kimyasal, biyolojik, mekanik ve elektriksel özelliklere sahip olması nedeni ile birçok uygulamada tercih sebebi olmaktadır. Bununla birlikte cam-seramiklerin en önemli avantajı çok çeşitli ve özel mikroyapılara sahip olmasıdır. Cam seramiklerde üretilen çoğu mikroyapı başka bir malzemede oluşturulamaz. Mikroyapıları farklı morfolojik yapılarda düzenlenebilir. Morfolojik yapının yanı sıra oluşturulan kristallerin boyutuna göre de farklı özellikler kazandırılabilir. Ayrıca, mineral faz ve cam bileşimi, bir biyoseramiğin pasif, biyoaktif veya biyoemilebilir olup olmadığının belirlenmesinde önemli bir etkiye sahiptir. Cam seramiklerin olumlu özellikleri iki temel yapı; kimyasal bileşim ve mikroyapı çeşitliliği ile geliştirilmiştir. Tablo 2.1'de bu özellikler özetlenmiştir [14,17].

Tablo 2.1. Cam-Seramiklerin Özellikleri [14].

İşleme Özellikleri	• Haddeleme, döküm, presleme vb metotlar uygulanabilir • Kontrol edilebilir büzülme oranına sahiptir • Monolitik cam-seramiklerde gözenek yoktur
Termal Özellikleri	• Sıcaklığa bağlı olarak genleşme kontrol edilebilir, sıfır hatta negatif genleşme katsayısı
Optik Özellikleri	• Saydamlık ya da opaklığı ayarlanabilir • Pigmentasyon uygulanabilir • Opalesans ve Floresans
Kimyasal Özellikleri	• Kimyasal kararlılığı yüksektir
Biyolojik Özellikleri	• Biyouyumlu • Biyoaktif.
Mekanik Özellikleri	• İşlenebilir • Yüksek dayanım ve tokluk
Elektriksel ve Manyetik Özellikleri	• İzolasyon yeteneği (düşük dielektrik sabiti, yüksek direnç kaybı ve arıza gerilimi) • İyon iletkenliği ve süper iletkenlik • Ferromanyetizma

İşleme Özellikleri

Camın şekillendirilmesinde kullanılan teknoloji, cam-seramiğe de uygulanabilir. Dökme, haddeleme, presleme veya kalıba üfleme veya eriyikten bir cam

çubuk veya halka çekilerek üretilebilir. İnce tabaka yöntemi, örneğin ince cam levhaları üretmek için de kullanılır. Buna ek olarak, cam tozu veya taneler sinterlenerek cam-seramiklere dönüştürülür [14].

Termal Özellikleri

Cam-seramiklerin, hemen hemen sıfır büzülme ile ürünlerin üretilebilmesi önemli bir avantajdır. Bu özel malzemeler endüstriyel, teknolojik ve evsel uygulamalar (örneğin: mutfak gereçleri) için büyük ölçekte üretilebilmektedir [14].

Optik Özellikleri

Cam-seramikler gözeneksiz olduklarından ve cam fazı içerdiklerinden dolayı transparanlık hatta bazı durumlarda yüksek transparanlık sergilerler. Ayrıca malzemenin mikroyapısına ve içerdiği kristal türüne bağlı olarak opak cam seramik üretmek de mümkündür. Cam seramikler her renkte üretilebilirler. Buna ek olarak yüksek hassasiyetli ve desenli son ürünleri şekillendirmek için fotoindiksiyonlu proseslerin kullanımı da mümkündür. Hem görülebilir hem de kızılötesi floresans ve opalesans özellik göstermesi cam seramiklerdeki önemli optik özelliklerdendir [14].

Kimyasal Özellikleri

Tekrar absorbe edilebilirlik kimyasal dayanıklılığa kadar değişen kimyasal özellikler, kristalin, cam fazın veya kristal ile cam faz arasındaki ara yüzün niteliğine göre kontrol edilebilir. Sonuç olarak emilebilir veya kimyasal dayanıklı cam-seramikler üretilebilir. Özellikle mikroyapı, bir fazın emilebilirliği ve diğer fazın kimyasal dayanıklılığı kombinasyonuna izin verir [14].

Biyolojik Özellikleri

Biyouyumlu ve dayanıklı cam seramikler, başta dental uygulamalar olmak üzere tıbbi uygulamalarda kullanılabilmek üzere geliştirilmiştir. Ayrıca biyoaktif materyaller implantolojide kullanılmaktadır [14].

Mekanik Özellikleri

Metal alaşımları için ölçülen en yüksek eğilme mukavemet değerlerine henüz cam-seramiklerde ulaşılamamış olsa da, 500 MPa aşan eğme mukavemetleri elde etmek mümkün olmuştur. Cam-seramiklerin kırılma tokluğu da yıllar içinde önemli ölçüde artarak, 0,5 $MPa.m^{1/2}$'nin üzerindeki K_{IC} değerlerine ulaşılmıştır. Başka hiçbir malzeme yarı saydamlıkla birlikte bu özellikleri gösteremez. Cam seramiğin

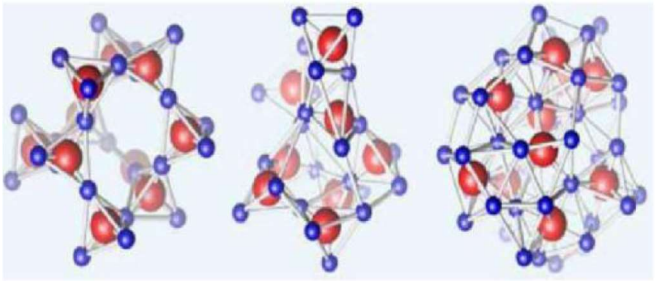
işlenebilir bir malzeme olarak üretilebilmesi de bir başka avantajıdır. Cam eriyiğin ilk işlenmesi ile birinci malzeme şekli verilir. Daha sonra cam seramik; delme, taşlama, frezeleme vb uygulamalarla nihai şekli oluşturulabilir [14].

Elektriksel ve Manyetik Özellikleri

Özel elektriksel veya manyetik özelliklere sahip cam-seramikler de üretilebilir. Elektriksel özellikler, malzeme elektronik veya mikro elektronik endüstrilerinde izolatörler için kullanılıyorsa özellikle önemlidir. Ayrıca, cam-seramiklerin diğer malzemeler, örneğin metal ile birleştirilmesiyle yararlı kompozitlerin oluşturulabileceği de not edilmelidir. Ek olarak, yüksek iyon iletkenliği ve hatta süper iletkenlik gösteren cam seramikler geliştirilmiştir. Ayrıca cam-seramikteki manyetik özellikler sinterlenmiş seramiklerdekine benzer şekilde üretilmiştir. Bu malzemeler, baz camların birincil şekillendirilmesini ve ardından kristalizasyon için ısıl işlemi içeren yöntemlere göre işlenir [14].

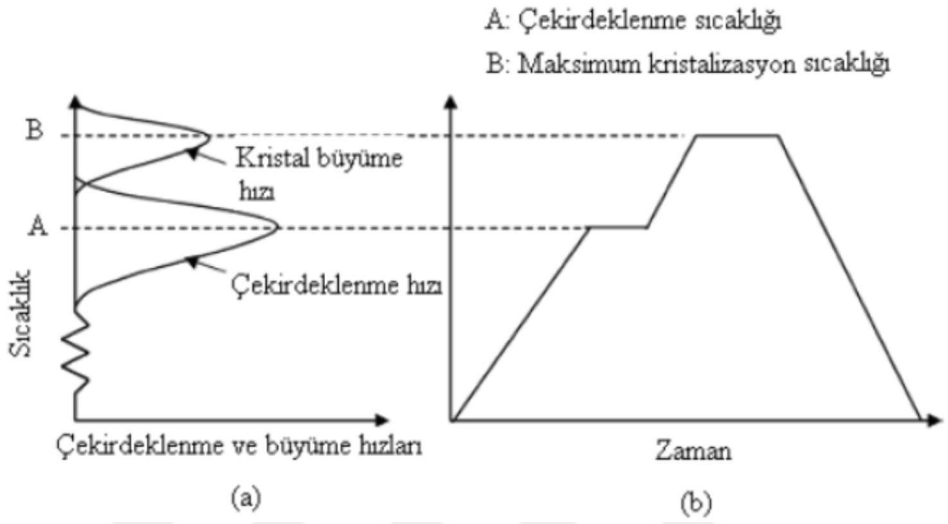
2.2.2. Cam Seramiklerin Oluşumu

Klasik bir cam seramik üretimi, homojen cam harmanının hazırlanması, harmanın istenilen şekilde şekillendirilmesi ve kontrollü kristalizasyon aşamalarından oluşur. Homojen erimiş bir cam oluşturmak için yüksek sıcaklığa dayanıklı pota içinde eritilen yüksek kaliteli hammaddeler kullanılarak cam harmanı hazırlanır. Eriyik daha sonra istenen şekle sahip bir cam gövdeye soğutulur. Cam daha sonra camsı geçiş sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta tavlanarak kontrollü kristallenmesi sağlanır. Kristalizasyon, daha az düzenli cam yapıdan düzenli bir kristal dizinin üretildiği süreçtir. Camın ısıl işlem ile birlikte kristal yapıya geçmesi şekil 2.6'da verilmiştir [17,18].



Şekil 2.6. Camın ısıl işlem ile birlikte kristal hale geçişinin şematik gösterimi [18].

Camın kontrollü kristallenmesi, cam-seramik üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Kontrollü kristalizasyonun olmadığı durumda yüksek özelliklere sahip cam-seramikler elde edilemez. Kontrollü kristalizasyon; çekirdeklenme ve kristal büyümesi olmak üzere 2 temel aşamadan oluşur[17]. Cam-seramik kristalizasyonunda sıcaklık ve çekirdek büyüme hızı arasındaki ilişki şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Cam-seramik kristalizasyonu (a) Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının sıcaklıkla değişimi, (b) İki kademeli ısıl işlem [19].

Kontrollü kristalizasyonun ilk aşaması camın camsı geçiş (T_g) sıcaklığının ~50°C üstündeki çekirdeklenme sıcaklığına kadar (A sıcaklığı) ısıtılmasıdır. Çekirdeklenme sıcaklığındaki bekleme süresi camın bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Genellikle 0,5-2 saatlik çekirdeklenme süresi yeterli olurken bazı durumlarda bu süre 4-5 saate kadar uzayabilmektedir. Çekirdeklenme ısıl işleminden sonra kristallerin büyümesi için cam kontrollü bir hızla camın yumuşama noktasının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılıp belirli bir süre bu sıcaklıkta tutulur (B sıcaklığı). Çekirdeklenme sıcaklığı (A sıcaklığı) ve maksimum kristalizasyon sıcaklığı (B sıcaklığı) arasındaki fark ne kadar büyük ise prosesin kontrolü o kadar kolay olur [9,17].

2.2.2.1. Çekirdeklenme

Etkili çekirdeklenmede az sayıda büyük kristal yerine çok sayıda küçük kristalin oluşturulması hedeflenir. Kristalizasyon işlemi sırasında cam seramiğin deformasyonunu önlemek için dikkatlice kontrol edilen bir ısıtma hızında

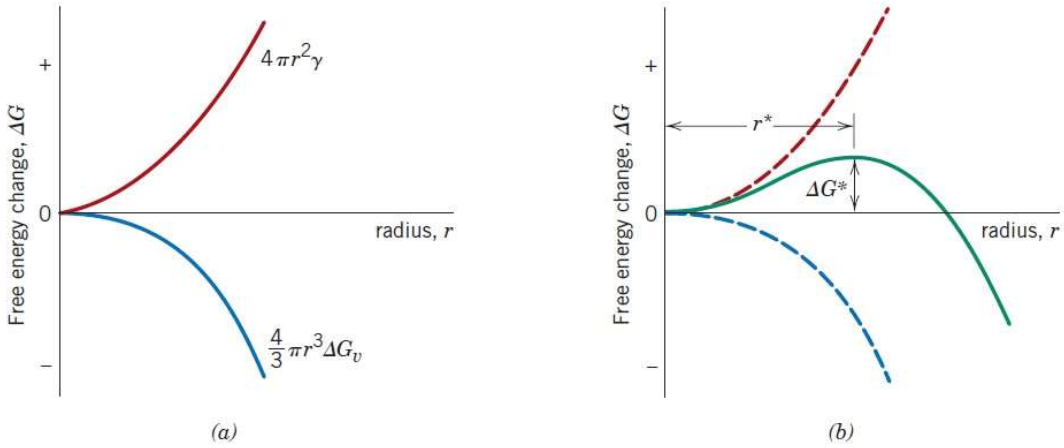
yapılmalıdır. Isıtma hızı çok yüksekse kristal büyümesi yeterince hızlı olmayabilir bu da camın deforme olmasına neden olabilir. Çekirdeklenme sıcaklığı, optimum çekirdeklenme için camsı geçiş sıcaklığı ile bu sıcaklığın 100°C'ye kadar üzerindeki bir sıcaklık arasındaki herhangi bir sıcaklıkta ayarlanabilir. Optimum çekirdeklenme sıcaklığı genellikle camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ile Tg'nin 100°C üzerinde bir sıcaklık aralığı içinde bulunur [17].

2.2.2.1.2. Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme, yeni faz dönüşümünden önceki, ilk fazın içinde ve üniform olarak dağılmış bir şekilde gerçekleşir. Homojen çekirdeklenmenin oluştuğu sistemlerde herhangi bir çekirdeklenme ajanının kullanımından söz edilmez. Homojen çekirdeklenmenin oluşabilmesi için denge erime sıcaklığı altına soğutulan yapı içerisinde oluşan embriyoların (kritik yarıçapa sahip parçacık) gelişerek çekirdekleri oluşturması gerekir. Katılaşma sırasında dönüşüme eşlik eden toplam serbest enerji değişimi iki önemli bileşenden oluşur. Bunların ilki katı ve sıvı fazlar arasındaki serbest enerji farkı ΔG_v olup, aynı zamanda hacimsel serbest enerji adını alır. Sıcaklık dengeli katılaşma sıcaklığının altında ise hacimsel serbest enerji negatif değer alır ve yaptığı etkinin şiddeti ΔG_v ile çekirdeğin hacminin ($\frac{4}{3}\pi r^3$) çarpımına eşittir. İkinci etki ise katılaşma dönüşümü sırasında sıvı-katı faz sınırının oluşmasıyla ortaya çıkar. Sıvı-katı arasında birim ara yüzeyi oluşumu için gerekli serbest enerji miktarı ɣ ile temsil edilecek olursa, ikinci etkinin şiddeti ɣ ve çekirdeğin yüzey alanının ($4\pi r^2$) çarpımına eşittir. Serbest enerji değişimini bu iki etkininin toplamı olarak aşağıdaki denklem ile ifade etmek mümkündür [9,14].

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta Gv + 4\pi r^2 ɣ \qquad (2.1)$$

Hacimsel ve yüzeysel katkılar ile toplam serbest enerjideki değişim çekirdek yarıçapının bir fonksiyonu olarak şekil 2.8a ve 2.8b'deki grafiklerde verilmiştir.



Şekil 2.8. a) Hacim serbest enerjisi ve yüzey serbest enerjisi etkilerinin toplam serbest enerjisi değişimine katkısının katılaşma sırasında küresel bir parçacık oluşumu için şematik gösterimi b) Serbest enerjinin çekirdek yarıçapına bağlı olarak değişimi ile kritik çekirdek çapı r^* ile buna karşılık gelen kritik serbest enerji değişimi ΔG^* değerlerinin şematik gösterimi [9].

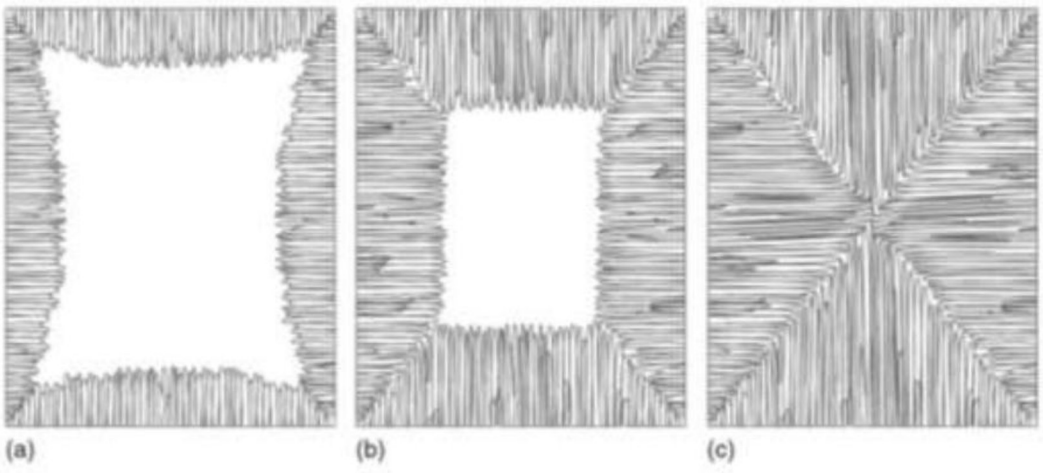
Serbest enerji değişimi üzerindeki her iki etkinin şekil 2.8b'deki gibi toplanmasıyla enerji önce artar, bir maksimum değere ulaşması ile azalmaya başlar. Embriyolar oluşmaya başladığında, serbest enerjisi önce artar, eğer embriyoların yarı çap şekildeki r^* gibi kritik bir boyuta ulaşacak olursa, embriyolar kararlı hale gelerek çekirdekleri oluşturur. Şekil 2.8b'de gösterilen r^* değerine karşılık gelen ΔG^* enerjisi kararlı bir çekirdeğin oluşması için gerekli aktivasyon serbest enerji değeridir. Kritik yarı çap denklem (2.2) ile hesaplanabilir [9]

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \qquad (2.2)$$

Kritik yarıçap için bulunan değer denklem 2.1'e yerleştirilirse kritik serbest enerji değişimi ΔG^* için aşağıdaki değer bulunur.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \qquad (2.3)$$

Çekirdeklendiriciler içermeyen bir cam harmanının kristallenme eğilimi yüzeyden içe doğru gerçekleşir veya çekirdek oluşum sıcaklığı çok hızlı geçildiğinde de aynı yapı ile karşılaşılmaktadır. Bu tarz kristalleşme davranışı Şekil 2.9'da görülmektedir.



Şekil 2.9. İç çekirdeklerin oluşmadığı bir cam yapısında kristallenme davranışı [14].

Cam oluşturan sıvılarla yapılan çalışmalar sonucunda kristal çekirdeklenmesinin genellikle dış yüzeylerde, bazen de kabarcığın iç yüzeyinde gerçekleştiğini göstermiştir. Çekirdeklendirici katkısının bulunmadığı camlarda iç çekirdeklenme nadiren görülür [20].

2.2.2.1.2. Heterojen Çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenmede, çözünmeyen katışıklar, tane sınırları gibi yabancı sınırlar söz konusudur. Söz konusu safsızlıkların çekirdeklenme merkezlerini oluşturmasından dolayı heterojen çekirdeklenme ile kristalizasyon çok daha hızlı ve kolay gerçekleşmektedir. Heterojen çekirdeklenmede, çekirdekleştirici ajan ile çekirdeklenen kristal faz arasındaki ara yüzey gerilimin düşük olması gerekir. Ara yüzey geriliminin düşürülmesi yüzey enerjisi küçülür, böylece çekirdeklenmenin önündeki termodinamik engel ortadan kalkar. Çekirdeklenme ajanının yüzey enerjisi, sıvı, kristal ve çekirdeklendirici faz sınırlarının kesiştiği noktada bulunan θ açısı ile belirlenir. Serbest enerji değişimi heterojen çekirdeklenme için aşağıdaki denklem ile gösterilebilir [9,21].

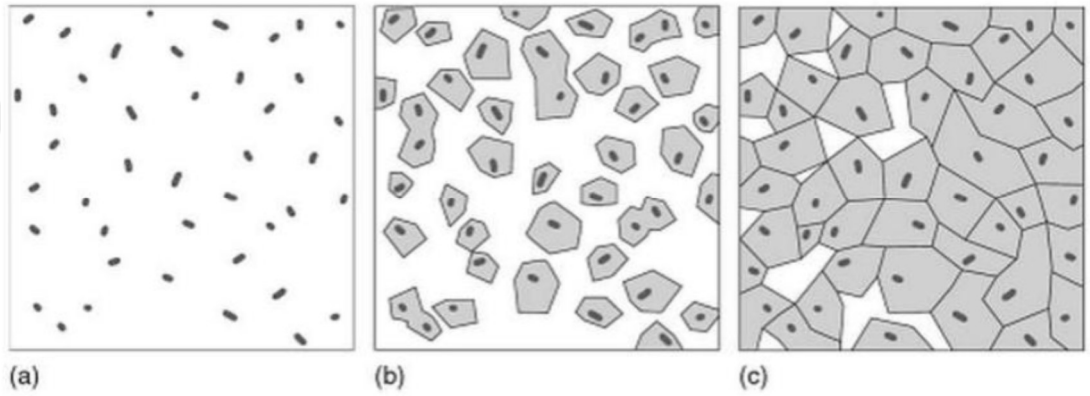
$$\Delta G^*_{het} = \Delta G^*_{hom} f(\theta) \qquad (2.4)$$

Çekirdeklenme ajanı ve kristal çekirdek arasındaki temas açısına (θ) bağlı f(θ) faktörü denklem 2.5'de verilmiştir.

$$f(\theta) = \frac{(2+co\quad)(1-co\quad)^2}{4} \qquad (2.5)$$

Heterojen çekirdeklenmedeki aktivasyon enerji engeli homojen çekirdeklenmedeki engelden f(θ) faktörü kadar daha küçüktür. Aktivasyon enerjisi engelinin küçük olması heterojen çekirdeklenmenin daha kolay gerçekleşmesini sağlamaktadır [21,22].

Heterojen çekirdeklenme, cam seramiklerin geliştirilmesinde önemli bir mekanizmadır; cam bileşimine eklenen çeşitli çekirdeklendirici ajanların katkısı ile istenilen özelliklerdeki cam-seramikleri elde etmek mümkündür. Şekil 2.10'da cam yapıdan cam-seramik yapıya geçişin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 2.10. Camdan yapıdan cam-seramik yapıya geçiş a) Çekirdeklenme b) Çekirdeklerden kristal büyümesi c) Cam-seramik mikro yapısı [14].

2.2.2.2. Kristal Büyümesi

Kristalizasyonun ikinci aşamasını oluşturan büyüme safhası embriyonun r^*, kritik yarıçap değerine ulaşıp kararlı bir hale ulaşma çekirdeklerin atomik veya moleküler hareketler ile taşınımları ile gerçekleşir. Çekirdeklenme büyüme safhasında da sürmektedir, fakat daha önce çekirdeklenmiş bölgelerde devam etmemektedir. Kristal büyümesinde, viskoziteye bağlı kinetik engel büyük önem taşır. Sıcaklığın artması ile viskozite azalıp difüzyon hızı artacağından dolayı büyüme hızı artar. Küçük taneler çözünürken, büyük tanelerin daha çok büyümeleri nedeni ile büyüme hızının çok yüksek olduğu durumlarda ince taneli mikroyapı oluşma ihtimali azalır [9,21]. Cam-seramiklerin üretiminde çekirdeklenme aşamasının ardından, camın sıcaklığı, kristal büyümesinin gerçekleşmesine izin vermek için yeterince yavaş olan bir ısıtma hızında arttırılmalıdır. Yavaş ısıtma hızı, istenmeyen deformasyona neden olmadan güvenli olgunlaşma sağlar. Genel olarak, baskın kristal fazın erime sıcaklığına

yaklaşıldıkça kristalleşme hızı hızlanır. Bu durumda cam nesnenin deformasyonunu önlemek için ısıtma hızının 5 °C/dk'yı geçmemesi daha iyidir [17].

Bir cam seramiğin kristalizasyon sıcaklığı, deformasyon olmaksızın maksimum kristalizasyon elde edilebilecek şekilde seçilir. Cam seramiğin deforme olmaya başladığı sıcaklık, baskın kristal fazın erime sıcaklığına karşılık gelir. Sıcaklığın bu sıvılaşma sıcaklığının üzerine yükseltilmesi, fazın yeniden çözünmesine neden olabilir. Üst kristalizasyon sıcaklığı, baskın kristal fazın yeniden çözüneceği sıcaklıktan yaklaşık 25–50°C daha düşük olacak şekilde seçilir [17].

3. DENTAL CAM SERAMİKLER

Dental uygulamalarda kullanılan cam-seramikler doğal görünümlü diş restorasyonları olarak renk, estetik, dayanım, opasite, saydamlık gibi önemli avantajlarından dolayı tercih edilirler. Günümüzde seramik diş restorasyonlarını tam seramik ve metal-seramik olmak üzere sınıflandırabiliriz [23]. Günümüzde dental uygulamalarında kullanılan seramik sistemler yoğun olarak lityum disilikat, mika veya feldispatik esaslı porselen cam seramik ve zirkonya seramik gruplarından oluşmaktadır. Bu malzemeler tam kristal, yarı kristal ve amorf fazlardan oluşmaktadır.

Dental uygulamalarda estetik amaçla kullanılan malzemelerden, doğal dişle renk uyumunun en iyi sağlandığı malzeme porselenlerdir. Düşük su emme ve ağız dokuları ile çok iyi biyouyumluluğu porselen malzemelerin önemli özelliklerindendir [24].

Pek çok geleneksel seramik üründe kullanılan frit hammaddesi dental uygulamalarda da ana hammaddelerden biri olarak kullanılmaktadır. Frit üretimi genel olarak, belirli bir reçeteye göre belirlenen seramik hammaddeleri öğütülüp toz haline getirilerek karıştırılır ve ergitilir. Eriyik hızlı bir şekilde soğutulur ve termodinamik açıdan kararsız camsı frit malzeme elde edilir [25].

Dental porselen tozları, kuvars gibi kristalin ya da amorf cam şeklinde bulunan silika (SiO_2) içerirler. Silikanın yanında, eritici (flaks) olarak; potasyum oksit (K_2O), sodyum oksit (Na_2O) ve kalsiyum oksit (CaO), ara oksitler olarak; bor oksit (B_2O_3) ve alümina (Al_2O_3) kullanılırken, opaklaştırıcı olarak; çinko oksit (ZnO), zirkonya (ZrO_2), seryum dioksit (CeO_2) ve diğer metalik oksitleri de içermektedir. Dental porselenler, çoğunlukla camsı ve kısmen de kristalin içeriğe sahiptir. Camsı faz; amorf katılar veya aşırı soğutulmuş sıvılar olarak tanımlanabilir. Amorf yapıları, cam faz içeren malzemeleri, diğer katılardan ayıran en önemli özellikleridir. Camsı amorf yapıların içerisinde camın kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak oluşan anortit, mika, florapatit, lösit, lityum disilikat gibi kristallin fazlarının homojen dağılmasıyla cam-seramik yapı elde edilir ve kristal yapı sayesinde cam-seramiklere yakın bir yapı olarak değerlendirilebilir [26].

Üstün estetik özellikleri, iyi mekanik dayanımı, diş ve seramik yüzeyleri arasında bağlantı dayanımı ve Cad/Cam (bilgisayar destekli tasarım/üretim)

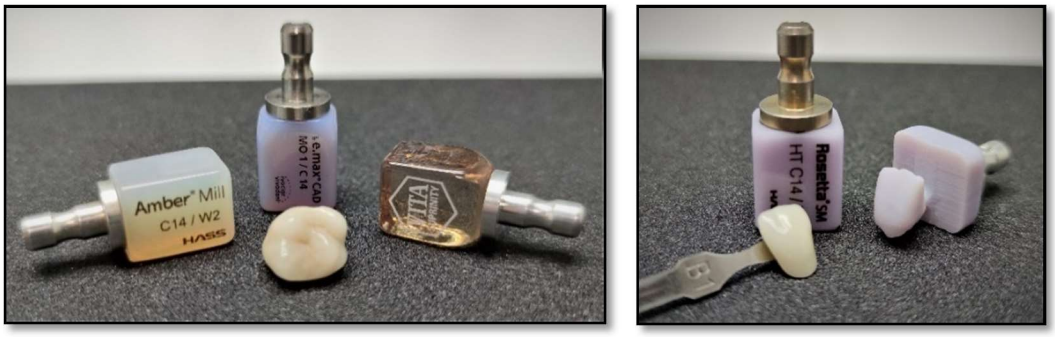
sistemleriyle kolaylaştırılan üretim teknikleri tam seramik restorasyonlara olan ilgiyi arttırmaktadır [27].

Yüksek lösit fazı içeren feldispatik cam-seramiklerin lösit katkısı hacimce yaklaşık %50 iken; lityum disilikat içeren cam-seramiklerin lityum disilikat katkısı hacimce yaklaşık %70'dir. Lityum disilikat içeren cam-seramiklerin eğme kuvvetlerine karşı dirençleri, yüksek lösit içeren cam-seramiklerin yaklaşık üç katı (350-450 MPa) kadardır [28]. Tablo 3.1'de bazı dental seramiklerin mekanik özellikleri karşılaştırılmaktadır.

Tablo 3.1. Çeşitli Ticari Dental Seramiklerin Mekanik Özellikleri [15,29–32]

	Ivoclar IPS Empress	Vita Mark II	Ivoclar IPS e.max	Vita Suprinity	IPS ZirCAD MT
Kristal	Lösit	Feldispatik	Lityum Disilikat	Lityum Disilikat	Zirkonya
Eğme Dayanımı (MPa)	160	113-154	360 ± 60	~540	~880
Vickers Sertlik (MPa)	6200	640 ± 20 (Hv0.1/15)	5800 ± 200	~7000	-
Kırılma Tokluğu (MPa.m½)	1,3	1,7±0,1	2,0 – 2,5	~2,0	~3,6

Zirkonya tam-seramiklerin ya da metal altlık destekli seramiklerin sahip olduğu mekanik dayanım avantajları ile lösit esaslı feldispatik cam-seramiklerin sahip olduğu estetik avantajlarını bir arada sağlaması lityum silikat cam-seramikleri öne çıkaran dikkat çekici özellikleridir. Lityum disilikat, dişçilik uygulamalarında materyalin dayanıklılığını artırıp estetik özelliklerini geliştirdiği için seramik diş kronları, inleyler, onleyler, veneerler ve implant restorasyonlarda kullanılabilmektedirler. Şekil 3.1'de lityum silikat dental cam seramik blokları gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Lityum silikat dental cam seramikler.

3.1. Cad/Cam Uygulamaları

Tüm endüstrilerde ve disiplinlerde meydana gelen dijital devrim ile birlikte, dijital teknolojinin diş hekimliğini de içine alması kaçınılmaz olmuştur. Dijital yöntemlere doğru, hızlı ve yenilikçi geçiş diş hekimliği endüstrisinde yeni bir dil oluşturmuştur. Günümüzde diş hekimliği; geleneksel yöntemlerin eksikliği nedeniyle ortaya çıkan sorunları gelişen teknolojik gelişmeleri sektöre adapte ederek gidermeyi amaçlamaktadır. Cad/Cam sistemlerinin dişçilik sektöründe kullanımı ile inley, onley, kron vb sabit protezlerin üretimi ve simentasyonu tek seansta tamamlanabilmektedir [33,34]. Bu nedenle Cad/Cam ile işlenebilir cam-seramik ürünlerin gün geçtikçe daha da artan bir kullanım alanına sahip olacağı öngörülmektedir.

Cad/Cam (Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing) yani bilgisayar destekli tasarım ve üretim, günümüzde birçok alanda daha sıkça kullanılan bir üretim şeklidir. 1977 yılında ABD'den Bruce Altschuler optik okuyucuların kullanımı ile ağız içinde bulunan dokuların bilgisayar ortamında görüntülenebilmesini sağlanmıştır. Bu buluş ile birlikte yapılan çalışmalar neticesinde 1980 yılında Cad/Cam sistemleri restoratif diş hekimliğinde kullanılmaya başlanmıştır. Francois Duret, 1984'de Duret sistemini geliştirerek tek üyeli restorasyonların üretimini sağlamıştır. Werner Mörmann ile Marco Brandestini 1988'de üretim maliyeti ve uygulanabilirliği ile ilk dental Cad/Cam sistemi olarak gösterilen Cerec sistemini geliştirmiştir. Dental Cad/Cam sistemlerinin temeli; hassas bir frezenin, bilgisayar kontrolü ile çalıştırılması ile çeşitli materyallerden (seramik, kompozit, metal, polimer) elde edilmiş bloklardan, kron, köprü vb sabit protezlerin üretilmesi esasına dayanır. İlk günden günümüze Cerec, Duret, Celay, Procera, Cercon, Cicero, Lava gibi birçok farklı dental Cad/Cam sistemi geliştirilmiştir. Son yıllarda dental Cad/Cam

sistemlerinin kullanımlarının gittikçe artması ile bu sistemler günümüzde oldukça popüler hale gelmiştir. Bilgisayar teknolojisinin, diş hekimliğinde kullanımının artması tam seramik restorasyonlarının hazırlanmasına olanak tanıyarak diş hekimliğine önemli bir zenginlik katmıştır [35]. Şekil 3.2'de dental sektörde kullanılan örnek bir Cad/Cam sistemi gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Dental Uygulamalarda Kullanılan Örnek Cad/Cam Sistemi [36]

Cad/Cam Sistemlerin Dental Uygulamalarda Sağladığı Avantajlar:

Cad/Cam sistemlerinin diş hekimliğinde kullanımı beraberinde birçok avantajı da getirmiştir.

- Geleneksel ölçü alma yöntemlerini ortadan kaldırarak daha hassas ve daha kısa sürede ölçü alınmasını sağlanmıştır.
- Restoratif materyallerin daha kısa süre içinde daha uyumlu bir şekilde elde edilmeleri sağlanmıştır.
- Laboratuvar ve diş teknisyenine bağlı hatalar azaltılmış, üretimde standardizasyon sağlanmasına olanak tanımıştır.
- Birçok uygulama tek seansta tamamlanabildiği için hem hekimler hem de hastalar için zaman kaybının önüne geçilmiştir.
- Geçici kron hazırlama gibi zorunlulukları ortadan kaldırması ile uzun dönemde maliyet avantajı sağlamaktadır [34,35,37].

Cad/Cam Sistemlerin Dental Uygulamalardaki Dezavantajları:

- Cad/Cam sistemlerinin dental restorasyonlarda kullanımını kısıtlayan faktörlerin başında ilk yatırım maliyeti gelmektedir. Yeni geliştirilen birçok

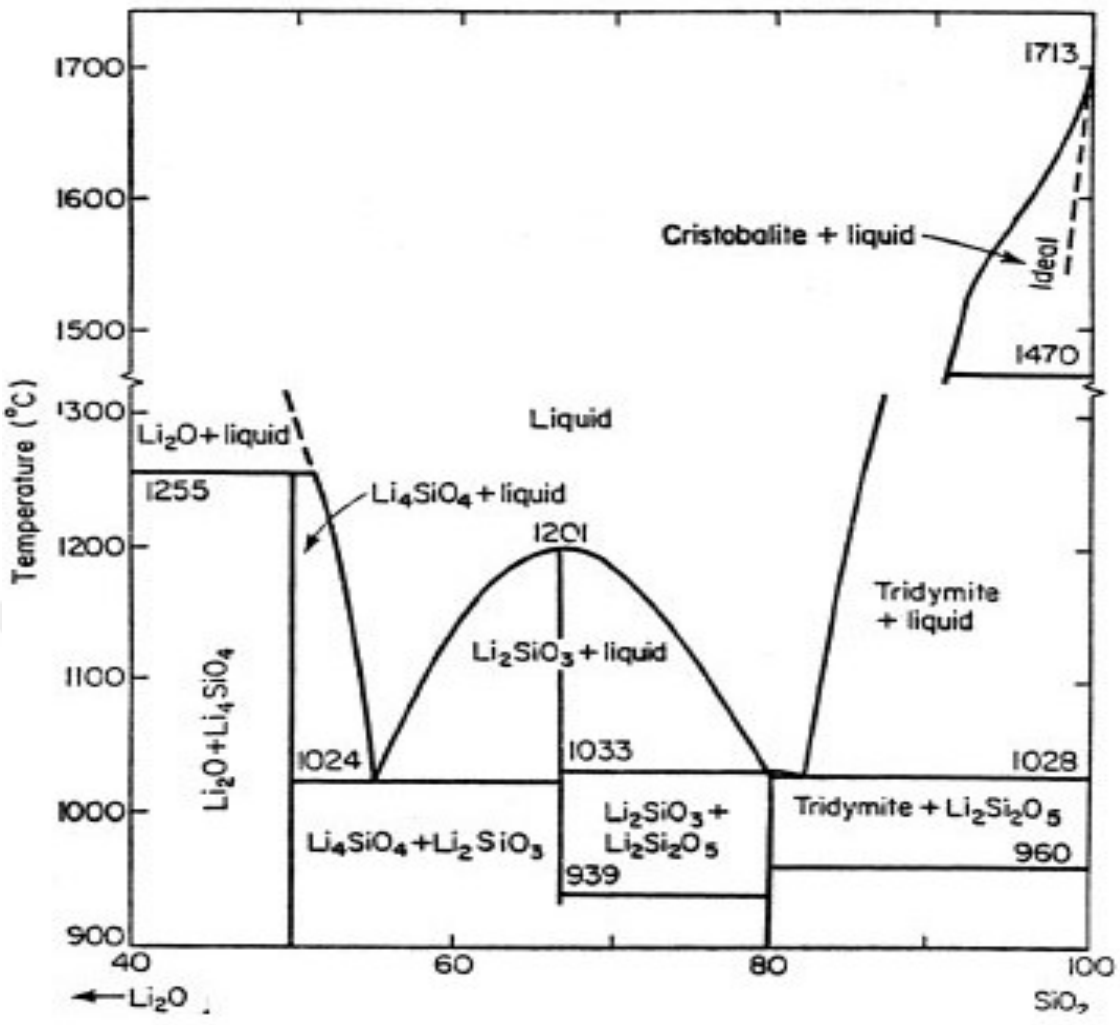
dental Cad/Cam sistemi bulunmasına rağmen bu cihazların yatırım maliyeti ekonomik değildir.

- Bazı diş modellerinin bilgisayar ortamına aktarılması sırasında sorunlar yaşanabilmekte, bu nedenle geleneksel sabit protez yapımında olduğu gibi net bir ölçünün alınması için iyi bir dişeti ayrımı retraksiyonu yapmak zorunlu hale gelebilmektedir.
- Cad/Cam sistemlerinde restorasyonlar bloklardan freze edilerek üretilmektedir. İstenilen modelin elde edilebilmesi için kullanılan bloktan kazıma/eksiltme yapılır. Bu durum dental bir restorasyon elde etmek için kullanılan blokların çoğunun kazınarak uzaklaştırılmasına dolayısı ile boşa gitmesine neden olmaktadır [35,37].

3.2. Lityum Silikat Dental Cam Seramikler

Lityum silikat esaslı cam seramik, Stookey (1959) tarafından geliştirilen ilk cam seramiktir. Stookey tarafından yürütülen bu araştırma çeşitli kimyasal sistemlerde farklı cam seramik türlerinin gelişimi için bir temel oluşturmuştur. İlk cam seramiğin geliştirilmesinden yıllar sonra dahi SiO_2-Li_2O sistemi araştırmacılar tarafından ilgi çekici bulunmuş ve çalışmalar çeşitlenerek devam etmiştir [14].

1964'te Levin ve arkadaşları, 1971'de West and Glasser, 1998'de Hasdemir ve arkadaşları ve 2003'te Soares ve arkadaşları tarafından sitokiyometrik bileşime sahip (molce %66.66 SiO_2 - %33,33 Li_2O, ağırlıkça %80,09 SiO_2 - %19,91 Li_2O) bir baz camda yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen faz diyagramı şekil 3.3'de verilmiştir. Faz diyagramından görüldüğü üzere lityum disilikat kristal fazı 1033ºC'de erimektedir. Yaklaşık 936ºC'de kristal fazın polimorfik dönüşümü gözlenmektedir. 500-936ºC arasında lityum disilikat katı çözeltilerinin 500-800ºC arasındaki sıcaklıklarda lityum metasilikat oluşumu gözlenmiştir. Sitokiyometrik bileşime sahip camlar üzerinde yapılan tüm çalışmalar cam-seramiklerin geliştirilmesi için gereken standardı belirlemektedir [14].



Şekil 3.3. SiO_2-Li_2O Faz Diyagramı [14].

Lityum silikat cam-seramikler üzerinde yapılan araştırmaların temel amaçlarından biri de lityum disilikat cam seramiğin kimyasal dayanımını arttırmaktı. Yapılan çalışmalar neticesinde Al_2O_3 ve K_2O gibi eklemelerin bu cam-seramiklerin kimyasal dayanıklılığını önemli ölçüde geliştirdiği keşfedilmiştir. Bu cam seramiğin kimyasal dayanımının önemli ölçüde iyileştirilmesi ile lityum disilikat cam seramikler biyomalzeme olarak ve özellikle diş hekimliğinde restoratif uygulamalarda kullanıma uygun hale gelmiştir [14].

Lityum silikat cam seramiklerin üzerine yapılan çalışmaların ilerlemesiyle sitokiyometrik olmayan cam seramikler geliştirilmiştir. Bu çalışmalarda başta P_2O_5 olmak üzere çeşitli çekirdeklendiriciler kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan cam kompozisyonları tablo 3.2'de verilmiştir [14].

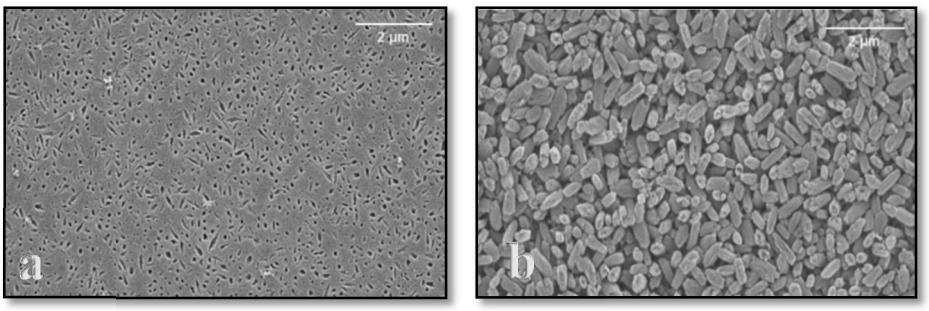
Tablo 3.2. Lityum Disilikat Cam Seramik Kompozisyonları (% ağ.)[14].

Cam	A	B	C	D	E	F
SiO_2	69,4	76,4	75,5	74,4	71,8	70,3
ZrO_2	-	-	-	-	2,1	2,4
Al_2O_3	-	-	-	3,55	8,96	8,77
ZnO	5,29	2,92	1,9	-	-	-
CaO	-	-	-	-	1,06	3,75
Li_2O	15,4	13,4	17,5	15,4	11,7	10,5
K_2O	6,06	3,39	2,2	3,26	-	-
P_2O_5	3,84	3,85	2,9	3,38	4,37	4,28

Spesifik cam bileşimine bağlı olarak, başlangıç camlarının ısıl işlemi için gereken optimum sıcaklık farklıdır. A, B ve C camlarında çekirdeklenmenin başlaması için 500ºC yeterli iken, D camı için optimum çekirdeklenme sıcaklığı 650ºC'den daha yüksektir. E ve F camlarında lityum disilikat kristallerinin yanı sıra kristobalit (SiO_2), volastonit ($CaSiO_3$) ve β-spodümen ($Li_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}xSiO_2$) içerdiği tespit edilmiştir. Tüm camlar için eğme mukavemeti 150-250 MPa aralığında ve kırılma tokluğu yaklaşık 3,0 $MPa.m^{0.5}$ bulunmuştur. Bu mekanik özelliklerin elde edilmesinde %80'nin üzerinde kristal faz içermesi ve karakteristik mikroyapı etkili olmuştur [14].

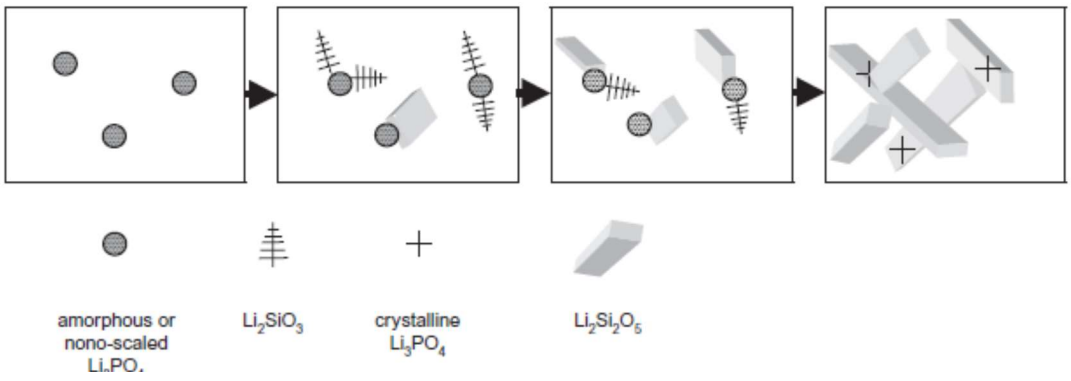
Kimyasal kompozisyonların geliştirilmesi ile yeni özellik ve kombinasyonları sergileyen lityum disilikat cam-seramikler geliştirilmiştir. Höland vd. (2007) bu malzemelerde yüksek tokluk ve termal özellikler elde etti. Özel olarak geliştirdikleri kimyasal kompozisyonlarla mekanik optik ve işleme özelliklerinde iyileşme sağlamışlardır. Bu seramikler 740 MPa'a kadar eğme mukavemeti ve 3,13 $MPa.m^{0.5}$ kırılma tokluğu değerlerine sahiptir. Ayrıca cam matrisin kırılma indisinin lityum disilikat kristal fazına göre ayarlanması ile olağanüstü yarı saydamlık elde edilmiştir. Böylece lityum disilikat cam-seramikleri dental uygulamalarda kullanılmak için eşsiz malzemeler haline gelmiştir [14]. Lityum silikat kristal fazı, dişçilik uygulamalarında materyalin dayanıklılığını artırıp estetik özelliklerini geliştirdiği için dental sektörde

kullanılan önemli bir kristal fazdır [38]. Lityum metaslikat ve lityum disilikat kristal fazlarına ait mikroyapı görüntüleri şekil 3.4'de verilmiştir.



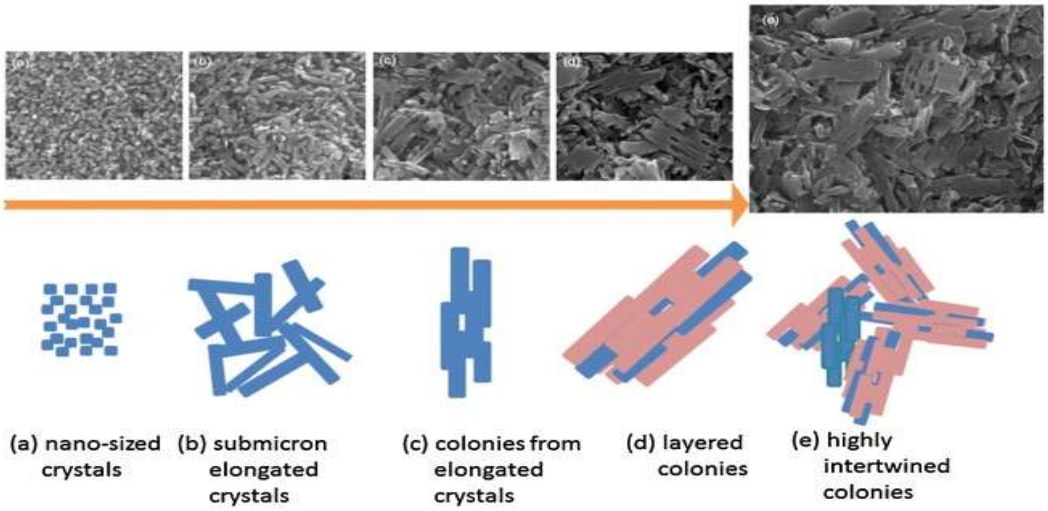
Şekil 3.4. a) Lityum metasilikat mikroyapısı, b) Lityum disilikat mikroyapısı [15].

Heterojen çekirdeklendirme ajanı P_2O_5'in kullanımı kristal faz oranının % 60'ın üzerine çıkarmak ve birbirine kenetlenmiş mikroyapı üretebilmek için önemli rol oynadığı keşfedilmiştir. Li_3PO_4 kristalleri üzerinde lityum metasilikat (Li_2SiO_3) ve lityum disilikat ($Li_2Si_2O_5$) kristallerinin oluşumunun şematik gösterimi şekil 3.5'de verilmiştir [14].



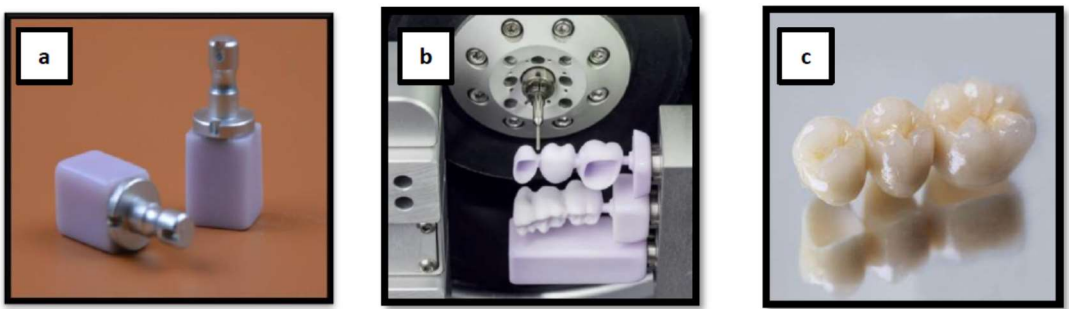
Şekil 3.5. Çekirdeklendirici ajan olarak P_2O_5 kullanılan lityum disilikat cam seramiklerde faz oluşumunun şematik gösterimi [14].

Lityum disilikat cam-seramikler benzer sistemlerdeki diğer cam seramiklerden (lösit, apatit, sanidin vs) daha yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Şekil 3.6'da verilen lityum silikat kristal faz oluşumunun incelenmesi ile de görülebileceği gibi her yönde uzayan ve birbiri içinde kenetlenen kristal yapısı çatlak oluşumu ve ilerlemesine engel olmaktadır.



Şekil 3.6. Lityumsilikat kristallerinin oluşum mekanizmaları [2].

Dental uygulamalarda kullanılan lityum silikat cam-seramikler hazırlanırken uygun cam harmanı yüksek sıcaklıkta ergitilir. Ergimiş lityum silikat camı, blok formundaki kalıplara (çelik, grafit, vb) dökülerek şekillendirilir. Kalıp içinde katılaşan cam bloklar kısmi kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulur ve lityum silikat cam-seramik (Şekil 3.7a) oluşturulur. Lityum silikat cam-seramik, Cad/Cam sistemleri ile belirlenen modele uygun olarak işlenir (Şekil 3.7b). Kısmi kristalizasyon durumunda daha zayıf mekanik özelliklere sahip olduğu için daha iyi işlenebilirlik göstermektedir. İşleme prosesi sırasında Cad/Cam frezelerini daha az aşındırarak frezelerin ömrünü uzatmaktadır. İşleme prosesinden sonra uygulanan nihai kristalizasyon ısıl işlemi, uygun renk ve transparanlığa sahip yüksek mukavemetli lityum disilikat cam-seramiğini oluşturur (Şekil 3.7c).



Şekil 3.7. Lityum silikat cam seramik blok; (a) Satışa çıkan kısmi kristalizasyon durumundaki ürün, (b) Kısmi kristalizasyon Cad/Cam ile işleme prosesi, (c) nihai kristalizasyon sonrası kullanıma hazır son ürün.

Kısmi kristalizasyon işlemi ile nihai kristalizasyon işlemi arasında yalnızca yaklaşık % 0,2-0,3'lük çok küçük bir doğrusal büzülme vardır. Lityum silikatların gösterdiği büzülme, sinterlenirken % 30'a varan doğrusal büzülme gösteren zirkonyalar ile karşılaştırıldığında neredeyse ihmal edilebilir düzeydedir [17]. Dental lityum silikat cam seramiklerin genel üretim prosesinin şematik gösterimi şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Dental lityum silikat cam-seramiklerin genel kristalizasyon süreci.

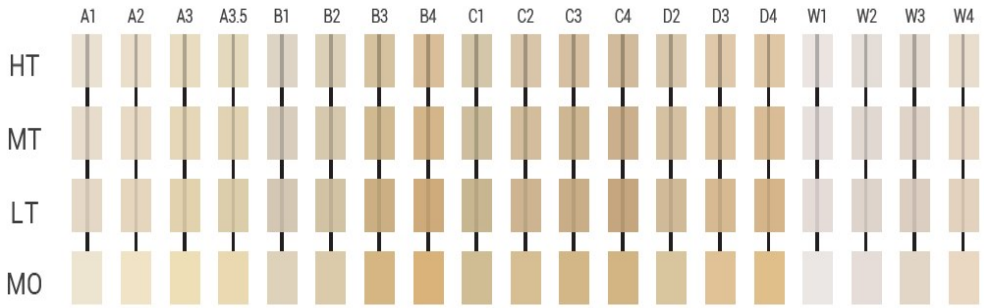
Dental kullanıma uygun lityum silikatlar için yapılan son çalışmalarda, W. Holand ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada SiO_2–Li_2O–Al_2O_3–K_2O–ZrO_2–P_2O_5 sisteminden lityum disilikat fazı oluşturmak için çekirdeklenme ve birincil faz oluşumunu analiz etmişlerdir. P_2O_5 konsantrasyonunu ağırlıkça sıfırdan %3,2'ye yükselterek cam-seramikte faz ve mikroyapı değişimini SEM ve XRD kullanarak analiz etmişlerdir. Yapılan çalışmanın sonucunda %3,2 P_2O_5 içeren nihai ürüne yapılan mukavemet testleri sonucunda 726 ± 63 MPa değerine sahip, yüksek transparanlığa sahip ürün üretilmiştir [39].

Elke Apel ve arkadaşları, SiO_2–Li_2O–Al_2O_3–K_2O–ZrO_2–P_2O_5 sistemine ZrO_2 ilavesi ile lityum disilikat cam-seramiklerin kristallenme davranışını incelemiştir. ZrO_2 ilavesinin faz oluşumu, mikroyapı, biaksiyel eğme dayanımı ve translüsensi (ışık geçirgenliği) değeri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Yapılan araştırma çalışmasında DSC, XRD ve SEM analizleri kullanılmıştır. Artan ZrO_2 oranının çekirdek büyümesini engellediği bunun da transparanlık (ışık geçirgenliği) değerini olumlu etkilediği öne sürülmüştür [40].

G. Wen ve arkadaşları, yaptığı çalışmada P_2O_5 içeriği ve sinterleme sıcaklığının lityum disilikat cam-seramik mikroyapısı üzerindeki etkisini araştırmakta ve mikro yapı ile mekanik özellikler arasındaki ilişkiyi analiz etmektedir. P_2O_5'in lityum disilikat camda amorf faz ayrılmasına destek olarak çekirdeklenme yoğunluğunu arttırdığı, büyüme oranını düşürdüğünü belirtmişlerdir. [41].

Y.S. Kim ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada işlenebilir lityum disilikat bloklar üretmişlerdir. Lityum silikat cam-seramiğin işlenebilir mekanik mukavemete sahip olması için lityum metasilikat fazında olması gerekmediğini eğer ince taneli ve homojen dağılmış lityum disilikat fazına sahip bir ürün oluşturmak başarılırsa bu ürünün de Cad/Cam sistemleri ile işlenebileceğini ileri sürmektedir. Frit reçetesindeki SiO_2 miktarına bağlı olarak nihai üründe üçüncü bir faz olarak kristobalitin oluşabileceğini ileri süren Kim ve arkadaşları kristobalit fazının mekanik dayanımı olumlu yönde etkilediğini ileri sürerken transparanlık değerini ise azalttığını söylemiştir. Bu nedenle lityum silikat cam-seramik içerisinde oluşturulacak kristobalit fazının kontrollü bir şekilde kristallendirilmesi gerektiğini belirtmişlerdir [42].

Y. S. Kim ve arkadaşları yaptıkları bir başka çalışmada ise oluşturulan lityum silikat cam-seramiğin Cad/Cam ile işlendikten sonraki translüsensi değerinin uygulanacak ısıl işlem rejimi ile ayarlanabileceğini ileri sürmüşlerdir. Işık geçirgenliğinin farklı kristal fazlar arasındaki kırılma indisinden kaynaklanan saçılımdan büyük ölçüde etkilendiği bu nedenle nihai üründeki kristal faz boyutuna bağlı olarak translüsensi değerinin ayarlanabileceğini belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda üretilen ürünün nihai ısıl işlemi 780-820ºC aralığında yapılırsa yüksek transparanlık (HT: high translucency), 821-840 ºC aralığında yapılırsa orta transparanlık (MT: medium translucency), 841-860 ºC aralığında yapılırsa düşük transparanlık (LT: low translucency) ve 861-880 ºC aralığında yapılması durumunda ise orta opaklık (MO: medium opacity) değerine sahip olacağı ileri sürülmüştür. Bunun da aynı ürünün farklı dişçilik uygulamaları için avantajlı olduğu belirtilmiştir [43]. Şekil 3.9'da transparanlık değerinin, dental sektörde kullanılan renklere göre değişimi verilmiştir.



Şekil 3.9. Dental Sektörde Kullanılan Renkler ve HT-MO Transparanlık Değişimi [44].

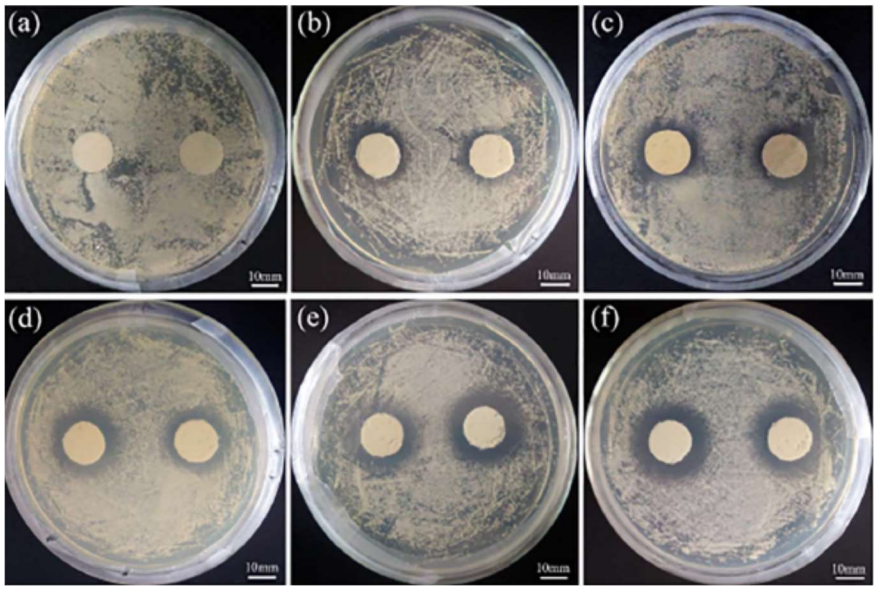
3.3. Çinko Oksit Katkısının Lityum Silikat Dental Seramiklerde Kullanımı

Lityum silikat esaslı dental cam seramiklerde çinko oksit katkısının kullanımına yönelik literatür araştırması yapılmıştır ve bulunan çalışmaların kısa özeti aşağıda verilmiştir.

ZnO etkisini spesifik olarak araştıran çalışmalardan birini gerçekleştiren D. Kim ve arkadaşları yaptıkları çalışmada. ZnO/K_2O oranına bağlı olarak lityum disilikat cam seramiklerinde kristalizasyon ve mikroyapı değişimini incelemişlerdir. Bunun için çekirdeklendirici ajan olarak kullandıkları P_2O_5 katkısını molce %1,5 olarak sabitlerken ZnO/K_2O oranını %0-3,5 aralığında değiştirmişlerdir. Kullandıkları cam bileşiminde SiO_2, Li_2O mol oranını 2,39, kullanılan toplam katkı maddesi miktarını (P_2O_5, K_2O, ZnO) ise %6 mol olarak sabitlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada iki aşamalı bir kristalizasyon uygulamışlardır. İlk aşamada 500°C'de 1 saat ısıl işleme tabi tuttukları numuneleri ikinci aşamada 600°C, 700°C, 800°C ve 850°C'de 2 saat ısıl işleme tabi tutmuşlardır. İlk basamak ısıl işlemi sonunda numunelerde genel olarak lityum metasilkat ve lityum disilikat fazları tespit edilmiştir. ZnO oranı arttıkça lityum metasilikat fazının azaldığı ve lityum disilikat fazının arttığı tespit edilmiştir. Öte yandan %4,5 ZnO içeren örnekte lityum metasilikat oluşumu tamamen yok olurken, lityum disilikat ile birlikte ne olduğu tespit edilemeyen üç yeni pik oluşumu fark edilmiştir. 700°C'nin üstünde yapılan ısıl işlemlerde lityum metasilikat fazı kaybolurken numuneler lityum disilikat ve lityum fosfat fazlarından oluştuğu ayrıca ZnO/K_2O oranı düşük numunelerde daha düşük sıcaklıklarda kristobalit fazının oluştuğu tespit edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda oluşan kristobalit fazı sıcaklık 800°C'nin üstüne çıkarıldığında kaybolurken ZnO oranının %2'den fazla olan

örneklerde 850°C'de de kristobalit fazı tespit edilmiştir. Numunelere uygulanan 500°C 1 saat ardından 800°C'de 2 saatlik ısıl işlemin ardından oluşan fazların mikroyapılarını incelediklerinde ZnO içermeyen örneğin ~3 μm'lik iğnemsi kristallere sahip olduğunu, ZnO/K_2O oranı arttıkça, iğnemsi kristallerin en boy oranı ve ortalama kristal boyunun azaldığını tespit etmişlerdir [1].

Bir başka çalışmada J. Zhu ve arkadaşları Ag_2O içeren lityum disilikat cam seramiğe ZnO katkısının, antibakteriyel özellikleri, eğilme mukavemeti ve transparanlık üzerindeki etkisini araştırmıştır. Yapılan çalışmada ZnO oranın ağırlıkça % 4'den fazla artması ile 3 nokta eğme dayanımının azaldığını tespit etmişlerdir. Bunun nedeni olarak artan ZnO oranının lityum metasilikattan (Li_2SiO_3) lityum disilikata ($Li_2Si_2O_5$) geçişini engellemesi ve ekstra bir faz olarak $Li_3Zn_{0.5}SiO_4$ kristal fazının oluşmasını göstermişlerdir. Ağırlıkça % 4'e kadar ZnO içeriği bulunan cam seramiklerde 3 nokta eğme dayanımı 300 MPa'ın üzerinde çıkmıştır. Hiç ZnO içermeyen cam seramiğin 3 nokta eğme dayanımı ~350 MPa bulunurken ağırlıkça %7 ZnO içeren cam seramikte bu değer ~250 MPa'a kadar düşmüştür. Ayrıca UV-Vis spektrofotometresi ile yapılan ışık geçirgenliği analizi ile artan ZnO oranı ile transparanlığın azaldığını, ZnO oranının ağırlıkça %5'in üzerinde olduğu durumda ışık geçirgenliğindeki azalmanın şiddetinin arttığını belirtmişlerdir. Buna karşın yaptıkları antibakteriyel testi ile artan ZnO miktarının cam seramiğin antibakteriyel özelliklerinde iyileşme gösterdiğini tespit etmişlerdir. Agar difüzyon yöntemi ile yaptıkları antibakteriyel analizinde canddida albicans ekili petri kabına yerleştirdikleri numune disklerin etrafında oluşan inhibasyon çapları ölçülmüştür. Artan ZnO miktarı ile birlikte numune etrafında oluşan inhibasyon çaplarının arttığı görülmüştür. Şekil 3.10'da artan ZnO miktarına bağlı olarak oluşan inhibasyon çapları görülmektedir [45].



Şekil 3.10. Lityum disilikat cam seramikler için inhibasyon çaplarının fotoğrafı: a) %0 Ag_2O + ZnO; b) %0,2 Ag_2O; c) %0,2 Ag_2O + %1 ZnO; d) %0,2 Ag_2O+ %3 ZnO; e) %0,2 Ag_2O + %5 ZnO; f) %0,2 Ag_2O + %7 ZnO [45].

Makale taramaları dışında lityum cam seramiklere çinko oksit katkısı ile ilgili Türk Patent Enstitüsü'nde kayıtlı sektörün önde gelen firmalarından Ivoclar ve Vita tarafından tescillenen lityum disilikat dental seramiklere ait patentler incelenmiştir. İncelenen patentlerde verilen kimyasal kompozisyonlar tablo 3.3'de verilmiştir. Bu patent araştırmalarına göre sadece iki patentte ağırlıkça yüzde 0-6,5 ve 1,5-4 oranlarında çinko oksit kullanıldığı görülmüştür. Bu patentlerin ikisinin de İvoclar firmasına ait olduğu görülmektedir. ZnO kullanılan iki patent de incelendiğinde ZnO etkisine ait spesifik bir tanımlama görülmemiştir.

ZnO literatürde bu kadar az kullanılmasının sebebi dental cam-seramiklerde opasiteyi arttırdığına yönelik olan çalışmalar olduğu düşünülmektedir [14,17,42]. Fakat belirli bir seviyeye kadar kullanımında optik özellikler üzerinde negatif bir etkisinin olmaması ayrıca dental seramiklerde belirli bir opasite değerinin de isteniyor olması negatif olarak düşünülen bu özelliğin pozitif olarak kullanılma imkanı da bulunmaktadır. Bunun yanı sıra antibakteriyel etkisinin olduğuna yönelik çalışmalar bulunması, lityum disilikat dental seramiklerde ZnO etkisinin çalışılmasını değerli kılmaktadır.

Tablo 3.3. Çeşitli Patenlerdeki lityum disilikat harman reçeteleri [46-55].

	EP1688397A1	EP2765975B1	EP2765977B1	EP2516342B1	EP2765979B1	EP2765978B1	EP2269960B1	EP2765976B1	EP2765974B1	EP2377831B1
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
SiO_2	70-75	65,5-78	61,5-77	63-67,5	66-77	69-77	63,5-74	69-79	66,5-79	60-70,5
Li_2O	14-16	12,5-20	12-19,5	12-15	12-20,5	12-20,5	12,5-18	12-20,5	12-20,5	8,5-16,5
Al_2O_3	2-4	2-4	2,5-4	2,5-4	3-4	3-4	0-5,5	2,5-3,5	3-6	0-5,5
P_2O_5	2,5-4	2,5-7,5	2-7,5	2,5-4	3-7,5	3-7,5	1,5-5,5	0,5-7,5	2,5-7,5	2,5-7,5
ZrO_2	0-4,5		4,5-5,5	9,5-14	3,5	3,5	0-2,5	1,5-6	1-4	7-20,5
MgO	0,1-0,2	1,5-3	2,5				0-5,5		3,5-4,5	0,1
TiO_2			3				1,6	1,5-6	0-4	
K_2O	3-5			2-3,5			1,5-5,5			0,5-5,5
Na_2O							0-2,5			0,1
CeO_2	1-2,5			0,5-2,5			0-2,5	2	1	0-1,5
CaO	1	1,5-5					0,5-2,5	3,8	1,5-5,5	3
RbO_2		1,5-5	1,5-8							
V_2O_5	0-0,15						0,2			0,1
MnO_2	0-0,05						0-1			0,2
Er_2O_3	0-0,15			0-0,5			0-1,5		0,3	0,3
Cs_2O		3-5	4-8					4,5		3,5-4,5
Y_2O_3		1-6,5	2,5-3,5				2,4			6,5
La_2O_3		2-3,5					0-4			
Yb_2O_3		2,5-3,5								
Bi_2O_3		4								4
Ag_2O			0,1					0,2		
Nb_2O_5					1,5-4,5					
Ta_2O_5					1,5-4,5		1,5			
MoO_3						1,5-4,5				4
WO_3						1,5-4,5				4
SrO							1,5-2,5		3,5-4,5	0-1,5
BaO							1,5-2,5		4	2
ZnO							0-6,5		1,5-4	
Fe_2O_3							0,2			0,1
Pr_2O_3							1			
Tb_4O_7							0-2		0,3	0-1
SnO_2								2		
Rb_2O								1,5-4,5		4
F										0,5

4. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Bu bölümde lityum disilikat cam seramiklerinin üretiminde izlenilen metot ve kullanılan kompozisyonlardan bahsedilmiştir. Ayrıca üretilen lityum silikat cam ve cam seramiklerine uygulanan karakterizasyon analizleri ile antimikrobiyal aktivite testi açıklanmıştır.

4.1. Fritlerin Hazırlanması ve Cam Blokların Şekillendirilmesi

Bu çalışmada, dişçilik sektöründe üstün mekanik ve optik özellikleri gösterdiği için yaygın olarak tercih edilen lityum silikat esaslı cam-seramiklerin ZnO katkısına bağlı olarak değişen fiziksel, kimyasal, termal, optik, mekanik ve antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. Çalışılan cam kompozisyonunda SiO_2/Li_2O mol oranı 2,2-2,5 aralığında tutulmuş ve %60-75 SiO_2 ve %10-15 LiO_2 ile diğer oksit katkılarından (Al_2O_3–K_2O–ZrO_2–CeO_2-P_2O_5) hazırlanmıştır (Tablo 4.1). Araştırmada kullanılan üç cam kompozisyonu da Tablo 4.1'de verilmiştir. LDS koduyla ZnO katkısız lityum silikat kompozisyonu, LDS2Z koduyla ağırlıkça %2 ZnO katkılı lityum silikat kompozisyonunu ve LDS4Z koduyla ağırlıkça %4 ZnO katkılı lityum silikat kompozisyonu ifade edilmektedir.

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan cam kompozisyonları.

	LDS	**LDS2Z**	**LDS4Z**
SiO_2	60,0 – 75,0	60,0 – 75,0	60,0 – 75,0
LiO_2	10,0 – 15,0	10,0 – 15,0	10,0 – 15,0
K_2O	3,0 – 8,0	3,0 – 8,0	3,0 – 8,0
P_2O_5	2,0 – 5,0	2,0 – 5,0	2,0 – 5,0
Al_2O_3	2,0 – 10,0	2,0 – 10,0	2,0 – 10,0
CeO_2	0,5 – 3,0	0,5 – 3,0	0,5 – 3,0
ZrO_2	1,0 – 5,0	1,0 – 5,0	1,0 – 5,0
ZnO	**0,0**	**2,0**	**4,0**

ZnO etkisinin daha net gözlenebilmesi adına cam bileşimlerinin hepsi ana kompozisyonu oluşturan LDS fritinden elde edilmiştir. LDS friti hazırlanırken, uygun oranlarda tartılan kuvars, lityum karbonat, potasyum karbonat, diamonyum fosfat, alümina, zirkonyum silikat, ceryum oksit tozları V tipi karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Hazırlanan karışım potalara doldurularak 1250°C'de ergitilmiştir. Ergitme işlemi tamamlandıktan sonra potalar fırın içerisinde soğumaya bırakılmıştır. ~300°C'ye kadar soğutulan potalar kırılarak içerisinden LDS friti alınmış ve suya atılarak soğutulmuştur. Potalardan çıkarılan LDS friti kurutma işlemine tabi tutulduktan sonra öğütülmüştür. Öğütülen cam 200 mesh (~74µm) elekten elenmiştir.

4.1.1. Cam Blokların Üretimi

Hazırlanan LDS friti üç parçaya bölünmüştür. LDS2Z ve LDS4Z bileşimlerinin hazırlanabilmesi için LDS fritin içerisine %2 ve %4 oranlarında ZnO ilave edilerek jet değirmende 10 dakika karıştırılmıştır. Homojen bir karışım elde etmek için jet değirmenden numune alınarak agat havanda kontrol edilmiştir. Elde edilen üç farklı cam bileşimi ayrı ayrı potalara doldurularak 1380°C'de ergitilmiştir. Ergitme işleminden sonra 500°C'de ön ısıtmaya tabi tutulmuş grafit kalıp içerisine dökülerek şekillendirilmiştir. Grafit kalıp içerisinde katılaşan örneklere gerilim giderme tavlamasına tabi tutulmuştur. Döküm prosesi ve döküm sonrası cam bloğa ait örnek şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Döküm prosesi ve döküm sonrası elde edilen cam blok örneği

4.2. Camların Kristalizasyonu ve Karakterizasyonları

4.2.1. Camların Kristalizasyon İşlemleri

Dental sektörde lityum silikat cam seramiklerin kullanımı iki kademeli bir kristalizasyon işlemi ile mümkün olmaktadır. Kısmi kristalizasyon (KK) olarak nitelendirilen ilk kademe ısıl işlem sonunda cam seramik blok nispeten düşük mekanik özelliklere sahip olmaktadır. Bu, şekillendirme işlemi sırasında avantaj sağlarken daha sonra uygulanan ikinci kademe yani nihai kristalizasyon (NK) işlemi ile ürünler istenilen optik özelliklerin yanı sıra yüksek mukavemet değerleri kazanmaktadır. Kısmi

kristalizasyon ısıl işlemi ile amorf faz içerisinde lityum metasilikat kristallerinin oluşturulması, nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrasında ise lityum disilikat kristallerinin oluşturulması hedeflenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalar ve literatürde yapılan araştırmalar neticesinde lityum metasilikat çekirdeklenmesinin 520ºC ile 750ºC arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir. 750ºC'nin üstünde lityum metasilikat kristalleri çözünerek lityum disilikat çekirdeklenmesini başlatmaktadır [14,39,40]. Bu çalışmada lityum metasilikat kristallenmesi için daha önce ön çalışması yapılan 2 aşamalı bir kısmi kristalizasyon rejimi planlanmıştır [56]. Çalışmada kullanılmak üzere belirlenen kısmi kristalizasyon ısıl işlemi için seçilen ısıl işlem rejimi Tablo 4.2'de verilmiştir

Tablo 4.2. Kısmi kristalizasyon (KK) ısıl işlem rejimi

1.Basamak Sıcaklığı	1.Basamak Bekleme Süresi	2.Basamak Sıcaklığı	2.Basamak Bekleme Süresi
600°C	60 dk	700°C	20 dk

Nihai kristalizasyon ısıl işlemi için literatürde 750°C ile 900°C arasında 1 dakika ile 8 saat arasında değişen sürelerde yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmada kullanılan ürünün ana çıktısı olarak dişçilik sektörü hedeflendiği için nihai kristalizasyon ısıl işlemi için dişçilik sektöründe yaygın olarak kullanılan Ivoclar Vivadent firmasına ait "IPS e.max CAD" ürünün katalog bilgilerinde verilen ısıl işlem parametreleri kullanılmıştır. Kullanılan ısıl işlem rejimine ait bilgiler Tablo 4.3'de verilmiştir. Nihai kristalizasyon işlemi, Ivoclar Vivadent firmasına ait Programat P310 model hızlı dental pişirim fırınında yapılmıştır. Kullanılan fırına ait görsel şekil 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Nihai kristalizasyon (NK) ısıl işlem rejimi

Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Çıkış Hızı$_1$ (°C/dk)	Sıcaklık$_1$ (°C)	Bekleme Süresi$_1$ (dk)	Çıkış Hızı$_2$ (°C/dk)	Sıcaklık$_2$ (°C)	Bekleme Süresi$_2$ (dk)	Vakum$_1$ (°C)	Vakum$_2$ (°C)
403	90	820	0:10	30	840	7:00	820	840



Şekil 4.2. Ivoclar Programat P310 Model Fırın Görselleri

4.2.2. Karakterizasyon Analizleri

Üretilen cam bloklara ısıl işlemler öncesi ve sonrasında karakterizasyon analizleri uygulanmıştır. Uygulanan karakterizasyon analizleri ve yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

4.2.2.1. Faz Analizi

Numunelerin faz içeriğinin belirlenebilmesi için Bruker D2 Phaser marka X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Numunelerin faz analizleri, havanda öğütülerek 200 mesh (~74 μm) elekten elendikten sonra elde edilen tozlardan yapılmıştır.

4.2.2.2. Dilatometrik Analiz

Dilatometrik analiz Netzch DIL 402 C marka yatay dilatometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Numuneler ISO 6872:2015 standardına uygun olarak 5×5×15 mm^3 boyutunda hassas kesme cihazı kullanılarak hazırlanmıştır. Ölçümler oda sıcaklığından başlatılarak 10°C/dk ısıtma hızı ile yumuşama sıcaklığının (T_s) bulunduğu ana kadar devam ettirilmiştir. Ölçüm sonucunda numunelerin; termal genleşme katsayısı (CTE), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve yumuşama sıcaklığı (T_s) cihaz yazılımı tarafından otomatik belirlenmiştir.

4.2.2.3. Mikroyapı İncelemeleri

Numuneler hassas kesme cihazında kesildikten sonra epoksi reçine kullanarak kalıplanmıştır. Kalıplanan örnekler 600, 800, 1000 ve 1200 numaralı zımpara kağıtları

ile zımparalandıktan sonra, önce 9 µm'luk ardından 1 µm'luk parlatma solüsyonu kullanılarak parlatılmıştır. Parlatma işleminin ardından kısmi kristalizasyon uygulanan numuneler 30 sn, nihai kristalizasyon uygulanan numuneler ise 90 sn %3'lük HF ile dağlanmıştır. Ardından numuneler taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında ikincil elektron (SE) dedektörü kullanılarak incelenmiştir.

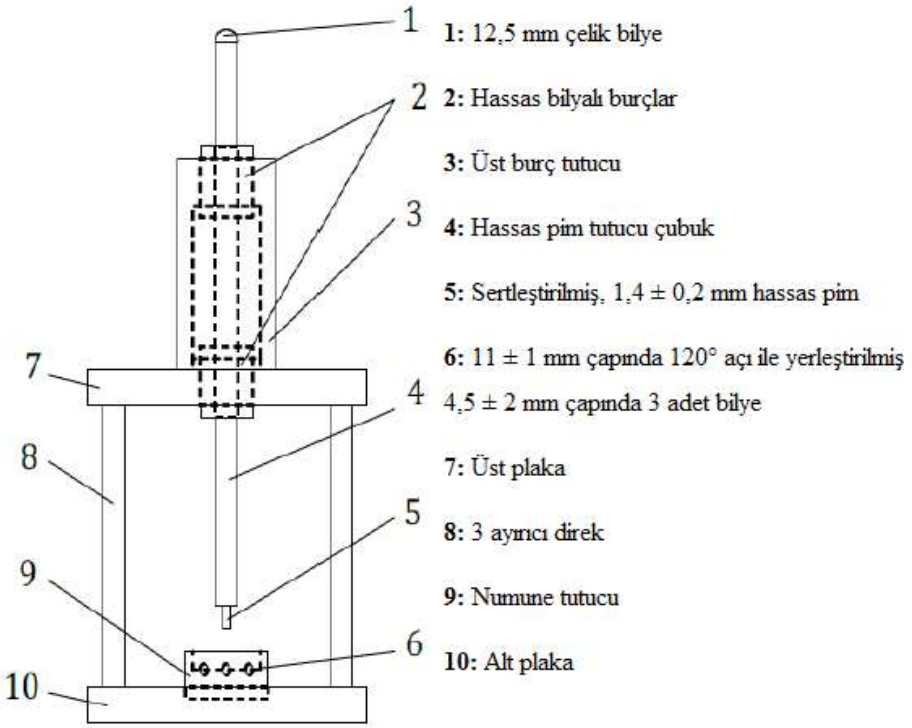
4.2.2.4. Mekanik Testler

Numunelerin mekanik dayanımları hakkında bilgi edinebilmek için biaksiyel eğme dayanımı (BFS), Vickers mikro sertlik, iz kırığı tokluğu testleri yapılmıştır. Ayrıca üretilen blokların işlenebilirliği Cad/Cam cihazında test edilmiştir.

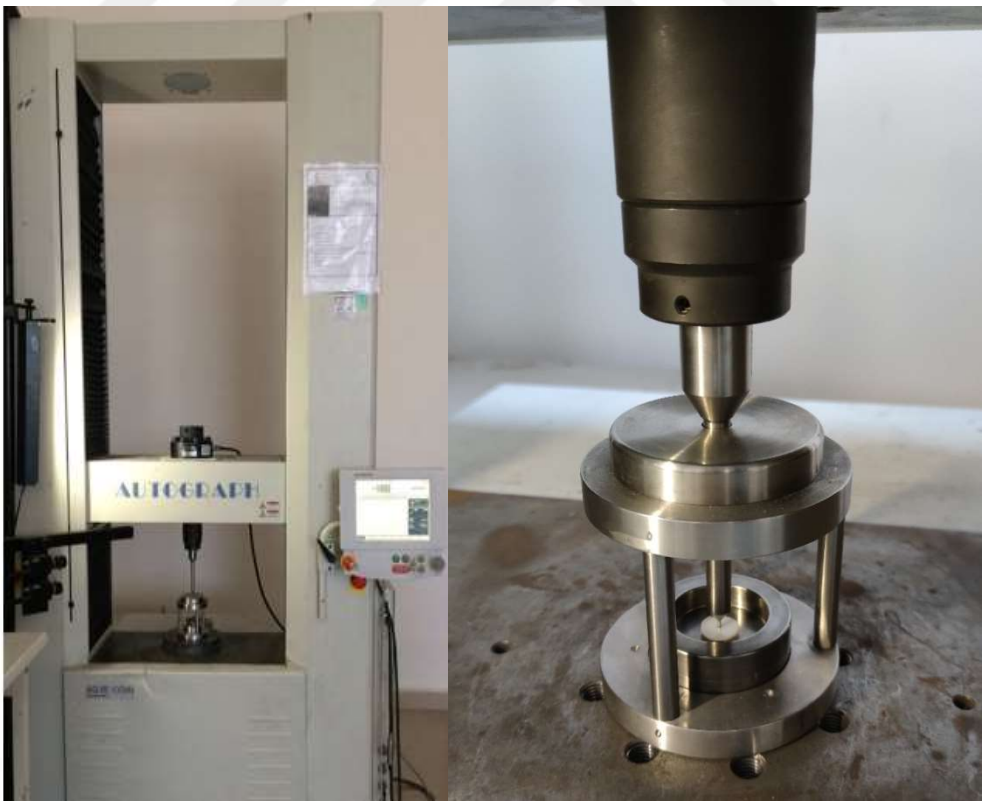
4.2.2.4.1. Biaksiyel Eğme Dayanımı

Biaksiyel eğme dayanımı ISO 6872:2015 Diş Hekimliği – Seramik Malzemeler standardında belirtildiği üzere 14 ± 2 mm çapında ve 1,2 ± 0,2 mm yüksekliğinde her örnekten 15'er adet olacak şekilde hazırlanmıştır. Numuneler, grafit kalıp üzerinde açılan 16 mm çapındaki silindirlere dökülen camların hassas kesme cihazında 1,5 ± 0,5 mm kalınlığında kesilmesi ile hazırlanmıştır. Hassas kesme cihazında kesilen diskler 800 gritlik zımpara kağıdı ile kalınlığı 1,2 ± 0,2 mm oluncaya kadar zımparalanmış Ardından 20 µm'luk elmas süspansiyon ile parlatılmış. Elde edilen diskler belirlenen ısıl işlem rejimlerine göre kristalizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Hazırlanan numunelerin biaksiyel eğme dayanımı ISO 6872:2015 standardına göre hazırlanan biaksiyel eğme test aparatı ile Schimadzu çekme cihazında yapılmıştır (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4).



Şekil 4.3. Biaksiyel eğme aparatının şematik gösterimi [57].



Şekil 4.4. Schimadzu çekme cihazı ve biaksiyel eğme aparatı

Kırılma anından elde edilen yük kullanılarak aşağıda belirtilen formülden biaksiyel eğme dayanımı hesaplanmıştır.

$$\sigma = -0.2387P(X - Y) \div b^2 \qquad (4.1)$$

Verilen formülde kullanılan değerlerin açıklamaları aşağıdaki gibidir;

σ: Maksimum gerilme (MPa) P: Kırılma Yükü (N)

b: Numune kalınlığı (mm)

$$X: (1 + \nu) \ln(r_2/r_3)^2 + [1 - \nu)/2] \times (r_2/r_3)^2 \qquad (4.2)$$

$$Y: (1 + \nu) \times [1 + \ln(r_1/r_3)^2] + [(1 - \nu) \times (r_2/r_3)^2] \qquad (4.3)$$

ν: Poisson oranı (Söz konusu numunenin poisson oranı bilinmiyorsa 0,25 kullanılır.)

r_1: Bilyalar arasındaki yarıçap (mm) r_2: Pin yarıçapı (mm)

r_3: Örnek yarıçapı (mm)

Örneklerin test edilmesi sonrasında elde edilen biaksiyel eğme dayanımı (BFS) sonuçları Weibull dağılımı kullanılarak incelenmiştir. Weibull iki parametreli dağılım fonksiyonu, gerilme gerilimi altındaki bir alanın kümülatif iş göremezlik olasılığını (P_f), Weibull modülü (m) ve Weibull karakteristik mukavemeti (σ_o) olmak üzere iki parametre tahminiyle ilişkilendirir [57]:

$$P_f = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \qquad (4.4)$$

Weibull modülü (m), iş göremezlik olasılığının bir fonksiyonu olarak mukavemet dağılımının şeklini tanımlayan parametredir. Weibull karakteristik mukavemeti (σ_o), belirli bir test numunesi ve yükleme konfigürasyonu için %63,2'lik bir iş göremezlik olasılığında meydana gelen mukavemettir [57].

Weibull modülü ve karakteristik mukavemet, eğilme mukavemeti verilerinden sayı-sıralı istatistik ile tahmin edilir. Her numune için elde edilen sonuçlar küçükten büyüğe sıralanarak numunelerin iş göremezlik olasılığı değeri denklem 4.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P_f = \frac{i-0,5}{N} \qquad (4.5)$$

Burada *i* veri numune sıra sayısını temsil ederken, N toplam örnek sayısını vermektedir. Sırasıyla P_f ve σ değerleri ln(ln[1/(1-P_f)]) ve lnσ değerlerine dönüştürülerek x ekseni lnσ ve y ekseni ln(ln[1/(1-P_f)]) olacak şekilde nokta grafiği çizdirilmiştir. Grafiğin eğimini veren denklemin katsayısından Weibull modülü (m) bulunmuştur.

4.2.2.4.2. Sertlik ve İz Kırığı Tokluğu

Numunelerin sertlik değerlerinin belirlenmesi için Vickers mikro sertlik yöntemi kullanılmıştır. Kalıplanıp parlatılmış numune yüzeyine 100 g yük 10 saniye boyunca uygulanmıştır. 5 kez tekrarlanan ölçüm sonucunda elde edilen izlerden denklem 4.6 kullanılarak vickers sertlik değeri hesaplanmıştır.

$$Hv = 1{,}854\ P/d^2 \qquad (4.6)$$

Hv: Vickers Sertliği P: Uygulanan yük (kgf)
d: Ortalama diagonal çatlak uzunluğu

İz kırığı çatlağı metodu ile kırılma tokluğu hesaplanması için aynı numune yüzeyine 500 g yük 10 saniye boyunca uygulanmış ve her numune için 5'er kez tekrarlanmıştır.

İz kırığı tokluk (K_{IF}) değerinin hesaplanması için denklem 4.7 kullanılmıştır.

$$K_{IF} = \xi\left(\frac{E}{H}\right)^n P c^{-3/2} \qquad (4.7)$$

ξ = 0,016 (malzemeden bağımsız sabit katsayı değeri)
E: Elastisite modülü P: Vickers testinde uygulanan iz yükü
H: Sertlik değeri c: Ortalama çatlak izi (Palmqvist çatlak) uzunluğu

4.2.2.4.3. İşlenebilirlik Testleri

Numunelerin işlenebilirlik testi için VHF N4 Cad/Cam cihazı kullanılmıştır. Seçilen ortak modeller üzerinden numunelerin işlenebilirlik özellikleri karşılaştırılmıştır. Kullanılan Cad/Cam cihazı şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5. VHF N4 Cad/Cam Cihazı

4.2.2.5. Optik Analizler

Numunelerin kristalizasyon işlemlerine bağlı olarak opasite değerindeki değişim ile renk (l*, a*, b*) değerlerinin belirlenmesi için X-Rite Ci4200 Spektrofotometre kullanılmıştır. Şekil 4.6'da X-Rite Ci4200 spektrofotometresi ve ekran çıktısı verilmiştir.



Şekil 4.6. X-Rite Ci4200 spektrofotometre

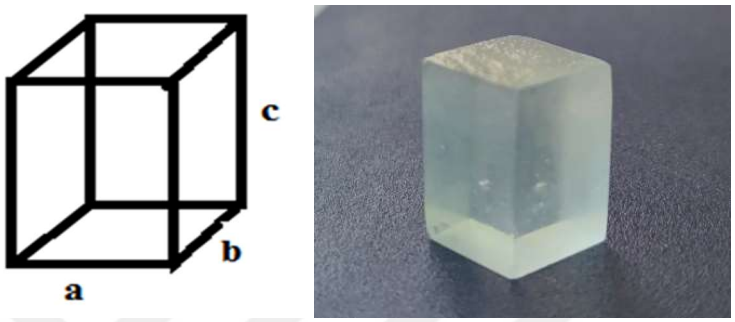
4.2.2.6. Kimyasal Çözünürlük

Seramik materyallerin dental restoratif uygulamalara uygunluğu için hazırlanan ISO 6872:2015 standardında belirtildiği üzere numunelere kimyasal çözünürlük testi uygulanmıştır. Standart gereği dental restorasyon için uygun bir malzemenin kimyasal çözünürlük değeri 100 µg/cm^2'den küçük olmalıdır [57]. Bu kapsamda, minimum 30 cm^2 yüzey alanına sahip olacak şekilde 3 adet blok

kullanılarak analiz yapılmıştır. Blokların yüzey alanı denklem 4.8'de belirtilen formül ile hesaplanmıştır.

$$Alan = 2(ab + ac + bc) \qquad (4.8)$$

Denklemde verilen terimler şekil 4.7'de verilen kenar uzunluklarını belirtmektedir ve her blok için ayrı ayrı ölçülmüştür.



Şekil 4.7. Kimyasal çözünürlük testinde kullanılan örnek blok ve blokların kenar uzunluklarının şematik gösterimi.

Hazırlanan numuneler ultrasonik temizleyicide 15 dk temizlendi ardından etüvde 150 ± 5°C'de 4 saat kurutuldu. Kurutulmuş örnekler 0,1 mg hassasiyetli terazi ile tartıldı. 3 blok hacimce %4'lük 100 ml asetik asit çözeltisi içerisine alınarak etüvde 80±3°C'de 16 saat bekletildi. Ardından numuneler saf su ile yıkanarak tekrar ultrasonik temizleyicide 15 dk bekletildi. Daha sonra kurutma işlemi için 150 ± 5°C'de 4 saat bekletildikten sonra tartıldı. Kimyasal çözünürlük test sistemi şekil 4.8'de gösterilmektedir. Örneklerdeki kütle kaybı cm^2 başına µg cinsinden denklem 4.9 kullanılarak hesaplandı.

$$Kimyasal\ \text{Çözünürlük} = \frac{m_1 - m_2}{A} \qquad (4.9)$$

m_1: Numunelerin ilk ağırlığı (µg) m_2: Numunelerin son ağırlığı (µg)
A: Numunelerin toplam yüzey alanı (cm^2)

Sonuçlar numuneler arasında birbirleri ile standartta verilen değer ile karşılaştırıldı.



Şekil 4.8. Kimyasal çözünürlük test sistemi

4.2.2.7. Antimikrobiyal Aktivite

Dr. Suat Seren Göğüs Hastalıkları ve Cerrahisi Eğitim ve Araştırma Hastanesi Mikrobiyoloji Laboratuvarı'nda Uzm. Dr. Can Biçmen'in koordinatörlüğünde yürütülen çalışmada, numunelerin antimikrobiyal etkinliklerinin karşılaştırılması için Zhu ve ark. tarafından yapılan çalışmada kullanılan disk difüzyon yöntemi modifiye edilerek uygulanmıştır [45]. Zhu ve ark. yaptığı çalışmada mikroorganizma olarak ağız florasında bulunan bir mantar türü olan candida albicans kullanmıştır. Yapılan çalışmada candida albicansın yanı sıra yine ağız florasında yaşayabilen bir diğer mantar türü olan candida krusei de kullanılmıştır.

Rutin laboratuvarlarda ilaç duyarlılığının saptanmasında en sık olarak kullanılan yöntem disk difüzyon testleridir. Ucuz ve uygulaması basit olan bu yöntem Kirby-Bauer Disk Difüzyon testi olarak anılmaktadır. Bu test, kağıt disklere emdirilen antimikrobiyal maddenin, duyarlılığı araştırılan organizmanın inoküle edildiği besiyerine difüze olması temeline dayanmaktadır. Bu amaçla; belli miktarlarda antimikrobiyal emdirilmiş kağıt diskler, test edilecek olan mikroorganizmanın yoğun bir şekilde inoküle edildiği katı besiyerlerine yerleştirilir. Diskler bir süre sonra çözünüp agara doğru difüze olurken, inoküle edilen mikroorganizma da çoğalmaya başlar. Belirli bir inkübasyon süresinden sonra ilacın inhibitör konsantrasyonlarının sağlandığı diskin çevresinde üreme görülmez. Mikroorganizma test edilen maddeye ne kadar duyarlı ise, diskin etrafında oluşan inhibisyon zonu o kadar geniş olacaktır.

Bu yöntemde, incelenecek olan mikroorganizma uygun besiyerinde 37°C'de inkübe edilir. Yeterli üreme oluştuktan sonra Mc Farland 0.5 (10^8 mikroorganizma/ml)'e göre ayarlanarak standart bir bulanıklık oluşturulur. Mc Farland standartları, bir sıvı besiyerinde bulunan bakteri sayısını belirlemek amacıyla geliştirilmiştir. Mc Farland'ın baryum klorür ve sülfürik asit kullanarak geliştirdiği standart bulanıklık tüpleri, sıvı bir besiyerine ekilen bakterinin miktarına eşdeğer bulanıklık derecelerini içerir. Bu süspansiyondan steril bir eküvyon yardımıyla alınan örnek agar yüzeyine inoküle edilir. Daha sonra antimikrobiyal içeren diskler steril bir pens yardımıyla agar yüzeyine yerleştirilir. Daha sonra besiyerleri 18-24 saat süreyle 35-37°C'de inkübe edilir ve oluşan inhibisyon zonları ölçülür [58].

Antimikrobiyal Süspansiyonlar ve Disklerin Hazırlanması

Antimikrobiyal madde olarak önceden toz haline getirilmiş ve otoklava alınarak sterilize edilmiş 3 farklı bileşimdeki lityum disilikat cam seramik kullanılmıştır. Toz LDS formülasyonları, steril distile su içerisinde 1000 mg/mL olacak şekilde 5 ml'lik solüsyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan solüsyonlar 16 mm çapında diskler şeklinde kesilen Whatman No.1 filtre kağıtlarına emdirilmiştir. Daha sonra steril petri kabına alınarak 37◦C etüvde 30 dk süreyle kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Aynı işlem, negatif kontrol için sadece distile su kullanılarak tekrarlanmıştır.

Mikrorganizma İnokulumlarının Hazırlanması

Test edilecek mikrorganizma olarak standart Candida albicans ATCC 90028 ve Candida krusei ATCC 6258 suşları kullanılmıştır. Saf mikrorganizma kültürü için Saburaud Dekstroz Agar (SDA)'da 18-24 saat 35-37°C'de enkübasyon yapılmıştır. Saf kültür halinde elde edilen taze kültürlerden steril serum fizyolojik içerisinde Mc Farland 0.5 bulanıklığında çözelti hazırlanmıştır.

Antimikrobiyal Etkinlik Testinin Uygulanması

Taze olarak hazırlanan maya çözeltilerine steril eküvyon çubuğu daldırılarak fazla sıvı tüpün üst kenarına bastırılarak uzaklaştırılmıştır. SDA plağının yüzeyi, tamamı üç kez çizilerek ekim yapılmış ve mikroorganizmanın homojen şekilde inokulasyonu için plağa eşit şekilde yayılmıştır. Plak üzerinde emilimin sağlanması için 15 dk. beklenmiştir. Her bir C. albicans ve C. krusei suşu inoküle edilmiş plak

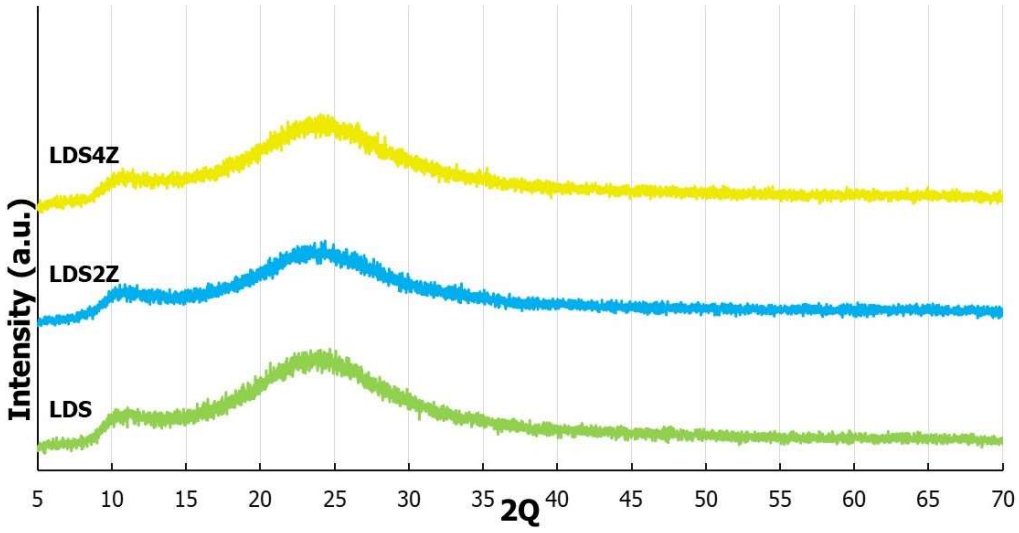
için, LDS içeren ve içermeyen (negatif kontrol) diskler plak üzerine aralarında 30 mm olacak şekilde ikişer adet yerleştirilmiştir. Plaklar 15 dakika içinde, agar yüzeyi yukarı bakacak şekilde 35 -37 °C'lik inkübatöre koyulmuştur. 24 saatlik enkübasyon sonrasında plaklarda disklerin etrafında oluşan inhibisyon zonları görsel olarak değerlendirilmiştir.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, $Li_2O–SiO_2–Al_2O_3–K_2O–P_2O_5$ sistemindeki lityum disilikat esaslı cam-seramiklerin üretiminde çinko oksit (ZnO) katkısının etkisi araştırılmıştır. ZnO'in bu cam seramiklerin faz oluşumu, dilatometrik özellikleri, mikroyapısı, eğilme mukavemeti, opasite, kimyasal çözünürlük ve antimikrobiyal aktivite üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada Li_2O-$SiO_2–Al_2O_3–K_2O–P_2O_5$ sisteminde seçilen cam kompozisyonu ve bunun üzerine sistematik olarak ağırlıkça %2 ve %4 ZnO ilavesi ile hazırlanan 3 kompozisyon kullanılmıştır. Çalışmanın geri kalanında ZnO içermeyen örnek LDS, %2 ZnO içeren örnek LDS2Z, %4 ZnO içeren örnek LDS4Z olarak isimlendirilecektir. Kullanılan 3 cam kompozisyonu da Tablo 4.2'de belirtilen aynı kısmi kristalizasyon (KK) ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Kısmi kristalizasyon uygulanan numuneler LDSKK, LDS2ZKK veLDS4ZKK kodlarıyla ifade edilmiştir. nihai kristalizasyon (NK) ısıl işlemi ise tablo 4.3'te belirtilen şartlarda uygulanmıştır. Bu numuneler ise LDSNK, LDS2ZNK, ve LDS4ZNK kodlarıyla belirtilmiştir. Buradaki amaç ısıl işlem parametrelerinden bağımsız, ZnO katkısının cam-seramik özelliklerine etkisinin gözlenmesidir.

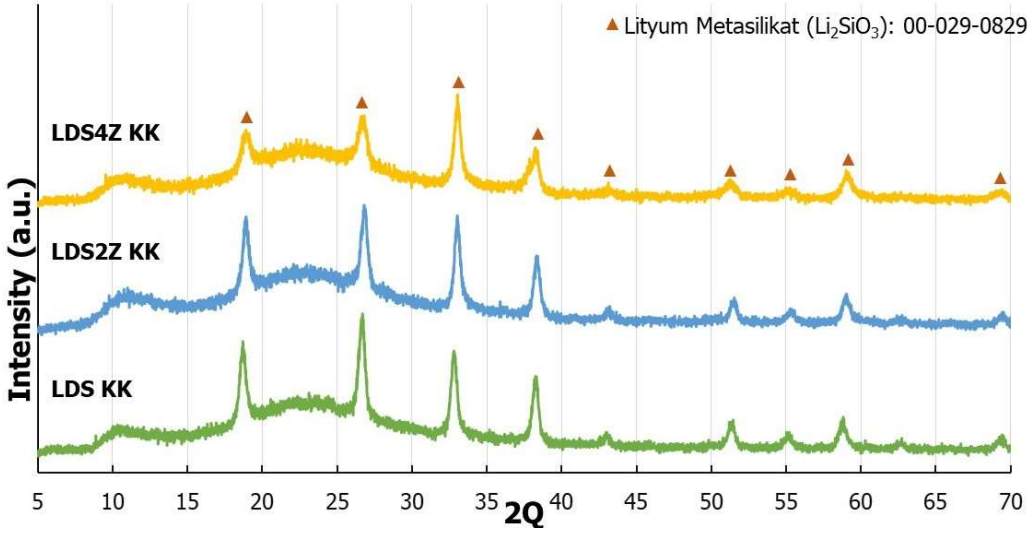
5.1. Faz Analizi

Çalışmada amorf lityum silikat camlarından sıcaklığa bağlı olarak lityum metasilikat ve lityum disilikat kristallenmelerinin gözlemlenmesi hedeflenmiştir. Başlangıç camlarına ait LDS, LDS2Z ve LDS4Z numunelerinin XRD grafikleri şekil 5.1'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere LDS, LDS2Z ve LDS4Z numunelerinin XRD grafiklerinde herhangi bir kristal piki gözlenmemiş olup tamamen amorf olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.1. LDS, LDS2Z ve LDS4Z camlarına ait XRD grafikleri

Şekil 5.2'de kısmi kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuş örneklerin XRD grafikleri verilmiştir. Grafik incelendiğinde uygulanan ısıl işlem sonrasında tüm örneklerin amorf faz ile birlikte lityum metasilikat (Li_2SiO_3) kristal fazı içerdiği görülmektedir. Lityum metasilikat dışında ikinci bir kristal faz oluşumu gözlenmemektedir.



Şekil 5.2. Kısmi kristalizasyon ısıl işlemi sonrası LDS, LDS2Z ve LDS4Z camlarının XRD grafikleri.

Literatürde daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde lityum disilikat çekirdeklenmesinin aşağıdaki denklemlerde verilen reaksiyonlar ile gerçekleştiği kabul edilmektedir [39,41,59,60].

$$P_2O_{5\,[amorf]} + 3Li_2O_{\,[amorf]} = 2Li_3PO_{4\,[kristal]} \quad (5.1)$$

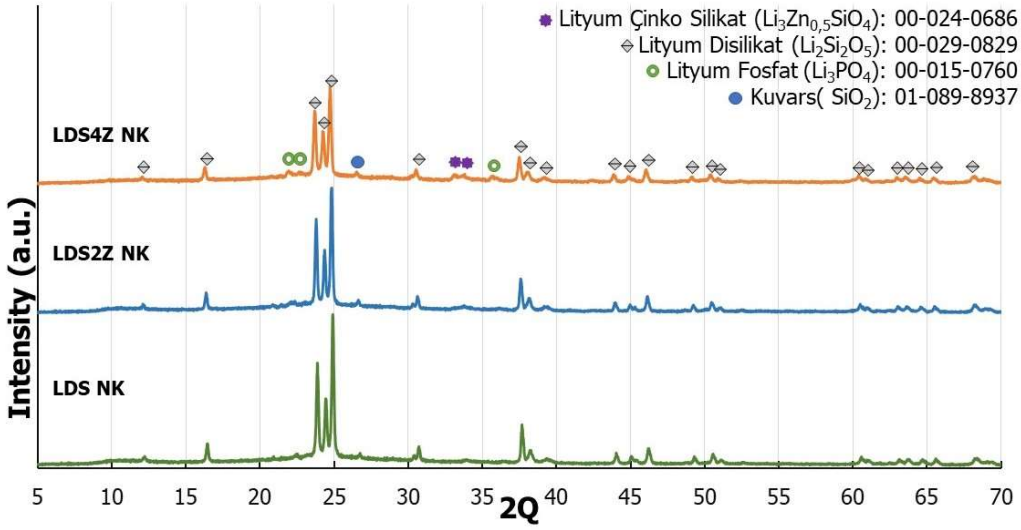
$$Li_2O_{\,[amorf]} + SiO_{2\,[amorf]} = Li_2SiO_{3\,[kristal]} \quad (5.2)$$

$$Li_2SiO_{3\,[kristal]} + SiO_{2\,[amorf]} = Li_2Si_2O_{5\,[kristal]} \quad (5.3)$$

P_2O_5 içeren cam seramiklerde P_2O_5, Li_2O ile reaksiyona girerek Li_3PO_4 çekirdeklenmesini gerçekleştirdiği (denklem 5.1) lityum metasilikat çekirdeklerinin lityumca zengin Li_3PO_4 kristalleri üzerinde geliştiği (denklem 5.2) ve lityum metasilikat (Li_2SiO_3) kristallerinin tüketilmesi ile de lityum disilikat ($Li_2Si_2O_5$) kristallerinin oluştuğu (denklem 5.3) varsayılmaktadır [39]. Bu nedenle kristal faz oluşum sırası Li_3PO_4, Li_2SiO_3 ve $Li_2Si_2O_5$ olarak verilmektedir. Belirtilen reaksiyonların şematik gösterimi bölüm 3, şekil 3.4'de verilmiştir.

Öte yandan Bischoff ve arkadaşları yaptıkları tamamlayıcı XRD ve katı hal NMR kullanarak yaptıkları çalışma sonucunda stokiyometrik olmayan cam bileşimlerinde lityum disilikat cam-seramiklerin kristalizasyon mekanizmasına ait önemli bulgular sunmuşlardır. Yapılan çalışmada 850°C'nin altındaki sıcaklıklarda iyi düzenlenmiş kristal Li_3PO_4 fazının bulunmadığını belirterek lityum metasilikat çekirdeklenmesinin Li_3PO_4 kristalleri üzerinde değil amorf lityum fosfat fazı ile cam matrisin arayüzünde oluşan heterojen çekirdeklenme yolu ile başladığını ileri sürmüşlerdir [61].

Şekil 5.3'de nihai kristalizasyon ısıl işlemi uygulanan örneklerin XRD grafiği verilmiştir. Nihai kristalizasyon ısıl işleminden sonra numunelerde baskın kristal fazın lityum disilikat ($Li_2Si_2O_5$) kristal fazı olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra ikinci faz olarak lityum fosfat (Li_3PO_4) kristalleri ve artan ZnO içeriğine bağlı olarak da lityum çinko silikat ($Li_3Zn_{0,5}SiO_4$) kristalleri oluştuğu görülmektedir. Ayrıca az miktarda kuvars tespit edilmiştir.



Şekil 5.3. Nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası LDS, LDS2Z ve LDS4Z camlarının XRD grafikleri

Şekil 5.2 ve şekil 5.3 incelendiğinde Li_3PO_4 kristallerinin Li_2SiO_3 kristalleşmesinden sonra ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum Bischoff ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sunulan önermenin bu çalışmada kullanılan cam kompozisyonu için de geçerli olabileceğini düşündürmüştür. Ayrıca Huang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da lityum disilikat çekirdeklenmesinin lityum fosfat kristalleri üzerinde başlamadığı ve aşağıda denklemleri verilen reaksiyonlar ile gerçekleştiği ileri sürülmüştür [62].

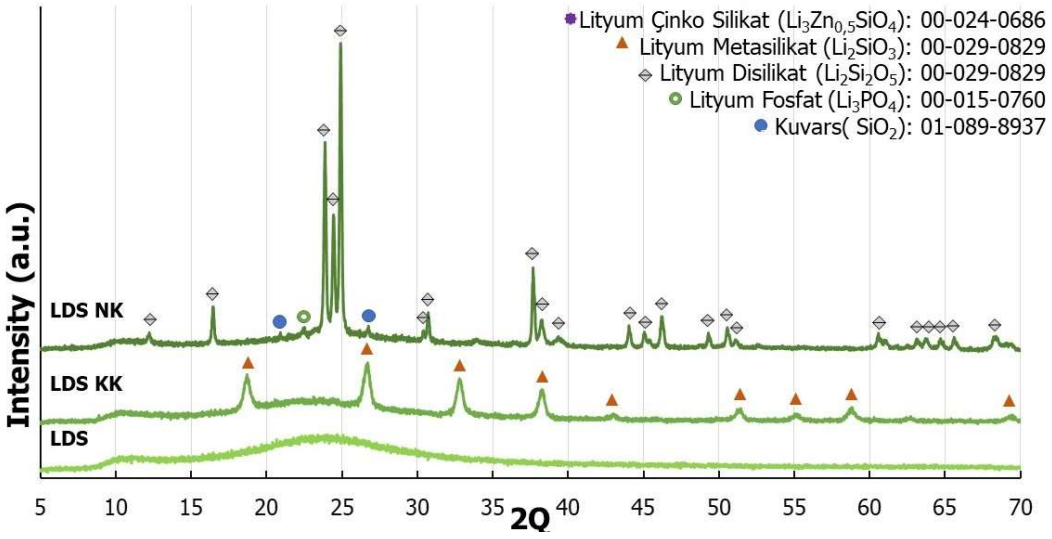
$$Li_2O_{\lfloor amorf \rfloor} + SiO_{2\,\lfloor amorf \rfloor} = Li_2SiO_{3\,\lfloor kristal \rfloor} \quad (5.4)$$

$$Li_2SiO_{3\,\lfloor kristal \rfloor} + SiO_{2\,\lfloor amorf \rfloor} = Li_2Si_2O_{5\,\lfloor kristal \rfloor} \quad (5.5)$$

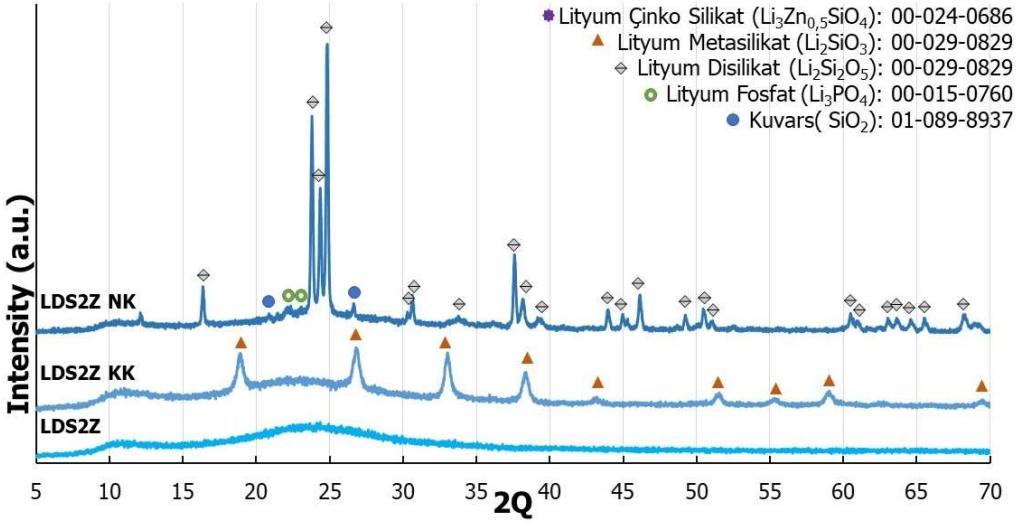
$$3Li_2O_{\lfloor amorf \rfloor} + SiO_{2\,\lfloor amorf \rfloor} + P_2O_{5\,\lfloor amorf \rfloor} = 2Li_3PO_{4\,\lfloor kristal \rfloor} + SiO_{2\,\lfloor kristal \rfloor} \quad (5.6)$$

Bischoff ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadan farklı olarak Huang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada lityum fosfat kristalleri daha düşük ~790-850°C aralığında tespit edilmiştir. Li_3PO_4 ve kristobalitin eşzamanlı varlığı, lityum fosfat çekirdeklerinde kristobalitin çekirdeklenmesi ve büyümesinin bir sonucu olabileceği düşünülmüştür [62].

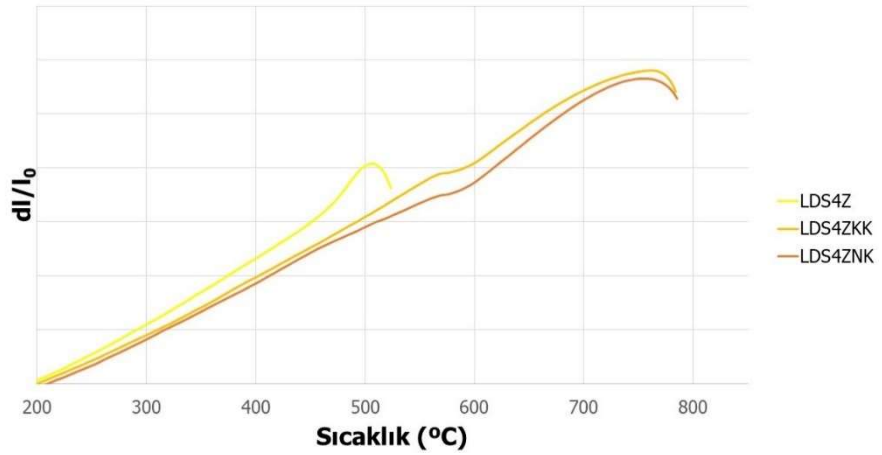
Numunelere uygulanan ısıl işleme bağlı olarak değişen faz durumu şekil 5.4, şekil 5.5 ve şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.4. Kısmi ve nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası LDS, LDS KK ve LDS NK numunelerinin XRD grafikleri



Şekil 5.5. Kısmi ve nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası LDS2Z, LDS2Z KK ve LDS2Z NK numunelerinin XRD grafikleri



Şekil 5.6. Kısmi ve nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası LDS4Z, LDS4Z KK ve LDS4Z NK numunelerinin XRD grafikleri

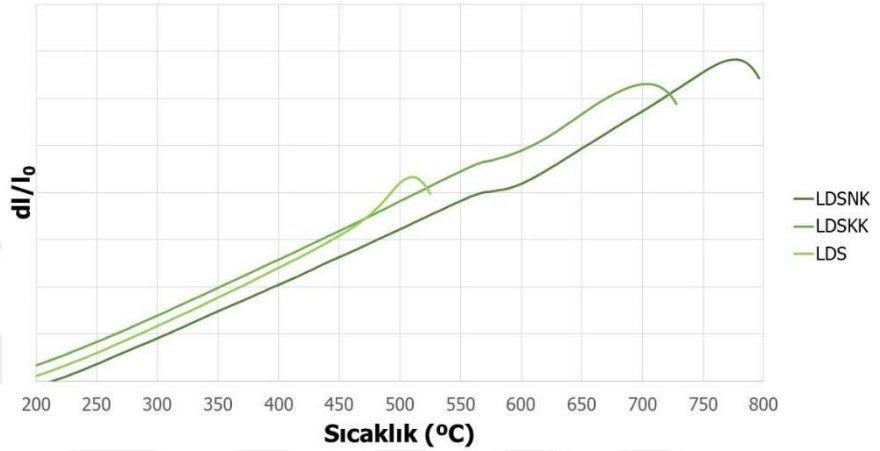
Grafikler incelendiğinde başlangıçta numunelerin tamamen amorf iken ısıl işlemler sonrasında kristallendiği görülmektedir. Numunelere kısmi kristalizasyon ısıl işlemi (600°C/60dk + 700°C/20dk) uygulanması sonucunda amorf fazdan lityum metasilikat çekirdenklenmesi (denklem 5.4) gerçekleşmiştir. Kısmi kristalizasyon işleminden sonra uygulanan nihai kristalizasyon ısıl işlem sonucunda LDS ve LDS2Z örnekleri denklem 5.5, denklem 5.6 verilen reaksiyonlara uygun olarak $Li_2Si_2O_5$, Li_3PO_4 ve SiO_2 kristallerini içermektedir. Artan ZnO oranına bağlı olarak LDS4Z örneğinde $Li_2Si_2O_5$, Li_3PO_4 ve SiO_2 kristallerinin yanı sıra $Li_3Zn_{0,5}SiO_4$ kristali tespit edilmiştir. Jiaqi Zhu ve arkadaşlarının yaptığı çalışma sonucunda %3'ün üzerinde ZnO ilavesi ile birlikte $Li_3Zn_{0,5}SiO_4$ kristallenmesinin başladığını belirtmişlerdir [45]. Yapılan çalışmada da %4 ZnO ilavesi ile $Li_3Zn_{0,5}SiO_4$ kristallerinin oluştuğu tespit edilmiştir.

5.2. Dilatometrik Analiz

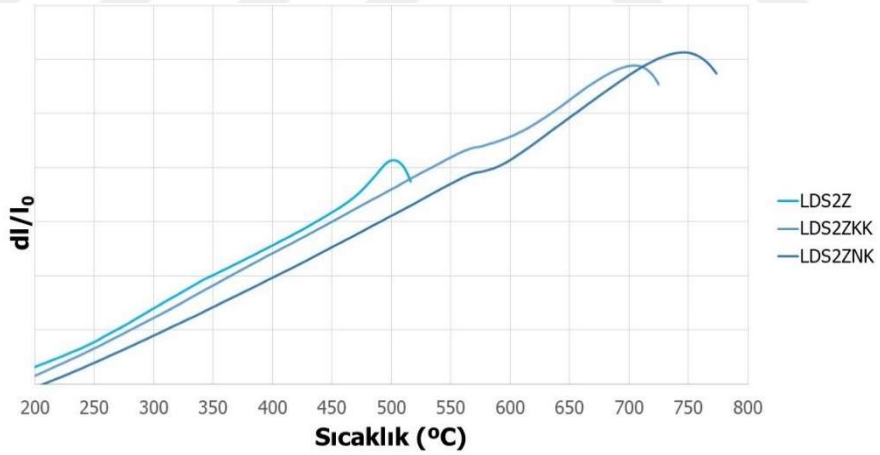
ISO 6872:2015 standardında dilatometrik analiz için belirtilen bir sınırlama bulunmamaktadır. Buna karşın dental seramikler için dilatometrik analiz önemli bir parametredir. Yığma metodu ile tabakalı olarak üretilen seramik restorasyonlarda tabakalar arası termal genleşme katsayısı uyumlu olmalıdır. Tabakalar arasında termal genleşme uyumsuzluğu yaşanan durumlarda restorasyonlarda çatlama ve alt yapıdan ayrılma durumları gözlenmektedir. Cam seramiklerin ısıl genleşme katsayıları farklı sıcaklıklarda ve hacim içeriğinde bulunan kristalin fazlar ile birlikte matris cama

bağlıdır. Ticari lityum silikat cam seramik blokların termal genleşme katsayıları 10,5-11,5×10^{-6} K^{-1} aralığındadır [15,30].

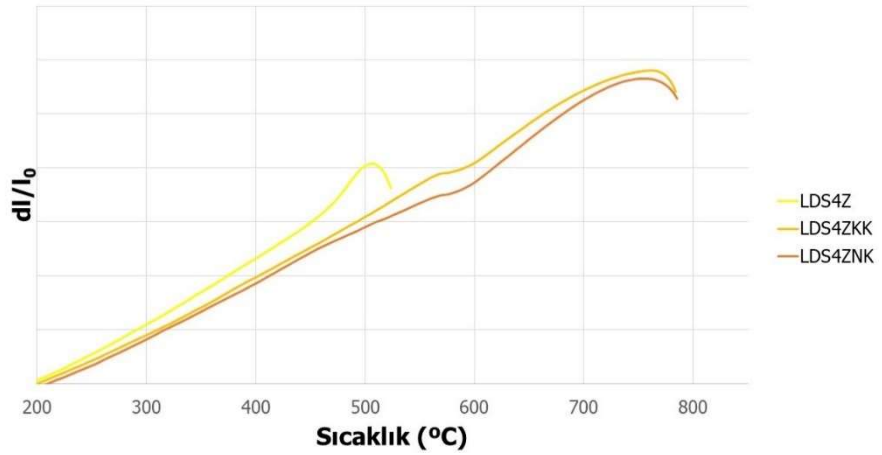
Yapılan çalışmada, numunelerin ısıl işlem uygulanmadan, kısmi kristalizasyon ısıl işlemi uygulandıktan sonra ve nihai kristalizasyon ısıl işlemi uygulandıktan sonra dilatometrik analizleri yapılmıştır. Şekil 5.7'de LDS, şekil 5.8'de LDS2Z ve şekil 5.9'de LDS4Z kodlu ürünlerin dilatometrik analizine ait grafikler verilmiştir.



Şekil 5.7. LDS, LDSKK ve LDSNK numunelerinin dilatometrik analizi

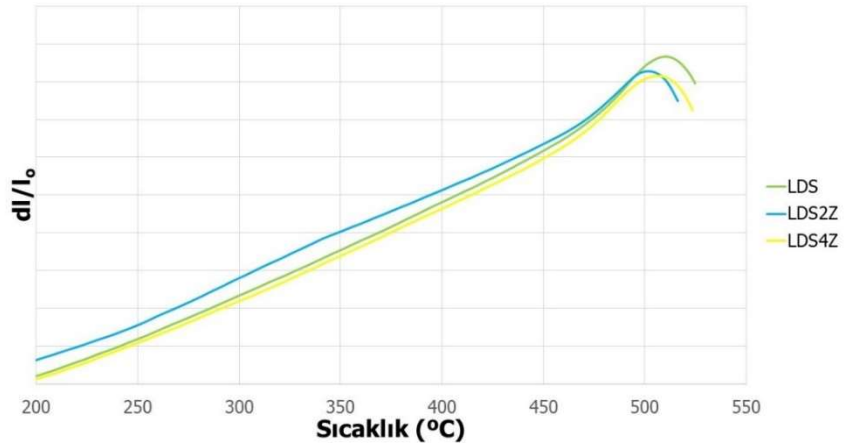


Şekil 5.8. LDS2Z, LDS2ZKK ve LDS2ZNK numunesinin dilatometrik analizi

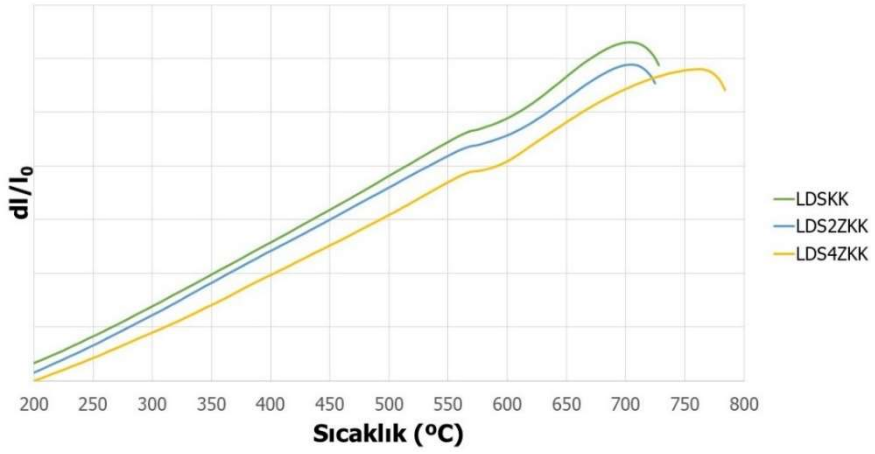


Şekil 5.9. LDS4Z, LDS4ZKK ve LDS4ZNK numunelerinin dilatometrik analizi

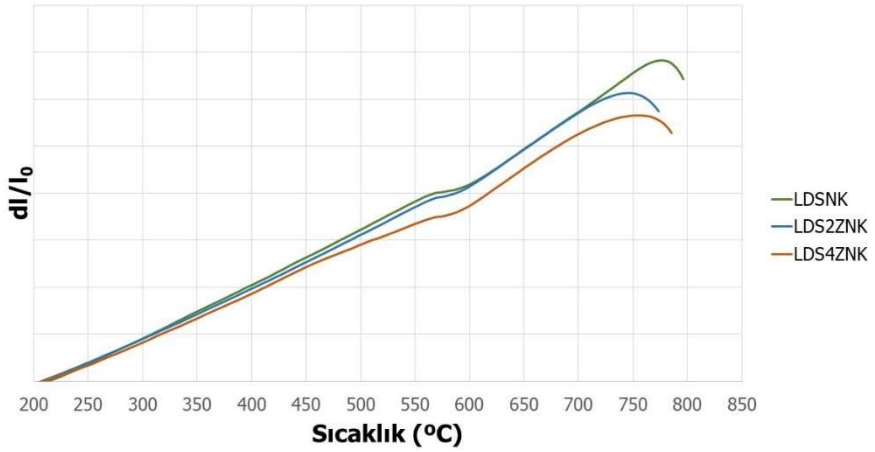
ZnO katkısına bağlı olarak numunelerin dilatometrik analizlerindeki değişim şekil 5.10, 5.11 ve 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.10. LDS, LDS2Z ve LDS4Z numunelerinin dilatometrik analizi



Şekil 5.11. LDSKK, LDS2ZKK ve LDS4ZKK numunelerinin dilatometrik grafikleri.



Şekil 5.12. LDSNK, LDS2ZNK ve LDS4ZNK numunelerinin dilatometrik analizi

Şekil 5.7, şekil 5.8 ve şekil 5.9'da verilen grafikler incelendiğinde ısıl işlem uygulanmayan numunelerinin yumuşama sıcaklığı (T_s), kısmi kristalizasyon ısıl işlemi ve nihai kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmış numunelerden daha düşüktür. Numunelere uygulanan kısmi kristalizasyon ve nihai kristalizasyon ısıl işlemleri sonucunda numunelerin dilatometrik analizindeki grafiğin eğiminin azaldığı dolayısı ile uygulanan ısıl işlem ile birlikte numunelerin termal genleşme katsayılarının azaldığı görülmektedir.

Şekil 5.10'da LDS, LDS2Z ve LDS4Z numunelerinin dilatometrik analizi verilmiştir. Isıl işlem uygulanmamış örneklerin grafiği incelendiğinde ZnO oranına bağlı olarak numunelerde önemli bir değişimin olmadığı, numunelerinin eğiminin ve yumuşama noktalarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir.

Şekil 5.11'de kısmi kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan numunelerin dilatometrik grafiği verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere ZnO oranına bağlı olarak grafiğin eğimi değişmektedir. Çinko oksit oranı arttıkça eğim azalmakta dolayısı ile de termal genleşme katsayısı da düşmektedir.

Şekil 5.12'de nihai kristalizasyon uygulanmış numunelerin dilatometrik grafiği görülmektedir. LDSNK ve LDS2ZNK benzer eğime sahipken LDS4ZNK grafiğinin eğiminin daha az olduğu görülmektedir. Bunun sonucu olarak da daha düşük bir termal genleşme katsayısına sahiptir.

Numunelerin dilatometrik analizinden elde edilen sonuçlar tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Dilatometrik analiz sonuçları

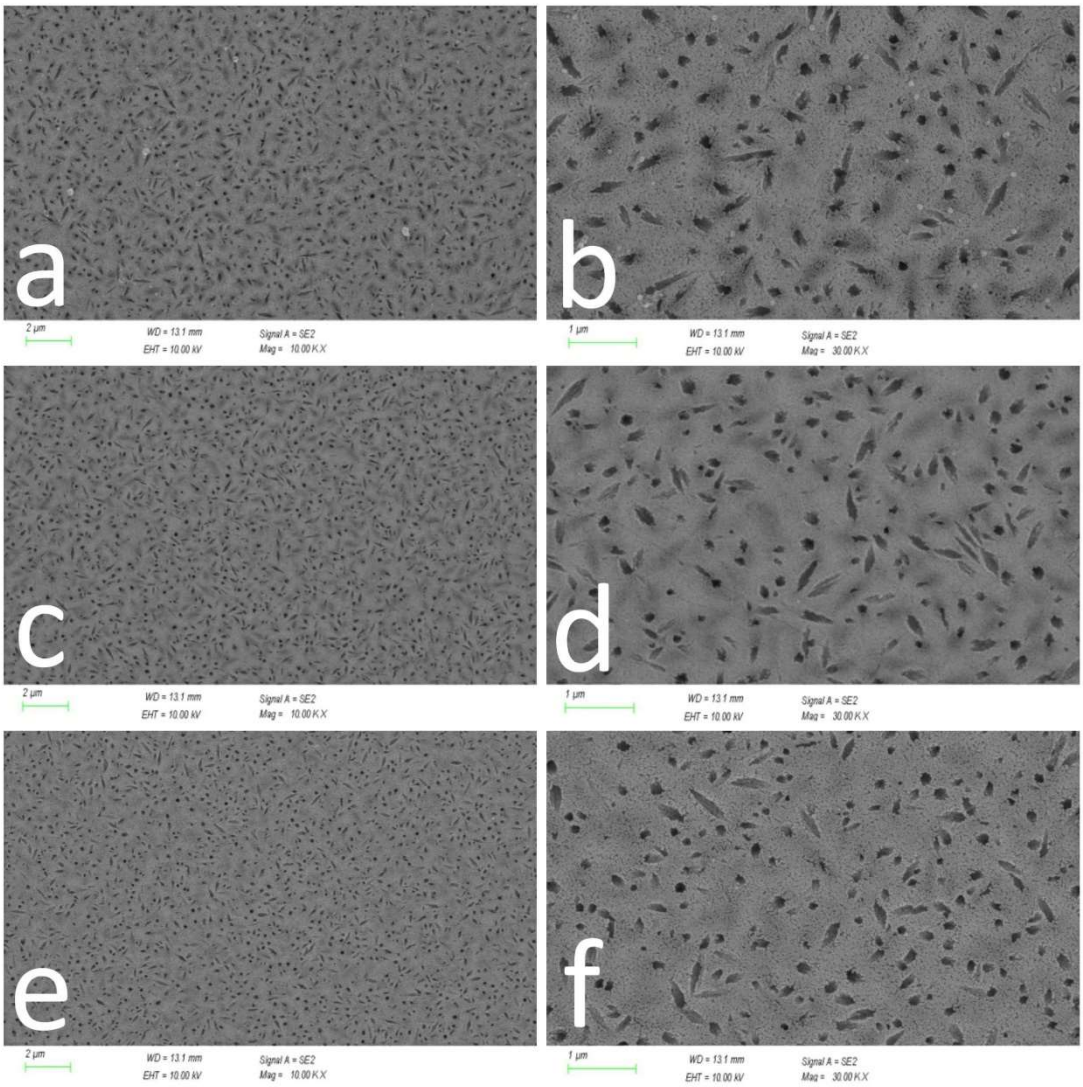
Numune	Termal Genleşme Katsayısı (x10^{-6}.K^{-1})	Camsı Geçiş Sıcaklığı (ºC)	Yumuşama Sıcaklığı (ºC)
LDS	12,46	479,1	509,9
LDS2Z	12,52	476,3	504,2
LDS4Z	12,41	470,5	506,2
LDS KK	11,36	590,2	704,4
LDS2Z KK	11,03	609,0	704,3
LDS4Z KK	10,40	593,5	761,1
LDS NK	10,70	598,3	776,2
LDS2Z NK	10,49	592,8	746,5
LDS4Z NK	10,01	586,8	753,8

Nihai kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmış numunelerin termal genleşme katsayısı 10,01-10,70×10^{-6} K^{-1} aralığında bulunmuştur. Dişçilik sektöründe ticari olarak kullanımda olan lityum disilikat cam seramikler ile benzer değerlerde olduğu görülmektedir.

5.3. Mikroyapı Analizi

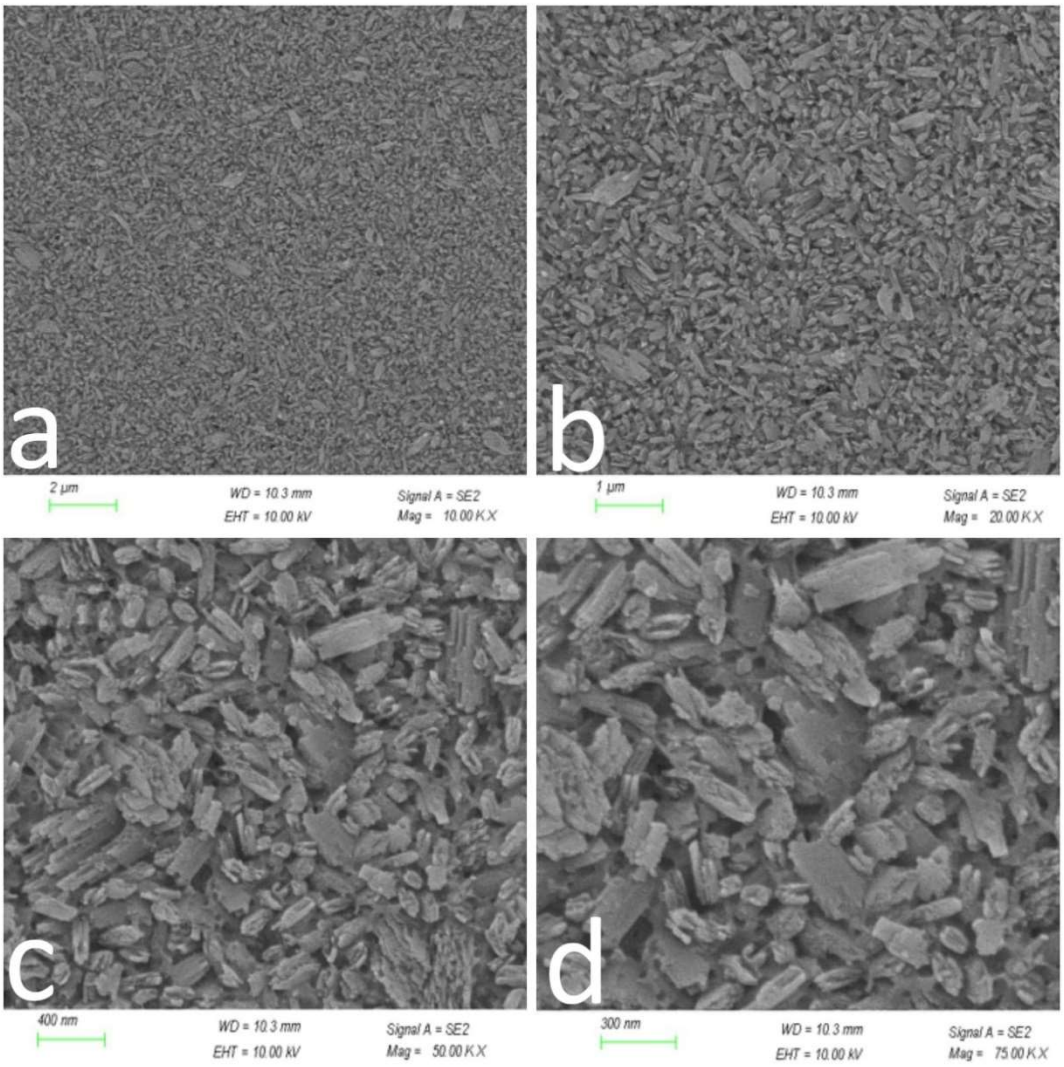
Isıl işlem sonrası örnekler metalografik numune hazırlama işlemlerine tabi tutuldu ardından HF ile kimyasal dağlanan örnekler taramalı elektron mikroskobunda incelendi. Kısmi kristalzasyon ısıl işlemi sonrası numunelerin SEM görüntüleri şekil 5.13'te nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası numunelerin SEM görüntüleri ise şekil 5.14, 5.15 ve 5.16'da verilmiştir.

Lityum metasilikat kristalleri HF ile amorf fazdan daha kolay çözündüğü için şekil 5.13'de görülen siyah boşluklar lityum metasilikat kristallerini gri bölge ise amorf matrisi temsil etmektedir [59]. Lityum metasilikat kristalleri tüm örneklerde homojen olarak dağılmış ve morfolojik olarak literatürdeki diğer çalışmalar ve ticari örnekler ile uyumludur [15,59,61–64]. XRD sonuçları ile de uyumlu olarak mikroyapı görüntülerinden lityum metasilikat kristalleri ve amorf yapı dışında bir faz tespit edilmemiştir. 3 örnekte de lityum metasilikat kristallerinin mikron altı tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. ZnO katkısı ile kristal yoğunluğunda bir değişim görülmez iken kristal tanelerini inceldiği gözlenmemiştir.



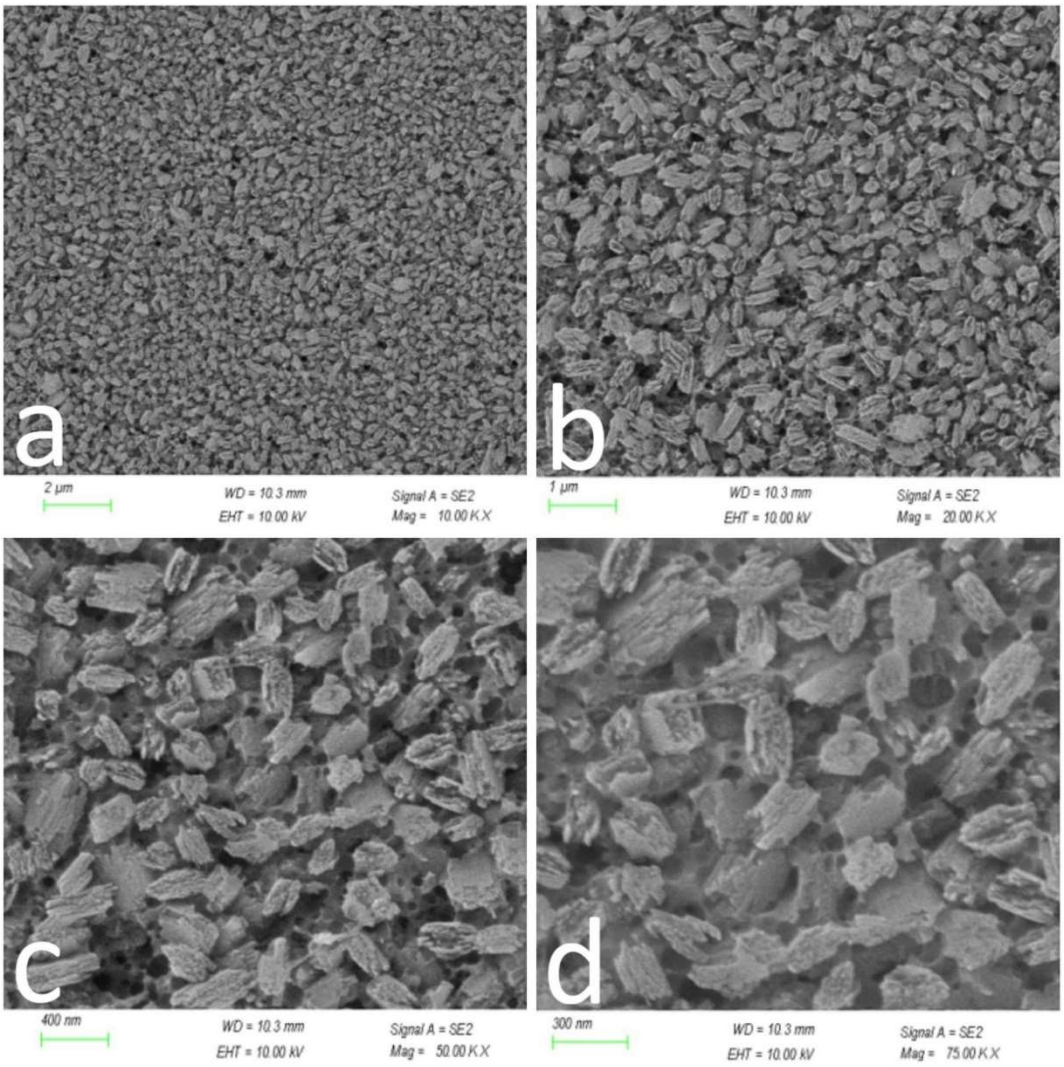
Şekil 5.13. Kısmi kristalizasyon sonrası SEM görüntüleri: a) LDSKK 10KX, b) LDSKK 30KX, c) LDS2ZKK 10KX, d) LDS2ZKK 30KX, e) LDS4ZKK 10KX, f) LDS4ZKK 30KX

Şekil 5.14'te ZnO içermeyen LDS numunesine ait nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Farklı yönlerde büyümüş 300-400 nanometre uzunluğunda disilikat kristallerinin oluştuğu görülmektedir. Lityum disilikat kristalleri uzun ince çubuk yapısındadır. Lityum disilikat kristallerinin bu yapıda olması malzemenin mekanik özellikleri üzerinde olumlu etki etmektedir. HF ile yapılan dağlama sonucunda amorf matris çözünürken lityum disilikat kristalleri ortaya çıkmıştır. Dağlama sonucunda amorf faz ile birlikte lityum fosfat fazları da çözünmüştür [1]. Bu nedenle XRD ile tespit edilen lityum fosfat kristalleri SEM ile görüntülenememiştir.



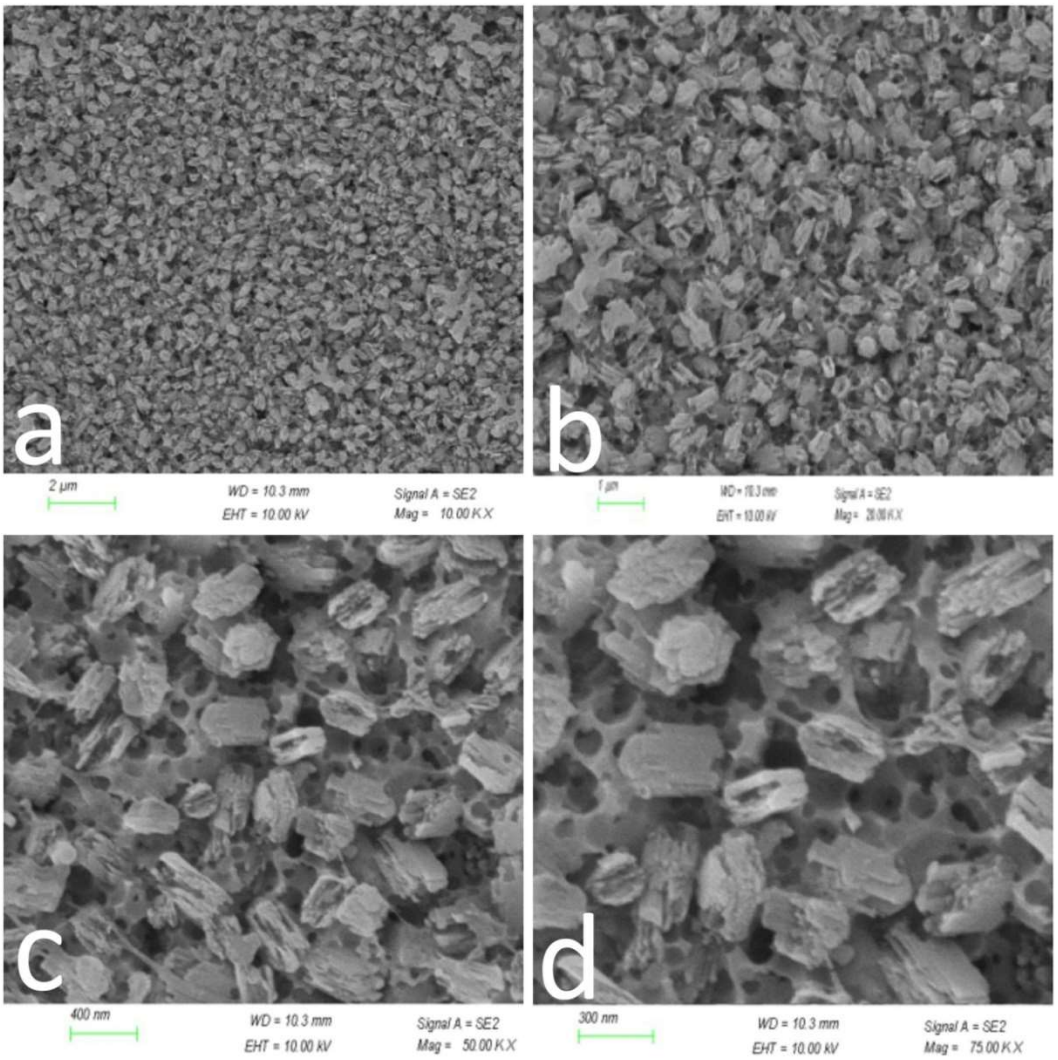
Şekil 5.14. Nihai kristalizasyon sonrası SEM görüntüleri: a) LDSNK 10KX, b) LDSNK 20KX, c) LDSNK 50KX, d) LDSNK 75KX

Şekil 5.15'de %2 ZnO içeren LDS2Z numunesine ait nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası mikroyapı görüntüleri verilmiştir. ZnO katkısı ile birlikte lityum disilikat kristallerinin uzunluğunun azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 5.15. Nihai kristalizasyon sonrası SEM görüntüleri: a) LDS2ZNK 10KX, b) LDS2Z NK 20KX, c) LDS2Z NK 50KX, d) LDS2Z NK 75KX

Şekil 5.16'de %4 ZnO içeren LDS4Z numunesine ait nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası mikroyapı görüntüleri verilmiştir. ZnO katkısının artışı sonucunda lityum disilikat kristallerinin çubuk benzeri görünümlerini kaybederek yuvarlak şekle sahip olduğu tespit edilmiştir. Lityum disilikat kristallerinin çubuk görünümlü uzun ve ince yapılı olması kırılma tokluğunu arttırmasından dolayı tercih edilmektedir.



Şekil 5.16. Nihai kristalizasyon sonrası SEM görüntüleri: a) LDS4ZNK 10KX, b) LDS4Z NK 20KX, c) LDS4Z NK 50KX, d) LDS4Z NK 75KX

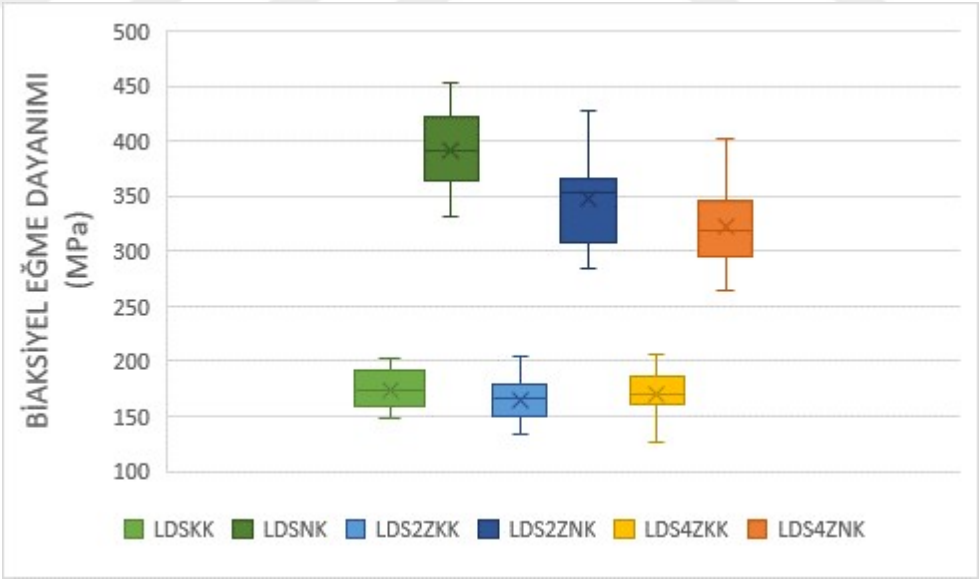
Mikroyapı görüntülerinden görülebileceği üzere ZnO katkısı lityum disilikat kristallerinin morfolojisini değiştirmektedir. Dami Kim ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da benzer şekilde artan ZnO oranının artması ile lityum disilikat kristallerinin boyunun kısaldığı ve küreselleştiği bildirilmiştir. Yapılan çalışmada ZnO içermeyen numunedeki kristal uzunluğu yaklaşık 1-1,5 µm iken ZnO oranın molce % 4,5 oranına çıkarılması ile oluşan kristaller nano boyutlu ve küreseldir [1]. Jiaqi Zhu ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada başlangıç numunesinin içerdiği kristallerin uzunluğu 3-5 µm iken ağırlıkça %6 ZnO içeren numunedeki kristallerin en boy oranı artmış ve ortalama kristal uzunluğu 1-3 µm aralığında tespit edilmiştir [45]. Örnek çalışmalardan da görülebileceği üzere ZnO ilavesinin lityum disilikat kristallerinin uzamasını engellediği ifade edilmektedir. Kullanılan temel cam

kompozisyonu karakterine göre istenilen kristal uzunluğunun modifiye edilmesinde ZnO katkısının kullanılabileceği düşünülmektedir. Yine yapılan bazı çalışmalar göstermektedir ki kristallendirme sıcaklığının yükselmesiyle lityum disilikat kristallerinin uzunluğu artmaktadır [63]. Ayrıca SiO_2/Li_2O oranın da kristal morfolojisi üzerinde etkisi bulunmaktadır. SiO_2/Li_2O oranının artmasıyla ince iğnemsi yapıdan uzaklaşarak kalın çubuksu form almaktadır [65].

5.4. Mekanik Testler

5.4.1. Biaksiyel Eğme Dayanımı

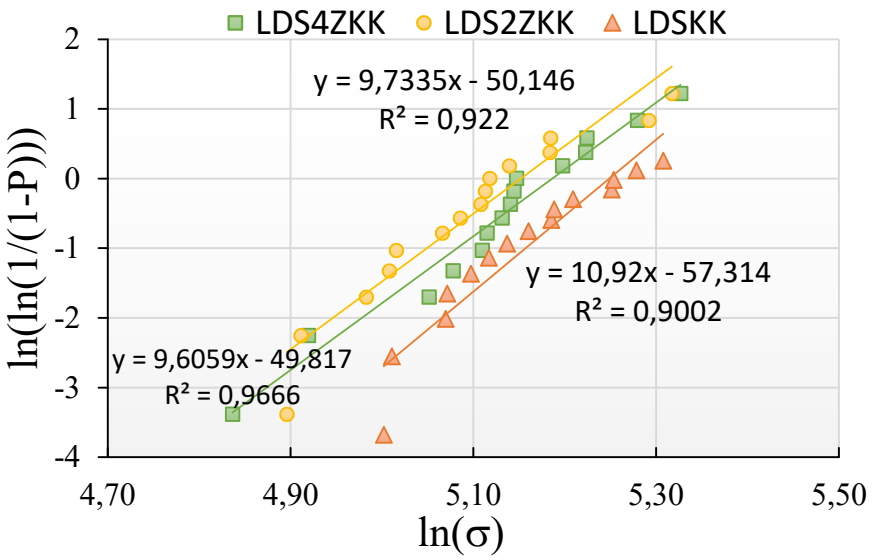
Bölüm 4.2'de detaylı olarak açıklanan yöntem ve standartlara göre her cam ve ısıl işlem için 15 adet numune test edilmiştir. LDS numunesi kısmi kristalizasyon sonrasında (LDSKK) ortalama 174 MPa eğme dayanımına sahipken %2 ZnO içeren LDS2ZKK ortalama 164 MPa, %4 ZnO içeren LDS4ZKK numunesi ise ortalama 170 MPa eğme dayanımına sahiptir. Uygulanan nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonucunda numunelerin ortalama biaksiyel eğme dayanımları; ortalama LDSNK 391 MPa, LDS2ZNK 348 MPa, LDS4ZNK 323 MPa olarak bulunmuştur. Sonuçlara ait kutu grafiği şekil 5.17'de verilmektedir.



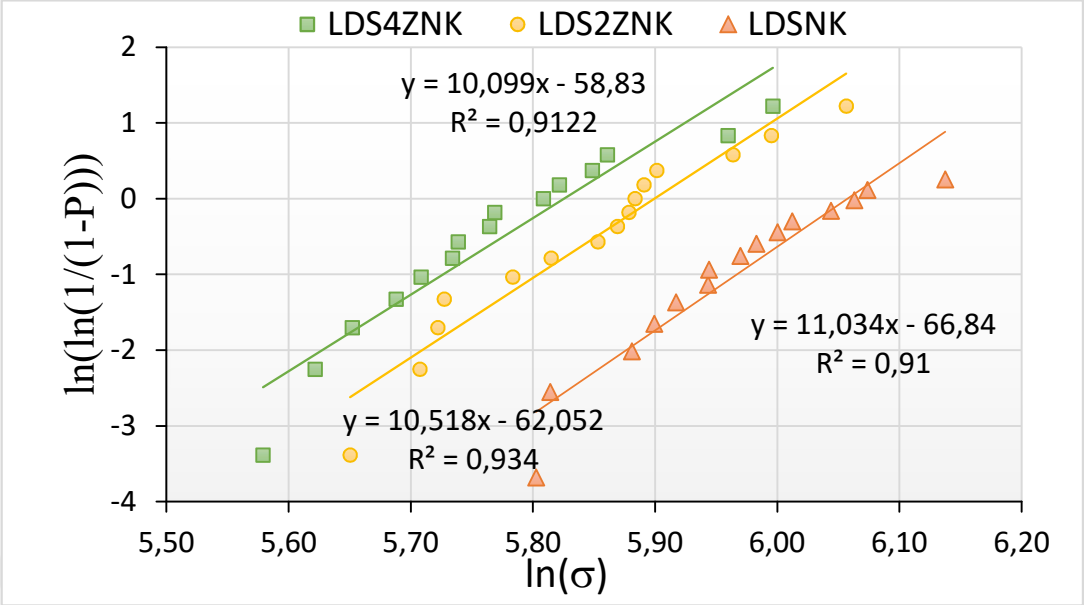
Şekil 5.17. Kompozisyonların biaksiyel eğme dayanımı sonuçları.

Grafikte görüldüğü üzere kısmi kristalizasyon sonrası elde edilen ürünlerin biaksiyel eğme dayanımları nihai kristalizasyon sonrası elde edilen dayanımlardan oldukça düşüktür. ZnO katkısı ile birlikte kısmi kristalizasyon sonrası mekanik

mukavemetlerde çok ciddi bir değişim elde edilmemiştir. Buna karşın nihai kristalizasyon sonucu biaksiyel eğme dayanımı ZnO oranı arttıkça azalmıştır. Jiaqi Zhu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ağırlıkça %4'ü geçen ZnO oranın eğme dayanımında keskin bir düşüşe neden olduğunu bildirmişlerdir. Baz numune olarak kabul edilen ZnO içermeyen ürün ~350 MPa, %4 ZnO içeren numune ise ~300 MPa dayanıma sahip iken %7 ZnO içeren numunenin eğme dayanımı ~200 MPa olarak ölçülmüştür [45]. Buna karşın Sascha ve arkadaşlarının SiO_2-Li_2O-K_2O-ZnO-P_2O_5 sisteminde P_2O_5 etkisinin araştırılması üzerinde yaptıkları bir çalışmada molce %3,3-3,4 ZnO kullanarak 2-6 µm boyunda çubuksu kristaller oluşturmuş, bunun sonucunda da 440 MPa'lık bir eğme dayanımı elde etmişlerdir [66]. Yaptığımız çalışmada %4 ZnO ilavesi sonucu ortalama eğme dayanımında %17'lik bir düşüş ölçülmüştür. Artan ZnO oranı sonucunda çubuksu birbiri içerisinde kenetlenmiş kristallerin yerine küremsi kristallerin oluşması nedeniyle mekanik dayanımda kısmi bir düşüş gerçekleşmiştir. Gerçekleşen bu düşüşe rağmen elde edilen 323 MPa'lık biaksiyel eğme dayanımı dental uygulamalarda 3 üyeli restorasyonların uygulanması için gereken standardı karşılamaktadır. Dental restorasyonlarda ISO 6872 standardına göre kullanılan seramik malzemeler için, tek üye restorasyonlarında minimum 100 MPa, 3 üyeli restorasyonlarda ise minimum 300 MPa eğme dayanımı şartını karşılaması beklenmektedir. Yapılan biaksiyel eğme dayanımı testinin Weibull analizi sonuçları şekil 5.18 ve şekil 5.19'da verilmiştir.



Şekil 5.18. Kısmi kristalizasyon sonrası numunelerin biaksiyel eğme dayanımı Weibull analizi.



Şekil 5.19. Nihai kristalizasyon sonrası numunelerin biaksiyel eğme dayanımı Weibull analizi.

Weibull analizinde yüksek bir Weibull modülü (m) değeri yüksek güvenilirliğe karşılık gelir iken düşük m değeri geniş bir kırılma dağılım aralığı gösterdiği anlamına gelmektedir. Yüksek m değerleri dayanım değerlerinde düşük dalgalanma gösterir bunun tersine düşük m değeri dayanım değerleri dayanımda büyük farklılıklar olduğunun göstergesidir [67]. Analiz sonuçları incelendiğinde ZnO oranın artması ile Weibull modül değerinde kısmi kristalizasyon sonrası numunelerde ~%10, nihai kristalizasyon sonrası numunelerde ise ~%8 azaldığı görülmektedir. Bu durum ZnO içeren numunelerin eğme dayanımlarının daha geniş bir aralıkta ölçülmesinin sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Höland ve arkadaşları lityum disilikat cam seramik için yaptıkları çalışmada Weibull modülünü 11,3 olarak bulmuşlardır [14]. Elde edilen sonuç literatür ile tutarlıdır.

5.4.2. Sertlik ve İz Kırığı Tokluğu

Numunelerin sertlik değerleri Vickers mikro sertlik yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Örneklerin mikro sertlik sonuçları (HV0,1).

	1	2	3	4	5	Ortalama	Std. Sapma
LDS	749,0	783,7	764,8	822,3	812,1	**786,4**	27,65
LDSKK	670,2	615,3	744,0	704,6	658,3	**678,5**	43,46
LDSNK	686,3	609,9	661,0	655,3	670,0	**656,5**	25,55
LDS2Z	773,6	789,9	838,8	849,4	795,8	**809,5**	29,36
LDS2ZKK	727,8	635,6	680,6	649,6	768,5	**692,4**	49,48
LDS2ZNK	676,6	686,3	635,9	677,3	698,0	**674,8**	20,94
LDS4Z	794,4	820,5	909,8	831,6	818,1	**834,9**	39,37
LDS4ZKK	748,0	714,8	738,2	791,2	736,2	**745,7**	25,21
LDS4ZNK	711,5	739,4	702,3	747,6	707,7	**721,7**	18,22

Numunelere uygulanan ısıl işlem ile birlikte numunelerin sertliğinde düşüş gözlenmiştir. Nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrası numunelerin ortalama sertlikleri LDSNK numunesi için 656,5 HV, LDS2ZNK numunesi için 674,8 HV ve LDS4ZNK numunesi için 721,7 HV olarak ölçülmüştür. Artan ZnO oranına bağlı olarak örneklerin sertliğinin de arttığı tespit edilmiştir.

Ayrıca bölüm 4.2.2.4.2'de detayları anlatıldığı üzere nihai kristaliazasyon uygulanan numunelerin kırılma tokluğu değerleri iz kırığı tokluğu yöntemi ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Örneklerin iz kırığı tokluğu sonuçları ($MPa.m^{0.5}$).

	1	2	3	4	5	Ortalama	Std. Sapma
LDSNK	2,97	2,61	3,09	2,59	2,62	**2,78**	0,21
LDS2ZNK	2,59	2,31	2,74	2,07	2,35	**2,41**	0,23
LDS4ZNK	2,14	2,17	2,41	2,20	2,57	**2,30**	0,16

Nihai kristalizasyon ısıl işlemi uygulanan örneklerin kırılma tokluğu değerlerinde ZnO oranının artması ile düşüş gözlenmiştir. Bu durumun ZnO ilavesi ile

lityum disilikat kristallerinin boyunun kısalması ve kenetlenmiş kristal yapısının bozulması nedeni ile oluştuğu düşünülmektedir.

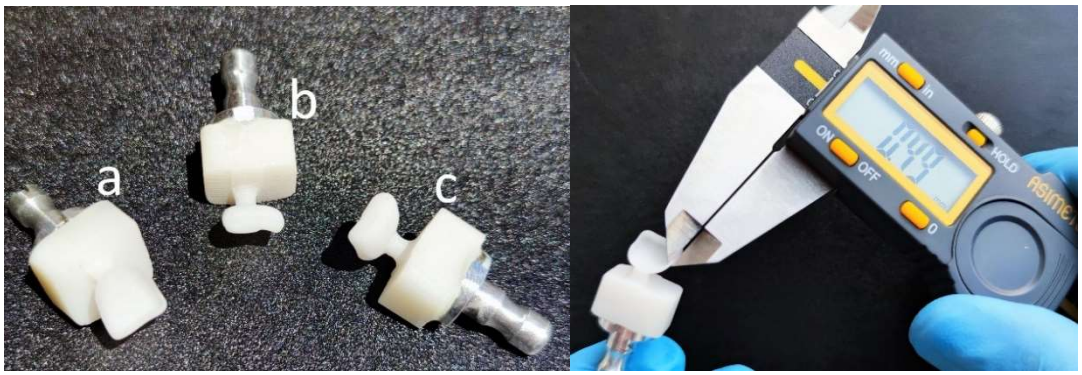
5.4.3. İşlenebilirlik Testleri

Numunelerin işlenebilirlik testleri için 1 adet santral ve 1 adet lamine modeli seçilmiştir. Seçilen modeller için VHF N4 Cad/Cam cihazı ile 7200 rpm hızı ile işlenmiştir. İşlenen örnek modeller şekil 5.20'de verilmiştir.



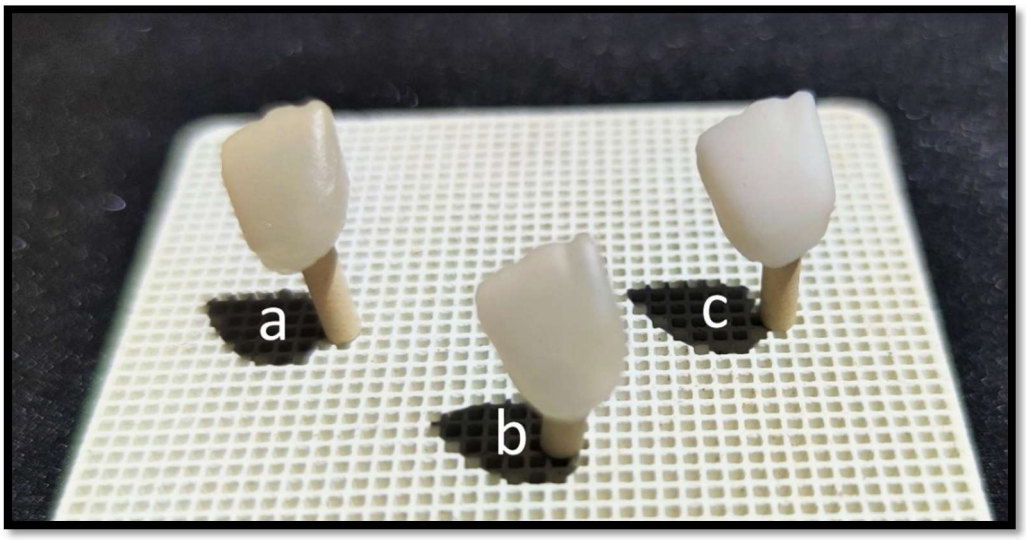
Şekil 5.20. Cad/Cam cihaz ile işlenen örnek modeller

Tüm bloklar, 0,5 mm den daha ince et kalınlığına sahip lamine numunesi de dahil olmak üzere sorunsuz olarak işlenebilmiştir. İşlenen lamine numunelerin görüntüsü şekil 5.21'de verilmiştir.



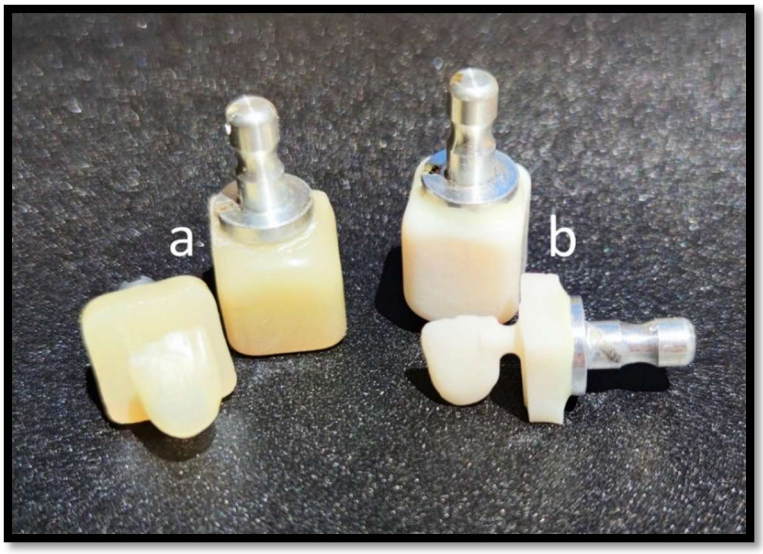
Şekil 5.21. İşlenmiş lamine modeline ait örnekler a: LDSKK, b: LDS2ZKK, c: LDS4ZKK

İşlenen santral numuneleri nihai kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrasındaki görünümleri şekil 5.22'de verilmiştir.



Şekil 5.22. İşlenmiş Santral Numunesine ait örnekler: a:LDSNK, b:LDS2ZNK, c:LDS4ZNK

Ayrıca ZnO içermeyen LDSNK ve %4 ZnO içeren LDS4ZNK numunelerine ait bloklar nihai kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulduktan sonra santral olarak işlenmiştir. Şekil 5.23'de nihai kristalizasyon ısıl işleminden sonra Cad/Cam ile işlenmiş numunelerin görüntüsü verilmiştir.

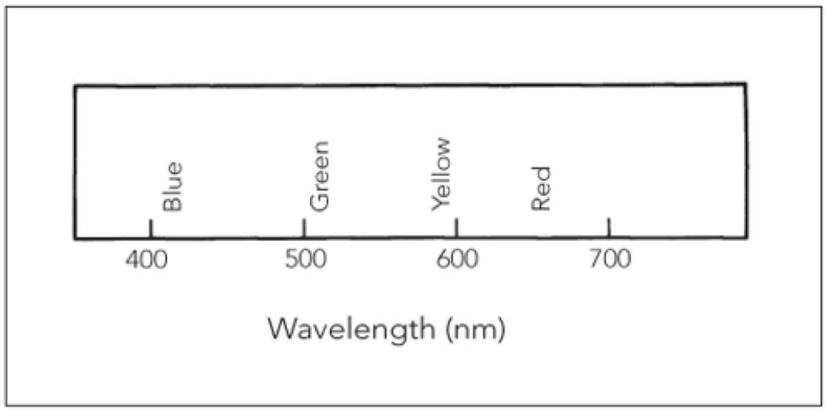


Şekil 5.23. Nihai kristalizasyon sonrası işlenen örnekler a:LDSNK, b: LDS4ZNK

Literatürde genellikle lityum silikat cam seramiklerin metasilikat fazında iken işlenebilir olduğu söylenmesine karşın [59] lityum disilikat fazında işlenebilirlik gösteren örnekler de mevcuttur [43]. Yapılan çalışmada elde edilen örneklerde hem lityum metasilikat hem de lityum disilikat ana fazına sahip numunelerin işlenebildiği görülmüştür. Lityum disilikat fazında iken işlenebilirliği sağlayan etkinin mikroyapı analizlerinde görülen ince taneli kristal yapı olduğu düşünülmektedir.

5.5. Optik Analizler

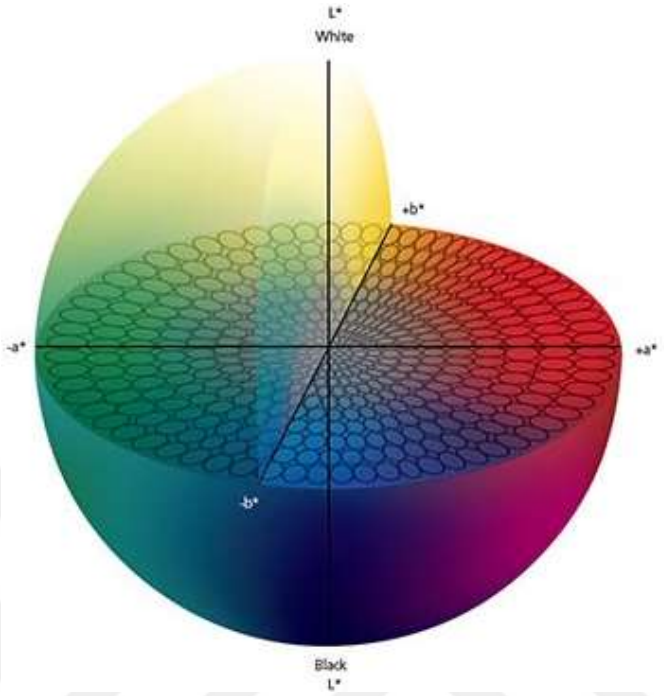
Işık, farklı dalga boylarından oluşan bir enerji çeşididir ve bir nesneye maruz kaldığında yansıyabilir, nesnenin içinde emilebilir, dağılabilir, kırılabilir veya doğrudan iletilebilir. Yansıyan, kırılan veya iletilen dalga boyları gözdeki resöptörler tarafından algılanır ve beyin tarafından belirli bir renk olarak tanınır. İletilen, Kırılan veya yansıyan dalga boyları, algılanan rengi ve malzemenin translusensi değerini oluşturur. Malzemenin transparanlık seviyesi, malzemeden iletilen ışığın miktarına bağlıdır. Tüm ışık iletilirse, malzeme tamamen transparan görünür. Tüm ışık emilirse, malzeme tamamen opak görünür ve siyah renk algılanır. Bununla birlikte, görünür ışığın dalga boylarının bir kısmı emilir ve diğerleri yansıtılır, kırılır veya iletilirse, algılanan renk yansıyan, kırılan veya iletilen dalga boylarına karşılık gelir [68]. Şekil 5.24'de görünür ışığın dalga boyu verilmiştir.



Şekil 5.24. Görünür ışığın dalga boyu [68].

Renk sistemleri, nesnelerin renk parametrelerini tanımlamak için kullanılır. CIE, Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (Commission Internationale de l'eclairage) yaygın olarak kullanılan bir renk spesifikasyon sistemi geliştirmiştir. CIE Renk Sistemi, rengi tanımlamak için L*, a* ve b* parametrelerini kullanır. L* aydınlığı

temsil eder ve 0 (siyah)-100 (beyaz) arasında değişirken, a* ve b* koordinatları, renk bileşenlerini tanımlar [68]. Kırmızı (+a*), yeşil (-a*), sarı (+b*), mavi (+b*) olarak gösterilir. Şekil 5.25'de CIE sistemine ait renk koordinat sistemi verilmiştir.



Şekil 5.25. CIE renk koordinat sistemi [69].

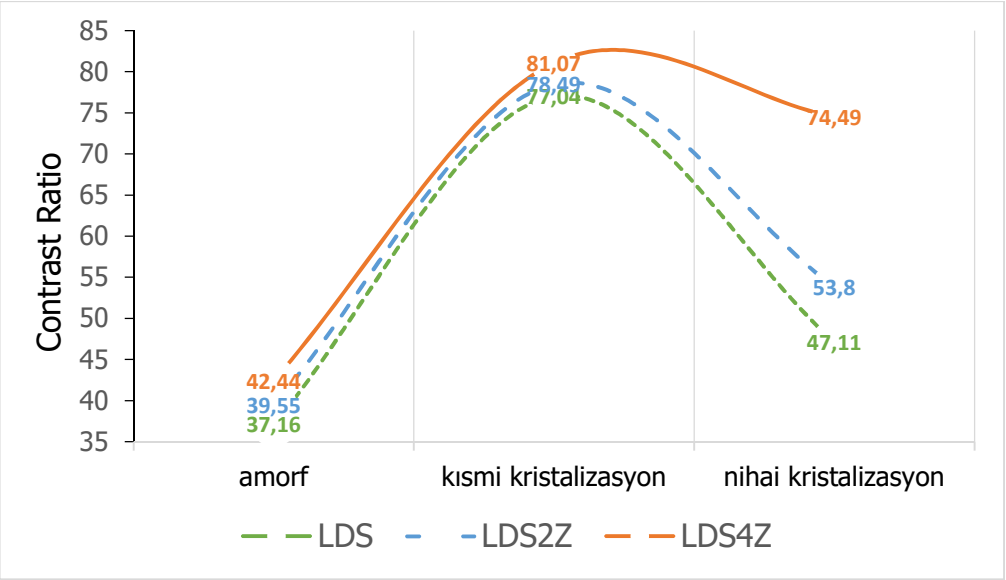
Numunelerin opasite değerini ölçmek için kontrast oranı (CR) kullanılmıştır. CR, siyah bir arka plan üzerinde duran bir nesneden elde edilen yansımanın, aynı malzeme için beyaz bir arka plana karşı elde edilen yansımasına oranıdır [70].

Cam seramikler dental restorasyonlarda doğal dişe yakın opasite değerleri verdiği için yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu nedenle dental restorasyonlarda kullanılması planlanan bir materyalin belirli optik özelliklere sahip olması beklenmektedir. Dental restorasyonlarda ana gövde dentine tabakası için yaygın olarak kullanılan opasite değeri 70-85 CR aralığında değişmektedir. Uygulanacak restorasyona bağlı olarak farklı opasite değerine sahip malzemeler tercih edilebilir. Çalışmada kullanılan örneklerin L*, a*, b* değerleri tablo 5.4'de verilmiştir.

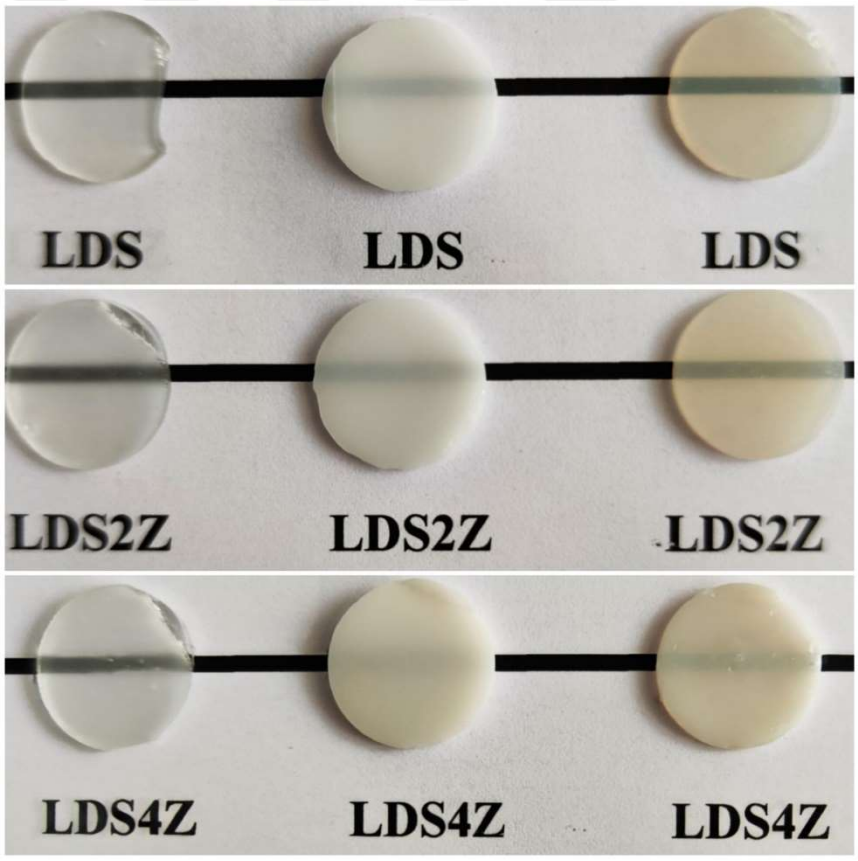
Tablo 5.4. Çalışmada kullanılan örneklerin L*, a*, b* değerleri

	L*	**a***	**b***
LDS	72,26	-0,92	5,77
LDSKK	81,66	-1,58	3,65
LDSNK	72,80	-0,26	8,62
LDS2Z	72,56	-1,11	5,98
LDS2ZKK	81,75	-1,79	4,01
LDS2ZNK	75,90	-0,90	7,60
LDS4Z	73,46	-1,27	6,26
LDS4ZKK	81,87	-2,06	4,33
LDS4ZNK	78,18	-1,42	6,50

Tüm örneklerde ZnO oranı arttıkça göreceli olarak a* değeri azalmış b* değeri artmıştır. Buna bağlı olarak ZnO ilavesinin numunelerde, yüksek dalga boylu kırmızı ve düşük dalga boylu mavi ışıkları filtrelediği, orta dalga boyuna sahip sarı ve yeşil ışıkları ise yansıttığı yorumu yapılabilir. Numunelere uygulanan kısmi kristalizasyon ısıl işlemi sonrası a* değeri azalmış b* değeri artmıştır. Ardından uygulanan nihai kristalizasyon ısıl işlemi ile a* ve b* değeri artmıştır. Bu durum lityum metasilikat kristalleri ile lityum disilikat kristallerinin ışık yayınımın farklı olduğu sonucunu ortaya koyabilir. Ayrıca farklı opasite değerlerinin de bir sonucu olarak ortaya çıkmış olabilir. Numunelere ait opasite değerlerine ait grafik şekil 5.26'da numunelerin görüntüsü ise şekil 5.27'de verilmiştir.



Şekil 5.26. Numunelerin ısıl işleme bağlı olarak opasitelerinde meydana gelen değişimin grafiği



Şekil 5.27. Numunelerin ısıl işlemine bağlı opasite değişimi

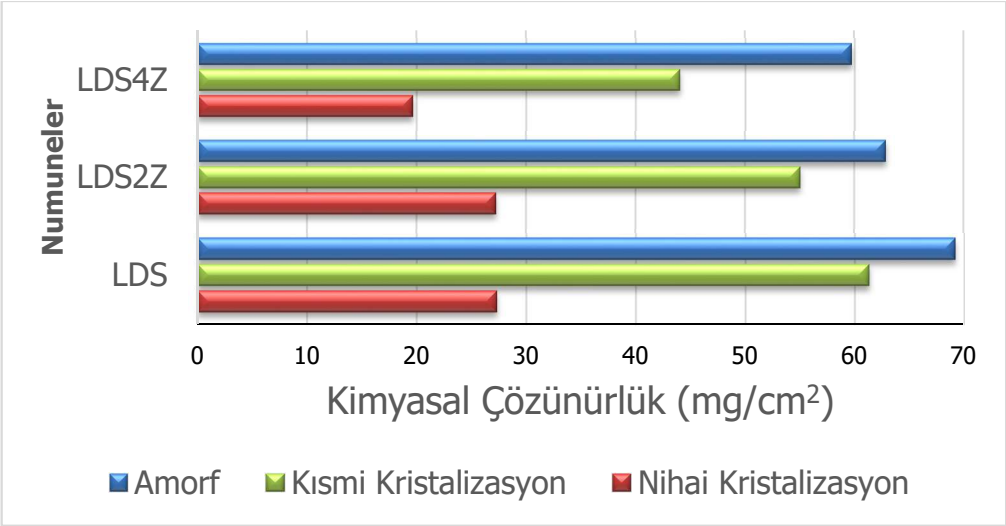
Kısmi kristalizasyon ısıl işlemi uygulanan örneklerde opasitede artış yaşanmıştır. Nihai kristalizasyon ısıl işleminden sonra ise LDSNK ve LDS2ZNK

örnekleri amorf durumdaki opasite değerlerine yaklaşırken LDS4ZNK örneği daha yüksek opasite değerinde kalmıştır. Opasitedeki değişim birkaç farklı parametrenin sonucu olabilir. Yapıda oluşan kristallerin boyunun küçülmesi opasiteyi arttırmaktadır [71]. Artan ZnO miktarı ile birlikte kristallerin boyutunun küçüldüğü SEM görüntülerinde tespit edilmiştir. Dolayısı ile ZnO miktarının artması ile opasitede meydana gelen artış bunun bir sonucu olabilir. Diğer yandan opasitedeki değişim cam matris ve kristal faz arasındaki kırılma indisi farkından da oluşabilmektedir. Lityum disilikat kristal fazının kırılma indisi (n: ~1,55) cam matrisin kırılma indisi ile çok yakındır. Fazlar arasındaki kırınım indisinin düşük olması nedeni ile ışık geçirgenliği yüksektir. ZnO oranının artması ile birlikte yapıda oluşan kristobalit (n: ~1,48) gibi ikincil ve üçüncül fazların varlığı yapıda kırınım inidisi farkı oluşturduğundan opasite değerini artmaktadır [14,17,31,42,72]. Nihai kristalizasyon işlemi uygulanan tüm örnekler incelendiğinde %4 ZnO içeren LDS4Z örneği mevcut durumda dental restorasyonlarda kullanılmak için en uygun örnek olarak ortaya çıkmaktadır. Diğer örneklerin opasite değerleri farklı uygulamalar için değerlendirilebilir olsa da dental restorasyonlar için transparanlıkları çok yüksektir.

5.6. Kimyasal Çözünürlük

Dental malzemelerde kimyasal çözünürlük önemli bir kriter olmak ile birlikte uygulama alanına göre farklı özellikler istenebilmektedir. Kullanılan materyalin uzun süre kullanılabilir olması isteniyorsa düşük bir kimyasal çözünürlük istenirken, malzemenin yeniden emilmesinin istendiği durumlarda yüksek ancak kontrollü bir kimyasal çözünürlük tercih edilir. Örneğin yük taşıyan bir cam seramik için düşük kimyasal çözünürlük değeri isteniyorken ilaç dağıtımı, geçici doku mühendisliği gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyolojik olarak yeniden emilebilir malzemelerde bu durum geçerli değildir [17].

ISO 6872:2015 standardında belirtildiği üzere seramik malzemelerin dental restoratif uygulamalarda kullanılabilmesi için kimyasal çözünürlüğünün 100 $\mu g/cm^2$'den küçük olması gerekmektedir [57]. Bölüm 4.2.2.'de anlatılan standartlara uygun olarak hazırlanan numunelere uygulanan kimyasal çözünürlük testi sonucunda elde edilen veriler şekil 5.28'de verilmiştir.



Şekil 5.28. Numunelerin ZnO oranı ve ısıl işleme bağlı olarak kimyasal çözünürlük değerleri

Kimyasal çözünürlük cam seramiğin kimyasal bileşimi, kristal yapısı, yüzey alanı, yüzey pürüzlülüğü vb farklı parametrelerden etkilenmektedir. Camın bileşiminde kullanılan oksitlerin hidrasyon ısısı ne kadar düşük ise camın kimyasal çözünürlüğü o kadar iyidir. ZnO en az hidrasyon ısısına sahip oksittir. Bu nedenle kimyasal çözünürlüğü önemli ölçüde iyileştirir [17]. Yapılan deneyde de bu durum sonuçlara yansımaktadır. Ayrıca numunelere uygulanan ısıl işlem ile birlikte kimyasal çözünürlüğün iyileştiği görülmüştür. N. Monmaturapoj ve arkadaşlarının 4 farklı cam bileşiminde yaptığı çalışmada da artan sıcaklık ile kimyasal çözünürlüğün iyileştiğini tespit edilmiştir. Sadece %2 MgO içeren 1.90 SiO_2:Li_2O mol oranına sahip örnekte sıcaklık artışı ile kimyasal çözünürlükte iyileşme görülmemiştir [65]. Yapılan çalışmada elde edilen kimyasal çözünürlük değerleri ISO 6872:2015 standardında belirtilen gereklilikleri tüm örneklerde karşılanmaktadır. Dental sektörde en yaygın kullanılan lityum disilikat cam seramiklerden biri olan Ivoclar e.max kısmi kristalizasyon durumundaki ürünü için 100-160 µg/cm^2 kimyasal çözünürlük değeri verirken nihai kristalizasyon sonrasında bu değerin <100 µg/cm^2 olduğunu belirtmiştir. Bir diğer yaygın kullanılan marka Vita ise Suprintiy isimli lityum silikat cam seramiği için hazırlamış olduğu ürün teknik bilgilendirme dokümanında kimyasal çözünürlük değerini yaklaşık 40 µg/cm^2 olarak vermektedir [15,30].

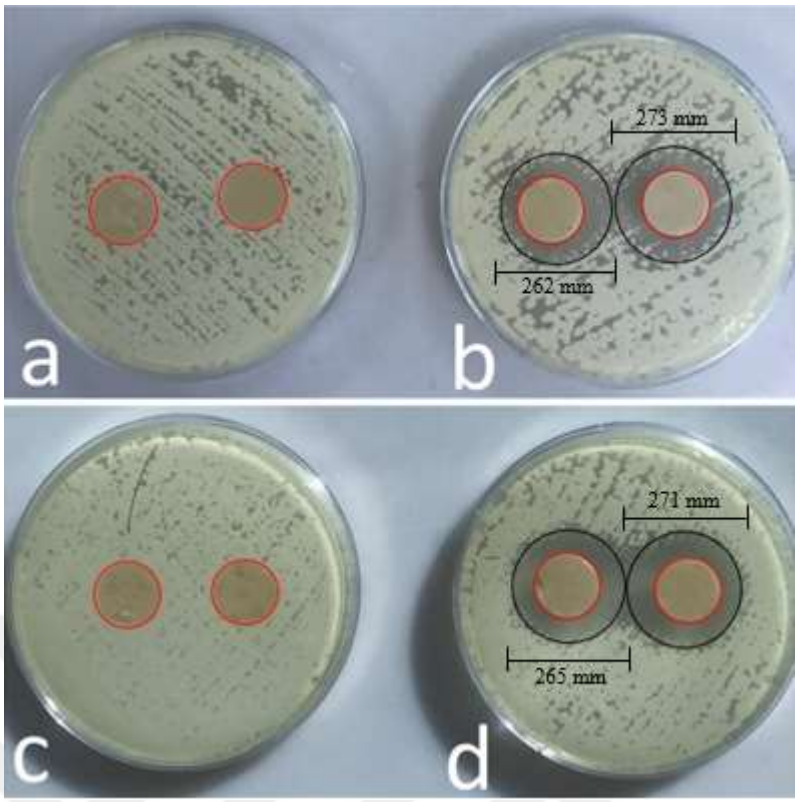
5.7. Antimikrobiyal Aktivite

LDS, LDS2Z ve LDS4Z kodlu lityum silikat cam seramikleri kullanılarak hazırlanan antimikrobiyal aktivite testinden elde edilen sonuçlar şekil 5.29'da verilmiştir.



Şekil 5.29. Candida krusei ATCC 6258 suşunda (a) LDS numunesinin etkinliği (b) LDS2Z numunesinin etkinliği (c) LDS4Z numunesinin etkinliği, / Candida albicans ATCC 90028 suşunda (d) LDS numunesinin etkinliği (e) LDS2Z numunesinin etkinliği (f) LDS4Z numunesinin etkinliği

Sonuçlar incelendiğinde görülebileceği üzere numuneler candida albicans ve candida krusei üzerinde de aynı etkileri göstermiştir. Artan çinko oranına bağlı olarak numunelerin etrafında açılan zone çapının arttığı dikkat çekici olsa da ZnO içermeyen ürünün de antimikrobiyal etki gösterdiği gözlemlenmiştir. Kontrol grubu olarak hazırlanan ikinci deney setinde distile su ile birlikte LDS4Z kullanılarak hazırlanan süspansiyon emdirilmiş whatman kağıtları kullanılmıştır. Mikroorganizma ortamı olarak yine candida albicans ve candida krusei kullanılmıştır. Deney sonucu şekil 5.30'da verilmiştir.



Şekil 5.30. a) Candida krusei ATCC 6258 suşunda (a) distile su emdirilmiş kontrol numunesi (b) LDS4Z numunesinin etkinliği; / Candida albicans ATCC 90028 suşunda (c) distile su emdirilmiş kontrol numunesi (d) LD42Z numunesinin etkinliği

Şekil 5.30'da görüldüğü üzere kontrol grubu olarak yapılan testte distile su emdirilmiş whatman kağıtlarında herhangi bir zone çapı oluşmaz iken LDS4Z kullanılarak hazırlanan süspansiyonda her iki mikroorganizma ortamında da zone çapı oluşmuştur.

Zhu ve arkadaşları tarafından candida albicans kullanılarak yapılan çalışmada numune içeriğindeki ZnO miktarı arttıkça numune çevresinde oluşan zone çapının arttığı tespit edilmiştir. Zhu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ZnO kullanımın yanı sıra antibakteriyel etkisi bilinen Ag_2O katkısını numunelerinde sabit oranda kullanmışlardır. Bu çalışmada ise Ag_2O kullanmadan da benzer sonuçlar elde edilebileceği görülmüştür [45].

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada lityum silikat cam-seramik sistemleri için belirlenen bir kompozisyona ZnO katkısının ilavesi ile meydana gelen faz oluşumu, dilatometrik özellikler, mikroyapı, eğilme mukavemeti, opasite, kimyasal çözünürlük ve antimikrobiyal aktivite gibi özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. Numunelere kısmi kristalizasyon ve nihai kristalizasyon olmak üzere iki ısıl işlem uygulanmıştır.

Elde edilen fritlerin başlangıç aşamasında amorf olduğu XRD analizleri ile tespit edilmiştir. Numunelere uygulanan kısmi kristalizasyon ısıl işlemi sonucunda amorf cam matriks içinde lityum metasilikat kristal oluşumu gerçekleşmiş, fakat ZnO içeriğine bağlı olarak farklı bir faz değişimi tespit edilmemiştir. Nihai kristalizasyon sonrası ise, cam matrikste ana faz olarak lityum disilikat ve ikincil faz olarak az miktarda lityum fosfat fazlarının oluşumu gerçekleşmiştir. Fakat nihai kristalizasyon ısıl işlemi sonrasında ZnO içeriğinin %2'nin üzerine çıkması ile ayrıca az miktarda lityum çinko silikat ($Li_3Zn_{0,5}SiO_4$) kristallerinin oluştuğu gözlenmiştir.

Ticari lityum disilikat cam seramik blokların termal genleşme katsayıları 10,5-11,5×$10^{-6}K^{-1}$ aralığındadır. Yapılan çalışmada nihai üründeki termal genleşme katsayısının 10,01 - 10,70 x $10^{-6}K^{-1}$ arasında değiştiği ve ZnO oranı arttıkça termal genleşme katsayısının düştüğü tespit edilmiştir.

SEM görüntülerinde kristallerin tüm numunelerde mikron altı tane boyutuna sahip olduğu görülmüştür. ZnO oranının artması ile hem lityum metasilikat hem de lityum disilikat kristal boyunun düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca nihai kristalizasyon sonrası mikroyapı görüntüleri incelendiğinde ZnO oranının artışı ile birlikte lityum disilikat kristallerinin boyunun kısaldığı ve çubuksu yapıdan küremsi yapıya geçiş yaptığı tespit edilmiştir. Sonraki araştırmalarda lityum disilikat kristallenme sıcaklığının arttırılması ya da SiO_2/Li_2O oranının azaltılması ile ZnO içeren kompozisyonlardaki lityum disilikat kristallerinin morfolojisinin çalışılabileceği düşünülmektedir.

Nihai kristalizasyon sonrası ortalama biaksiyel eğme dayanımları, ZnO içermeyen LDSNK numunesi için 391 MPa, %2 ZnO içeren LDS2ZNK numunesi için 348 MPa ve %4 ZnO içeren LDS4ZNK numunesi için 323 MPa olarak bulunmuştur. ZnO oranı arttıkça numunelerin mekanik mukavemetinin düştüğü tespit edilmiştir.

LDS4ZNK numunesinin biaksiyel eğme dayanımı LDSNK numunsinden ~%17 daha düşüktür. Bu durumun doğrudan kristal morfolojisi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Lityum metasilikat kristallerinin dayanımı lityum disilikat kristallerin dayanımından daha düşüktür. Lityum disilikat kristallerinin birbiri içinde kenetlenmiş yapısı yüksek dayanımı oluşturan ana etmendir. ZnO oranın artması ile kristal boyunun kısalması bu etkiyi azaltarak dayanımda düşüş gözlenmesine neden olmuştur. Kısmi kristalizasyon sonrası numunelerin weibull modülü 9,61-10,92 arasında değişirken nihai kristalizasyon sonrası numunelerin weibull modülü 10,01-11,03 arasında değişmektedir.

Numunelerin hem kısmi kristalizasyon hem de nihai kristalizasyon ısıl işlemlerinden sonra işlenebilir olduğu tespit edilmiştir. Bunun ince taneli mikroyapı sayesinde mümkün olduğu düşünülmektedir. ZnO ilavesinin işlenebilirlik üzerinde herhangi bir olumsuz etkisinin olmadığı görülmüştür. 0,5 mm altında et kalınlığına sahip lamine modeli hem ZnO içeren hem de içermeyen örneklerde sorunsuz olarak işlenebilmiştir.

Tüm örneklerde ZnO oranı arttıkça göreceli olarak a* değeri azalmış b* değeri artmıştır. Buna bağlı olarak ZnO ilavesinin numunelerde, yüksek dalga boylu kırmızı ve düşük dalga boylu mavi ışıkları filtrelediği, orta dalga boyuna sahip sarı ve yeşil ışıkları ise yansıttığı yorumu yapılabilir. ZnO oranın artması ile birlikte malzemelerin ışık geçirgenliğinin de azaldığı tespit edilmiştir. Dental sektörde dişin ana gövdesini oluşturan dentin tabakası için tercih edilen opasite 75-85 cr aralığıdır. Nihai kristalizasyon sonrası opasiteler incelendiğinde sadece %4 ZnO içeren numune bu değeri karşılamaktadır. Diğer numuneler restoratif diş hekimliğinde kullanmak için fazla transparan kalmaktadır. Buna karşın kompozisyon içerisine ilave edilebilecek farklı renklendirici oksitler ile bu numunelerin de istenilen opasite aralığına getirilmesi mümkündür.

Dental sektör standardı olarak kimyasal çözünürlük değeri <100 $\mu g/cm^2$'nin altında olması istenmektedir. Yapılan analizlerde ZnO oranının artması ile kimyasal çözünürlük değerinin iyileştiği gözlenmek ile birlikte tüm numunelerin minimum standart gerekliliğini karşıladığı görülmüştür.

Antimikrobiyal aktivite testinde Candida krusei ATCC 6258 ve Candida albicans ATCC 90028 olmak üzere iki farklı suş kullanılmıştır. Numunelerin etkinliği açısından iki suş arasında farklılık tespit edilmemiştir. ZnO oranının artması ile numunelerin etrafındaki zone çapının arttığı dolayısı ile antimikrobiyal etkinliğinin de arttığı tespit edilmek ile birlikte ZnO içermeyen numunenin de antimikrobiyal etki gösterdiği görülmüştür. Bu etkinin frit yapısındaki potansiyel antibakteriyel oksit olan CeO_2 gibi diğer potansiyel antibakteriyel oksitlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Sonuç olarak ZnO katkısının lityum silikat cam seramiklerde kimyasal dayanım, antimikrobiyal etkinlik ve opasiteyi arttırdığı, mekanik mukavemet ve termal genleşme katsayısını ise düşürdüğü ortaya çıkmıştır. Lityum disilikat kristal morfolojisi üzerine yapılacak çalışmalar ile ZnO içeren lityum disilikat cam-seramiklerin mekanik mukavemetinin arttırılabileceği düşünülmek ile birlikte yapılan çalışmadaki tüm numunelerin 3 üyeli köprü restorasyonlarında kullanılmak üzere gereken tüm mekanik gereksinimleri karşıladığı görülmüştür.

7. KAYNAKLAR

1 Kim, D., Kim, H.J. And Yoo, S.I. Effect Of ZnO/K_2O Ratio on the Crystallization Sequence and Microstructure of Lithium Disilicate Glass-Ceramics. Journal of The European Ceramic Society, Elsevier, 2019, 39, 5077–5085.

2 Huang, S., Li, Y., Wei, S., Huang, Z., Gao, W. And Cao, P., A Novel High-Strength Lithium Disilicate Glass-Ceramic Featuring a Highly Intertwined Microstructure. Journal of The European Ceramic Society, 2016

3 Höland, W., Rheinberger, V., Apel, E., Van't Hoen, C., Höland, M., Dommann, A., Obrecht, M., Mauth, C. And Graf-Hausner, U., Clinical Applications Of Glass-Ceramics in Dentistry. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2006, 17, 1037–1042.

4 Taştemür, E., Arkeolojik Veriler Işığında Camın Tarihsel Süreci. Trakya Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Dergisi, 2017, 7, 67–91.

5 Erten, E., Anadolu'dan Örneklerle Demir Çağı'nda Cam. Olba, 95–113.

6 Toydemir, N. Cam Cam Yapı Malzemeleri. Sakarya Gazetecilik Ve Matbaacılık A.Ş., 2004, Eskişehir.

7 Smith, W.F. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği. Ed; Nihat G. Kınıkoğlu, Literatür Yayınları, İstanbul, Türkiye, 2006, 855

8 Öder, M.B., B_2O_3 İlavesinin Lityumalüminasilikat Cam Seramiğinin Kristalleşme Davranışları Ve Isıl Genleşme Özelliklerine Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2007, İstanbul

9 Callister.Jr, W.D., Materials Science and Engineering an Intoduction. Journal of Materials Science, 2010, 7, 3940–3944.

10 İnternet Kaynağı, https://wps.prenhall.com/wps/media/objects/3082/3156196/blb1107.html, Erişim Tarihi:26.05.2020

11 Hasanuzzaman, M., Rafferty, A., Sajjia, M. And Olabi, A.-G., Properties of Glass Materials. Reference Module in Materials Science And Materials Engineering, Elsevier Ltd., 2016, 1–12.

12 Newlands, K.C. And Macphee, D.E., The Reactivity of Aluminosilicate Glasses in Cements–Effects of Ca Content on Dissolution Characteristics and Surface Precipitation. Advances in Applied Ceramics, 2017, 116, 216–224.

13 Zanotto, E.D., Crystals in Glass. Crystals in Glass, Wiley, 2013, New Jersey.

14 Höland, Wolfram, Beall, G.G., Glass-Ceramic Technology. a John Wiley & Sons, Inc., 2012

15 Ivoclar Vivadent, Ips E.Max Cad Scientific Documention, 2011, http://www.vivadent.com

16 Yang, A., Chen, D., Yu, Y., Lin, H. And Wang, Y., Crystallization Behaviours of $In_{2.67}S_4$ Nanophase in Chalcohalide Glasses, 2011, 13, 3008–3012.

17 El-Meliegy, E. and Noort, R. Van., Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications. Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications, 2012

18 Çetin, S., Delihalil Osmaniye Bazaltik Pomzalarının Cam Seramik Yapımında Kullanım Olanakları ve Karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi, 2019, Adana

19 Yılmaz, Ş., Toplan, Ö. And Demirkıran, Ş., Seramik Malzemeler Ders Notları, 2015

20 Karaca, H., Kalsiyum ve Magnezyum Oksit Bileşimli Bir Frit Kompozisyonu Geliştirmek ve Kristalizasyon Davranışını İncelemek. Dokuz Eylül Üniversitesi, 2014, İzmir

21 Karcı, A., $LS_2(Li_2O.2SiO_2)$ - $LZS(Li_2O.ZnO.SiO_2)$ Cam-Seramiklerinin Kontrollü Kristalizasyon Davranışları Ve Mikroyapılarına P_2O_5 İlavesinin Etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 2012, İstanbul

22 Maraşlı, N. İleri Faz Dönüşümleri Ve Kinetiği Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2019

23 Evcin, Atilla, Kayı, A. Aylin, Küçük, A., Düşük Ergime Sıcaklıklı Tam Dental Porselen Üretimi. 13. Uluslararası Malzeme Sempozyumu, 2010, Denizli.

24 Coşkun, A., Yaluğ, S., Metal Desteksiz Porselen Sistemleri. Cumhuriyet Üniversitesi Dişhekimliği Fakültesi Dergisi, 2002, 5(2)

25 Tünaydın, G., Dental Uygulamalar İçin Opak Porselen Toz Üretimi Ve Karakterizasyonu. Dokuz Eylül Üniversitesi, 2016, İzmir

26 Gorman, C.M., Mcdevitt, W.E. and Hill, R.G., Comparison of Two Heat-Pressed All-Ceramic Dental Materials. Dental Materials, 2000, 16, 389–395.

27 Kang, S.-H., Chang, J. And Son, H.-H., Flexural Strength and Microstructure of Two Lithium Disilicate Glass Ceramics For Cad/Cam Restoration in The Dental Clinic. Restorative Dentistry & Endodontics, 2013, 38, 134.

28 Raghavan, N., Ceramics İn Dentistry. In: Lakshmanan, A., Ed., Sintering Of Ceramics - New Emerging Techniques, Intech, Rijeka, 2012, 203–224.

29 Vivadent, I. Ips E.Max Zircad Scientific Documention. http://www.vivadent.com

30 Vita Zahnfabrik H. Rauter Gmbh & Co. Kg. Technical and Scientific Documentation. https://www.vita-zahnfabrik.com/

31 Vita Zahnfabrik H. Rauter Gmbh & Co. Kg., Materials Science and Clinical Studies. Vita Vitablocs Mark II For Cerec, 2012

32 Vivadent, I. Ips Empress Cad Scientific Documentation. http://www.vivadent.com

33 Cristian, A., Chairside Digital Workflow İn Restorative Dentistry. Biomedical Journal of Scientific & Technical Research, 2019, 13, 3–5.

34 Dayan, S.Ç., Çelik Güven, M., Farklı Bdt/Bdü Blokların Bükülme Dayanımı Ve Elastisite Modüllerinin Değerlendirilmesi. Turkiye Klinikleri Journal Of Dental Sciences, 2019, 26, 36–42.

35 Karaalioğlu, F. Osman, Duymuş, Y.Z., Diş Hekimliğinde Uygulanan Cad/Cam Sistemleri. Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, 2008, 18, 25–32.

36 Sirona Dental Systems GmbH, Cerec Brochure - Digital Chairside Dentistry. https://www.dentsplysirona.com/

37 Tokgöz Çetindağ, M., Meşe, A., Diş Hekimliğinde Kullanılan Cad/Cam (Bilgisayar Destekli Tasarım/Bilgisayar Destekli Üretim) Sistemleri Ve Materyaller. Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, 2016, 26, 524–524.

38 Ritter, R.G., Multifunctional Uses of a Novel Ceramic-Lithium Disilicate. Journal of Esthetic and Restorative Dentistry, 2010, 22, 332–341.

39 Höland, W., Apel, E., Van 'T Hoen, C. And Rheinberger, V., Studies of Crystal Phase Formations in High-Strength Lithium Disilicate Glass-Ceramics. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352, 4041–4050.

40 Apel, E., Van't Hoen, C., Rheinberger, V. And Höland, W., Influence of ZrO_2 on The Crystallization and Properties of Lithium Disilicate Glass-Ceramics Derived From a Multi-Component System. Journal of The European Ceramic Society, 2007, 27, 1571–1577.

41 Wen, G., Zheng, X. And Song, L., Effects Of P_2O_5 and Sintering Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Lithium Disilicate Glass-Ceramics. Acta Materialia, 2007, 55, 3583–3591.

42 Kim, Y. Su, Jeon, H. Jun, Lim, H.B., Oh, K.S., Ha, S. Ho, Kim, C. Young, Kim, J. Hyung And Hong, Y. Pyo., High Strength and Aesthetic Lithium Disilicate Crystalline Glass-Ceramics Containing Cristobalite Crystal and Preparation Method Thereof. U.S. Patent, 2016

43 Kim, Y. Su, Jeon, H. Jun, Lim, H.B., Oh, K.S., Ha, S. Ho, Kim, C. Young, Kim, J. Hyung And Hong, Y. Pyo., Method for Preparing Glass - Ceramics , Capable of Adjusting Machinability or Translucency Through Change in Temperature of Heat Treatment. U.S. Patent, 2018

44 Hass Co., Amber New Frontier of Lithium Disilicate Cad/Cam Blocks. https://www.hassbio.com/

45 Zhu, J., Zheng, T., Xin, Y., Han, M., Ding, N. And Lv, J. , Influence of ZnO on The Crystal Phase and Properties of Lithium Disilicate Glass-Ceramic Doped With Ag_2O. Journal of Non-Crystalline Solids, Elsevier, 2017, 474, 43–49.

46 Ritzberger, C., Dellagiacomo, R., Schweiger, M., Burke, H., Höland, W., Lithium Silicate Glass Ceramic and Glass with ZrO_2 Content. Ivoclar Vivadent. European Patent: EP2377831, 2011

47 Ritzberger, C., Apel, E., Höland, W. And Rheinberger, V., Lithium Silicate Glass Ceramic and Lithium Silicate Glass Comprising a Tetravalent Metal Oxide. Ivoclar Vivadent., European Patent: EP2765976B1, 2012

48 Ritzberger, C., Apel, E., Höland, W. And Rheinberger, V., Lithium Silicate Glass Ceramic and Lithium Silicate Glass Comprising a Divalent Metal Oxide. Ivoclar Vivadent., European Patent: EP2765974B1, 2012

49 Schweiger, M., Rheinberger, V., Bürke, H. And Höland, W., Lithium Silicate Materials. Ivoclar Vivadent. European Patent: EP2269960B1, 2004

50 Ritzberger, C., Apel, E., Höland, W. And Rheinberger, V., Lithium Silicate Glass Ceramic and Lithium Silicate Glass Comprising a Monovalent Metal Oxide. Ivoclar Vivadent. European Patent: EP2765977, 2012

51 Durschang, B., Probst, J., Thiel, N., Bibus, J., Säckingen, B., Vollmann, M. and Schusser, U., Lithium Disilicate Glass Ceramics, Method for The Production Thereof and Use Thereof. Vita Zahnfabrik H. Rauter Gmbh & Co. Kg., European Patent: EP2516342B1, 2010

52 Ritzberger, C., Apel, E., Höland, W. And Rheinberger, V., Lithium Silicate Glass Ceramic and Lithium Silicate Glass Comprising a Hexavalent Metal Oxide. Ivoclar Vivadent., European Patent: EP2765978B1, 2012

53 Ritzberger, C., Apel, E., Höland, W. And Rheinberger, V., Lithium Silicate Glass Ceramic and Lithium Silicate Glass Comprising a Pentavalent Metal Oxide. Ivoclar Vivadent., European Patent: EP2765979B1, 2012

54 Apel, E., Wolfram, H., Marcel, S., Van, T.C., Harald, B. and Volker, R., Lithium Silicate Glass Ceramic. Ivoclar Vivadent. European Patent: EP1688397A1, 2005

55 Ritzberger, C., Apel, E., Höland, W. and Rheinberger, V., Lithium Silicate Glass Ceramic and Lithium Silicate Glass Comprising a Trivalent Metal Oxide. Ivoclar Vivadent., European Patent: EP2765975B1, 2012

56 Yalamaç E., Sütçü M., Çidem A. Lityum Silikat Cam-Seramiklerin Kristalizasyonu Ve Karakterizasyonu. In The International Conference on Materials Science, Mechanical and Automotive Engineerings and Technology (IMSMATEC), 2019 948–53, Nevşehir

57 European Committee for Standardization, "EN ISO 6872 Dentistry- Ceramic materials," 2015

58 Biemer, J.J., Antimicrobial Susceptibility Testing by The Kirby-Bauer Disc Diffusion Method. Annals Of Clinical Laboratory Science, 1973, 3, 135–140.

59 Simba, B.G., Ribeiro, M.V., Suzuki, P.A., Alves, M.F.R.P., Strecker, K. and Santos, C. Dos., Mechanical Properties of Lithium Metasilicate After Short-Term Thermal Treatments. Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Elsevier Ltd, 2019, 98, 179–186.

60 Goharian, P., Nemati, A., Shabanian, M. and Afshar, A., Properties, Crystallization Mechanism and Microstructure of Lithium Disilicate Glass-Ceramic. Journal of Non-Crystalline Solids, Elsevier B.V., 2010, 356, 208–214.

61 Bischoff, C., Eckert, H., Apel, E., Rheinberger, V.M. and Höland, W. Phase Evolution in Lithium Disilicate Glass-Ceramics Based on Non-Stoichiometric Compositions of a Multi-Component System: Structural Studies by 29Si Single and Double Resonance Solid State NMR. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13, 4540–4551.

62 Huang, S., Zhang, B., Huang, Z., Gao, W. and Cao, P., Crystalline Phase Formation, Microstructure and Mechanical Properties of a Lithium Disilicate Glass-Ceramic. Journal of Materials Science, 2013, 48, 251–257.

63 Apel, E., Van't Hoen, C., Rheinberger, V. and Höland, W., Influence of ZrO_2 on The Crystallization and Properties of Lithium Disilicate Glass-Ceramics

Derived From a Multi-Component System. Journal of The European Ceramic Society, 2007, 27, 1571–1577.

64 Bondioli, F., Barbieri, L., Ferrari, A.M. and Manfredini, T., Characterization of Rice Husk Ash and Its Recycling as Quartz Substitute For The Production of Ceramic Glazes. Journal of The American Ceramic Society, 2010, 93, 121–126.

65 Monmaturapoj, N., Lawita, P. and Thepsuwan, W., Characterisation and Properties of Lithium Disilicate Glass Ceramics in The SiO_2-Li_2O-K_2O-Al_2O_3 System for Dental Applications. Advances in Materials Science and Engineering, 2013.

66 Von Clausbruch, S.C., Schweiger, M., Höland, W. and Rheinberger, V., The Effect of P_2O_5 on The Crystallization and Microstructure of Glass-Ceramics in The SiO_2-Li_2O-K_2O-ZnO-P_2O_5 System. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 263–264, 388–394.

67 Bengisu, M., Engineering Ceramics. Springer,Berlin, 2001, 620

68 O'brien, W.J., Dental Materials and Their Selection, Quintessence Publishing Co, Inc., Kanada, 2008, 911

69 İnternet Kaynağı, Https://Www.Xrite.Com/Es/Blog/Tolerancing-Part-3, Erişim Tarihi: 16.04.2020

70 Barizon, K.T.L., Bergeron, C., Vargas, M.A., Qian, F., Cobb, D.S., Gratton, D.G. and Geraldeli, S., Ceramic Materials for Porcelain Veneers. Part I: Correlation Between Translucency Parameters and Contrast Ratio. Journal of Prosthetic Dentistry, The Editorial Council of The Journal of Prosthetic Dentistry, 2013, 110, 397–401.

71 Denry, I. and Holloway, J.A., Ceramics for Dental Applications: A Review. Materials, 2010, 3, 351–368.

72 Buchner, S., Pereira, M.B. and Balzaretti, N.M., Behavior of The Refractive Index of Lithium Disilicate Glass Ceramic Processed at High Pressure and High Temperature. Optical Materials, Elsevier B.V., 2012, 34, 826–831.