

T.C.
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
DİŞ HEKİMLİĞİ FAKÜLTESİ
PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ
ANABİLİM DALI

**SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ
KULLANILARAK SİNERLENEN FARKLI
POLİKRİSTAL YAPIYA SAHİP ZİRKONYA
SERAMİKLERİN MEKANİK, YAPISAL VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Dt. Öykü Ceren KAHRAMAN

**PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ ANABİLİM DALI
UZMANLIK TEZİ**

**Danışman:
Prof. Dr. Koray SOYGUN**

ADANA-2022

T.C.
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
DİŞ HEKİMLİĞİ FAKÜLTESİ
PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ
ANABİLİM DALI

**SPARK PLAZMA SİNERLEME YÖNTEMİ
KULLANILARAK SİNERLENEN FARKLI
POLİKRİSTAL YAPIYA SAHİP ZİRKONYA
SERAMİKLERİN MEKANİK, YAPISAL VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Dt. Öykü Ceren KAHRAMAN

**PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ ANABİLİM DALI
UZMANLIK TEZİ**

**Danışman:
Prof. Dr. Koray SOYGUN**

Bu proje, Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimi tarafından TDH-2020-13179 No' lu proje olarak desteklenmiştir.

ADANA-2022

KABUL VE ONAY

Uzmanlık Programı Çerçevesinde yürütölmüş olan
“ Spark Plazma Sinterleme Yöntemi Kullanılarak Sinterlenen Farklı Polikristal Yapıya
Sahip Zirkonya Seramiklerin Mekanik, Yapısal Ve Optik Özelliklerinin Araştırılması ”
adlı çalışma, aşğıdaki jüri tarafından Uzmanlık Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tarihi: 09 / 05 / 2022

TEZ SINAV JÜRİSİ

Prof. Dr.
Ç. Ü. Diş Hekimliği
Faköltesi
Protetik Diş Tedavisi AD
Başkan

Prof. Dr.
Adana Başkent Üniversitesi Diş
Hekimliği Faköltesi Protetik Diş
Tedavisi AD
Üye

Prof. Dr.
Ç.Ü. Diş Hekimliği
Faköltesi Protetik Diş Tedavisi AD
Üye

Doç. Dr.
Ç. Ü. Diş Hekimliği Faköltesi
Protetik Diş Tedavisi AD
Üye

Doç. Dr.
Ç. Ü. Diş Hekimliği Faköltesi
Protetik Diş Tedavisi AD
Üye

Yukarıdaki Tez, Yönetim Kurulunun 11 / 05 / 2022 tarih ve 19/5 sayılı kararı ile kabul
edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Uzmanlık eğitimine başladığım ilk günden beri klinik deneyim ve akademik tecrübelerini benimle paylaşan, her konuda destekleyen ve ufkumu genişleten, öğrencisi olduğum için kendimi çok şanslı hissettiğim saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Koray SOYGUN'a,

Uzmanlık eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleri sayesinde kendimi geliştirme imkanı bulduğum kıymetli hocalarım Prof. Dr. Cem KURTOĞLU, Doç. Dr. Esmâ Başak GÜL AYGÜN, Doç. Dr. Orhun EKREN, Prof. Dr. Yurdanur UÇAR'a,

Çok keyifli bir klinik çalışma ortamı oluşturduğumuz ve her yeni gün büyük bir keyifle kliniğe gelmemi sağlayan sevgili dostlarım Dr. Öğr. Gör. Selin ÇELİK ÖGE, Dr. Öğr. Gör. Duygu TURNA'ya,

Bu süreçte güzel anılar biriktirdiğimiz Uzm. Dt. Orçun ERTEPE, Dr. Öğr. Gör. Ezgi SONKAYA, Dt. Başar ÖZKUL, Uzm. Dt. Nihan NAZSIZ ve Uzm. Dt. Deniz KILIÇ'a,

Tez çalışmamızı birlikte gerçekleştirdiğimiz metalürji mühendisi sayın Burak DEMİR'e,

Tez çalışmanın istatistik ayağını gerçekleştiren, engin bilgilerini benimle paylaşan kıymetli hocam Doç. Dr. Yaşar SERTDEMİR'e,

Tez çalışmamıza vermiş oldukları desteklerinden ötürü Doç. Dr. Ali ÖZER'e,

Protetik Diş Tedavisi bölümümüzde görev yapan diğer çalışma arkadaşlarıma ve güzel bir çalışma ortamı oluşturan tüm bölüm personelimize,

Hayatımın her anında böyle bir hazineye sahip olduğum için çok şanslı hissettiğim, beni bugünlere getiren, benim ben olmamı sağlayan, varolma sebebim canım annem, babam ve kardeşlerim Ecz. Yılmaz KAHRAMAN, Uzm. Öğrt. Özden KAHRAMAN, Dt. Ömür KAHRAMAN ve Dt. Beyza KAHRAMAN'a

Çok Teşekkür Ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
ÖZET	xi
ABSTRACT.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Seramikler	3
2.1.1. Dental Seramiklerin Tarihçesi.....	3
2.2. Metal Destekli Seramikler.....	3
2.3. Tam Seramikler	4
2.4. Zirkonyum.....	6
2.4.1. Zirkonyum Dioksit	6
2.5. Zirkonyum Dioksit Stabilizatörleri	8
2.6. Zirkonyum Dioksit Blokların Üretimi	10
2.6.1. Sinterlenmemiş Zirkonyum Dioksit (Green Stage, Dry Pressed Zirconia) 10	
2.6.2. Pre-sinterize Zirkonyum Dioksit	11
2.6.3. Sinterize Zirkonya (HIP/ Hot Isostatically Pressed)	11
2.7. Sinterleme	12
2.7.1. Sinterleme Parametreleri	12
2.7.2. Sinterleme Aşamaları	12
2.7.3. Sinterleme Metotları.....	13
2.7.3.1. Basınçlı Sinterleme.....	14
2.7.3.1.1. Sıcak Presleme (Hot Pressing)	14
2.7.3.1.2. Sıcak İzostatik Presleme (Hot Isostatically Pressing)...	15
2.7.3.1.3 Spark Plazma Sinterleme (SPS)	15
2. 7.3.1.3.1. SPS Komponentleri.....	17
2.8. Tam Seramiklerin Mekanik Özelliklerini İnceleme Yöntemleri	19
2.8.1. Bükme Testleri	20

2.8.1.1. Tek eksenli (Üniaksiyal) Bükme Testi	20
2.8.1.2. Çift Eksenli (Biaksiyal) Bükme Testi.....	21
2.9. Sertlik Testleri	22
2.9.1. Vickers Mikrosertlik Testi	23
2.10. Seramik Yüzeylerinin Topografik İncelemesi	24
2.10.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	24
2.10.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope/SEM)..	24
2.11. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD).....	25
3. GEREÇ ve YÖNTEM	26
3.1. Örneklerin Hazırlanması	26
3.1.1. Kontrol Grubu Örneklerinin Oluşturulması	27
3.1.1.1. Kontrol Grubu Örneklerinin Sinterlenmesi	28
3.1.2. Deney Grubu Örneklerinin Hazırlanması.....	29
3.1.2.1. Pilot Çalışmalar	29
3.2. Vickers Mikrosertlik Testlerinin Yapılması.....	35
3.3. Biaksiyal Bükme Testlerinin Yapılması	36
3.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri.....	38
3.5. Örneklerin Yüzey Topografilerinin İncelenmesi	38
3.5.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizleri	38
3.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	39
3.6. İstatistiksel Analizler.....	39
4. BULGULAR.....	40
4.1. Biaksiyal Bükme Dayanımı Test Bulguları	40
4.2. Vickers Mikrosertlik Test Bulguları	42
4.3. AFM Analiz Bulguları	43
4.4. XRD Analiz Bulguları.....	45
4.5. SEM Analiz Bulguları.....	46
5. TARTIŞMA	48
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge No:

Sayfa No:

Çizelge 2.1. Y-TZP' nin karakteristik özellikleri	10
Çizelge 4.1. Örneklerin biaksiyal bükme dayanımı değerleri (S, MPa)	40
Çizelge 4.2. Örneklerin Vickers mikrosertlik değerleri (VHN).....	42
Çizelge 4.3. Örneklerin yüzey pürüzlülüğü değerleri (R_a , μm)	43



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:

Sayfa No:

Şekil 2.1.	Zirkonyum dioksitin kristal yapıları, a) Kübik yapı ($c\text{-ZrO}_2$), b) Tetragonal yapı ($t\text{-ZrO}_2$), c) Monoklinik yapı ($m\text{-ZrO}_2$).....	7
Şekil 2. 2.	Zirkonyum dioksit seramiklerinin faz geçiş şeması	7
Şekil 2.3.	Y-TZP' ye ait transformasyonel sertlik mekanizmasının şematik hali	8
Şekil 2.4.	Sinterleme aşamaları: (A) Ham yoğunluktaki malzeme, (B) Boyun oluşumu, (C) Gözeneklerin küçülmesi, (D) Yoğunlaşma, porların kaybolması, tane sınırlarının oluşması	13
Şekil 2. 5.	Sinterleme metotlarının sınıflandırılması	13
Şekil 2.6.	Sıcak presleme sistemin şematik görünümü	14
Şekil 2. 7.	(a) Spark plazma sinterleme cihazı, (b) Sistem jeneratörü	16
Şekil 2.8.	SPS grafit kalıp seti	18
Şekil 2.9.	Darbeli akımın partikül yüzeyleri boyunca iletiminin şematik görünümü	19
Şekil 2. 10.	Biaksiyal bükme testi şematik görünümü	22
Şekil 2. 11.	Vickers sertlik testi indenter şematik görünümü	24
Şekil 2. 12.	Vickers indenter geometrisinin yüksek büyütme altında görüntüsü	24
Şekil 3.1.	Çalışmanın iş akışı	26
Şekil 3.2.	(a) Prefabrike zirkonya bloklar, (b) STL format tasarımı	28
Şekil 3.3.	Üretici firmaya ait geleneksel sinterleme grafiği	28
Şekil 3.4.	Sinterleme sonrası kontrol grubu örnekleri	29
Şekil 3.5.	1 No' lu Pilot çalışmalarda başarısız olmuş örnek ve sinterleme grafiği	30
Şekil 3.6.	2 No' lu Pilot çalışmalarda başarısız olmuş örnek ve sinterleme grafiği	30
Şekil 3.7.	3 No' lu Pilot çalışmalarda başarısız olmuş örnek ve sinterleme grafiği	30
Şekil 3.8.	(a) SPS için kullanılan grafit kalıp ve folyoların görüntüsü, (b) Kalıp gövdesi içerisine yerleştirilmiş folyo ve baskı elemanı görüntüsü, (c) Hassas terazi ile toz gramajlarının tespiti, (d) Tozların grafit kalıplar içerisine yerleştirilmesi	31
Şekil 3.9.	(a) Kalıp setine aksiyal presleme uygulanması, (b) Aksiyal presleme ile uygulanan basınç değeri görüntüsü, (c) Presleme sonrası toz kaçışının izlenmesi, (d) Kalıp yüzeyine yapışan tozların fırça ile uzaklaştırılması	32
Şekil 3.10.	(a) Toz materyalin kalıp içerisinde merkezi olarak konumlandırılması, (b) Sinterlemeye hazır kalıp ve SPS battaniyesi, (c) Kalıp setinin SPS fırını içerisine yerleştirilmesi, (d) SPS prosesi başlatıldığında ki fırın görüntüsü	33
Şekil 3.11.	Spark plazma sinterleme grafiği	34
Şekil 3. 12.	Sinterleme sonrası test grubu örnekleri	35
Şekil 3.13.	Dijital kumpas ile örnek boyutlarının ölçümü	35
Şekil 3. 14.	(a) Mikrosertlik cihazı görüntüsü (b) Vickers testinin yapılması	36

Şekil 3.15. (a) Örneklerin 40x büyütme altında incelenmesi (b) Mikroskop altında köşegen uzunluklarının hesaplanması	36
Şekil 3.16. (a) Test düzeneğine yerleştirilmiş bir örnek (b) Test sonucunda kırılmış bir örnek.....	38
Şekil 4.1. Biaksiyal bükme dayanımı (S) değerlerinin gruplar arası dağılımı	40
Şekil 4.2. Weibull analizi	41
Şekil 4.3. Vickers mikrosertlik (VHN) değerlerinin gruplar arası dağılımı	42
Şekil 4.4. Yüzey pürüzlülüğü (R_a) değerlerinin gruplar arası dağılımı	43
Şekil 4.5. Deney grubu örnek yüzeyine ait 3 boyutlu görüntü	44
Şekil 4.6. Kontrol grubu örnek yüzeyine ait 3 boyutlu görüntü	44
Şekil 4. 7. Kontrol ve deney gruplarına ait örneklerin XRD desenleri.....	45
Şekil 4.8. Kontrol grubuna ait SEM görüntüsü	46
Şekil 4.9. Deney grubuna ait SEM görüntüsü	47



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

CAD	: Bilgisayar destekli tasarım
CAM	: Bilgisayar destekli üretim
Hf	: Hafniyum
HfO₂	: Hafniyum oksit
ISO	: Uluslararası Standartlar Örgütü
Mg-PSZ	: Magnezyum katyonlu parsiyel stabilize zirkonya
mbar	: Milibar
mm²	: Milimetreka
MPa	: Mega Paskal
N	: Newton
n	: Örnek sayısı
p	: İstatistiksel anlamlılık değeri
R_a	: Yüzey pürüzlülük değeri
S	: Biaksiyal bükme dayanımı değeri
Sd	: Standart sapma
Si₃N₄	: Silikon Nitrit
SPS	: Spark plazma sinterleme
STL	: Stereolitografi
t→ m	: Tetragonal monoklinik faz transformasyonu
TZP	: Tetragonal zirkonya polikristali
VHN	: Vickers mikrosertlik değeri
Y₂O₃	: İtiryum oksit
3 Y-TZP	: İttriya katyonlu tetragonal zirkonya polikristali
Zr	: Zirkonyum
ZrO₂	: Zirkonyum dioksit
ZrSiO₄	: Zirkonyum silikat
ZTA	: Alümina ile güçlendirilmiş zirkonya
µm	: Mikrometre

ÖZET

Spark Plazma Sinterleme Yöntemi Kullanılarak Sinterlenen Farklı Polikristal Yapıya Sahip Zirkonya Seramiklerin Mekanik, Yapısal ve Optik Özelliklerinin Araştırılması

Bu in-vitro çalışmanın amacı Spark plazma ve geleneksel yöntem ile sinterlenen zirkonyum dioksit yapılı polikristalin seramiklerinin mekanik, yapısal ve optik özelliklerini karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesidir.

İki farklı sinterleme yöntemi kullanılarak toplam 20 adet örnek elde edildi. Kontrol ve deney grubu olmak üzere iki ayrı grup oluşturuldu (n=10). Kontrol grubu (Grup S₀) örnekleri 3Y-TZP pre-sinterize zirkonya bloklar (Upcera Dental Zirconia Blank, Liaoning Upcera Co. Ltd., Çin) CAD/CAM sistemi kazıma cihazı kullanılarak (Cerec Inlab MCX5, Sirona Dental Systems, Bensheim, Almanya) frezelenildi. Kontrol grubu örnekleri geleneksel yöntem ile sinterlendi (1530 °C, 11 sa; n=10). Deney grubu (Grup S₃) örnekleri ise 3Y-TZP içerikli zirkonya tozlarının (3Y-PSZ, Tosoh, Japonya) Spark plazma sinterleme cihazı (FCT GmbH, HPD-50, Almanya) tarafından sinterlenmeleri ile elde edildi (tepe sıcaklık 1300 °C, 10 dk. ; n=10). Tüm örnekler 20x2 mm boyutlarında oluşturuldu. Her iki gruba ait örnekler biaksiyal bükme dayanımlarını (ISO Standart 6872) karşılaştırmak için universal test cihazı (Testometric, Lancashire, İngiltere) ile test edildi. Tüm örneklerin Vickers mikrosertlik değerleri Vickers mikrosertlik cihazı (Buehler, 1600-6306, Illinois, ABD) ile hesaplandı. Yüzey pürüzlülüklerini (R_a) ve 3 boyutlu görüntülemelerini elde etmek için AFM cihazı (Park Systems, Park NX10, Güney Kore) kullanıldı. Örneklerin yapısal özelliklerini değerlendirmek amacıyla XRD ve SEM analizleri gerçekleştirildi. Veriler one-way ANOVA ve Mann Whitney-U testler ile analiz edildi ($\alpha=0,05$).

Kontrol ve deney gruplarının biaksiyal bükme dayanımı değerleri(S) sırasıyla 761,43± 64,455 MPa ve 1101,85± 177,73 MPa' dır. Gruplar arası farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır(p<0.05). Kontrol grubunun(S₀) Vickers mikro sertlik değeri(VHN) 980± 41 iken, deney grubu(S₃) sertlik değeri 1355± 144 olarak hesaplandı. Sertlik değerleri karşılaştırıldığında istatistiksel açıdan anlamlı farklılık bulundu(p< 0.05). Yüzey pürüzlülük değerleri (R_a) S₀ grubu için 103± 0,031 µm, S₃ grubu için ise 0,040± 0,039 µm olup istatistiksel olarak anlamlı farklılık elde edildi(p<0,05). Spark plazma sinterleme yönteminin bükme dayanımı ve mikrosertliği artırdığı görüldü. Aynı zamanda yüzey pürüzlülüğü değerlerinin azaldığı tespit edildi. XRD ve SEM analizleri sonucunda spark plazma ile üretilen örneklerin tanecik büyümesi olmadan yoğunlaştıkları gözlemlendi.

Spark Plazma Sinterleme yöntemi, geleneksel sinterleme yöntemine göre çok daha kısa sürelerde gerçekleştirilebilmektedir. Çalışmamızda yöntemlerin karşılaştırılması ve geliştirilmesine yönelik in-vitro ve in-vivo çalışmalar yapılması gerektiğini ve spark plazma sinterleme yönteminin diş hekimliğinde uygulanabilmesi için klinik ve dental laboratuvar şartlarına uygun hale getirilmesi gerektiği tavsiye edilmektedir. Böylece çalışmaların hızına ve spark plazma sinterleme yönteminin dental uygulamalara dönüşümüne katkı sağlanabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Spark plazma, 3Y-TZP, biaksiyal bükme dayanımı

ABSTRACT

Investigation of Mechanical, Structural and Optical Properties of Zirconia Ceramics with Different Polycrystalline Structures Sintered Using Spark Plasma Sintering Method

The purpose of this in-vitro study was to evaluate and compare the mechanical, structural and optical properties of zirconium dioxide polycrystalline ceramics sintered by Spark Plasma Sintering and conventional method.

A total of 20 specimens were evaluated by two different sintering protocols. The control group (S_0) specimens were milled from pre-sintered zirconia discs with 3Y-TZP structure (Upcera Dental Zirconia Blank, Liaoning Upcera Co. Ltd., China) by Cerec Systems (Dentsply Sirona, USA). S_0 specimens were sintered by the traditional method (1530 °C, 11 hours; $n=10$). The experimental group (S_3) were evaluated from zirconia powders with %3 yttrium-oxide content (3Y-PSZ, Tosoh, Japan) by Spark Plasma Sintering (FCT GmbH, HPD-50, Germany) method (final temperature 1300 °C, 10 min. ; $n=10$). All specimens were fabricated with a diameter of 20 mm and thickness of 2.0 ± 0.2 mm. For each group, the specimens were tested to compare their biaxial flexural strength (ISO Standard 6872) using universal testing machine (Testometric, Lancashire, UK). The specimens were also submitted to Vickers hardness (on polished and as-received surfaces within the same specimen). And XRD and SEM analyzes were performed to evaluate the microstructure of the specimens. The data were analyzed with one-way ANOVA and/or Mann Whitney-U tests ($\alpha=0.05$).

The biaxial flexural strength values (S) of the control and experimental groups were 761.43 ± 64.455 MPa and 1101.85 ± 177.73 MPa, respectively. Differences between groups were statistically significant ($p < 0.05$). The Vickers microhardness value of control group (S_0) was 980 ± 41 , whereas hardness values for experimental group (S_3) was 1355 ± 144 , respectively, and were statistically different ($p < 0.05$). Surface roughness values (R_a) were $103 \pm 0.031 \mu\text{m}$ for the S_0 group and $0.040 \pm 0.039 \mu\text{m}$ for the S_3 group, and a statistically significant difference was obtained ($p < 0.05$). The result of this study showed that spark plasma sintering method increased the flexural strength, microhardness. At the same time, it was determined that the surface roughness values decreased. As a result of XRD and SEM analyzes, it was observed that the samples produced with spark plasma condensed without particle growth.

The Spark Plasma Sintering method can be performed in much shorter times than the traditional sintering method. In our study, in-vitro and in-vivo studies should be conducted to compare and develop methods, and spark plasma sintering method should be adapted to clinical and dental laboratory conditions in order to be applied in dentistry. Thus, it is thought that it will contribute to the speed of the studies and the conversion of the spark plasma sintering method to dental applications.

Keywords: Spark plasma sinter, 3Y-TZP, biaxial flexural strength

1. GİRİŞ

Diş hekimliği alanında uzun yıllardır öncelikli protetik restorasyon olarak tercih edilen metal destekli seramikler güvenle kullanılmışlardır. Protetik diş hekimliğinde mekanik özellikleri sayesinde sıklıkla kullanılıyor olmalarının yanında bu restorasyonlar ile elde edilen marjinal ve internal uyum ile birlikte sahip oldukları yüksek klinik başarıları bilimsel olarak kanıtlanmıştır. Ancak yüksek mekanik özellikler kazandıran metal altyapıların; ilave bir kalınlık oluşturmaları, altyapı rengini maskelemek adına opak porseleni uygulama zorunluluğu, kıymetsiz metallere karşı alerji gelişimi riskinin bulunması ve korozyona sebebiyet vermeleri gibi çok sayıda olumsuz yönleri de gündeme gelmiştir. Protetik diş hekimliğinde doğal diş dokularına benzer estetiği yakalamak oldukça önemlidir. Günümüzde estetik beklentilerin artması ile birlikte ise metal destekli restorasyonlar haricinde daha estetik materyallerin arayışına girilmiştir. Çünkü altyapı materyalinin ışık geçirgenliğine sahip olmaması ve üzerine uygulanan opak porselenine bağlı olarak, doğal diş dokularının sahip olduğu translusensi oluşturulamamaktadır.^{1,2} Metal destekli seramiklerin dezavantajları göz önüne alındığında tam seramik sistemlere olan ilgi artmıştır.

Tam seramik sistemler renkte derinlik sağlamaları ve ışığı yansıtma özellikleri sayesinde doğal diş dokularını taklit etme noktasında oldukça başarılı materyallerdir. Ağız içi dokular ile olan biyolojik uyumları ve diş dokularına yakın ısısal genleşme katsayılarına sahip olmaları tam seramikleri tercih sebebi haline getirmiştir. Üstün estetik özelliklerinin yanında kırılma dayanıklılıkları oldukça düşüktür.³ Tam seramiklerin kullanım alanını genişletmek ve ağız ortamında ki fonksiyonel kuvvetler altında başarı ile kullanabilmek için zirkonyum dioksit içerikli seramikler geliştirilmiştir.

Saf zirkonyum dioksitler ise sinterleme işlemlerinin ardından oda sıcaklığına kadar soğutulma aşamasında kararsız bir yapı kazanmaktadırlar. Bu durumun önüne geçmek amacıyla yapı içerisine çeşitli stabilizatörler eklenmiştir. Stabilizatör olarak itriyum oksit içeriğinin kullanılmasıyla birlikte üstün estetik özelliklere sahip ve yüksek mukavemetli restorasyonlar elde edilmiştir. Hayatımıza giren teknolojik gelişmeler ile birlikte CAD/CAM sistemlerinin de yaygınlaşması sonucunda ise itriya içerikli zirkonyaların kullanımı daha pratik hale gelmiştir.⁴

CAD/CAM sistemleri dental laboratuvarlara ihtiyaç duyulmaksızın, tek seansta restorasyonların tamamlanması imkanını sunmaktadır. Zirkonya blokların kısa sürede frezelenmesinin ardından sinterleme işlemleri gerçekleştirilerek restorasyonlar oluşturulmaktadır. Ancak bu noktada zirkonya blokların sinterleme süresi oldukça uzun sürmektedir.⁵ Ve tek seansta restorasyonların tamamlanması düşüncesiyle uyuşmamaktadır.

CAD/CAM sistemleri ile hassas bir uyum ile üretilen restorasyonların sinterleme şartlarının iyileştirilmesi gerektiği düşünülmektedir. Bizim çalışmamızın amacı ise zirkonyum dioksit blokların üretiminde kullanılan basınç ve sıcaklık faktörlerini ihtiva eden ancak çok daha kısa sürelerde sinterleme sunan bir sistem ile sinterleme koşullarını iyileştirmektir. Spark plazma sinterleme yöntemi mühendislik ve endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Kısa sürede sinterleme işleminin gerçekleştirilebilmesi dental alanda kullanılan zirkonya seramiklerinin tek seansta üretilmelerine imkan sağlanması adına umut vericidir.

Çalışmamızın amacı;

Spark plazma ve geleneksel yöntem ile sinterlenen 3 Y-TZP zirkonya seramiklerinin mekanik, yapısal ve optik özelliklerinin araştırılmasıdır.

Çalışmamızın hipotezi;

H₀: 3 Y-TZP zirkonya seramik yapılarının farklı yöntemler kullanılarak sinterlenmeleri mekanik, yapısal ve optik özelliklerini etkilemez.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Seramikler

Dental seramikler, bir ya da daha fazla metalik ve yarı metalik elementin (genellikle oksijen ile) bileşiminden oluşan ametalik ve inorganik yapılardır. Dental seramik ifadesi geniş bir materyal grubunu tanımlamakta kullanılırken, dental porselen terimi ise alt gruplardan birini ifade etmektedir.⁶ Dental porselenler kristal içeren camsı bir yapıya sahiptirler ve sinterizasyon ile şekillendirilmektedirler.⁷ Diş hekimliğinde kullanılan metal destekli seramikler feldspar, kuartz ve kaolin olmak üzere 3 ana maddeden meydana gelmektedirler ve dental porselenler olarak adlandırılmaktadırlar.⁸

2.1.1. Dental Seramiklerin Tarihçesi

Dental seramikler ilk olarak, 1789 yılında Fransız diş hekimi De Chemant tarafından patentlenmiştir.⁹ 1900'lerin başlarında ise porselen jaket kronlar geliştirilmiştir. Porselen jaket kronlar tam seramik kronların ilk örnekleridir. Jaket kronlar alüminöz ve feldspatik porselenlerin platin folyo ile pişirilmesi ile elde edilmiştir. Porselen jaket kronların düşük dayanıklılıklarından dolayı kullanımları sınırlı kalmıştır. 1960'lı yıllarda veneer seramikleri ve metal altyapı alaşımlarının termal genleşme katsayıları arasındaki uyumsuzluğun, soğuma sırasında kırıklara neden olması, lösit içeren feldspatik porselenlerin gelişimini teşvik etmiştir. Üretim aşamasında, felspar ve yüksek genleşme katsayılı lösitin kontrollü olarak karıştırılmasıyla sorun çözülmüştür. Bu şekilde feldspatik porselenin termal genleşme katsayısı sınırlı bir aralıkta belirlenmiştir. Seramik ve metallerin dental alandaki güvenilirliği artmıştır. Metal altyapı ve seramik materyalinin bağlantısı sağlanmıştır.¹⁰

2.2. Metal Destekli Seramikler

Feldspatik seramikler, cam matriks ve bir kristal fazdan oluşmaktadırlar.¹¹ Esas olarak cam matriksten meydana gelmeleri, yapılarını oldukça kırılğan hale getirmektedir.¹² Seramikler makaslama ve/veya çekme streslerine maruz kaldıklarında, yapılarındaki mevcut çatlaklar yüzey boyunca ilerlemeye başlar. Baskı stresleri ise seramik yüzeyinde ilerleyen çatlakları durdurma yönünde etki gösterirler.¹³ Seramik materyallerinin, baskı streslerine karşı mekanik dirençlerinin yüksek olması, makaslama

ve çekme streslerine karşı dayanımlarının düşük olması sebebi ile metal altyapılar ile desteklenmişlerdir.¹⁴

Metal destekli seramik restorasyonların, klinik sonuçları açısından uzun vadede başarılı oldukları bilimsel kanıtlar tarafından onaylanmıştır. Mekanik özellikleri ile marjinal ve internal adaptasyonlarının, klinik kabul edilebilirliklerinin oldukça yüksek olması nedeniyle uzun yıllar protetik diş hekimliğinde altın standart olmuşlardır.¹⁵

Doğal diş dokuları yüksek derecede translüsensiye sahiptirler. Ancak metal-seramik restorasyonların ışığı absorbe etmeleri veya yansıtmalarından dolayı ideal estetik sonuçlar elde edilememektedir.² Metal altyapının restorasyonda ilave bir kalınlığa neden olması ve altyapının grimsi gölgesini maskeleyebilmek adına opak porselen tabakasının uygulanması ışık geçirgenliğini tamamen engellemektedir.¹⁵ Aynı zamanda altyapıdan kaynaklı olarak dişetinde metal-iyon renklemelerinin görülmesi, zamanla korozyona uğramaları ve alerji duyarlılığının gelişmesi gibi dezavantajları da mevcuttur.¹

Metal destekli seramik restorasyonlarının tüm dezavantajları ile birlikte altyapı imalatına ilişkin malzeme ve işçilik maliyetleri; metal alaşım gerektirmeden yüksek mukavemete ve hassas uyuma sahip tam seramik sistemlerinin geliştirilmesine yol açmıştır.¹⁶

2.3. Tam Seramikler

Metal içermeyen dental restorasyonlar, daha önce de bahsedilen jaket kronların geliştirildiği tarihten günümüze kadar, dental alandaki araştırmaların her zaman odak noktası olmuştur.¹⁷ Teknolojik gelişmeler ile birlikte ise günümüzde uygulanan dental tedavilerde ki estetik talepler artmıştır. Tüm bu gelişmeler doğrultusunda protetik tedavi seçenekleri çok daha estetik materyallerin seçimine yönelmiştir.¹³

Tam seramik sistemler, renkte derinlik sağladıkları ve ışığı yansıtma özelliğine sahip oldukları için doğal diş yapısına daha yakın görünümündedirler. Estetik özelliklerinin yanı sıra, ağız içinde kimyasal reaksiyona girme potansiyeli yüksek olan metallere karşı biyolojik uyumları daha üstündür.³ Doğal diş dokusuna yakın ısısal genleşme katsayısına ve ısı iletkenliğine sahiptirler.¹⁸

Tam seramik sistemlerin çok yönlülükleri sayesinde bir dizi seramik geliştirilmekte olup, diş hekimliği alanında gün geçtikçe daha yaygın olarak kullanılmaktadırlar.¹⁹

Tamamı seramik sistemlerin üretim tekniklerine göre sınıflandırılması:¹⁸

A- Dispersiyon ile güçlendirilmiş seramik sistemleri

1- Alümina kor

- Alüminus seramik
- Hi- ceram
- İnfiltr seramikler (In-Ceram, Vita Zahnfabrik, Almanya)

2- Magnezyum kor

3- Enjeksiyon yöntemi ile şekillendirilen kor (Cerestore, Johnson&Johnson, E. Windsor, N.J.)

4- Optec-HSP

B- Dökülebilir seramikler

- Dicor (Dentsply International, York, Pa.)
- CeraPearl

C-Preslenebilir seramikler

- IPS Empress (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)
- IPS Empress 2 (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)

D- CAD-CAM sistemleri

- Cerec-3 (Sirona, Bensheim, Almanya)
- Cercon (Degudent, Frankfurt, Almanya)
- Procera (Nobel Biocare, Göteborg, İsveç)
- Wol-Ceram (Wol-Dent, Ludwigshafen, Almanya)
- Precident DCS (DCS AG, Allschwil, İsviçre)
- Lava 3M ESPE (Seefeld, Almanya)
- Everest Kavo (Leutkirch, Almanya)
- DigiDent DentaCAD (Hint-ELs, Griesheim, Almanya)

Tam seramik sistemler üstün estetik özelliklere sahip olmalarına karşın yapılarındaki iyonik- kovalent atomik bağlardan dolayı kırılma dayanıklılıkları oldukça düşüktür. Bu sebepten dolayı %0,1 - %0,3' ten daha yüksek deformasyon gerilimleri altında kırılırlar.²⁰ Tam seramiklerin kırılmaya karşı dirençlerinin zayıf olması yalnızca uygun fonksiyonel stresler altında ve kısa sabit bölümlü restorasyonlar da kullanımları için sınırlayıcı bir faktör olmuştur.^{21,22}

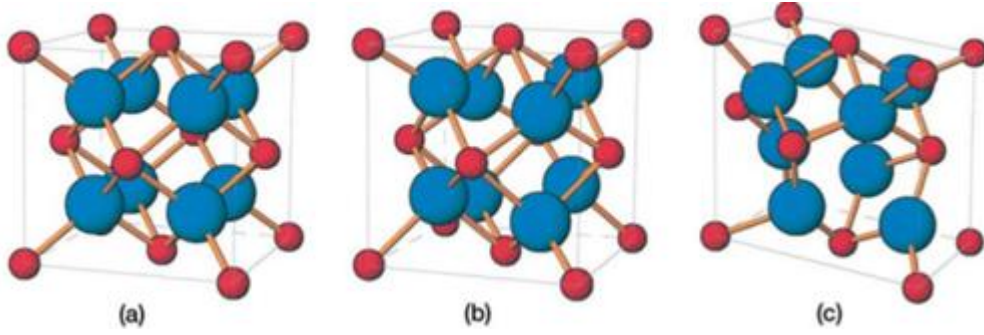
Tam seramiklerin üstün estetik özelliklerin yanında üstün mekanik özellikler kazandırılması amacıyla zirkonyum oksit altyapı malzemeleri geliştirilerek yüksek kırılma dayanımına sahip seramikler elde edilmiştir.²³ Diş hekimliğinde ki bilgisayar destekli tasarım (CAD) ve bilgisayar destekli üretim (CAM) teknolojilerindeki gelişmeler sayesinde ise yüksek dayanıklılığa sahip seramik sistemlerin endikasyon aralıkları genişletilmiştir.⁴ Özellikle itriya içerikli tetragonal zirkonya polikristali, eşsiz mekanik özellikleri, kimyasal stabilitesi ve sunduğu estetik imkanlar sayesinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar.²³

2.4. Zirkonyum

Zirkonyum (Zr), doğada serbest halde bulunmayan ve heksagonal kristal formda bir metaldir. Periyodik cetvelde D grubuna ait olan bu geçiş elementinin, atom numarası 40 ve atom kütlesi 91,22'dir. Yoğunluğu 6,49 g/cm³ tür. Oda koşullarında gümüşümsü beyaz renkli yapıdadır.^{24,25} Zirkonyum metalinin saflaştırılması sırasında Hafniyum(Hf) elementi elde edilir ve zirkonyum bileşikleri içerisinde 50/1 oranında bulunur. Zirkonyum birçok farklı bileşikler halinde bulunabilir. Zirkonyumun silikat oksit ile bileşik yaptığı formu ise zirkonyum silikat(ZrSiO₄)'tır. Bilinen metal oksit formu ise zirkonyum dioksittir(ZrO₂). Zirkonyum dioksit, baddeleyit ve zirkonya olarak da bilinmektedir.^{26,27}

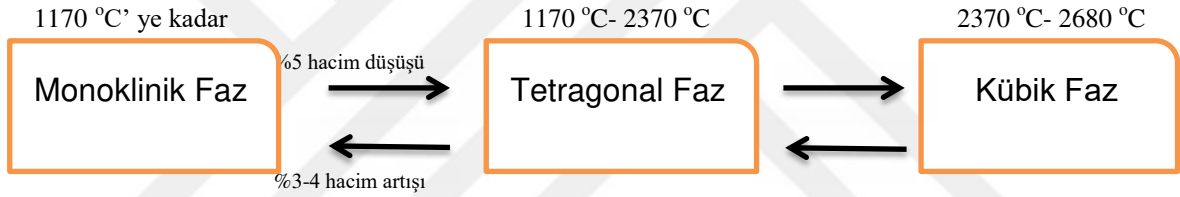
2.4.1. Zirkonyum Dioksit

Zirkonyum dioksit 3 farklı tipte bulunabilen polimorf bir malzemedir. Kristal yapısı değişken bir materyal olan zirkonya; monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere 3 ana fazda bulunmaktadır.



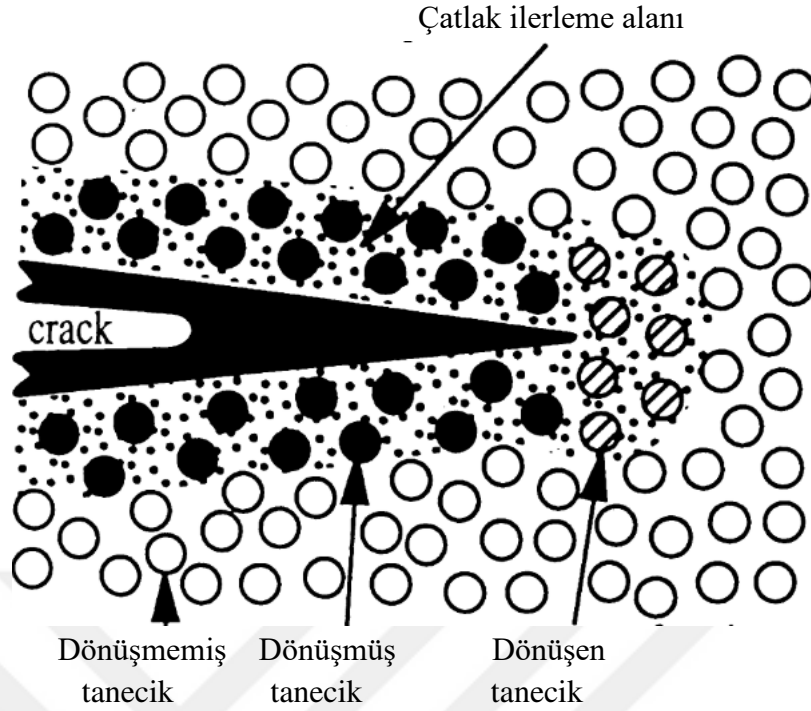
Şekil 2.1. Zirkonyum dioksitin kristal yapıları, a) Kübik yapı (c-ZrO₂), b) Tetragonal yapı (t-ZrO₂), c) Monoklinik yapı (m-ZrO₂)

Oda ısısında monoklinik fazda olan saf zirkonya, 1170 °C üzerinde daha yoğun bir yapı olan tetragonal faza geçmektedir. Bu faz değişimi ile beraber kitle ortalama % 5' lik bir hacim azalması göstermektedir. 1170 °C ve 2370 °C arasında tetragonal fazda stabil olan zirkonya, daha yüksek sıcaklıkta kübik kristal bir yapı kazanmaktadır.



Şekil 2.2. Zirkonyum dioksit seramiklerinin faz geçiş şeması.²⁸

Kitlenin soğutulması sırasında yaklaşık % 3-4' lük bir hacim artışına sebep olan t→m (tetragonal- monoklinik) faz değişimi meydana gelmektedir.²⁹ Hacim artışlarının gerilim streslerini baskı streslerine dönüştürerek mikro çatlakların ilerleyişini önlemesi özelliği ise transformasyon doygunluğu olarak adlandırılmaktadır. Zirkonyum dioksit bu sayede yüksek dayanıma sahip hale gelmiştir.³⁰



Şekil 2.3. Y-TZP' ye ait transformasyonel sertlik mekanizmasının şematik hali²⁴

2.5. Zirkonyum Dioksit Stabilizatörleri

Sinterleme işlemi sonrası ısı düşüşü ile birlikte zirkonyum dioksit stabil olmayan bir hale gelmektedir.³¹ Materyalin oda sıcaklığında metastabil olarak kalabilmesi için yapısına bazı stabilizatörler eklenmektedir. Bunlar itriyum, seryum, kalsiyum, magnezyum gibi elementlerdir.

Diş hekimliğinde sıklıkla itriyum stabilizatörü kullanılmaktadır.³² Saf zirkonyum dioksit ağırlığının % 3-5 oranında itriya ilave edilmesiyle birlikte itriya tetragonal zirkonya polikristalin (Y-TZP) elde edilmektedir.³³ Y-TZP anterior ve posterior bölgelerde tek üye kronlar veya 3- 4 üyeli köprüler şeklinde uygulanabilirler, kantilever protez tasarımında kullanımları ise kontrendikedir.³⁴ % 8 mol'den fazla itriya ilave edildiği durumda ise faz değişimi engellenmiş olur. Oda sıcaklığında tamamen stabilize kübik kristal bir yapı elde edilmiş olur.³⁵

Diş hekimliğinde kullanılan zirkonya tipleri:^{11,36}

- Alümina ile güçlendirilmiş zirkonya (ZTA)
- Magnezyum katyonlu parsiyel stabilize zirkonyum dioksit (Mg-PSZ)
- İtriya katyonlu zirkonyum dioksit polikristali (Y-TZP)' dir.

Alümina ile güçlendirilmiş zirkonya (ZTA), zirkonyumun stres bağımlı transformasyon özelliği ve alümina matriksin birleştirilmesiyle sağlanan avantaj, zirkonya ile güçlendirilmiş alümina yaklaşımının oluşmasına sebep olmuştur. Bu sayede In-ceram zirkonya üretilmiştir. In-ceram zirkonya 1100 °C’de iki saat süreyle sinterlendikten sonra cam infiltrasyonu gerçekleştirilmektedir. Cam faz son halini almış yapının yaklaşık % 23’ünü oluşturmaktadır. Bununla birlikte In-ceram zirkonyalar, Y-TZP’ye kıyasla daha düşük mekanik özelliklere sahiptirler.^{37,38}

Magnezyum katyonlu parsiyel stabilize zirkonyum dioksit (Mg-PSZ) bileşimi %8-10 mol MgO ihtiva etmektedir. Mg-PSZ yapısı içinde pörözitelerin varlığı ve 30-60 µm gibi büyük gren boyutlarının aşınmalara neden olması materyalin başarıya ulaşmasını engellemiştir.³⁹

İtريا katyonlu tetragonal zirkonyum dioksit polikristalinin (Y-TZP) stabilizasyonu amacıyla yapıya %3 mol itriyum oksit (Y₂O₃) eklenmesi sırasında, Y⁺³ ve Zr⁺⁴ katyonları ile oksijen anyonlarının elektriksel nötralizasyonları meydana gelmektedir.

Oda sıcaklığında Y-TZP’nin tetragonal fazda bulunabilmesi ve üstün mekanik özellikleri, içerdiği itriyum oksit miktarı ve yapıyı oluşturan tanecik boyutları ile doğrudan ilişkilendirilmiştir.^{11,27} Yapıya eklenen itriyum oksit miktarı oldukça az tutulmalıdır. Aksi takdirde oksit konsantrasyonun artması, tetragonal faz yerine kübik fazın nükleasyonuna izin verebilir ve daha düşük kırılma dayanımı ile sonuçlanabilir.⁴⁰ İdeal kırılma dayanımı için ise tanecik boyutu yaklaşık 0,3 µm olmalıdır. Kritik tanecik boyutu (<1 µm) üzerine çıkıldıkça spontan tetragonal → monoklinik faz değişimleri sonucunda daha az stabil bir yapı meydana gelmektedir. Çok küçük tanecik boyutlarının (0,2 µm) tercih edilmesi durumunda ise faz değişimleri mümkün değildir fakat materyalin kırılma tokluğu azalmaktadır.⁴¹

Çizelge 2.1. Y-TZP'nin karakteristik özellikleri

Özellikler Y-TZP	
Kimyasal bileşim (%)	$ZrO_2 + 3 \text{ mol } Y_2O_3$
Yoğunluk (g/cm ³)	> 6
Porozite (%)	< 0,1
Eğme dayanımı (MPa)	900-1200
Basma dayanımı (MPa)	2000
Young modülü (GPa)	210
Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2})	7-10
Isıl genleşme katsayısı (K ⁻¹)	11×10^{-6}
Isıl iletkenlik (W m K ⁻¹)	2

Tanecik boyutlarını etkileyen bir diğer faktör de sinterleme koşullarıdır. Sinterlemenin tanecik boyutları üzerine etkisine bağlı olarak Y-TZP'nin stabilite ve mekanik özellikleri de değişiklik göstermektedir. Sinterleme esnasında sıcaklığın yüksek ve sürenin uzun uygulanması sonucunda tanecik büyümesi ile karşı karşıya kalınmaktadır.⁴²

2.6. Zirkonyum Dioksit Blokların Üretimi

Dental alanda kullanılan zirkonyum dioksit bloklar üretildikleri sistemlere bağlı olarak bükülme dayanımları 900 MPa ile 1200 MPa aralığında değişiklik göstermektedir.⁴³

Üretim şekillerine göre itriya içeren zirkonyum dioksit bloklar:²⁷

- Sinterlenmemiş (Green Stage) zirkonyum dioksit
- Pre-sinterize zirkonyum dioksit
- Sinterize zirkonyum dioksit

2.6.1. Sinterlenmemiş Zirkonyum Dioksit (Green Stage, Dry Pressed Zirconia)

Y-TZP tozu ve blok haline gelmelerini sağlayan bir matriksten oluşmaktadırlar. Blok ağırlığının yaklaşık %2'lik kısmında ZrO_2 'den ayrılması çok zor olan hafniyum oksit (HfO_2) bulunmaktadır. Bloklar, soğuk izostatik basınç tekniği kullanılarak

üretilmektedirler. Y-TZP tozlarının sinterleme yapılmaksızın yalnızca basınç altında sıkıştırılmaları sonucunda gerçekleştirilmektedir. Bu üretim tekniği ile kolay işlenebilen ve tebeşir kadar yumuşak bloklar elde edilmektedir. Aşındırma sonrası uygulanan sinterleme işlemleri ile daha yoğun ve dayanıklı hale gelirler ancak % 20-30 oranında büzölmeye uğramaktadırlar. Sinterlenmemiş zirkonyum dioksit bloklardan kazınan kronlar normal boyutlarından % 20-25 daha büyük hazırlanmaktadır.^{24,27,28,44}

2.6.2. Pre-sinterize Zirkonyum Dioksit

Bu tip bloklar, non-HIP(non-Hot Isostatically Pressed) zirkonya olarak da adlandırılmaktadırlar. Isı ile presleme denilen bu işlem seramik endüstrisinde kullanılan bir sinterleme tekniğidir. Sinterlenmemiş zirkonyum dioksit blokların 500 °C’de yaklaşık 30 dakika fırınlanması ile elde edilmektedirler. Nihai sinterleme işlemi sırasındaki sıcaklık 1350 °C- 1550 °C aralığında olup 2-5 saat süre ile gerçekleştirilir. Sistem sıcaklığı 1000 °C’ye ulaştığında %20 oranında büzölme meydana gelmektedir.^{24,27,28,44}

2.6.3. Sinterize Zirkonya (HIP/ Hot Isostatically Pressed)

Tam sinterize zirkonyum dioksit bloklar HIP-zirkonya olarak da adlandırılmaktadırlar. % 95 oranında yoğunluğa ulaşılması amacıyla 1300 °C’de ön sinterizasyon işlemine tabi tutulurlar. Sonrasında ise Argon gazı yardımıyla sinterleme ısısı 1400 °C –1500 °C’ye yükseltilir. Sıcak izostatik sinterleme (Hot isostatic pressing) işlemi sayesinde % 99 oranında yoğunluğa sahip bloklar elde edilmektedir. Bu işlem sonucunda rengi gri-siyaha dönüşen yapı, oksitlenip beyazlaşınca kadar bir atmosfer basıncında sinterlemeye devam edilir.⁴⁵ Sinterleme işlemlerinin tamamlanmasının ardından kazıma işlemleri gerçekleştirilmektedir. Üretimin herhangi bir büzölme olmaksızın gerçekleşmesi nedeniyle kronlar gerçek boyutlarında hazırlanmaktadır.^{37,46}

Sinterlenmemiş (Green stage) bloklar kuru karbid frezler, pre-sinterize bloklar su soğutması altında karbid frezler, tam sinterize bloklar ise su soğutması altında elmas frezler yardımı ile makinelenebilmektedir.⁴⁷ Bloklar üzerinde gerçekleştirilen frezeleme işlemleri, sinterlenmemiş ile pre-sinterize bloklar için yumuşak makineleme ve tam sinterize bloklar için ise sert makineleme olarak adlandırılmıştır.⁴⁸ Tam sinterize bloklar

için yapılan sert makineleme aşındırma açısından cihazlar üzerinde daha fazla hasar oluşturan, uzun zaman alan ve pahalı uygulamalardır.^{45,49}

2.7. Sinterleme

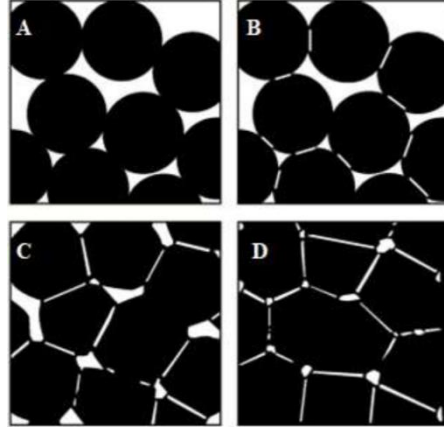
Seramik ve metal partiküllerinin mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesini sağlayan bir toz birleştirme tekniğidir. Materyale özgül ergime sıcaklıklarının 2/3'üne yakın ısı işlem uygulanarak, toz partiküller arası temas noktalarında ki mevcut porların azaltılması amaçlanır. Bu sayede partiküllerin temas noktaları artırılarak ve bağlanarak kompakt yapıların oluşması sağlanmaktadır.⁵⁰ Partiküller arası bağlanmalar genellikle katı halde atom hareketleriyle olduğu gibi sıvı faz oluşumu ile de gerçekleşebilmektedir.⁵¹

2.7.1. Sinterleme Parametreleri

Toz materyal ve sinterleme prosesi ile ilgili parametreler sinterlenmiş nihai malzemenin mikro yapısını etkilemektedir. Toz materyal ile ilgili parametreler; kimyasal içerik, tanecik boyutu, tanecik şekli, toz boyut dağılımıdır. Sinterleme prosesi ile ilgili parametreler ise ısıtma hızı, sıcaklık, basınç, atmosfer ve soğutma hızıdır.^{50,52}

2.7.2. Sinterleme Aşamaları

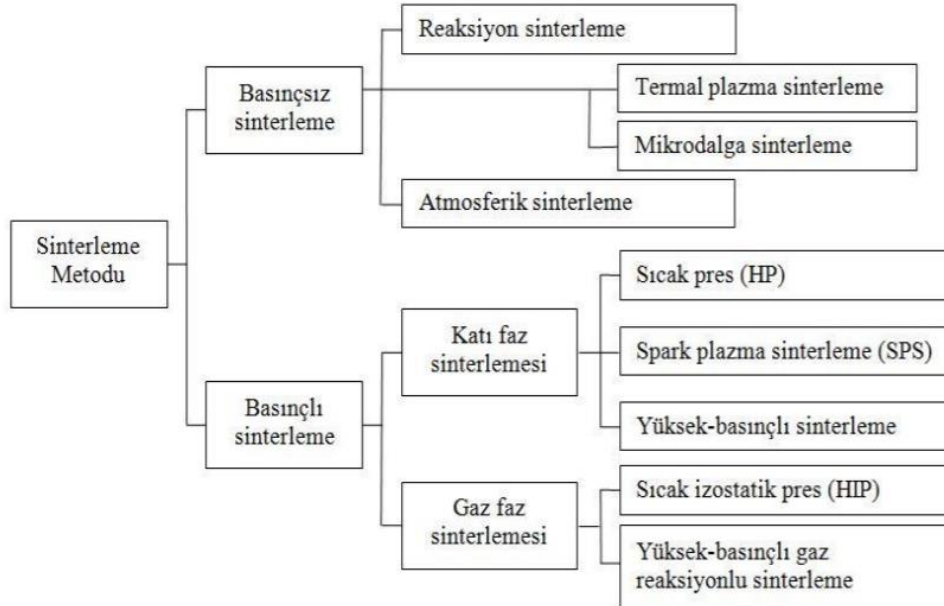
Toz partiküllerin sinterlenmesi ile tanecikler arası temas noktaları artar, boyun oluşumları görülür. Boyun sayılarının artmasını takiben tanecik büyümesi meydana gelmektedir. Bu şekilde partiküller birbirlerine yaklaşmaya devam ettikçe ise pöröziteler azalır. Sinterlemenin tamamlanmasına doğru ise partiküller arası porlar, tanecik sınırlarında meydana gelen difüzyon ile kapatılmaktadır.⁵³



Şekil 2.4. Sinterleme aşamaları: (A) Ham yoğunluktaki malzeme, (B) Boyun oluşumu, (C) Gözeneklerin küçülmesi, (D) Yoğunlaşma, porların kaybolması, tane sınırlarının oluşması⁵⁴

2.7.3. Sinterleme Metotları

Toz partiküllerinin densifikasyonu esnasında materyali doğrudan etkileyen sinterleme sıcaklığı, basınç, ortalama tane büyüklüğü ve gaz atmosferi gibi kontrol edilebilen faktörler mevcuttur. Ayrıca kontrol edilmesi daha güç olan tane büyüklüğü ve paketlenme yoğunluğu gibi faktörlerin de materyaller üzerinde etki gösterdikleri bilinmektedir. Yapının yoğunlaştırılması için ise farklı sinterleme yöntemleri ve mekanizmaları mevcuttur.⁵⁵



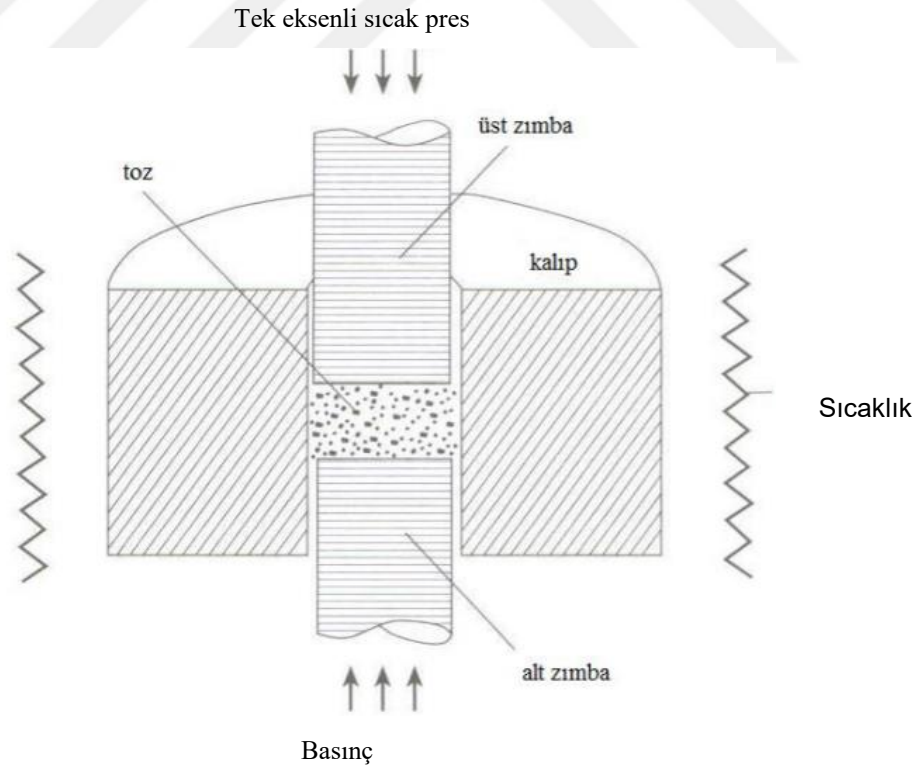
Şekil 2.5. Sinterleme metotlarının sınıflandırılması⁵⁵

2.7.3.1. Basınçlı Sinterleme

Basınçlı sinterleme metodunda daha yoğun yapılı materyallerin elde edilmesi amacıyla sinterleme prosedürleri sabit veya değişken basınç uygulamaları altında gerçekleştirilmektedir. Basınç sayesinde toz partiküller arasındaki temas noktaları artırılır ve sinterleme için gerekli itici güç elde edilir. Ayrıca basınç desteği sayesinde tanecik büyüme hızı etkilenmeden yoğunlaşma sağlanır.⁵⁶

2.7.3.1.1. Sıcak Presleme (Hot Pressing)

Bir kalıp içerisine yerleştirilen toz materyallerine aksiyal presleme ve sıcaklık uygulayarak gerçekleştirilen bir işlemdir. Geleneksel sinterleme metotlarından farklı olarak basınç ve sıcaklık faktörlerinin bir arada uygulanması sayesinde daha düşük sıcaklık ve sürelerde sinterleme sağlanmaktadır. Ancak büyük ısı kütleleri nedeniyle sinterleme süresi yine de saatler almaktadır. Kullanılan kalıp materyaline göre değişkenlik gösterse de sistemin çıkabileceği en yüksek sıcaklık 2200 °C'dir. Sistem içerisinde uygulanan en yüksek basınç değeri ise 50 MPa'dır.^{56,57}



Şekil 2.6. Sıcak presleme sistemin şematik görünümü⁵⁶

2.7.3.1.2. Sıcak İzostatik Presleme (Hot Isostatically Pressing)

Sıcak izostatik presleme oldukça yaygın bir kullanım alanı olan basınç destekli bir toz birleştirme yöntemidir. Diş hekimliği alanında özellikle tam sinterize zirkonya blokların üretimi için bu sistemlerden faydalanılmaktadır. Toz materyaller üzerinde oluşturulan sıkıştırma sayesinde % 99'lara varan yoğunluk değerleri elde edilir.⁵⁸ Sıcak presleme ve spark plazma sinterlemelerinde ki tek eksenli basınç uygulamasından farklı olarak basıncın tüm eksenlerden eş zamanlı ve eşit oranda uygulandığı bir sinterizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Basınç uygulaması ise sistem içerisinde kullanılan argon veya azot gazları sayesinde elde edilmektedir.⁵⁹

Sıcak izostatik presleme sistemi dahilinde sinterizasyona tabi tatalacak toz materyallerin cinsine göre uygulanacak tepe sıcaklık 2200 °C'ye kadar çıkarılabilmektedir. İşlem boyunca 200-300 MPa aralığında basınç uygulanarak sinterleme desteklenmektedir.⁶⁰

Toz materyaller deforme olabilen bir kalıp içerisine yerleştirildikten sonra vakumlanmaları ve ardından sıcaklık ve basınç altında sinterlenmeleri ile işlem tamamlanmaktadır.⁶¹

2.7.3.1.3 Spark Plazma Sinterleme (SPS)

Spark plazma sinterleme tekniği ilk olarak 1930'da gündeme gelmiş olsa da bu sistemleri ticarileştirebilecek yeterli teknolojik imkanlar henüz mevcut değildi. 1960'lı yılların başına gelindiğinde ise SPS metodu teknik olarak daha da geliştirildi ve Japonya'da çeşitli araştırma laboratuvarlarında çalışmalara devam edildi. Nihayet darbeli doğru akıma dayanan spark plazma sinterlemesi, Tokyo Üniversitesi'nden Kiyoshi Inoue tarafından tam olarak icat edildi ve patentlendi. 1990 yılında Kiyoshi Inoue'nun patentlerinin sürelerinin dolmasının ardından Japon şirketleri (özellikle Sumimoto Coal Mining Co. ,Ltd.) SPS makineleri üretmeye başladılar. Daha sonra ise Almanya'da ki FCT Systeme GmbH ve ABD'de ki Thermal Technology LLC, Inc. gibi şirketlerin de üretime girmesi ile birlikte SPS sistemleri endüstriyel anlamda ilgi odağı haline gelmiş ve küresel anlamdan geniş bir pazar elde etmişlerdir.⁶²

Sinterleme, tozları ergime noktalarından daha düşük sıcaklıklarda sabitleme ve birleştirme işlemi ifade etmektedir. Partiküller arasında ki difüzyonel kütle taşınımı sayesinde birleşme ve daha yoğun cisimlerin oluşumu meydana gelmektedir.⁵⁷

Spark plazma sinterlemesi darbeli doğru akım ile oluşturulan elektrik deşarjına dayanan ve basınç altında gerçekleştirilen bir sinterleme işlemini ifade etmektedir. Spark plazma sinterlemesi deforme edilebilirliği düşük olan yüksek sıcaklıklı malzemelerin, daha önce elde edilememiş yapılara dönüştürülmesinde önemli avantajlar sağlamak amacıyla ortaya çıkan bir toz birleştirme tekniğidir.⁶³ SPS sistemleri içerisinde metaller, seramikler, kompozitler, biyomalzemeler ve polimerler gibi çok çeşitli tozların birleştirme işlemleri gerçekleştirilebilmektedir. İletken veya iletken olmayan toz materyallerin de sinterlemesi mümkündür.⁶⁴

SPS sistemlerinde sıcaklık ve basıncın eş zamanlı olarak uygulanması sayesinde yüksek yoğunluklu ve kompakt yapıli ürünler elde edilebilmektedir. SPS prosesleri dahilinde yüksek ısıtma hızı, düşük sinterleme sıcaklıkları ve daha kısa sinterleme süreleri sayesinde üstün özelliklere sahip üretimler gerçekleştirilmektedir.⁶⁵ SPS yönteminde kullanılan sıcaklık geleneksel sinterleme yöntemlerine göre 200 °C- 1000 °C daha düşük olduğu için ‘düşük sıcaklık sinterleme tekniği’ de denilmektedir. Diğer sinterleme tekniklerinden farklı olarak düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve çok daha kısa sinterleme süresi sayesinde toz partiküller arası tane büyümesine izin vermeksizin materyalin yoğunlaşması sağlanır. Sinterleme sırasında yapı içerisinde ki plastik transformasyonun ilerlemesi ile birlikte % 99’dan fazla yoğunluklu üretimler gerçekleştirilmektedir. Ayrıca istenmeyen reaksiyonların önüne geçilmekte ve istenmeyen fazların oluşumu engellenmektedir.^{64,66}



(a)

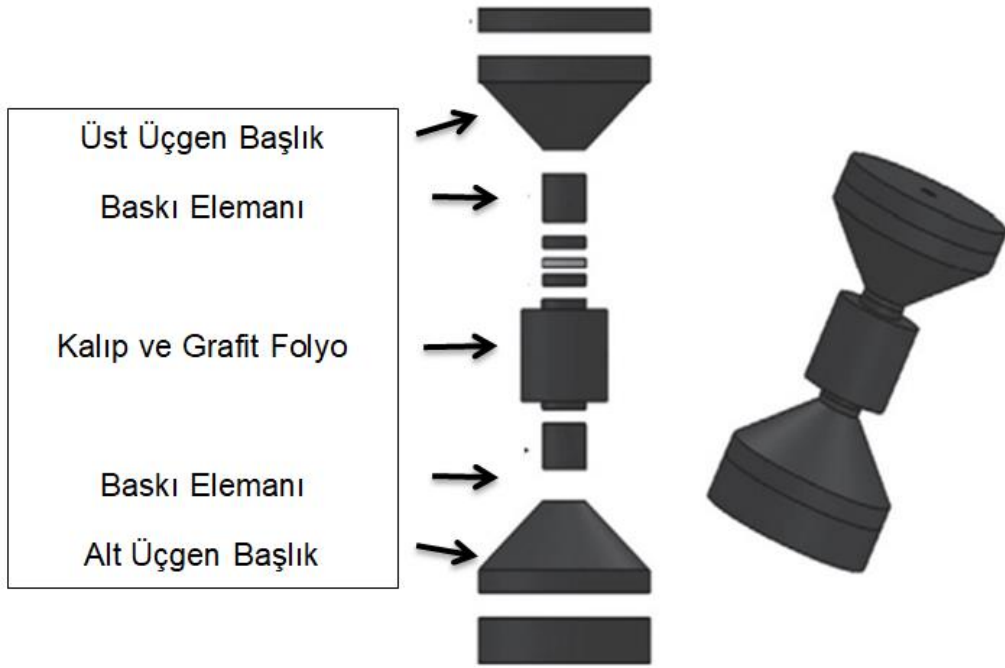


(b)

Şekil 2.7. (a) Spark plazma sinterleme cihazı, (b) Sistem jeneratörü

2.7.3.1.3.1. SPS Komponentleri

- Spark plazma sinterleme fırını: Fırın haznesi 1×10^{-4} mbar'lık bir vakuma (en azından soğuk koşullarda) ve 2200 °C'ye kadar sinterleme sıcaklığına dayanmalıdır.
- Fırın için güç kaynağı: Fırına gelen güç beslemesi, vakum/argon/azot atmosferinde en az 800 °C/dk varan bir ısıtma hızı ile 2200 °C'ye kadar bir sıcaklığa ulaşmak için yeterli olmalıdır. Giriş güç kaynağı 415 VAC $\pm$ %10,50 Hz olmalıdır. Çoğu SPS cihazı 12:2'lik bir darbeli akım dizisine sahiptir.
- Vakum ve pompalama sistemi: Minimum 5×10^{-2} mbar ve 10^{-4} mbar kadar yüksek vakum tercih edilir.
- Pres sistemi: Tozu fırın haznesi içinde istenen basınçta sıkıştırmak için hidrolik kontrollü bir presleme sistemi kullanılır. 25 ton kuvvet yani yaklaşık ~250 kN'a kadar basınç uygulanabilir.
- Su dolaşım sistemi: Sistemin güvenli çalışabilmesi için su ve hava soğutma sistemi kullanılır.
- Gaz giriş sistemi: İnert/azot veya diğer gazları fırın içinden temizlemek için bir gaz giriş sistemi kullanılır.
- Kontrol ve enstrümantasyon sistemleri: Giriş gücü (voltaj/akım), vakum seviyesi, hidrolik pres, su sirkülasyon sistemi ve tüm güvenlik kilitleri kontrol konsolu aracılığıyla kontrol edilir.
- Sıcaklık ölçüm cihazları: Farklı sıcaklık aralıkları için uygun termokupllar (K tipi) ve bir IR pirometresi bulunur. IR pirometresi sıcaklığı 700 °C-2200 °C aralığında ölçmeli ve kontrol etmelidir. Numuneye yakın noktalar da ise termokupllar sıcaklığı ölçmelidir.
- Kalıp setleri: Set kalıp ve alt-üst baskı elemanlarından oluşur. Farklı boyutlar da numuneler elde etmek için yüksek yoğunluklu grafit veya tungsten karbid kalıp setleri kullanılır. Ayrıca kalıp setlerinin fırın haznesindeki alt-üst ram'lar arasında sabitlenmeleri için kullanılan grafit üçgen alt-üst başlıklar mevcuttur.^{52,55,57}



Şekil 2.8. SPS grafit kalıp seti⁵²

Genel olarak spark plazma sinterlemesi dört ana aşamada gerçekleşmektedir;⁶⁷

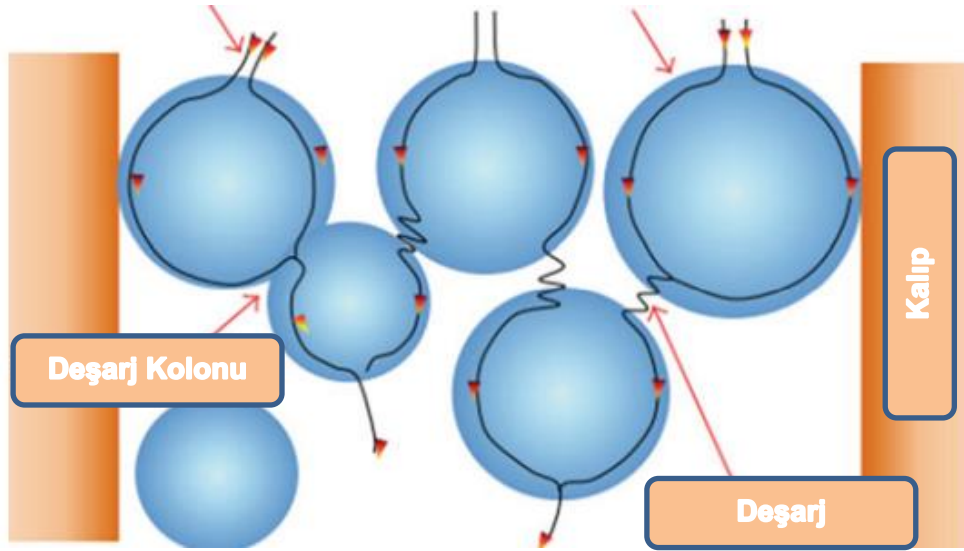
- Gazların uzaklaştırılması ve vakumun sağlanması ilk aşamadır.
- İkinci aşama da basınç uygulaması yapılmaktadır.
- Ardından üçüncü aşamada ise dirençli ısıtma gerçekleştirilmektedir.
- Dördüncü aşamaya gelindiğinde soğutma gerçekleştirilir ve proses tamamlanır.

Spark plazma sinterleme prosesi başlatılmadan önce sistemle uyumlu olan bilgisayar üzerinde tanımlanması gereken parametreler:⁶⁸

- Isıtma hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)
- Sinterleme sıcaklığı/Tepe sıcaklık
- Sinterleme süresi/Bekleme süresi
- Basınç uygulaması yapılacak aşamalar ve değeri (kN)
- Soğutma hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)

Sinterlemesi yapılacak olan toz materyalin karakteristik özelliklerine bağlı olarak tüm parametre değerleri sisteme tanımlanır ve ardından proses başlatılır. Prosesin başlamasıyla birlikte yukardan aşağıya darbeli doğru akım iletimi başlar. Darbeli doğru akımın grafit kalıplar ve içindeki toz materyali üzerinden iletmeye başlamasıyla

birlikte sistem sıcaklığı artış gösterir. Akım toz partikül yüzeyleri boyunca iletilir ve partiküller arası boşluklarda ve temas noktalarında spark deşarjları görülmeye başlar. Sistem sıcaklığının artmasıyla ve partiküller arası sparkların oluşmasıyla birlikte, kalıp ve toz hem dışarıdan hem de içeriden ısıtılmaktadır. Kullanılan darbeli akım sayesinde partiküller üzerinde birbiri ardına elektrik deşarjları görülür. Bu deşarjların tekrarlanmasıyla birlikte daha fazla sayıda spark deşarjı meydana gelir. Bir spark deşarjı meydana geldiğinde anlık olarak 1000 °C'lik lokal sıcaklıklar ve deşarj kolonları ortaya çıkmaktadır. Böylelikle partikül yüzeylerinde meydana gelen buharlaşma ve erimelerin ardından partiküllerin temas alanlarında boyunlar oluşmaktadır. Deşarjlar tekrarlanmaya devam ettikçe partiküller arasında ki boyun oluşumlarının artmasıyla sinterleme sağlanmaktadır.⁶⁹⁻⁷¹



Şekil 2.9. Darbeli akımın partikül yüzeyleri boyunca iletiminin şematik görünümü⁷⁰

2.8. Tam Seramiklerin Mekanik Özelliklerini İnceleme Yöntemleri

Dış hekimliği alanında özellikle ağız içerisine uygulanacak olan materyallerin dayanıklılık değerlerinin ve mekanik özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Dayanıklılık terimi ise dental materyallerin maruz kaldıkları kuvvetler sonucu kırılma anlarında kaydedilen en yüksek stres değerini ifade etmektedir. Seramikler gibi kırılgan malzemeler ile klinik başarıyı yakalayabilmenin en önemli unsurlarından biri de dayanıklılıktır.⁷²

Mevcut bir çok test yöntemi sayesinde dental materyallerin mekanik özellikleri ile ilgili bilgi sahibi olmak mümkündür. Bu amaçla makaslama, çekme, burma, yorgunluk

dayanımı, eğme (bükme) testleri uygulanabilirken, sertlik ölçümleri için ise Vickers, Knoop, Brinell, Rockwell Shore A ve nano-sertlik testleri uygulanabilmektedir.

Mekanik testler beş ayrı grupta sınıflandırılmıştır:⁷³

- Makaslama Testi (Shear Test)
- Çekme Testi (Tensile Test)
 - Mikrogerilim testi
 - Makrogerilim testi
- Bükme Testi (Bending Test)
 - Tek eksenli (Üniaksiyal) bükme testi
 - Üç nokta bükme testi
 - Dört nokta bükme testi
 - Çift eksenli (Biaksiyal) bükme testi
 - Çember üzerine çember (ring-on-ring)
 - Çember üzerine top (ball-on-ring)
 - Üç top üzerine piston (piston-on-three balls)
- Burkulma Testi (Torsion Test)
- Basma Testi (Compressive Test)

2.8.1. Bükme Testleri

Seramik materyallerin mekanik özelliklerinin değerlendirilmesi konusunda bükülme dayanımı testleri oldukça önemlidir. Seramik yapılar içindeki mikro çatlakların etrafında yoğunlaşan gerilim streslerine bağlı olarak materyalin mekanik özellikleri zayıflamaktadır. Çünkü bu materyaller gerilim altında baskı streslerine göre daha dayanıksızdırlar. Bükülme dayanımı terimi ise bir kirişin iki ucu desteklenerek ortasından kuvvet uygulandığı zaman, o kirişin gösterdiği mukavemeti ifade etmektedir. Tek eksenli ve çift eksenli olmak üzere farklı yöntemler ile bükme testleri gerçekleştirilebilmektedir.

2.8.1.1. Tek eksenli (Üniaksiyal) Bükme Testi

Üç nokta ve dört nokta bükülme testleri kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO 6872) ve Amerikan Dış

hekimleri Birliği (ADA) tarafından üç nokta bükme testlerinin dental seramiklerin dayanıklılıklarının tespitinde uygun ve güvenilir bir metot olduğu belirtilmiştir.⁷⁴

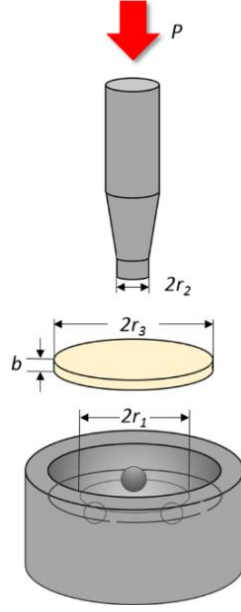
Üç nokta bükölme testi, dikdörtgen şeklindeki örneklerin iki silindirik destek üzerine yerleştirilmelerinin ardından orta noktalarından yük uygulanması suretiyle gerçekleştirilen bir yöntemdir.¹⁰

Dört nokta bükölme testi de dikdörtgen şekilli örnekler ile gerçekleştirilmektedir. Benzer şekilde iki destek üzerine yerleştirilen örneklere iki ayrı noktadan yük uygulanmaktadır. Yük uygulanan iki nokta ise her bir destekten aralarındaki mesafenin dörtte biri kadar uzaklıkta konumlandırılmaktadır.⁷⁵

2.8.1.2. Çift Eksenli (Biaksiyal) Bükme Testi

Seramik materyallerin biaksiyal esneme dirençlerinin ortaya konuduğu test yöntemidir. Disk şeklindeki örneklerin merkez noktalarından dik bir şekilde kuvvet uygulanmaktadır. Maksimum stresler merkezi noktalarda yoğunlaşmaktadır. Buna bağlı olarak örneklerin kenar hatalarından kaynaklanabilecek sorunlarla daha az karşılaşmaktadır.^{76,77} Çift eksenli bükme testleri üç ayrı şekilde yapılabilir.⁷⁸

- Çember üzerine çember (ring-on-ring) : Daha küçük çaplı ancak eş merkezli bir halka destek üzerine disk şeklinde ki örneklerin yerleştirilmesi suretiyle uygulanmaktadır.
- Çember üzerine top (ball-on-ring) : Disk şekilli örneklerin bir halka ile desteklenmesinin ardından kuvvet yüklemesinin küre şeklinde ki bir aparat ile yapıldığı test yöntemidir.
- Üç top üzerine piston (piston-on-three balls) : ISO 6872 tarafından standardize edilmiş bir test yöntemidir. Çapı 10-12 mm olan hayali bir çember üzerine, aralarında 120° açı olacak şekilde yerleştirilmiş 2,5– 6,5 mm çaplı çelik toplar destek olarak kullanılmaktadır. Test edilecek olan disk şekilli örnekler eş merkezli olacak şekilde çelik toplar ile desteklenmektedir. Ve uç çapı $1,4 \pm 0,2$ mm olan düz metal bir piston ile $1 \pm 0,5$ mm/dk çapraz kafa hızında merkez noktadan yüklemeler yapılmaktadır. Ve uygulanan kuvvetlerin eşit dağılımını sağlayabilmek adına 0,5 mm'lik polietilen yapraklar örneklerin alt ve üst yüzeylerine yerleştirilerek testler gerçekleştirilmektedir.⁷⁹



Şekil 2. 10. Biaksiyal bükme testi şematik görünümü⁸⁰

Biaksiyal esneme direnci formülü:⁸¹

$$S = - 0.2387 P (X - Y) / d^2$$

S: Esneme Direnci Kuvveti

P: Kırılma esnasında ki maksimum kuvvet

d: Örnek Kalınlığı (mm)

$$X = (1 + \nu) \ln(r_2 / r_3)^2 + [(1 - \nu) / 2] (r_2 / r_3)^2$$

$$Y = (1 + \nu) [1 + \ln(r_1 / r_3)^2] + (1 - \nu) (r_1 / r_3)^2$$

ν : Poisson Oranı (0,25)

r_1 : Çelik topların yerleştirildiği hayali çemberin yarıçapı (mm)

r_2 : Yükleme yapılan piston ucunun yarıçapı (mm)

r_3 : Örnek yarıçapı (mm)

2.9. Sertlik Testleri

Seramik materyallerin mekanik özelliklerini ortaya koymak amacıyla sıklıkla kullanılan ve oldukça önemli olan mekanik testlerden biridir. Sertlik terimi materyal

yüzeyi ile temas halinde bulunan batıcı uçların meydana getirdiği penetrasyona karşı gösterilen direnci ifade etmektedir.⁹ Başka bir ifadesi ise herhangi bir sert cismin yarattığı plastik deformasyona karşı gösterilen dirençtir. Özellikle ağız içerisinde çok çeşitli kuvvetlerin etkisi altında kalan protetik restorasyonların mevcut formlarının korunabilmesi için yüksek yüzey sertliği değerlerine sahip olmaları gerekmektedir.^{82,83}

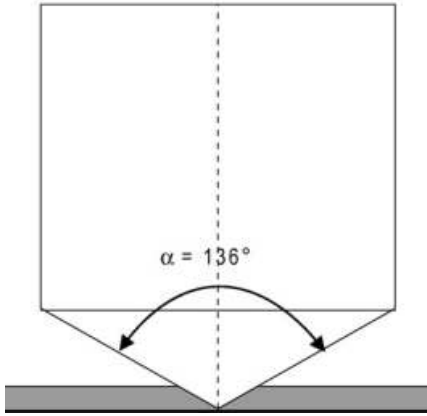
2.9.1. Vickers Mikrosertlik Testi

Protetik materyallerin yüzey sertliklerinin değerlendirilmesinde sıklıkla Vickers mikrosertlik testi tercih edilmektedir. Vickers test metodunun kendine has, kare tabanlı, tepe açısı 136° olan piramit şekilli bir elmas ucu vardır. Vickers uç yardımı ile cilalı ve düz yüzeyli örnekler üzerine kuvvet uygulanmaktadır. Bu test cihazları ile 100– 2000 gr-kuvvet aralığında yük uygulaması yapılabilmektedir. Belirlenen kuvvetin yaklaşık $15 \pm 0,2$ sn süre ile uygulanması sonucunda dörtgen formlu izler oluşturulmaktadır.⁸⁴ Dörtgenlerin köşegen uzunluklarının mikroskop büyütmesi altında ölçülmesi sonucunda oluşturulan izlerin yüzey alanları hesaplanmaktadır. Uygulanan yükün, elmas ucun örnek üzerinde oluşturduğu izin alanına bölünmesi ile birlikte ‘Vickers Sertlik Değeri(VHN)’ elde edilmektedir.⁸⁵

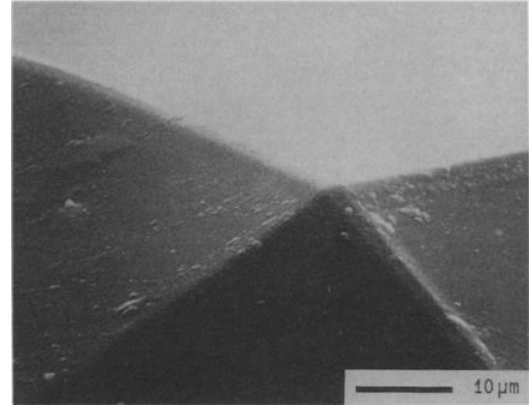
Vickers sertlik değeri formülü:

$$HV = 1,854 \times \frac{F}{(\text{Taban Köşegeni})^2} \quad (\text{kg-kuvvet/mm}^2)$$

Vickers uç yardımı ile örnek yüzeyinde oluşturulan izlerin büyüklüğü ile ters orantılı olarak materyallerin sertliği ile ilgili bilgi sahibi olunabilmektedir.⁸⁶



Şekil 2.11. Vickers sertlik testi indenter şematik görünümü⁸⁷



Şekil 2.12. Vickers indenter geometrisinin yüksek büyütme altında görüntüsü⁸³

2.10. Seramik Yüzeylerinin Topografik İncelemesi

2.10.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

1986 yılındaki icadından bu yana atomik kuvvet mikroskobu çok çeşitli sert ve yumuşak malzemelere ait mikro ve nano ölçekli yüzey özelliklerinin topografik analizini gerçekleştirmek için kullanılan bir cihazdır.⁸⁸ Atomik kuvvet mikroskobu ile elde edilen çözünürlük bir kaç nanometre ölçeklidir ve diğer tekniklerden en az 1000 kat daha fazladır. AFM cihazları, yüzey topografisinin üç boyutlu görüntülemesinin yanında yüzey pürüzlülüğü parametrelerini de rakamsal olarak verebilmektedirler.⁸⁹

Örnek yüzeyi üzerinde ölçüm yapan bir prob (Si_3N_4 yapılı), yüzey ve prob arasındaki kuvvet etkileşimini algılayan elastik bir destek(cantilever) ve bu parçaların uzaysal konumunu ayarlayan piezoelektrik güç devrelerinden oluşan sistemlerdir. Bu şekilde yüzey ile prob arasındaki etkileşimler sonucunda cantilever ile algılanan hareketlerin x, y ve z düzlemlerinde kaydedilmesi ile veriler oluşturulmaktadır.⁹⁰

2.10.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope/SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, tercih edilen büyütme ile örnek yüzeylerinin mikroskobik inceleme ve analizlerinin yapılmasına imkan veren cihazlardır. TEM cihazı ile incelemeye başlamadan önce iletkenliği sağlamak amacıyla örnek yüzeyleri ince bir tabaka altın ile kaplanmaktadır. Örnek yüzeylerindeki atomlar ile TEM cihazının odaklayıp gönderdiği elektron demetleri arasında meydana gelen etkileşimlerin temel

alındığı sistemlerdir.⁹¹ Cihazın gönderdiği yüksek enerjili elektronların örnek yüzeyine çarptığı bölgelerde ki atomlardan sekonder elektronlar saçılır. Cihaza ait özel dedektörler sayesinde yakalanan elektronlar ise elektriksel sinyallere dönüştürülmektedirler. Oluşturulan elektriksel sinyaller ise yüzey görüntüsünün bilgisayar ekranına aktarılmasını sağlamaktadırlar. Ayrıca detektörlere ulaşan sekonder elektron miktarı ile doğru orantılı olarak daha parlak yüzey görüntüleri elde edilmektedir.⁹²

2.11. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

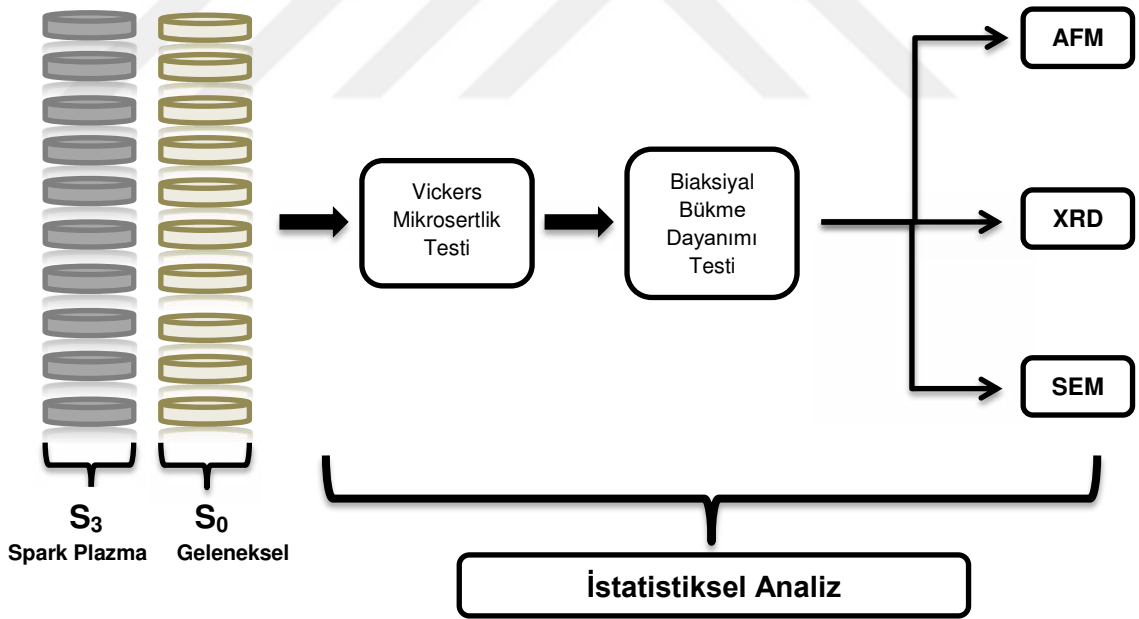
Kristal yapılı materyaller olan seramik ve metal moleküllerinin geometri ve şekillerinin ortaya konmasını sağlayan bir analiz yöntemidir. Fiziksel ve kimyasal etmenler sonucunda bu kristal yapılar üzerinde meydana gelen değişikliklerin de incelenmesini sağlayan cihazlardır.

X-ışınları yüksek enerjiye ve aynı zamanda düşük dalga boyuna sahip elektromanyetik ışımalardır. Öncelikle X-ışınları incelenecek materyal üzerine gönderildiğinde yüzeyde absorbe edilmektedirler. Absorbe edilen X-ışını ise kristal yapıya ait elektronları yörünge değiştirmeye zorlamaktadır. Yörüngesi değiştirilebilen elektronlar ise birer X-ışını kaynağı haline gelirler ve X ışıını yapmaya başlarlar. Saçılan ve kırılan X-ışınları ise difraktometre tarafından algılanmaktadır. Difraktometre ise kırınımın hangi açılarda daha fazla olduğunu tespit ederek kristal yapının geometrisi ve şekli hakkında bilgi vermektedir.⁹³

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Örneklerin Hazırlanması

İn-vitro olarak gerçekleştirilen çalışmamızda, 3Y-TZP içerikli prefabrike zirkonya bloklar (Upcera Dental Zirconia Blank, Liaoning Upcera Co. Ltd., Çin) kullanılarak geleneksel sinterleme prosedürleri uygulandı. %3 mol oranına sahip itriyum oksit-zirkonyum dioksit toz karışımları (3Y-PSZ, Tosoh, Japonya) kullanılarak ise Spark plazma sinterleme prosedürleri uygulandı. Farklı sinterleme işlemleri sonucunda elde edilen örneklerin mekanik özellikleri biaksiyal esneme direnci ve Vickers mikrosertlik testleri ile değerlendirildi. Tüm örnekler yapısal analizlerini değerlendirmek amacıyla X-ışını kırınımı analizine (XRD) tabi tutuldu. Örnek yüzeylerinin topografik incelemelerini yapabilmek adına ise atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Çalışmamızın iş akışı Şekil 3.1 ile gösterilmiştir.



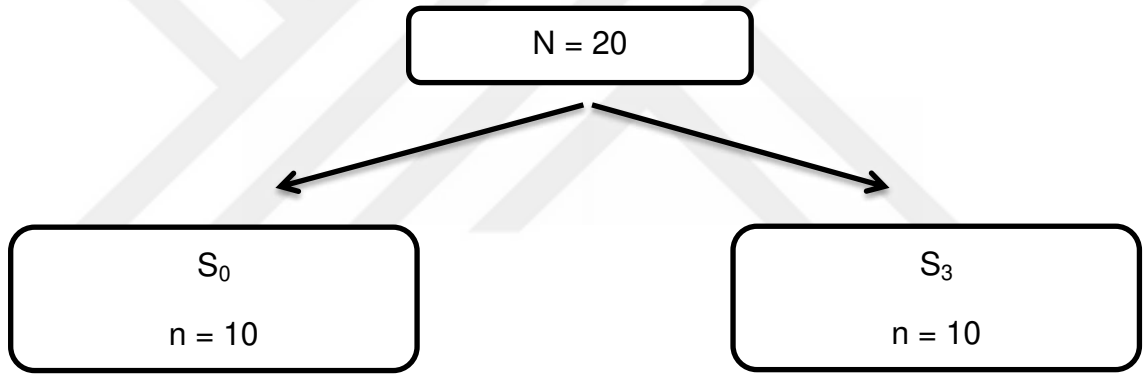
Şekil 3.1. Çalışmanın iş akışı

Çizelge 3.1. Çalışmamızda kullanılan malzemeler

Malzeme	İçerik (%)	Üretici Firma
Upcera Dental Zirconia Blank	% 3 mol Y_2O_3 , ZrO_2	Liaoning Upcera Co. Ltd., Çin
3 Y-PSZ	% 3 mol Y_2O_3 , ZrO_2	Tosoh, Japonya

Örnekler, farklı sinterleme işlemleri sonucunda mekanik ve yapısal olarak değerlendirilmek üzere; kontrol grubu S_0 ve deney grubu olarak S_3 olarak adlandırılmıştır. (n=10) (Çizelge 3.2)

Çizelge 3.2. Örnek gruplarının sınıflandırılması



3.1.1. Kontrol Grubu Örneklerinin Oluşturulması

Kontrol grubu örnekleri (Grup S_0) için 3Y-TZP prefabrike zirkonya bloklar (Upcera Dental Zirconia Blank, Liaoning Upcera Co. Ltd., Çin) kullanıldı (Şekil 3.2). Örnekler, 20x2 mm boyutlarında pelet formunda tasarlandı. Yapılan tasarımlar STL formatına çevrildi ve prefabrike zirkonya bloklar kullanılarak CAD/CAM sisteminin kazıma cihazı (Cerec Inlab MCX5, Sirona Dental Systems, Bensheim, Almanya) tarafından üretildi. Firma talimatlarına göre sinterlenmemiş örnekler elmas frezler yardımı ile kesilerek bloklardan ayrıldı. Örnekler üzerinde kalan çıkıntılar ise tungsten karbid frezler ile düzeltildi.



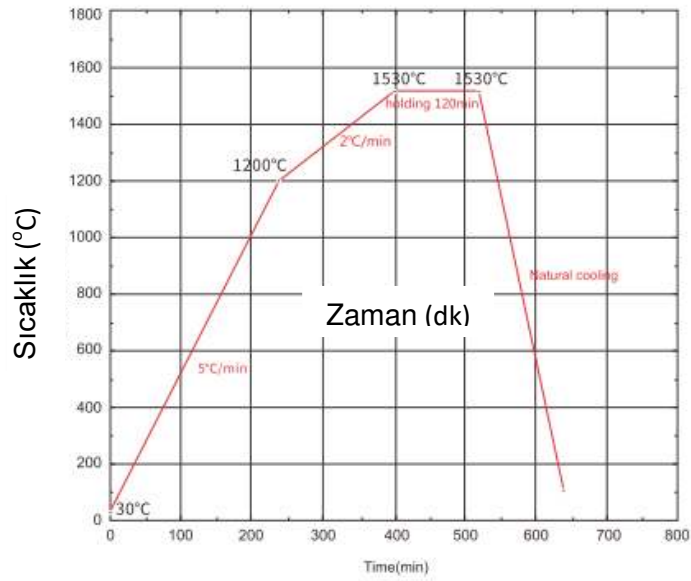
Şekil 3.2. (a) Prefabrike zirkonya bloklar, (b) STL format tasarımı

3.1.1.1. Kontrol Grubu Örneklerinin Sinterlenmesi

Kazıma işlemlerinin tamamlanmasının ardından ikinci ve son sinterleme prosedürü uygulandı. Sıcaklık artış hızı, sinterleme süresi, sıcaklık ve bekleme süresi gibi sinterleme parametreleri üretici firma talimatlarına göre uygulandı (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Geleneksel sinterleme parametreleri

	Isıtma	Isıtma	Bekletme	Soğutma
Sıcaklık (°C)	1200 °C	1200- 1530 °C	1530 °C	Oda sıcaklığına kadar
Süre (saat)	4 saat	2 saat 45 dk	2 saat	2 saat 30 dk



Şekil 3.3. Üretici firmaya ait geleneksel sinterleme grafiği⁵

Kontrol grubu örnekleri, son sinterleme işleminin de tamamlanması ile birlikte 600, 800, 1000 ve 1200 grit'lik SiC (silikon karbid) zımparalar ile polisaj yapıldı ve mekanik testler ile yapısal analizler için hazır hale getirildi.



Şekil 3.4. Sinterleme sonrası kontrol grubu örnekleri

3.1.2. Deney Grubu Örneklerinin Hazırlanması

Deney grubu (Grup S₃) örnekleri için % 3 mol itriyum oksit (Y₂O₃)- zirkonyum dioksitin (ZrO₂) homojen şekilde karıştırılması ile elde edilen toz (3Y-PSZ, Tosoh, Japonya) karışım kullanıldı. Kullanılan tozların tanecik boyutları 40 nm olup aynı zamanda % 99 saflıkta karışımlardır.

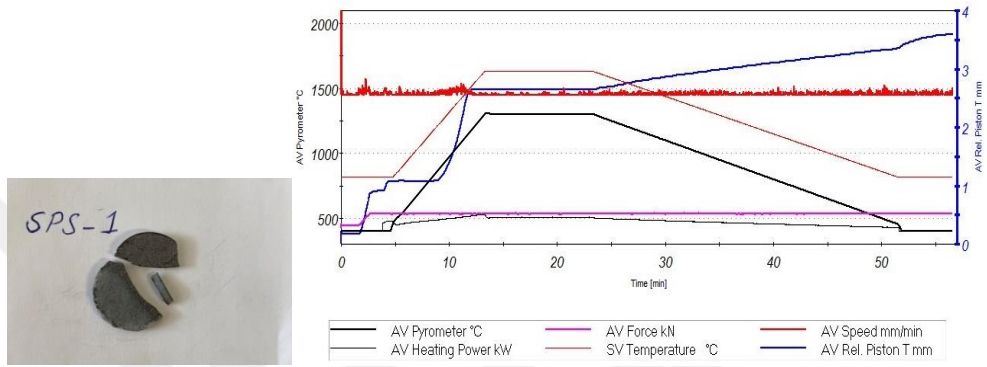
3.1.2.1. Pilot Çalışmalar

Öncelikle spark plazmanın 3Y-TZP üzerindeki etkilerini görmek, çalışmamızın metodolojisini buna göre oluşturmak amacıyla çok sayıda pilot çalışmalar gerçekleştirdik. Pilot çalışmalar sırasındaki hedeflerimiz ise;

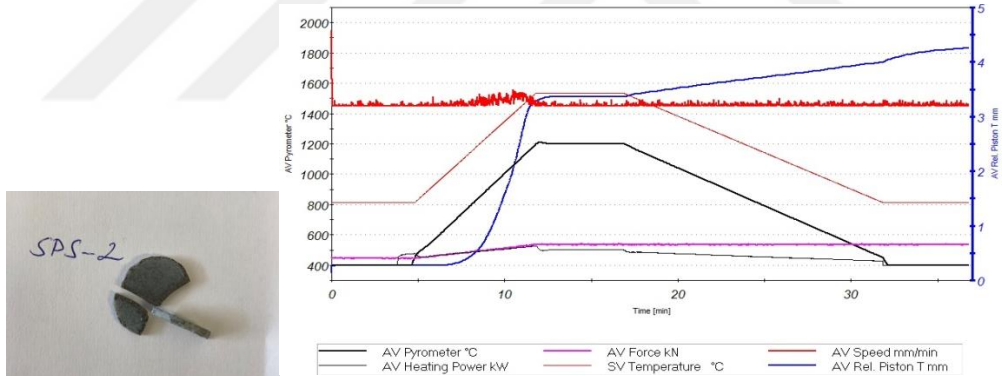
- Spark plazma cihazı ile uygun sinterleme grafiği elde etmek
- 3Y-TZP sinterizasyonunu sağlamak
- Sinterlenen örneklerin kalıptan tek parça halinde çıkarılabilmesi
- Çıkan örnek yüzeylerinden grafit folyoların uzaklaştırılması
- Çıkan örneklerin yoğunluk ölçümü ve ZrO₂'ye ait yoğunluğun sağlanması
- Yapısal bütünlüğünü koruyan, uygun yoğunluktaki örneklerin XRD ve SEM analizleri
- XRD analizi sonucunda ZrO₂'e ait XRD grafik paternini elde etmek

- SEM analizi sonucunda yoğun, tek fazlı örnek yüzeylerini gözlemlemek şeklindedir.

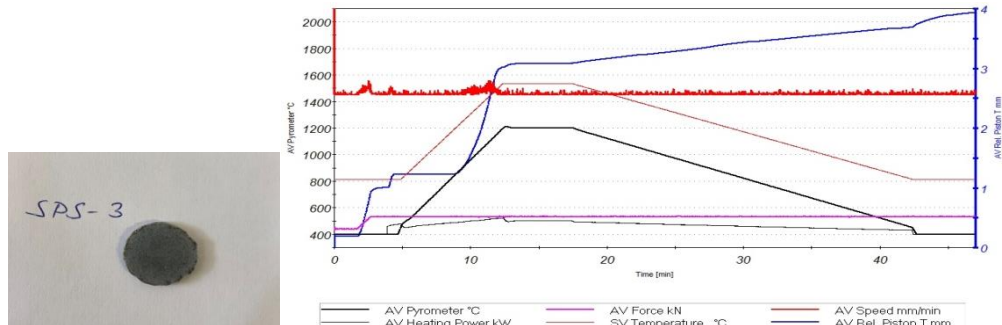
Yukarda bahsedilmiş olan sıra ile bütün şartları elde etmemizin ardından pilot çalışmalarımızı tamamladık. Bu sayede çalışmamızın SPS parametrelerini ve izleyeceğimiz iş akışımızı belirledik.



Şekil 3.5. 1 No'lu Pilot çalışmada başarısız olmuş örnek ve sinterleme grafiği

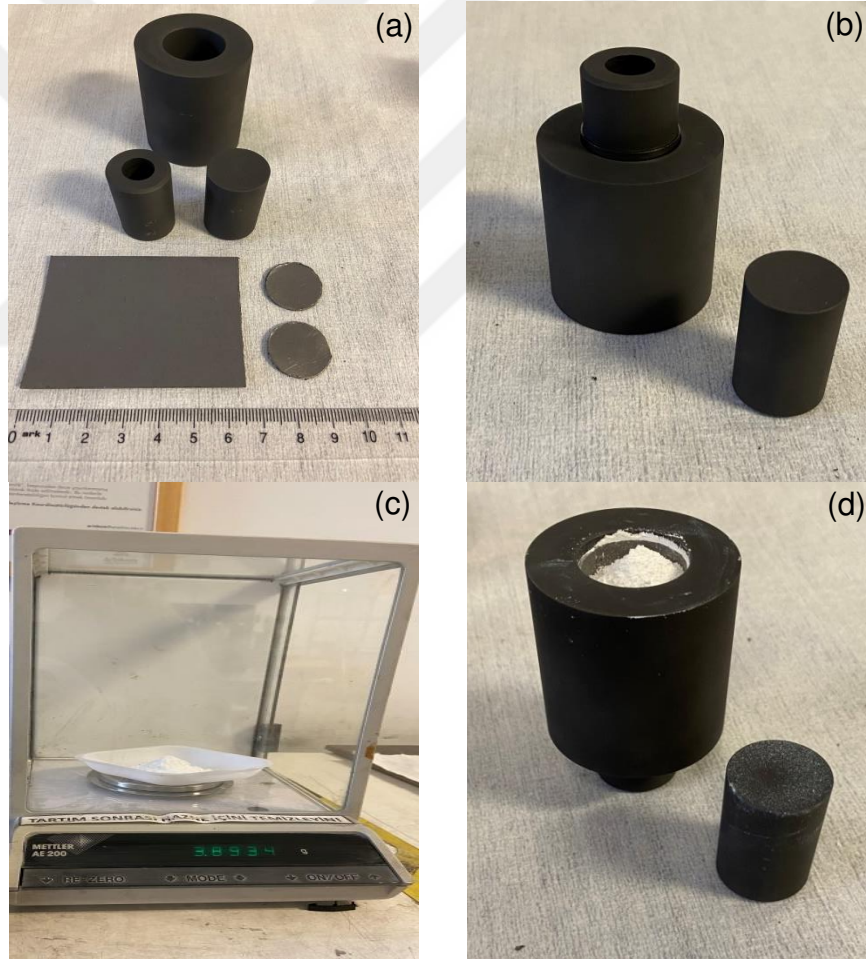


Şekil 3.6. 2 No'lu Pilot çalışmada başarısız olmuş örnek ve sinterleme grafiği



Şekil 3.7. 3 No'lu Pilot çalışmada başarısız olmuş örnek ve sinterleme grafiği

Pilot çalışmaların sonucunda deney grubumuza ait örnekler % 3 mol Y_2O_3 - ZrO_2 toz karışımı spark plazma sinterleme cihazı (FCT GmbH, HPD-50, Almanya) kullanılarak sinterlendi. Öncelikle tozların yerleştirilebilmesi için grafit kalıp gövdesi, alt-üst baskı elemanları kullanıldı. İşlem öncesinde hazırlanan kalıpların SPS fırını içinde sabitlenmesini sağlayan iki adet grafit üçgen başlık kullanıldı. Kalıp gövdesinin iç yüzeyini kaplayacak şekilde, grafit folyolardan 6,5 x 4,8 cm'lik parçalar elde edildi. Kalıp gövdesi içine yerleştirilen ve tozun sıkıştırılmasını sağlayan alt-üst baskı elemanlarının çaplarına uygun olacak şekilde ise 20 mm çaplı grafit folyolar elde edildi. Tozları grafit kalıplardan izole edecek şekilde kalıpların içerisine folyolar yerleştirildi (Şekil 3.8 a ve b).



Şekil 3.8. (a) SPS için kullanılan grafit kalıp ve folyoların görüntüsü, (b) Kalıp gövdesi içerisine yerleştirilmiş folyo ve baskı elemanı görüntüsü, (c) Hassas terazi ile toz gramajlarının tespiti, (d) Tozların grafit kalıplar içerisine yerleştirilmesi

20x2 mm boyutlu örnekleri elde etmek için kullanılacak toz gramajları belirlendi. Yaklaşık 4,1 gram toz karışımlar hassas teraziler (Mettler Toledo AF 200,

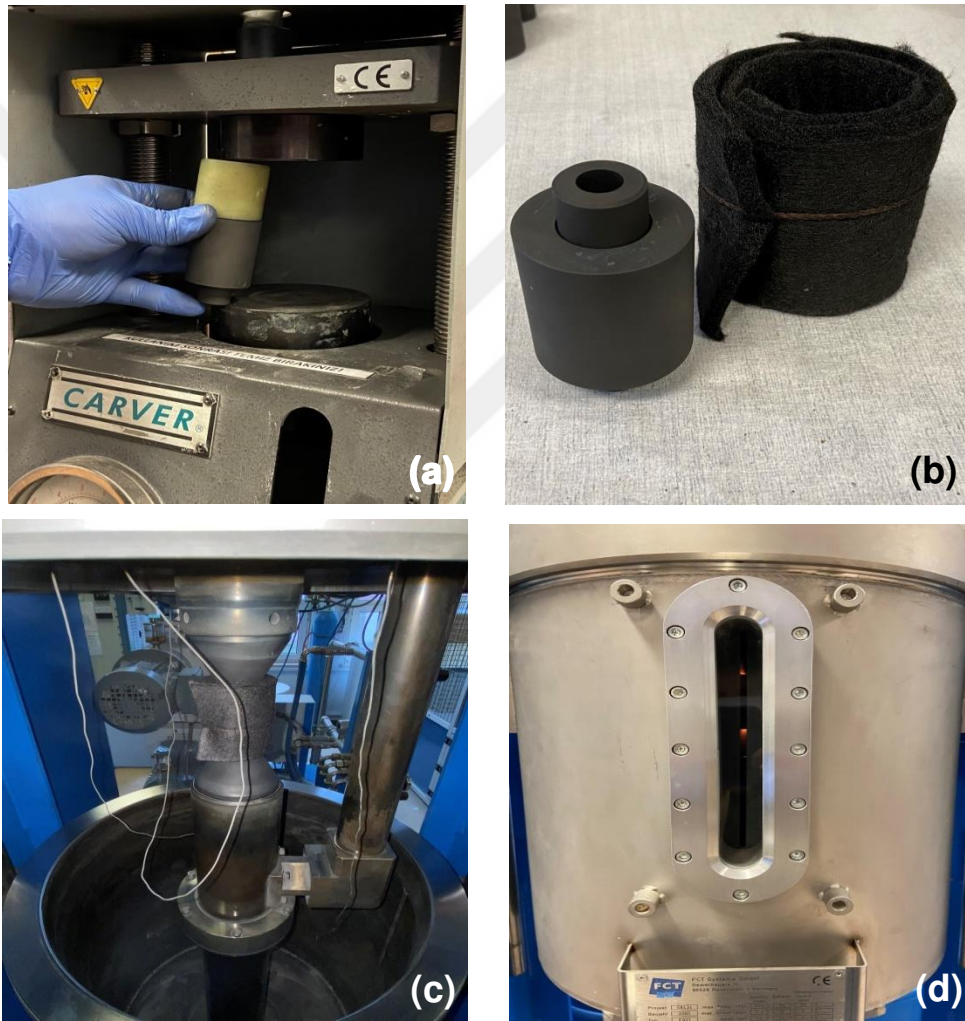
İspanya) yardımıyla tartıldı. Tozlar grafit kalıplar içerisine yerleştirildi (Şekil 3.8 c ve d).

Tozların yerleştirilmesini takiben ikinci baskı elemanı da yerleştirilerek aksiyal soğuk pres ile 1,5 metrik ton kadar basınç uygulandı (Şekil 3.9 a ve b). Sıkıştırma ile beraber baskı elemanları çevresine toz kaçıışı mümkün olabilmektedir. Bu durumu engellemek adına fırça ve hava spreyi yardımı ile kalıp yüzeyine yapışan tozlar uzaklaştırıldı (Şekil 3.9 c ve d).



Şekil 3.9. (a) Kalıp setine aksiyal presleme uygulanması, (b) Aksiyal presleme ile uygulanan basınç değeri görüntüsü, (c) Presleme sonrası toz kaçışının izlenmesi, (d) Kalıp yüzeyine yapışan tozların fırça ile uzaklaştırılması

Sonrasında ikinci baskı elemanı yeniden yerleştirildi. Tozlar kalıp gövdesinin tam merkezinde konumlanacak şekilde, aksiyal presleme yardımı ile baskı elemanlarının uzunluklarını eşitlendi. Sinterleme öncesi son hazırlıklar tamamlandıktan sonra SPS battaniyesi ile sarılan kalıplar, SPS fırınının alt ramına yerleştirilen üçgen başlık üzerine yerleştirildi (Şekil 3.10 a ve b). Son olarak ise tüm parçalar aynı eksende hizalanarak üst üçgen başlık da yerleştirildi. Ön hazırlıklar tamamlandıktan sonra SPS prosesi bilgisayar yardımı ile düzenlendi. Prosesin her bir parametresi SPS programına tanımlandı. Fırının kapanmasıyla SPS prosesi başlatıldı (Şekil 3.10 c ve d).



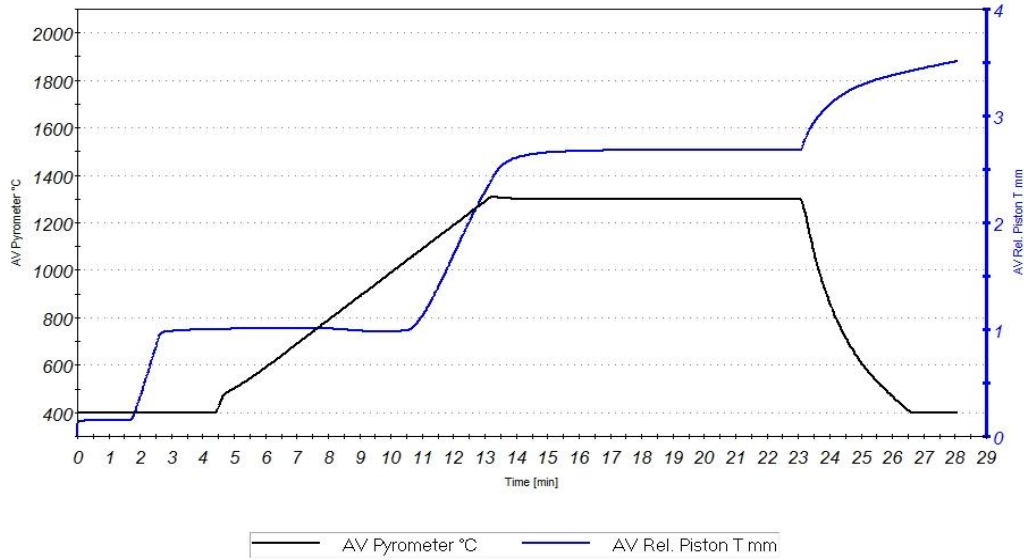
Şekil 3.10. (a) Toz materyalin kalıp içerisinde merkezi olarak konumlandırılması, (b) Sinterlemeye hazır kalıp ve SPS battaniyesi, (c) Kalıp setinin SPS fırını içerisine yerleştirilmesi, (d) SPS prosesi başlatıldığında ki fırın görüntüsü

SPS prosesi oda sıcaklığında başlatıldı, sistem belirlenmiş olan 100 °C/dk sıcaklık artış hızı ile tepe sıcaklığı kadar ısıtıldı. Tepe sıcaklık (sinterleme sıcaklığı)

1300 °C olarak ayarlandı. Sinterlemenin gerçekleştiği sinterleme sıcaklığındaki bekleme süresi ise 10 dakikadır. Sinterlemenin gerçekleşmesi ile birlikte doğal soğutma uygulandı, sistem su yardımı ile oda sıcaklığına kadar soğutuldu. SPS sisteminin başlatılması-kapatılması arası tüm proses boyunca sabit 50 MPa basınç uygulandı. Sistem dahilinde bulunan pirometre; sıcaklık 450 °C'ye ulaştığında ölçüm yapmaya başlar ve aynı zamanda basınç uygulaması da devreye girer.

Çizelge 3.4. SPS proses parametreleri

Sıcaklık Artış Hızı °C/dk	100 °C/dk
Tepe Sıcaklık	1300 °C
Sinterleme/Bekleme Süresi	10 dk
Soğutma Hızı	Doğal soğutma
Basınç	50 MPa (Tüm proses boyunca)



Şekil 3.11. Spark plazma sinterleme grafiği

Çizelge 3.4 ile belirtilmiş olan parametreler doğrultusunda spark plazma sinterlemesi gerçekleştirildi. Proses tamamlanması ve sistemin kapatılması ile birlikte Grup S₃'e ait örnekler elde edildi (Şekil 3.12). Örnek boyutlarının doğruluğu için dijital kumpas yardımı ile ölçümler yapıldı (Şekil 3.13). Sinterleme esnasında örnek yüzeylerine yapışan grafit folyo kalıntıları uzaklaştırıldı. Yüzey pürüzlülüklerini

gidermek amacıyla 600, 800, 1000 ve 1200 grit'lik SiC (silikon karbid) zımparalar ile polisaj yapıldı.



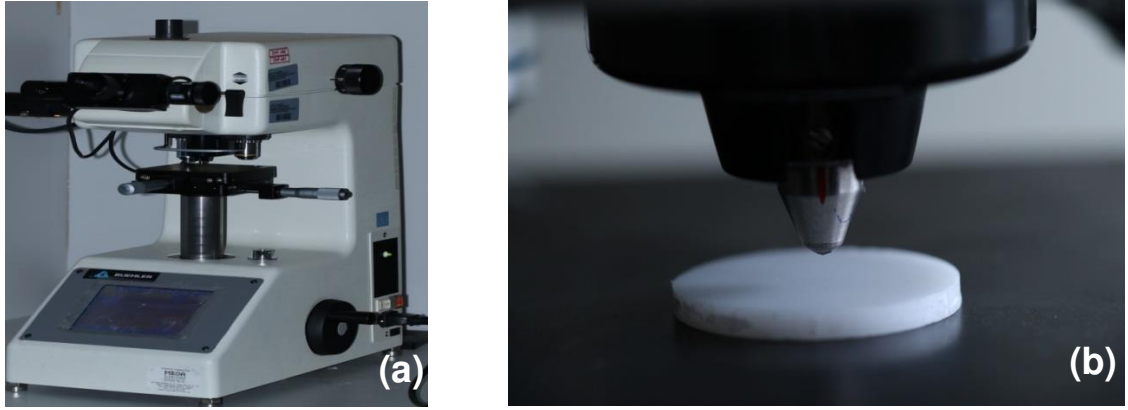
Şekil 3.12. Sinterleme sonrası test grubu örnekleri



Şekil 3.13. Dijital kumpas ile örnek boyutlarının ölçümü

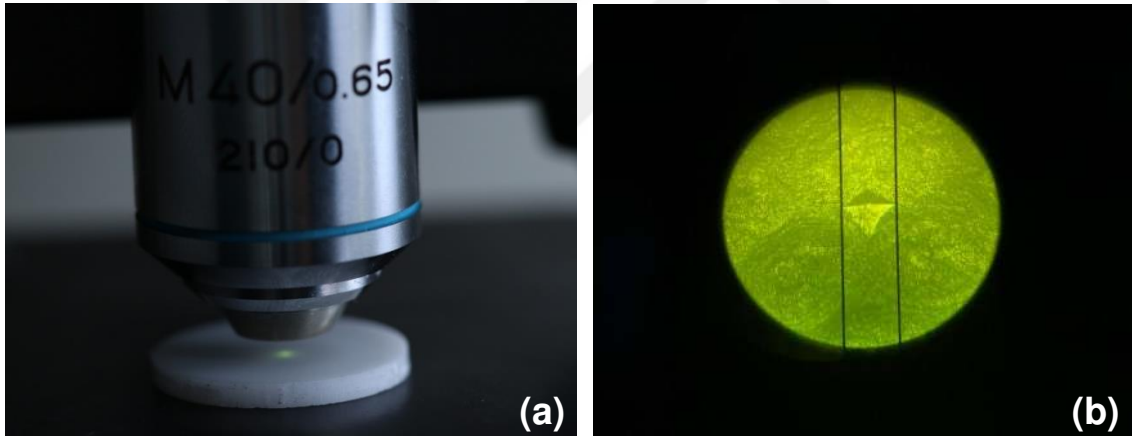
3.2. Vickers Mikrosertlik Testlerinin Yapılması

Tüm örneklere uygulanan Vickers mikrosertlik testleri için Çukurova Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Araştırma Laboratuvarında (Adana, Türkiye) bulunan mikrosertlik cihazı (Buehler, 1600-6306, Illunois, ABD) kullanıldı. Testlere başlamadan önce kare tabanlı, tepe açısı 136° olan piramit şekilli bir elmas Vickers uç cihaza takıldı. Cihazın alt tablasına örnekler yerleştirildi. Örnek yüzeylerine Vickers uç ile 2000 gr-kuvvet'lik basınç, 15 sn süre ile uygulandı.



Şekil 3.14. (a) Mikrosertlik cihazı görüntüsü (b) Vickers testinin yapılması

Meydana gelen dörtgen formlu izlerin köşegen uzunlukları 40x mikroskop büyütmesi altında ölçüldü. İzlerin yüzey alanları cihaz tarafından belirlendi. Her örnek için yapılan 5 ayrı ölçüm sonucu elde edilen değerlerin aritmetik ortalamaları hesaplanarak Vickers sertlik değerleri (VHN) kaydedildi.



Şekil 3.15. (a) Örneklerin 40x büyütme altında incelenmesi (b) Mikroskop altında köşegen uzunluklarının hesaplanması

3.3. Biaksiyal Bükme Testlerinin Yapılması

Biaksiyal bükme testleri için Çukurova Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Araştırma Laboratuvarında (Adana, Türkiye) bulunan evrensel test cihazı (M500-25KN; Testometric, Rochdale, İngiltere) kullanıldı. Biaksiyal bükme dayanımı testlerine başlamadan önce örnek gruplarının randomizasyonu için *research randomizer* programı kullanıldı. Tüm örneklerle randomizasyon sonrası oluşturulan sıralamaya göre biaksiyal bükme testleri uygulandı.

Biaksiyal bükme testlerinden ‘üç-top-üzerinde-piston’ (piston on three balls) test yöntemi kullanıldı. Tüm örnekler üzerinde testleri gerçekleştirmek için ISO 6872 standartlarına uygun olan test aparatları, cihazın üst itici ve alt destekleyici kolları arasında monte edildi. Alt destekleyici kola; 10 mm çaplı çember üzerinde 120° açıyla bulunan çelik topların yer aldığı aparat sabitlendi. Üst itici kola ise örneklerin merkezi ile aynı ekseninde olan düz, metal, 1.6 mm çaplı piston yerleştirildi. Pelet formundaki örnekler çelik toplar üzerine yerleştirildi. Örnek yüzeylerinde eşit kuvvet dağılımını sağlamak amacıyla 0.5 mm’lik polietilen yapraklar yerleştirildi. Cihazın kuvvet uygulama hızı 1 mm/dk olarak ayarlandı. Kırılmanın gerçekleştiği andaki kuvvet değeri Newton (N) cinsinden otomatik olarak kaydedildi.

Sonuçlar biaksiyal bükme dayanımı formülü ile hesaplandı: ⁸¹

$$S = -0.2387 P (X - Y) / d^2$$

S: Esneme Direnci Kuvveti

P: Kırılma esnasında ki maksimum kuvvet

d: Örnek Kalınlığı (mm)

$$X = (1 + \nu) \ln(r_2 / r_3)^2 + [(1 - \nu) / 2] (r_2 / r_3)^2$$

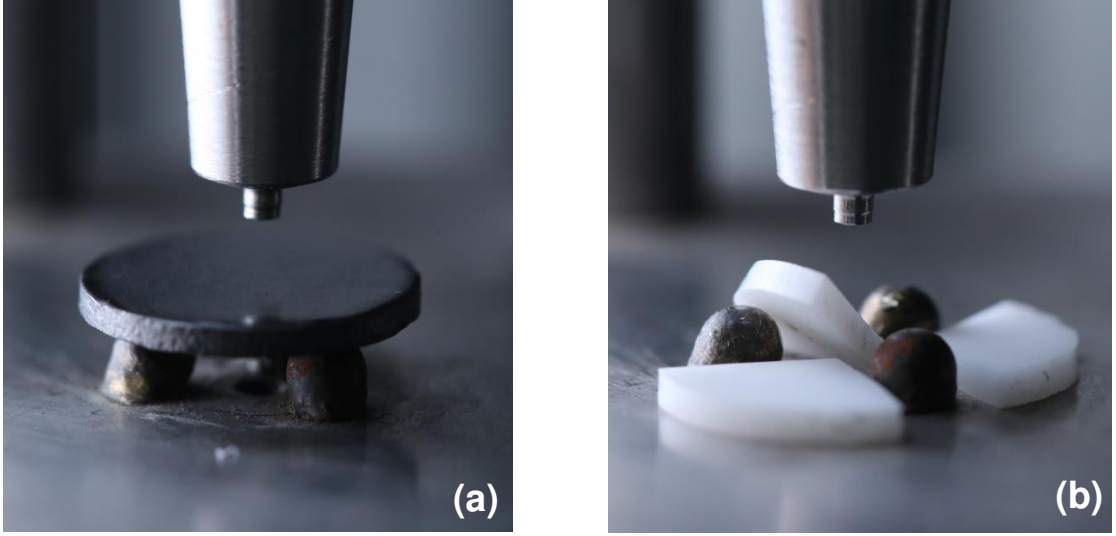
$$Y = (1 + \nu) [1 + \ln(r_1 / r_3)^2] + (1 - \nu) (r_1 / r_3)^2$$

ν : Poisson Oranı (0,25)

r_1 : Çelik topların yerleştirildiği hayali çemberin yarıçapı (mm)

r_2 : Yükleme yapılan piston ucunun yarıçapı (mm)

r_3 : Örnek yarıçapı (mm)



Şekil 3.16. (a) Test düzeneğine yerleştirilmiş bir örnek (b) Test sonucunda kırılmış bir örnek

3.4. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Örneklerin kristaloğrafik incelemelerinin ve değerlendirmelerinin yapılması amacıyla X-ışını kırınımı analizleri gerçekleştirildi. Çukurova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı (ÇÜMERLAB) bünyesinde bulunan X-ışını difraktometre cihazı (EMPYREAN XRD, PANalytical, İngiltere) kullanıldı. Her gruptan 3 adet olmak üzere toplamda 6 adet XRD analizi gerçekleştirildi. Analizleri yapılan örneklerle ait en yüksek pik değerleri ve bu değerlerin gözlemlendiği difraksiyon açıları kaydedildi.

3.5. Örneklerin Yüzey Topografilerinin İncelenmesi

Çalışmamızın deney grubu örneklerinin elde edilmesinde spark plazma sinterleme yöntemi kullanıldı. Spark plazma sinterleme sistemlerinde kullanılan grafit kalıp ve folyoların içerdiği karbonun örnek yüzeyine difüze olması nedeniyle kontrol ve deney grubu örneklerinin optik özellikleri incelenmedi.

3.5.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizleri

Çalışmamız dahilinde ki tüm örneklerin yüzey karakteristiklerinin detaylı incelemesi ve üç boyutlu görüntülemelerinin yapılması amacıyla Çukurova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı (ÇÜMERLAB) bünyesindeki atomik kuvvet mikroskobu (AFM) (Park Systems, Park NX10, Güney Kore) kullanıldı. Her bir örnek yüzeyi üzerinde 20 μm ölçekli alanlarda 1 Hz'lik sabit tarama hızı altında analizler yapıldı. Yüzey taraması sonucunda elde edilen veriler cihaz tarafından üç boyutlu

görüntülere çevrilerek dijital görüntüler elde edildi. Cihaza ait prob yüzey taraması yaptığı esnada kaydedilen yükselti ve derinlik verileri sonucunda yüzey pürüzlülüğü parametresinin (R_a) değerleri elde edildi.

3.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Farklı sinterleme metotlarının ve uygulanan mekanik testlerin örnek ve kırık ara yüzeylerinde meydana getirdikleri oluşum ve değişiklikleri gözlemlemek adına SEM analizleri yapıldı. Çukurova Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda (ÇÜMERLAB) bulunan taramalı elektron mikroskobu (FEI, Quanta FEG 650, ABD) ile incelemeler yapıldı.

3.6. İstatistiksel Analizler

Mikrosertlik, biaksiyal bükme dayanımı ve yüzey pürüzlülüğü testleri sonucunda elde edilen veriler istatistiksel olarak değerlendirildi. İstatistiksel analizler için SPSS 20.0 (SPSS Inc., ABD) yazılım programı kullanıldı. One-way ANOVA ve ardından Mann Whitney U testleri kullanılarak gerekli karşılaştırmalar yapıldı ($p \leq 0.05$). Biaksiyal bükme dayanımı testi ile elde edilen verilere ise ilave olarak Weibull analizi uygulandı. Yine SPSS 20.0 (SPSS Inc., ABD) yazılım programı kullanılarak örnek gruplarının Weibull modülleri hesaplandı.

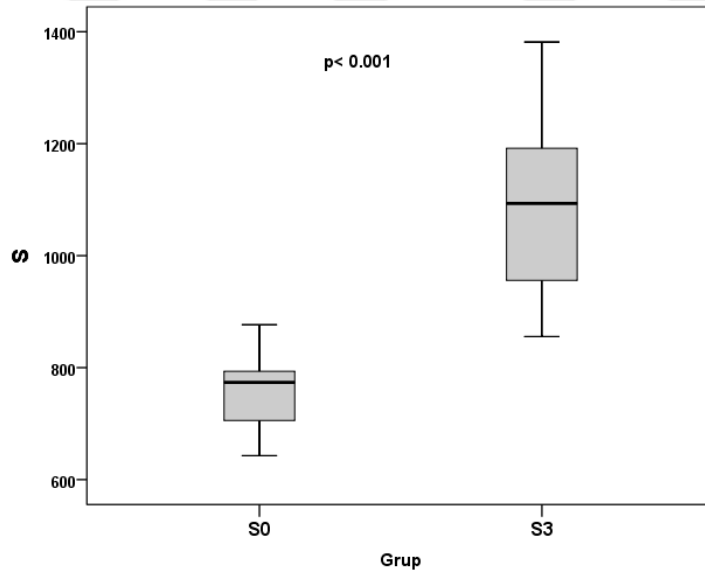
4. BULGULAR

4.1. Biaksiyal Bükme Dayanımı Test Bulguları

Çalışmamızda öncelikle farklı sinterleme yöntemleri ile 3Y-TZP prefabrike zirkonya bloklar (geleneksel sinterleme) ve % 3 mol içerikli Y_2O_3 - ZrO_2 toz karışımları (Spark plazma sinterleme) kullanılarak üretilmiş örneklerin biaksiyal bükme dayanımı değerleri (S) karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Her bir grupta 10 adet olmak üzere bir kontrol grubu (S_0) ve bir deney grubuna (S_3) ait toplam 20 adet örneğin biaksiyal bükme dayanımı değerleri doğrultusunda elde edilen istatistiksel veriler Çizelge 4.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 4. 1. Örneklerin biaksiyal bükme dayanımı değerleri (S, MPa)

Gruplar	n	S (Mean)	Sd(±)	Med.	Min.	Maks.
S_0	10	761,43	64,455	773,71	642,76	876,55
S_3	10	1101,85	177,73	1093,22	855,55	1381,58

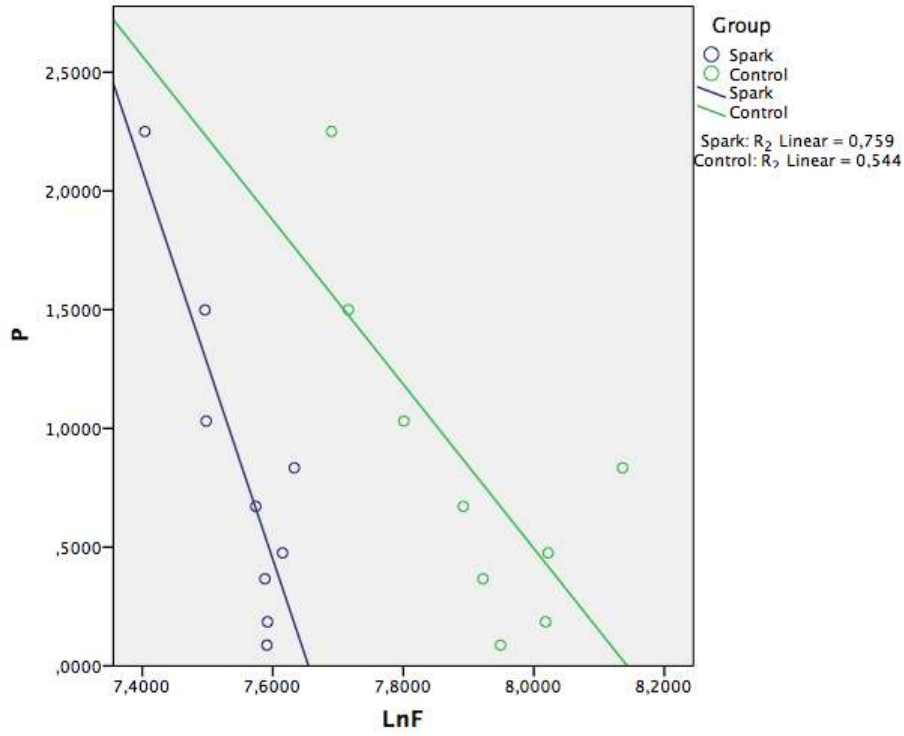


Şekil 4.1. Biaksiyal bükme dayanımı (S) değerlerinin gruplar arası dağılımı

İstatistiksel karşılaştırmalar sonucunda ($p < 0.05$);

1. Kontrol grubuna ait S değeri ile deney grubuna ait S değerleri arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir fark elde edilmiştir. ($p < .001$)
2. Deney grubuna ait biaksiyal bükme dayanımı değeri, kontrol grubu biaksiyal bükme dayanımı değerleri arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

Örneklerin biaksiyal bükme dayanımı değerlerinin dağılımlarını değerlendirebilmek adına Weibull analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen dağılımlar Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Weibull analizi

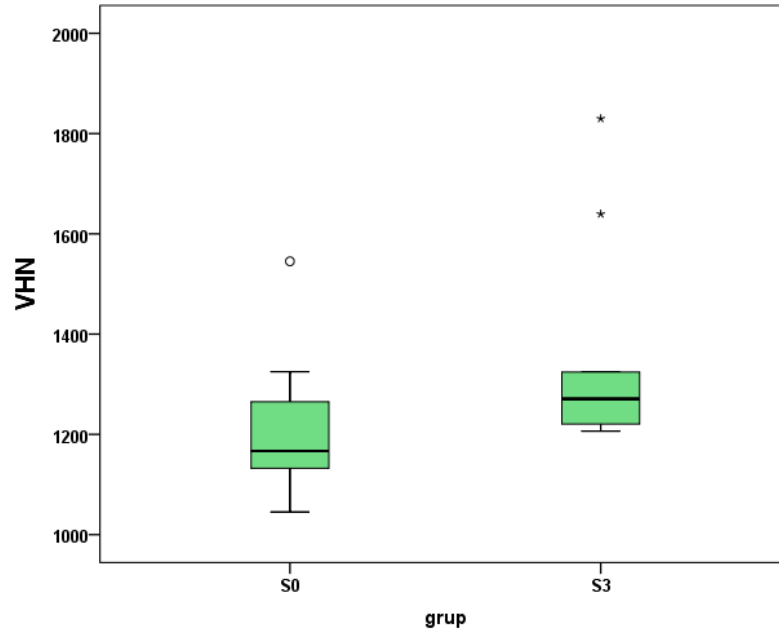
Yapılan Weibull analizi sonucunda geleneksel yöntem ile elde edilmiş kontrol grubu (Grup S_0) örneklerinin daha geniş bir alanda ve düzensiz bir dağılım gösterdikleri görülmüştür. S_3 grubunun daha dar bir alanda dağılım göstermiş olması ise deney grubu örneklerine ait değerlerin birbirine yakın bükme dayanımına sahip olduğu gözlemlendi.

4.2. Vickers Mikrosertlik Test Bulguları

Kontrol grubu (S_0) ve deney grubuna (S_3) ait olmak üzere toplam 20 adet örneğin her birinden 5 ayrı noktadan ölçüm yapmak kaydıyla 100 adet mikrosertlik ölçümü gerçekleştirildi. Her bir örnek için elde edilen 5 ayrı ölçümün aritmetik ortalamaları alındı. Kontrol ve deney gruplarına ait Vickers mikrosertlik değerleri (VHN) karşılaştırmalı olarak incelendi. Tüm örneklerin Vickers mikrosertlik değerleri doğrultusunda elde edilen istatistiksel veriler Çizelge 4.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 4.2. Örneklerin Vickers mikrosertlik değerleri (VHN)

Gruplar	n	VHN (Mean)	Sd ($\pm$)	Med.	Min.	Maks.
S_0	10	1209,56	142,11	1166,77	1045,20	1545,16
S_3	10	1352,53	209,49	1270,79	1206,54	1829,80



Şekil 4.3. Vickers mikrosertlik (VHN) değerlerinin gruplar arası dağılımı

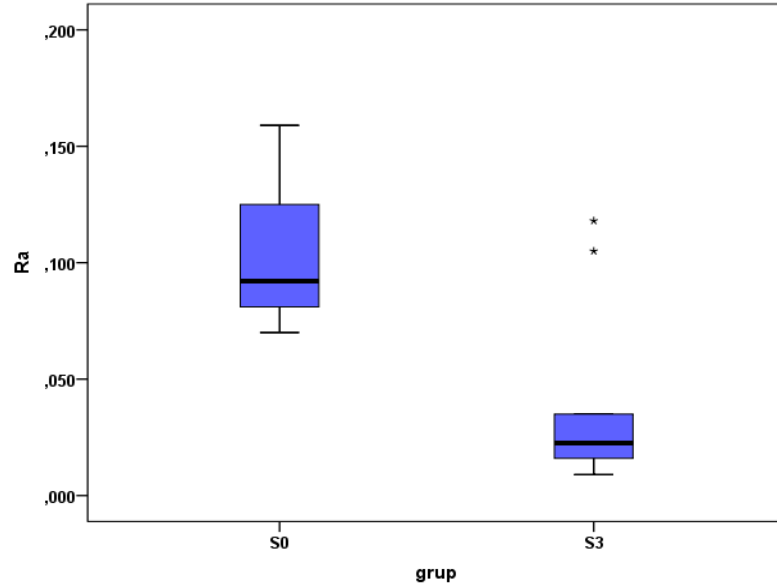
Yapılan İstatistiksel karşılaştırmalar sonucunda ($p < 0.05$) kontrol grubuna ait VHN değeri ile deney grubuna ait VHN değerleri arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir fark elde edilmiştir ($p = .029$).

4.3. AFM Analiz Bulguları

Çalışmamızın kontrol (S_0) ve deney gruplarına (S_3) ait tüm örneklerin yüzey pürüzlülüğü değerleri (R_a) ve yüzey topografilerinin 3 boyutlu görüntüleri incelendi. Kontrol ve deney gruplarına ait tüm örneklerin yüzey pürüzlülüğü değerleri doğrultusunda elde edilen istatistiksel veriler Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Örneklerin yüzey pürüzlülüğü değerleri (R_a , μm)

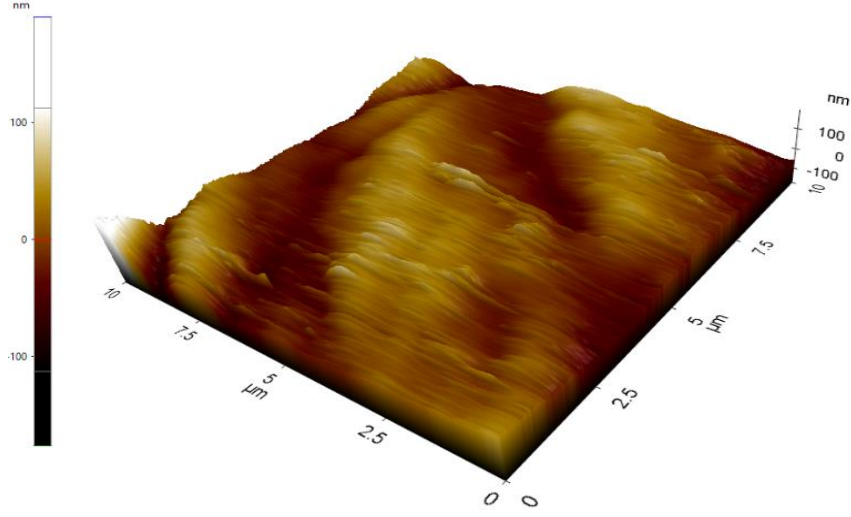
Gruplar	n	R_a	Sd ($\pm$)	Med.	Min.	Maks.
S_0	10	0,103	0,031	0,092	0,070	0,159
S_3	10	0,040	0,038	0,023	0,009	0,118



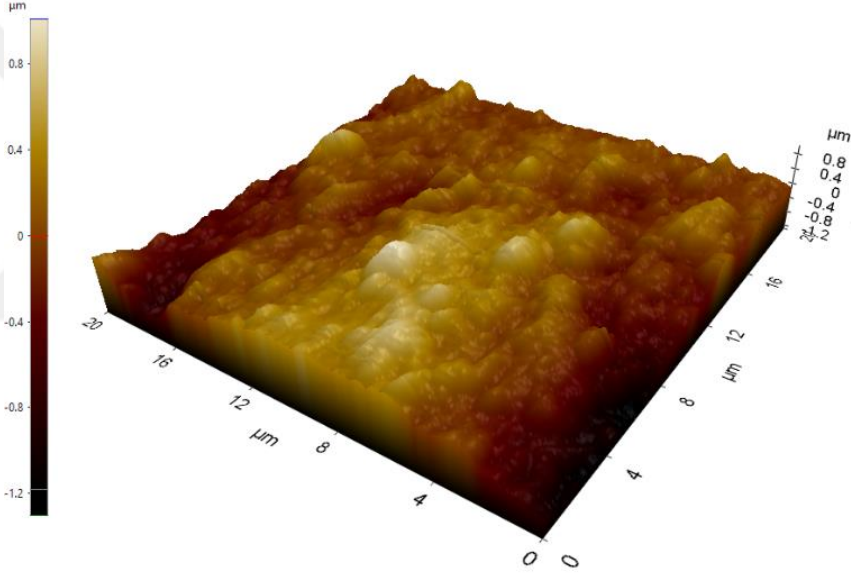
Şekil 4.4. Yüzey pürüzlülüğü (R_a) değerlerinin gruplar arası dağılımı

İstatistiksel karşılaştırmalar doğrultusunda yüzey pürüzlülüğü değerleri (R_a) açısından yapılan istatistiksel değerlendirmeler sonucunda S_0 ve S_3 grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark elde edilmiştir ($p=0.005$).

3Y-TZP zirkonya örneklerin spark plazma ve geleneksel yöntemler ile sinterlenmelerinin ardından alınan üç boyutlu AFM görüntüleri Şekil 4.5 ve 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Deney grubu örnek yüzeyine ait 3 boyutlu görüntü

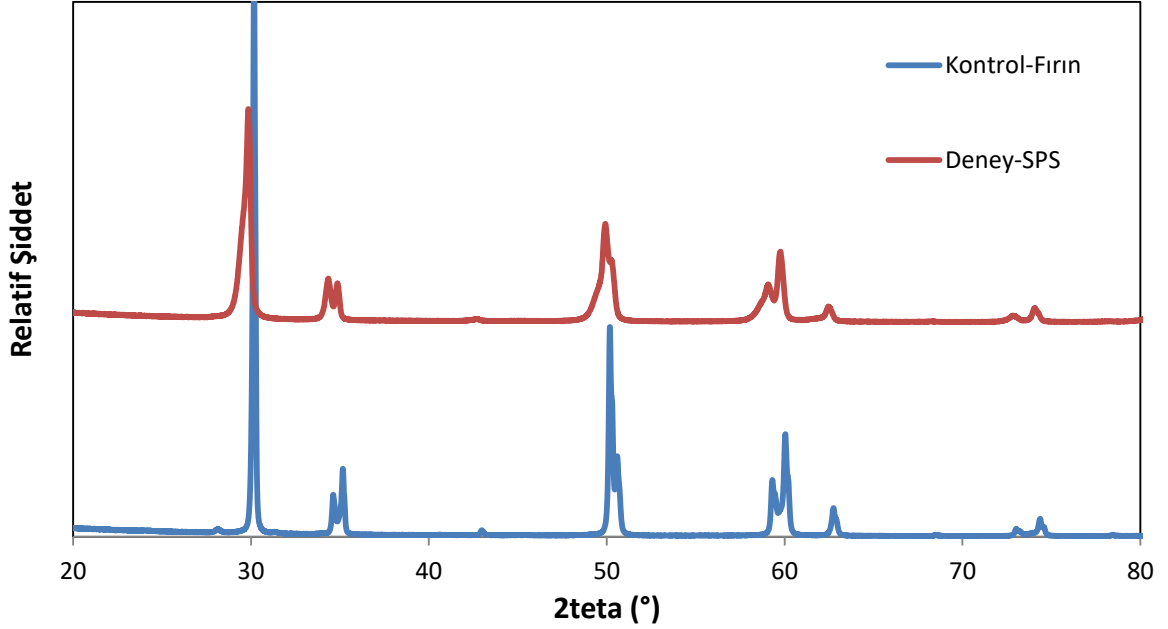


Şekil 4.6. Kontrol grubu örnek yüzeyine ait 3 boyutlu görüntü

Kontrol ve deney grubuna ait AFM görüntüleri incelendiğinde her iki gruba ait pürüzlülük değerlerinin klinik olarak kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğu görüldü. Deney grubuna ait AFM görüntülerinin daha pürüzsüz olması, yüzeyde bulunan karbonun uzaklaştırılması adına polisaj işleminin uzun tutulması ile ilişkilidir. Deney grubu örneklerinin 3 boyutlu görüntüleri incelendiğinde polisaj sonrası mikro çiziklerin yer aldığı gözlemlendi. Kontrol grubu örneklerinde derinlik ve yükselti farklarının incelendiği tepecikler ise frezeleme işlemi sonucu meydana gelmiştir.

4.4. XRD Analiz Bulguları

Kontrol ve deney gruplarına ait örneklerin XRD analizi sonucunda elde edilen grafikleri Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Kontrol ve deney gruplarına ait örneklerin XRD desenleri

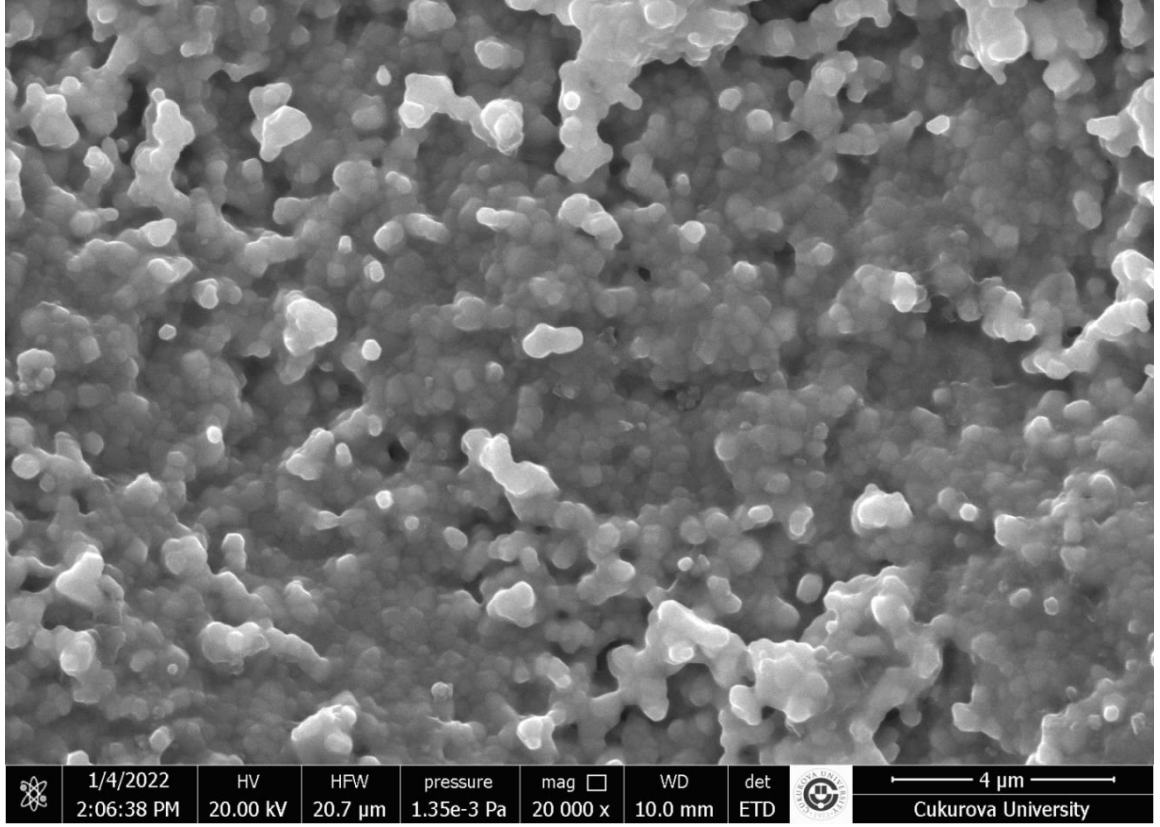
Kontrol ve deney grubu örneklerinden elde edilen XRD desenleri, tetragonal zirkonyaya ait XRD grafikleri ile örtüşmektedir.

Geleneksel yöntem ile sinterlenen kontrol grubuna ait tetragonal zirkonya örneklerden elde edilen piklerin yüksek şiddetli ve genliklerin daha dar olduğu görülmektedir. Tetragonal zirkonya grafiği ile örtüşen piklerin yanı sıra, 28° ve 31° 2-teta derecelerinde küçük monoklinik pikler izlenmektedir. Pik yüksekliklerine ait oranlamaların gerçekleştirilmesi sonucunda, yapı içerisinde %1,8 oranında monoklinik fazların çökeldiği belirlenmiştir. Monoklinik faz haricinde geriye kalan fazların ise tetragonal faz olduğu görülmektedir.

Spark plazma yöntemi ile sinterlenen deney grubuna ait tetragonal zirkonya örneklerden elde edilen piklerin ise daha düşük şiddetli ve genliklerin daha geniş olduğu görülmektedir. Deney grubuna ait pikler tetragonal zirkonyaya ait piklerle örtüşmektedir. Tüm pikler incelendiğinde tetragonal faz haricinde başka bir faza rastlanmamıştır.

4.5. SEM Analiz Bulguları

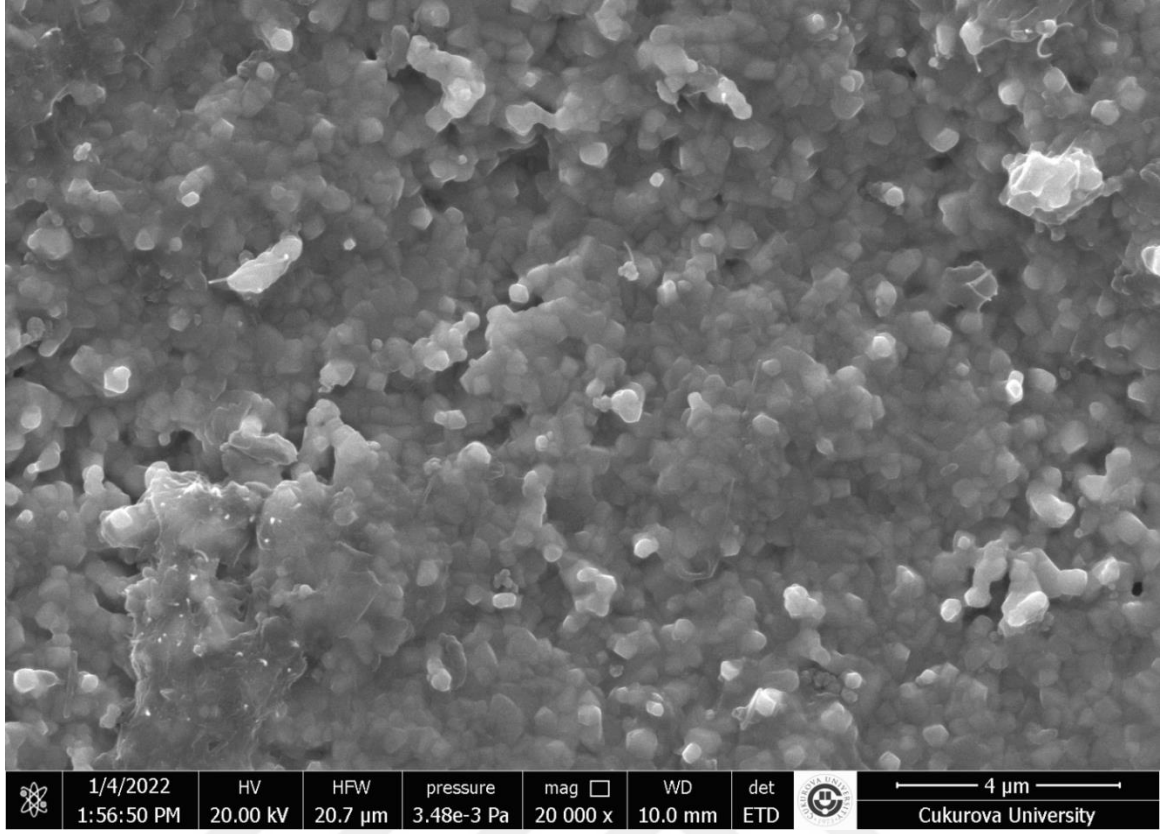
Çalışmamızın son bölümünde kontrol ve deney grubu örnek yüzeylerinin topografilerini incelemek adına SEM analizleri yapıldı.



Şekil 4.8. Kontrol grubuna ait SEM görüntüsü

Geleneksel yöntem ile sinterlenen kontrol grubu örneklerinin SEM analizi sonucunda elde edilen görüntüler incelendiğinde, yapıda mevcut porözitelere bağlı porların yer aldığı görüldü. Görüntülerde izlenen kontrast farklılıkları ise yapıda farklı fazların yer aldığını gösterdi. Ve geleneksel sinterleme sonucunda tanecik büyümesi meydana geldiği izlendi.

Spark plazma ile sinterlenen deney grubu örneklerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde ise daha homojen ve aynı içerikli fazların yapıda mevcut olduğu görüldü. Spark plazma örneklerinin tanecik boyutlarının oldukça küçük (30-40 nm) olduğu tespit edildi. Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında çok az miktarda pörözite izlendi. Yapının yüksek oranlarda yoğunlaştığı görüldü.



Şekil 4.9. Deney grubuna ait SEM görüntüsü

5. TARTIŞMA

Çalışmamızda geleneksel yöntem ile sinterlenen %3 mol içerikli $Y_2O_3-ZrO_2$ prefabrike zirkonya bloklar ve spark plazma yöntemi ile sinterlenen %3 mol içerikli $Y_2O_3-ZrO_2$ tozlardan elde edilen örneklerin sahip oldukları mekanik, yapısal ve yüzey özellikleri değerlendirildi. Bu çalışmanın metodolojisi doğrultusunda 3Y-TZP tozlar üzerinde gerçekleştirilen spark plazma sinterleme işleminin materyalin bükme dayanımı, sertliği, yüzey pürüzlülüğü ve yapısal özellikleri üzerine olan etkileri araştırıldı ve rutin kullanımda olan geleneksel sinterleme yöntemi ile karşılaştırıldı. Literatür taraması sonucunda ise spark plazma sinterleme yönteminin 3Y-TZP zirkonya tozlar üzerine etkilerinin araştırıldığı çalışmaların sınırlı olduğu görüldü. Çalışmamızda elde edilen bulgular neticesinde 3Y-TZP içerikli zirkonya seramik yapılarının farklı yöntemler kullanılarak sinterlenmelerinin mekanik, yapısal ve yüzey özelliklerini etkilemeyeceği yönünde kurulan sıfır hipotezimiz reddedilmiştir.

Uzun yıllar boyunca protetik diş hekimliğinde geniş bir kullanım alanı bulan metal destekli seramik restorasyonlar, altyapı materyallerinin yarattığı ilave kalınlık, dişetinde meydana getirdiği metal-iyon renklemeleri, korozyon, alerji gelişimi ve altyapı rengini maskelemek için kullanılan opak porseleni ile birlikte ışık geçirgenliğinin de tamamen engellenmesi sonucunda tam seramiklerin kullanımlarına olan ilgi artmıştır.⁹⁴ Tam seramiklerin sunmuş olduğu üstün estetik özellikler ve biyo-uyumluluklarının yanında sahip oldukları iyonik-kovalent atomik bağlardan dolayı kırılma dayanımları oldukça düşüktür. Metal destekli seramik sistemlerinin yüksek mukavemetleri sayesinde klinik uygulamalarda yakalanan güvenilirliği elde etmek amacıyla zirkonyum dioksit esaslı tam seramik sistemler geliştirilmiştir.²

Diş hekimliğinde ki teknolojik ve endüstriyel yeniliklerin beraberinde CAD/CAM sistemlerinin de kullanım alanı genişlemiştir. CAD/CAM sistemlerinin yaygınlaşmasıyla birlikte protetik diş tedavileri esnasında karşılaşılan çok aşamalı laboratuvar prosedürleri, teknisyen kaynaklı hatalar, laboratuvar aşamalarında karşılaşılan çapraz kontaminasyon riski, yüksek hassasiyete sahip restorasyonlarda standardizasyonun sağlanamaması gibi sorunlar elimine edilebilmektedir.⁹⁵ Ve bu sistemler sayesinde zirkonya blokların kullanım sıklığı artmıştır. Klinik şartlarda

sağladıkları avantajlardan dolayı, çalışmamızın kontrol grubu örneklerinin frezeleme işlemleri CAD/CAM sistemleri ile gerçekleştirildi.

CAD/CAM sistemleri ile pre-sinterize veya tam sinterize zirkonya bloklardan üretim yapılabilir. Tam sinterize blokların frezeleme işlemleri sırasında cihazlar üzerinde hasar oluşma ihtimali, frezeleme işlemlerinin çok uzun sürmesi, blokların sertliğinden dolayı istenen hassasiyete ulaşılamaması gibi üretim güçlüklerinin olduğu belirtilmiştir.^{48,49,96} Bu nedenle çalışmamızda pre-sinterize zirkonya bloklar kullanılarak kontrol grubu örnekleri üretildi.

Sinterlenen saf zirkonyum dioksitler (ZrO_2) oda sıcaklığına kadar soğutulma aşamasında, faz dönüşümlerine bağlı olarak kararsız bir yapı kazanmaktadırlar.³¹ Saf zirkonyum dioksit içeriğine %3 mol itriyum oksit (Y_2O_3) ilavesi ile birlikte elde edilen itriya tetragonal zirkonya polikristalin (3Y-TZP) yapılarına oda sıcaklığında stabil kalma özelliği kazandırılmıştır.³⁵ 3Y-TZP içerikli zirkonya bloklardan elde edilen restorasyonların üstün mekanik özellikler kazanmasıyla birlikte ise endikasyon aralıkları genişlemiştir.⁴³ Yapıya ilave edilen Y_2O_3 konsantrasyonun artırılması ise tetragonal yerine kübik faz ihtiva eden düşük kırılma direncine sahip materyallerin oluşmasıyla sonuçlanmıştır.³³ Bizim çalışmamızda stabil ve yüksek dayanıma sahip olmaları sebebi ile 3Y-TZP içerikli pre-sinterize bloklar ve toz karışımları kullanıldı.

3Y-TZP pre-sinterize zirkonya blokların 500 °C'de yaklaşık 30 dk fırınlanmaları ile fabrikasyon aşamaları tamamlanmaktadır.⁴⁴ CAD/CAM sistemleri ile yapılan freze işleminin ardından üretici firma talimatları doğrultusunda 1350 °C-1550 °C aralığında tepe sıcaklık ve bu sıcaklıkta 2-5 saat bekleme süresi uygulanarak geleneksel sinterleme işlemleri tamamlanmaktadır.^{24,28} Tepe sıcaklığa ulaşma, bekletme ve soğutma süreleri göz önüne alındığında 8-10 saat süren bir sinterleme işlemi gerçekleştirilebilmektedir. CAD/CAM sistemleri ile dental laboratuvarlara ihtiyaç duyulmaksızın tek seansta restorasyonların tamamlanabilmesi mümkündür. Ancak ZrO_2 tam seramiklerinin geleneksel sinterleme prosedürleri ile restorasyonların tek seansta tamamlanabilmesi mümkün olmamaktadır.

Literatürde geleneksel sinterleme şartlarının iyileştirilmesi ile üstün mekanik ve yapısal özellikler kazandırmak amacıyla yapılan çok sayıda çalışma mevcuttur. Sinterleme sıcaklığı, süresi, farklı ısıtma hızı gibi parametreler üzerinde çalışılarak çeşitli araştırmalar gerçekleştirilmiştir.⁹⁷

Ebeid ve ark⁹⁸ sinterleme sıcaklığı ve süresinin, 3Y-TZP zirkonyanın bükme dayanımı ve optik özelliklerine olan etkisini inceledikleri çalışmada, 1460 °C, 1530 °C ve 1600 °C olmak üzere 3 farklı sinterleme sıcaklığı ve her sinterleme sıcaklığında 3 farklı bekleme süresi uygulamışlardır. Ancak farklı parametreler uygulanmış zirkonya örneklerin bükme dayanımları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığını rapor etmişlerdir.

Hjerppe ve ark⁹⁹ yapmış oldukları çalışmada ise 1500 °C’de sinterleme sıcaklığını sabit tutmuşlardır. 2 saat ve 1 saat 40 dk şeklinde 2 farklı sinterleme sıcaklığına ulaşma süresi ve 2 farklı bekleme süresi (2 sa ve 1 sa) uyguladıkları 3Y-TZP zirkonyaların mekanik özelliklerini değerlendirmişlerdir. Hem bükme dayanımı değerleri hem de sertlik değerleri arasında ise istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığını rapor etmişlerdir.

Stawarczyk ve ark¹⁰⁰ farklı sinterleme sıcaklıklarının pre-sinterize 3Y-TZP zirkonyaların bükme dayanımı ile olan ilişkisini inceledikleri çalışmada, 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C, 1500 °C, 1550 °C, 1600 °C, 1650 °C ve 1700 °C olmak üzere 9 farklı sinterleme sıcaklığını 2 saat bekleme süresi altında uygulamışlardır. 1400 °C ve 1550 °C sinterleme sıcaklığı uygulanan gruplar için en yüksek bükme dayanımı değerlerini elde etmişlerdir. 1400 °C uygulanan grup için en yüksek Weibull modülü, 1700 °C uygulanan gruptan ise en düşük Weibull modülünü elde etmişlerdir. Ancak 1600 °C ve üzerine çıkıldığında yapının hasar gördüğünü ifade etmişlerdir. Sinterleme sıcaklığının artırılmasına bağlı olarak ise tanecik boyutlarının arttığını ve bükme dayanımı ile sinterleme sıcaklığı arasında negatif bir korelasyon meydana geldiğini ifade etmişlerdir.

Ersoy ve ark¹⁰¹ yapmış oldukları çalışmada aynı markaya ait iki ayrı zirkonya materyali kullanarak, 1510 °C’de 2 saat, 1540 °C’de 25 dk ve 1580 °C’de 10 dk şeklinde 3 farklı proses uygulamışlardır. Her iki zirkonya için en yüksek bükme dayanımı değerlerini 1580 °C’de 10 dk’lık protokolün uygulandığı gruplarda elde etmişlerdir. Diğer protokollerin uygulandığı grupların bükme dayanımı değerleri arasında istatistiksel bir fark olmadığı belirtilmiştir.

Literatürdeki çalışmalar^{98,100,101} geleneksel sinterleme parametreleri üzerinde değişiklik yapılarak elde edilen örneklerin bükme dayanımları, optik ve yapısal özellikleri üzerine odaklanmıştır. Geleneksel sinterleme işleminin 1350 °C-1550 °C’ler

aralığında yapılması gerektiği üretici firmaların talimatları arasında belirtilmektedir. 1600 °C'nin üzerine çıkıldığında meydana gelen zirkonya hasarı sonucunda bükme dayanımı değerlerinin düştüğü belirtilmiştir.¹⁰⁰ Bunun yanında sinterleme işlemi daha hızlı yapılmaya çalışılsa da mevcut sinter fırınlarının limitasyonları dahilinde istenilen sonuca ulaşamadığını düşünmekteyiz. Tanecik büyümesinin önüne geçmek ve yoğunlaşmayı sağlayabilmek için literatürde çalışılan sinterleme sürelerinden çok daha kısa süreler içerisinde sinterlemenin gerçekleştirilmesi gerekmektedir.⁹⁷ Tanecik büyümesinin önüne geçmek ve yoğunlaşmayı sağlayabilmek amacıyla çalışmamızda çok daha kısa sürelerde (10 dk) sinterleme imkanı sunan Spark plazma sinterleme cihazı (FCT GmbH, HPD-50, Almanya) kullanıldı.

Diş hekimliği alanında spark plazma sinterlemesinin kullanılmış olduğu çalışmaların sayısı oldukça sınırlıdır. Al Mansour ve ark¹⁰² spark plazma ve geleneksel sinterlemenin lityum disilikat cam seramiklerinin mikro yapılarına olan etkilerini karşılaştırmışlardır. IPS emax CAD tozuna farklı sinterleme sıcaklıkları (840 °C, 820 °C, 800 °C), sıcaklık artış hızları (150 °C/dk, 300 °C/dk, 500 °C/dk) ve basınç değerleri (15 MPa, 50 MPa, 70 MPa) ile Spark plazma sinterleme yapılırken, IPS emax Press tozuna 750 °C ve 800 °C'lik sinterleme sıcaklıkları ile spark plazma sinterleme uygulanmıştır. Yapmış oldukları mikro yapı analizleri sonucunda yüksek sıcaklık artış hızlarının düşük sinterleme sıcaklıklarında dahi tanecik büyümesini engellediği bildirilmiştir. Spark plazmada ki basınç uygulamasının ise sinterleme için bir itici güç oluşturup yüksek yoğunlaşma sağladığını bildirmişlerdir. Rapor etmiş oldukları sıcaklık artış hızı ve basınç uygulaması gibi konularda ki düşünceleri, bizim çalışmamızdaki SPS parametrelerini oluştururken izlediğimiz yol ile benzerdir.

Dental alanda spark plazmanın kullanıldığı başka bir çalışmada, Tsukada ve ark¹⁰³ kron, köprü, inley ve onley restorasyonlarda kullanmak üzere 3Y-TZP zirkonya ve porselen tozlarını tabakalı olarak sinterleyerek fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemeler üretmiş ve bükme dayanımlarını değerlendirmişlerdir. Veneer porseleni ve zirkonya altyapı ara yüzeyinde biriken termal streslere bağlı olarak gelişen sorunları ekarte etmeyi planlamışlardır. Wang ve ark¹⁰⁴ yaptığı çalışmada ise polikarbosilan malzemelerden Spark plazma sinterleme yöntemi ile karbon nanotüpler üretmişlerdir. Kemiğe benzer mekanik özelliklere ve biyo-uyumluluğa sahip üretimlerinin geleceğin implant materyali olabileceğini bildirmişlerdir.

Malzeme mühendisliği ve metalurji alanlarında zirkonyaların spark plazma cihazları ile sinterlenmesi ile ilgili yapılmış çokça çalışmalar mevcuttur. Ancak %8 mol itriya içerikli zirkonyalar¹⁰⁵, zirkonya katkılı itriyum oksit seramikler veya farklı kompozit malzemeler ile elde ettikleri sinterleme çalışmaları daha sıklıkla yapılmıştır. Sinterleme sonucunda translusent zirkonya ve fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemeler elde etmişlerdir.^{106,107} Metalurji alanında 3Y-TZP zirkonyaların Spark plazma sinterlemesi üzerine yapılan çalışmalarda genellikle yapısal özelliklerini incelemişlerdir.

Chintapalli ve ark¹⁰⁸ yapmış oldukları çalışmada 3Y-TZP zirkonya tozunu spark plazma ve geleneksel yöntem ile sinterlemiş ve ardından elde ettikleri örneklerin hidrotermal bozunmaya olan direncini değerlendirmişlerdir. 1100 °C, 1150 °C, 1175 °C ve 1600 °C’lik sinterleme sıcaklıkları ve 100 MPa sabit basınç altında spark plazma ile sinterlemişlerdir. Geleneksel sinterleme ise 1450 °C’de 2 saat süre ile basınçsız olarak gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası 131 °C’de 60 saat 2 bar basınç altında buharlı otoklav ile yapay yaşlandırmaya tabi tutulmuşlardır. Sinterleme sıcaklığı artırıldıkça SPS uygulanan örneklerin tanecik boyutunun ve yoğunluklarının arttığını belirtmişlerdir. 1175 °C ve sonrası elde edilen SPS örneklerinin yoğunluk, sertlik ve elastik modülüsleri, geleneksel grupla benzer şekilde elde edilmiştir. SPS ile uyguladıkları düşük sinterleme sıcaklıklarında düşük yoğunluklu örnekler elde etmiş olsalar bile hidrotermal bozunmaya daha dirençli olduklarını belirtmişlerdir. Geleneksel ve 1600 °C’lik SPS örneklerinde tanecik büyümesi sonucu 350 nm’den büyük boyutlu ve yoğun monoklinik fazlar tespit etmişlerdir. Tüm bu değerlendirmeler sonucunda sıcaklık artışının tanecik büyümesini artırarak monoklinik faz oluşumunun meydana gelmesi, hidrotemal bozunmaya neden olmaktadır. Chintapalli ve ark¹⁰⁸ çalışmalarında 1175 °C ve 1600 °C aralığındaki SPS sıcaklığının, sıcaklık-yoğunluk ilişkisini değerlendirmemişlerdir.

Bizim çalışmamızda deney gruplarının oluşturulmasında kullanılan spark plazma sinterleme prosesinin parametrelerini belirleyebilmek için pilot çalışmalar yapıldı.

Pilot çalışmalarımızın başlangıcında spark plazma prosesinin parametreleri sinterleme sıcaklığı 1350 °C, sıcaklık artış hızı 80 °C/dk, bekleme süresi 5 dk, soğutma hızı 50 °C/dk olarak uygulandı. Uygulanan basınç tepe sıcaklığa ulaşıldığında 10 MPa’ dan 50 MPa’a çıkarıldı. Sinterleme sonucunda tek parça halinde örnek elde edilemedi.

Ayrıca sinterleme grafiği incelendiğinde 1180 °C-1200 °C aralığında piston hareketliliğinin başladığı görüldü. Piston hareketliliği, basınç ve sıcaklık etkisi ile toz partiküllerin birbirlerine yaklaştığını yani sinterlemenin başladığını ifade etmektedir. En düşük tepe sıcaklığın 1200 °C olabileceği tespit edildi. Devamındaki pilot çalışmada, tepe sıcaklığı 1200 °C'ye düşürüldü ve diğer parametrelerde değişiklik yapılmadı. Proses sonucunda tek parça halinde örnek elde edilemedi ve sinterleme grafiğindeki piston hareketliliğinin devam ettiği görüldü. Ayrıca parçalı örneklerin bir süre sonra bozundukları görüldü. Bu durum sinterlemenin gerçekleşmediğini göstermektedir. Takip eden pilot çalışmada yalnızca tepe sıcaklık parametresi değiştirildi ve 1300 °C olarak uygulandı. Elde edilen grafikte tepe sıcaklığa yaklaşıldıkça piston hareketinin olmadığı görüldü ve sonraki çalışmalarda tepe sıcaklığın 1300 °C uygulanmasına karar verildi. Tanecik büyümesinin meydana gelmemesi için daha yüksek tepe sıcaklıklar uygulanmadı. Ancak tek parça örnek elde edilemedi, basınç yardımı ile toz partiküller arası boşlukları elimine ederek, sinterleme için itici güç oluşturmak amaçlandı. Ve tepe sıcaklığa ulaşınca 50 MPa'a çıkarılan basınç, prosesin başlangıcından itibaren uygulanmaya karar verildi. Aynı zamanda sinterleme öncesi uygulanan aksiyal pres miktarı 1 metrik tondan 1,5 metrik tona çıkarıldı. Basıncın 50 MPa uygulanmasının sebebi ise grafit kalıpların basınç altında derforme olmasını engellemektir. 50 MPa basınç ile yapılan sinterleme ile yine tek parça örnek çıkarılamaması durumunda daha yavaş bir soğutma yapmak gerektiği düşünöldü. Ancak sıcaklık artış hızı üzerinde herhangi bir değişiklik yapılmadı çünkü tepe sıcaklığa ne kadar çabuk ulaşılırsa o kadar az tanecik büyümesi gerçekleşmektedir. 1300 °C'de 100 °C/dk sıcaklık artış hızı, 5 dk bekleme süresi, tüm proses boyunca sabit 50 MPa basınç parametrelerinin yanında soğutma hızı 80 °C/dk'dan 50 °C/dk'ya indirilerek yeni bir proses uygulandı. Prosesin grafikleri sinterlemenin gerçekleştiğini gösterse de yine tek parça örnek ıkarılamadı. Bu noktaya kadar tepe sıcaklıkta bekleme süresi ile ilgili herhangi bir değişiklik olması istenmemiştir. Çünkü sıcaklık değer ve bekleme süresinin artırılması, materyalin yoğunlaşmasına engel olan tanecik büyümesine neden olmaktadır. Ancak örneklerdeki bozunmanın devam etmesinin üzerine, henüz yeterince yoğunlaşma sağlanamadığı düşünöldü ve bekleme süresi 10 dk'ya çıkarıldı. Ve oda sıcaklığına kadar doğal soğutma uygulandı.

Çalışmamızın Spark plazma sinterleme parametreleri; 1300 °C tepe sıcaklık, 100 °C/dk sıcaklık artış hızı, 10 dk bekleme süresi ve tüm proses boyunca 50 MPa basınç ve sinterleme öncesi 1,5 metrik ton aksiyal pres olarak belirlendi. Bu parametreler ile gerçekleştirilen sinterlemeler tekrarlandı.

Çalışmamız deney gruplarının oluşturulmasında 1300 °C’de spark plazma sinterlemesi yapıldı ve prosesin tüm parametreleri detaylı olarak belirtildi. Ayrıca 1300 °C’lik bir sıcaklık tercihi yapılmasının nedeni; geleneksel sinterlemeye kıyasla daha yoğun ve daha küçük tanecik boyutlu örneklerin elde edilmiş olmasıdır. Sinterleme sıcaklığı 1300 °C olarak belirlenirken aynı zamanda 100 °C/dk’lık bir sıcaklık artış hızı uygulandı. Çünkü yaptığımız pilot çalışmaların SEM ve XRD analizlerine göre, tanecik büyümesini engelleyebilmek için sinterleme sıcaklığına oldukça hızlı bir şekilde çıkılması gerektiği tespit edildi. Ayrıca pilot çalışmalarımızda, 1300 °C’nin altındaki değerlerde yapılan üretimlerin herhangi bir yaşlandırmaya tabi tutulmadan bile bozundukları gözlemlenmiştir. Çalışmamızda uyguladığımız SPS prosesi sonucunda ise oldukça yoğun, tek bir fazdan oluşan, fazla tanecik büyümesi gerçekleşmemiş ve yüksek mukavemete sahip yapılar elde edildi.

Vasyukiv ve ark¹⁰⁹ çalışmasında, spark plazma ve mikrodalga sinterlemelerinin, 3Y-TZP içerikli zirkonyalar üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Spark plazma ile 1200 °C sinterleme sıcaklığı, 60 °C/dk sıcaklık artış hızı ve 40 MPa basınç uygulayarak sinterleme yapmışlardır. Mikrodalga sinterleme için ise 1200 °C’de 10 dakika bekleme süresi ve 80 °C/dk sıcaklık artış hızı parametreleri uygulanmıştır. Ve spark plazma sinterleme sonucunda tanecik büyümesi gerçekleşmediğini belirtmişlerdir. Sinterleme konusunda, tanecik büyümesi ve yoğunlaşma arasında meydana gelen çekişmenin önemini vurgulamışlardır. Bizim çalışmamızda 1175 °C ve üzerindeki sinterlemede hala piston hareketliliği olduğunu tespit edip; sinterleme sıcaklığımızı 1300 °C olarak belirledik. Ayrıca tanecik büyümesinin önüne geçmek amacıyla 100 °C/dk şeklinde sıcaklık artış hızı uyguladık ve bekleme süremizi 10 dk olarak ayarladık. Ve tüm SPS prosesi boyunca sabit 50 MPa’lık basınç uyguladık. Bizim çalışmamızda belirlediğimiz SPS prosesi parametrelerimiz Vasyukiv ve ark¹⁰⁹ çalışmasındaki parametreler ile uyuşmamaktadır.

3Y-TZP içerikli zirkonya örneklerimizin mekanik özelliklerini değerlendirmek amacıyla biaksiyal bükme dayanımı (piston-on-three balls) testleri tercih edildi. Örneklerin merkezinden kuvvet uygulanması nedeniyle maksimum stresler merkezi noktalarda toplanmaktadır ve aynı zamanda kenarlara yakın düzensizliklerden etkilenmeyen bir test yöntemidir. Bu sebeplerden dolayı tam seramikler gibi kırılğan materyallerin mekanik dayanımlarını belirlemek için kullanılan en güvenilir test metodudur.

Oblak ve ark³⁰ ince ve kaba taneli iki ayrı 3Y-TZP zirkonya örneklerin (20x2 mm) yüzeyine aşındırma ve kumlama işlemleri uygulamış ve bükme dayanımı ile yapısal özelliklerini değerlendirmişlerdir. İnce taneli 3Y-TZP zirkonya tozları 1500 °C’ de 2 saat ve kaba taneli 3Y-TZP zirkonya tozları 1500 °C’de 4 saat sinterlenmişlerdir. Oblak ve ark³⁰ ince taneli zirkonyaların kontrol grubu örnekleri için elde ettikleri bükme dayanımı değeri $1021 \pm 89,5$ MPa olarak bulmuşlardır. Kaba taneli zirkonyaların kontrol grubu bükme dayanımı değerinin ise $912 \pm 58,3$ MPa olduğunu belirtmişlerdir. Kontrol grupları arası bükme dayanımı değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olmadığını rapor etmişlerdir.

Ersoy ve ark¹⁰¹ üç ayrı sinterleme prosesi uyguladıkları aynı markaya ait iki ayrı zirkonya materyalinden elde ettikleri örneklerin bükme dayanımlarını incelemişlerdir. En yüksek sıcaklık ve en düşük bekleme süresi uyguladıkları gruplara ait bükme dayanımı değerlerini $871,8 \pm 108,8$ MPa ve $904,2 \pm 115,7$ MPa olarak tespit etmişlerdir. Bizim çalışmamızın bükme dayanımı değerleri ise kontrol grubu için $761,43 \pm 64,455$ MPa ve deney grubu için $1101,85 \pm 177,73$ MPa olarak bulundu. Çalışmamızın bükme dayanımı değerleri açısından gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılık bulundu. Spark plazma ile sinterleme sonucu elde edilen örneklerin yüksek dayanıma sahip oldukları görüldü. Yüksek bükme dayanımı değerleri, yüksek sıcaklıklarda, hızlı sıcaklık artışı, kısa bekleme süresi ve basınç uygulaması gibi faktörlere bağlı olarak sinterlemenin gerçekleştiğini göstermektedir.

Stawarczyk ve ark¹⁰⁰ 9 farklı sinterleme sıcaklığı uyguladıkları 3Y-TZP zirkonyaların bükme dayanımı değerlerini araştırdıkları çalışmada, en yüksek bükme dayanımı değerlerini 1400 °C- 1550 °C sinterleme sıcaklığı uyguladıkları gruplarda elde etmişlerdir. 1400 °C, 1450 °C, 1500 °C ve 1550 °C ile sinterlenen grupları bükme dayanımı değerleri sırasıyla $1119,3 \pm 143$ MPa, $1214,5 \pm 194$ MPa, $1281,1 \pm 230$ MPa,

1256,7 $\pm$ 165 MPa olarak elde etmişlerdir. 1300 °C ile sinterledikleri grubun değeri ise 969,8 $\pm$ 157 MPa olduğunu belirtmişlerdir. Bizim çalışmamız ile aynı sıcaklıkta sinterledikleri 1300°C ile sinterlenmiş örneklerinin dayanım değerleri, deney grubumuzun değerlerinden daha düşüktür. Spark plazma ile gerçekleştirilen sinterlemede daha yoğun yapılar elde edilmesine bağlı olarak yüksek mukavemetli örneklerin elde edildiği düşünülmektedir.

3Y-TZP zirkonyaların mekanik özelliklerini değerlendirme konusunda kullanılan testlerden biri de mikrosertlik testleridir. Ağız içerisinde kullanılan herhangi bir materyalin oldukça çeşitli kuvvetlere maruz kalmasından dolayı yüksek sertlik değerlerine sahip olması gerekmektedir.⁸² Bizim çalışmamızda Vickers mikrosertlik testleri 2000 gr-F kuvvet altında 15 sn sürelerle uygulandı.

Hjerppe ve ark⁹⁹ 1500 °C'de ve farklı parametreler altında yaptıkları sinterleme çalışmasında örneklerin Vickers mikrosertlik değerlerini (VHN) de incelemişlerdir. Kontrol grubu örneklerinin VHN değerleri 1519.2 $\pm$ 85.1'iken, daha hızlı sinterleme uygulanan grubun VHN değerlerini 1532.1 $\pm$ 81.0 olarak elde etmişlerdir. Gruplar arası VHN karşılaştırmasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulmamışlardır. Ebeid ve ark⁹⁸ daha yüksek sinterleme sıcaklıkları uyguladıkları ve yine sinterleme parametrelerini değiştirdikleri çalışmalarında ise gruplar arası VHN değerlerini karşılaştırdıklarında istatistiksel olarak anlamlı bir fark elde etmemişlerdir. Materyal yüzeyinde monoklinik faz izlenmesi durumunda yüzey sertliğinin arttığını ifade etmişlerdir. Çalışmalarında monoklinik faz tespit etmediklerini ve buna bağlı olarak yüzey sertlikleri arasında fark çıkmadığını rapor etmişlerdir.

Bizim çalışmamızda kontrol grubu ve deney grubu VHN değerleri sırasıyla 1209,5 $\pm$ 142 ve 1352,5 $\pm$ 209 olarak elde edilmiştir. Örnek yüzeylerinde indenter uç izini oluşturabilmek adına, bahsetmiş olduğumuz çalışmaların uyguladığı kuvvetlerden çok daha fazla kuvvet uygulandı. Ve yüzeye uygulanan kuvvet değeri arttıkça yüzey sertliğinin de azaldığı bilinmektedir.⁸³ Bizim çalışmamızda, kontrol ve deney grubu VHN değerlerinin literatürdeki çalışmalarda gösterilen VHN değerlerinden farklı olmasını uygulamış olduğumuz kuvvet (2000 g-F) ile ilişkilendirmekteyiz. Çalışmamızın deney grubu örneklerinin spark plazma ile sinterlenmesinin yüzey sertliğini artırdığı tespit edilmiştir. Bu durumun aynı zamanda XRD analizlerinde monoklinik fazların izlenmemesi ve SEM analizlerinde tek fazlı yapıların olması ile

örtüştüğü gözlemlendi. Ayrıca çalışmamızın kontrol ve deney grubu VHN değerleri arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0.05$).

Zirkonya seramikleri üzerinde gerçekleştirilen herhangi bir ısıtma işlemi ve yüzey uygulaması sonucunda, ilk sıralarda meydana gelen değişikliklerden biri yüzey pürüzlülüğüdür. Ayrıca veneer porseleni ile zirkonya altyapılar arası bağlantı başarısında yüzey pürüzlülüğü önemlidir.¹¹⁰ Literatürde yüzey pürüzlülüğü konusunda çalışmalar mevcuttur ancak genel olarak sinterleme öncesinde veya sonrasında uygulanan çeşitli yüzey işlemlerine bağlı olarak meydana gelen mikro çatlaklar, faz dönüşümleri ve bunların bükme dayanımına olan etkileri ve bağlanma dayanımları üzerine yoğunlaşmıştır.^{26,84} Çünkü zirkonya yüzeylerine uygulanan işlemler bu materyallerin faz dönüşümlerini etkilemektedir.⁹⁰

Bizim çalışmamızda sinterleme yöntemlerinin meydana getirdiği yapısal ve mekanik değişiklikleri inceleyebilmek için herhangi bir faz dönüşümüne sebebiyet vermemek adına 600, 800, 1000 ve 1200 grit'lik SiC'ler ile polisaj işlemlerini gerçekleştirdik. Ve AFM cihazı (Park Systems, Park NX10, Güney Kore) ile örnek yüzeylerini tarayarak hem yüzey pürüzlülüğü parametresini (R_a) hem de 3 boyutlu görüntülerini elde ettik.

3Y-TZP zirkonyaları, farklı sinterleme sıcaklıkları (1460 °C, 1530 °C, 1600 °C) ve farklı bekleme süreleri (1sa, 2 sa, 4 sa) ile sinterleyen Ebeid ve ark⁹⁸, örnek yüzeylerini de incelemişlerdir. Grupların R_a değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığını belirtmişlerdir. Ancak sinterleme sıcaklığı ve süresi arttıkça R_a değerlerinde azalma meydana geldiğini bildirmişlerdir. 1460 °C'de 1 saat bekleme süresi uygulanan grup için R_a değeri 1.030 μm olup, gruplar arasında elde ettikleri en yüksek değerdir. En düşük değeri (0,826 μm) ise 1600 °C ve 4 saat bekleme süresi uygulanan grupta elde etmişlerdir. Bu çalışmanın değerleri doğrultusunda, hızlı sinterleme yapmanın tanecik büyümesinin önüne geçmesine bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü parametresini de iyileştirdiği söylenebilir. Ayrıca 1550 °C'lerin üzerinde geleneksel sinterleme yapıldığında materyallerde yapısal hasarlar meydana gelmesine bağlı olarak en zayıf yüzey özelliklerini 1600 °C'lik grupta elde etmişlerdir. Bizim çalışmamızda ise S_0 grubu R_a değeri 0,103 μm iken S_3 grubu R_a değerimiz 0,040 μm elde edilmiştir. Çalışmamızın kontrol grubu ve deney grubuna ait R_a değerleri karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur. Deney grubu

örneklerinin yüzey pürüzlülüklerinin daha az oluşu, yüksek mukavemete sahip olmaları dolayısıyla, yapılarının daha iyi sinterlenmesi ile ilişkilendirilmiştir.

Kontrol ve deney grubu örneklerinin karakteristik özelliklerini belirlemek ve yapısal değişikliklerini incelemek amacıyla X-ışını kırınım analizleri (XRD) yapıldı. Kontrol ve deney grubu örneklerine ait XRD grafiklerindeki paternler incelendiğinde, ICDS kodlu tetragonal zirkonya ile örtüştükleri görülmüştür. Özellikle deney gruplarında aynı paterni yakalamış olmak, gerçekleştirilen üretimin tetragonal zirkonya olduğunu kanıtlamak noktasında oldukça önemlidir.

Kontrol grubu örneklerine ait XRD grafikleri incelendiğinde, daha yüksek şiddetli ve geniş genlikli piklerin olduğu görüldü. Geleneksel sinterleme esnasında tepe sıcaklığa daha yavaş ulaşıyor olması, bekleme süresinin (2 sa) daha fazla olması ve daha yavaş soğutmanın uygulanması sonucunda yüksek şiddetli ve geniş genlikli piklerin elde edildiği düşünülmektedir. 28° ve 31° 2-teta derecelerinde izlenen küçük monoklinik piklerin ise ayrılmadan ziyade tetragonal yapıdan 1090°C civarında çöken monoklinik fazın yavaş soğutma sonucunda dönüşmesi ile meydana geldiği düşünülmektedir. Pik yüksekliklerine ait oranlamalar sonucunda ise %1,8 oranında monoklinik fazın yapıda çökeldiği tespit edilmiştir. Pik ayrımlarının keskinliği incelendiğinde ise yapı içerisinde geriye kalan fazların tetragonal olduğu görüldü.

Deney grubu örneklerine ait XRD grafikleri incelendiğinde ise, daha düşük şiddetli ve geniş genlikli piklerin yer aldığı görüldü. Elde edilen düşük şiddetli ve asimetrik piklerin varlığı, deneye grubu örneklerinin sinterleme sonucunda düşük tanecik boyutuna sahip olmaları ile ilişkilendirilmiştir. Tanecik boyutunun düşük olması ise sinterlemenin homojen gerçekleştiğini ve elde edilen örneklerin yüksek mukavemete sahip olduklarını göstermektedir. XRD grafikleri, spark plazma yöntemi ile daha düşük sıcaklıkta, 10 dk bekleme süresi ve yüksek enerji uygulaması ile homojen, düşük tanecik boyutlu ve yoğunlaşmanın yüksek olduğu bir sinterlemenin gerçekleşmesi beklentimiz ile örtüşmektedir. Diğer pikler incelendiğinde ise başka fazların varlığına rastlanmamıştır.

Kontrol ve deney grubu örneklerinin, yüzey topografilerini incelemek adına SEM analizleri yapıldı. AFM taraması sonucunda R_a değerlerinin düşük olduğu görülen deney grubu örneklerinde SEM görüntüleri incelendiğinde ise, kontrol grubuna kıyasla yoğun bir yapı meydana getirildiği görüldü. Mikro çiziklerin varlığına rağmen sıkı,

yoğun, tanecik sınırlarının neredeyse birleştiği ve pörözitenin var olmadığı görüldü. Tanecikler arası kontrast farklarının izlenmemesi ise tüm yapının tek bir fazda oluştuğunun işareti olarak kabul edildi. Kontrol grubu SEM görüntülerinde ise pörözite ve boşluklu alanların varlığı ile birlikte geleneksel sinterleme ile yoğunlaşmanın daha az olduğu anlaşılmaktadır. SEM görüntüleri sonucunda kontrol grubu örneklerinin bükme dayanımı ve sertlik değerlerinin daha düşük olması ise yoğunlaşmanın daha az olması ile açıklanabilmektedir.

Çalışmamızın limitasyonları dahilinde, spark plazma yönteminde 20 mm çaplı grafit kalıplar kullanılıyor olmasına bağlı olarak örnek boyutları ISO 6872 standartlarına uygun olarak 15x1.2 mm boyutlarında hazırlanamamıştır. Ayrıca spark plazma sinterleme yönteminde yüksek enerji uygulaması ve grafit folyoların kullanımına bağlı olarak örnek yapısına karbon difüze olduğu düşünülmektedir. Bu durumda pre-sinterize blokların sahip olduğu benzer optik özellikler sağlanamamıştır.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çalışmamızda spark plazma ve geleneksel yöntemler ile sinterlenmiş 3Y-TZP zirkonya seramiklerinin mekanik, yapısal ve yüzey özellikleri değerlendirilmiştir. Kontrol ve deney grubu örneklerinin bükme dayanımı, sertlik ve yüzey pürüzlülükleri karşılaştırmalı olarak değerlendirildi. Yapısal özellikleri ise XRD ve SEM analizleri ile incelendi. Elde edilen bulgular doğrultusunda aşağıdaki sonuçlara ulaşıldı:

1. Spark plazma ve geleneksel yöntem ile sinterlenen iki grubumuzun bükme dayanımı değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılık elde edildi. Spark plazma sinterleme yöntemi ile üretilen örneklerin bükme dayanımı değerlerinin, geleneksel yöntem ile sinterlenen örneklerden daha yüksek olduğu gözlemlendi.
2. Spark plazma ve geleneksel yöntem ile üretilen grupların Vickers mikrosertlik değerleri karşılaştırıldığında istatistiksel açıdan anlamlı farklılık olduğu görüldü. Spark plazma ile sinterlenen örnekler için mikrosertlik değerlerinin daha yüksek olduğu görüldü.
3. Yüzey pürüzlülüğü değerleri karşılaştırıldığında ise gruplar arasında istatistiksel açıdan anlamlı farklılık elde edildi. Spark plazma ile sinterlenen örneklerin yüzey pürüzlülüklerinin düşük olduğu izlendi.
4. Spark plazma ve geleneksel yöntemle elde edilen örneklerin mikro yapılarını incelemek adına yapılan XRD analizleri değerlendirildiğinde geleneksel yöntem sonucunda yapıda monoklinik fazların varlığı tespit edildi. Spark plazma ile sinterlenen örnek yapılarının ise tetragonal fazdan oluştuğu ve monoklinik fazın yer almadığı görüldü. Aynı zamanda düşük şiddetli ve geniş genlikli piklerin izlenmesi ile düşük tanecik boyutlu, homojen ve yoğun yapıların oluştuğu tespit edildi.
5. SEM görüntüleri karşılaştırıldığında ise geleneksel yöntem ile elde edilen örneklerde çok sayıda pörözite, tanecik büyümesi ve farklı fazların yer aldığı gözlemlendi. Spark plazma sinterlemesi ile tanecik büyümesi gerçekleşmeden yapının yüksek yoğunluklu ve oldukça az miktarda pörözite ile yoğunlaşmış olduğu görüldü.

6. Spark plazma sinterlemesi konusundaki uygulamalar geliştirilmelidir. Spark plazma sinterleme yöntemi dental alanda uygulanabilir hale getirilmelidir. Ve bunun için daha fazla in-vitro çalışmalar yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Optik özellikleri geliştirme konusunda çalışmaların gerçekleştirilmesi tavsiye edilmektedir.



KAYNAKLAR

1. **Ural Ç.** Diş hekimliği pratiğinde tamamı seramik ve cad-cam uygulamaları. *Dirim Tıp Gazetesi*, **2011**; 86(1):27-38.
2. **Sailer I, Pjetursson BE, Zwahlen M, Hämmerle CHF.** A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part II: Fixed dental prostheses. *Clin Oral Implants Res*, **2007**; 18(3):86-96.
3. **Coşkun A, Yuluğ S.** Metal desteksiz porselen sistemleri. *Cumhur Üniversitesi Dişhekimliği Fakültesi Derg*, **2002**; 5(2):97-102.
4. **Cesar PF, Griggs JA, Della Á.** Flexural strength and failure modes of layered ceramic structures. *Dent Mater*, **2011**; 27:1259-1266.
5. Upcera S, Technology D. Follow us on. **2020**.
6. **McLaren EA, Cao PT.** Ceramics in dentistry-part I: classes of materials. *Inside Dentistry*, **2009**; 7: 94-103
7. **Yilmaz H, Aydın C, Gul BE.** Flexural strength and fracture toughness of dental core ceramics. *J Prosthet Dent*, **2007**; 89(2):120-128.
8. **Yavuzylmaz H, Turhan B.** Tam porselen sistemleri I. *Gazi üniversitesi Dişhek Fak Derg*, **2005**; 22(1):41-48.
9. **Anusavice KJ.** *Phillips' Science of Dental Materials*, 11th. Ed.;**2003**.
10. **Craig RG, Powers JM.** *Restorative Dental Materials.*; **2002**.
11. **Conrad HJ, Seong WJ, Pesun IJ.** Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: A systematic review. *J Prosthet Dent*, **2007**; 98(5):389-404.
12. **Fischer H, Marx R.** Fracture toughness of dental ceramics: comparison of bending and indentation method. *Dent Mater*, **2002**; 18(1):12-19.
13. **Korkmaz C.** Tam seramiklerin diş hekimliğindeki yeri. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekim Fakültesi Derg*, **2014**; 24(1):136-140.
14. **McCabe JF, Walls AWG.** *Applied Dental Materials*, 9th. Ed.; **2008**.
15. **Zarone F, Russo S, Sorrentino R.** From porcelain-fused-to-metal to zirconia: clinical and experimental considerations. *Dent Mater*, **2011**; 27(1):83-96.
16. **Rosenblum MA, Schulman A.** All-ceramic. *J Am Dent Assoc*, **2014**; 128(3):297-307.
17. **Höland W, Schweiger M.** Ceramics as biomaterials for dental restoration. *Expert Rev Med Devices*, **2008**; 5(6):729-745.
18. **Hondrum SO.** A review of the strength properties of dental ceramics. *J Prosthet Dent*, **1992**; 67(6):859-865.
19. **Leinfelder KF.** Porcelain esthetics for the 21st century. *J Am Dent Assoc*, **2001**; 131(6):47-51.

20. **Al-Amleh B, Lyons K.** Oral rehabilitation clinical trials in zirconia : a systematic review. *J Oral Rehabil*, **2010**; 37(5):641-652.
21. **Gemalmaz D.** Clinical evaluation of all-ceramic crowns. *J Am Dent Assoc*, **2002**; 87:189-196.
22. **Taskonak B.** Two-year clinical evaluation of lithia-disilicate-based all-ceramic crowns and fixed partial dentures. *Dent Mater*, **2005**; 2:1008-1013.
23. **Guess PC, Denta M, Schultheis S.** All-ceramic systems : laboratory and clinical performance. *Dent Clin N Am*, **2011**; 55:333-352.
24. **Piconi C, Maccauro G.** Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, **1999**; 20:1-25.
25. **Hisbergues M, Vendeville S, Vendeville P.** Review zirconia : established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **2008**; 519-529.
26. **Kırmalı Ö, Özdemir AK.** Zirkonya esaslı seramikler. *İnönü Üniversitesi Sağlık Bilim Derg*, **2012**; 2(9):15-18.
27. **Çelik M, Bural C, Bayraktar G.** Diş hekimliğinde zirkonya uygulamaları. *Atatürk Üniv Diş Hek Fak Derg*, **2014**; 16:106-116.
28. **Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN.** Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res*, **1989**; 23(1):45-61.
29. **Denry I, Kelly JR.** Emerging ceramic-based materials for dentistry. *J Dent Res*, **2014**; 93(12):1235-1242.
30. **Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L.** The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater*, **1999**; 15:426-433.
31. **İşisag Ö.** Diş hekimliğinde tam seramik sistemler. *J International Dent Sci*, **2016**; 19-25.
32. **Stawarczyk B, Keul C, Eichberger M, Figge D, Edelhoff D, Lümkmann N.** Three generations of zirconia: from veneered to monolithic part II. *Restorative Dent*, **2017**; 48(6):441-450.
33. **Ardlin BI.** Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. *Dent Mater*, **2002**; 18:590-595.
34. **Karakoca S, Yılmaz H.** Zirconium and use in fixed dentures. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekim Fakültesi Derg*, **2006**; 36-44.
35. **Soygun K, Ozer A, Ulucan MC, Bolayir G.** An investigation of corrosive effects on zirconia with different crystal structures. *Microscopy Research and Technique* **2021**; 84(4): 796-803
36. **Kelly JR, Denry I.** Systematic review article stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. *Dent Mater*, **2008**; 4:289-298.
37. **Guazzato M, Albakry M, Swain MV.** Mechanical properties of in-ceram alumina and in-ceram zirconia. *Int J Prosthodont*, **2002**; 15(4):339-46.
38. **Seghi R, Denry I.** Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. *J Prosthet Dent*, **1995**; 74:145-150.

39. **Andre M, Kou W, Sjögren G, Sundh A.** Effects of pretreatments and hydrothermal aging on biaxial flexural strength of lithium di- silicate and Mg-PSZ ceramics. *J Dent*, **2016**; 55:25-32.
40. **Nettleship I, Stevens R.** Tetragonal zirconia polycrystal (TZP)-A review. *Int J High Technol Ceram*, **1987**; 3(1):1-32.
41. **Chevalier J, Deville S, Münch E, Jullian R, Lair F.** Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials*, **2004**; 25(24):5539-5545.
42. **Becher PF.** Slow crack growth behavior in transformation-toughened $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ceramics. *J Am Ceram Soc*, **1983**; 66(7):485-488.
43. **Tinschert J, Zvez D, Marx R, Anusavice KJ.** Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. *J Dent*, **2000**; 28(7):529-535.
44. **Sundh A, Sjögren G.** Fracture resistance of all-ceramic zirconia bridges with differing phase stabilizers and quality of sintering. *Dent Mater*, **2006**; 22(8):778-784.
45. **Blue DS, Griggs JA, Woody RD, Miller BH.** Preparation of Ceramic Implant Abutments. *J Prosthet Dent*, **2003**; 90:247-254.
46. **Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV.** Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. *Dent Mater*, **2004**; 20(5):441-448.
47. **Theunissen GSM, Bouma JS, Winnubst J, Burggraaf J.** Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics. *J Mater Sci.*, **1992**; 27:4429-4438.
48. **Denry I, Kelly JR.** State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater*, **2008**; 24(3):299-307.
49. **Ahmed WM, Troczynski T, McCullagh AP, Wyatt CCL, Carvalho RM.** The influence of altering sintering protocols on the optical and mechanical properties of zirconia: A review. *J Esthet Restor Dent*. **2019**; 31(5):423-430.
50. **Kang S-JL.** *Sintering Densification, Grain Growth & Microstructure.*; **2005**.
51. **Karagöz Ş, Ymanoğlu R, Atapek ŞH.** Metalik toz işleme teknolojisi ve prosesleme kademeleri açısından parametrik ilişkiler. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimar Fakültesi Derg.* **2009**; 22(3):77-87.
52. **Olevsky EA, Bradbury WL, Haines CD, Martin DG, Kapoor D.** Fundamental aspects of spark plasma sintering: I. Experimental analysis of scalability. *J Am Ceram Soc*, **2012**; 95(8):2406-2413.
53. **Anstis GR, Chantikul B.** A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: 1, direct crack measurements. *J Am Ceram Soc*, **1981**; 46:533-538.
54. **Sikalidis C.** *Advances In Ceramics- Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications.*; **2011**.
55. **Akin I, Goller G.** Mechanical and oxidation behavior of spark plasma sintered ZrB 2-ZrC-SiC composites. *J Ceram Soc Japan*, **2012**; 120(1400):143-149.
56. **Rahaman MN.** *Ceramic Processing and Sintering, 2nd. Ed.*; **2017**.
57. **Cavaliere P.** *Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications.*; **2019**.

58. **Tan L, He G, Liu F, Li Y, Jiang L.** Effects of temperature and pressure of hot isostatic pressing on the grain structure of powder metallurgy superalloy. *Materials (Basel)*, **2018**; 11(2).
59. **Philippe B, Jean-Claude N.** *Ceramic Materials. Processes, Properties and Applications*. Vol 6.; 2001.
60. **Scherrer SS, Cattani-Lorente M, Yoon S,** Post-hot isostatic pressing: a healing treatment for process related defects and laboratory grinding damage of dental zirconia? *Dent Mater*, **2013**; 29(9):180-190.
61. **Barinov SM, Ponomarev VF, Shevchenko VY, Shawran D.** Effect of post-hot isostatic pressing on mechanical properties of zirconia-toughened alumina. *J Mater Sci Lett*, **1995**; 14(12):871-872.
62. **Munir ZA, Anselmi-Tamburini U, Ohyanagi M.** The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J Mater Sci*, **2006**; 41(3):763-777.
63. **Grasso S, Sakka Y, Maizza G.** Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents. *Sci Technol Adv Mater*, **2009**; 10(5).
64. **Kubota M.** Properties of nano-structured pure Al produced by mechanical grinding and spark plasma sintering. *J Alloys Compd*, **2007**; 434-435:294-297.
65. **Gürçan K, Yılmaz B, Ayas E.** Ceramic Processing Research Densification and properties of in-situ synthesized ZrB₂-SiC composites from ZrO₂, B₄C and SiC system. *J Ceram Process Res*, **2017**; 18(4):280-284.
66. **Makino Y, Mizuuchi K, Tokita M, Agari Y, Kawahara M, Inoue K.** Synthesis of new structural and functional materials by SPS processing. *Mater Sci Forum*, **2010**; 638-642:2091-2096.
67. **Saheb N, Iqbal Z, Khalil A.** Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: a review. *J Nanomater*, **2012**.
68. **Hu ZY, Zhang ZH, Cheng XW, Wang FC, Zhang YF, Li SL.** A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications. *Mater Des*, **2020**; 191:108662.
69. **Tokita M.** Large-size WC/Co functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering (SPS) method. *Mater Sci Forum*, **2003**; 423-425:39-44.
70. **Tokita M.** Progress of spark plasma sintering (sps) method, systems, ceramics applications and industrialization. *Ceramics*, **2021**; 4(2):160-198.
71. **Song X, Liu X, Zhang J.** Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering. *J Am Ceram Soc*, **2006**; 89(2):494-500.
72. **Ban S, Anusavice KJ.** Influence of test method on failure stress of brittle dental materials. *J Dent Res*, **1990**; 69(12):1791-1799.
73. **Kunt GE, Çetiner RB.** Mekanik testler: bükülme dayanıklılığı ve ölçümü, sıkıştırma, germe, eğilme, bağlanma, çekme, itme, makaslama. *Türkiye Klin J Prosthodont Top*, **2017**; 3(3):210-215.
74. **Jin J, Takahashi H, Iwasaki N.** Effect of test method on flexural strength of recent dental ceramics. *Dent Mater J*, **2004**; 23(4):490-496.

75. **Gee C, Weddell JN, Swain MV.** Comparison of three and four point bending evaluation of two adhesive bonding systems for glass-ceramic zirconia bi-layered ceramics. *Dent Mater*, **2017**; 33(9):1004-1011.
76. **Fischer J, Stawarczyk B, Hämmerle CHF.** Flexural strength of veneering ceramics for zirconia. *J Dent*, **2008**; 36(5):316-321.
77. **Giovan MN, Sines G.** Strength of a ceramic at high temperatures under biaxial and uniaxial tension. *J Am Ceram Soc*, **1981**; 64(2):68-73.
78. **Fett T, Rizzi G, Ernst E, Müller R, Oberacker R.** A 3-balls-on-3-balls strength test for ceramic disks. *J Eur Ceram Soc*, **2007**; 27(1):1-12.
79. **Zeng K, Odén A, Rowcliffe D.** Flexure tests on dental ceramics. *Int J Prosthodont*, **1996**; 9(5):434-439.
80. **Okada R, Asakura M, Ando A.** Fracture strength testing of crowns made of CAD/CAM composite resins. *J Prosthodont Res*, **2018**; 62(3):287-292.
81. **Sadighpour L, Geramipناه F, Raeesi B.** In vitro mechanical tests for modern dental ceramics. *J Dent Tehran Univ Med Sci*, **2006**; 3(3):143-152.
82. **Seymen F.** Arka grup dişlerde kullanılan çeşitli dolgu materyallerinin yüzey sertliklerinin incelenmesi. *İÜ Diş Hek Fak Der*, **1996**; 30:145-152.
83. **Clinton DJ, Morrell R.** Hardness testing of ceramic materials. *Mater Chem Phys*, **1987**; 17(5):461-473.
84. **Ozdogan A, Yesil Duymus Z.** Investigating the effect of different surface treatments on vickers hardness and flexural strength of zirconium and lithium disilicate ceramics. *J Prosthodont*, **2020**; 29(2):129-135.
85. **Baharav H, Laufer BZ, Mizrahi A, Cardash HS.** Effect of different cooling rates on fracture toughness and microhardness of a glazed alumina reinforced porcelain. *J Prosthet Dent*, **1996**; 76(1):19-22.
86. **O'Brien WJ.** *Dental Materials and Their Selection*, 3th.Ed.; **2002**.
87. **Shahdad SA, McCabe JF, Bull S, Rusby S, Wassell RW.** Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. *Dent Mater*, **2007**; 23(9):1079-1085.
88. **Binnig G.** Atomic force microscope. *Phys Rev Lett*, **1986**; 56(9):930-933.
89. **Chen Z, Luo J, Doudevski I, Erten S, Kim SH.** Atomic force microscopy (afm) analysis of an object larger and sharper than the afm tip. *Microsc Microanal*, **2019**; 25(5):1106-1111.
90. **Tholt B, Miranda WG, Prioli R, Thompson J, Oda M.** Surface roughness in ceramics with different finishing techniques using atomic force microscope and profilometer. *Oper Dent*, **2006**; 31(4):442-449.
91. **Goodhew PJ, Humphreys J, Humphreys J.** Electron Microscopy and Analysis. *Electron Microsc Anal*, **2000**; 122-124.
92. **Whitehead SA.** Comparison of methods for measuring surface roughness of ceramic. *J Oral Rehabil*, **1995**; 22(6):421-427.
93. **Cullity BD.** *Elements of X-Ray Diffraction 2nd Ed.*; **1978**.

94. **Zhang Y, Kim JW.** Graded zirconia glass for resistance to veneer fracture. *J Dent Res*, **2010**; 89(10):1057-1062.
95. **Beuer F, Schweiger J, Eichberger M, Kappert HF, Gernet W, Edelhoff D.** High-strength Cad/cam-fabricated veneering material sintered to zirconia copings- a new fabrication mode for all-ceramic restorations. *Dent Mater*, **2009**; 25(1):121-128.
96. **Grant KL, Rawlings RD, Sweeney R.** Effect of HIPping, stress and surface finish on the environmental degradation of Y-TZP ceramics. *J Mater Sci Mater Med*, **2001**; 12(6):557-564.
97. **Inokoshi M, Zhang F, De Munck J.** Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia. *Dent Mater*, **2014**; 30(6):669-678.
98. **Ebeid K, Wille S, Hamdy A, Salah T, El-Etreby A, Kern M.** Effect of changes in sintering parameters on monolithic translucent zirconia. *Dent Mater*, **2014**; 30(12):419-424.
99. **Hjerpe J, Vallittu PK, Fröberg K, Lassila LVJ.** Effect of sintering time on biaxial strength of zirconium dioxide. *Dent Mater*, **2009**; 25(2):166-171.
100. **Stawarczyk B, Özcan M, Hallmann L, Ender A, Mehl A, Hämmerlet CHF.** The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. *Clin Oral Investig*, **2013**; 17(1):269-274.
101. **Ersoy NM, Aydoğdu HM, Değirmenci BÜ, Çökük N, Sevimay M.** The effects of sintering temperature and duration on the flexural strength and grain size of zirconia. *Acta Biomater Odontol Scand*, **2015**; 1(2-4):43-50.
102. **Al Mansour F, Karpukhina N, Grasso S, Wilson RM, Reece MJ, Cattell MJ.** The effect of spark plasma sintering on lithium disilicate glass-ceramics. *Dent Mater*, **2015**; 31(10):226-235.
103. **Tsukada G, Sueyoshi H, Kamibayashi H, Tokuda M, Torii M.** Bending strength of zirconia/porcelain functionally graded materials prepared using spark plasma sintering. *J Dent*, **2014**; 42(12):1569-1576.
104. **Wang W, Omori M, Watari F, Yokoyama A.** Novel bulk carbon nanotube materials for implant by spark plasma sintering. *Dent Mater J*, **2005**; 24(4):478-486.
105. **Dahl P, Kaus I, Zhao Z.** Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques. *Ceram Int*, **2007**; 33(8):1603-1610.
106. **Zhang H, Kim BN, Morita K, Keijiro Hiraga HY, Sakka Y.** Effect of sintering temperature on optical properties and microstructure of translucent zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering. *Sci Technol Adv Mater*, **2011**; 12(5).
107. **Guo H, Khor KA, Boey YC, Miao X.** Laminated and functionally graded hydroxyapatite/yttria stabilized tetragonal zirconia composites fabricated by spark plasma sintering. *Biomaterials*, **2003**; 24(4):667-675.
108. **Chintapalli R, Marro FG, Valle JA, Yan H, Reece MJ, Anglada M.** Degradation resistance of 3Y-TZP ceramics sintered using spark plasma sintering. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, **2009**; 5:1-8.
109. **Vasyilkiv O, Demirskyi D, Sakka Y, Ragulya A, Borodianska H.** Densification kinetics of nanocrystalline zirconia powder using microwave and spark plasma sintering - A comparative study. *J Nanosci Nanotechnol*, **2012**; 12(6):4577-4582.
110. **Yenisey M, Rona N.** Effect of surface treatments on the bond strength between resin cement and differently sintered. *Journal of Prosthodontic Research*, **2016**; 60(1), 36-46.

ÖZGEÇMİŞ

15 Mart 1993 yılında Kayseri’de doğdu. Özel Ufuk Koleji ve Hacı Mustafa Gazioğlu İlköğretim Okulu’nda ilk ve orta öğrenimini tamamladı. Lise öğrenimini Nuh Mehmet Küçükçalık Anadolu Lisesi’nde tamamladı. Eğitim ve öğretim hayatının yanında sosyal ve kültürel faaliyetlere geniş bir yer verdi. Sanatın her alanına ilgi duydu ancak ud icra ederek müzik ile yakından ilgilendi. 2016 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi’nden mezun oldu. 2018 yılında ise Çukurova Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı’nda uzmanlık eğitimi almaya başladı. Uzmanlık eğitimi boyunca Çukurova Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi’nde çeşitli klinik ve akademik faaliyetlerde bulundu.