

**T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**DİŞ PROTEZ KAPLAMA FRİTLERİNİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet Nazım BİBİNOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : İMALAT MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ramazan YILMAZ

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DİŞ PROTEZ KAPLAMA FRİTLERİNİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet Nazım BİBİNOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : İMALAT MÜHENDİSLİĞİ

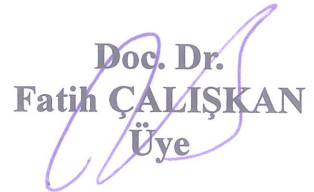
Bu tez 27/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Şenol YILMAZ
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Ramazan YILMAZ
Üye



Doc. Dr.
Fatih ÇALIŞKAN
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Ahmet Nazım BİBİNOĞLU
27.05.2019

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteğini sunan Prof. Dr. Ramazan YILMAZ' a; sabrı, hoşgörüsü, bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. Seramik Ar-Ge Müdürü Bünyamin ÖZTÜRK' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince bana her türlü desteği veren Süleyman Önder VARIŞLI, Onurhan TOÇ, Ceyhun BALIKÇI' ya ve yüksek lisans başlangıcından bitişine kadar her türlü desteğini veren Ertuğrul CAN' a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda frit ergitmesi için deneme frit döküm tesisini ve üretilen fritlerin karakterizasyonu için analiz cihazlarını kullanmamı sağlayan Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ne ve Gizem Frit Ar-Ge Merkezi çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteklerini sunan, beni yetiştirip bugünlere getiren Remziye BİBİNOĞLU ve Kazım BİBİNOĞLU' na fedakârlıkları için içtenlikle teşekkür ederim.

Son olarak tanıştığımız günden bu yana desteğini ve sevgisini hiç esirgemeyen hayatımda başıma gelen en güzel şeye, Melike BİBİNOĞLU' na sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
SERAMİK, SIR VE FRİT	4
2.1. Seramik.....	4
2.2. Sir	5
2.2.1. Sırların kullanım amaçları.....	6
2.2.2. Sırlama yöntemleri	6
2.2.2.1. Daldırma yöntemi.....	6
2.2.2.2. Püskürtme yöntemi.....	7
2.2.2.3. Akıtma yöntemi	7
2.2.2.4. Elektrostatik/tozlama yöntemi.....	7

2.2.2.5. Fırça ile sırlama yöntemi	7
2.3. Frit	7
2.3.1. Cam oluşum mekanizması	10
2.3.2. Frit reçetelerinde kullanılan hammaddeler.....	13
2.3.2.1. Silisyum oksit	14
2.3.2.2. Bor oksit	15
2.3.2.3. Alüminyum oksit.....	16
2.3.2.4. Kalsiyum oksit.....	16
2.3.2.5. Magnezyum oksit	17
2.3.2.6. Potasyum oksit & sodyum oksit.....	17
2.3.2.7. Çinko oksit	17
2.3.2.8. Baryum oksit	18
2.3.2.9. Zirkonyum oksit	18
2.3.2.10. Titanyum dioksit.....	19
2.3.2.11. Seryum oksit.....	19
2.3.3.Fritlerin sahip olduğu safsızlıklar.....	19
2.4.Biyomalzemeler	20
2.4.1. Biyoseramikler	21
2.4.1.1. Biyo inert seramik malzemeler.....	22
2.4.1.2. Biyoaktif seramik malzemeler.....	22
2.4.1.3. Biyoemilebilir seramik malzemeler	22
2.4.2. Protez dişler.....	23
2.4.3. Dental uygulamalarda seramik.....	23
2.4.3.1. Metal desteksiz tam porselen sistemler	24
2.4.3.2. Metal destekli porselen sistemler	25

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
3.1. Dental Protez Kaplama Frit Üretimi ve Çalışma Programı.....	26
3.1.1. Reçetenin yazılması.....	28
3.1.2. Karışımın hazırlanması	31
3.1.3. Ergitme	31
3.1.4. Fritin hazırlanması.....	32
3.1.5. Fritin uygulaması.....	32
3.1.6. Pişirim	33
3.2. Enerji Dağılımlı X Işını Floresans Analizi.....	33
3.3. Spektrofotometre	34
3.4. Glossmetre.....	36
3.5. Isı Mikroskobu	37
3.6. Dilatometre.....	37
3.7. Islatma Açısı.....	38
3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu	39
3.9. TG-DTA	40
3.10. X-Işınları Kırınım Analizi.....	41

BÖLÜM 4.

DENEY SONUÇLARI VE YORUMLANMASI.....	42
4.1. Üretimi Gerçekleştirilen Dental Kaplama Fritleri ve Protezler	42
4.2. Enerji Dağılımlı X Işını Floresans Analizi.....	48
4.3. Spektrofotometre	50
4.4. Glossmetre.....	51
4.5. Isı Mikroskobu	52

4.6. Dilatometre.....	60
4.7. Islatma Açısı.....	65
4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu	67
4.9. TG-DTA.....	77
4.10. X-Işınları Kırınım Analizi.....	82

BÖLÜM 5.

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	83
5.1. Genel Sonuçlar	83
5.2. Öneriler.....	85
KAYNAKÇA.....	86
ÖZGEÇMİŞ	93

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
Al	: Alüminyum elementi
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
B ₂ O ₃	: Bor oksit
B ³⁺	: Bor katyonu
BaO	: Baryum oksit
Ca	: Kalsiyum elementi
CAD	: Bilgisayar destekli tasarım
CAM	: Bilgisayar destekli imalat
CaO	: Kalsiyum oksit
CeO ₂	: Seryum oksit
Co	: Kobalt elementi
CoO	: Kobalt (II) oksit
Cr	: Krom elementi
Cr ₂ O ₃	: Krom (III) oksit
Cu	: Bakır elementi
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EDS	: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
Fe	: Demir elementi
Fe ₂ O ₃	: Demir (III) oksit
GU	: Gloss unit / parlaklık birimi
K ₂ O	: Potasyum oksit
Li ₂ O	: Lityum oksit

MgO	: Magnezyum oksit
MnO ₂	: Manganez (II) oksit
Mo	: Molibden elementi
Mohs	: Sertlik ölçü birimi
Na ⁺	: Sodyum katyonu
Na ₂ O	: Sodyum oksit
O	: Oksijen elementi
O ²⁻	: Oksijen anyonu
°C	: Santigrat
P	: Fosfor elementi
P ₂ O ₅	: Fosfat (V) oksit
PbO	: Kurşun (II) oksit
PFM	: Metal destekli porselen dental protez
pH	: Asit-baz ölçü birimi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Si	: Silisyum elementi
Si ⁴⁺	: Silisyum katyonu
SiO ₂	: Silisyum oksit
SnO ₂	: Kalay (II) oksit
T _g	: Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	: Kütle değişiminin analizi
TiO ₂	: Titanyum oksit
XRD	: X-Işını kırınımı spektrofotometresi
XRF	: X-Işını floresansı spektrofotometresi
ZnO	: Çinko oksit
ZrO ₂	: Zirkonyum oksit

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1: Cam kristal yapısı	9
Şekil 2.2: Oksitlerin cam yapıdaki davranışları	10
Şekil 2.3: Tetrahedral kristal dizilimi	11
Şekil 2.4: SiO_4^{2+} kristal yapısı.....	11
Şekil 2.5: R_2O gruplarının cam sistemine katılması.	12
Şekil 2.6: Camın kristal yapısı ve Na^+ iyonunun kristal yapıya katılması	12
Şekil 2.7: Ca^{2+} cam sistemine katılması.....	13
Şekil 2.8: Al^{2+} gruplarının cam sistemine katılması.....	13
Şekil 3.1: Tez çalışmasının akış diyagramı.....	28
Şekil 3.2: Uygulaması yapılan dental protezlerin pişirilme rejimi	33
Şekil 3.3: Atomun enerji seviyeleri.....	34
Şekil 3.4: XRF spektrum cihazının çalışma prensibi.	34
Şekil 3.5: CIE-Lab modeli	35
Şekil 3.6: Dağınık ve doğrudan yansıma	36
Şekil 4.1: Ergitmesi yapılan dental protez kaplama fritleri.....	42
Şekil 4.2: Dental kaplama fritlerin öğütülerek toz haline getirilmesi	44
Şekil 4.3: Dental kaplama fritlerin porselen altlıklar üzerine uygulanması.....	46
Şekil 4.4: Dental protez kaplama fritlerinin yüzey analizleri için seramik karolar üzerine uygulanmış halleri.....	47
Şekil 4.5: Dental protez kaplama fritlerinin ve dental protez porseleninin ısı mikroskobu analiz grafikleri.....	54
Şekil 4.6: Dental protez kaplama fritlerinin ve dental protez porseleninin dilatometre analiz grafikleri.....	60
Şekil 4.7: Dental protez kaplama fritlerinin ıslatma açısı analiz grafikleri.....	66
Şekil 4.8: Dental protez kaplama frit yüzeylerinin SEM analizi görüntüleri.....	68
Şekil 4.9: Dental protez kaplama frit yüzeylerinin EDS analiz verileri.....	69

Şekil 4.10: Dental protez kaplama fritlerinin TG-DTA analiz grafikleri.....	78
Şekil 4.11: 1 nolu reçete ve 3 nolu reçetenin XRD analiz grafiği.....	82



TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1: Oksitlerin cam yapıdaki davranışları	10
Tablo 2.2: Frit ve sır reçetelerinde bulunan başlıca oksitler	14
Tablo 2.3: Kuvarsın kristal dönüşümleri.....	15
Tablo 2.4: Başlıca opaklaştırıcı oksitler.....	18
Tablo 3.1: Dental kaplama fritlerinin reçetelerinde kullanılan hammaddelerin özellikleri.....	30
Tablo 3.2: Dental protez kaplama fritlerinin reçetelerin formülleri.....	30
Tablo 3.3: Ergitmesi yapılan reçetelerin karşılaştırılmalı oksidik farklılıkları	31
Tablo 4.1: Üretimi yapılan reçetelerin XRF analiz verileri	49
Tablo 4.2: Üretimi yapılan reçetelerin yazılma esnasında seger kuramına göre oksidik hesaplamaları.....	49
Tablo 4.3: Uygulama sonrası reçete yüzeylerinin renk değerleri	51
Tablo 4.4: Uygulama sonrası reçetelerin yüzeylerinin parlaklık değeri	51
Tablo 4.5: Reçetelerin ısı mikroskobu analizi verileri	58
Tablo 4.6: Reçetelerin dilatometre analiz verileri ($\times 10^{-7}$ 1/K).....	64
Tablo 4.7: Dental protez kaplama fritlerinin TG-DTA analizi verileri.....	78

DİŞ PROTEZ KAPLAMA FRİTLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Diş protezlerinin gün geçtikçe kullanımı artmaktadır. Diş protezlerinin estetik ve kullanılabilirlik açısından iyileştirme çalışmaları da hız kazanmaktadır. Bu çalışmada ticari olarak kullanılan bazı diş protez kaplama fritlerin karakterizasyonları yapılmış ve özellikleri belirlenmiştir. Bu dental protez kaplama fritlerinin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapılmış ve insan sağlığı açısından tehdit oluşturabilecek safsızlıkları içermeyen dental protez kaplama fritlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Geliştirme aşamasında dental protez kaplama frit reçeteleri belirlenirken zararlı safsızlıkların içermemesine, orta sıcaklık pişirim fritleri olarak kullanılabilmesine, hem tam porselen sistemlere hem de metal destekli porselen sistemlere rahatlıkla uyum sağlayabilmesine dikkat edilmiş ve üretimleri yapılmıştır. Üretilen dental protez kaplama fritlerinin termal analizleri, ıslatma açısı analizleri, yüzey renk ve parlaklık analizleri ile mikroyapı karakterizasyon incelemeleri yapılmıştır. Çalışmada ısı mikroskobu, dilatometre, spektrofotometre ve glossmetre teknikleri uygulanmıştır. Mikroyapı çalışmalarında taramalı elektron mikroskobu ve noktasal enerji dağılımlı spektrometre (EDS) element analizleri yapılmıştır. XRF analizi ile yüzde ağırlıkça 0,15> altında kalması gereken safsızlıkların, belirlenen oranların altında olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda doğal diş renk değerlerine, uygulandığı dental porselen altlık ile uyumlu olan ısıl davranışlara ve ıslatma açısı ile belirlenen kir tutma kapasitesine sahip olup en iyi sonuçları veren zirkonyum oksit içeren 4 nolu reçete olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Frit, diş kaplama, termal analizler, renk özellikleri, mikroyapı

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF THE DENTAL PROSTHESES COATING FRITS

SUMMARY

The usage of dental prostheses is increasing day by day. Improvement studies in terms of aesthetics and usability of the dental prostheses are gaining speed. In this study, characterization and properties of some commercially used dental prosthesis coating frit were determined. The studies were carried out to improve the physical properties of these dental prosthesis coating frit and production of dental prosthesis coating frit without impurities that could pose a threat to human health was realized. During the development process, formulas of the dental prosthesis coating frits were considered which does not contain harmful impurities, can be used as medium temperature firing frit, both full porcelain systems and metal-supported porcelain systems can be easily adapted. Their productions were made. Thermal analysis, contact angle analysis, surface color and gloss analysis and microstructure characterization of dental prosthesis coating frit were analyzed. In this study, techniques of heat microscope, dilatometer, spectrophotometer and glossmeter were applied. Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) element analyzes were analyzed for microstructure studies. By XRF analysis, it was observed that the impurities, which should remain below 0.15% by weight, were below the determined ratios. In the studies, the formula of number 4 within zirconium oxide was observed the best properties according to natural tooth color values, thermal behaviors compatible with the dental porcelain base and the contamination performance of contact angle.

Keywords: Frit, teeth coating, thermal analysis, color specification, microstructure

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Seramik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok alanda insanlık tarihi boyunca kullanılmış ve teknoloji ilerledikçe kullanım alanları da genişlemiştir. Seramik malzemelerin sahip olduğu özelliklerinin iyileştirilmesi için kullanılan, sır adı verilen süspansiyonlar seramik malzemelerin yüzeylerine uygulanmaktadır. Sırlar fiziksel ve kimyasal etkilere doğrudan maruz kalan yüzey kaplamalarıdır. Yüzey kaplamasının istenilen özellikleri taşıması ürünün albenisini ve kalitesini arttırmaktadır (Lawrence ve West, 1982).

Genel olarak seramik malzemeler metallere kıyasla kimyasal ve fiziksel etkilere karşı daha dayanıklı ve daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Tokluk ve süneklik değerlerinin düşük olması, sahip oldukları birçok avantaja rağmen endüstride kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Kullanım alanlarını genişletebilmek için mikroyapılarının geliştirilmesi gerekmektedir. Bu ihtiyaçlar doğrultusunda ileri teknoloji seramik sektörü gelişmiştir. Seramik ve sır teknolojisi geliştikçe, biyomalzeme olarak kullanımı denenmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bilimsel olarak yeni bir alan olan biyomalzemeler, kullanım ve uygulama açısından insanlık kadar eski bir tarihe sahiptir. Antik Mısır'da kullanıldığı bilinen yapay göz, burun ve dişler bunlara örnektir. Altının diş protezi olarak kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. 19. yy başlarında hayvan diş ve kemiğinden geliştirilen protezler kullanılmıştır (Gür ve Taşkın, 2004).

Teknolojinin ilerlemesi ile birlikte, özellikle de son 40 yılda birçok metal, seramik ve polimer vücudun değişik yerlerinde kullanılmaktadır. Kullanımları arttıkça ve sorunsuzlukları gözlemlendikçe sağlık alanında tercih edilmeye başlanmıştır. Daha önceleri kullanılan metallere oranla kimyasal dirençlerinin çok daha iyi olması, uzun vadede vücutta biriken zararlı safsızlıklar içermemesi, daha düşük yoğunlukta olması gibi nedenlerden dolayı seramikler biyomalzeme olarak tercih edilmektedir (Kaya, 2010). (de' Gennaro vd, 2003) Seramik biyomalzemeler, esnekliğinin düşük olması ve kırılabilir

olması olumsuz bir özellik gibi gözükse de, uzun vadede birçok olumlu özelliğe sahip olması nedeniyle güvenle kullanılabilir malzemelerdir.

Dünyadaki pazar payı milyar dolarlarla ifade edilen dental protezlerin kullanımı her geçen gün daha da artmaktadır (İmplantler, 2015). Sağlık alanındaki gelişmelerin daha az zararlı ürünlere doğru yönelimi arttırdığı ve kullanım alanlarının genişlediği göz önüne alınırsa, dental protez kaplama fritlerin geliştirilmesi önem arz etmektedir (Bavbek vd, 2005). Dental protez kaplama fritlerin bu sebeplerden ötürü geliştirilmesi, sektörün ihtiyaçları doğrultusunda safsızlık içermemesi önemlidir (Eravcı, 2016). Dental protezlerin gün geçtikçe öneminin ve kullanımının artmasıyla birlikte bu alanda daha fazla geliştirme yapılması gerekmektedir.

Dental protez kaplama fritleri incelendiğinde insan sağlığı açısından uzun vadede zararlı metal oksitleri içerdiği gözlenmiştir. Üç farklı ticari tedarikçinin 4 farklı ürünü edinilmiş ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ticari dental kaplama tozlarının ısıl karakterleri, termal davranışları ve oksidik oranları belirlenmiştir. Oksidik olarak Fe_2O_3 , CuO , PbO , SnO_2 gibi safsızları içerdikleri belirlenmiştir. İnsan sağlığı için uzun vadede kötü sonuçları olmayacak dental kaplamaların üretiminin yapılması kararlaştırılmıştır. Ticari ürünlerin incelenmesi sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda fritlerin reçete çatıları oluşturulmuş, kullanılabilirlik açısından sahip olması gereken termal ve ısıl davranışları belirlenmiştir.

Bu çalışma beş bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, çalışmanın yapılma ihtiyacının nasıl doğduğu anlatılmış ve genel bilgiler verilmiştir. İkinci bölümde; ihtiyaçların ve trendlerin belirlenmesi, frit üretiminin ve karakterizasyonunun sağlıklı yapılabilmesi için literatür araştırmaları yapılmıştır. Üçüncü bölümde; elde edilen ve sahip olunan bilgiler çerçevesinde frit reçetelerinin yazımı yapılmıştır. Yazılan reçetelere uygun ergitme rejimi belirlenmiş, fritlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Dördüncü bölümde; üretilen dental protez kaplama fritlerinin karakterizasyonları yapılmıştır. Üretilen dental protez kaplama fritlerinin -oksidik yüzde değeri olarak- en fazla %0,15'in altında safsızlıkları içerdiği ya da hiç içermediği tespit edilmiştir. Çalışmanın doğruluğunun tespiti için XRF analizi yapılmış ve seger hesaplamaları ile oksidik olarak %2 lik farklılıklar gözlemlenmiştir. Termal genişleme davranışlarının belirlenmesinde dilatometre analizi yapılmış ve üretilen 4 nolu reçete ile 5 nolu reçetenin porselen altlık ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık

değişimlerindeki davranışlarının belirlenmesi için ısı mikroskobu analizleri yapılmıştır. Üretilen fritlerin dental protez üzerine uygulamaları yapılmış, renk değerlerinin tespiti için spektrofotometre analizi yapılmış ve doğal dişlerle karşılaştırılmıştır. 4, 5 ve 6 nolu reçetelerin renk tonalitesi olarak doğal diş tonalitesine benzer oldukları gözlenmiştir. Yüzey parlaklıklarının belirlenmesi için glossmetre analizi yapılmıştır. Beşinci bölümde yapılan analizlerin değerlendirilmesi yapılmıştır. 4 nolu reçetenin istenilen özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Uygulama esnasında ve sonrasında herhangi bir sorunla karşılaşmamıştır. 4 nolu reçetenin biyolojik testlerinin yapılmasının ardından dental protez sektörünün ihtiyaç ve trendlerine uygun, kullanılabilir ve ticari değeri olan bir frit reçetesi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Tez çalışması dental protez kaplama frit üretimi ve karakterizasyonu üzerine olduğu için, ilgili analizler ve onların verileri ile tez hazırlanmıştır.

BÖLÜM 2. SERAMİK, SIR VE FRİT

2.1. Seramik

Seramik kelime olarak, Yunanca pişirilmiş eşya anlamındaki “keramos” kelimesinden türetilmiştir. Metal veya yarı metallerin, metal olmayan elementler ile yaptığı bileşiklere seramik denir (Arcasoy, 1983). Diğer bir deyişle seramik; bir veya birden fazla metalin, metal olmayan elementler ile birlikte yüksek sıcaklıkta ergitilmesi sonucu oluşan inorganik bileşiklerdir (European Commission, 2007). Atomlar arasında iyonik bağlar, kovalent bağlar ve zayıf da olsa metalik bağlar bulunur. Seramiklerin mekanik ve kimyasal özelliklerinden dolayı kullanım alanları çok geniştir ve aşağıdaki gibidir (Dutta ve Liang, 2001).

- Yapı Seramikleri: Tuğla, sağlık gereçleri, kiremit, duvar ve yer karoları.
- Ev Eşyası Seramikleri: Çanak, çömlek, süs eşyaları ve sofr seramiği.
- Refrakter Seramikler: Ateş tuğlası, silika tuğlası gibi.
- Elektrik: Alçak-yüksek gerilim izolatörleri, şalter ve benzeri parçalar.
- Elektronik Seramikler: Manyetik, dielektrik, piezoelektrik seramikler .
- Aşındırıcı Seramikler: Zımpara taş ve tozları, yapay elmas gibi.
- Bioseramikler: Kemikler, çeşitli protezler ve diş implantları.
- Nükleer Seramikler: Yakıt sistem seramikleri, radyasyona dirençli betonlar
- Mekanik Seramikler: Piston ve motor gövdesi gibi otomotiv endüstri parçaları.
- Ser-met' ler: Çeşitli seramik ve metal karışımları.
- Uzay Teknoloji Seramikleri: Isı ve sürtünmeye dirençli koruyucu kılıflar, uçuş pist parçaları.
- Süper İletken Seramikler: Kuvvetli manyetik uygulamalar için seramikler.

Seramiklerin kimyasal ve fiziksel özellikleri şöyle sıralanabilir (The American Ceramic Society, 2018); yüksek sıcaklıklara dayanım, kimyasal tepkimelere karşı dirençli (inert) olmaları, oksitlenmeye karşı direnç, mekanik sertlik, metallere kıyasla yoğunluklarının düşüklüğü, pahalı olmamaları ve erişebilir olmaları, aşınmaya karşı dayanıklılık, düşük sürtünme katsayısı, yüksek basma kuvvetinin olması, elektriksel iletkenliklerinin olmaması, düşük ısısal iletkenlik, yüksek rijitliktir.

2.2. Sır

Öğütülerek hazırlanmış uygun kompozisyona sahip seramik hammaddelerinden elde edilen ve seramik altlık üzerinde pişirim sonrasında cam yapıya benzer bir yapı oluşturabilen karışımlara sır denir (Kartal, 1998). Üretilen seramik malzemelerin hemen hemen hepsi kullanıma hazır ve uygundur. Ancak, seramik malzemelerin yüzeyleri estetik açıdan zayıf, mekanik ve kimyasal aşınmaya karşı dirençleri azdır. Seramik malzemeler, fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek amacıyla sırlanırlar. Seramik yapılar gibi sırlar da inorganik hammaddelerden oluşmaktadır. Sırlama işlemi; seramiklerin üretiminde kullanılan hammaddeler ile hazırlanan süspansiyonun seramik malzemelerin yüzeyine çeşitli yöntemler ile ince bir tabaka halinde kaplanması ve uygun sıcaklıkta ergitilme işlemi ile yapılır. Sır, uygulandığı malzemenin yapısına ve sıcaklık değişimlerinde benzer genişleme davranışına uyumluluk göstermelidir (Singer ve German, 1971).

Sırlar; refrakter ürünler, elektro porselenler, çeşitli mühendislik seramikleri, yer ve duvar karoları, çeşitli süs eşyaları ve benzeri çeşitli seramik altlıklar üzerine uygulanmaktadır (Chrietzberg, 2018). Sırlama işlemi yapıldıktan sonra pişirime hazır haldeki seramik altlık uygun bir pişirme işlemiyle camlaştırılır. Uygulaması yapılan sırn akışkan hale geçebilmesi için gerekli olan sıcaklığa “transformasyon sıcaklığı”; yüzeye yayılması ve aynı zamanda da bozulmaması için gereken optimum sıcaklığa da “deformasyon noktası” adı verilmektedir (Arcasoy, 1983).

Sırların cam-seramik malzemeler olduğu göz önüne alınırsa; sırlar geleneksel camlara kıyasla daha iyi fiziksel ve kimyasal mukavemet gösterirler. Bu durumunun ortaya çıkması sırların granülize hale getirilerek sinterleşme ve kristalizasyon süreçlerinin aynı anda ya da sıralı gerçekleşmesidir. Bu süreç camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki vizkos akışla elde edilen yoğunlaşmaya neden olur. Öğütülmüş cam ısıtıldığında vizkozite azalır ve damlacık haline gelir. Sisteme verilen enerji miktarı vizkoziteyi sabit tutabilecek seviyede ise, küreler birbirleri ile birleşmeye/bağlanmaya başlar. Sinterlenme, kristallenme başlamadan önce sonlanırsa cam yapılar yüksek yoğunluğa ve düşük vizkoziteye sahip olurlar (Siligardi vd, 2000; Casasola vd, 2012).

2.2.1. Sırların kullanım amaçları

Sırların birçok kullanım amacı vardır (Megep, 2007). Seramik yüzeye parlaklık ve düzgünlük sağlamaktadır. Uygulandığı ürünü geçirimsiz kılarak gazlara ve sıvılara karşı yalıtım sağlamaktadır. Asitlere ve bazlara karşı dayanım sağlar. Mekanik darbelere karşı mükemmel mukavemet kazandırmaktadır. Mikro organizma oluşumunu önler ve yayılımını sınırlandırmaktadır. Anti-bakteriyel ve anti-fungaldır; yani hijyeniktir (Fortuna ve Martini, 2010). Kirlenmeyi önler ve temizlenmesini kolaylaştırır. Pişirme rengi gösteren bünyenin üzerinde örtücü bir tabaka oluşturmaktadır. Seramik ürünlerin renk ve doku özellikleri iyileştirerek, estetik değerini artırmaktadır. Alt tabakadaki dekorasyonunu dış etkilere karşı korumaktadır. Seramik malzemelerin deformasyonun ayarlanmasına yardımcı olmaktadır. Seramik malzemelere elektriksel ve optik özellikleri kazandırmaktadır.

Seramik malzemelerin kullanım alanları çok geniştir ve bu sebeple seramik malzemelerden beklenen özellikler de çeşitlilik gösterir. Sırların kullanım alanları (Ak, 2006); sağlık gereçleri, tableware/stoneware (sofra seramikleri), yer ve duvar seramikleri, süs eşyası olarak kullanılan seramikler, elektro seramikler, drenaj seramikleri olarak belirtilebilir.

2.2.2. Sırlama yöntemleri

Sırlar, seramik malzemelerden beklenen özelliklerin sağlanmasına yardımcı olurlar. Ancak, farklı yapılarıdaki ve pişirme şartlarına sahip seramik malzemelerin; az sarfiyatlı, yüksek kalitede kaplanma oranının sağlanması ve düşük hatalı ürün oranına sahip olması için farklı sırlama yöntemleri kullanılmalıdır (Sacmi, 2005).

2.2.2.1. Daldırma yöntemi

Piştirilmiş ve piştirilmemiş ham seramik bünyelerin sırlanmasında kullanılır. Seramik, sır dolu bir tanka daldırılır; seramiğin daldırıldığı sır içinde tutulma süresi bünyenin ince veya kalın sırlanmasına göre ayarlanır. Çeşitli nedenlerle sırlanmayan bölgelerin rötuş fırçası kullanılarak sırlanması gerekmektedir (Taylor ve Bull, 1986).

2.2.2.2. Püskürtme yöntemi

Daldırma yöntemi ile sırlamanın yapılamadığı, daldırma yapılamayacak büyüklükteki seramik parçalar bu yöntem ile sırlanır. Sırın uygulaması, pistole tabancası da denilen, püskürtme tabancaları ile yapılır. Sırlama tabancasının meme çapı, püskürtme basıncı, sırnın yoğunluğu ve viskozitesi, püskürtme yapılan mesafe başarılı bir sırlamada rol oynayan önemli faktörlerdendir.

2.2.2.3. Akıtma yöntemi

Sır sürekli olarak devir daim halinde perde oluşturacak şekilde bir haznedan akıtılır. Kaplanacak seramik malzeme istenilen sır kalınlığına bağlı olarak belirlenmiş hızlarda sır perdesinin altından geçirilerek kaplanır. Kaplama ince bir film tabakası halinde olur ve homojen kalınlığa sahiptir. Yüksek verimli bir sırlama yöntemidir. Başarılı sırlama için sır perdesinin kesintisiz ve homojen bir şekilde akması gerekir (Taylor ve Bull, 1986).

2.2.2.4. Elektrostatik/tozlama yöntemi

Daha çok emaye endüstrisinde kullanılan bu yöntem bazı durumlarda seramik malzemelerin sırlanma işlemlerinde de kullanılmaktadır. Sır, kuru olarak öğütülmekte ve sırlanacak olan parçanın üzerine homojen kalınlık oluşturacak şekilde uygulanır (Mercan, 1999).

2.2.2.5. Fırça ile sırlama yöntemi

Sır küçük bir alana uygulanacaksa ya da süspansiyon su ile değil de başka bir kimyasal sıvı ile hazırlanacak ise, fırça ile sırlama yöntemi en kullanışlı ve verimli yöntemdir.

2.3. Frit

Öğütülerek toz ya da granül haline getirilen seramik hammaddelerin, bir reçeteye göre uygun ağırlıklarda hazırlanıp karıştırıldıktan sonra ergitilmesi ve bu eriyiğin hızlı bir şekilde soğutulması ile elde edilen cam yapılı ara ürüne “frit” denilmektedir (Vari, 2000).

Fritlerin seramik hammaddeleri ile birlikte belli bir formülasyona göre öğütülmesiyle sırlar elde edilir. Aynı kompozisyona sahip fritli bir sır, fritsiz bir sıra göre; daha hızlı,

kolay ve daha düşük sıcaklıklarda ergimektedir. Elementlerin oksit haline dönüşürken gaz çıkışı ve bileşenlerin kendi aralarındaki tepkimeler ergitme işlemi esnasında gerçekleşir. Bu tepkimelerin önceden gerçekleşmesi tepkime için gerekli olan eşik enerjisine olan ihtiyacın sonraki ergitme işlemlerinde ortadan kalkmasını ve fritli sırların olgunlaşması için gerekli olan kalorinin düşmesini sağlar (Cataldi, 2015). Bilhassa hızlı pişirim yapılan seramik malzemeler açısından frit kullanımı, kısa sürelerde düzgün ve hatasız yüzeyler oluşturması bakımından katkı sağlamaktadır. Böylece seramik üretim aşamasında enerji kullanımını ve zaman açısından birçok avantaj elde edilir (King ve Stanton, 2015).

Düşük sıcaklıklarda istenilen özelliklerde sır tabakası elde edebilmek için frit kullanılması gerekir. Eğer düşük sıcaklıklarda ergitici özellikleri bulunan hammaddeler ile reçete hazırlanıp seramik bünyeye uygulanırsa bir takım sorunlar ortaya çıkar (Hansen, 2015). Ergitmenin birçok amacı vardır.

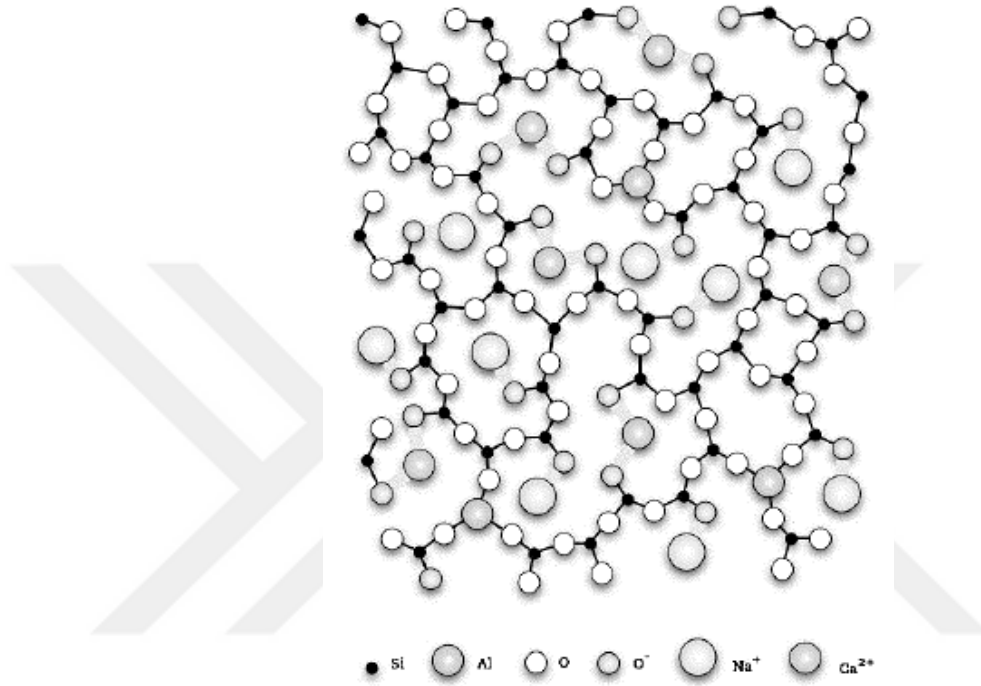
Bazı hammaddeler suda çözünürler. Sırı öğütme işlemi sırasında veya uygulanması sırasında bu hammaddeler ortamdan uzaklaşır. İstenilen oranlarda sistemde kalmaz ya da homojen bir şekilde dağılmazlar. Ayrıca bor türevlerini, alkali tuzları vb. sistem içinde tutabilmek için ergitilerek frit haline getirilmeleri gerekmektedir.

Hammaddelerin ihtiva ettikleri organik safsızlıklar, sır hazırlanması sırasında sisteme dahil olurlar ve nihai ürünün kalitesini olumsuz etkilerler. Ergitme sırasında organik bileşikler yapıdan uzaklaştırılarak sıranın daha temiz olması sağlanır (Pekkan, 2008).

Aynı oksidasyon konsantrasyonlarına sahip fritli bir sır, fritsiz diğer bir sıra göre daha az hacime sahiptir. Bu durumda fritli sırların ergitme işlemi sırasında daha iyi paketlenmesini, yayılmasını ve daha az gözenek oluşturmasını sağlayarak; daha düzgün kaplanmış yüzeyler elde edilmesini sağlar. Fe, Cu benzeri metaller sır içinde hatalara sebebiyet verirler. Metal safsızlıkları amorf yapı içerisine katarak hem etkilerinin azalmasına hem de homojen olarak dağılarak sebebiyet verebileceği hataların oranlarının düşmesine, ergitilerek kullanılması yardımcı olur (Parmelee , 1951).

Zehirli oksitlerin, amorf yapı içine dahil edilmesiyle ve diğer oksitler ile birleşimi sağlanarak daha etkisiz hale getirilir. Bu sebeplerden ötürü yüzeye verilmek istenen özellikleri verebilecek hammaddelerin ergitilerek frit olarak kullanılmaları

gerekmektedir. Sıcaklık düştükçe bileşimdeki frit oranı da yükselir (Taylor ve Bull, 1986). Porselen gibi yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürelerde pişirilen ürünlerin, sır bileşimlerinde ergitici olarak kullanılan fritin yer alması gerekmemektedir. Yüksek sıcaklıklarda sırların bileşiminde ergitici olarak kaolen, kuvars, feldspat, kalsit, manyezit ve dolomit gibi hammaddeler kullanılarak istenilen yüzeyler elde edilebilir.



Şekil 2.1: Cam kristal yapısı (Lésniak vd, 2016)

Hammaddeler Şekil 2.1'deki gibi cam kristal yapısına katılmaktadır. Fritlerin yapısına katılan hammaddeler genel olarak 3 farklı yapıda incelenir (Norsker ve Danisch, 1993):

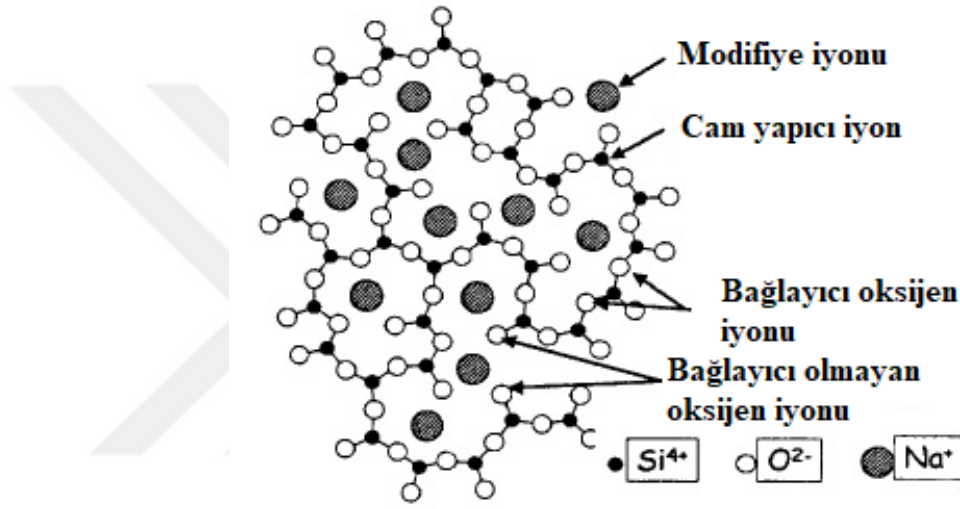
Ergiticiler: Amorf yapı oluşturan ve fritleştirilebilen oksitlerin ergimelerinin kolaylaştırılması için frit kompozisyonuna katılan maddelerdir. Bunlar camlaştırıcıların ergime sıcaklığını düşürerek kolay ergimelerini sağlar. Şekil 2.2'de de görülebileceği üzere amorf yapıya katılarak onu değiştirdiği için eritici malzemeler düzenleyiciler olarak da adlandırılmaktadır (Tunalı, 2009).

Stabilizatörler: Camın kimyasal dayanımı, kırılma indisi, dielektrik özellikleri üzerinde etkilidirler. Formülüne stabilizatör ilave edilmemiş bir cam, suya karşı kararlı bir özellik göstermez ve bunlar su camı olarak adlandırılır. Stabilizatör olarak kullanılan maddelerin bazıları (Tablo 2.1'de); CaO, BaO, PbO, MgO ve ZnO dur.

Yardımcı Bileşenler: Bu tür bileşenler genel olarak adi camın formülüne uymazlar, bununla beraber adi camın özelliklerini değiştirmek ve geliştirmek için kullanılan oksitlerdir.

Tablo 2.1: Oksitlerin cam yapıdaki davranışları (Kocabağ, 1997)

Camlaştırıcılar	SiO ₂	B ₂ O ₃				
Ergiticiler	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	PbO	B ₂ O ₃	
Stabilizatörler	CaO	BaO	MgO	PbO	Al ₂ O ₃	ZnO
Opaklaştırıcılar	ZrO ₂	SnO ₂	TiO ₂	CeO ₂		



Şekil 2.2: Oksitlerin cam yapıdaki davranışları (Ersundu ve Aydın, 2012)

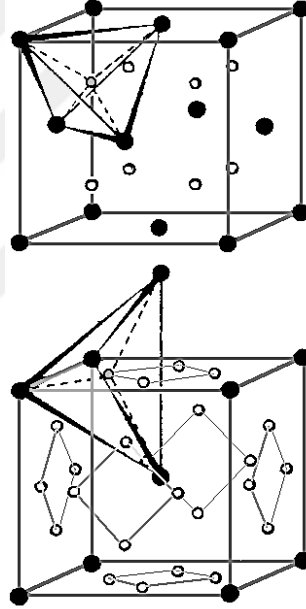
Fritler; metallere ve polimerlere göre daha iyi ısıl, kimyasal, biyolojik ve dielektrik özelliklere sahiptirler. Fritler, cam ve seramik gibi inorganik malzemelere göre daha iyi özelliklere sahiptirler. İstenilen kompozisyonları oluşturmaya olanak sağlamaları en önemli avantajlarından (Barsoum, 2003).

2.3.1. Cam oluşum mekanizması

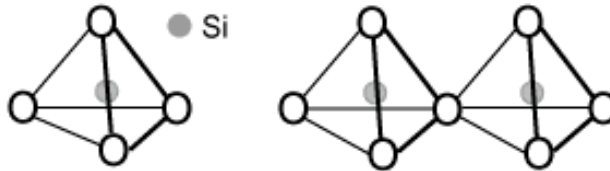
Camların amorf malzemeler olduğu kabul gören bir bilgiydi. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda, silisyumun karakteristik tetrahedral yapısını camda da koruduğu ortaya çıkmıştır. Tetrahedrallar, kristal yapıların içinde düzenli geometrik yapıda bulunur. Camlarda herhangi bir simetriden ve düzenden bahsedilemez (Carter, 2007). Cam yapıdaki bağlar, kristal yapıdaki bağlara göre eşit enerjili dağılmamıştır. Camın ağ

yapısının düzensiz olması sonucunda düzensiz enerji dağılımı meydana çıkar. Sıcaklığın artmasıyla birlikte camın en zayıf bağlarından itibaren bağlar kopmaya başlar ve yavaş yavaş cam ergir (Yıldız, 2010).

Seramikte kullanılan hammaddeler içinde cam oluşturucu iki adet oksit vardır: SiO_2 ve B_2O_3 . Bu oksitler yeterli ısı ile birlikte tek başlarına cam yapıyı oluşturabilirler. Silisyum, Si^{4+} kation halinde olduğu için tetrahedral kafes yapısında (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4’de) cam kristallerini oluşturur. Bor, B^{3+} kation halinde olduğu için rombohedral kafes yapısında cam kristallerini oluşturur. Borlu camların bağ sayısı daha az olduğu için, silisyum camlarına göre daha kolay ergirler ve daha az viskoz yapıdadırlar (Kingery vd, 1960).



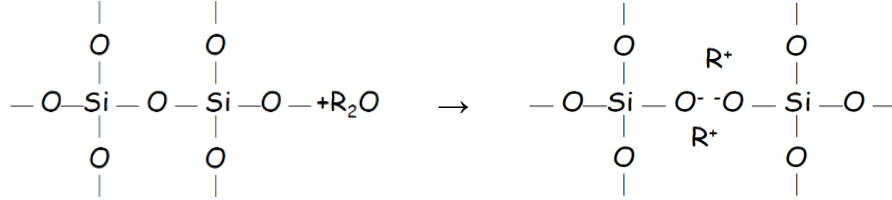
Şekil 2.3: Tetrahedral kristal dizilimi (Capron, 2012)



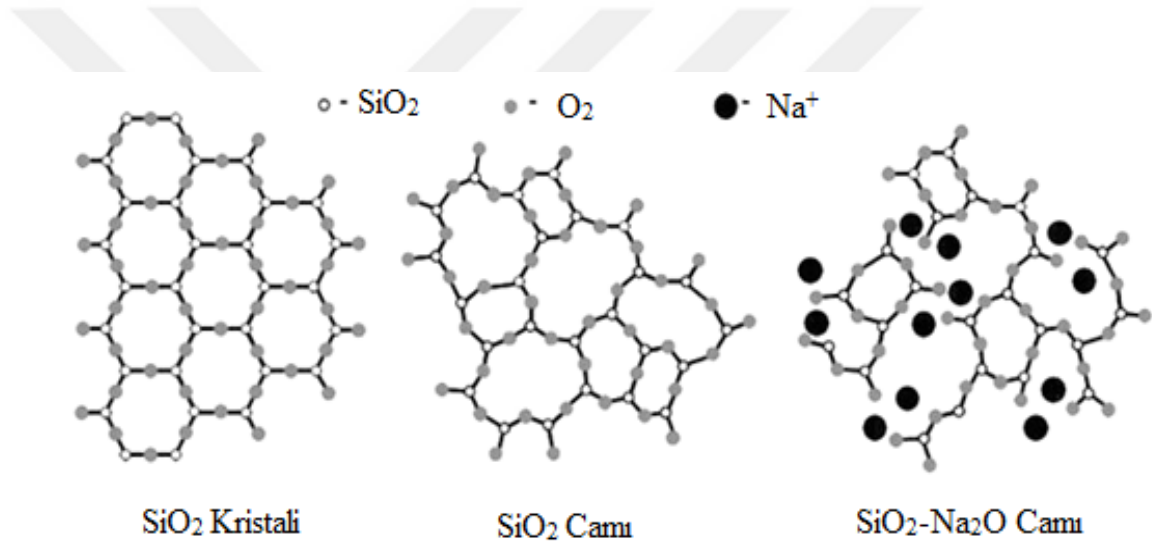
Şekil 2.4: SiO_4^{2+} kristal yapısı (Davidovits, 2017)

Ergitici kasyonlar, kafes yapıyı düzenlediklerinden; düzenleyiciler olarak da bilinir. Sodyum gibi ergiticiler Şekil 2.5’deki gibi, silisyumlu camlardaki bağların arasındaki

boşluklara girerler. Kafes yapısına giren Na^+ sayısı arttıkça, cam yapı arasındaki kopmalar devam eder ve bu durumda camın viskozitesini azaltır. Eğer bu bağ kopmaları devam ederse cam yapı bozulur. Şekil 2.6'daki mekanizmada görülen R_2O grupları, alkali oksitleri temsil ederse (Sacmi, 2002):



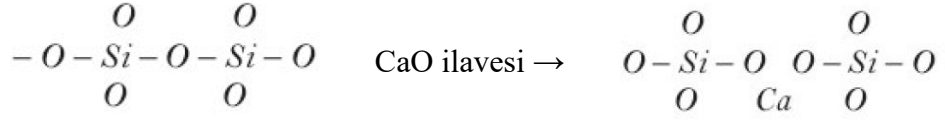
Şekil 2.5: R_2O gruplarının cam sistemine katılması (Sacmi, 2002)



Şekil 2.6: Camın kristal yapısı ve Na^+ iyonunun kristal yapıya katılması (Sacmi, 2002)

Aynı zamanda stabilleştirici kationlar da kafes yapının düzenlenmesini sağlarlar. Toprak alkali kationlar (X^{2+}), alkali kationlara (X^{1+}) oranla 2 kat fazla iyonik kuvvete sahiptirler (Pampuch, 2013). İyonların iyonik potansiyelleri bağ kuvvetlerini etkiler ve bu etkileşim doğru bir orantı halinde etkisini gösterir. Toprak alkali kationlar cam yapının bağlarını kuvvetlendirip kararlı hale getirdikleri için, stabilizör olarak görev yaparlar.

Toprak alkali kationları ile alkali kationları Şekil 2.7 ve Şekil 2.8'de gösterilen mekanizmalar ile yer değiştirirse, artan iyonik kuvvet ile bağ enerjisi artar. Artan bağ enerjisi, yoğunluk artışına; yoğunluk artışı da kırınım indeksini arttıracığı için, parlaklığın artmasına sebep olur. Artan bağ enerjisi ile viskozite artar. Bağ enerjisinin artması bağlar arası hareketliliği azaltarak, elektriksel iletkenliğin azalmasına sebep olur.



Şekil 2.7: Ca²⁺ cam sistemine katılması (Sacmi, 2002)

Al₂O₃ ile alkali kanyonları yer değiştirirse, artan bağ enerjisi ile viskozite artar. Yapının elastikliği artar.



Şekil 2.8: Al²⁺ cam sistemine katılması (Sacmi, 2002)

Frit ve sır reçetelerinde, sistemdeki SiO₂ in mol oranı; bazik oksitlere göre belirli bir oranda olmalıdır. SiO₂:Bazik oksitler → 1:1 - 3:1 aralığında olmalıdır. Alkali oranı yüksek frit reçetelerinde, her bir alkali molüne karşılık en az 2,5 mol SiO₂ 1 bulunmalıdır. Bu oran, alkalilerin suda çözünürlük göstermemeleri için önemlidir. Ayrıca, sudaki çözünürlüğü ortadan kaldırılması adına, sistemdeki bazik alkalilerin oranı 0,5 mol civarı olmalıdır.

2.3.2. Frit reçetelerinde kullanılan hammaddeler

Sıvı fazdan itibaren kristalizasyonu önleyecek kadar hızlı soğutulabilen her malzeme cam haline dönüştürülebilir. Seramik fritlerinin ve sırlarının üretiminde/hazırlanmasında kullanılan Tablo 2.2'deki hammaddelerin seçiminde; oksidik tutarlılık, tane boyutu dağılımdaki tutarlılık ve uyum, düşük Fe - Cu - Cr vb. safsızlık oranları, ergimesi çok zor olan mineralojik yapıların bulunmaması ve maliyet gibi etkenler önemlidir.

Tablo 2.2: Frit ve sır reçetelerinde bulunan başlıca oksitler

Oksitler	Hammaddeler
SiO ₂	Kuvars, Feldspatlar, Kaolen, Zirkonyum silikatlar
B ₂ O ₃	Borik asit* , Boraks* , Kolemanit
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃ , Kaolen, Feldspatlar
CaO	Wollastonit, CaCO ₃ , Feldspatlar, Dolomit, Kolemanit
MgO	MgCO ₃ , Talk, Dolomit
Na ₂ O	Feldspatlar, Boraks* , Na ₂ CO ₃
K ₂ O	Feldspatlar, KNO ₃ * , K ₂ CO ₃
ZnO	Çinko oksit
BaO	BaCO ₃
ZrO ₂	Zirkonyum silikatlar, Zirkonyum oksit
TiO ₂	Titanyum oksit, Rutil kumu
CeO ₂	Seryum Oksit

* suda çözünür malzemeler, bu nedenle sadece frit ergitmede kullanılabilir.

Özellikle frit üretiminde kullanılan hammaddelerin belirli fiziksel karakteristik özellikler taşıması gerekir. Bu fiziksel özelliklerin iyi ayarlanamaması, değişken olması vb. durumlar sonucunda üretilen fritin kalitesinde ve verimliliğinde azalmalar görülebilir.

Frit reçetesini oluşturan hammaddelerin karıştırılması sonucunda, homojen bir karışımın oluşması beklenir. Eğer reçetede bulunan hammaddelerin tanecik boyutları birbirlerinden çok farklıysa ya da tanecik boyutları çok büyük ise karıştırma esnasında çökmeler ve bölgesel birikmeler sonucunda heterojen karışım eldesi gibi bir sonuçla karşılaşılır. Ayrıca, ergime sıcaklığı yüksek hammaddelerin tanecik boyutlarının küçük olması, ergitme işleminin daha iyi olmasını ve daha az enerji tüketilmesini sağlar (Cengiz, 2011).

Hammaddelerin pişme renklerinin bilinebilir ve takip edilebilir olması da önemlidir. Eğer kullanılan hammaddelerin pişme renkleri farklılıklar gösteriyorsa, uygulaması yapılan yüzeyin bu renk dalgalanmalarını belli oranlarda göstermesi kaçınılmazdır.

2.3.2.1. Silisyum oksit

Silisyum oksit, 1723 °C de ergime sıcaklığına sahiptir. Mohs sertliği 7 dir. Cam yapıcı bir karakterdedir ve seramik yapılarda iskelet görevi görür. Kuvvetli kovalent bağlara sahip olmasından dolayı sağlam bağ mukavemetine sahiptir. Cam yapıya tam olarak katılırsa genişleme katsayısını düşürür; ancak cam yapıya dahil olamayan yani, iyi ergimemiş

kuvars genleşmeyi artırır. Kuruma ve pişme küçülmesini azaltır. Asitlere karşı dayanıklılığı artırır (McColm, 1984).

Kuvars (% 97- 99.9 SiO₂), feldspatlar (% 65-75 SiO₂), silis kumu (% 92-95 SiO₂), kaolenler (% 45-55 SiO₂), killer (% 45-55 SiO₂), wollastonit (% 43-50 SiO₂) ve zirkonyum Silikat (% 27-32 SiO₂) gibi hammaddeler SiO₂ sağlayıcı olarak kullanılabilirler.

Kuvarsın farklı kristal yapıları Tablo 2.3’de görülebileceği üzere vardır. Kuvars oda sıcaklığında en kararlı yapısı olan α -kuvars yapısındadır. α -kuvars, 573°C de β -kuvars’a dönüşür ve hacmi %2 civarı artar; β -kuvars, 870°C de β_2 -tridimit’e dönüşür ve hacmi %12 artar; β_2 -tridimit, 1470°C de β -kristobalit’e dönüşür ve hacmi %5 artar. 1723°C de ise kristobalit eriyerek cam haline gelir (Ateşer, 2010). Kuvarstaki bu dönüşümler tersinir dönüşümlerdir. Dönüşümlerde Si-O bağları koparak tetrahedral yapılar bozunur ve farklı kristal yapılarını oluşturur. Bu dönüşümler sırasında hacimde gerçekleşen büyüme ve küçülmeler; çatlama, deformasyon gibi etkilerin meydana gelmesine sebebiyet verir.

Tablo 2.3: Kuvarsın kristal dönüşümleri (Risbud, Duval ve Shackelford, 2008)

Modifikasyon	Sıcaklık	Yoğunluk
α -kuvars	573°C	2,65
β -kuvars	573-870°C	2,60
β_2 -tridimit	870-1470°C	2,32
β -kristobalit	1470-1670°C	2,21

Ergitilme işlemi sırasında dönüşüm sıcaklıklarına dikkat edilmeli, ani sıcaklık değişimleri olan rejimlerde pişirim işlemi yapılmamalıdır. Seramik ve cam malzemelerinin pişirilmesi sonrasında soğutma işlemi uygulanırken, silisyum oksitin dönüşümleri tersinir olarak gözlemlenir ve bu dönüşümleri önlemek adına optimum düzeyde hızlı soğutma işlemi uygulanmalıdır.

2.3.2.2. Bor oksit

Cam oluşturuculardan biridir. Suda ve asitlerde iyi çözünür, bu yüzden ergitilir ve frit olarak kullanılır. Fritlerin ve sırların ergime sıcaklıklarını düşürür. Isıl genleşme katsayısını düşürür. Eriyik viskoziteyi azaltarak sırnın yayılmasına yardımcı olur. Amorf

yapıya katıldığında asit mukavemetini arttırır. Cam yapılarda belirli konsantrasyonların üzerine çıkıldığında bor tülü adı verilen fonda görülen beyaz bir örtücülük gözlemlenir. Bor oksitli cam yapılar çizilmeye karşı dirençli, parlak yüzeyli ve geniş bir ergime intervaline sahiptir.

Kristal boraks (% 45-50 B₂O₃), borik asit (% 55-60 B₂O₃), kolemanit (% 37-41 B₂O₃) ve üleksit (% 37-45 B₂O₃) gibi hammaddeler B₂O₃ sağlayıcı olarak kullanılabilirler.

2.3.2.3. Alüminyum oksit

Alüminyum oksit, alümina olarak da isimlendirilir. Alüminanın sertliği 9 Mohs'dur. Bütün sırların ve fritlerin içeriğinde bulunan temel bir bileşendir. Alümina amfoterik olduğundan ortamın pH'ına bağlı olarak asit ve alkalilerle tepkime verir. Ergime sıcaklığı 2050 °C dir. Tek başına cam yapma özelliğine sahip değildir. Geri kristallenmeyi engellemede kullanıldığı için, camların kristallenme davranışını etkiler. Belirli oranların üzerindeki alümina kristallenmeyi arttırır. Cam sistemlerde tetrahedral yapılar oluşturur; yapı içerisindeki tetrahedraller de kararlı bir sistem oluşturur. Alümina uygun oranlarda silisyum ile amorf yapıya katılırsa transparantlığı yüksek cam elde edilir. Eriyik viskoziteyi arttırır. Ayrıca alümina; yapının mekanik mukavemetini arttırır, ısıl genleşme katsayısını düşürür, şok dayanımını arttırır.

Al₂O₃ sağlayıcı olarak aşağıdaki hammaddeler kullanılabilir: Al₂O₃ (% 99,9 Al₂O₃), feldspatlar (% 15-25 Al₂O₃), kaolenler ve killer (% 27-35 Al₂O₃) gibi hammaddeler Al₂O₃ sağlayıcı olarak kullanılabilirler.

2.3.2.4. Kalsiyum oksit

CaO'in ergime noktası, 2610 °C'dir. Hemen hemen bütün sır ve frit reçetelerinde bulunur. Kalsiyum oksitin sertliği 2,5 – 3 Mohs'dur. CaO, cam yapıların temelini oluşturur. Stabilizör özelliğinden dolayı camı daha kararlı hale getirmesi, ergitici olması, parlaklık vermesi, yüzeyi iyileştirmesi vb. nedenlerden dolayı kullanılır. Sırların ve fritlerin optik özelliklerinin ayarlanmasına yardımcı olur. CaO; mekanik sertliği, çekme dayanımını, asit ve bazlara karşı direnci arttırır.

Mermer (kalsit) (% 53-58 CaO), dolomit (% 35-40 CaO) ve wollastonit (% 50-55 CaO) gibi hammaddeler CaO sağlayıcı olarak kullanılabilirler.

2.3.2.5. Magnezyum Oksit

MgO'nun ergime sıcaklığı, 2830 °C'dir. Mohs sertliği 5,8 dir. Termal genişmesi çok yüksektir. Su içinde kısmen, asitlerde ise iyi çözünürlük gösterirler. Belli bir oranın altında parlaklığı artırıcı davranış gösterir, konsantrasyonu belli bir oranın üzerine çıktıktan sonra matlaştırıcı olarak çalışır. Cam yapının içine iyi dahil olmuş MgO, asit ve baz dayanımını artırır.

Magnezyum oksit (% 97-99,9 MgO), magnezit (% 42-48 MgO), dolomit (% 15-20 MgO) gibi hammaddeler MgO sağlayıcı olarak kullanılabilirler.

2.3.2.6. Potasyum oksit & sodyum oksit

Alkali oksitlerdir. Sır ve fritlerde eritici olarak kullanılırlar. Ergitilme sırasında SiO₂ ile birlikte kullanıldıklarında cam fazının oluşumuna katkıda bulunurlar. Moleküllerinin büyük olmasından kaynaklı olarak, iyi paketlenirler ve yapıya parlaklık verirler. Yüksek genişleme katsayılarına sahiptirler, genişmesi yüksek cam yapı eldesinde kullanılırlar. Cam yapıların ergime intervalini (ergime noktası ile kaynama noktası arasındaki sıcaklıklar) daraltırlar.

Kristal soda (% 55-60 Na₂O), kristal boraks (% 19-23 Na₂O), şili güherçilesi (% 35-40 Na₂O) ve albit (sodyum feldspat) (% 10-15 Na₂O) gibi hammaddeler Na₂O sağlayıcı olarak kullanılabilirler.

Potasyum karbonat (% 65-70 K₂O), potasyum nitrat (% 43-48 K₂O), ortoklas (potasyum feldspat) (% 10-15 K₂O) gibi hammaddeler K₂O sağlayıcı olarak kullanılabilirler.

2.3.2.7. Çinko oksit

ZnO'nun ergime sıcaklığı, 1975 °C'dir. Sır ve fritlerde parlaklık artırıcı olarak kullanılır. Camların renklendirilme özelliklerini arttırırlar. Reçete içinde düşük konsantrasyonlarda kullanıldığında ergitici görevi görür. Frit ve sırların transparantlık özelliğini artırıcı

olarak kullanılır. Ancak %10 gibi konsantrasyonların üzerine matlaştırma özelliği bulunmaktadır. Camların asit ve baz dayanımlarını düşürür. (Hansen, 1998)

Çinko oksit (% 93-99 ZnO) gibi hammaddeler ZnO sağlayıcı olarak kullanılabilirler.

2.3.2.8. Baryum oksit

Baryum oksitin ergime sıcaklığı, 1923 °C dir. Su ve derişik asitlerle çözelti oluşturabilirler, bu sebepten dolayı ergitilir ve frit içinde kullanılır. Sır ve fritlerde parlaklık arttırıcı olarak kullanılır. Reçete içindeki konsantrasyonu arttıkça, cam yapıyı matlaştırır. Zehirlidir, sır ve frit üretimi esnasında dikkatli olunmalıdır. Cam kristal yapısının içine dahil olduğunda zehirli bir özellik göstermez. Sır ve fritlerin, kimyasal malzemelere karşı direnci azaltır.

Baryum karbonat (% 73-78 BaO), baryum oksit (% 98-99,9 BaO) gibi hammaddeler BaO sağlayıcı olarak kullanılabilirler.

2.3.2.9. Zirkonyum oksit

Zirkonyum oksitin sırlarda ve fritlerde kullanılmasının ana nedeni, kırılma indisinin yüksek olmasıdır. Yani bir diğer deyiş ile opaklaştırıcı bir ajandır. Ergime sıcaklığı 2715 °C'dir. Cam yapıların asidik dirençlerini, fiziksel mukavemetini arttırır. Düşük termal genişleme katsayısına sahip olması nedeni ile termal şoklara dirençlidir. Sır ve fritlerin ergitilme esnasında ani sıcaklık değişimlerine karşı dirençli olmasını sağlar (Graeve, 2008).

Zirkonyum oksit (% 99-99,9 ZrO₂) ve zirkonyum silikat (% 60-65 ZrO₂) gibi hammaddeler ZrO₂ sağlayıcı olarak kullanılabilirler.

Tablo 2.4: Başlıca opaklaştırıcı oksitler (Hansen, 1998)

Opaklaştırıcılar	Kırınım İndisleri
Zirkonyum Silikat (ZrSiO ₄)	1,96
Zirkonyum Oksit (ZrO ₂)	2,35
Titanyum Dioksit (TiO ₂)	2,52
Seryum Oksit (CeO ₂)	2,30
Hava	1,29

2.3.2.10. Titanyum dioksit

TiO₂'in ergime noktası, 1843 °C'dir. Fritin kimyasal direncini arttırır, opaklaştırıcıdır, termal genleşmeyi düşürdüğü için çatlamayı önler. TiO₂, friti ve sır yüzeyinin sarılaşmasını ve ısıl davranış olarak sertleşmesini sağlar (Baldi vd, 1995).

Titanyum dioksit (%99,9 TiO₂) gibi hammaddeler TiO₂ sağlayıcı olarak kullanılabilirler.

2.3.2.11. Seryum oksit

Fritin asit direncini arttırır ve opaklaştırıcıdır. Fritin ve sır renginin renk skalasında sarıya doğru kaymasına neden olur. Malzemeyi gevrekleştirir, termal genleşmenin düşmesine neden olur. En önemli özelliği, malzeme kalsine sıcaklığı altında kimyasal kararlılığı yüksektir, hiçbir şekilde tepkimeye girmez.

Seryum oksit (%99,9 CeO₂) gibi hammaddeler CeO₂ sağlayıcı olarak kullanılabilirler.

2.3.3. Fritlerin sahip olduğu safsızlıklar

Fritlerin oksidik olarak içeriğinde bulunan bazı elementler kompozisyonlarda istenmeyen safsızlıklardır. Safsızlıklar fritlerin renklerini istenmeyen bir şekilde değiştirebilir, yüzey hatalarına sebebiyet verebilir veya sağlık açısından olumsuz etkilere sebebiyet verebilir. Bu nedenlerden dolayı, safsızlıkların kontrollü bir ergitme ile ya sistemden uzaklaştırmak ya da sınırlandırmak gerekmektedir.

Kurşun Oksit: Kurşun oksitin ergime noktası 880 °C dir. Sır ve frit reçeteleri içinde ergitici olarak kullanır. Parlaklık ve renk verici oksitlerin özelliklerini arttırmasından dolayı kullanılırlar. Ancak, kurşunun bütün bileşiklerinin zehirli olması hem kullanım esnasında hem de cam yapı içerisinde sağlık açısından sakıncalar doğuracağı için kullanımı, cam yapı içerisinde bulunması ya sınırlandırılmıştır ya da yasaklanmıştır.

Bakır Oksit: Sır ve fritin oksidik bileşimine göre mavi ve yeşil renk tonlarını verir.

Demir Oksit: Sır ve fritin oksidik bileşimindeki oranlarına göre sarı, yeşil, kahverengi ve şarap kırmızısı renkleri verir. Yüzey hatalarının birçoğunun kaynağıdır.

Kobalt Oksit: Sır ve fritin oksidik bileşimindeki oranlarına göre mavinin bütün renk tonlarını verebilir.

Krom Oksit: Sır ve fritin oksidik bileşimindeki krom oksit, yüksek sıcaklıkta yeşil, düşük sıcaklıklarda ve kurşun oranı yüksek bazik sırlarda krom kırmızısı renklerini verir.

Mangan Oksit: Sır ve fritin oksidik bileşimindeki oranlarına göre kahverengi, mor ve siyah renklerini verir.

2.4. Biyomalzemeler

Biyomalzeme; herhangi bir doku, organ, uzuv veya vücudun fonksiyonunu yitiren bir bölgesinin tedavi, destekleyici, işlevini artırıcı veya kullanımını sağlayan doğal ya da sentetik malzemelerle hazırlanan sistem ya da sistemler bütünüdür (Gümüşderelioğlu, 2002).

Biyomalzemeler, insanlık tarihi açısından yeni bir malzeme ve fikir olmamasına karşın, tıbbi mühendislik bilimi için yeni bir alandır. Biyomalzemelerle ilgili çalışmalar 20.yy başlarında başlamıştır. Günümüzde gelişen teknoloji sayesinde teşhis ürünleri, tıbbi cihazlar ve çeşitli eczacılık ürünleri ortaya çıkmıştır. Gelişime açık ve artan bir kullanım ihtiyacı olan biyomalzemeler; kısa süreli kullanılan implantasyonlarında mekanik performans, biyoyumluluk, korozyon dayanımı vb. özellikleri sağlayabilmiştir. Ancak, uzun süreli kullanımlar için yüksek yorulma ve aşınma direnç özelliklerine sahip olması gereken biyomalzemelerle ilgili çalışmalar sürmektedir (Combes ve Rey, 2001).

Biyomalzemelerin sahip olması gereken özellikleri (Güven, 2014); biyoyumluluk, kimyasal kararlılık, yeterli seviyede yorulma dayanımı, estetik görünüm, üretilebilirlik ve maliyet, aşınmaya karşı direnç, mekanik mukavemet, uygun ağırlık ve yoğunluk gibidir.

Biyomalzemelerde aranan en önemli özellik biyoyumluluktur. Vücuda yerleştirilen bu tür malzemelerin temas ettiği olduğu dokular ve vücut sıvıları ile etkileşimi sonucunda herhangi bir olumsuz tepkimenin ya da etkileşimin olmaması, bu tür malzemelerin biyoyumlu olduğunu göstermektedir (Ergün vd, 2006).

Biyomalzemelerin sınıflandırılması aşağıdaki gibi yapılır (Balaban, 2007):

- Metalik Biyomalzemeler: Altın, gümüş, vityum, paslanmaz çelik, titanyum ve alaşımları
- Polimerik Biyomalzemeler: Polietilen, polimetil-metakrilat, politetra- floretoilen, Polietilen tereftalat, poliamidler
- Biyokompozit Malzemeler: Karbon fiber takviyeli polimer matrisleri, alümina-zirkonya-hidroksiapatit biyokompozitleri, karbon/grafit fiber takviyeli seramikler
- Biyoseramik Malzemeler

2.4.1. Biyoseramikler

Seramikler inorganik, metal özellikleri taşımayan, iyonik ve kovalent bağlara sahip bileşiklerdir. Vücudun hasarlı olan, hastalıklı veya aşınmış bölgelerinde kullanılmak için tasarlanmış ve üretilmiş olan yüksek korozyon dayanımına, düşük elektriksel ve ısısal iletkenliğe sahip seramiklere “biyoseramikler” denir (Saenz vd,1999).

Biyoseramiklerin en önemli avantajlarından biri, vücut dokuları ile uyumlu olmasıdır. Bu sebepten dolayı biyoseramik malzemelerin biyomedikal alanda kullanımı açısından hem güvenli hem de vücut dokularıyla etkileşim göstermeleri bakımından etkilidir. Mukavemet, sertlik, aşınma direnci gibi mekanik özellikler açısından biyoseramik malzemelerin özellikleri istenilen değerlerdedir. Biyoseramik malzemelerin gevreklik, düşük kırılma tokluğu gibi olumsuz özellikleri uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Ancak, biyoseramik malzemeler metaller ve polimerlerle oluşturulan kompozit yapılar ve destekleyici yapılar ile düşük kırılma tokluğu ve gevreklik tolere edilebilir şartlara getirilmektedir. Biyoseramik malzemelerin korozyona karşı dirençli, yüksek basma mukavemeti, düşük elektriksel ve ısısal iletkenliğe sahip olmalarından dolayı metal biyomalzemelere iyi bir alternatif haline gelmektedirler (Thomas vd, 2018).

Biyoseramik malzemelerin sınıflandırılması aşağıdaki gibidir (Kohn, 2003):

- Oksit Seramikleri: Alümina (Al_2O_3) ve zirkonya (ZrO_2).
- Ca-P Seramikleri: Ca ve P atomlarının oksitleri halindeki yapılardır. Örneğin; Hidroksiapatit [$Ca_5(PO_4)_3OH$], Trikalsiyum Fosfat [$Ca_3(PO_4)_2$]
- Cam ve Cam-seramikler: SiO_2 esaslı seramiklerdir. Cam seramikler Li/Al veya Mg/Al içermektedir.

Biyoseramik malzemeler vücut dokuları ile biyo inert, biyoaktif ve biyoemilebilir olmak üzere üç farklı şekilde tepki verebilmektedir (Ratner vd, 2004):

2.4.1.1. Biyo inert seramik malzemeler

Vücuttaki temas halinde olduğu dokular ile temas ettikleri ilk anda herhangi bir etkileşime girmezler; yerleştirildiği bölgedeki hücreleri mekanik hasarlardan koruyacak olan malzemenin yüzeyine yakın bölgelerde ipliksi kapsüller oluştururlar. Oluşan bu kapsüller, malzemenin etrafını tamamen sarar. Malzeme ile doku arasında oluşan ve yapışma özelliği olmayan fiber şekilli hücreler, malzemeyi dokudan izole ederek korumaktadır (Sarkar ve Banerjee, 2010).

2.4.1.2. Biyoaktif seramik malzemeler

Vücut dokuları ile doğrudan biyokimyasal bağlar kurabilir veya benzer hücre oluşumuna yardım edebilirler. Biyoaktif seramik malzemelerin biyolojik aktiviteleri yüksektir ve bu sebepten dolayı doku hücreleri içerisine doğru büyümeye eğilimli ve yeteneklidirler. Ayrıca malzeme ile doku arasındaki olası hareketler önlenir (Kükürtcü, 2008).

Dokuların doğal iyileşmelerine benzer süreçlerle dokular ile etkileşime girerler. Biyoaktif seramik malzemelerin yüzeyindeki değişim çok hızlı olmakta ve malzeme hızlı bir şekilde çözünmektedir, böylece dokular ile yer değiştirmektedir. Bu davranışı gösteren malzemelere “emilebilen” malzemeler denilmektedir (Hench ve Kokubo, 1998; Oonishi ve Oomamiuda, 1998).

2.4.1.3. Biyoemilebilir seramik malzemeler

Biyoemilebilir malzemeler, vücutta zamanla çözünerek kendisini çevreleyen dokular ile bütünleşirler. Biyoemilebilir malzeme ile vücut dokusu arasındaki etkileşim yüksek olduğu için vücuda konulan malzeme, zamanla dokudan ayırt edilemez. Bu süreci bir parçalanma süredir ve malzemenin mekanik açıdan zayıflama sürecidir (Fu vd, 1999).

Emilebilen malzemeler vücuttaki sıvılar tarafından kolaylıkla bozunabilmekte ve makrofajlar tarafından da kolaylıkla sindirilebilmektedir. Çözünebilen bu malzemeler toksin olmamalı ve hücrelere zarar vermeden kaybolmaları gerekmektedir (Gümüşderelioğlu, 2002).

2.4.2. Protez Dişler

Dişler, insan sağlığı açısından oldukça önemlidir. İnsanlar dişlerinin temizliğine ve bakımına her ne kadar dikkat etse de, dişlerle ilgili bazı sıkıntılar yaşamaktadır.

Diş protezleri, diş sorunlarının çözümünde tercih edilen bir tedavi yöntemidir. Diş sağlığı ile ilgili sorunların başında diş çürümesi, diş kırılması ya da düşmesi, dolgunun yetersiz kalması vb. hususlar oluşmaktadır. Bu durumlarda öncelikle lokal ve basit tedavi yöntemleriyle hasarlar giderilmeye/düzeltilmeye çalışılır. Eğer, dişlerdeki hasar tedaviyle düzeltilemeyecek kadar büyükse, diş protezlerinden yararlanır (Çelik ve Tekmen, 2004). Diş protezlerinin iki farklı türü bulunmaktadır.

Sabit protezler, dişle sabitlenerek kullanılmaktadır. Ağız içerisine yapıştırılırlar, kişi kendi isteğiyle bu protezi çıkaramaz. Sabit protezlerin en önemli özelliği, kişinin kendi diş kullanılarak üretilmesidir. Diş kaybı az olan kişilere uygulanan bir protez türüdür.

Sabit protez işleminde öncelikle diş kesilir. Kesilen diş, prepare edilir, daha sonra kaplanır ve kesilen diş yerine sabitlenir. Bu protezler porselen ya da metal yapıdadır. Sabit protezler, köprü ve kron olmak üzere iki çeşittir (Schmidseder , 2000).

Hareketli protezler, kullanan kişi tarafından oldukça kolayca çıkarılıp takılabilir. Hareketli protezlerin, günlük bakımlarının yapılması gerekmektedir. Fazla miktarda diş kaybına uğramış olan kişilere, kısmi ya da tam olarak uygulanırlar. Herhangi bir neden ile hasta bütün dişlerini kaybetmişse, tam protez uygulaması yapılmaktadır. Eğer kişi, bütün dişlerini değil de dişlerinin bir bölümünü kaybetmişse bu tür kişilere ise bölümlü protezler takılmaktadır. Bu tür dişlerin yapımı, sabit protezlere kıyasla daha uzun sürede gerçekleşmektedir.

2.4.3. Dental Uygulamalarda Seramik

Porselenler bazı optik özellikler gösteren seramiktir; floresans, translüsent ve opalesans. Seramiklerin daha yüksek sıcaklıklarda camsılaştırılması ile daha yüksek kimyasal ve fiziksel mukavemete sahip olan yapılarıdır (Tosun, 2014).

Optik özellikleri sayesinde diğer seramiklerden ayırt edilirler. Dental seramikler genellikle biyoaktif seramiklerdir; doğal dişler ve kemikler gibi dokularla kimyasal bağlar

kurarlar. Seramik ürünü olan porselenin sıkı yapılı olması, yüksek mukavemete sahip olması ve parlak olmasından dolayı dental olarak kullanımını çok yaygındır. Dental porselenler fırınlanma ısılarına göre sınıflanmıştır (American Dental Association, 2002).

- Yüksek Sıcaklık Porselenleri: 1290 °C - 1370 °C sıcaklıkları arasında pişirilirler. (Yapay dişlerin yapımında kullanılan porselen)
- Orta Sıcaklık Porselenleri: 1090 °C ile 1260 °C sıcaklıkları arasında pişirilirler. (Metal destekli porselen restorasyonlarında)
- Düşük Sıcaklık Porselenleri: 750 °C – 1070 °C sıcaklıkları arasında pişirilirler.

Dental porselen uygulamalarında kullanılan hammaddeleri ve oksitleri: Kuvars, feldspat, potasyum feldspat, sodyum feldspat, kil / kaolen, alümina, bor oksit, kalsiyum karbonat, lityum oksit, magnezyum oksit, opaklaştırıcı oksitler, renklendirici oksitler...

2.4.3.1. Metal desteksiz tam porselen sistemler

Metal desteksiz tam porselen sistemlerde destek malzemesi seramiktir ve üzerine porselen kaplanır. Doğal dişlerin ışığı geçirme özelliklerinden dolayı, derinlik ve canlılık göstermektedir. Metal desteksiz porselen protezlerin de sahip olduğu ışık geçirme özelliklerinden dolayı, derinlik ve canlılıkları daha fazladır. Tam porselen protezlerin doğal dişe en yakın protez olmalarının nedeni de bu durumdur (Çoşkun ve Yaluğ, 2002).

Destek yapıda kullanılan malzemeler mika, cam seramik, infiltre cam seramik veya polikristalin olabilir. Mika yaygın olarak kullanılan bir malzeme değildir. Cam seramiklerin de belirli üreticiler tarafından üretilmesi, kullanımını sınırlandırır. Magnezyum oksit de az tüketilen, ancak estetik açıdan iyi bir malzemedir. Alüminyum oksit diğerlerine oranla daha çok tercih edilen bir malzemedir. Son dönemde kullanımı artan ve popüler hale gelen malzeme zirkonyum oksittir. Sertliğinden ötürü bilgisayarlı makinalarda CAD/CAM zirkonya şekillendirir. CAD/CAM kullanılmayan sistemlerde; zirkonya bloklar pişirilmez, şekil verme işleminden sonra pişirme yapılır. Pişirme işleminden sonra hacimsel olarak %30 gibi bir küçülme görülür, bu durumda malzemenin protez olarak kullanılma hassasiyeti düşürür (Bavbek vd, 2005).

2.4.3.2. Metal destekli porselen sistemler

Metal destekli porselen sistemlerde (PFM) metal destek üzerine porselen kaplanır. PFM de metal ile porselen birbirlerine uyumludur (Çelik ve Tekmen, 2004). Pişirilirken benzer genleşme davranışı göstermeleri, birbirlerine fiziksel bağlanmaya yatkın olmaları gerekmektedir.

Metal destekli porselenler mekanik olarak dişe yapıştırılırlar. Tam seramikler ise mekanik ve kimyasal olarak dişe yapıştırılmaktadır (adeziv simantasyon). Bu nedenle metal destekli protezler, tam porselen protezlere oranla daha az tutuculuk özelliği gösterirler. Dişten ayrılmaları veya düşmeleri daha kolaydır. Metal destekli sistemlerin altyapısında metal olmasından dolayı, diş eti içinde kalan kısımları koyu çizgiler halinde kendini belli eder. Bu durumda estetik açıdan iyi bir görünüm ortaya çıkmaz. Diş eti çekildiği zaman tam porselenler estetik görünümünü korurlarken, metal porselenler diş ile birleştikleri yerde hoş olmayan bir görüntü oluştururlar. Metal destekli sistemlerde kullanılan metallerin hastada alerji oluşturabilmeleri, kullanımlarını sınırlandırır.

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

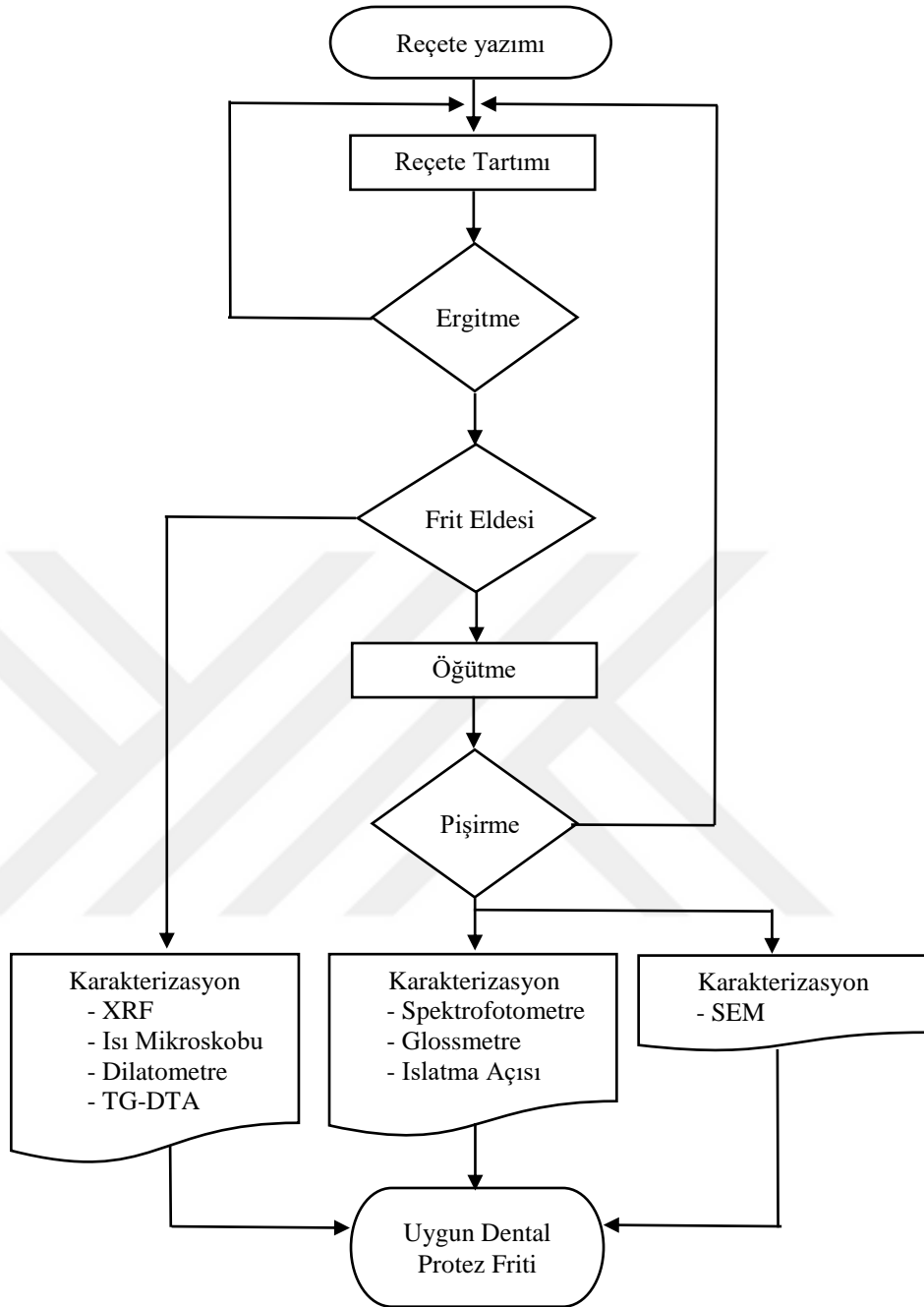
3.1. Dental Protez Kaplama Frit Üretimi ve Çalışma Programı

Ticari olarak satışı yapılan 3 farklı dental kaplama fritinin tedariki yapılmıştır. Tedarik edilen fritlerin oksidik kompozisyonları, ısıl davranışları ve termal genleşmeleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler değerlendirilmiş ve Bölüm 3.1.1’ de belirtilecek parametreler göz önünde bulundurularak üretimi yapılacak fritlerin reçete kurguları belirlenmeye başlanmıştır. İlk değerlendirmeler neticesinde 1 nolu reçetenin kurgusu ortaya çıkmıştır. 1 nolu reçetenin kazanacağı özelliklerin geliştirilmesi ve bu gelişimin tayini adına bir sonraki paragrafta belirtilen çalışmalar yapılmıştır.

Lewicka'nın (2010) yaptığı çalışmada alkali olarak kullanılan potasyum ile sodyum kullanımının seramik sistemler kazandıracığı ısıl davranışlar değerlendirilmiştir. 1 nolu reçetede alkali olarak kullanılan K_2O oksiti yerine Na_2O oksiti kullanılarak reçetenin ısıl karakter, termal genleşme, yüzey karakteri, pişme rengi vb. özelliklerinde gelişme olup olmayacağının belirlenmesi adına 2 nolu reçete yazılmıştır. 1 nolu reçetede sıra parlaklık ve yüzey yayılımı sağlayan bir stabilizör olan ZnO yerine BaO kullanılarak reçetenin parlaklık, yüzey karakteri vb. özelliklerinde gelişme olup olmayacağının belirlenmesi adına 3 nolu reçete yazılmıştır. 1 nolu reçetede sıra opaklık ve örtücülük sağlayan bir opaklaştırıcı olan CeO yerine ZrO_2 kullanılarak reçetenin termal genleşme, ısıl karakter, yüzey karakteri, frit pişme rengi vb. özelliklerinde gelişme olup olmayacağının belirlenmesi adına 4 nolu reçete yazılmıştır. 1 nolu reçetede sıra opaklık ve örtücülük sağlayan bir opaklaştırıcı olan CeO yerine TiO_2 kullanılarak reçetenin termal genleşme, ısıl karakter, yüzey karakteri, frit pişme rengi vb. özelliklerinde gelişme olup olmayacağının belirlenmesi adına 5 nolu reçete yazılmıştır. 1 nolu reçetede alkali olarak kullanılan K_2O oksit oranının artırılması ile reçetenin termal genleşme, ısıl davranış, yüzey karakteri, parlaklık vb. özelliklerinde gelişme olup olmayacağının belirlenmesi adına 6 nolu reçete yazılmıştır. 2 nolu reçetede alkali olarak kullanılan Na_2O oksit

oranının arttırılması ile reçetenin termal genleşme, ısısız davranış, yüzey karakteri, parlaklık vb. özelliklerinde gelişme olup olmayacağını belirlemek adına 7 nolu reçete yazılmıştır.

Yapılan çalışmaların süreçleri Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Reçetelerin geliştirilmesi adına ihtiyaç duyulduğu düşünülen çalışmaların yapılmasından sonra, reçetelerde kullanılacak hammaddeler belirlenmiştir. Bu çalışmaların ardından tartım yapılarak reçeteler Bölüm 3.1.2’deki belirtildiği şekilde tartılmış ve ergitme işlemi için hazır hale getirilmiştir. Reçetelerin ergitilme kalitesi için çok önemli olan ergitme şartları kullanılan hammaddelerin türüne, miktarına, yüzey alanlarına ve özelliklerine göre belirlenmiştir. Bütün reçeteler için Bölüm 3.1.3’de belirtilen ergitme şartlarında ergitilmiş ve eriyik fritin şoklanması yapılmıştır. Elde edilen fritlerin karakterizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra, uygulama işlemleri için belli tane boyutunda öğütülmüş frit ihtiyacı için, reçeteler ihtiyaç duyulan tane boyutuna göre ve fritlerin sertlik özelliklerine göre belirlenmiş ve Bölüm 3.1.4’de belirtilen öğütme şartlarında toz haline getirilip elenmişlerdir. Toz haline getirilmiş dental kaplama fritleri ile dental altlıklar Bölüm 3.1.5’de belirtilen yöntem ve şekilde sırlanmış ve Bölüm 3.1.6’daki pişirme rejiminde pişirilmiştir. Pişirilme işlemi sonucunda elde edilen tam porselen ve metal destekli porselen sisteme sahip protezlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 3.1: Tez çalışmasının akış diyagramı

3.1.1. Reçetenin yazılması

Frit reçetesi oluşturulurken; ergitilecek fritin kullanılacağı alanın, kullanılacağı alanın şartlarının ve gereksinimlerinin, fritin uygulama şeklinin ve yöntemlerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu veriler sayesinde, friti oluşturan hammaddelerin seçimi yapılır ve ergitme işlemi belirlenir. Frit reçetesi oluşturulurken bazı parametrelere dikkat edilmesi gerekmektedir.

Hammaddelerin pişme renklerinin bilinmesi ve değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Karışımı oluşturan hammaddelerin birbirleri ile tepkimeye girerken nasıl bir frit rengi ortaya çıkacağına öngörüsü yapılmalıdır. Nihai ürün olan sıran uygulanıp, ergitildikten sonraki renk algısını, tonalitesini ve yüzey kalitesini etkilen en önemli hususlardan birisi hammaddedir. Fritin sıra haline getirildikten sonra uygulanıp, pişirileceği rejimin iyi bilinmesi gerekmektedir. Fritin uygulandıktan sonra pişirileceği rejime uygun ısıl karaktere sahip olabilmesi, uygun hammaddelerin seger hesaplamalarına göre belirlenen oranlarda reçete hazırlanmasına ve ergitilmesine bağlıdır. Fritin uygulanacağı bünyenin ısıl genişmesi, reçete yazımını etkileyen bir diğer unsurdur. Frit uygulandıktan sonra bünye ile birlikte pişirileceği için, frit ve bünyenin termal genişmelerinin birbirlerine yakın olması, oluşabilecek hataların önlenmesini sağlar. Fritin termal genişmesi, bünyenininkinden büyük ise; çatlaklar gözlemlenir. Fritin termal genişmesi, bünyenininkinden küçük ise; kavlama, sıra kalkması, tabaklama vb. durumlar gözlemlenir. Hammaddeler, ergime sıcaklığına ulaştıkça karakteristik özelliklerinden biri olan farklı viskozitelere sahip olurlar. Viskozite; ergimiş malzemelerin homojen olarak karışmasını, ergitme işleminin en son aşamasında şoklanırken prosesin devamlılığını ve verimliliğini etkiler. Bu sebeplerden dolayı, frit reçetesini oluşturan hammaddelerin belirlenmesinde eriyik viskoziteleri göz önünde bulundurulmalıdır. Hammaddelerde oksidik olarak veya kirlenme yoluyla bazı safsızlıklar bulunabilmektedir. Ağır metaller fritler için istenmeyen safsızlıklardır. Hammaddeler ergitilmeden önce oksidik olarak içerikleri incelenmelidir. Hammaddeler ergitilirken yapısında bulunan organikler; kükürt, azot ve karbon türevli gazlar ergitme fırının atmosferinde bolca bulunur. Bu gazların oranlarının doğru ayarlanması ve fırın atmosferinde belli bir oranda oksijen olması iyi bir ergitme işlemi için önemlidir. Hammaddelerin yapısında bulunan organikler ergitme işlemi esnasında sistemden uzaklaşır. Ayrıca ergitme esnasında hammaddelerin tanecikleri arasında bulunan hava boşluklarının da giderilmesi ile sistemde bir hacim ve kütle azalması yaşanır. Bu oranın iyi ayarlanması ve üretim süresince değişkenlik göstermemesi fritin ergitme kalitesini arttırmaktadır. Naito ve diğerlerinin (2003) yaptığı araştırma ile hammaddelerin tanecik boyutlarının bilinmesi, bir diğer deyişle yüzey alanlarının bilinmesi, birim zamanda alacakları kalori miktarının bilinmesini; böylelikle de ergitme süresinin ve ergitme fırınının çalışacağı sıcaklığın tahmin edilmesini sağlayabilir. Maliyet olarak optimum şartlar ayarlanmış, üretim sürekliliği olan ürünlerin oluşması sağlanmış

olunur. Tablo 3.1’de bu çalışmada kullanılan hammaddelerin tane boyutları gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Dental kaplama fritlerinin reçetelerinde kullanılan hammaddelerin özellikleri

	Safılık (%)	Tane boyutu (µm)
Borik Asit	99,5	1000
Kuvars	98,5	150
Alümina	99,5	150
Potasyum Feldspat	65	100
Sodyum Feldspat	65	300
Potasyum Karbonat	99,5	300
Sodyum Karbonat	99,5	750
Çinko Oksit	99	45
Baryum Oksit	98	45
Kalsit	98	75
Magnezyum Karbonat	98	63
Seryum Oksit	99,5	45
Zirkonyum Oksit	96	45
Titanyum Oksit	99	45

Frit ergitme verimliliğini, üretilebilirliğini, kalitesini ve devamlılığını etkileyebilecek bütün parametrelere göre hesaplamalar yapılmış, uygun olduğu düşünülen (Tablo 3.2’deki R-1) frit reçetesi belirlenmiştir. Frit reçetesi belirlendikten sonra, fritin kalitesini ve özelliklerini değiştirebilecek hammaddeler ve oksitler belirlenerek, yeni reçeteler Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. Seramik Ar-Ge Laboratuvarı’nda seger hesaplamalarına göre hazırlanmış ve tartılmıştır.

Tablo 3.2: Dental protez kaplama fritlerinin reçetelerin formülleri (ağırlıkça % olarak)

	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7
Borik Asit	7	7	7	7	7	7	7
Kuvars	50	50	50	50	50	47	47
Alümina	7	7	7	7	7	7	7
Potasyum Feldspat	10	-	10	10	10	13	-
Sodyum Feldspat	-	10	-	-	-	-	12
Potasyum Karbonat	12	-	12	12	12	12	-
Sodyum Karbonat	-	12	-	-	-	-	13
Çinko Oksit	6	6	-	6	6	6	6
Baryum Oksit	-	-	6	-	-	-	-
Kalsit	4	4	4	4	4	4	4
Magnezyum Karbonat	2	2	2	2	2	2	2
Seryum Oksit	2	2	2	-	-	2	2
Zirkonyum Oksit	-	-	-	2	-	-	-
Titanyum Oksit	-	-	-	-	2	-	-

3.1.2. Karışımın hazırlanması

Yazılmış olan frit reçetelerinin tartımı hassas olarak yapılmıştır. Reçetelerin birbirlerine göre yüzde olarak oksidik oranlarındaki farklılıklar Tablo 3.3’de gösterilmiştir. Hazırlanan karışım, homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır.

Tablo 3.3: Ergitmesi yapılan reçetelerin karşılaştırılmalı oksidik farklılıkları (%)

	R-1→R-2	R-1→R-3	R-1→R-4	R-1→R-5	R-4→R-5	R-1→R-6	R-2→R-7
ΔSiO_2	-	-	-	-	-	-1	-1
$\Delta\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	-	0,5	0,5
$\Delta\text{B}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	-	0,5	-
$\Delta\text{K}_2\text{O}$	-9	-	-	-	-	-	-
$\Delta\text{Na}_2\text{O}$	9	-	-	-	-	-	0,5
ΔZnO	-	-7	-	-	-	-	-
ΔBaO	-	7	-	-	-	-	-
ΔCaO	-	-	-	-	-	-	-
ΔMgO	-	-	-	-	-	-	-
ΔCeO_2	-	-	-2	-2	-	-	-
ΔTiO_2	-	-	-	2	2	-	-
ΔZrO_2	-	-	2	-	-2	-	-

Frit reçetelerini hazırlarken kullandığımız hammaddeler; kuvars, asit borik, soda, potasyum karbonat, titanyum oksit, zirkonyum oksit, seryum oksit, alüminyum oksit, sodyum feldspat, potasyum feldspat, kalsit, magnezyum karbonat, çinko oksit, baryum karbonattır.

3.1.3. Ergitme

Ergitme işlemi, Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. Seramik Ar-Ge Laboratuvarı’nda “pota fırını” veya “deneme fırını” denilen ergitme fırınında yapılmıştır. Ergitme fırınları, küçük çaplı üretimlerde ya da deneme üretimlerinde kullanılan fırınlardır ve frit üretiminde kullanılan tonajlı fırınların çalışma şartlarını sağlayabilmektedirler.

Çalışma kapsamında deneme fırınının parametreleri kontrol altında tutulmuş, kontrollü ergitme yapılması sağlanmıştır. Ergitme işlemi sırasında; pota fırını kabin sıcaklığı 1450°C ‘ye ayarlanmış, 1 atm artı basınç altında % 30 hava / % 70 gaz karışım oranı sağlanarak alev boyu sabitlenmiştir. Ergitme fırın kabininin hacmi 50.000 cm³ dür.

Tartımı yapılan hammadde karışımları, platin esaslı ve hacmi 2.500 cm³ olan ergitme potalarına ayrı ayrı konulmuş ve pota fırınına ergitilme işlemi için bırakılmıştır.

3.1.4. Fritin hazırlanması

Üretimi yapılan yedi farklı dental protez kaplama fritin uygulamaya hazır hale getirilmesi için öğütülmeleri gerekmektedir. Fritlerin öğütülmesi Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. Seramik Ar-Ge Laboratuvarı'nda yaş olarak yapılmıştır. Kuru öğütmede çok sık karşılaşılan sorunlardan olan aglomere oluşumu (Naito vd, 2003), öğütme esnasında tozun kararması, verim düşüklüğü, öğütme sonrası homojen tane boyutu elde edilememesi vb. göz önüne alındığından yaş öğütme tercih edilmiştir.

Reçete içinde kullanılan hammaddelerin ortaya çıkan fritlerin renklerinde ne kadar etkili olduğu Şekil 4.4'deki resimde görülmektedir. Seryum oksitin karakteristik özelliği olan sarı-turuncu pişme rengi, kullanıldığı R-1, R-2, R-3, R-6 ve R-7 fritlerinde görülmektedir. Zirkonyum oksitin karakteristik özelliği olan mavinin beyaz tonlarındaki pişme rengi, R-4 fritinde görülmektedir. Titanyum oksitin karakteristik özelliği olan sarı-siyah pişme rengi de, R-5 fritinde görülmektedir.

2000 ml'lik porselen değirmenin içine 550 gr alümina bilye konulmuştur. Alümina bilye kullanılmasının nedeni; bilyenin aşınması sonucunda sisteme vereceği Al₂O₃ miktarının göz ardı edilebilir düzeyde olmasıdır. Değirmenlerin içerisine 400 gr olmak üzere her bir frit ayrı ayrı tartılmış, 200 ml su ilave yapılarak jet değirmende 20 dk öğütülmüştür. Sır haline gelen süspansiyonların, porselen krozelere alınarak 200°C lik etüvde 1 saat kurutulması sağlanmıştır. Kurutulan fritler elenerek 63µm'lik elek altı ve 45 µm'lik elek üstü alınmıştır.

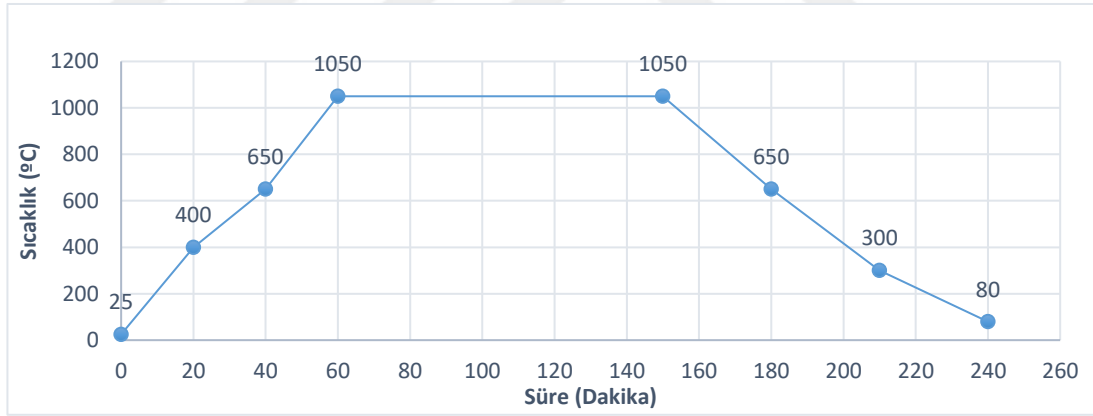
3.1.5. Fritin uygulaması

Toz haline getirilen dental protez kaplama fritlerin verimli ve kaliteli bir şekilde uygulanabilmesi için, fritlere %20 oranında dietilen glikol ilavesi yapılarak karıştırılmıştır. Sudaki çözünürlüğü sayesinde kolay temizlenebilir olması, zehirsiz olması, zararlı safsızlık içermemesi, şeffaf olması ve kolay uçması gibi sebeplerden dolayı dietilen glikol tercih edilmiştir.

Karışım haline getirilen dental protez kaplama fritlerin, fırça yardımı ile diş protezlerine ince bir tabaka halinde tek kat olarak uygulaması yapılmıştır. Ayrıca renk değerlerinin ölçümü, parlaklık ölçümü, görsel testlerin yapılabilmesi ve ıslatma açılarının ölçülebilmesi için fritler, porselen karo üzerine de uygulanmıştır.

3.1.6. Pişirim

Uygulaması yapılan dental protezler ve porselen karolar, Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. Seramik Ar-Ge Laboratuvarı'nda alümina serilmiş refrakter tuğla üzerine konularak Şekil 3.2'deki pişirme rejimi uygulanarak vakumsuz kül fırınına pişmesi için bırakılmıştır. Üretilen fritlerin, daha önceden yapılmış olan ısı mikroskobu analiz sonuçlarına göre, belirlenen ve uygun rejimde protezlerin ve karoların pişirilmesi yapılmıştır. Çatlamlar, kavlamalar, yüzeyin iyi yayılması, iğne delikleri vb. hataların görülmemesi için fırın sıcaklığı yavaş bir şekilde arttırılmıştır. Soğutmada; kristallerin oluşabilmesi, iğne deliklerinin ve yırtılmaların oluşmaması için kontrollü bir şekilde soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

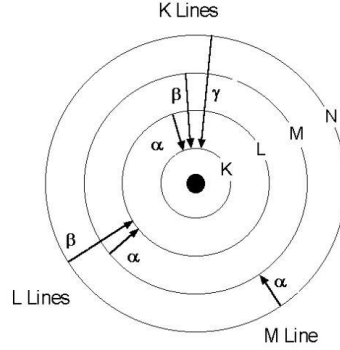


Şekil 3.2: Uygulaması yapılan dental protez kaplama fritlerinin pişirme rejimi

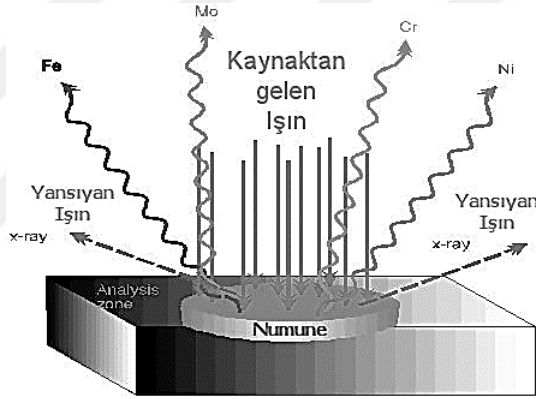
3.2. Enerji Dağılımlı X Işını Floresans Analizi

Elementlerin sahip oldukları elektronlar farklı enerji seviyelerinde (Şekil 3.3'de) (K_a , K_b , K_g , L_a , L_b , M_a) bulunur. Elementin sahip oldukları elektron sayıları karakteristik bir özellik olduğu için, her elementin bulundurduğu enerji de farklılık gösterir. Eğer element atomlarına belli bir enerji gönderip elektronların enerji seviyelerini değiştirirseniz; her element kendi karakteristik davranışını gösterir ve buna göre alınan enerjiyi Şekil 3.4'de

de görüldüğü gibi ışına olarak geri saçar. XRF cihazları bu prensibe dayanarak, karakteristik ışımalarındaki elementlerin tanımlanmasında kullanılır (Bruker, 2018).



Şekil 3.3: Atomun enerji seviyeleri (Ayhan, 2014)



Şekil 3.4: XRF spektrum cihazının çalışma prensibi (Ayhan, 2014)

Frit numunelerinin oksidik oranları Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. Seramik Ar-Ge Laboratuvarı'nda bulunan Bruker F8 Tiger marka XRF analiz cihazı ile belirlenmiştir. Frit numunelerinin analizinin yapılabilmesi için öncelikle, frit numunesi 9 gram tartılarak tungsten alaşımlı halkalı değirmende 1 dakika öğütülmüştür. Öğütülmüş numune içerisine 1 gram vaks ilavesi yapılarak 30 saniye homojen karışım eldesi için halkalı değirmende döndürülmüştür. Bütün karışım tablet hazırlamak üzere, 150 Nm basınç altında 4 saniye preslendi. Numune tableti analiz için cihaza konulmuştur.

3.3. Spektrofotometre

Renklerin ölçümleri için renkler, renk uzayı denilen bir sisteme oturtulup standardizasyonu yapılmıştır. Renk uzayı, üç boyutlu bir koordinat sistemidir. Seramik

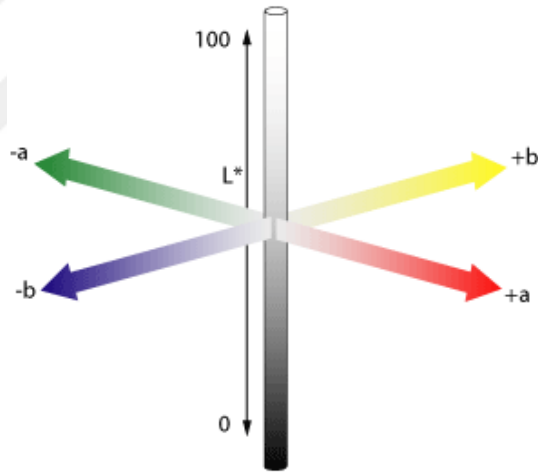
ve kaplamaları için seramik kaplamalar için Munsell ve CIE (Commission Internationale d'Eclairage) sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Munsell sistemi renkleri ifade etmekte zorlandığı için, yaygın olarak CIE-Lab renk sistemi kullanılır (Schanda, 2007).

CIE- Lab renk sisteminde bütün renkler (Şekil 3.7'de de görülebileceği üzere) üç boyutlu uzay ortamında bulunur. CIE-Lab tabanlı ölçüm yapan cihazlar ışık kaynağı olarak, doğal gün ışığına en yakın ışık olan D65 ışımmasını kullanır (CIELAB color space, 1999).

L değeri → Aydınlık eksenidir. L= 0 siyahı; L=100 beyazı ifade eder. Siyah ve beyaz tonları bu skalanın içindedir.

a değeri → Yeşil-kırmızı eksenidir. İfade ettikleri renkler; yeşil < 0 < kırmızı

b değeri → Sarı-mavi eksenidir. İfade ettikleri renkler; mavi < 0 < sarı



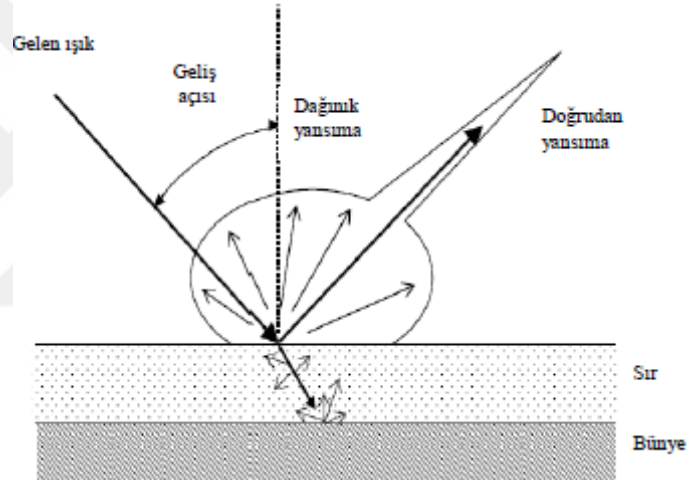
Şekil 3.5: CIE-Lab modeli (Bora vd, 2015)

Frit numunelerinin yüzeylerinin renk değerleri, Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. Seramik Ar-Ge Laboratuvarı'nda bulunan Konica Minolta CM-600d spektrofotometre renk ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Frit numunelerinin renk analizinin yapılabilmesi için öncelikle; frit 95 gram, kaolen 5 gram, cmc 0,1 gram, stpp 0,1 gram, su 35 ml oranlarında alüminyum değirmene konuldu. Elek bakiyesi 45 µm üstü 1 gram olacak şekilde jet milde 10 dakika öğütülmüştür. Sırların yoğunluğu 1830 g/l e ayarlandı. Sırların viskozitesi DIN 53211-4mm'lik viskozite kabında 32 saniyede olduğu ölçülmüştür. Sır numuneleri 0,4 mm lik çekim kalınlığına sahip uygulama kaşığı ile 17

cm x 6 cm ebatlarında 11 gram olacak şekilde uygulanmıştır. Numuneler Nabertherm LS 60/14 marka kül fırınında 1050°C – 90 dk rejimde pişirildi. Yüzeyler spektrofotometre renk ölçüm cihazı ile ölçümü yapılmıştır.

3.4. Glossmetre

Herhangi bir yüzeye belli açılarla gönderilen ışık demetleri Şekil 3.6’da görülebileceği üzere yansımalara ve dağılmalara uğrar. Işığın çarptığı yüzey ne kadar düzgünse dağılmalar o kadar az, ne kadar saydam değilse yansıtması o kadar fazladır. Glossmetre cihazı belli açılarda ışık demetleri yüzeye göndererek, gönderilen ışık demetleri ile alınan ışık demetleri arasında farka göre ölçüm yapar (BYK-Gardner GmbH, 2018). Glossmetreden alınan ölçüm değerlerinin birimi GU’dur.



Şekil 3.6: Dağınık ve doğrudan yansımaya (BYK-Gardner GmbH, 2018)

Frit numunelerinin yüzey parlaklıklarının ölçümü, Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. Seramik Ar-Ge Laboratuvarı’nda bulunan BYK Micro-Gloss S glossmetre cihazı ile 60° açı da yapılmıştır. Frit numunelerinin parlaklık analizinin yapılabilmesi için öncikle; frit 95 gram, kaolen 5 gram, cmc 0,1 gram, stpp 0,1 gram, su 35 ml oranlarında alüminyum değirmene konuldu. Elek bakiyesi 45 µm üstü 1 gram olacak şekilde jet milde 10 dakika öğütülmüştür. Sırların yoğunluğu 1830 g/l e ayarlandı. Sırların viskozitesi DIN 53211-4mm’lik viskozite kabında 32 saniyede olduğu ölçülmüştür. Sır numuneleri 0,4 mm lik çekim kalınlığına sahip uygulama kaşığı ile 17 cm x 6 cm ebatlarında 11 gram olacak şekilde uygulaması yapılmıştır. Numuneler

Nabertherm LS 60/14 marka kül fırınında 1050°C – 90 dk rejimde pişirildi. Yüzeyle glossmetre cihazı ile ölçülmüştür.

3.5. Isı Mikroskobu

Isı mikroskobu, herhangi bir malzemenin ısı etkisi altındaki karakteristik davranışının ölçülmesini sağlar. Ölçümü yapılacak malzemenin belli aralıklarla sıcaklığı arttırılır, her sıcaklık yükselmesinde optik olarak hacimsel ve şekilsel değişiklikleri kaydedilerek; hacimsel küçülme ve şekilsel deformasyona göre bir grafik oluşturulur. Bu grafik malzemenin hangi sıcaklık değerlerinde nasıl davranacağını verisini sunar (Chu-Kun, Lin ve Yen, 2001).

Sinterleşme noktası, genel olarak malzemelerin %5 hacim kaybettiği sıcaklık olarak kabul görülür. Yumuşama noktası, malzemenin optik olarak görünüşü dikdörtgenden halden köşelerinin ovalleşmeye başladığı sıcaklıktır. Şekil 3.9’da resmedildiği üzere; küre ve yarıküre noktaları, matematiksel olarak malzemenin küre ve yarıküre pozisyonunda olduğu sıcaklıklardır. Yarı küre sıcaklığı, malzemenin erimeye başladığı sıcaklık olarak kabul edilir. Ergime noktası (akma sıcaklığı), malzemenin akışkan hale geldiği sıcaklıktır (Hansen, 2015).

Malzemenin çalışma sıcaklığı tayini yapılırken, yumuşama sıcaklığı ile küre sıcaklığı arasındaki sıcaklığa bakılır ve buna göre rejim belirlenir.

Frit numunelerin ısıl karakterleri ve ergime davranışları, Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. Seramik Ar-Ge Laboratuvarı’nda bulunan Misura ODHT HSM 1600-80 ısı mikroskobuyla belirlenmiştir. Ölçüm parametreleri; 400-1250 °C derece arasında 4 saniyede 2 °C artış olacak şekilde belirlenmiştir.

Numuneler frit halde olduğu için agat havanda öğütülerek 63 µm lik elekten geçirilmiştir. Toz haline getirilen numuneler hazırlama aparatıyla yaklaşık 2 x 4 mm (çap x yükseklik) ebatlarında preslenerek silindirik hale getirilip alümina altlık üzerinde cihaza yerleştirilmiştir.

3.6. Dilatometre

Genleşme katsayısı, bir cismin 1°C ısıtılması ile boyutundaki değişim miktarıdır.

Dilatometre cihazları, ihmal edilebilen düşük yükler altında kontrollü bir şekilde sıcaklık arttırımı ile herhangi bir malzemenin boyutsal değişimlerini, sıcaklığın ve ya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçmektedir. Bu teknik malzemelerin doğrusal ısıl genleşme katsayılarının belirlenmesinde kullanılmaktadır (Hansen ve Cristobalite, 1998).

Gerçekleştirilen ölçümler ile malzemelerin termal genleşme katsayısı, hacimsel genleşme, faz dönüşümleri, cam geçiş sıcaklığı ve yumuşama noktası belirlenebilir (Paganelli, 2002).

Ergitme işlemi yapılan fritlerin, seramik proteze uygulandıktan ve sinterleştirildikten sonra çatlama ve kavlama gibi sorunların yaşanıp yaşanmayacağı ile ilgili ön izleme yapılması adına, termal genleşme tayini için dilatometre cihazında analizleri yapılmıştır.

Seramik ve porselen kaplama malzemelerinin (sırların ve fritlerin) termal genleşmeleri, uygulaması yapılacak bünyenin termal genleşmesine ($\alpha_{400} \approx 96$) göre ± 4 puan farklı olmalıdır (Hansen, 2015; Kaya ve Karasu, 2007).

Frit numunelerin termal genleşme davranışları, Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. Seramik Ar-Ge Laboratuvarı'nda bulunan Netzsch DIL 402 PC/1 marka dilatometre cihazı ile belirlenmiştir. Ölçüm parametreleri; 30-550 °C arasında dakikada 10 K'lik artışlarla olacak şekilde belirlenmiştir. Numunelerin ölçüm için hazırlanması için frit numuneleri 15 gram tartılarak tungsten halkalı değirmende 1 dakika öğütülmüştür. Toz haline gelen numuneler 150 Nm basınçta 4 saniye preslenerek tablet haline getirilmiştir. Tabletler alümina serilmiş refrakter üzerine konularak, Nabertherm LS 25/13 elektrikli fırınında 1190°C de pişirilmiştir. Ergiyen tabletler kesme aparatında 25 mm uzunluğunda 5 mm çapında kesilerek, dilatometre cihazına analiz için konulmuştur.

3.7. Islatma Açısı

Termodinamik kanunlarına göre; bütün atomlar ve doğadaki her kütle olabildiğince az enerjiye sahip olmak isterler. Elektrokimyasal etkileşimlerden kaynaklı olarak yüzey alanını küçültmek isterler. Benzer durum, su damlası içinde geçerlidir. Su damlası, şeklini küre biçiminde tutmak ister, yüzey enerjini yani doğal yüzey alanını azaltmak ister. Bu

durumu oluşturan etkiye yüzey gerilimi denilmektedir. Yüzeyi geren enerji, yüzey enerjisidir (Carter, 2002).

Bir maddenin kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetine kohezyon kuvveti denir. Farklı iki madde arasında bulunan ve bu iki maddenin birbirine yapışmasını sağlayan çekim kuvvetine adhezyon kuvveti denilmektedir.

Kohezyon kuvvetinden kaynaklı olarak yüzeydeki moleküllerin iç kısma doğru çekilmesi ve yüzeyde daha düzenli bir şekilde dizilmesi sonucu ile sıvılar küre şeklini almaya eğilimlidir. Bu durumdan dolayı yüzeyde oluşan bu gerilime yüzey gerilimi denilmektedir. Diğer bir deyişle sıvı yüzeyindeki birim uzunluğu geren kuvvettir ve birimi dyne/cm dir.

Katı yüzey ile temas eden bir sıvı kohezyon ve adhezyon kuvvetlerinin etkisiyle bir açı oluşturur. Temas açısı ıslanabilirlik derecesini ifade eder (Yuan ve Lee, 2013).

Temas açısı $> 90^\circ$ → Hidrofobik (ıslatmaz)

Temas açısı $> 140^\circ$ → süper hidrofobik

Temas açısı $< 90^\circ$ → hidrofilik (ıslatma)

Temas açısı $\approx 0^\circ$ → süper hidrofilik

Bu teorik bilgilerin ışığında; temas açısına bakılan frit reçetelerin yüzeylerinin su tutma karakterine bakılarak, diş protezine uygulanacak reçetelerin leke tutma, lekeden kolay temizlenebilirlik durumlarının tayin edilmesi üretilecek reçetenin kalitesini belirleyecektir (Anusavice, Shen ve Rawls, 2013).

Renk ve parlaklık analizleri için pişirimi yapılarak hazırlanan numunelerin yüzeyleri, Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. Seramik Ar-Ge Laboratuvarı'nda bulunan Theta Lite 101 Optical D ıslatma açısı tayin cihazına analiz için konulmuştur.

3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu; Tungsten katot, Lantan hekza borit katot veya alan emisyonlu tabanca (FEG) 'dan ortaya çıkan elektronların numune yüzeyine;

yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekler (condenser lense) toplanan ve mercekler odaklanan elektron demetini, elektromanyetik saptırıcı bobinler sayesinde numune üzerine gönderilir ve tarama gerçekleştirilir.

Taramalı elektron mikroskopundaki görüntü oluşumu; elektron demetinin numune atomları ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar vb.) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin detektörler ile toplanması ve yorumlanması şeklindedir (Erdin, 1986).

Renk ve parlaklık analizleri için pişirimi yapılarak hazırlanan numunelerin yüzeyleri, cihazına analiz için konulmuştur.

Analizler, Seramik Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Hitachi SU6600 SEM analiz cihazı ile yapılmıştır.

3.9. TG-DTA

Termogravimetrik analiz (TGA); kontrol altında tutulan atmosfer içinde bir numunenin kütlesindeki değişim, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğru oranlı olarak) kaydedilmektedir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı elde edilen grafik termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılmaktadır (Guwahati, 2016).

Termogravimetrik analiz; kimyasal bozunma ve yükseltgenme (oksidasyon) tepkimelerinin, buharlaşma-süblimleşme ve desorpsiyon durumlarının tayininde kullanılır (Elmer, 2010).

Diferansiyel termal analiz (DTA); numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemektedir. Sıcaklık programı, numunenin sıcaklığı zamanla doğrusal olarak artacak şekilde uygulanmaktadır. Numune ile referans maddesi arasında oluşan sıcaklık farkı (DT), numune sıcaklığına karşı oluşturulan grafik alınır (Murphy, 1960).

DTA da; su kaybetme, oksitlenme, indirgenme, katı-katı dönüşümü ve katı-sıvı dönüşümü, faz dönüşümü tayininde kullanılır.

Numunelerin termal analizleri, Seramik Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Netzsch STA 449 F3 cihazı ile yapılmıştır.

3.10. X-Işınları Kırınım Analizi

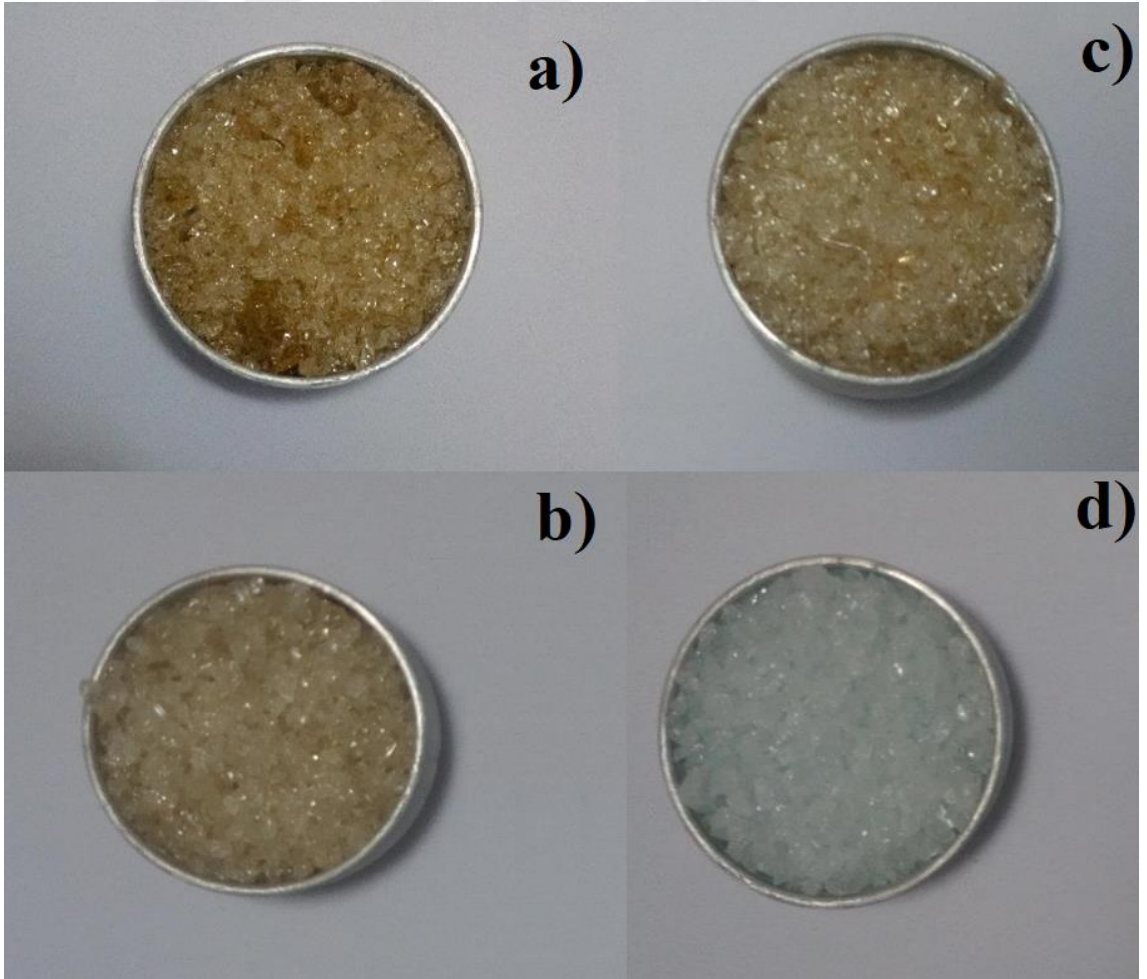
X-Işını kırınım metodu (XRD), kristal fazlarının karakteristik atom dizilimine bağlı, aynı seviyedeki dalga boyuna sahip x-ışınına karakteristik bir düzen ile kırması esasına dayanmaktadır. Her bir kristal, x-ışınları ile etkileşime girdiğinde kendine özgü bir kristal kırınım deseni oluşurmaktadır. Bu kırınım desenleri parmak izi gibidir ve o kristali tanımlamaktadır. X-ışını kırınım cihazıyla, organik ve inorganik malzemelerin, minerallerin, kristal ve amorf malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel olarak incelemeleri yapılabilmektedir (Moore ve Reynolds , 1997).

Analizler, Seramik Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan PANalytical Empyrean analiz cihazı ile yapılmıştır.

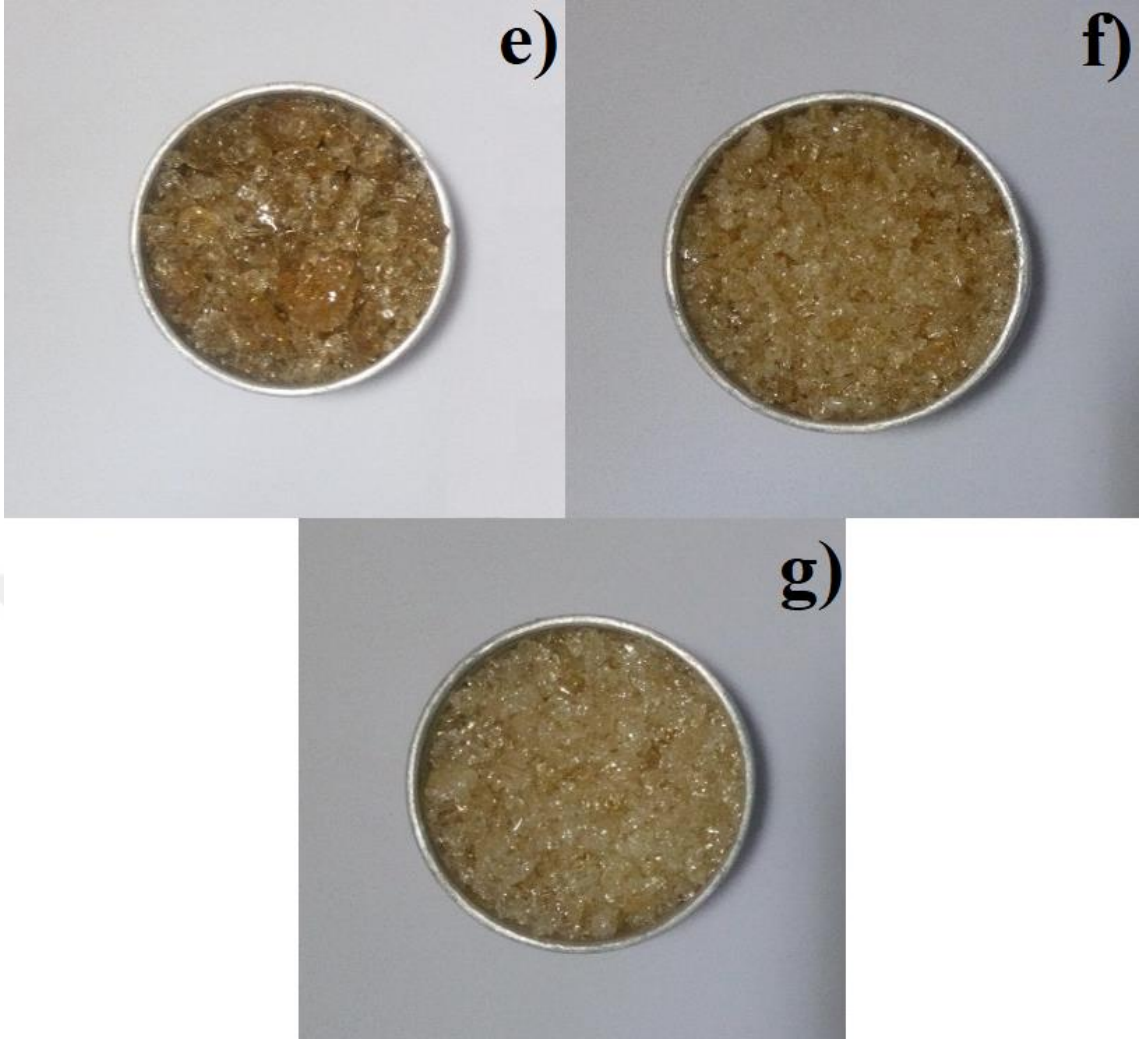
BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLANMASI

4.1. Üretimi Gerçekleştirilen Dental Kaplama Fritleri ve Protezler

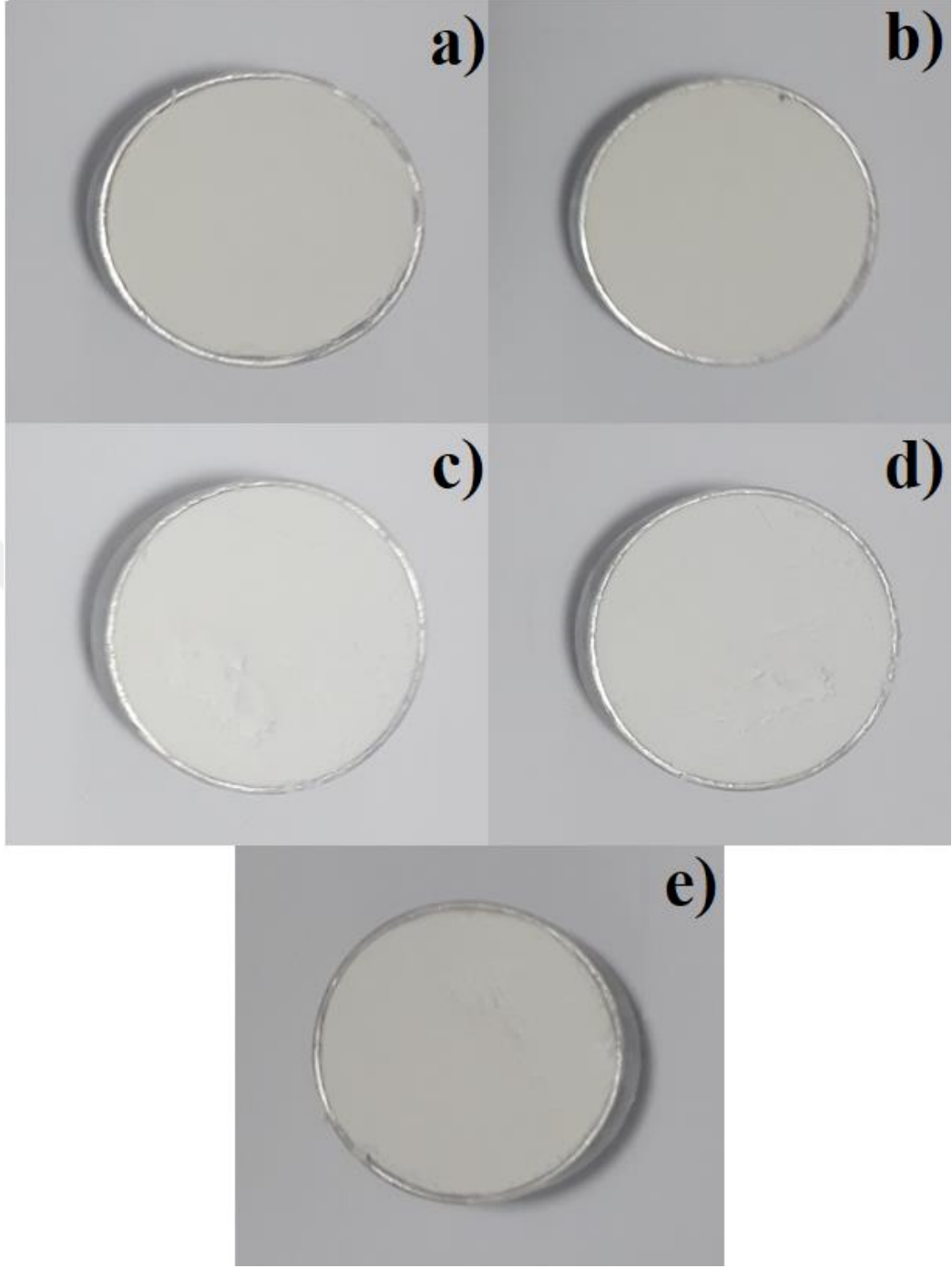
Üretilen dental kaplama fritlerin fritleşmeleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Üretilip öğütülen dental kaplama fritleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Tam porselen altlık ve metal destekli porselen altlık üzerine uygulaması yapıldıktan sonra pişirilen yüzeyler 4.3’de gösterilmiştir. Yüzey karakterizasyonları için porselen altlık üzerine uygulanan yüzeyler ise Şekil 4.4’de verilmiştir.



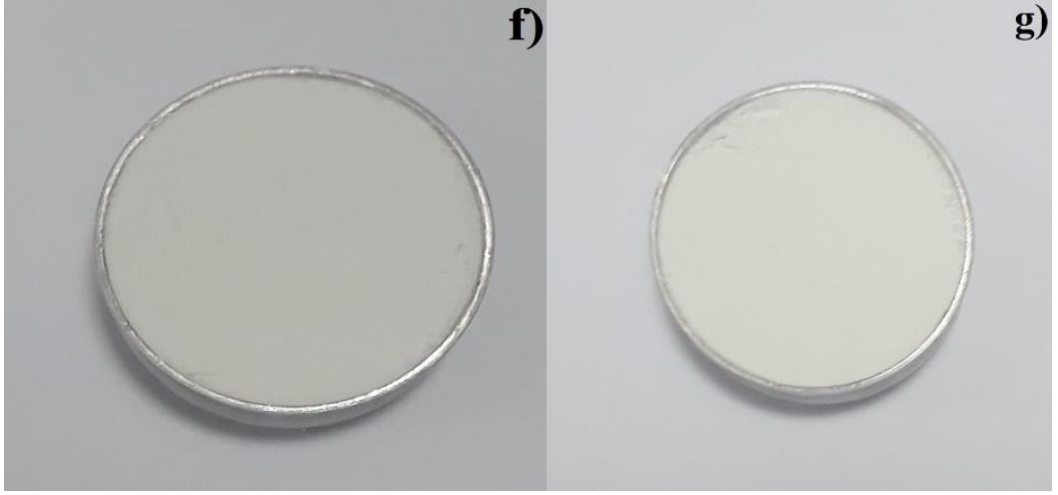
Şekil 4.1: Ergitmesi yapılan dental protez kaplama fritleri a)1 nolu reçetenin friti b)2 nolu reçetenin friti c)3 nolu reçetenin friti d)4 nolu reçetenin friti e)5 nolu reçetenin friti f)6 nolu reçetenin friti g)6 nolu reçetenin friti



Şekil 4.1'nin devamı.



Şekil 4.2: Dental kaplama fritlerin öğütülerek toz haline getirilmesi a)1 nolu reçetenin tozu b)2 nolu reçetenin tozu c)3 nolu reçetenin tozu d)4 nolu reçetenin tozu e)5 nolu reçetenin tozu f)6 nolu reçetenin tozu g)6 nolu reçetenin tozu

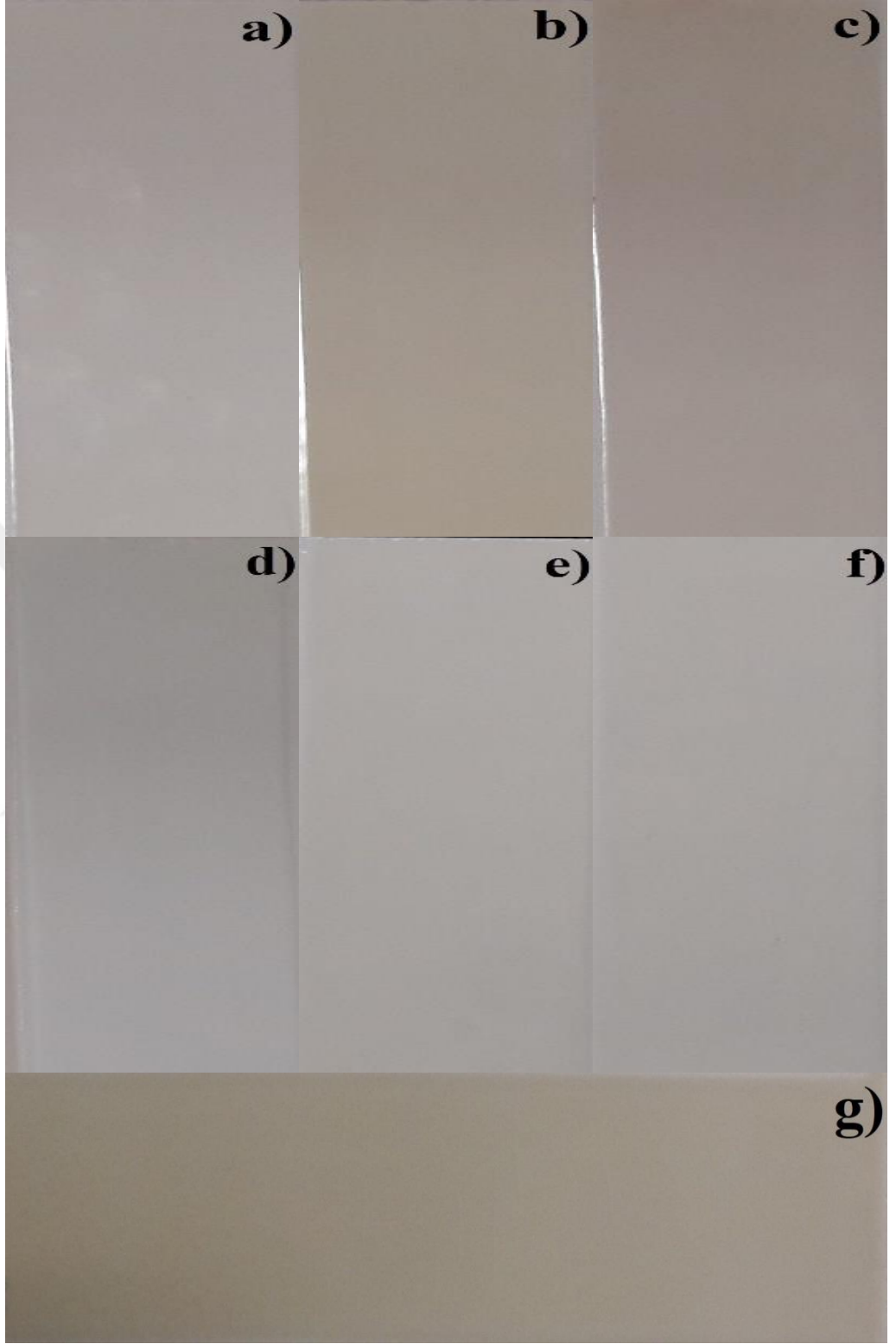


Şekil 4.2'nin devamı.





Şekil 4.3: Dental kaplama fritlerin porselen altlıklar üzerine uygulanması



Şekil 4.4: Dental protez kaplama fritlerinin yüzey analizleri için seramik karolar üzerine uygulanmış halleri a)1 nolu reçetenin yüzeyi b)2 nolu reçetenin yüzeyi c)3 nolu reçetenin yüzeyi d)4 nolu reçetenin yüzeyi e)5 nolu reçetenin yüzeyi f)6 nolu reçetenin yüzeyi g)7 nolu reçetenin yüzeyi

4.2. Enerji Dağılımlı X Işını Floresans Analizi

Üretilen dental protez kaplama fritlerinin XRF analizlerin sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir. Tablo 4.2’de de teorik olarak yapılan seger hesaplamalarının sonuçları yer almaktadır. Elde edilen verilere ve yapılan karşılaştırmalara istinaden değerlendirmeler yapılmıştır.

Ergitme öncesi reçeteler, segere göre hesaplanarak hammadde oranları belirlenmiştir. Seger hesaplamaları ile XRF analiz sonuçlarının birbirleri arasındaki farkların \pm %2 içinde olduğu görülmektedir. Bu verilerle ergitme işleminin istenilen şekilde yapıldığı anlaşılmıştır.

B_2O_3 , ergitme işlemi esnasında yüksek sıcaklık ile birlikte buharlaşarak cam sisteminden uzaklaşır. B_2O_3 karışımdan uzaklaşmasını engelleyebilmek için ergitme potasındaki basınç, atmosfer ve sıcaklık iyi ayarlanması gerekmektedir. XRF verileri ile seger hesaplamaları karşılaştırıldığında, %1,8’den fazla B_2O_3 sistemden uzaklaşmadığı, bu kayıplarında %2’i (toplam kütle göre) geçmediği gözlemlenmiştir. Ergitme işlemi sırasında bahsedilen parametrelerin uygun ayarlandığı ve B_2O_3 ’in cam yapıda istenilen oranda kaldığı belirlenmiştir.

Ergitme işleminde kullanılan ergitme potası, pota, hava-gaz boruları vb. etkenlerden kaynaklı sisteme Fe_2O_3 ve diğer kirletici oksitler safsızlıkların cam yapıda bulunmasına neden olabilmektedir. Bu durum üretilen fritin yapısında ve yüzeyinde bozulmalara neden olmaktadır. XRF verilerine bakıldığında %0,02> oranlarının altında kirletici oksitlerin kaldığı görülmüştür. Ergitme işlemi esnasında, fritlerin Fe_2O_3 ve diğer kirletici oksitler ile kirlenmediği ve hammaddelerden gelen Fe_2O_3 ’in ise, istenilen ve kabul edilebilir seviyelerde kaldığı belirlenmiştir.

Tablo 4.1: Üretimi yapılan reçetelerin XRF analiz verileri (% olarak)

	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7
SiO ₂	63,86	63,97	63,90	63,81	63,98	62,86	63,05
Al ₂ O ₃	10,26	10,50	10,29	10,34	10,06	10,90	10,96
B ₂ O ₃	2,07	2,22	2,47	2,34	2,28	1,85	1,85
Na ₂ O	0,38	9,45	0,49	0,22	0,37	0,27	10,76
K ₂ O	9,95	0,17	9,90	10,15	10,04	10,41	0,13
ZnO	7,08	7,45	0,00	7,08	7,02	7,01	7,38
BaO	0,02	0,01	5,17	0,03	0,03	0,03	0,01
CaO	2,50	2,67	2,55	2,51	2,51	2,54	2,79
MgO	1,04	1,15	1,04	1,10	1,04	1,10	1,15
CeO ₂	2,33	2,44	2,08	0,01	0,00	2,30	2,63
TiO ₂	0,06	0,04	0,00	0,02	2,43	0,01	0,03
ZrO ₂	0,01	0,01	0,01	2,53	0,00	0,00	0,01
Fe ₂ O ₃	0,009	0,002	0,005	0,008	0,007	0,005	0,006
MoO ₃	0,010	0,012	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr ₂ O ₃	0,005	0,000	0,005	0,008	0,008	0,003	0,000
MnO	0,005	0,003	0,000	0,005	0,003	0,000	0,003
CoO	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
CuO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PbO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tablo 4.2: Üretimi yapılan reçetelerin yazılma esnasında seger kuramına göre oksidik hesaplamaları(% olarak)

	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7
SiO ₂	63,70	63,83	63,65	63,41	63,69	62,63	62,84
Al ₂ O ₃	9,67	9,86	9,82	9,73	9,67	10,24	10,44
B ₂ O ₃	3,73	3,78	3,79	3,73	3,73	3,73	3,78
Na ₂ O	0,34	9,07	0,36	0,34	0,34	0,43	9,43
K ₂ O	10,36	0,05	10,52	10,36	10,36	10,77	0,07
ZnO	6,62	6,70	0,00	6,62	6,62	6,62	6,70
BaO	0,00	0,00	5,18	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	2,58	2,69	2,62	2,58	2,58	2,58	2,72
MgO	1,02	1,03	1,03	1,02	1,01	1,02	1,03
CeO ₂	2,19	2,22	2,22	0,00	0,00	2,19	2,22
TiO ₂	0,00	0,01	0,01	0,01	2,20	0,01	0,01
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	2,41	0,00	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,67	0,68	0,68	0,67	0,67	0,67	0,68
Fe ₂ O ₃	0,11	0,07	0,10	0,11	0,11	0,11	0,07

4.3. Spektrofotometre

Spektrofotometre renk analiz cihazını ile reçetelerin pişirilmiş yüzeylerinin renk değerleri ölçülerek, doğal diş minesinin rengine yakın olup olmadığının karşılaştırılmasının yapılması hedeflenmiştir. Üretilen dental protez kaplama fritlerinin spektrofotometre analiz sonuçları Tablo 4.3’de verilmiştir. Elde edilen verilere göre;

Joiner ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada: Beyazlık değerlerinin 67 ile 90 arasında olduğu ve reçete yüzeylerinin L değerlerinin bu değerler arasında olduğu (en düşük: 82,60, en yüksek: 88,69); yeşillik değerlerinin -2 ile 0 arasında olduğu ve reçete yüzeylerinin -a değerlerinin bu sınırlar içinde olduğu (en düşük: -1,27, en yüksek: -0,47); sarılık değerlerinin 0 ile 6 arasında olduğu ve 2 nolu reçete ile 7 nolu reçetenin +b değerlerinin bu sınırlar içinde olmadığı görülmüştür.

Şekil 4.4’e göre görsel olarak değerlendirmeler yapıldığında; 1 nolu reçetenin doğal diş sarılığına yakın olduğu görülmektedir. 2 nolu reçetenin çok sarı kaldığı doğal sarılıktan uzaklaştığı görülmektedir. Dental protez kaplaması için kullanılamayacak tonalitede olduğu görülmektedir. 3 nolu reçetenin sarılığının ve kırmızılığının fazla olduğu görülmüştür. Dental kaplama olarak kullanılamayacağı sonucuna varılmıştır. 4 nolu reçetenin renk değerlerinin ve tonalitesinin doğal diş beyazlığına yakın olduğu görülmektedir. Böylece reçeteler içinde en iyi renk değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. 5 nolu reçetenin beyazlık oranı düşük olmasına rağmen sarılık ve kırmızılık renk tonları kabul edilebilir değerler içerisinde yer aldığından renk değerlerinin diş kaplaması için iyi olduğu tespit edilmiştir. 6 nolu reçetenin doğal diş sarılığına yakın olduğu gözlemlenmiştir. 7 nolu reçetenin sarılığının çok fazla olduğu ve dental protez kaplaması için kullanılamayacak tonalitede olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.3: Uygulama sonrası reçete yüzeylerinin renk değerleri

	DDM*	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7
L	67 / 90	87,95	83,49	82,50	88,69	86,93	88,44	82,6
a	-2 / 0	-1,22	-1,27	0,71	-0,77	-0,47	-0,98	-1,04
b	0 / 6	4,16	9,76	5,80	0,35	2,39	3,64	10,66
ΔL	-	-	-4,47	-5,45	0,74	-1,02	0,49	-5,35
Δa	-	-	-0,05	1,93	0,45	0,75	0,24	0,18
Δb	-	-	5,59	1,64	3,81	-1,77	-0,52	6,50
ΔE	-	-	7,16	6,01	3,91	2,18	0,75	8,42

*DDM: Doğal diş minesi spektrofotometre ölçüm değeri (Joiner vd, 2008)

4.4. Glossmetre

Glossmetre ölçümleri ile reçetelerin parlaklıklarının, doğal diş parlaklığına yakın olup olmadığının tayininin yapılması hedeflenmiştir. Doğal dişin 60° açıdaki parlaklıklarına göre sınıflandırması aşağıdaki gibidir (Powers ve Wataha, 1987):

- 10 GU > x; parlaklığı düşük
- 10 GU < x < 70 GU; yarı parlak
- 70GU < x; parlak

Üretilen dental protez kaplama fritlerinin yüzeyleri parlaklık ölçümü glossmetre ile yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarının verileri Tablo 4.4’de verilmiştir.

Çalışmada üretilen reçetelerin yüzey parlaklıklarının 70 GU ’nun üzerinde kaldığı, Powers ve Wataha’nın (1987) yaptıkları çalışmaya göre parlak kategorisinde olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmadaki temel reçete 1 nolu reçete olduğu kabul edilerek diğer reçetelerin parlaklık değerleri alınarak karşılaştırılma yapılmıştır. 3 nolu reçetenin yüzey parlaklığı 80,10 GU olarak ölçülmüş ve diğer numunelere göre düşük olduğu gözlemlenmiştir. 6 nolu reçetenin yüzey parlaklığı 90,50 GU olarak ölçülmüş ve diğer numunelere göre yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.4: Uygulama sonrası reçetelerin yüzeylerinin parlaklık değeri (GU)

	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7
P	90,20	92,10	80,10	89,60	86,70	90,50	89,10
ΔP	-	1,90	-10,10	-0,60	-3,50	0,30	-1,10

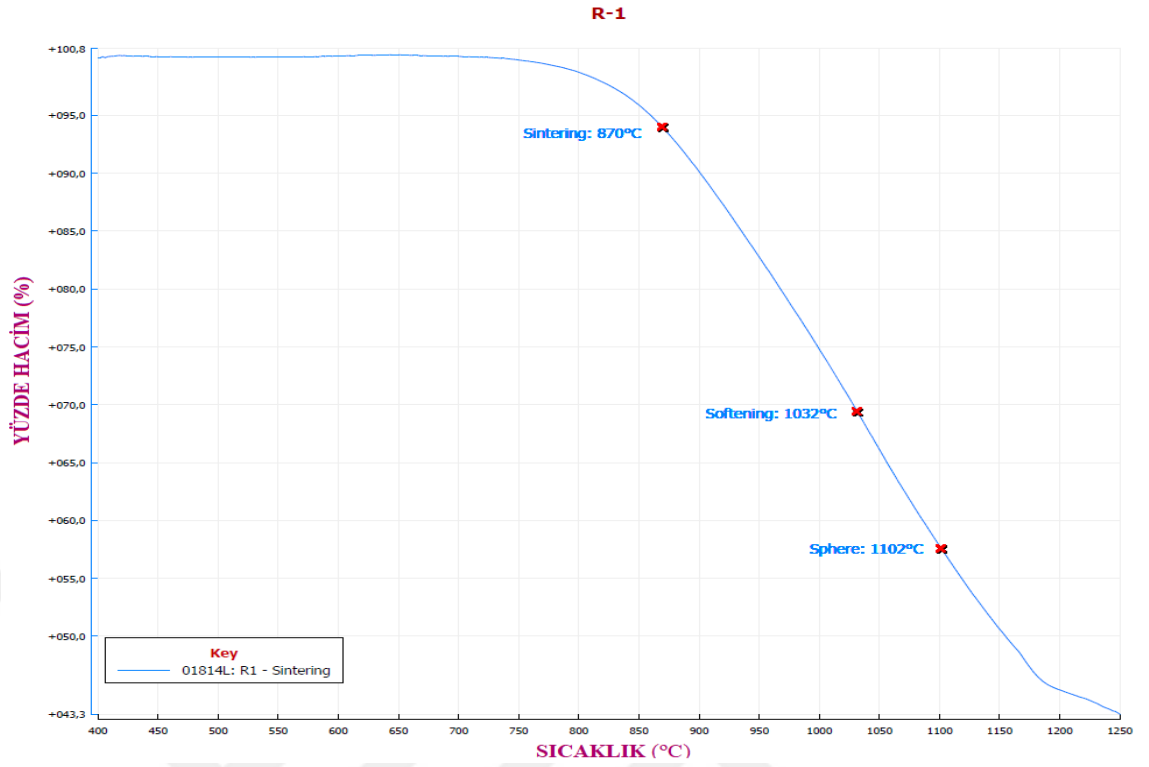
4.5. Isı Mikroskobu

Çalışmada üretilen dental protez kaplama fritlerinin sıcaklığa karşı gösterdiği davranışları belirlemek amacıyla ısı mikroskobu analizleri yapılmıştır. Tablo 4.5’de alınan verilerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Isı mikroskobunda elde edilen Şekil 4.5 b ve Şekil 4.5 g deki grafiklerin sahip olduğu ölçüm çizgilerine göre; 2 nolu reçete ve 7 nolu reçete diğerlerine göre daha düşük sıcaklıkta sinterleşme ve yumuşama noktalarına ulaştığından dolayı daha yumuşak olduğu görülmüştür. Bu erken yumuşamanın nedeni, reçetede kullanılan alkalinin Na_2O olmasıdır.

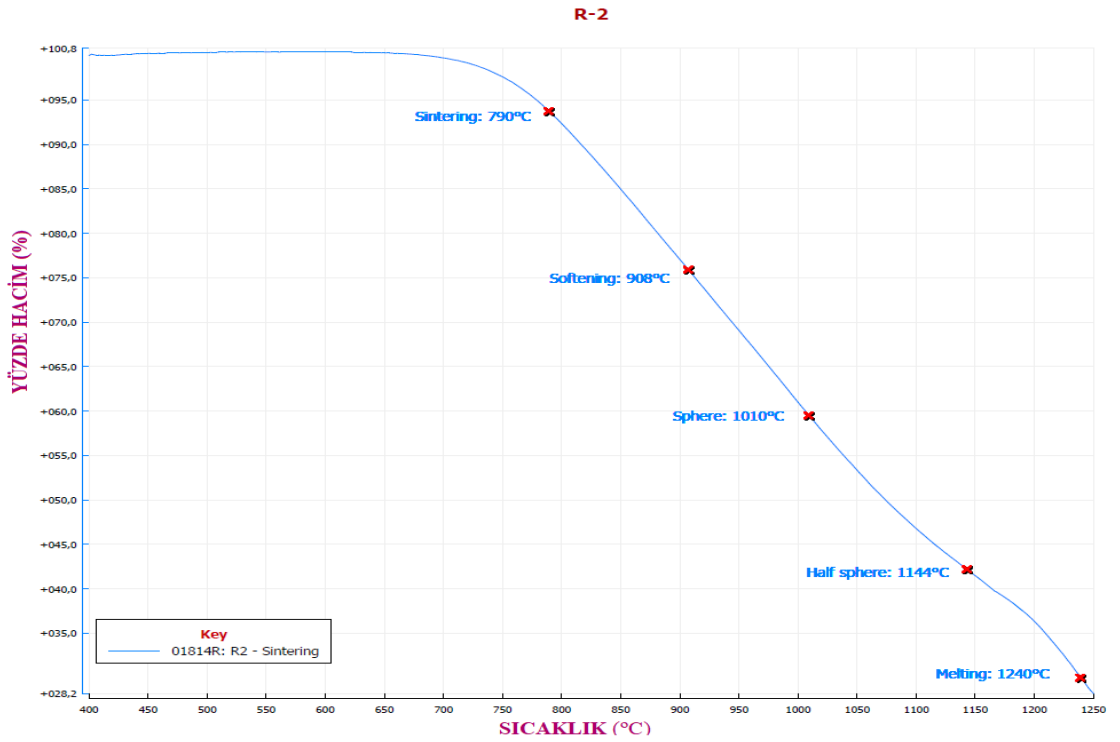
Şekil 4.5’deki grafikler değerlendirildiğinde 1, 2, 4, 5 ve 6 nolu reçetelerin benzer ısıl dayanımda oldukları görülmektedir. Lewicka’nın (2010) yaptığı çalışma değerlendirilmiş ve sonuçlar da incelendiğinde; reçete tartımlarında kullanılan alkalinin K_2O kaynaklı olması, sinterleşme davranışını etkilediği ve Na_2O ‘li reçetelere oranla sinterleşmeyi daha yüksek sıcaklığa ötelediği sonucuna ulaşılmıştır. Potasyum oksitli reçetelerin ısıl dayanımların sodyum oksitli reçetelere oranla daha iyi olduğu belirlenmiştir. Dental protez kaplama fritlerinin uygulandıktan sonraki pişirim süreçleri göz önüne alındığında enerji maliyetlerini düşünmek gerekmektedir. Bu açıdan üretilen reçeteler değerlendirildiğinde 2 ve 7 nolu reçetelerin düşük yumuşama noktalarına sahip olduğundan dolayı enerji maliyeti açısından en kazançlı olduğu, 3 ve 4 nolu reçetelerin ise kabul edilebilir seviyede olduğu, 6 nolu reçetenin ise pişirim maliyetleri açısından en pahalı reçete olduğu gözlemlenmiştir.

1 nolu reçetenin Şekil 4.5.a’daki grafik üzerindeki karakteristik ısıl noktalarının tayini yapılmıştır. Softening (yumuşama) ve sphere (küre) noktalarına göre, kül fırınında 1020-1090 °C pişme rejiminde pişirilebilir. 2 nolu reçetenin Şekil 4.5.b’deki grafik üzerindeki karakteristik ısıl noktalarının tayini yapılmıştır. Yumuşama ve küre noktalarına göre, kül fırınında 910-1000 °C pişme rejiminde pişirilebilir. Isıl noktaların sinterleşme ve yarı küre sıcaklıkları arasındaki farkın düzenli olması olarak dağılması fritin kararlı bir ergime davranışı gösterdiğini belirtmektedir. 3 nolu reçetenin Şekil 4.5.c’deki grafik üzerindeki karakteristik ısıl noktalarının tayini yapılmıştır. Yumuşama ve küre noktalarına göre, kül fırınında 1010-1100 °C pişme rejiminde pişirilebilir. Grafikte gözlemlendiği üzere hacimdeki artma, uygulama sonrası pişirimde kavlama, köpürme gibi sorunlara sebebiyet verebilir. Isıl noktaların sinterleşme ve yarı küre sıcaklıkları

arasındaki farkın düzenli olması olarak dağılması fritin kararlı bir ergime davranışı gösterdiğini belirtmektedir. 4 nolu reçetenin Şekil 4.5.d'deki grafik üzerindeki karakteristik ısısal noktalarının tayini yapılmıştır. Yumuşama ve küre noktalarına göre, kül fırınında 1000-1100 °C pişme rejiminde pişirilebilir. Isısal noktaların sinterleşme ve yarı küre sıcaklıkları arasındaki farkın düzenli olması olarak dağılması fritin kararlı bir ergime davranışı gösterdiğini belirtmektedir. 5 nolu reçetenin Şekil 4.5.e'deki grafik üzerindeki karakteristik ısısal noktalarının tayini yapılmıştır. Yumuşama ve küre noktaları dikkate alınarak, kül fırınında 1020-1100 °C pişme rejiminde pişirilebilir. 6 nolu reçetenin Şekil 4.5.f'deki grafik üzerindeki karakteristik ısısal noktalarının tayini yapılmıştır. Yumuşama ve küre noktaları dikkate alınarak, kül fırınında, kül fırınında 1080-1110 °C pişme rejiminde pişirilebilir. 7 nolu reçetenin Şekil 4.5.g'deki grafik üzerindeki karakteristik ısısal noktalarının tayini yapılmıştır. Yumuşama ve küre noktaları dikkate alınarak, kül fırınında, kül fırınında 940-1000 °C pişme rejiminde pişirilebilir. Isısal noktaların sinterleşme ve yarı küre sıcaklıkları arasındaki farkın düzenli olması olarak dağılması fritin kararlı bir ergime davranışı gösterdiğini belirtmektedir.

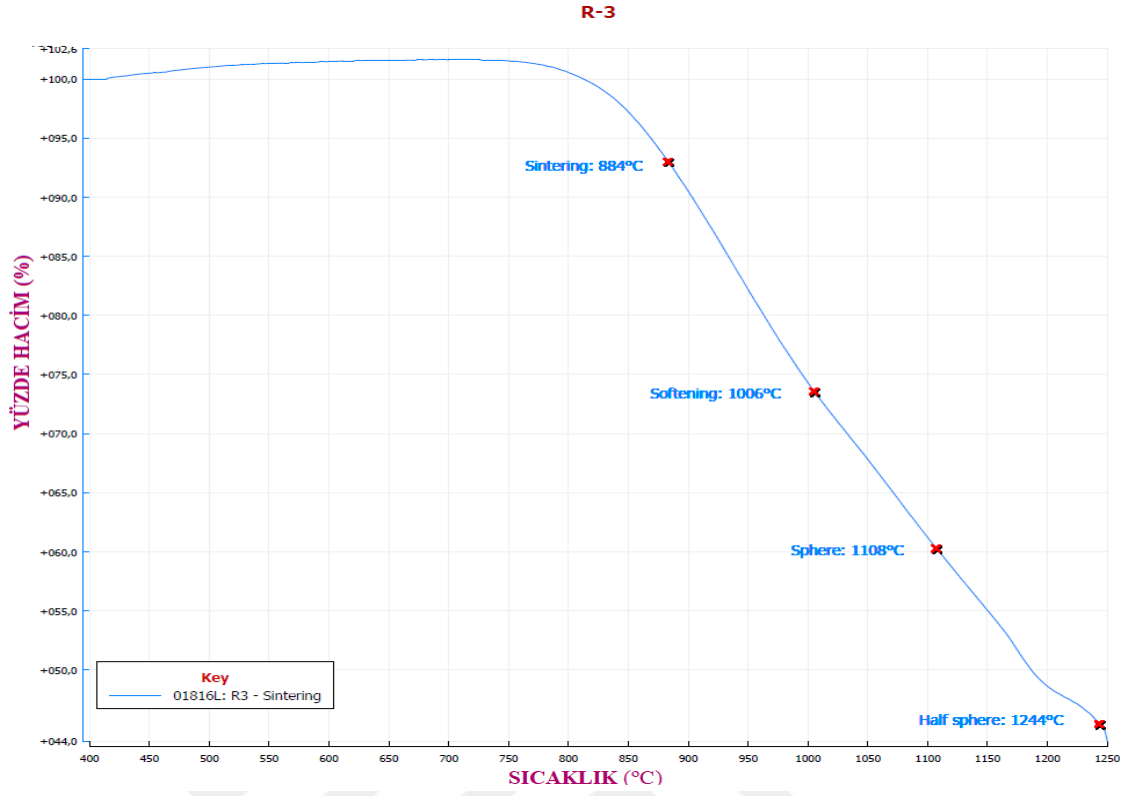


a)

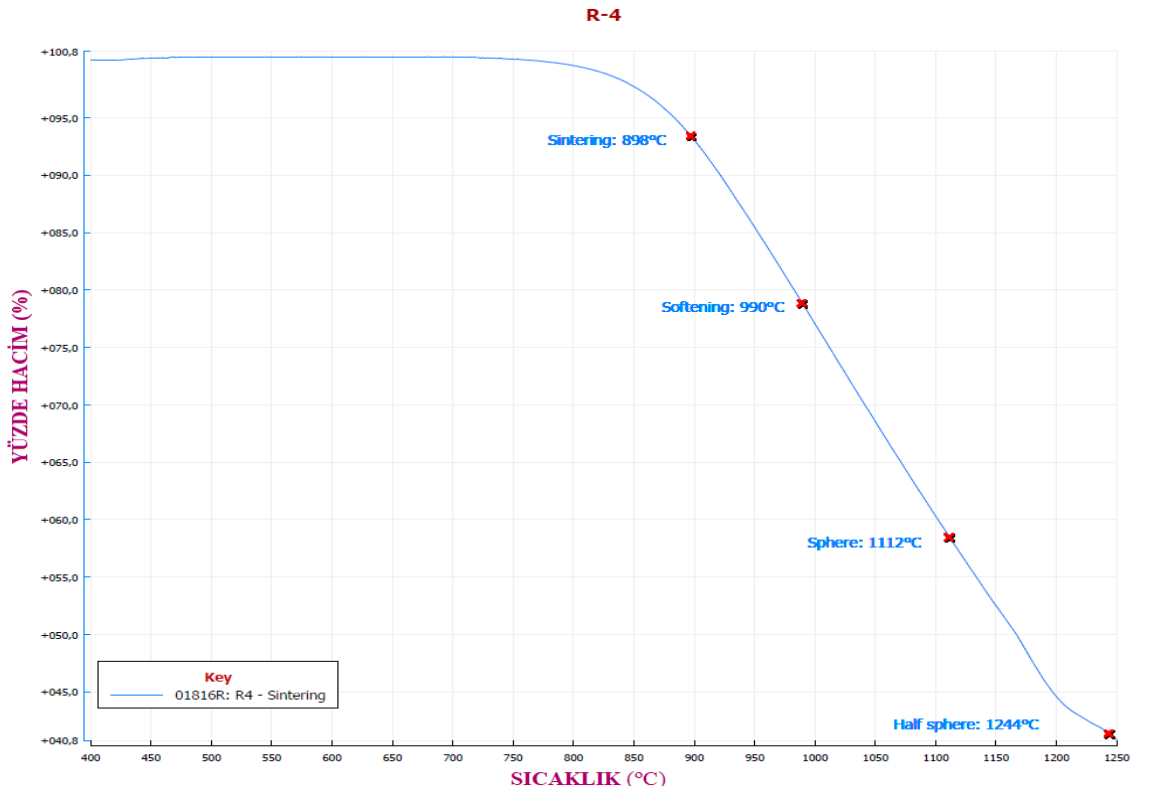


b)

Şekil 4.5: Dental protez kaplama fritlerinin ve dental protez porseleninin ısı mikroskobu analiz grafikleri a)1 nolu reçetenin ısı mikroskobu grafiği b)2 nolu reçetenin ısı mikroskobu grafiği c)3 nolu reçetenin ısı mikroskobu grafiği d)4 nolu reçetenin ısı mikroskobu grafiği e)5 nolu reçetenin ısı mikroskobu grafiği f)6 nolu reçetenin ısı mikroskobu grafiği g)7 nolu reçetenin ısı mikroskobu grafiği h)reçetelerin ısı mikroskobu karşılaştırma grafiği i)Dental porselen altlığın ısı mikroskobu grafiği

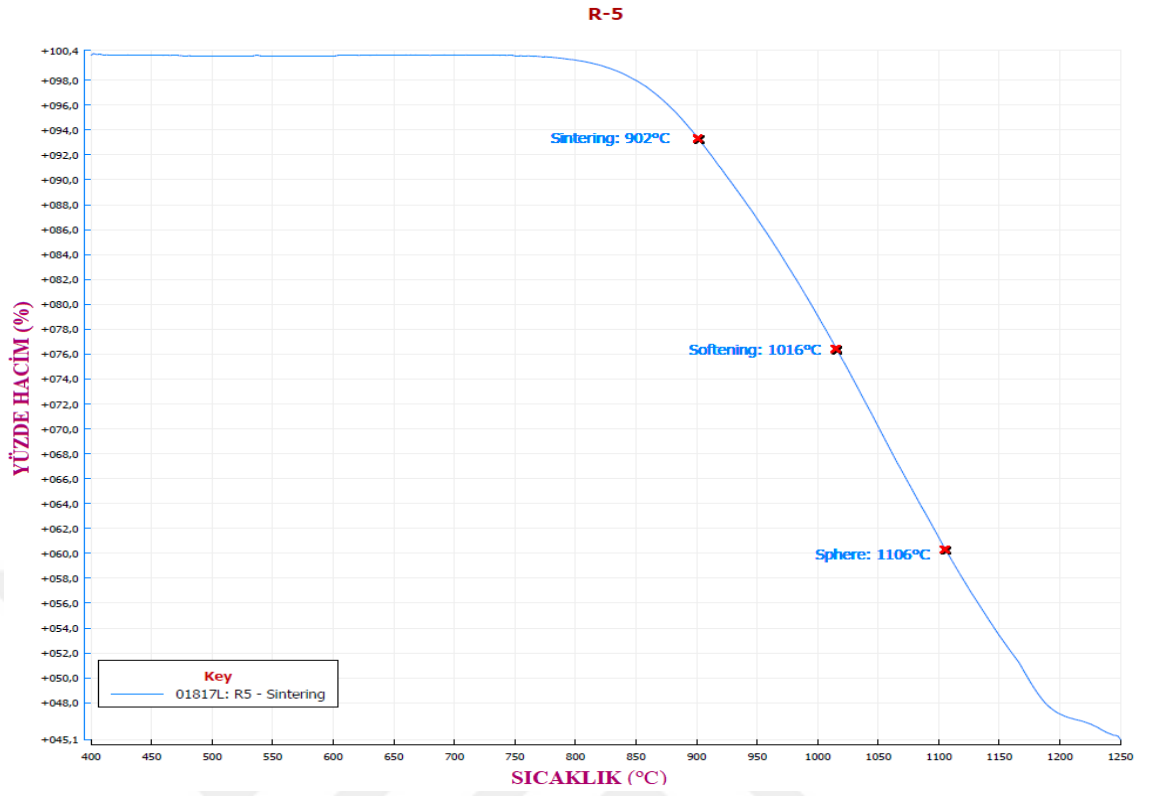


c)

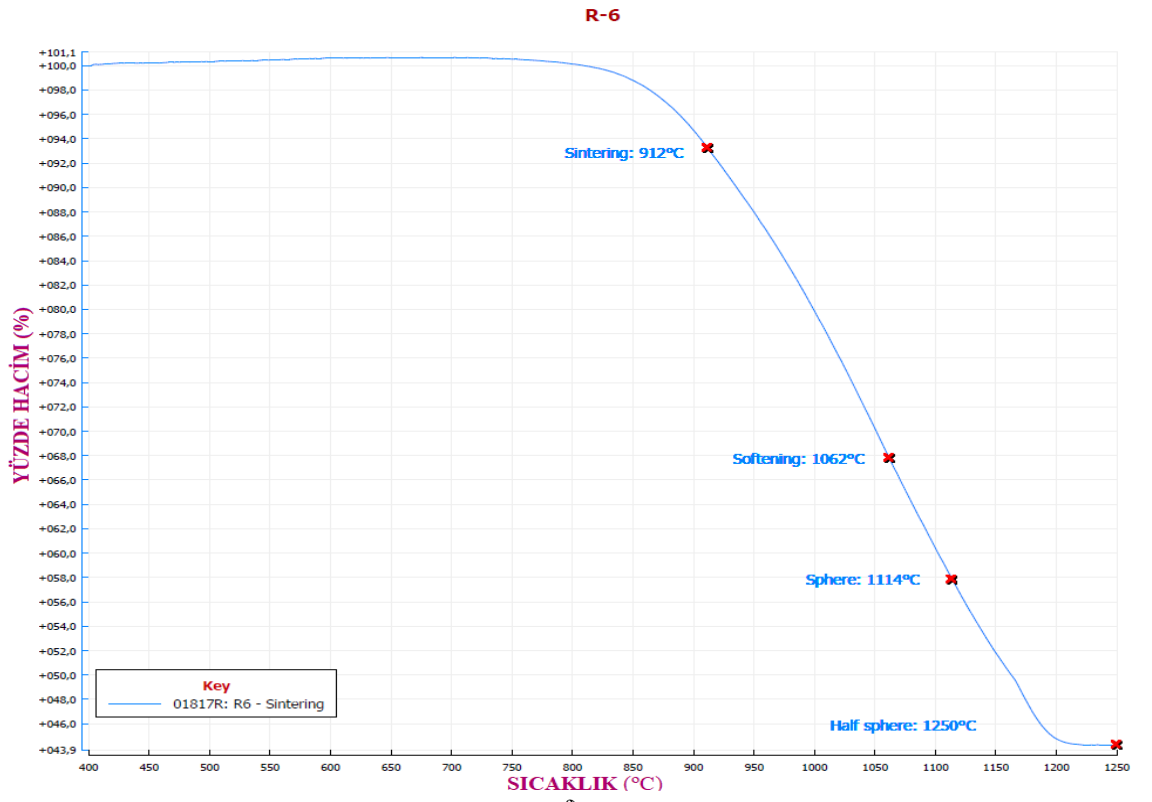


d)

Şekil 4.5'in devamı

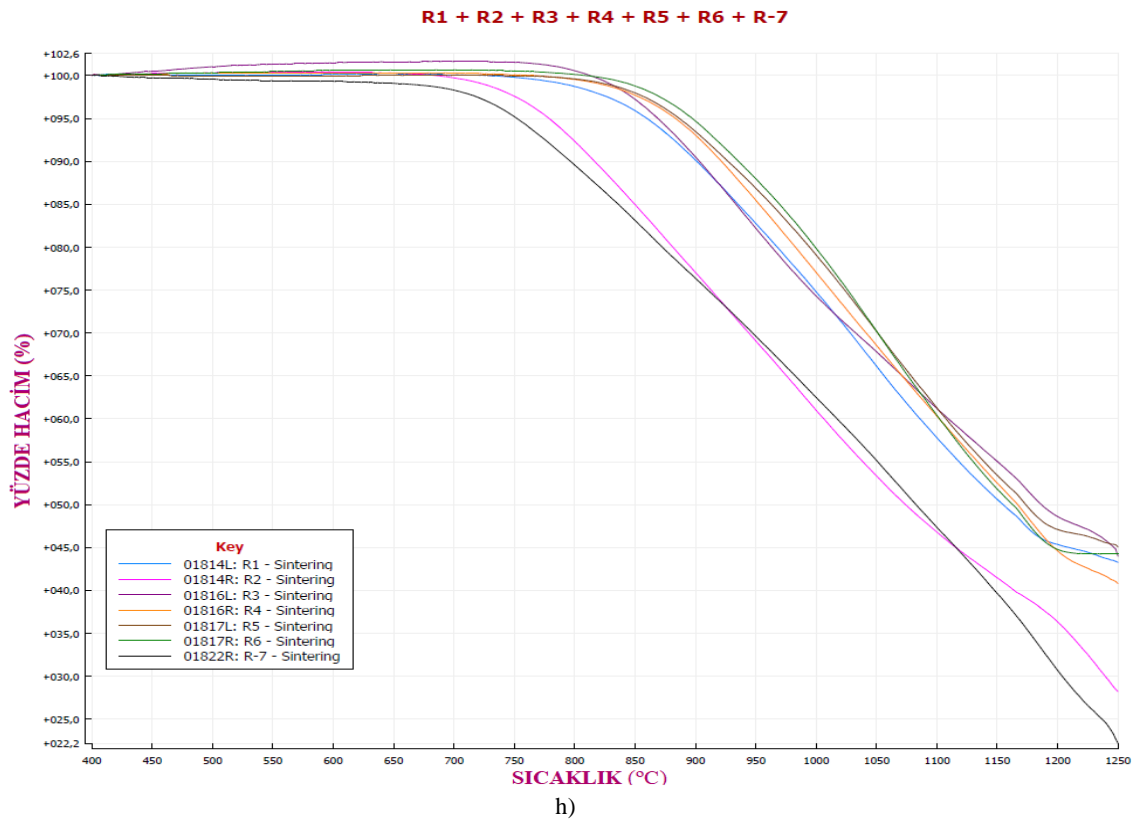
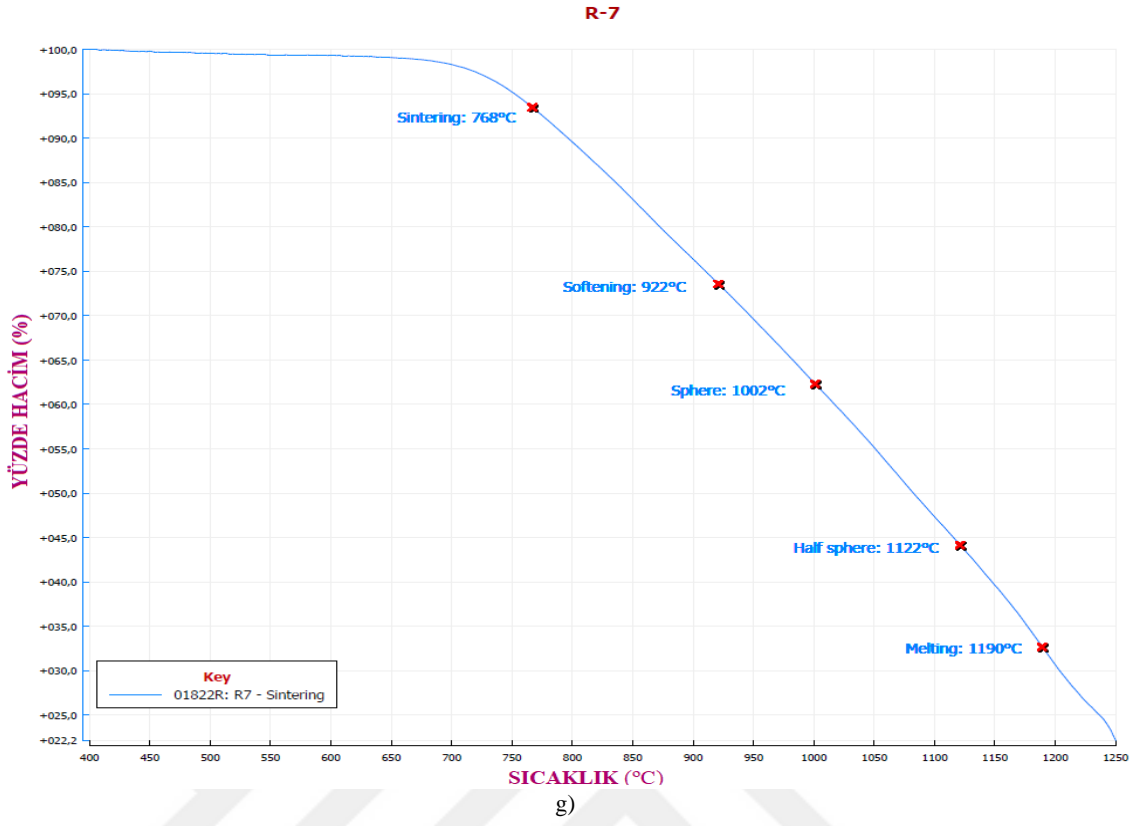


e)

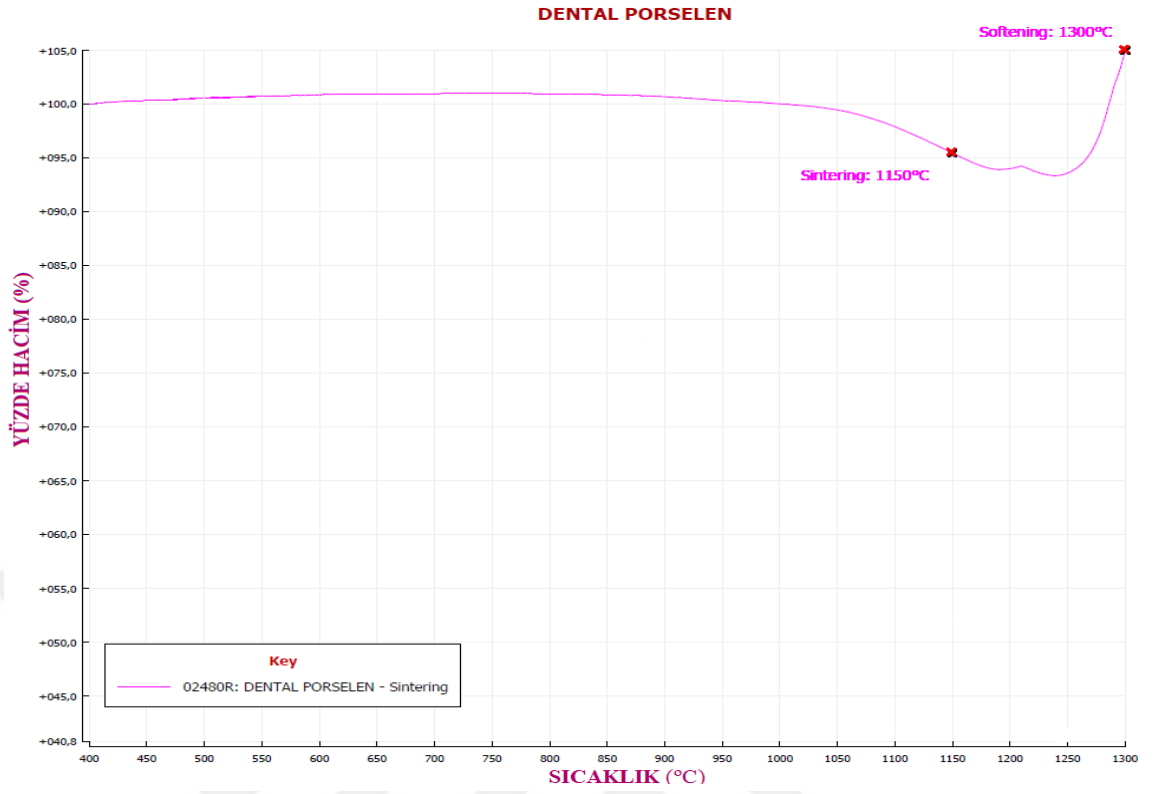


f)

Şekil 4.5'in devamı



Şekil 4.5'in devamı



Tablo 4.5: Reçetelerin ısı mikroskobu analizi verileri

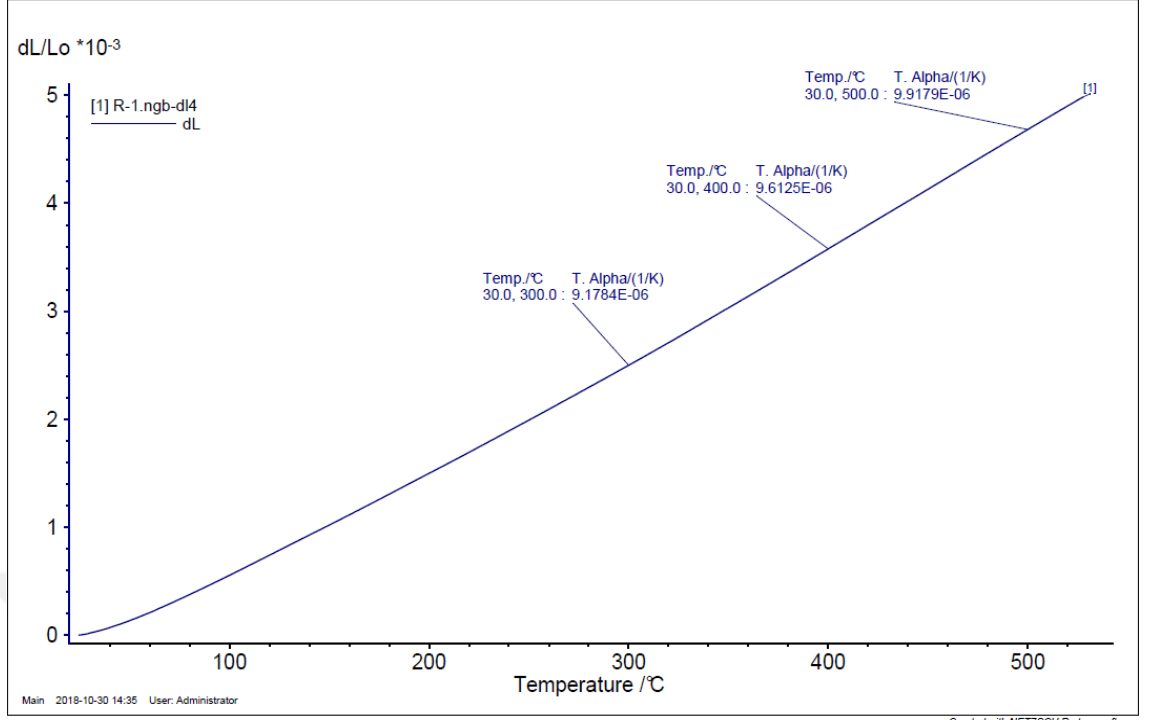
	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7
Sinterleşme Noktası	870 °C	790 °C	884 °C	898 °C	902 °C	912 °C	768 °C
Yumuşama Noktası	1032 °C	908 °C	1006 °C	990 °C	1016 °C	1062 °C	922 °C
Küre Noktası	1102 °C	1010 °C	1108 °C	1112 °C	1106 °C	1114 °C	1002 °C
Yarı Küre Noktası	-	1144 °C	1244 °C	1244 °C	-	1250 °C	1122 °C
Erime Noktası	-	1240 °C	-	898 °C	-	-	1190 °C

4.6. Dilatometre

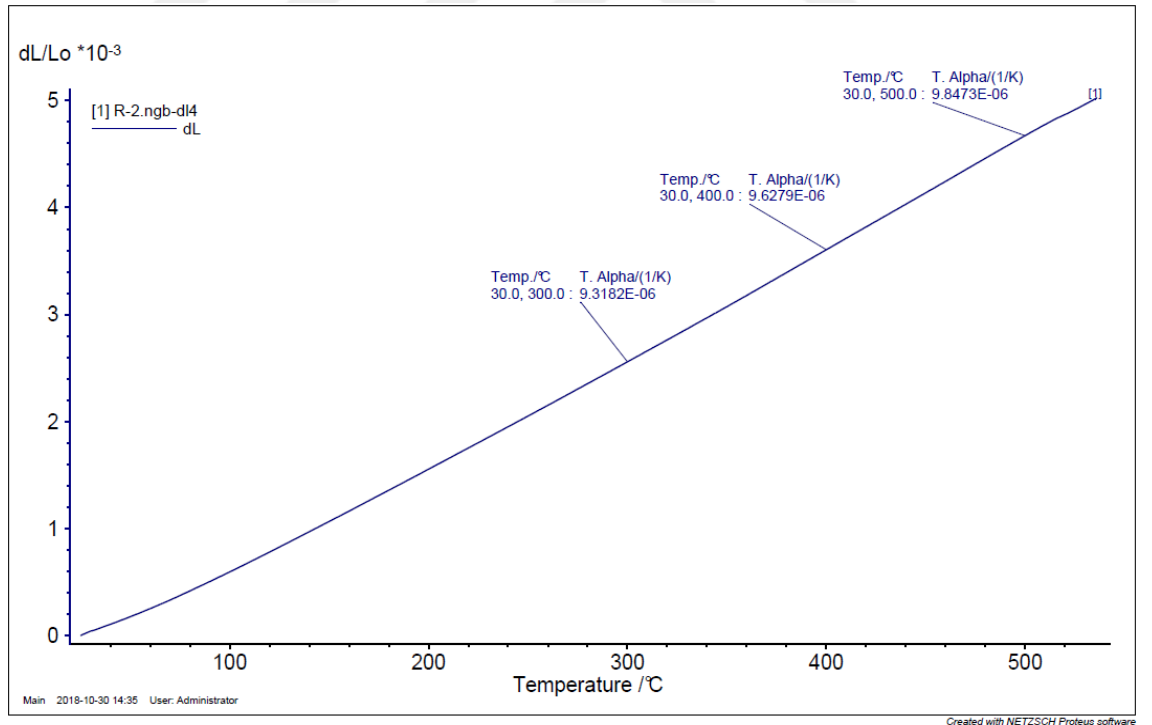
Üretilen dental protez kaplama fritlerinin, kaplanılacak porselen/metal bünye ile uyum içinde olabilmeleri için belirli genişleme değerlerine sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla üretilen fritlerin dilatometre çalışmaları yapılmış ve elde edilen analizlerin sonuçları Şekil 4.6'deki veriler Tablo 4.6'a aktarılarak verilmiştir.

Sonuçlar Bünyamin Öztürk (2018) ile değerlendirilirken, kaplama sırlarının/fritlerinin genişmesinin kaplaması yapılacak olan bünyenin genişmesinden 4×10^{-7} 1/K düşük olması (eğer kaplama kalınlığı en az 400 μm) gerektiği sonucuna varılmıştır. Ancak, buradaki kaplama malzemesinin kaplama kalınlığı 3-5 μm aralığında olduğu için $\pm 4 \times 10^{-7}$ 1/K genişleme farklarının uygun olduğu düşünülmüştür.

Elde edilen veriler incelendiğinde, porselen altlık genişmesinin $\alpha_{400}=91,27 \times 10^{-7}$ 1/K olduğu görülmüştür. 4 nolu reçete genişmesinin $\alpha_{400}=94,59 \times 10^{-7}$ 1/K ve 5 nolu reçete genişmesinin $\alpha_{400}=87,43 \times 10^{-7}$ 1/K oldukları görülmüş ve porselen altlıkla beraber çalışabilmeleri için uygun termal genişmeye sahip reçetelerin bunlar olduğu belirlenmiştir. 1, 2, 3, 6 ve 7 nolu reçetelerin termal genişmelerinin $\alpha_{400}=91,27 \pm 4 \times 10^{-7}$ 1/K oranının içinde olmadıkları görülmüş, porselen altlıkla birlikte kullanılmasının uygun olmadığı tespit edilmiştir.

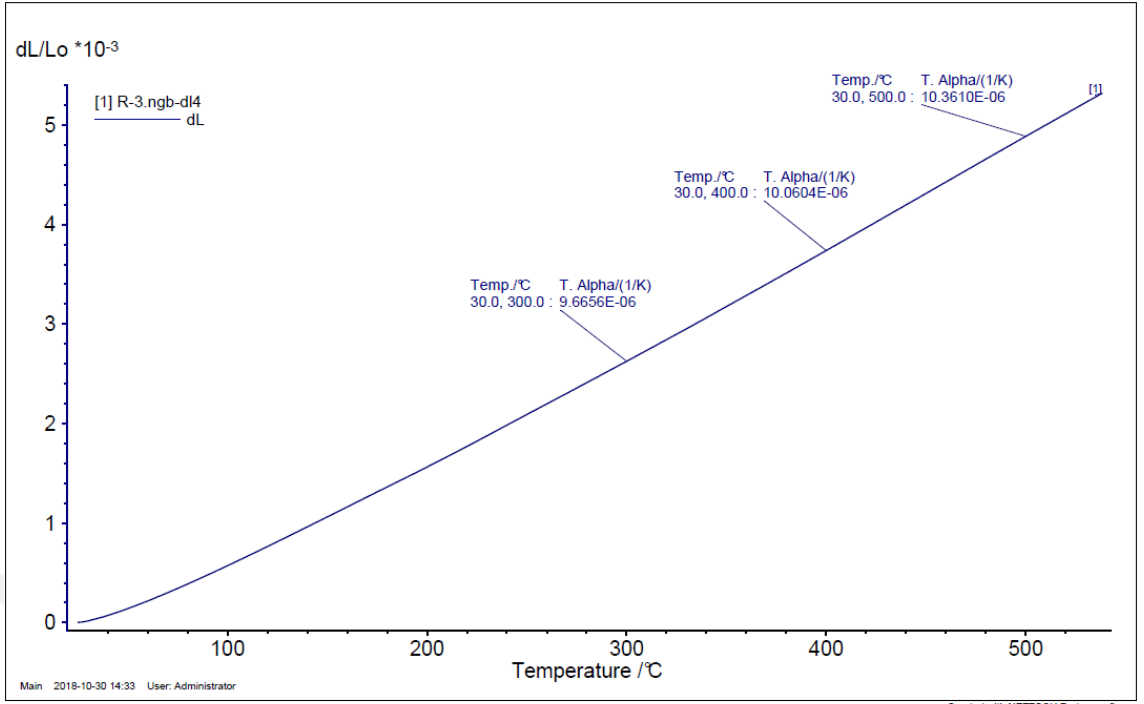


a)

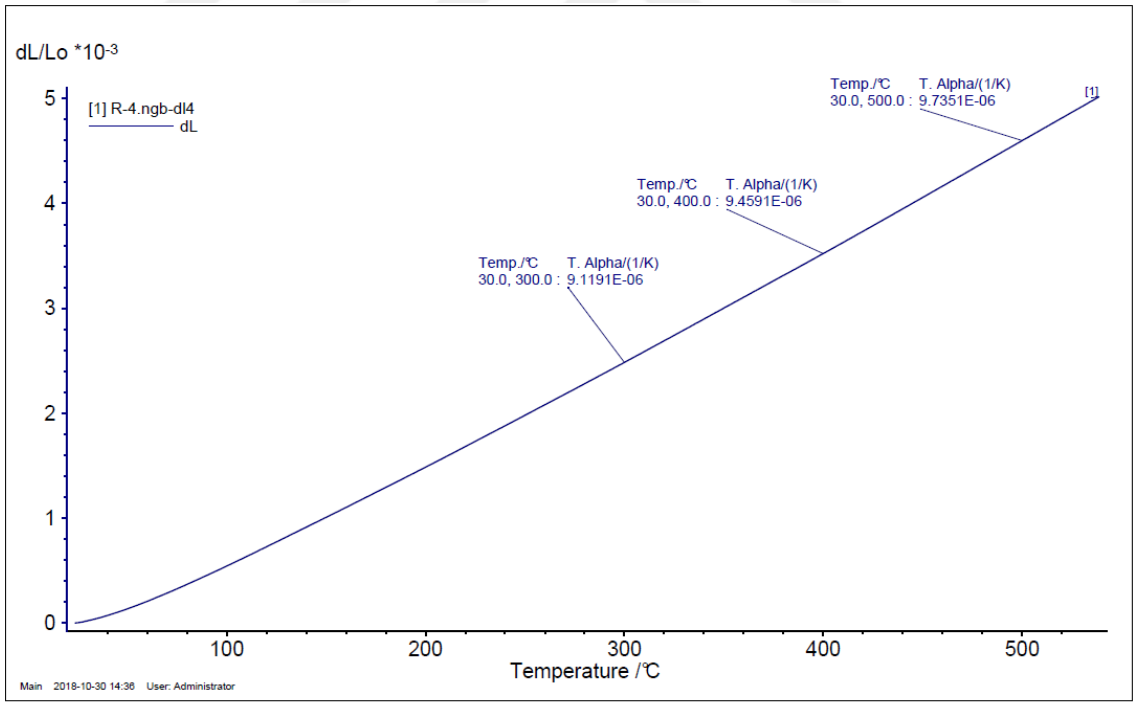


b)

Şekil 4.6: Dental protez kaplama fritlerinin ve dental protez porseleninin dilatometre analiz grafikleri a)1 nolu reçetenin genişleme grafiği b) 2 nolu reçetenin genişleme grafiği c)3 nolu reçetenin genişleme grafiği d)4 nolu reçetenin genişleme grafiği e)5 nolu reçetenin genişleme grafiği f)6 nolu reçetenin genişleme grafiği g)7 nolu reçetenin genişleme grafiği h)Reçetelerin genişlemelerinin karşılaştırma grafiği ı)Dental porselen altlığın genişleme grafiği

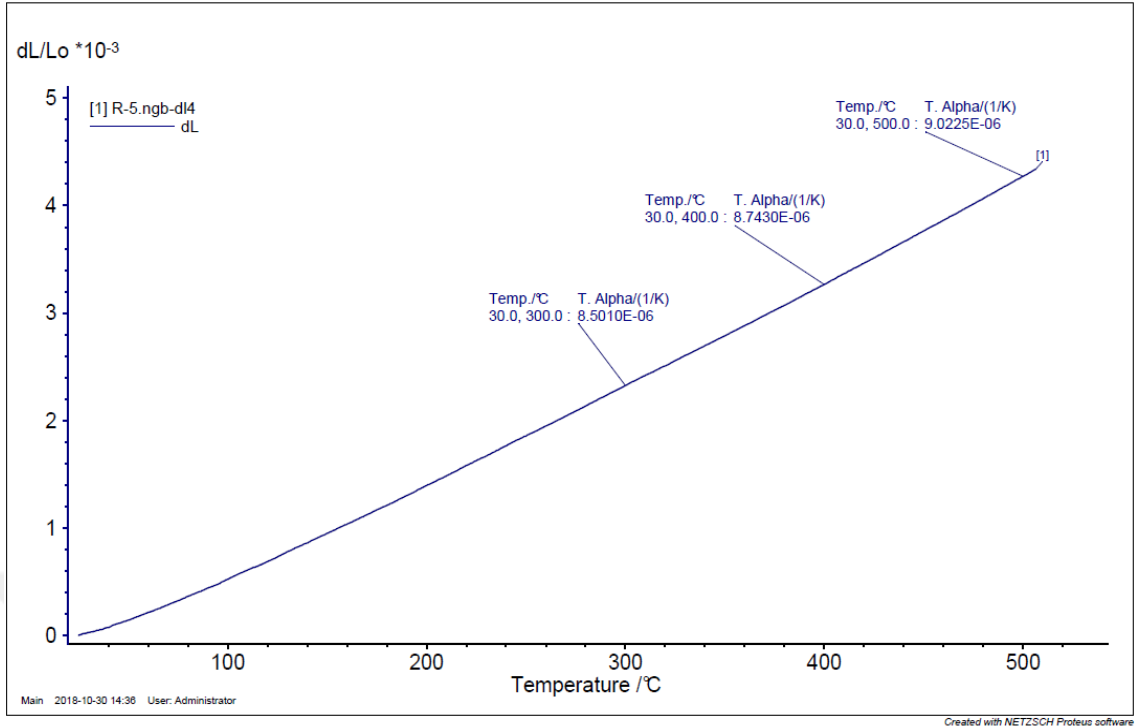


c)

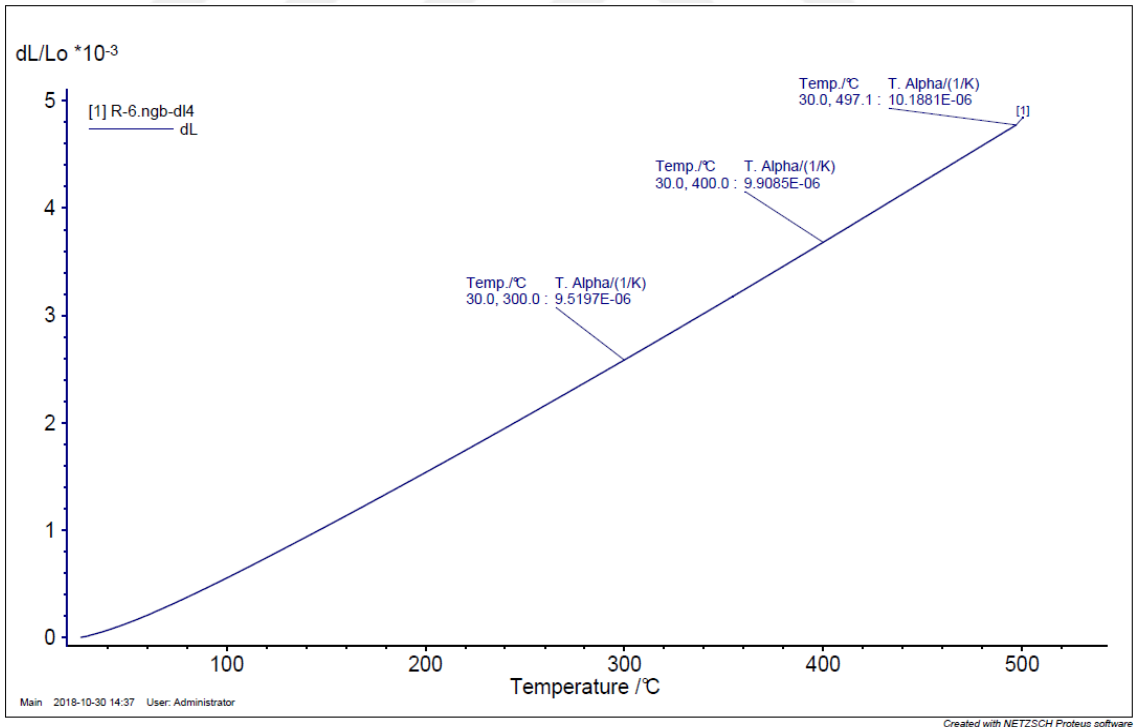


d)

Şekil 4.6'm devamı

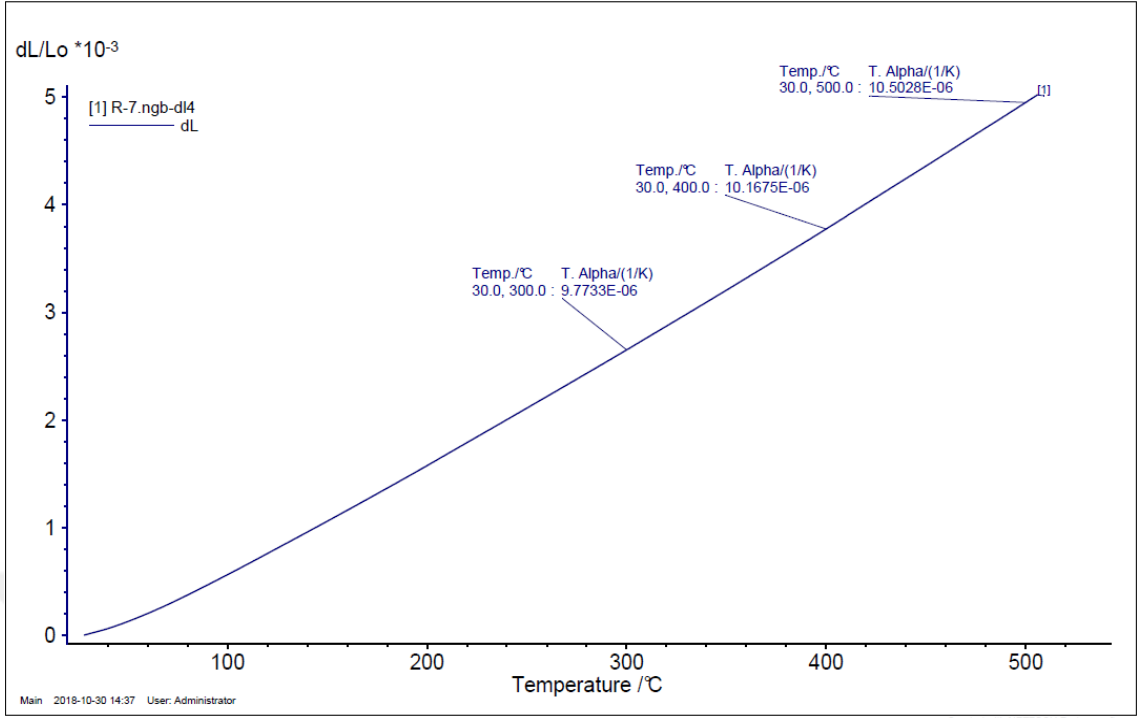


e)

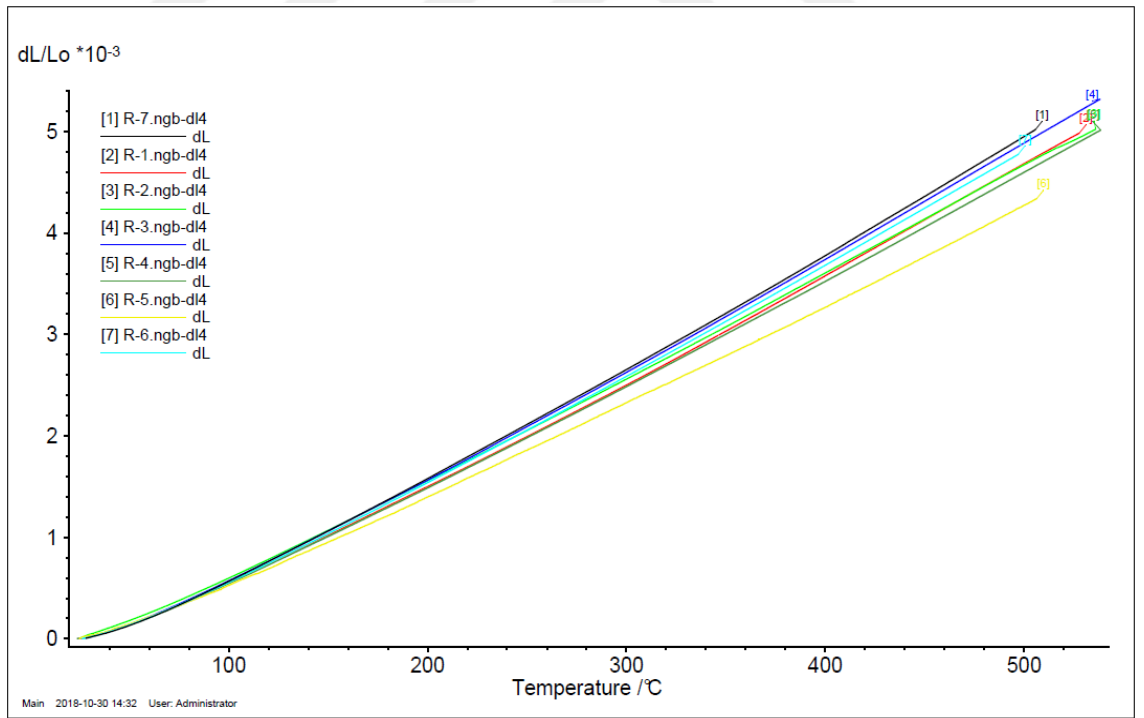


f)

Şekil 4.6'm devamı

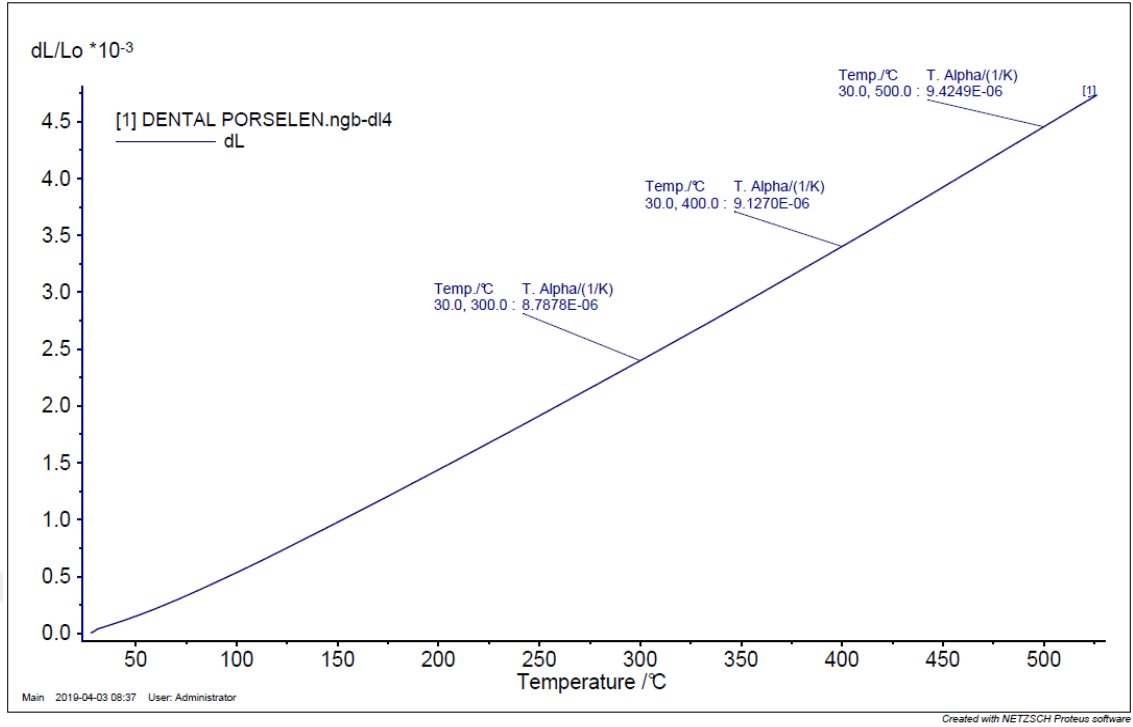


g)



h)

Şekil 4.6'ın devamı



1)

Şekil 4.6'ın devamı

Tablo 4.6: Reçetelerin dilatometre analiz verileri ($\times 10^{-7} 1/K$)

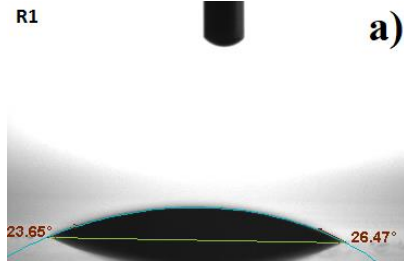
	DPP*	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7
α_{300}	87,88	91,78	93,18	96,66	91,19	85,01	95,20	97,73
α_{400}	91,27	96,13	96,28	100,60	94,59	87,43	99,09	101,68
α_{500}	94,25	99,18	98,47	103,61	97,35	90,23	101,88	105,03

* Dental Porselen Protez

4.7. İslatma Açısı

Üretilen dental protez kaplama fritlerinin yüzeylerinin leke tutma ve kolay temizlenebilirlik potansiyellerinin belirlenmesi için ıslatma açısı analizleri yapılmış ve analiz verileri Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Yapılan ıslatma açısı analizleri sonuçları değerlendirildiğinde; 1 nolu reçete yüzeyinin analiz sonuçlarına göre; diş porseleni üzerine kaplanan 1 nolu reçetenin ıslatma açısı ortalaması 27,04 dır. 1 nolu reçetenin kolay temizlenebilirliğinin ve leke tutma özelliğinin iyi olmadığı gözlemlenmiştir. 2 nolu reçete yüzeyinin analiz sonuçlarına göre; diş porseleni üzerine kaplanan 2 nolu reçetenin ıslatma açısı ortalaması 29,53 dır. 2 nolu reçetenin kolay temizlenebilirliğinin ve leke tutma özelliğinin iyi olmadığı gözlemlenmiştir. 3 nolu reçete yüzeyinin analiz sonuçlarına göre; diş porseleni üzerine kaplanan 3 nolu reçetenin ıslatma açısı ortalaması 35,11 dır. 3 nolu reçetenin kolay temizlenebilirliğinin ve leke tutma özelliğinin istenilen seviyede olmadığı gözlemlenmiştir. 4 nolu reçete yüzeyinin analiz sonuçlarına göre; diş porseleni üzerine kaplanan 4 nolu reçetenin ıslatma açısı ortalaması 78,18 dır. 4 nolu reçetenin kolay temizlenebilirliğinin ve leke tutma özelliğinin istenilen seviyede olduğu ve geliştiği gözlemlenmiştir. 5 nolu reçete yüzeyinin analiz sonuçlarına göre; diş porseleni üzerine kaplanan 5 nolu reçetenin ıslatma açısı ortalaması 11,52 dır. 5 nolu reçetenin kolay temizlenebilirliğinin ve leke tutma özelliğinin oldukça kötü bir performansa sahip olduğu gözlemlenmiştir. 6 nolu reçete yüzeyinin analiz sonuçlarına göre; diş porseleni üzerine kaplanan 6 nolu reçetenin ıslatma açısı ortalaması 34,59 dır. 6 nolu reçetenin kolay temizlenebilirliğinin ve leke tutma özelliğinin istenilen seviyede olmadığı gözlemlenmiştir. 7 nolu reçete yüzeyinin analiz sonuçlarına göre; diş porseleni üzerine kaplanan 7 nolu reçetenin ıslatma açısı ortalaması 20,64 dır. 7 nolu reçetenin kolay temizlenebilirliğinin ve leke tutma özelliğinin oldukça kötü bir performansa sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak; 4 nolu reçete yüzeyinin leke tutma ve kolay temizlenebilirlik bakımından diğer yüzeylere oranla çok iyi olduğu, 1-2-5 ve 7 nolu reçetelerin teke tutma ve temizlenebilirlik özelliklerinin 4 nolu reçete yüzeyine oranla kötü olduğu, 3 ve 6 nolu reçetelerin ise diğer yüzeylere göre kabul edilebilir seviyede olduğu sonucuna varılmıştır.



R1	IA-sol [°]	IA-sağ [°]	IA-ort. [°]
Ortalama	26,00	28,08	27,04
IA Min.	20,91	24,36	22,64
IA Mak.	54,44	53,26	53,85



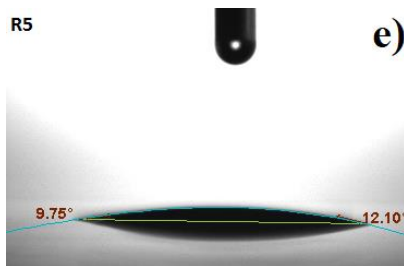
R2	IA-sol [°]	IA-sağ [°]	IA-ort. [°]
Ortalama	31,37	27,69	29,53
IA Min.	29,40	25,09	27,43
IA Mak.	42,60	40,74	41,67



R3	IA-sol [°]	IA-sağ [°]	IA-ort. [°]
Ortalama	53,80	57,34	55,57
IA Min.	50,18	52,30	52,06
IA Mak.	72,05	66,63	66,04

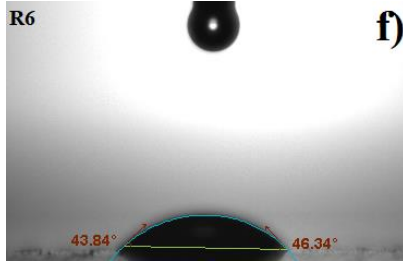


R4	IA-sol [°]	IA-sağ [°]	IA-ort. [°]
Ortalama	76,33	78,03	78,18
IA Min.	54,89	51,31	52,12
IA Mak.	78,66	79,38	78,94

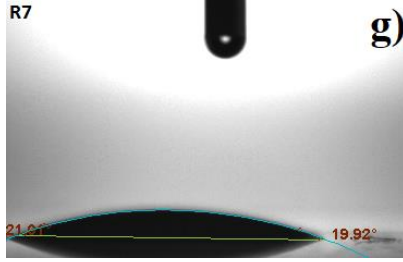


R5	IA-sol [°]	IA-sağ [°]	IA-ort. [°]
Ortalama	10,31	12,72	11,52
IA Min.	9,45	11,83	10,66
IA Mak.	10,79	13,14	11,93

Şekil 4.7: Dental protez kaplama fritlerinin ıslatma açısı analiz grafikleri a)1 nolu reçetenin ıslatma açısı grafiği b)2 nolu reçetenin ıslatma açısı grafiği c)3 nolu reçetenin ıslatma açısı grafiği d)4 nolu reçetenin ıslatma açısı grafiği e)5 nolu reçetenin ıslatma açısı grafiği f)6 nolu reçetenin ıslatma açısı grafiği g)7 nolu reçetenin ıslatma açısı grafiği



R6	IA-sol [°]	IA-sağ [°]	IA-ort. [°]
Ortalama	44,41	46,84	45,53
IA Min.	43,79	46,34	45,09
IA Mak.	44,82	47,32	46,00



R7	IA-sol [°]	IA-sağ [°]	IA-ort. [°]
Ortalama	21,10	20,19	20,64
IA Min.	19,99	19,03	19,62
IA Mak.	28,96	28,15	28,56

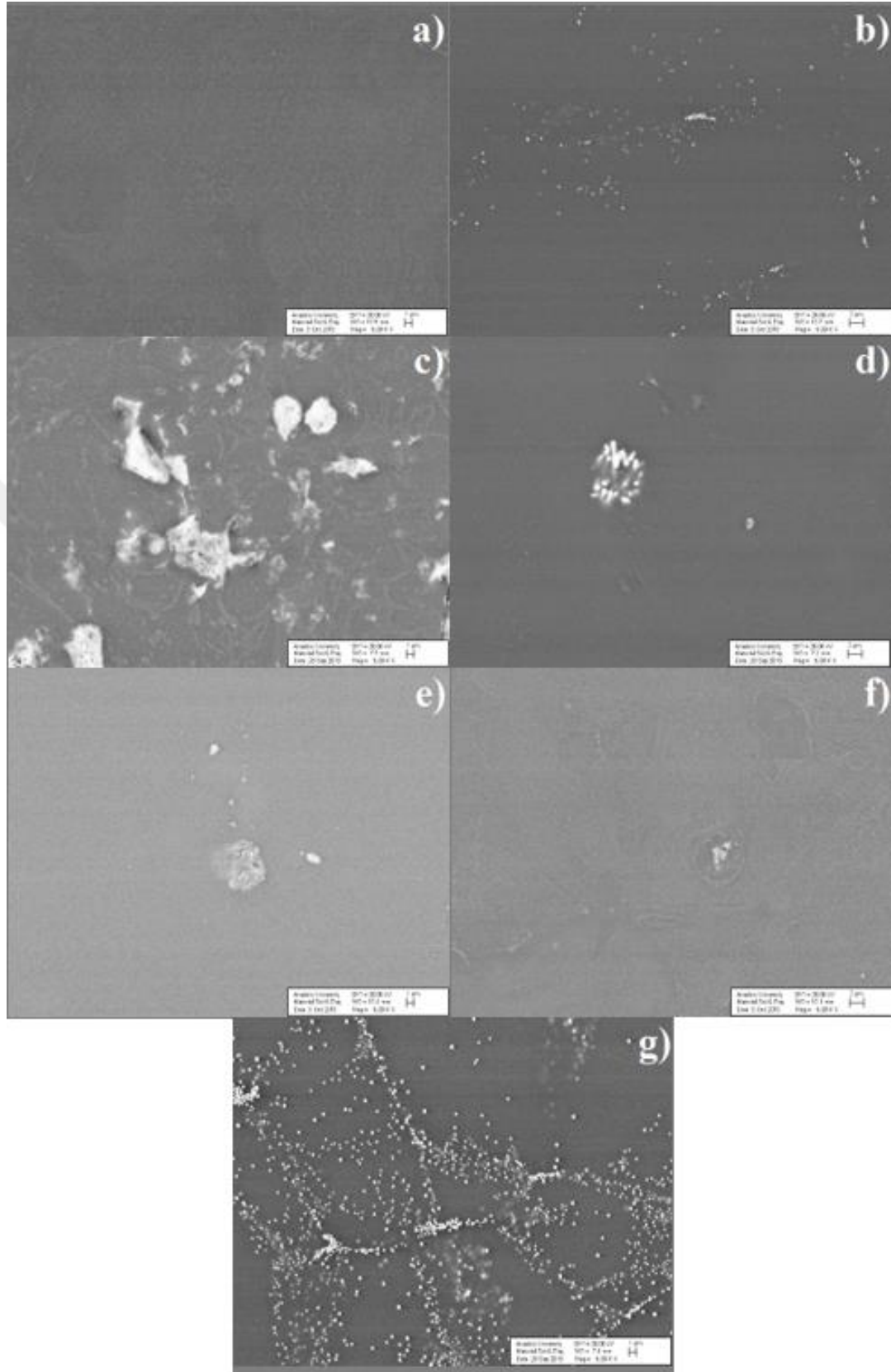
Şekil 4.7'nin devamı

4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

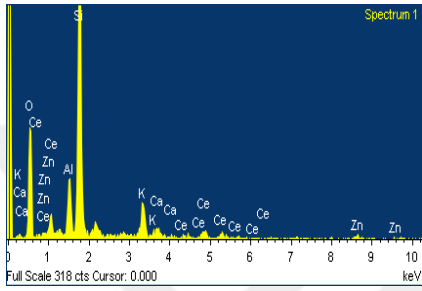
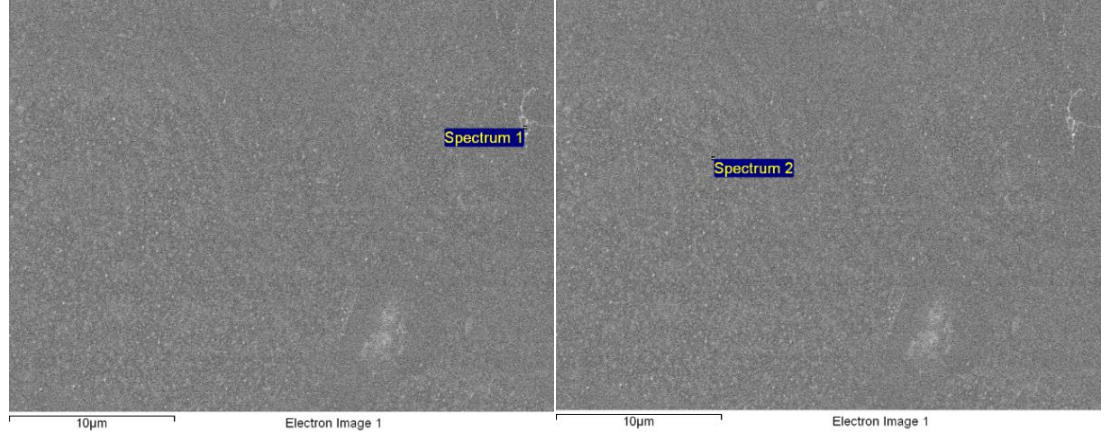
Üretilen dental kaplama fritlerinin mikroyapılarının incelenmesi için SEM analizleri yapılmıştır (Terim Kapakin, 2006). EDS analizleri; 2 µm'lik bir alana odaklanılarak, ~ 50µm x 50µm'lik bir alan taranarak, ~ 2,5 µm'lik bir derinlikte gerçekleştirilmiştir.

Numunenin farklı bölgelerinin taranması ile elde edilen analiz sonuçlarına göre; oksitlerin homojen bir şekilde dağıldığının sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca numunenin uygulanması esnasında herhangi bir safsızlık oluşumunun (istenmeyen/öngürülemez reaksiyon, kirlenme, çözünme vb.) mevcut olmadığı görülmüştür. Torres ve Alarcon'un (2004) yaptığı çalışma ve Cheng'in (2012) yaptığı çalışmalarda göz önüne alındığında olgulardan yola çıkarak açıkça ifade edilebiliriz ki, oksitler oksit matrisinde uniform bir şekilde dağılmıştır. 3 nolu reçetenin Şekil 4.8 c'deki SEM görüntüleri incelendiğinde kristal büyümeleri gözlemlendiği sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 4.9 c'deki EDS analizleri de değerlendirildiğinde yapıdaki baryum oksitin çekirdek büyümesinden kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır. 7 nolu reçetenin Şekil 4.8 g'deki SEM görüntüleri ile Şekil 4.9 g'deki EDS verileri birlikte incelendiğinde seryum oksitin kristal büyümeleri net bir şekilde gözlemlenmektedir.

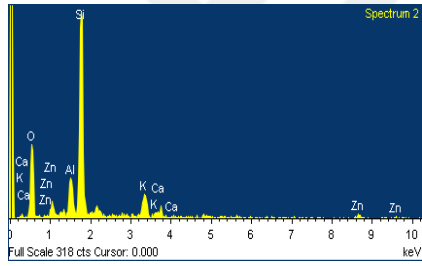
Diğer reçetelerin SEM görüntüleri ile EDS analiz verileri birlikte incelendiğinde yüzeylerin homojen bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.8: Dental protez kaplama frit yüzeylerinin SEM analizi görüntüleri a)1 nolu reçetenin SEM görüntüleri b)2 nolu reçetenin SEM görüntüleri c)3 nolu reçetenin SEM görüntüleri d)4 nolu reçetenin SEM görüntüleri e)5 nolu reçetenin SEM görüntüleri f)6 nolu reçetenin SEM görüntüleri g)7 nolu reçetenin SEM görüntüleri



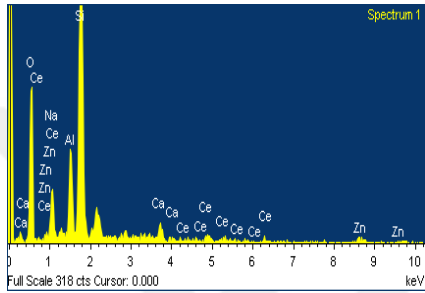
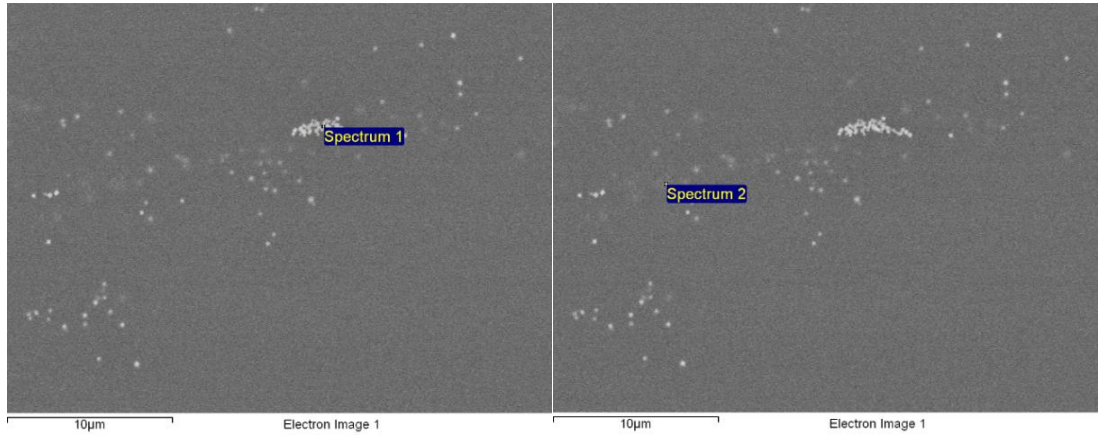
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	6.63	5.44	12.52	Al ₂ O ₃
Si K	32.00	25.24	68.45	SiO ₂
K K	6.05	3.43	7.28	K ₂ O
Ca K	1.38	0.76	1.93	CaO
Zn K	2.72	0.92	3.39	ZnO
Ce L	5.48	0.87	6.42	Ce ₂ O ₃
O	45.74	63.34		
Totals	100.00			



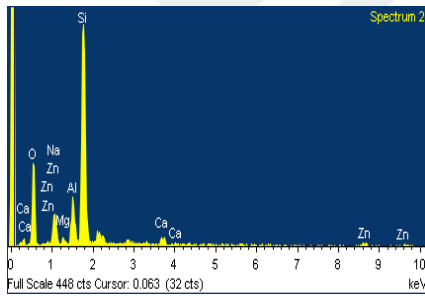
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	5.63	4.50	10.64	Al ₂ O ₃
Si K	33.92	26.07	72.57	SiO ₂
K K	5.80	3.20	6.99	K ₂ O
Ca K	1.59	0.86	2.22	CaO
Zn K	6.08	2.01	7.57	ZnO
O	46.97	63.36		
Totals	100.00			

a)

Şekil 4.9: Dental protez kaplama fritlerinin EDS analiz verileri a) 1 nolu reçetenin SEM görüntüleri b) 2 nolu reçetenin SEM görüntüleri c) 3 nolu reçetenin SEM görüntüleri d) 4 nolu reçetenin SEM görüntüleri e) 5 nolu reçetenin SEM görüntüleri f) 6 nolu reçetenin SEM görüntüleri g) 7 nolu reçetenin SEM görüntüleri



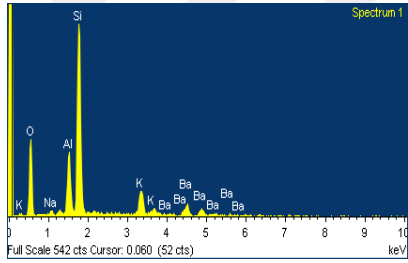
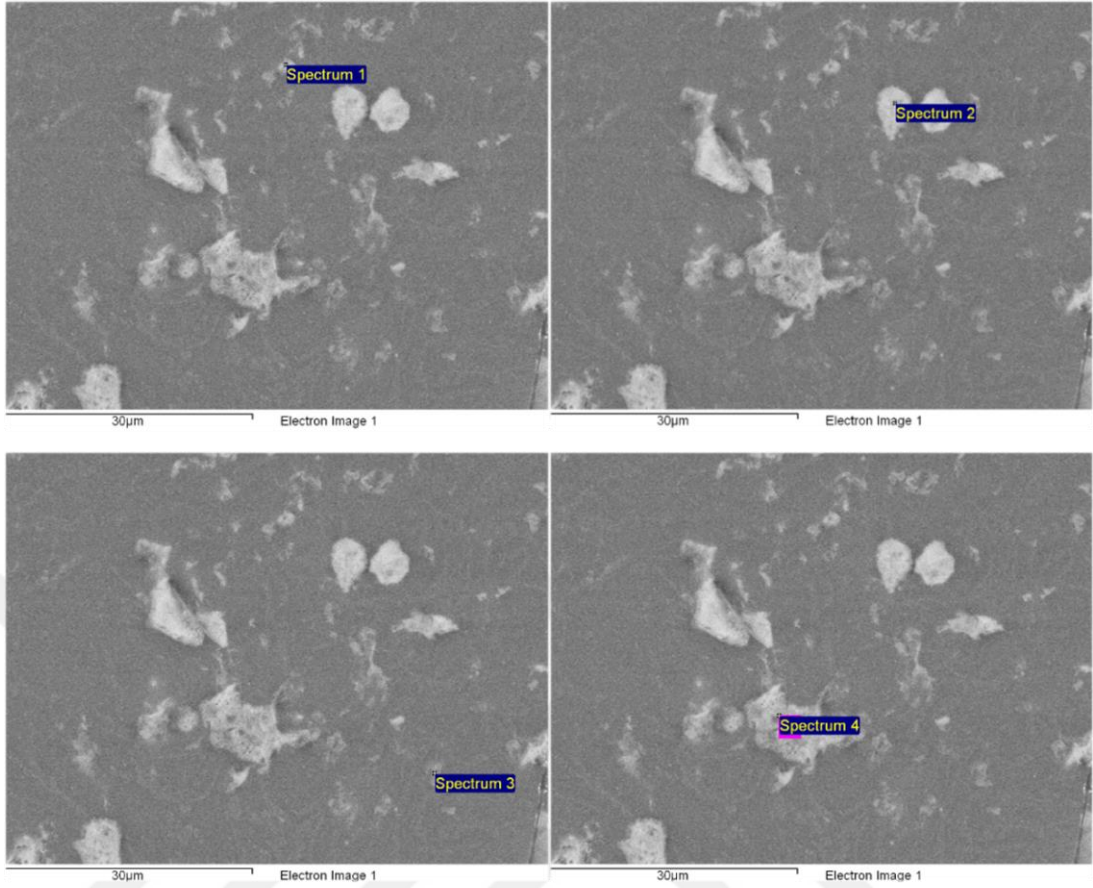
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	4.45	4.09	5.99	Na ₂ O
Al K	6.15	4.81	11.61	Al ₂ O ₃
Si K	34.17	25.70	73.09	SiO ₂
Ca K	1.58	0.84	2.22	CaO
Zn K	3.19	1.03	3.97	ZnO
Ce L	2.66	0.40	3.11	Ce ₂ O ₃
O	47.81	63.13		
Totals	100.00			



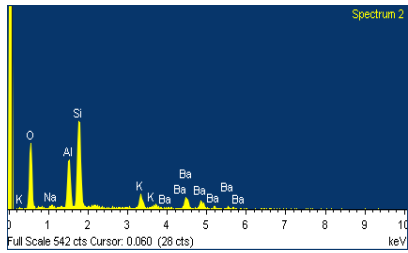
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	4.66	4.23	6.28	Na ₂ O
Mg K	1.12	0.96	1.86	MgO
Al K	5.75	4.45	10.86	Al ₂ O ₃
Si K	33.82	25.17	72.35	SiO ₂
Ca K	1.93	1.01	2.70	CaO
Zn K	4.78	1.53	5.96	ZnO
O	47.94	62.64		
Totals	100.00			

b)

Şekil 4.9'un devamı.



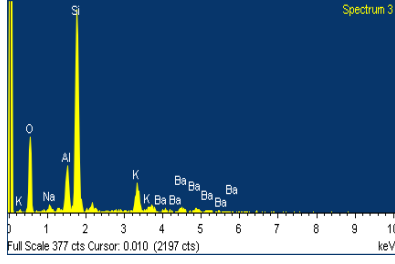
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	1.18	1.15	1.59	Na ₂ O
Al K	8.30	6.91	15.69	Al ₂ O ₃
Si K	30.30	24.24	64.82	SiO ₂
K K	5.94	3.41	7.16	K ₂ O
Ba L	9.63	1.57	10.75	BaO
O	44.65	62.71		
Totals	100.00			



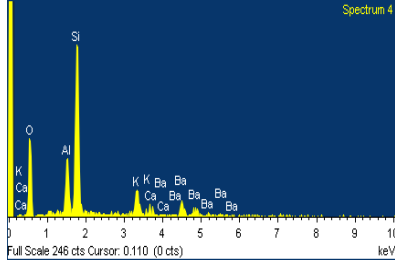
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	1.19	1.25	1.61	Na ₂ O
Al K	11.49	10.25	21.71	Al ₂ O ₃
Si K	24.35	20.86	52.08	SiO ₂
K K	4.01	2.47	4.83	K ₂ O
Ba L	17.71	3.10	19.77	BaO
O	41.25	62.07		
Totals	100.00			

c)

Şekil 4.9'un devamı.

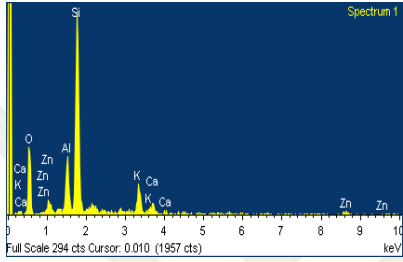
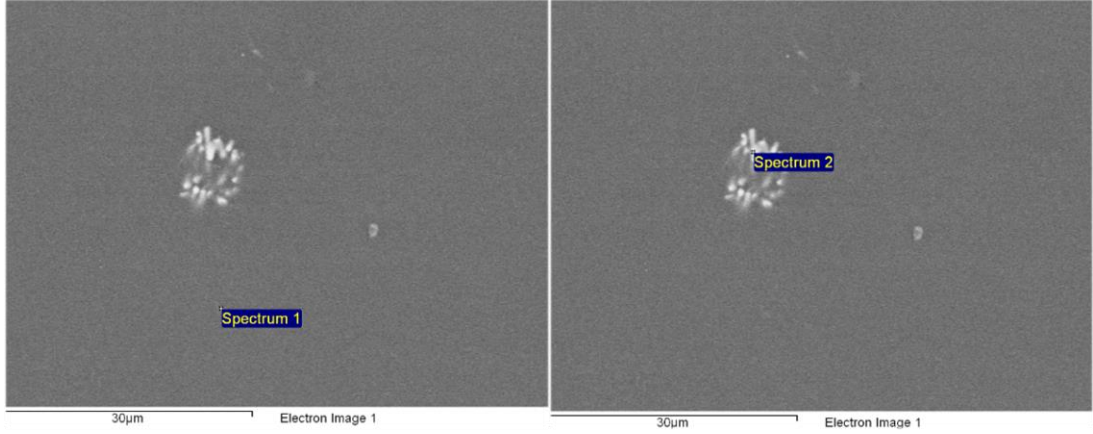


Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	0.77	0.72	1.03	Na ₂ O
Al K	6.94	5.57	13.12	Al ₂ O ₃
Si K	33.91	26.11	72.54	SiO ₂
K K	5.97	3.30	7.19	K ₂ O
Ba L	5.47	0.86	6.11	BaO
O	46.94	63.44		
Totals	100.00			

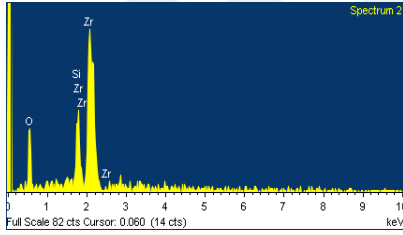


Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	8.32	7.13	15.72	Al ₂ O ₃
Si K	28.85	23.74	61.72	SiO ₂
K K	5.78	3.42	6.96	K ₂ O
Ca K	1.56	0.90	2.18	CaO
Ba L	12.01	2.02	13.41	BaO
O	43.48	62.80		
Totals	100.00			

Şekil 4.9 c'nin devamı



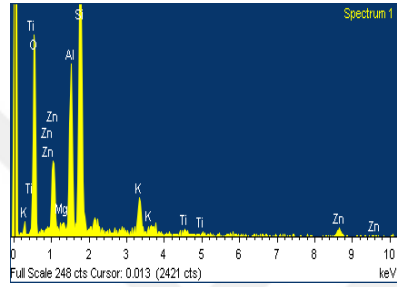
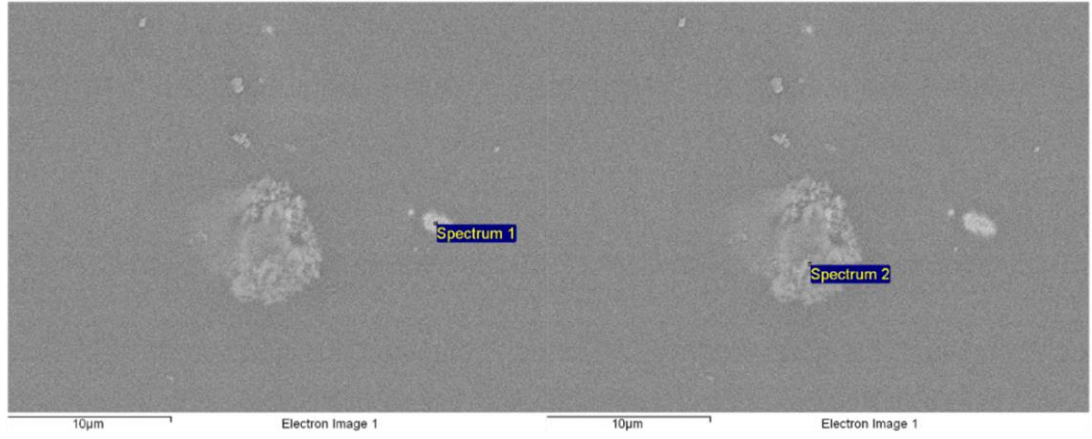
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	8.16	6.49	15.42	Al ₂ O ₃
Si K	32.08	24.50	68.63	SiO ₂
K K	6.59	3.61	7.94	K ₂ O
Ca K	1.97	1.05	2.75	CaO
Zn K	4.22	1.38	5.25	ZnO
O	46.98	62.97		
Totals	100.00			



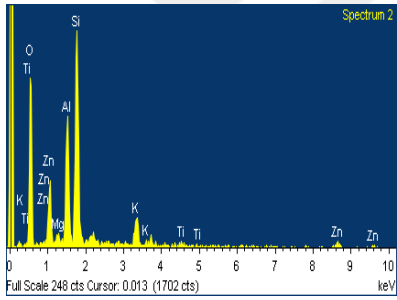
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Si K	8.30	10.23	17.77	SiO ₂
Zr L	60.88	23.10	82.23	ZrO ₂
O	30.82	66.67		
Totals	100.00			

d)

Şekil 4.9'un devamı



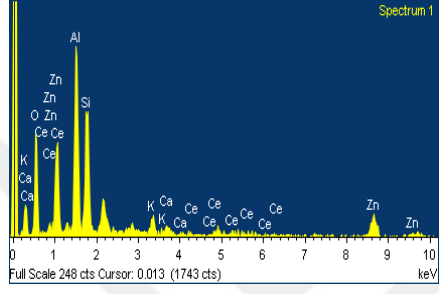
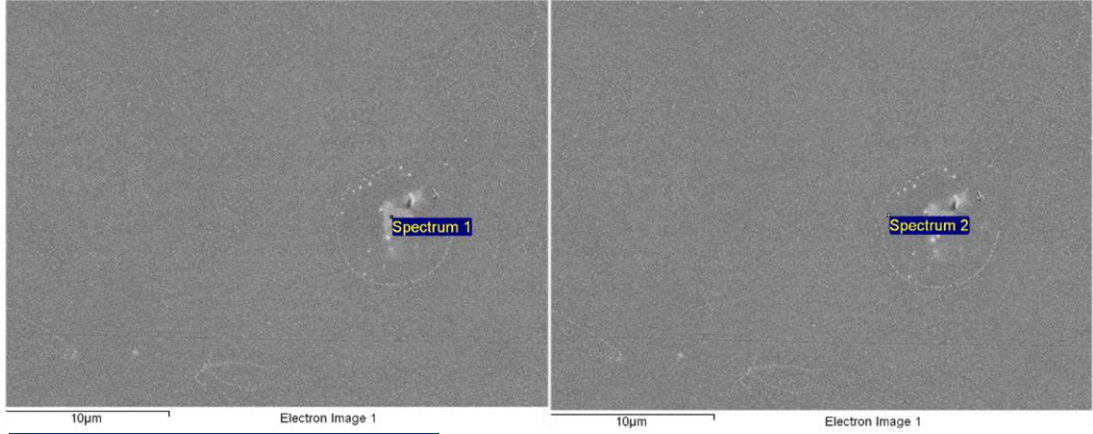
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Mg K	0.39	0.35	0.65	MgO
Si K	13.81	11.00	26.09	Al ₂ O ₃
K K	4.54	2.49	5.47	K ₂ O
Ti K	0.69	0.31	1.16	TiO ₂
Zn K	6.47	2.13	8.06	ZnO
O	46.71	62.76		
Totals	100.00			



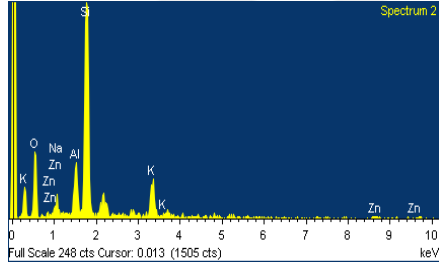
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Mg K	0.86	0.76	1.42	MgO
Al K	14.51	11.59	27.41	Al ₂ O ₃
Si K	26.01	19.97	55.64	SiO ₂
K K	5.40	2.98	6.51	K ₂ O
Ti K	0.77	0.35	1.29	TiO ₂
Zn K	6.22	2.05	7.74	ZnO
O	46.24	62.31		
Totals	100.00			

e)

Şekil 4.9'un devamı



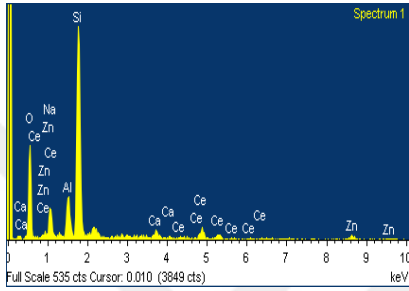
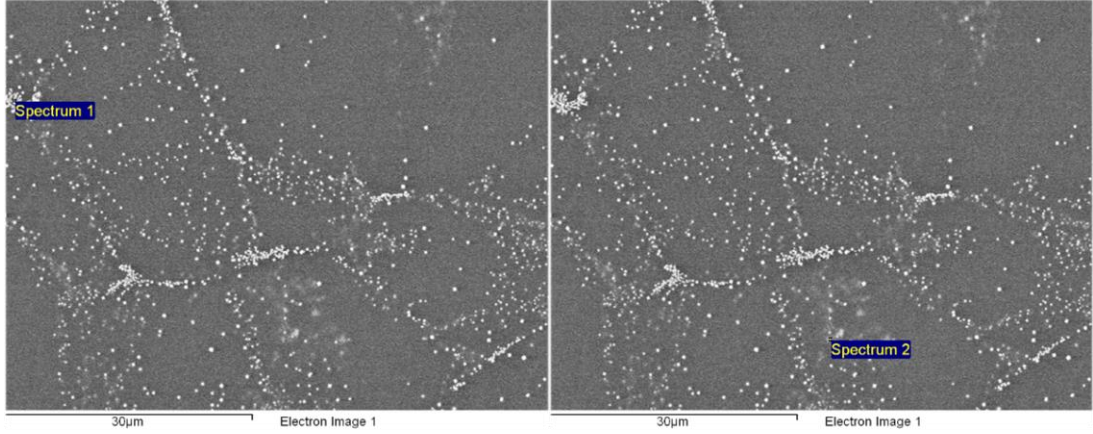
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Al K	19.76	17.44	37.34	Al ₂ O ₃
Si K	15.06	12.77	32.22	SiO ₂
K K	2.23	1.36	2.68	K ₂ O
Ca K	0.95	0.57	1.33	CaO
Zn K	19.29	7.03	24.01	ZnO
Ce L	2.06	0.35	2.41	Ce ₂ O ₃
O	40.65	60.49		
Totals	100.00			



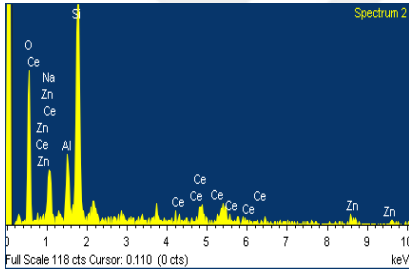
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	2.11	1.95	2.85	Na ₂ O
Al K	6.74	5.30	12.74	Al ₂ O ₃
Si K	33.45	25.26	71.57	SiO ₂
K K	7.28	3.95	8.77	K ₂ O
Zn K	3.27	1.06	4.07	ZnO
O	47.14	62.48		
Totals	100.00			

f)

Şekil 4.9'un devamı



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	4.87	4.77	6.57	Na ₂ O
Al K	5.44	4.54	10.29	Al ₂ O ₃
Si K	30.31	24.30	64.84	SiO ₂
Ca K	1.39	0.78	1.95	CaO
Zn K	5.38	1.85	6.70	ZnO
Ce L	8.25	1.33	9.66	Ce ₂ O ₃
O	44.35	62.42		
Totals	100.00			



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Na K	6.05	5.91	8.15	Na ₂ O
Al K	6.53	5.44	12.34	Al ₂ O ₃
Si K	29.20	23.38	62.47	SiO ₂
Zn K	5.95	2.05	7.40	ZnO
Ce L	8.23	1.32	9.64	Ce ₂ O ₃
O	44.05	61.90		
Totals	100.00			

g)

Şkil 4.9'un devamı

4.9. TG-DTA

Üretilen dental protez kaplama fritlerinin TG-DTA analiz verileri incelenmiştir.

Numunelerin 1125 °C ile 1355 °C sıcaklıkları arasında endotermik pik verdiği gözlemlenmiştir. Skoog ve West'in (1981) çalışmasında da belirttiği gibi endotermik piklerin gözlemlendiği noktalarda kütle kaybı gerçekleşmediği, bu yüzden endotermik pik sıcaklıklarının numunelerin ergime noktalarını belirttiği sonucuna ulaşılmıştır.

Numunelerin her birinin 30 ile 800 °C ve 800 ile 1400 °C aralıklarında olmak üzere kütle kayıplarına uğradığı gözlemlenmiştir. Blumm'un (2014) yapılan bazı çalışmalara getirdiği açıklamalar dikkate alındığında, kütle kayıp oranların çok düşük olmasından ve endotermik veya ekzotermik piklerle birlikte gözlemlenmemesinden dolayı, kütle kayıplarının cihaz kaynaklı veya kullanılan N₂ (g) kaynaklı olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

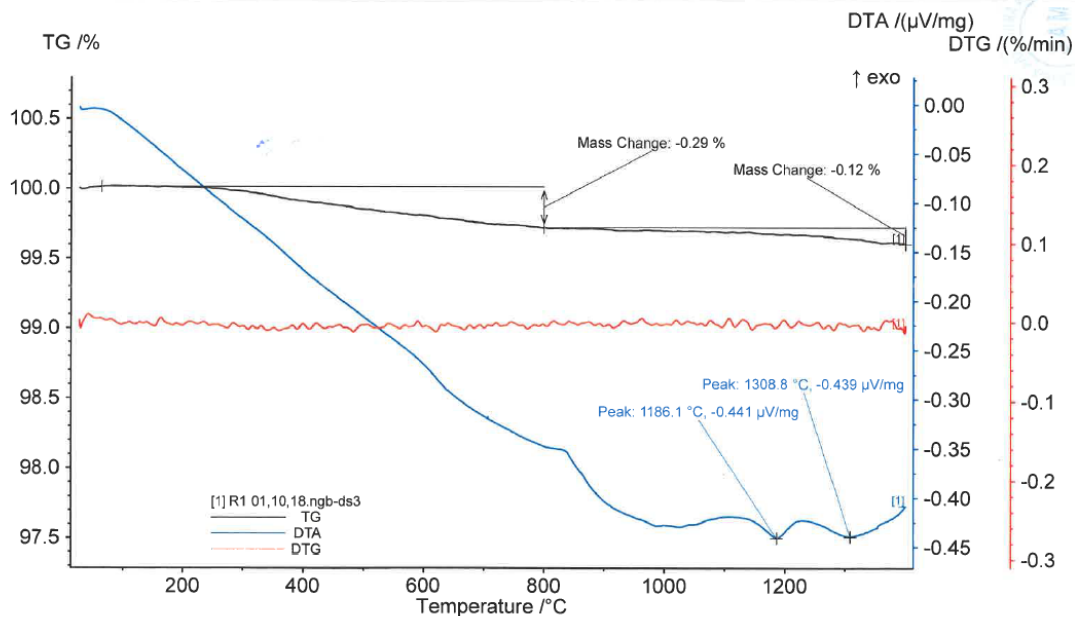
Üretilen dental kaplama fritlerinin pişirim veya uygulama sonrası kullanım esnasında herhangi bir faz dönüşümünün olmayacağı belirlenmiştir. Numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları net bir şekilde Şekil 4.10'da görülmektedir. Analiz sonucunda elde edilen bütün veriler Tablo 4.7'e verilmiştir.

1 nolu reçetenin camsı geçiş sıcaklığı 830 °C, ergime noktası 1309 °C, toplam kütle kaybının da 0,41 mg olduğu belirlenmiştir. 2 nolu reçetenin camsı geçiş sıcaklığı 830 °C, ergime noktası 1165 °C, toplam kütle kaybının da 0,35 mg olduğu belirlenmiştir. 3 nolu reçetenin camsı geçiş sıcaklığı 830 °C, ergime noktası 1125 °C, toplam kütle kaybının da 0,30 mg olduğu belirlenmiştir. 4 nolu reçetenin camsı geçiş sıcaklığı 820 °C, ergime noktası 1237 °C, toplam kütle kaybının da 0,50 mg olduğu belirlenmiştir. 5 nolu reçetenin camsı geçiş sıcaklığı 730 °C, ergime noktası 1355 °C, toplam kütle kaybının da 0,67 mg olduğu belirlenmiştir. 6 nolu reçetenin camsı geçiş sıcaklığı 780 °C, ergime noktası 1204 °C, toplam kütle kaybının da 0,26 mg olduğu belirlenmiştir. 7 nolu reçetenin camsı geçiş sıcaklığı 810 °C, ergime noktası 1170 °C, toplam kütle kaybının da 0,23 mg olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.7: Dental protez kaplama fritlerinin TG-DTA analizi verileri
Ağırlık Kaybı (%)

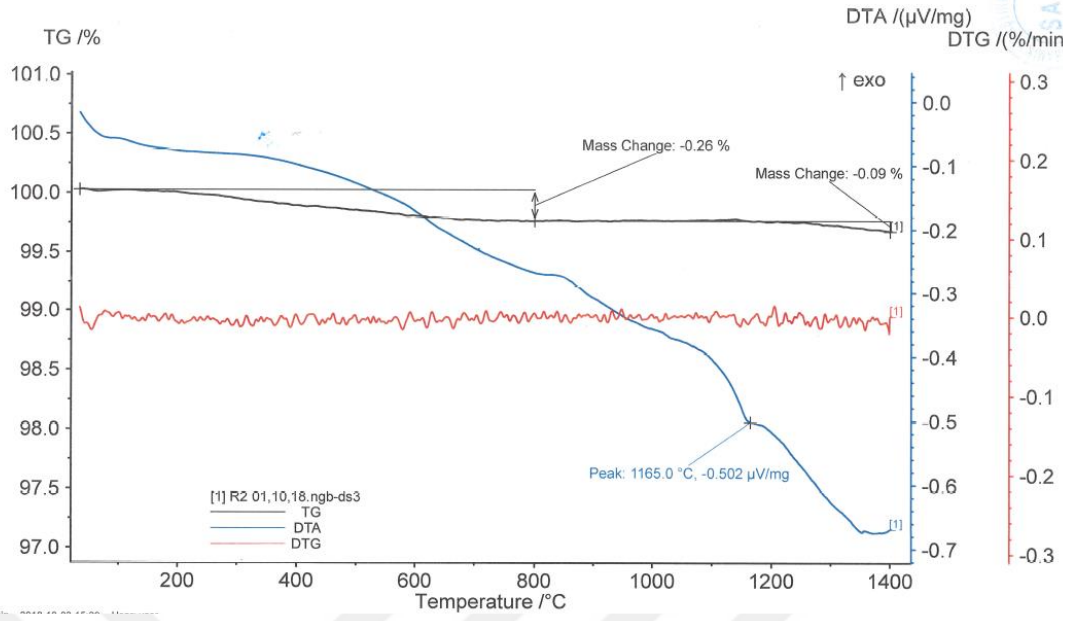
	T _g (°C)	EN* (°C)	30-800 °C	800-1400 °C	Toplam
R1	830	1309	0,29	0,12	0,41
R2	830	1165	0,26	0,09	0,35
R3	830	1125	0,20	0,10	0,30
R4	820	1237	0,26	0,14	0,50
R5	730	1355	0,59	0,08	0,67
R6	780	1204	0,20	0,06	0,26
R7	810	1170	0,15	0,08	0,23

*EN: Ergime noktası

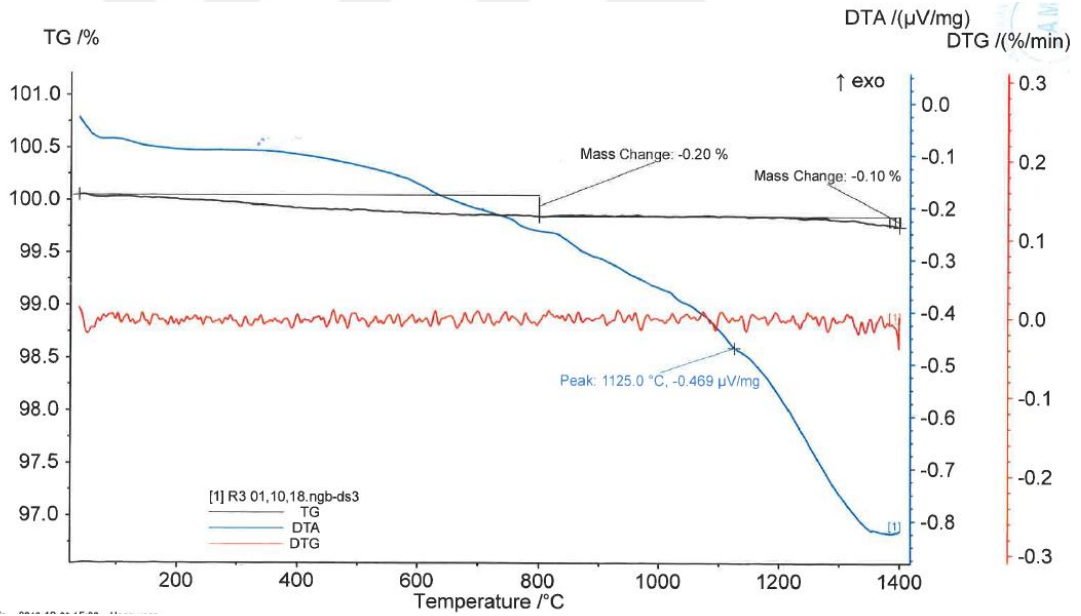


a)

Şekil 4.10: Dental protez kaplama fritlerinin TG-DTA analiz grafikleri a) 1 nolu reçetenin TG-DTA grafiği b) 2 nolu reçetenin TG-DTA grafiği c) 3 nolu reçetenin TG-DTA grafiği d) 4 nolu reçetenin TG-DTA grafiği e) 5 nolu reçetenin TG-DTA grafiği f) 6 nolu reçetenin TG-DTA grafiği g) 7 nolu reçetenin TG-DTA grafiği

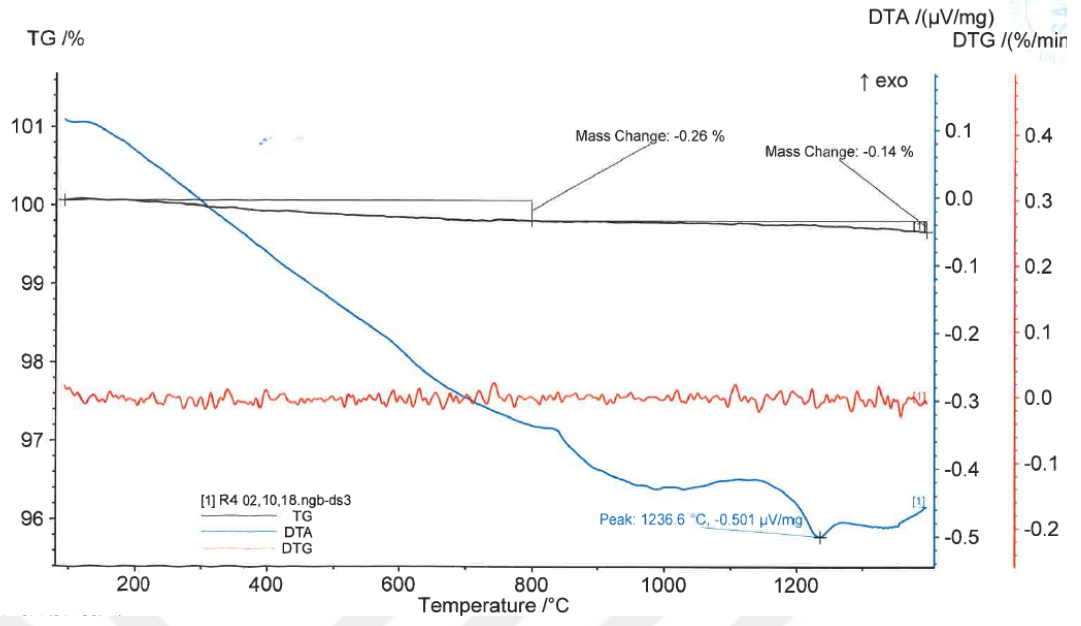


b)

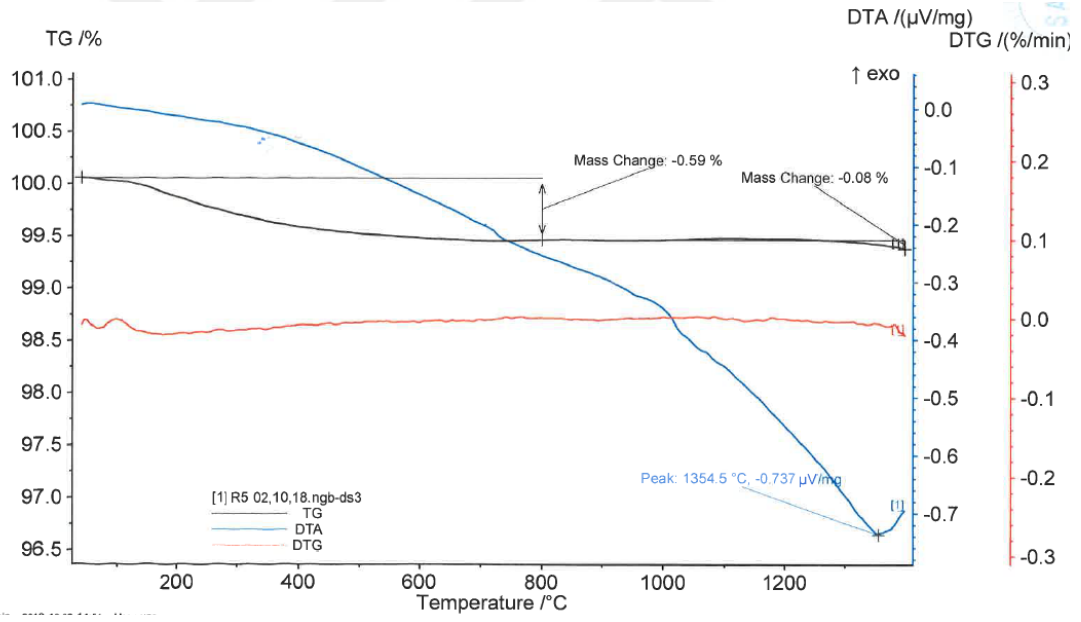


c)

Şekil 4.10'un devamı

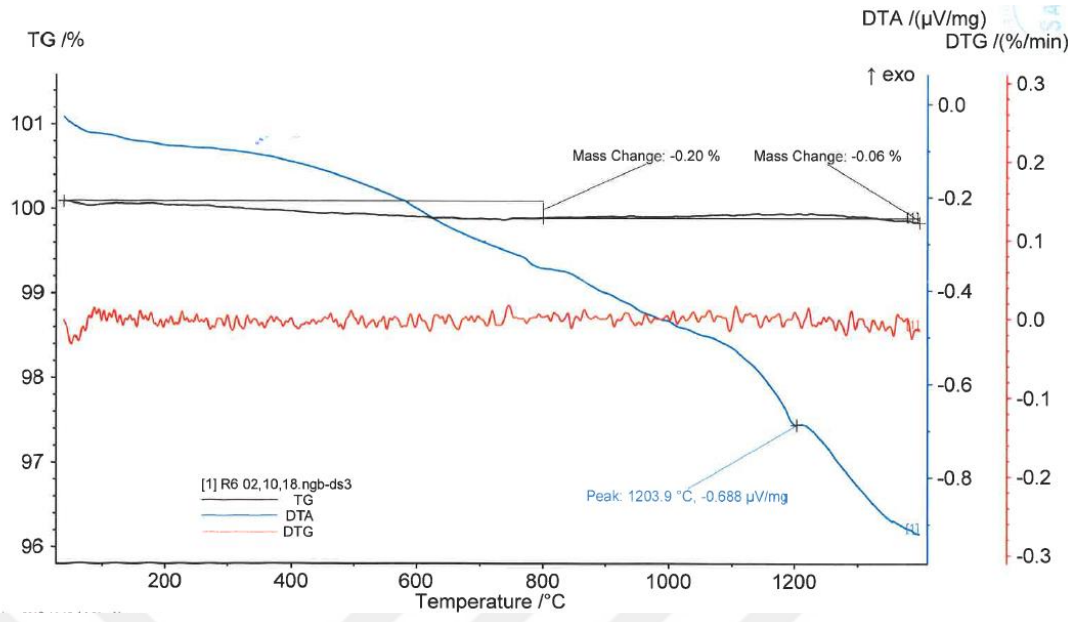


d)

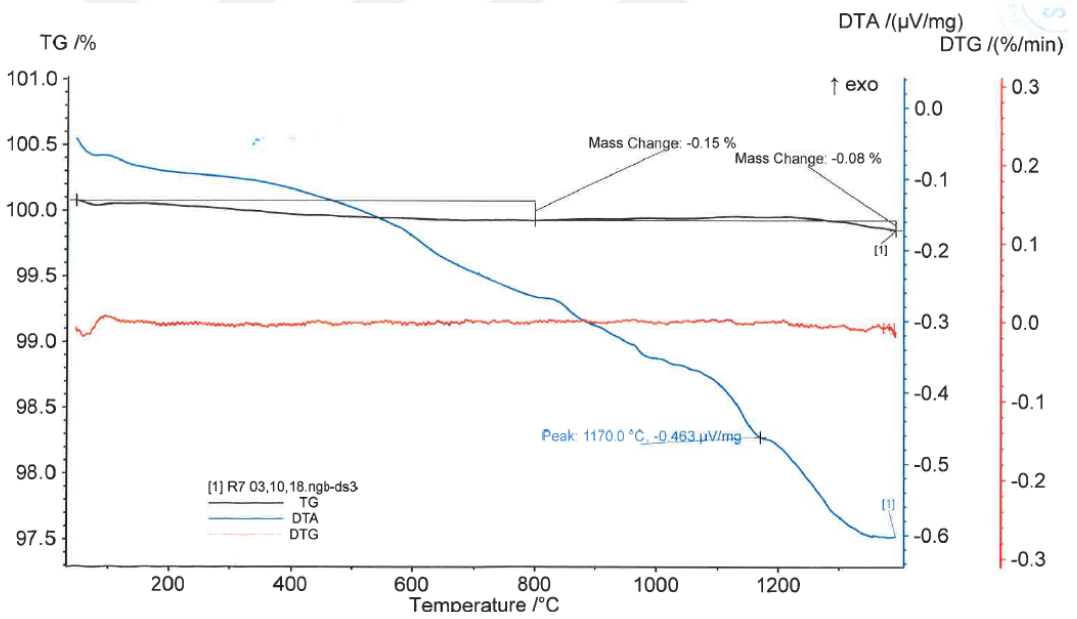


e)

Şekil 4.10'un devamı



f)



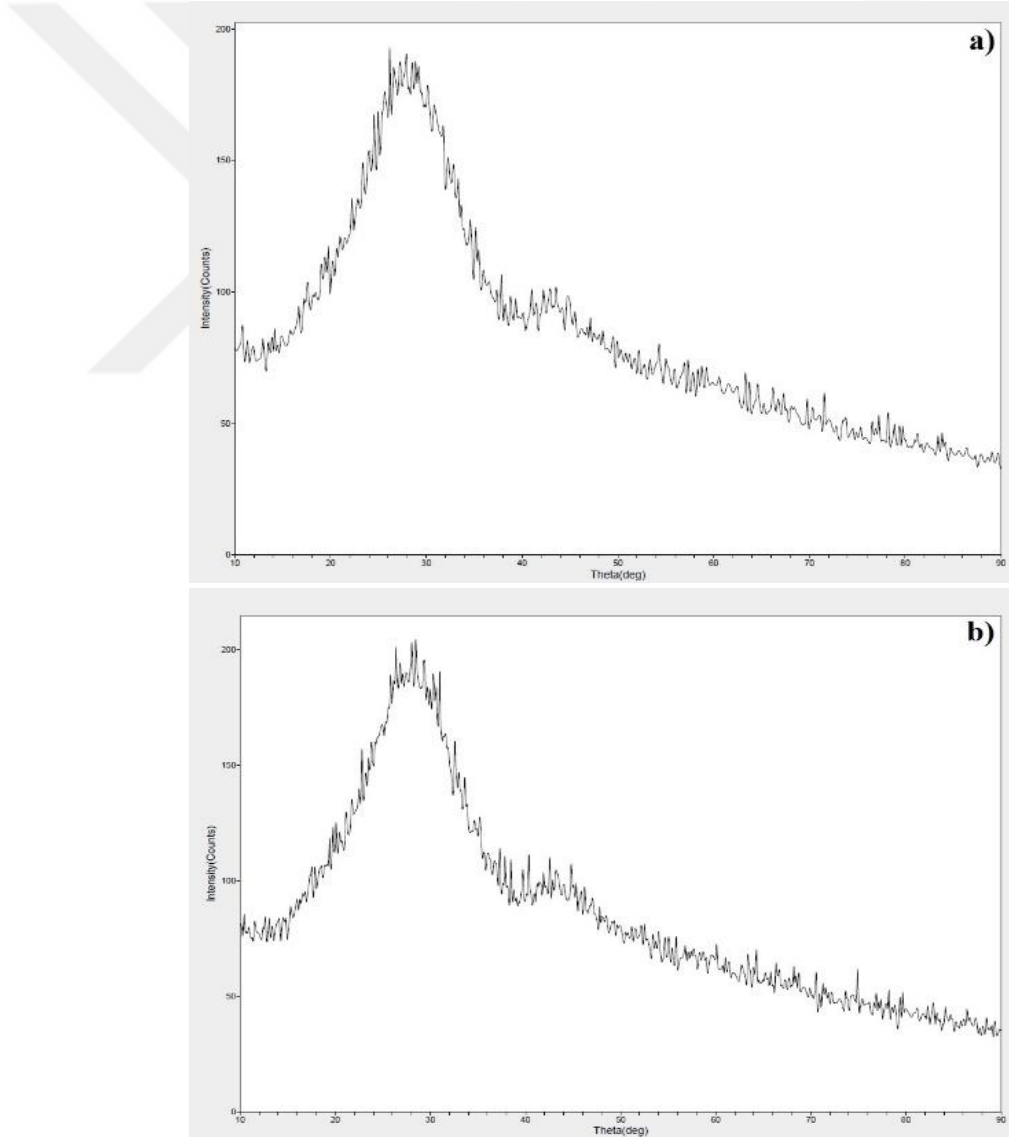
g)

Şekil 4.10'un devamı

4.10. X-Işınları Kırınım Analizi

Dental protez kaplama fritlerinin ergitme işlemi esnasında tam olarak camsılaşmış ve camsılaşmadığının tayini ve SEM görüntülerinde görülen kristalleşmelerin tespiti için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.11’de analizlerin grafikleri yer almaktadır.

SEM/EDS analizi görüntülerinde kristalleşmenin gözlemlenmediği 1 nolu reçete ile SEM/EDS analizi görüntülerinde kristalleşmenin gözlemlendiği 3 nolu reçetenin XRD/EDS analizleri incelenmiştir. Kaya ve Karasu’nun (2007) yaptığı çalışmada da görüldüğü gibi herhangi bir kristal faz gözlemlenmemiş ve reçetelerin tamamen amorf fazda olduğu belirten pik göze çarpmıştır.



Şekil 4.11: 1 nolu reçete (a) ve 3 nolu reçete(b)nin XRD analiz grafiği

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada ağır metal içermeyen, ticari değeri olan ve dental protez kaplamalarında kullanılabilen frit üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretimde yedi farklı reçete dökülmüştür. Üretilen fritlere ısı mikroskobu, ıslatma açısı, termal genleşme, XRF, XRD, SEM ve renk analizleri işlemleri uygulanarak karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

- Çalışmalarda kullanılan reçetelerin kaplanabilirlik performansı değerlendirildiğinde herhangi bir sorunla karşılaşmayacağı düşünülmektedir. Üretimde ergitme esnasında herhangi bir köpürme, şişme vb. durumlarla karşılaşmamıştır. Ergitilen reçetelerin soğuk suya ile şoklanması esnasında, eriyik malzemenin viskozitesinin iyi olduğu gözlenmiştir. Üretilen fritlerin kontrolünde, üretimde kullanılan malzemenin tamamının fritleştiği ve homojen bir yapının elde edildiği tespit edilmiştir. Aynı şekilde fritlerin öğütülme işlemleri esnasında herhangi bir sorunla karşılaşmamıştır.
- XRF analizleri incelendiğinde, hazırlanan reçetelerin seger hesaplamalarına göre teorik olarak oksidik yüzde oranları ile üretilen fritlerinin yüzde oksidik oranları arasındaki farkın % 2 daha düşük olması çalışmanın istenilen doğrulukta yapıldığını göstermektedir. Ayrıca, safsızlık (ağır metal) oranlarının % 0,02 sınırının altında olduğu tespit edildiğinde, çalışmanın amaçlarından biri olan ağır metal içermeyen dental protez kaplama fritlerin eldesi başarı ile gerçekleşmiştir.
- Renk analizinde reçeteler farklı değerler vermekle beraber, doğal diş minesine en uygun renk değerleri olan $L=88,69$, $a=-0,77$, $b=0,35$ ile ZrO_2 içeren 4 nolu reçete olduğu tespit edilmiştir.
- Farklı reçeteler kullanılarak üretilen dental fritlerin yüzey parlaklık analizleri incelendiğinde, üretimi gerçekleştirilen reçetelerin parlaklıklarının 70 GU üzerinde olduğu ve parlak kategorisinde yer aldığı tespit edilmiştir. Yüksek oranda K_2O içeren 6 nolu reçetenin en yüksek parlaklık değerine 90,50 GU ile, $BaCO_3$ içeren 3 nolu

reçetenin sahip olduğu en düşük parlaklık değerine 80,20 GU ile sahip olduğu belirlenmiştir.

- Üretilen dental kaplama fritlerinin sıcaklığa karşı davranışları, ısı mikroskobu ile incelenmiştir. Na₂O içeren 2 nolu reçetenin 908 °C derece ile en düşük yumuşama noktasına sahip olduğu, bu yüzden de en düşük pişirme enerji maliyetine sahip olduğu belirlenmiştir. Yüksek oranda Na₂O içeren 7 nolu reçetenin yumuşama sıcaklığının da 922 °C derece olduğu ve K₂O içeren diğer reçeteler ile karşılaştırma yapıldığında; reçetelerin içerdiği alkalilerin cinsi malzemenin sıcaklığa karşı davranışını önemli şekilde etkilediği sonucuna varılmıştır. Bir diğer deyişle, K₂O'in Na₂O'e göre yapının yumuşama noktasını ötelemekte olduğu sonucuna varılmıştır.
- Üretilen dental kaplama fritlerinin termal genleşme katsayıları dilatometre cihazı ile belirlenmiştir. Elde edilen değerlerin altlık ile uyumu açısından oldukça önemli olduğu düşünülmektedir. Termal genleşme katsayıları değerleri incelendiğinde ZrO₂ içeren 4 nolu reçete olduğu belirlenmiştir. ZrO₂ içeren 4 nolu reçetenin termal genleşme değeri $\alpha_{400}=94,59 \times 10^{-7}$ 1/K olduğu tespit edilmiştir. Bu değer dental porselenin sahip olduğu $\alpha_{400}=91,27$ değeri ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir.
- İslatma açısı ölçümleri, dental kaplama fritlerinin leke tutma ve temizlenebilirlik özelliklerinin tayini açısından önemli olduğu için yapılmıştır. ZrO₂ içeren 4 nolu reçetenin ıslatma açısı ölçümlerinde 90° en yakın değere sahip olması nedeniyle en uygun dental protez kaplama frit malzemesi olduğu tespit edilmiştir. Diğer reçetelerin leke tutma ve temizlenebilirlik değerlerinin uygun olmadığı tespit edilmiştir.
- XRD analizleri sonucunda dental kaplama fritlerinin amorf yapıya sahip olduğu, herhangi bir kristal yapıya sahip olamadığı tespit edilmiştir.
- Üretilen dental kaplama fritlerinin yüzeyleri SEM mikroskobu ile incelenmiştir. Farklı noktalardan SEM/EDS analizleri alınmıştır. Genelde yüzeylerde bazı oksitlerin homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. Bir takım farklı oksitlerin ihmal edilecek eser miktarda olduğu da tespit edilmiştir.
- TG-DTA analizlerinde, kütle kaybı, camsı geçiş sıcaklığı, faz değişimleri ve kristalleşme sıcaklıklarına bakılmıştır. Analizlerde tespit edilen ergime noktaları ısı mikroskobu analiz sonuçları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklıkları tespit edilmiştir.

Genel sonuç olarak, farklı bileşimdeki reçetelerin hazırlanmış ve üretilmiş olması sonucunda, farklı özelliklerde dental kaplama fritleri elde edilmiştir. Renk analizleri, parlaklık, termal davranış ve genleşme-altlıkla uyum, leke tutmama, mikroyapı özellikleri dikkate alındığında üretilen fritler içerisinde en uygun reçeteninin, ZrO₂ içeren 4 nolu reçetenin başarılı bir kurgu olduğu söylenebilir.

5.2. Öneriler

Benzer konularda çalışma yapacak araştırmacılara aşağıdaki öneriler sunulabilir.

- Dental kaplama fritlerinin mekanik özelliklerinin de belirlenmesi açısından sertlik, darbe tokluk ve kırılma tokluk vb. özellikleri belirlenebilir.
- Çeşitli kimyasallar altında kimyasal mukavemeti incelenebilir. Vücut sıvısı ile uyumunun belirlenmesi için biyouyumluluk testleri yapılabilir.
- Opaklaştırıcı oranları değiştirilerek veya opaklaştırıcıların bir arada kullanılarak oluşacak fritlerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilebilir.
- Üretilen fritlerin daha düşük sıcaklıklarda olgunlaşabilmesi adına reçeteler revize edilebilir.
- Bütün diş renk skalasına uygun bir dental protez kaplama friti elde edilebilmesine adına uygun pigmentlerle ve renk algısını düzenleyici çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKÇA

- Ak, L. 2006. "Mikro Yapıda Müllit Fazı Gelişiminin Anortit Bazlı Vitrikiye Seramiklerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi". Yüksek Lisans Tezi. Gebze: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü / Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- American Dental Association. 2002. "Comparison of Indirect Restorative Dental Materials". American Dental Association.
- Anusavice, K. J., Shen, C., Rawls, H. R. 2013."Structure of Matter and Principles of Adhesion". K. J. Anusavice, C. Shen, H. R. Rawls, Phillips' Science of Dental Materials. 17-29.
- Arcasoy, A. 1983. "Seramik Teknolojisi". İstanbul: Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayını.
- Ateşer, H. O. 2010. "Amorf Silika Seramiklerin Andaluzit Katkısıyla Sinterlenme ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Balaban, N. 2007. "Titanyum Alaşımlarının Biyouyumluluklarının İncelenmesi". Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Baldi, G., Generali, E., Leonelli, C., Manfredini, T., Pellacani, G., Siligardi, C. 1995. "Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application". Journal of Material Science. 3251–3255.
- Barsoum, M. 2003. "Formation, Structure and Properties of Glasses, Fundamentals of Ceramics". Institute of Physics Publishing. 278-293.
- Bavbek, B., Yavuzylmaz, H., Turan, B., Kurt, E., Turhan, B. 2005. "Tam Porselen Sistemleri II". GÜ Dış Hekimleri Fakültesi Dergisi. 49-60.
- Blumm, J. 2014. "Unusual weight gain / loss in the TG thermogram of the same sample on different TG systems - any thoughts?". Research Gate: https://www.researchgate.net/post/Unusual_weight_gain_loss_in_the_TG_thermogram_of_the_same_sample_on_different_TG_systems-any_thoughts . Erişim Tarihi: 2018
- Bora, D. j., Gupta, A. K., Khan, F. A., Ahmad, K. F. 2015. "Comparing the Performance of L*A*B* and HSV Color Spaces with Respect to Color Image Segmentation". International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering.

- Bruker. 2018. "How does X-ray Fluorescence - XRF work?". Bruker:
<https://www.bruker.com/products/x-ray-diffracton-and-elemental-analyss/x-ray-fluorescence/what-s-xrf.html> adresinden alındı. Erişim Tarihi: 2018 Kasım.
- BYK-Gardner GmbH. 2018. "Principles of Specular Gloss Measurement". BYK:
https://www.byk.com/fileadmin/byk/support/instruments/technical_information/datasheets/English/Appearance/Gloss/Principles%20of%20Specular%20Gloss%20Measurement.pdf adresinden alındı. Erişim Tarihi: 2018 Kasım.
- Capron, N. 2012. "Du Cristal Parfait Au Cristal Réel". Réseau Français de Chimie Théorique.
- Carter, C. B. 2007. "Complex Crystal and Glass Structures, Ceramic Metarials / Science and Engineering". Springer. 103-122.
- Carter, W. 2002. "Thermodynamics of Metarials" . MIT.edu:
https://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-00-thermodynamics-of-materials-fall-2002/lecture-notes/lecture_35_oneside.PDF adresinden alındı. Erişim Tarihi: 2018 Eylül.
- Casasola, R., Rincón, J., Romero, M. 2012. "Glass-Ceramic Glazes For Ceramic Tiles – A Review". Journal of Material Science. 553-582.
- Cataldi, C. 2015. "Produzione, Formulazione e Comportamento Di Fritte e Smalti". Bologna: Centro Ceramico.
- Cengiz, Ö. 2011. "Monoporoz Duvar Karolarının Pişirim Koşullarının Geliştirilmesi". Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi.
- Chrietzberg, A. 2018. "Ceramic Glazing Techniques". Ceramic Arts Network:
<https://ceramicartsnetwork.org/daily/pottery-making-techniques/ceramic-glazing-techniques/12-pottery-glazing-tips/> adresinden alındı. Erişim Tarihi: Nisan 2019.
- Chu-Kun, K., Lin, Z.-X., Yen, T. 2001. "Experimental Techniques". Technovation. 61–65.
- CIELAB color space. 1999. Wikipedia:
https://en.wikipedia.org/wiki/CIELAB_color_space adresinden alındı. Erişim Tarihi: 2019 Ocak.
- Cioffi, R., Pernice, P., Aronne, A., Catauro, M., Quattroni, G. 1994. "Glass-Ceramics From Fly Ash with Added Li₂O". Journal of European Cer. Soc. 143-148.
- Combes, C., Rey, C. 2001. "Bioceramics". P. Boch, J.-C. Niepce, Ceramic Materials / Processes, Properties and Applications. Hermes Science Publications. 493-522.
- Çelik, E., Tekmen, Ç. 2004. "Diş Protez Laboratuvar Malzemeleri". DEÜ Mühendis Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi. 81-93.
- Çoşkun , A., Yaluğ, S. 2002. "Metal Desteksiz Porselen Sistemler". Cumhuriyet Üniversitesi Dişhekimliği Fakültesi Dergisi, Cilt 5, Sayı 2. 97-102.

- Davidovits, J. 2017. "Geopolymers: Ceramic-Like İnorganic Polymers". Journal of Ceramic Science and Technology. 335-350.
- de' Gennaro, R., Cappelletti, P., Cerri, G., de' Gennaro, M., Dondi, M., Guarini, G., Naimo, D. 2003. "Influence Of Zeolites On The Sintering And Technological Properties Of Porcelain Stoneware Tiles". Journal of the European Ceramic Society. 2237–2245.
- Dutta, S., Liang, Y. 2001. "Application Trend in Advanced Ceramic Technologies". Technovation.
- E. Sa'ınchez, J. G.-T. 2010. "Porcelain Tile: Almost 30 Years Of Steady Scientific-Technological Evolution". Ceramics International. 831-845.
- Elmer, P. 2010. "Thermogravimetric Analysis TGA - A Beginner's Guide". Perkin Elmer.
- Eravcı, D. B. 2016. "Ağır Metal Maruziyetinin Sağlık Etkilerinin Değerlendirilmesi : Seramik Söktörü Örneği". Yüksek Lisans Tezi. Yıldırım Beyazıt Üniversitesi.
- Erdin, N. 1986. "Taramalı Elektron Mikroskopunun Temel Prensipleri Ve Numune Hazırlama". İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi. 102-124.
- Ergün, G., Doğan, A., Sağesen, L., Özkul, A., Demirel, E. 2006. "Protez Kaide Materyallerinin Sitotoksitesininin Agar Difüzyon ve Filtre Difüzyon Testleri ile İncelenmesi". Gazi Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi. 31-37.
- Ersundu, M., Ersundu, A., Aydın, S. 2012. "Crystallization Kinetics of Amorphous Materials". Advances in Crystallization Processes. 127-162.
- European Commission. 2007. "Ceramic Manufacturing Industry". European Union.
- Flack, H. 2003. "Chiral and Achiral Crystal Structures". Helvetica Chimica Acta. 905-921. <http://www.wikizeroo.net/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvQ3J5c3Rhbf9zdHJ1Y3R1cmU> adresinden alındı. Erişim Tarihi: 2019 Ocak.
- Fortuna, D., Martini, E. 2010. "Antibacterial and Self-cleaning Glazes". Ceramic World Review. 44-50.
- Fu, L., Khor, K., Lim, V. 1999. "Characterization of Plasma Sprayed HA/ZrO2 Composite Coatings". Journal of Materials Processing Technology. 491-496.
- Graeve, O. 2008. "Zirconia". R. H. Doremus, J. F. Shackelford, Ceramic and Glass Materials; Structure, Properties and Processing. 169-197.
- Guwahati, i. 2016. "Lecture 23 : Thermogravimetric analysis". Nptel: <https://nptel.ac.in/courses/115103030/23> adresinden alındı. Erişim tarihi: 2018
- Gümüşderelioğlu, P. D. 2002. "Bilim Ve Teknik Dergisi Biyomalzemeler Ek Sayısı". Bilim Ve Teknik Dergisi.
- Gür, A., Taşkın, M. 2004. "Metalik Biyomalzemeler ve Biyouyum". Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi.

- Güven, Ş. 2014. "Biyouyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi". Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi. 303-314.
- Hansen, T. 1998. "Cristobalite", The Magic of Fire, Second Edition. I.M.C. 211.
- Hansen, T. 2015. "Frit". DigitalFire: https://digitalfire.com/4sight/material/frit_766.html adresinden alındı. Erişim Tarihi: 2018.
- Hansen, T. 2015. "Frit Softening Point - GSPT". Digitalfire: https://digitalfire.com/4sight/tests/ceramic_test_frit_softening_point.html adresinden alındı. Erişim Tarihi: 2019.
- Hansen, T. 2015. "Understanding Thermal Expansion in Ceramic Glazes". DigitalFire: https://digitalfire.com/4sight/education/understanding_thermal_expansion_in_ceramic_glazes_198.html adresinden alındı. Erişim Tarihi: 2018.
- Hench, L., Kokubo, T. 1998." Properties of Bioactive Glasses and Glass-ceramics". J. Black, G. Hasting, Handbook of Biomaterials Properties. New York: Chapman and Hall Publication. 355-363.
- Hansen, T. 1998. "Zink Oxide, Magic of Fire", Reference Edition. 902. I.M.C.
- İmplantder. 2015. "Dental İmplant Sektör Raporu".
- Joiner, A., Hopkinson, I., Deng, Y. 2008. "A Review of Tooth Colour and Whiteness". Journal of Dentistry. 2-7.
- Kartal, A. 1998. "Sır ve Sırlama Tekniği". Uşak: Çizgi Matbaacılık.
- Kaya, G., Karasu, B. 2007. "Metal Desteksiz Diş Porseleni Üretimi". SERES 2007 IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye Sır ve Boya Semineri . Eskişehir.
- Kaya, N. 2010. "Tıbbi Malzeme Olarak Seramiğin Kullanım Alanları Özellikleri ve Önemi". Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü.
- King, W., Stanton, D., Stanton, R. 2015. <https://www.ceramicindustry.com/articles/94543-enamel-frits-for-glass-and-ceramic-decorating> adresinden alındı. Erişim Tarihi: 2019
- Kingery, W., Bowen, H., Uhlmann, D. 1960. "Chapter 3:Structure of Glass". Introduction to Ceramics, 2nd Edition.
- Kocabağ, D. 1997. "Cam Hammaddeleri : Bir İşlevsel Değerlendirme" . 2 Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. İzmir.
- Kohn, D. H. 2003. "Bioceramics". M. Kutz, Standard Handbook of Biomedical Engineering Design. 13.1-13.22.
- Kükürtcü, B. 2008. "Biyoaktif Cam ve Cam-Seramik Malzemelerin Üretimi ve Yapay Vücut Sıvısı İçerisindeki Davranımlarının İncelenmesi". Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Lawrence, W. G., West, R. R. 1982. "Ceramic Science for the Potter". Chilton Book Co.

- Lésniak, M., Partyka, J., Sitarz, M. 2016. "Impact Of Zno on The Structure of Aluminosilicate Glazes". *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*. 251-258.
- Lewicka, E. 2010. "Conditions of The Feldspathic Raw Materials Supply From Domestic and Foreign Sources in Poland". *Journal of Molecular Structure*. 5-19.
- Makio, N., Sahinohara, N., Uematsu, K. 2003. "Raw Metarials". *Handbook of Advances Ceramics*. 81-129.
- McColm, I. J. 1984. "Dictionary of Ceramic Science and Engineering", Third Edition.
- MEGEP. 2007. "Sır Hazırlama, Seramik ve Cam Teknolojisi". Ankara: Milli Eğitim Bakanlığı.
- Mercan, M. 1999. "Sırlama Teknikleri". *Metalurji*. 18-22.
- Monfort, E., Mezquita, A., Vaquer, E., Celades, I., Sanfelix, V., Escrig, A. 2014. "Ceramic Manufacturing Processes: Energy, Environmental, and Occupational Health Issues". *G. F. Saleem Hashmi Comprehensive Materials Processing*. 72-101.
- Moore, D., Reynolds , R. 1997. "X-Ray Diffraction". D. M. Moore, R. C. Reynolds, *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals 2nd Edition*. 61-103.
- Murphy, C. B. 1960. "Differential Thermal Analysis". *Anal. Chem.* 168-171.
- Norsker, H., Danisch, J. 1993. "Frits and Frit Making, Glazes". *For The Self-Reliant Potter*. Eschborn: Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien -GATE. 44-52.
- Oonishi, H., Oomamiuda, K. 1998. "Degradation/resorption in Bioactive Ceramics in Orthopaedis". *J. Black, G. Hastings, Handbook of Biomaterial Properties*. 406-419.
- Öztürk, B. 2018. *Gizem Frit Seramik Ar-Ge Laboratuvar Konuşmaları*. Sakarya / Hendek, Türkiye.
- Paganelli, M. 2002." Using The Optical Dilatometer". *American Ceramic Society Bulletin*,. 25-30.
- Pampuch, R. 2013. "Mechanical Prooerties od Ceramical Minerals". *R. Pampuch, An Introduction to Ceramics*. 34-39.
- Parmelee , C. 1951. "Ceramic Glazes", 3rd Edition. *Cahners*.
- Pecsok, R., Shields, L. 1968. "Modern Methods of Chemical Analysis". New York: Wiley-Interscience. <http://www.wag.caltech.edu/home/jang/genchem/infrared.htm> adresinden alındı. Erişim Tarihi: 2018 Ekim.
- Pekkan, K. 2008. "Zirkonsuz Opak Frit Üretimi ve Hızlı Pişirim Duvar Karosu Sırlarının Geliştirilmesi". *Doktora Tezi*. Anadolu Üniversitesi.

- Powers, J. M., Wataha, J. C. 1987. "Chapter 6: Finishing, Polishing and Cleaning Metaterials". J. M. Powers, J. C. Wataha, Dental Materials: Properties and Manipulation.
- Ratner, B., Hoffman, A., Schoen, F., Lemons, J. 2004. "Host Reactions to Biomaterials and Their Evaluation". B. Ratner, A. Hoffman, F. Schoen, J. Lemons, Biomaterials Science An Introduction to Materials in Medicine. 293-354.
- Risbud, S., Duval, D., Shackelford, J. 2008. "Mullite". S. H. Risbud, D. J. Duval, J. Shackelford, Ceramic and glass materials: Structure, Properties and Processing. 27-40.
- Sacmi. 2002. Applied Ceramic Technology Vol. 1. Sacmi Imola.
- Sacmi. 2005. Aplied Ceramic Technology Vol 2. Sacmi Imola.
- Saenz, A., Brostow, W., Rivera-Muñoz, E. 1999. "Ceramic Biomaterials: An Introductory Overview". Journal of Materials Education. 297-306.
- Sarkar, R., Banerjee, G. 2010. "Ceramic Based Bio-Medical Implants". International Ceramic Review. 98-102.
- Schanda, J. 2007. "CIE Colorimetry". J. Schanda, Colorimetry: Understanding the CIE System. 25-78.
- Schmidseder , J. 2000. "All Ceramic Systems", Aesthetic Dentistry - Color Atlas of Dental Medicine 1st edition Edition. Thieme. 183-192.
- Siligardi, C., Leonelli, C., D'Arrigo, M. 2000, Eylül. "Sintering Behavior of Glass-Ceramic Frits". American Ceramic Society Bulletin. 88-92.
- Singer, F., German, W. 1971. "Ceramic Glazes". London: Borax Consolidated Limited.
- Skoog, D. A., West, D. M. 1981. "Thermal Methods, Principles of Instrumental Analysis". New York: Journal of Chemical Education. 820.
- Taylor, J., Bull, A. 1986. "Ceramics Glaze Technology". Oxfordshire.
- Terim Kapakin, K. 2006. "Scanning- Elektron Mikroskobu". YYÜ Vet Fak Dergisi. 55-58.
- The American Ceramic Society. 2018. <https://ceramics.org/about/what-are-engineered-ceramics-and-glass/structure-and-properties-of-ceramics> adresinden alındı. Erişim Tarihi: Aralık 2018.
- Thomas, S., Balakrishnan, P., Sreekala, M. 2018. "Bioceramics". S. Thomas, P. Balakrishnan, M. Sreekala, Fundamental Biomaterials: Ceramics. 1-46.
- Torres, F., Alarcon, J. 2004. "Microstructural Evolution in Fast-Heated Cordierite-Based Glass-Ceramic Glazes For Ceramic Tile". J. Am. Ceram. Soc. 1227-1232.
- Tosun, D. D. 2014. "Estetik Dişhekimliği İçin Seramik ve Porselen Sistemleri". Ağız ve Diş Sağlığı: <https://drtosuntosun.tumblr.com/post/96608932924/estetik-di%C5%9Fhekimli%C4%9Fi-i%C3%A7in-seramik-ve-porselen> adresinden alındı. Erişim Tarihi: 2018 Aralık.

- Tunalı, A. 2009. "Kuru Dekorasyon Yarı Mamullerinin Geliştirilmesi". Doktora Tezi. Anadolu üniversitesi.
- Türkiye Seramik Sektörü Strateji Belgesi ve Eylem Planı 2012-2016. 2012. Ankara: Sanayi Genel Müdürlüğü.
- Vari, A. 2000. "Glazing and Decoration of Ceramic Tiles". Modena: SALA.
- Xiaosu Cheng, S. K. 2012. "Characterization of transparent glaze for single-crystalline anorthite porcelain". Ceramics International. 4901-4908.
- Yavuzylmaz, H., Turhan, B., Bavbek, B., Kurt, E. 2005. "Tam Porselen Sistemleri 2". GÜ Diş Hekimliği Fakülte Dergisi. 49-60.
- Yıldız, B. 2010. "Diopsit Esaslı Sır Ve Angopların Geliştirilmesi". Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi.
- Yuan, Y., Lee, T. R. 2013. "Contact Angle and Wetting Properties", Surface Science Techniques.

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet Nazım BİBİNOĞLU, 19.02.1988'de Adapazarı/Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Adapazarı/Sakarya'da tamamladı. 2006 senesinde Sakarya Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2006 senesinde başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2011 senesinde bitirdi. 2013 senesinde Gizem Seramik Ve Glazür Sanati ve Ticaret A.Ş.'de çalışmaya başladı. 2016 senesinde Sakarya Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.