

Galyum Alaşımları ve Bu Alaşımların Dişhekimliğinde Dolgu Maddesi Olarak Kullanılması

Mete ÜÇOK (*)

Galyum ve galyumun değişik metallere elde edilen alaşımları günümüze kadar çeşitli dönemlerde araştırmacıların dikkatini çekmiş ve bu konuda çalışmalar yapılmıştır. Galyum alaşımlarından yapılan dolgu maddelerinin dişhekimliğinde kullanılmasının amacı, kliniklerde kullanılan amalgamların yerine yeni bir dolgu maddesi bulmak ve bu dolguda kullanılan cıvanın organizmaya zararlı etkilerini önlemektir. Bu alaşımlarla ilgili incelemeler sürekli değildir. Buna neden olarak galyumun kolay bulunur bir madde olmaması, pahalı olması ve ilk çalışmalarda elde edilen sonuçların pek başarılı olmaması gösterilebilir.

Bu makalede galyum alaşımları ile ilgili günümüze kadar yapılmış çalışmalar ve elde edilen sonuçlar, bu sonuçların dişhekimliği açısından önlemleri üzerinde durulacak ve halen kliniklerde kullanılan amalgam dolgularla karşılaştırılacaktır.

(*) İ. Ü. Dişhekimliği Fakültesi Diş Hastalıkları ve Konservatif Diş Tedavisi ve Farmakolojisi Kürsüsü Asistanı

Konuya girmeden önce, bu yazıda adı sik olarak geçecek olan galyum, paladyum ve kalay hakkında genel bir bilgi verilmesi uygun olacaktır.

Galyum

Aluminyuma benzeyen bir nadir element olan galyumun atom numarası 31 ve atom ağırlığı $Ga=69,72$ 'dir. «Pierrefit» maden ocağından çıkarılan bir «blend» de, dikkati çeken iki mor çizgi tayfı sayesinde, Lecoq de Boisbaudran tarafından 1875 yılında bulunana kadar periyodlar tablosundaki yeri boştu. Ertesi yıl aynı bilgin tarafından element haline getirilmiştir.

Galyum 5,9 yoğunluğunda, $30^{\circ}C$ da eriyen ve kolayca aşırı erimiş halde kalan, mavimsi yakın beyaz bir madendir. Akkor derecede oksitlenir ve klorda yanar. Hidroklorik ve nitrik asitlerin etkisiyle aşınır ve alkali çözeltilerde hidrojen vererek çözünür. Kimyasal özellikleri aluminyumu andırır, onun gibi 3 değerlidir.

Galyum gümüş grisi rengindedir, iyi bir adaptasyonu vardır, vücut ısısında sıvı haldedir ve değişik metal tuzları ile oda ısısında sertleşen alaşımlar oluşturur. Bu alaşımlar özellikle periyodik sistemin VIII. grubundaki asil metallerle elde edilir.

Paladyum

Platin grubundan hafif bir madendir. Atom numarası 46 ve atom ağırlığı $Pd: 106,7$ dir. 1803 yılında Wollaston tarafından, rodyumla aynı zamanda bulunmuştur.

Rutenyum ve rodyumla birlikte, Platin grubu madenlerin hafif grubunu oluşturan paladyum, 11,4 yoğunluğundadır ve kolay dövülen ve $1500^{\circ}C$ a doğru ergiyen beyaz bir madendir.

Paladyum iki serî bileşik verir: madenin iki değerli olduğu $Pd(II)$ bileşikleri ve dört değerli olduğu $Pd(IV)$ bileşikleri. Birinciler daha kararlıdır, diğerleri ise yalnız karmaşık bileşikler halinde bulunur.

Paladyum, platin cevherinde her zaman, nikel cevherinde de ender olarak bulunur ve bu madenlerle alaşım halinde ayrılır. Saf maden halinde elde etmek için, bütün platin grubu madenler ardarda kimyasal işlemlerden geçilerek çözünür tuzlar halinde getirilir. Hidrojenle son bir indirgeme uygulanarak saf paladyum elde edilir. Saf paladyum aşınmaya dayanıklıdır.

Kalay

Kurşundan daha sert, yoğunluğu daha az, gümüş beyazlığında bir maddedir. Atom numarası 50 ve atom ağırlığı Sn: 118,7 dir. Kalay dövülebilir, tel haline getirilebilir, yumuşaktır ve çekmeğe karşı direnci çok azdır. Ergime noktası 232°C dir ve bilinen madenler arasında en kolay ergiyenlerden biridir, fakat ancak 2200°C civarında kaynar. Yoğunluğu 7,2 dir. Başlıca bileşikleri kalay-II-oksit, kalay-II-klorür, kalay-IV-klorür ve kalay II-sülfürdür.

Galyum ile ilgili çalışmaların gözden geçirilmesi

Keşfedildikten sonraki galyum üzerine ilk çalışmalar, bu metalin elde edilmesi, kimyasal yapısı ve fiziksel özelliklerinin saptanması amacı ile yapıldı. Galyumla ilgili ilk çalışmalarda ayrıca bu metalin yarı iletkenlik özelliği, kristal kimyası, katalitik aktivitesi ve organik metal bileşimlerinin elde edilmesi konuları araştırılmıştır.

Yapılan ilk çalışmalarda, Rabuteau galyumklorürü kurbağa ve kobaylarda kullandı. Schwarz ve Sieke ise galyum-amonyumsulfat enjekte edilmiş farelerde yaptıkları çalışmalarda, enjeksiyon yerlerinde nekroz oluştuğunu saptadılar (1).

Galyum tıpta ilk olarak 1931 yılında Levaditi ve arkadaşları tarafından kullanıldı. Bu araştırmacılar treponema tedavisinde galyum-tartratı uyguladılar. Başka bir çalışmada da galyumun organizmada 69 günden fazla kaldığını ve karaciğer ile böbreklerde lokalize olduğunu belirttiler (1).

İlk olarak 1928 yılında Puttkammer civa yerine, galyumun altın veya gümüş ile karıştırılması fikrini ortaya atarak, galyumun diş-hekimliği ile ilgili çalışmalarına öncü oldu (1).

Galyum içeren ve dişhekimliğinde kullanılan ilk alaşım 1930 da Greth ortaya koydu ve bu alaşıma «Isodur» adını verdi. Bu çabuk eriyen alaşım % 50 kalay-% 34 Bizmut-% 15 kadmiyum-% 1 galyum içermekteydi, 30°C da yumuşuyor ve 60°C da eriyordu. Bu alaşım ile yapılan incelemelerde tükürükte çok az miktarda kalay ve bizmut bulundu, fakat herhangi bir toksik bozukluk saptanamadı (1).

Poutot ise 1930 yılında % 4 galyumu, gümüş ve kalay ile birleştirerek «Isoplast» denilen bir dolgu maddesi geliştirdi (1).

Fehler ise «kalay-bizmut-kadmiyum-galyum» içeren bir alaşımı inceledi. Bu alaşımın direnci, kenarlara tutunma özelliği ve adaptasyon yeteneği açısından amalgamdan üstün olduğunu belirtti. Kadmiyum zehirlenmesi olasılığı dikkate alınarak daha sonra biz-

mut-kalay-galyum'dan oluşan ve Wiga-Metal adı verilen yeni bir alaşım geliştirdi. Gütta-perkaya benzeyen bu dolgu maddesinin amalgamdan üstün yönleri gümüş beyazı rengi, hacminin değişmezliği, kenar tutunma özelliği ve hemen cila yapılabilmesiydi (1).

İlk toksisite çalışmalarını Meek 1943 yılında galyumnitratı subkutan ve intravenöz enjekte ederek yaptı. Daha sonra Dudley ve Levine 1949 yılında farelerde galyumkloritli bir aerosol uyguladılar ve galyumun karaciğer ve böbreklerde lokalize olduğunu saptadılar (1).

Archdeacon 1952 yılında yaptığı çalışmada galyumun safra yoluyla sekresyonunu saptadı ve subkutan enjeksiyondan 10 gün sonra dokuda ve özellikle kemikte halâ % 85 galyum bulunduğunu belirtti (1).

1949 yılında Dudley ve arkadaşları radyoaktif Ga^{72} yardımıyla yaptıkları isotop ölçümlerinde, intravenöz enjeksiyondan 1 saatten daha az bir süre sonra kemikte galyumsütrat buldular. 12-18 saat sonra kemikteki konsantrasyon karaciğer, akciğer veya kandakinden 8 kat daha fazla bulundu. En yüksek birikme, kuvvetli osteopenik aktivite gösteren merkezlerde görüldü (1).

Radyoaktif Ga^{72} nin dişlerde ve çenede dağılımını 1950 yılında English ve Dudley ada tavşanı ve farelerde incelediler ve en yüksek affiniteyi periost, pulpa ve periodontal membranda saptadılar. Buna karşılık mine ve dentinin galyumu absorbe etmediklerini belirttiler (1).

Galyumun dolgu maddelerinin bileşkesi olarak kullanılması ile ilgili olarak 1956 yılında Denton ve arkadaşları, galyumun toz halindeki metallerle yaptığı alaşımların fiziksel özelliklerini incelediler ve altın, nikel, bakır gibi metallerin galyum ile birleşmeleri sonucu elde edilen alaşımların ağız ısısında sertleştiklerini ve % 35 galyum-% 65 nikel, % 35 galyum-%65 bakır, % 35 galyum-(% 68 bakır + % 32 kalay) alaşımlarının ağız ortamı için uygun olduklarını belirttiler (1).

1956 yılında Smith ve arkadaşları galyum-bakır-kalay alaşımlarının fiziksel özelliklerini, 1958 yılında da Smith ve Caul galyum-nikel-kobalt alaşımlarının özelliklerini incelediler (1).

Mitchell ve arkadaşları 1960 da nikel-galyum alaşımlarının tümörlere yol açabileceğini yaptıkları deneysel çalışmalarda belirttiler (1).

Waterstrat ve Longton 1964 yılında periyodik sistemin VIII. grubunda bulunan asil metalleri galyum ile alaşıma sokmayı önerdiler. Bu grupta bulunan elementlerden platin çok pahalı olduğu, altın mavi renkte alaşımlar verdiği, gümüş alaşımı çok yumuşak yaptığı ve kobalt kuvvetli büzülme oluşturduğu için çalışmalarda, dişhekimliğinde döküm maddesi olarak kullanılan paladyuma ağırlık verildi. Galyum-paladyum alaşımları amalgamda olduğu gibi hazırlandı, oda ısısında akıcı olan bir galyum-% 11 kalay matrisi metal tozları ile karıştırılarak plastik bir madde elde edildi. Bu alaşımın 24 saat sonra ulaştığı sertliğin amalgaminkinden daha fazla ve akıcılığın daha az olduğu saptandı. Yine aynı araştırmacılar farelerde yaptıkları araştırmalarda, galyum-paladyum alaşımlarının tümöral bir oluşuma neden olmadıklarını ve köpeklerde yaptıkları araştırmalarda da pulpa iritasyonlarına ve renkleşmelere rastlamadıklarını belirttiler (1).

1966 yılında Lyon, Waterstrat ve Paffenbarger galyum-paladyum alaşımlarının farelerde subdermal implantlar şeklinde kullandıkları araştırmalarında tümöral oluşumlara rastlamadıklarını, fakat doku reaksiyonları gördüklerini belirttiler (1).

Dolgu maddesi olarak galyum alaşımları

Galyum alaşımlarının dolgu maddesi olarak kullanılması ile ilgili çalışmalar detaylı olarak Waterstrat (8) ve Borgmann (2, 3, 4) tarafından yapılmıştır.

1969 da Waterstrat (8) galyum-paladyum-kalay alaşımlarından oluşan dolgu maddeleri üzerine çok yönlü bir çalışma yaptı. Bu araştırmacıya göre galyum-paladyum alaşımları, amalgama kıyasla ağız ısısında akıcılık (flow) olayına karşı fazla dayanıklılık ve çok yüksek rezistans göstermesi ile karakterize edilir. Buna rağmen alaşımın genel uygulamaya önerilmeden önce biyolojik ve klinik testlerinin yapılmış olması gerekir. Şimdiye kadar alaşımların hiçbiri geniş klinik ve biyolojik incelemelerde tâbi tutulmamıştır.

Herhangi bir galyum alaşımının uygulama sürecinde, tıpkı amalgamda olduğu gibi, difüzyon reaksiyonu boyunca sertleşen bir plastik kütle olabileceği düşünülmüştür. Riffüzyon reaksiyonu boyunca sertleşen alaşım, ağız ısısında metaller arası bileşik oluşturma yeteneğine sahiptir. Galyum ile böyle bileşikler oluşturan ve korozyona karşı yeterli rezistansı olan metaller transisyon elementler grubunda veya bakır-gümüş-altın üçlüsünde yer alırlar. Hangi

metallerin ağız ısısında sertleştiğini bulmak için, bu metallerin her biri likit galyum veya galyum-kalay ötektik alaşımı ile karıştırılmıştır. Bu toz-likit karışımlarının çoğu ağız ısısında sertleşmez, fakat ekzotermik ısı karşısında eğer karışım 400°C'a kadar ısıtılsa hızlı bir şekilde reaksiyona girer. 37°C'da sertleşebilen toz-likit karışımlarını oluşturan metaller kobalt, nikel, bakır, rodyum, paladyum, gümüş, iridyum, platin ve altındır. Bunlardan kobalt, rodyum, iridyum ve gümüş alaşımları basınç kuvvetlerine karşı mekanik olarak zayıftır. Diğer taraftan rodyum, iridyum ve platin alaşımlarının herbirinin sertleşme reaksiyonlarını tamamlamaları için çok fazla süre gereklidir. Kanseri yapıcı reaksiyonlarından dolayı nikel-galyum-kalay alaşımının pratik değeri yoktur. Altın-galyum alaşımları, bakır ve paladyuma benzer alaşımlar kadar kuvvetli olmadıkları ve sertleştikten sonra istenmeyen mavi renkli yüzeyler verdikleri için terkedilmişlerdir. Bakır-galyum alaşımları da, galyum-paladyum alaşımlarından daha az kuvvetli oldukları için, geriye en uygun alaşım olarak galyum-paladyum alaşımları kalmıştır.

Paladyum tozları oda ısısında likit galyum-kalay alaşımı ile karıştırıldığı zaman, şiddetli ekzotermik reaksiyonlar oluşur. Ekzotermik reaksiyonu azaltmak için, toz-likit birleşmesinden önce saf metalleri diğer elementlerle seyreltmek (dilue etmek) gerekir. Bunların etkilerini öğrenmek için, çeşitli elementlerin paladyum ile alaşımları yapılmıştır. Elde edilen sonuca göre, Pd₂ Ga bileşiği likit galyum-kalay ötektik alaşımı ile fazla ekzotermik olmayan bir reaksiyona girmektedir. Bu Pd₂ Ga alaşımı, argon veya helyum gibi ağır gazlar altında bakır pota içindeki ılık suda arkın eritilmesi yoluyla hazırlanır. Bu dökülmüş alaşım ezilerek toz haline getirilir ve bu tozun yoğunluğu istenilen seviyededir. Pd₂ Ga alaşım tozunun likit galyum-kalay ötektik matrisi ile karıştırılmasında, likit oranı her 1 gr toz başına 0,09 ml olarak uygulanır. Alaşım Teflon kapsül içinde karıştırılır. Likit galyum sayesinde, Teflon kapsül nemlenmeyi en aza indirir. Karıştırma tamamlandıktan sonra, fazla likit bir bez ile silinebilir. Bu karışım hem el ile ve hem de herhangi bir aletle kullanılabilir (8).

Galyum alaşımlarının fiziksel ve mekanik özelliklerini de inceleyen Waterstrat (8) bu alaşımların, amalgamlara göre daha yüksek direnç ve gerilim kuvveti gösterdiklerini belirtmiştir. Galyum-paladyum alaşımları mikroskopik olarak incelendiğinde, Pd₂ Ga alaşım partiküllerinin yoğun olarak dıraraya geldikleri saptanmıştır. Pd₂ Ga alaşımının partikülleri şekil olarak oldukça düzgün ve bir dereceye kadar da küresel olarak görülürler.

Galyum-paladyum-kalay alaşımları üzerine yapılan «Creep» testleri, alaşımın oda ısısında bir ağırlık altında akma (flow) olayına karşı çok yüksek bir rezistansı olduğunu göstermiştir. Galyum-paladyum-kalay alaşımı 2 hafta içinde önemsiz bir rakma gösterdiği halde, amalgam aynı koşullar altında kırılma noktasına yakın bir durum gösterir. Galyum-paladyum alaşımlarında kalayın amacı, alaşımın karışımının uygun olması için, galyumun erime derecesini azaltmaktır.

X-Ray diffraction çalışmalarında, sertleşmiş alaşımların $PdGa_8$ ve Pd_2Ga bileşiklerini içerdikleri gözlenmiştir. Alaşımın birleşme reaksiyonu şu şekilde olmaktadır: $Pd_2Ga + 9 Ga \rightarrow 2 PdGa_8$ (8).

Oda ısısında destilen su içinde galyum-paladyum-kalay alaşımı üzerine yapılan korozyon testleri de göstermektedir ki, X-Ray diffraction ile beyaz galyum-oksihidroksit olarak büyük lde kristalize olan bir jelatin bileşiği oluşmaktadır. Bu reaksiyon alaşımın yüzeyindeki siyahlanma ile birlikte yrmektedir. Açıkça görülmektedir ki, siyahlanma diğer bir oksitlenemeye bağlı olmayıp, arta kalan paladyum veya paladyumdan zengin metallerarası bileşikten dolayı oluşmaktadır. Bu alaşımların yüzeylerindeki siyahlanmaların canlı fare dişlerinde ve canlı köpek dişlerinde 1 hafta kadar sonra oluştuğu saptanmıştır. Fakat insan canlı dişinden 2 ay sonra bile hiçbir siyahlığa veya korozyona rastlanamamıştır.

Galyum-paladyum-kalay alaşımlarının kullanılması ile ilgili olarak yapılan çalışmalar ve klinik ve biyolojik gözlemler 1963 yılında Swedlow ve Stanley tarafından başlatılmıştır. Bir hazırlık çalışmasında 3 hastaya 1 günden 84 güne kadar değişen periyodlarla 20 dolgu yapılmıştır. Bunu izleyen çekim ve histopatolojik incelemeler sonucu, herhangi bir korozyon izine rastlanamamıştır; pulpa reaksiyonları geleneksel amalgamda görülen reaksiyonlara çok benzer (8).

Waterstrat (8) sonuç olarak galyum-paladyum-kalay alaşımlarının, bir restoratif dolgu maddesinde bulunması gereken özelliklerin çoğuna sahip olduğunu ve amalgamlarla karşılaştırıldığı zaman bu alaşımların üstün direnç ve çok büyük rezistans gösterdiklerini belirtti. Diğer taraftan galyum-paladyum-kalay alaşımları ile insan dişlerinin birbirlerine çok yakın bir termal genişleme katsayısı içerdikleri gözlendi. Bazı göze çarpan fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, galyum-paladyum-kalay alaşımlarının, amalgamlara göre daha üstün oldukları belirtildi.

1970 de Bergmann (2) galyum alaşımlarının dişhekimliğinde dolgu maddesi olarak kullanılması ile ilgili yaptığı çalışmalarda, amalgam dolgularda bir sıvı ve bir toz kısmın bulunduğunu göz-önüne alarak, aynı kısımların galyum alaşımları ile yapılan dolgu maddelerinde de yer alması fikrini belirtti.

Bergmann'a göre saf galyumu oda ısısında kullanmak zordur, zira erime derecesi 30°C'a kadar ısıtılması gerekmektedir. Saf galyum 15-20°C'da 650 kg/cm² lik bir sertliğe ulaşmakta, fakat ele alındığında tekrar erimektedir. Devamlı bir sıvı faz elde etmek için, belirli miktarda galyuma uygun miktarda kalay ilâve edilmelidir. Puschin ve Predel'in de belirttiği gibi, % 11 kalay le bir ötektium oluşur ve 15°C'nin üzerinde sıvı hale geçer. % 11 kalay ilâve edildikten 48 saat sonra 37°C'da bütün kalay çözünür ve oda ısısında sıvı bir matris elde edilebilir (2).

Gerek galyum ve gerekse galyum-kalay matrisi kuvvetli bir yayılma özelliği gösterirler. Döküldüğü zaman civanın küçük kürecikler oluşturmasına karşılık, galyum yayılır ve yüzeyi tamamen örter.

Bu kuvvetli yayılma özelliği nedeniyle, alaşım ve dolgu hazırlanırken dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Hazırlama sırasında metal, cam, pleksiglas, suni reçine, gallalit, lastik, PVC ve naylonun kullanılması sakıncalıdır. Bu alaşımın hazırlanmasında en uygun materyel polyvinyilklorit veya HD-polietilendir. Toz ve sıvı kısmın karıştırılması da bir polietilen havan ve Teflon kapsül ile yapılmalıdır. Pahalı olduğu için Teflon kapsül yerine, daha ucuz olan ND-polietilen de kullanılabilir. Galyumun temizlenmesi de oldukça kolaydır: yüzey bir bez ile silinerek, kirlenmiş aletler ve eller sıcak su sabunla yıkanarak temizlenir (3).

Bergmann (2) yaptığı araştırmalarda galyum-kalay-paladyum-gümüş alaşımlarını inceledi ve bu alaşımların bazı özelliklerini belirledi. alışmasında galyum-% 11 kalay matrisi ile değişik tozlardan 1 gr alınarak yapılan alaşımlar gözlendi. Elde edilen sonuçlara göre saf galyum-gümüş alaşımları sertleşmemektedir, galyum-paladyum alaşımları ise değişik hızlarda sertleşmektedir. Sertleşme hızı paladyum miktarı ile doğru orantılıdır. % 55'lik matrisin paladyum-gümüş tozları ile ortaya çıkardığı alaşım istenilen özellikleri taşımaktadır. Paladyum miktarı fazla olursa, sertleşme de hızlı olmaktadır. Galyum veya gümüş miktarı fazla olursa alaşım yapışkan, paladyum fazla olursa alaşım gevrek olacaktır.

Galyum-kalay-paladyum-gümüş alaşımlarının sertleşme hızı, paladyum-gümüş oranına bağlıdır. Paladyum artarsa sertleşme hızı da artar. Matristeki % 8,11 ve 13 kalay oranları genellikle aynı değerleri vermektedir. Bütün örneklerde sertleşme amalgamdan daha yavaş olmaktadır ve bunlar 5-8 gün sonra, amalgamın 24 saat sonraki sertliğine ulaşmaktadır. 5 hafta sonra yapılan incelemelerde ise, galyum sertlik bakımından amalgama üstünlük kazanmaktadır. Diğer taraftan 4 hafta sonra bile amalgamlarda az da olsa akma (flow) görüldüğü halde, galyum alaşımları 24 saat sonra hiç akma göstermektedir.

Galyum-kalay-paladyum-gümüş alaşımlarının yüzey genişlemesi de incelenmiş ve bu alaşımların 5-30 μ arasında bir yüzey genişlemesi gösterdikleri, matristeki kalay miktarı arttıkça genişlemenin azaldığı saptanmıştır.

Borgmann (3) Pd₂Ga alaşım tozu üzerine yaptığı araştırmada, alaşımların mekanik özellikleri incelendiği zaman, toz parçacıklarının büyüklüğünün önemli olduğunu belirtti. Saf paladyum tozları daha sert olan ve daha az genişleyen alaşımlar oluşturuyorlardı. 24 saat sonraki sertlik ve dayanıklılık değerleri, amalgaminkinden daha yüksek bulundu. Yüzey genişlemesi amalgamdan 10 defa daha fazla, termal genişleme katsayısı ise dişe eş değerler verdi. 37-60°C gibi çok yüksek ısıda amalgam sertliğinin azalmasına karşılık, galyum-paladyum alaşımları aynı şartlarda sertliklerini korudular.

Borgmann 1971'de yapmış olduğu çalışmada (5), bir galyum-paladyum alaşımının çeşitli özelliklerini inceledi. Bu çalışmada kullanılan dolgu maddesi şu yöntemle hazırlandı: 12,3 gr galyum, 37,7 gr paladyum ile koruyucu gaz altında induktif olarak eritildi ve sonra katılaştırıldı. Hammadde kolayca parçalanabilir özellikte idi ve bir V₂A-üstüvanesinde birkaç saat içinde kolayca toz haline getirildi. Toz elekten geçirildi ve galyum matrisi ile karıştırılarak 37 μ 'un altında bir kalınlıkta değişik eleme grupları elde edildi. Deney için 0,6 gr galyum-kalay matrisi 0,8 gr Pd₂Ga ön alaşımı ile bir Teflon kapsül içinde Silamat ile 30 saniye süreyle karıştırıldı. Meydana gelen şekil verilebilir durumdaki madde amalgama benzer bir konsistenz göstermekteydi. Bu şekil verilebilir madde, bir bez arasında sıkıştırılarak preslenebilir ve kondanse edilebilir (5).

Bu dolgu maddesi ile FDI'nın 1 nolu bildirisinin belirttiği şartlar altında Borgmann deneyler yaptı. Ayrıca çeşitli özellikleri bakımından bu dolgu maddesi ile amalgam karşılaştırıldığında aşağıdaki bulguları buldu (5) :

Akıcılık (flow) : Deney için 4x8 mm boyutlarındaki bir parça 3 saat 37°C'da ve 105 kg/cm²'lik basınç altında bırakıldı. Standart değerlere göre sonraki 21 saatte akma değeri % 4'den fazla olmamalıdır. Elde edilen sonuçlara göre bu değer galyum-paladyum alaşımlarında % 0,18-1,03 arasında bulundu. % 65'den az gümüş içeren amalgamlar kuvvetli, % 65'den fazla gümüş içeren amalgamlar ise iyi bir akıcılık gösterdiler. Bu bulgulara göre galyum-paladyum alaşımlarındaki sertliğin kalitesinin, amalgam dolgularındaki sertlikten daha yüksek olduğu sonucuna varıldı (5).

	(standart değeri : % 4)	
Amalgam	(<%65 Ag)	%62,68
	(>%65 Ag)	% 2,76
Galyum alaşımları		% 0,53

Yüzey genişlemesi : FDI'nın 1 nolu bildirisine göre 5x10 mm büyüklüğündeki silindirik parça sertleşme esnasında ezilmemeli ve 37C'da 24 saatte 0-20 µ'luk bir genişleme göstermelidir. Yapılan deneyler sonucu % 65'den fazla gümüş amalgam önemsiz ezilme ve çok az bir genişleme gösterdi. Galyum alaşımlarında ise bu değerler 4,8-21,2 µ arasında bulundu (5).

Sertleşme hızı : FDI'nın 1 nolu bildirisine göre, bir dolgu maddesi karıştırıldıktan 15 dakika sonra sertleşme belirtileri göstermelidir. Elektriksel veya mekaniksel olarak karıştırılmış amalgamın 24 saatlik sertleşme değerleri HV 52,6 kg/mm² ile HV 87,8 kg/mm² arasında değişmektedir. Aynı şartlar altında galyum-paladyum alaşımlarının sertleşme hızları ölçüldü ve 1 saat sonra amalgamın sertliğinin 1,5 katı bir değer elde edildi. 4-6 saat sonra, amalgam son sertliğe henüz ulaştığı halde, galyum alaşımlarının verdikleri değerler HV 137 kg/mm² ile HV 191 kg/mm² arasında bulundu (5).

	1 saat	2 saat	4 saat	6 saat	24 saat
Amalgam	21,2	40,5	61,0	77,3	74,5
Galyum alaşımı	31,4	63,9	103,7	120,8	172,8

Son sertlik ve ısıya karşı dirençlilik : Deney için sertleşmiş amalgam ve galyum-paladyum alaşım parçacıkları cilalandı ve sonra bu parçacıkların sertliği sıcak hava akımıyla ısıtıldıktan sonra oda ısısında, vücut ısısında ve 55-60°C'da Durimet ve Wolpert sertlik ölçüsü ile ölçüldü. Yapılan deneyler sonucu şu değerler elde edildi :

	27°C	37°C	55°C
Amalgam	86,9	75,9	48,0
Galyum alaşımı	196,2	200,3	175,9

Sertleşme hızında olduğu gibi, son sertlikte de galyum-paladyum alaşımlarının değerleri oda ısısında amalgama göre 2 kat daha fazladır. Bu değerler FDI'nin 7 nolu bildirisinin altın döküm dolgular için belirttiği değerlere ulaşmaktadır. 55-60°C'da amalgamların sertliği oda ısısındaki eski sertliklerinin yarısından biraz fazlaydı. Galyum-paladyum alaşımlarında ise hemen hemen hiç sertleşme kaybı görülmedi (5).

Galyum-paladyum alaşımlarında karıştırma oranları bu alaşımların yüzey genişlemesi, sertleşme hızı ve son sertlik özelliklerine etki edebilir. Ne kadar çok galyum-kalay matrisi basınç altına girerse yüzey genişlemesi o kadar fazla, sertleşme hızı yavaş ve son sertlik 24 saat sonra daha az olur. Matrisin çok kuvvetli ezilmesi olumsuz yönde etki eder ve sertleşme hızı yavaşlar, 24 saat sonraki sertliğin kalitesi de düşer (4).

1974'de Newesely ve Habeck, galyum alaşımlarının mikromorfolojisi ve kristal kimyası üzerine çalışmalar yaptılar. Bu çalışmada röntgen difraksiyonu ve tarayıcı (scanning) elektron mikroskobu kullanıldı. Elde edilen sonuçlar, düşük ısıda ve normal seyreden sertleşme aşamalarının kısmi bir reaksiyon veya metastabil bir faz gösterdiklerini ortaya koydu. Kristal kimyası açısından incelendiğinde ise, elektrokimyasal olarak asil olmayan bir elementin (galyum) asil bir element ile kombinasyona girmesi sonucu, bazı sorunların ortaya çıkabileceği saptandı. (6)

1975'de Saito ve Fusayama (7), galyum alaşımlarının adezyon ve örtücülük (sealing) özelliklerini incelediler. Adezyon testleri için 37 mikrometre veya partikül büyüklüğu daha küçük galyum-paladyum toz alaşımı kullanıldı. Testler üst kesici dişlerin labial ve büyük azıların okluzal yüzeylerindeki mine ve dentinde yapıldı. Galyum alaşımı ve amalgam, 30 kg/cm² basınç altında bir plastik tüp içinde mine ve dentin yüzeyine uygulandı. Değişen ısı ve nem altında 24 saat bekletildikten sonra deney sonuçları saptandı. Elde edilen sonuçlara göre amalgamların adezyon göstermedikleri, galyum alaşımlarının ise adezyon gösterdikleri saptandı. Adezyon minede dentinden daha fazladır, ayrıca oda ısısında ağız ısısına göre büyüktür.

Örtücü (sealing) özellikleri kontrol etmek için, küçük azılar üzerinde hazırlanan 1. sınıf kavitelere amalgam ve galyum alaşımları uygulandı. 24 saat sonra dişlere boya yayılması yöntemi tatbik edildi ve dişler doldurulmuş kısımların ortası boyunca labio-lingual olarak ikiye ayrıldı. Boyanın yayılma derecesi araştırıldı. Sonuç olarak amalgamda galyuma göre daha fazla boya yayılması saptandı ve bu yayılmanın oda ısısında ağız ısısına göre daha az olduğu görüldü.

S O N U Ç

Şimdiye kadar yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, galyum alaşımları dişhekimliğinde dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Bu alaşımlardan en uygunu olan galyum-paladyum alaşımlarının dişhekimliğinde dolgu maddesi olarak işe yararlılığı, Pd_2Ga tozunun standardize edilmesi ve karışım oranının tam olarak saptanması sonucu ortaya çıkmıştır. Basınç altında akıcılık ve yüzey genişlemesi değerleri ile FDI'nın 1 nolu spesifikasyonunun verdiği değerler birbirleri ile uygunluk göstermektedir. Ayrıca sertleşme hızı, son sertlik ve ısıya karşı dirençlilik değerleri de amalgamdan üstündür. Bu alaşımlarla ilgili tüm değerler genel olarak altın döküm dolgular için verilen değerlere yakındır. Amalgam gibi hazırlanabilmesi, diş yapısına uyması ve sertleştikten sonra altın döküm dolgular gibi özellikler göstermesi bakımından bu dolgular muayenehanelerde kullanılabilirler.

Kalitesi açısından olduğu kadar, fiyatı bakımından da altın döküm dolgular gibi pahalı olması bir dezavantajdır. Diğer taraftan şimdiye kadar dolgunun organizmaya uyumu ve korozyon gibi özellikleri hakkında yeterli araştırma yapılmamıştır.

Günümüze kadar yapılan çalışmalardan elde edilen ümit verici bulgu ve sonuçların, bundan sonra yapılacak çalışmalarla bütünleşmesi ve galyum alaşımlarının bugün için şüpheli görülen yönlerinin açıklık kazanması gerekmektedir. Ancak bundan sonra bu alaşım-yerine kullanılabilirler.

S U M M A R Y

According to the results of the experiments carried out, Gallium alloys can be used as possible replacement for dental amalgam. The most useable of these is the gallium-palladium alloy. The flow, setting expansion, maturing rate, hardness and heat stability of gallium-palladium alloys are found to be near to that of

the dental casting gold materials. However, its compatibility with human body and corrosive features must be investigated further. The acceptance of this filling material would be considered under the beam of the experimental results.

L I T E R A T Ü R

- 1 — **Borgmann, D. H. W.** : Gallium-Legierungen als mögliches zahnärztlicher Füllungsmaterial? (Teil I - Literaturübersicht, 1966), Dtsch. Zahn-, Mund- und Kieferheilk. 55: 142-149, 1970.
- 2 — **Borgmann, D. H. W.** : Untersuchungen über Gallium-Legierungen als zahnärztliches Füllungsmaterial (Teil II, 1967), Dtsch. Zahn-, Mund- und Kieferheilk. 55: 150-158, 1970.
- 3 — **Borgmann, D. H. W. und Kucharski, H.** : Entwicklung und Erprobung von Gallium -Legierungen als mögliches neues zahnärztliches Füllungs- material (Teil III, 1968), Dtsch. Zahn-, Mund- und Kieferheilk. 55: 159-163, 1970.
- 4 — **Borgmann, D. H. W., Kucarkski, H.** : Werkstoffkundliche Untersuchungen und Erprobung von Gallium-Legierungen als mögliches neues zahnärztliches Füllungsmaterial (Teil IV, 1969), Dtsch. Zahn-, Mund- und Kieferheilk. 55: 164-172, 1970.
- 5 — **Borgmann, D. H. W.** : Galliumverbindungen als möglicher neuer Füllungs- werkstoff, Dtsch. zahnärztl. Z. 26: 277-282, 1971.
- 6 — **Newesely, H. und Habeck, D.** : Mikromorphologische und kristallochemische Untersuchungen zur Problematik des Abbindeverhaltens von Galliumlegie- rungen, Dtsch. Zahn-, Mund- und Kieferheilk. 62: 321-326, 1974.
- 7 — **Saito, C. and Fusiyama, T.** : Adhesive and sealing properties of gallium alloy, J. dent. Res. 54, 4: 916, 1975.
- 8 — **Waterstrat, R. M.** : Evaluation of a gallium-palladium-tin alloy for restorative dentistry, J. Amer. dent. Ass. 78: 536-541, 1969.