

# Zirkonya Esaslı Seramikler

## Zirconia-based Ceramics

Ömer Kırmalı<sup>1</sup>, Ali Kemal Özdemir<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Cumhuriyet Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi, Protetik Diş Tedavisi AD, Sivas.

### Özet

Zirkonyum oksit ile güçlendirilmiş seramikler, oksit seramikler içerisinde önemli bir yer tutar. Günümüzde yüksek dayanıklılık, biyouyumluluk, iyi kimyasal stabilite ve doğal görünüm özellikleri sayesinde ideal dental materyal olarak kabul edilmektedir. CAD/CAM teknoloji ile üretilirler ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle arka grup dişlerin restore edilmesine olanak sağlarlar. Makalede zirkonyum seramiklerin yapısı, tipleri ve özelliklerinden bahsedilmiştir.

**Anahtar kelime:** Y-tzp zirkonyum, Seramik, Zirkonyum oksit.

### Abstract

Ceramics strengthened with zirconium oxide take a significant place among oxide ceramics. Nowadays, because of its high toughness, biocompatibility, good chemical stability and natural appearance properties zirconia ceramic is regarded as the ideal dental material. Zirconium oxide are produced by CAD/CAM technology and used to restore of posterior teeth because of their superior mechanical properties. In this article, the structure of zirconia ceramics, types and properties are described.

**Keywords:** Y-tzp zirconia, Ceramic, Zirconium oxide.

### Zirkonyum'un Yapısı ve Özellikleri

Zirkonyum, sembolü 'Zr' olan kimyasal bir elementtir (1). Periyodik tablonun D grubuna ait bir geçiş elementidir. Atom numarası 40 ve atom kütlesi 91,22'dir.. Yoğunluğu 6,49 g/cm<sup>3</sup>, ergime noktası 1852 °C ve kaynama noktası 3580 °C'dir. Hiçbir zaman doğada serbest metal olarak tek başına bulunmaz. Heksagonal kristal formunda bir yapı gösterir. Oda koşullarında gümüşümsü beyaz renkli bir katıdır. Sıcaklığa, aşınmaya ve korozyona karşı çok dirençlidir. Birçok değişik bileşik halinde bulunabilir. Bilinen bileşikler zirkonyum silikat (Zirkon, ZrSiO<sub>4</sub>) ve zirkonyum oksittir (ZrO<sub>2</sub>). Zirkonyum oksitin diğer adları, 'zirkonya, zirkonyum dioksit'tir. Zirkonyum bileşiklerinin içerisinde 50/1 oranında hafniyum (Hf) elementi bulunur ve zirkonyum metalinin saflaştırılması sırasında elde edilir. Zirkonyum metalinin yüzeyini kaplayan oksit tabakası havaya karşı inaktif olmasına neden olur. Buna karşın havada yakılması ile zirkonyum oksit bileşimini oluşturur. (Zr(k) + O<sub>2</sub>(g) = ZrO<sub>2</sub>(k)).

Normal koşullar altında zirkonyum metali su ile reaksiyon vermez. Metalin yüzeyini kaplayan oksit tabakası, asitlere karşı inaktif olmasına neden olur. Normal koşullar altında alkali çözeltilerle de reaksiyona girmez. Sadece hidroflorik asit içerisinde çözünür ve floro bileşimleri oluşturur (2). Zirkonya, oldukça küçük çaplı taneciklerden oluşan bir materyaldir (<0,5- 0,6 µm) (3). Üç farklı kristal yapısı vardır. Bunlar monoklinik, tetragonal ve kübik fazlardır. Monoklinik faz 1170 °C'ye kadar stabildir ve bu dereceden sonra tetragonal faza dönüşür.

Tetragonal faz 2370 °C'ye kadar stabildir ve bu sıcaklığın üzerinde kübik faza dönüşür. Ergime noktası 2680 °C'dir ve bu dereceye kadar ise kübik fazda bulunur (1,4). ZrO<sub>2</sub> fırınlama ısısında tetragonal fazda, oda sıcaklığında ise monoklinik fazdadır (5). Fırınlamanın ardından soğuma sırasında t→m faz dönüşümü gerçekleşir. Bu sırada % 3-5'lik hacim artışı meydana gelir. Her ne kadar bu dönüşüm ile ortaya çıkan kompresif stresler sonucu dayanıklılık artsa da, t→m faz dönüşümü kontrol altına alınmalıdır, aksi takdirde hacim artışı ileri derecede kırıklara neden olabilir. Bundan sebeple zirkonyanın oda sıcaklığında tetragonal fazda tutulması gerekmektedir. Tetragonal tanecikler yüksek sıcaklıklarda stabildir. Bununla beraber kalsiyum (1,5), alüminyum, magnezyum, seryum veya yttrium gibi metal oksitler ilave edilerek de oda sıcaklığında stabil olabilmeleri sağlanır (1). Saf zirkonyadaki yttrium oksit oda sıcaklığında zirkonyayı tetragonal fazda stabilize eder ve parsiyel stabilize edilmiş zirkonya materyalini oluşturur (1,6,7). Tetragonal fazın oda sıcaklığında stabilize edilmesine rağmen bu faz aslında 'metastable'dır. Materyalin içinde, tetragonal fazı tekrar monoklinik faza dönüştürebilecek bir enerjinin varlığı söz konusudur. Bu faz dönüşümü reversible bir dönüşümdür (5,8).

Zirkonyanın elastik modülüsü yaklaşık 200 MPa'dır(9). Vickers sertliği ise dental alaşımların 4-5 katıdır (1000- 1300 Vickers) (10). Yapılan in-vitro çalışmalarda zirkonyanın bükülme direnci ortalama 900-1200 MPa(11,12), kırılma dayanımı ise 9-10 MPa m<sup>1/2</sup> (1,13,14) olarak bulunmuştur.

Bu da neredeyse alümina esaslı seramiklerin iki katı (1,15) ve lityum disilikat esaslı seramiklerin (Empress II) üç katıdır (15). Tükürük içindeki su, cam içerikli tam seramiklerde cam ile reaksiyona girer ve camı yapıyı ayrıştırır. Sonuçta, çatlak ilerlemesini artırır. Bundan dolayı seramiklerin uzun dönem stabilitesi olumsuz etkilenir. Buna karşın, zirkonya esaslı seramiklerin yapısında cam olmaması bu olumsuzluğu göstermezler ve uzun dönem stabiliteyi daha fazladır (16). Ancak zirkonya, özellikle suyun varlığında, 'düşük ısılarda bozulma' (low temperature degradation) olumsuzluğuna sahiptir (17). 900-1000 °C' deki bir dakikalık kısa süreli ısı uygulamalarında bile tersine dönüşümün (m→t) tetiklendiği bildirilmiştir. Özellikle üst yapı porselenin fırınlanması sırasındaki olası m→t dönüşümü ile kompresif stresler serbestleşir ve dayanıklılık azalır (18).

Zirkonya yüksek biyouyumluluk özelliğine sahip bir materyaldir. Yapılan çalışmalarda, lokal veya sistemik bir yan etki bildirilmemiştir (19,20). Restorasyon etrafındaki mikroorganizma miktarının farklı malzemeler ile karşılaştırıldığında, daha az miktarda olduğu tespit edilmiştir (21). Termal iletileri azdır, pulpa irritasyonlarını azaltırlar (22). Metal alaşımları içermeyen tam seramik restorasyonlar hipersensitivite gibi problemlerin önüne geçerler (23,24). Diğer taraftan, zirkonya alt yapılar radyopak bir görüntü verirler. Buda restorasyonun radyografik değerlendirilmesine izin verir (25).

Zirkonya ilk kez ortopedik kalça eklemi protezlerin de kullanılmıştır (26). Bununla beraber oral implant materyali olarak da test edilmektedir. Akagawa ve ark. köpekler üzerinde yaptıkları çalışmada, zirkonya implantların osseointegrasyonunun başarılı bir şekilde sağladığını, histolojik olarak da direk implant-kemik ara yüzü elde edildiğini bulmuşlardır (27). Aynı araştırmacıların maymunlar üzerinde yaptığı çalışmada, zirkonya implantların iki yıllık takipleri sonrası uzun dönem stabil olduklarını bildirmişlerdir (28).

### Zirkonya Materyalleri

Birçok tipte zirkonya içeren seramik sistemi bulunmaktadır. Bunlardan sadece üçü diş hekimliğinde kullanılmaktadır. Bunlar; yitrium katyonlu zirkonya polikristali (3Y-TZP), magnezyum katyonlu zirkonya polikristali (Mg-PSZ) ve zirkonya ile sertleştirilmiş alumina (ZTA)'dır (29).

### Stabilize Zirkonya

Saf zirkonyaya CaO, MgO, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi stabilize edici oksitler ilave edilerek elde edilir (1,15). Tam ve parsiyel (yarı) stabilize zirkonya olmak üzere iki tipi vardır. Zirkonyaya %16 molCaO, %16 molMgO ve %8 mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile elde edilir.

Tam stabilize zirkonya kübik form içerir. Sertliği ve termal şok direnci yüksektir. Bundan sebeple seramik

endüstrisinde aşındırıcı bir araç olarak ve de ateşe dayanıklı bir ürün olarak da kullanılabilir. Parsiyel stabilize zirkonya materyali ise daha kullanışlı mekanik özelliklere sahiptir. Multifaz formundadır. Saf zirkonyaya daha düşük oranlarda stabilize edici oksitler ilave edilerek elde edilen tip, PSZ olarak adlandırılan yarı stabilize zirkonyadır. PSZ, oda sıcaklığında majör faz olarak kübik faz içerir, minör faz olarak da monoklinik ve tetragonal fazlar içerir. Tanecik çapı, TZP (Tetragonal Zirkonya Polikristalleri) materyallerine göre büyüktür (30- 40 µm). Pörözitesi ve sinterleme derecesi de daha yüksektir. Bu sebeple kullanımı azaltmıştır. Bu da TZP materyallerine olan ilgiyi artırmıştır (1).

### Yttrium-Tetragonal Zirkonya Polikristalleri (Y-TZP)

1990'lı yıllarda Y-TZP, diş hekimliğine endodontik postlar ve implant dayanakları olarak kullanıma girmiştir. Sonra tam seramik kron ve köprü protezlerinin yapımında alternatif bir alt yapı malzemesi olarak değerlendirilmeye başlanmıştır (30,31). Restorasyonlar, önceden sinterlenmiş blokların hafif bir şekilde şekillenmesini (soft machining) takiben yüksek ısıda sinterleme ile veya tamamen sinterlenmiş blokların sert bir şekilde işlenmesi (hard machining) ile üretilmektedir (29).

Y-TZP, oda sıcaklığında tetragonal fazdaki zirkonya ve stabilize edici oksit olarak % 2- 3'lük Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerir (15). Zirkonyayı oda sıcaklığında t-fazında tutan faktörler, işlem sıcaklığı, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği ve tanecik boyutudur. Ayrıca materyalin mekanik özellikleri de bu parametrelere bağlıdır (1). Oda sıcaklığında metastabil bir tetragonal yapı elde etmek için tanecik boyutunun 0,8 µm'den küçük olması gereklidir (32). Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak var olan kritik bir tanecik boyutu vardır. Faz dönüşümü bu tanecik boyutunun üzerindeyken kendiliğinden oluşan t→m faz dönüşümünün gerçekleşebilmektedir. Bu dönüşüm, çok küçük tanecikli yapıda inhibe olmaktadır (1). Y-TZP'nin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri tablo 1'de gösterilmektedir.

**Tablo1.** Y-TZP özellikleri (1).

Özellik	Y-TZP
Kimyasal kompozisyon	ZrO <sub>2</sub> +3mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Yoğunluk	>6 g /cm <sup>3</sup>
Pörözite	<0.1 %
Bükülme direnci	900- 1200 MPa
Baskı dayanımı	2000 MPa
Young modulus	210 GPa
Kırılma dayanımı	7-10 MPa m <sup>1/2</sup>
Isı genleşme katsayısı	11x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>

### Parsiyel Stabilize Zirkonya (Mg-PSZ)

Mg-PSZ polikristali ile ilgili olarak çok fazla çalışma yapılmasına rağmen, pörözite varlığı ve gren boyutunun büyük olması (30-60 µm) sebebiyle aşınmaya neden olduğu için başarı sağlayamamıştır.

Ticari olarak Mg-PSZ bileşimi içerisinde %8-10 mol MgO bulunmaktadır (29).

#### Zirkonya ile Sertleştirilmiş Alumina

In-Ceram Zirkonya bu malzemeye bir örnektir. 3Y-TZP ile karşılaştırıldığında, In-Ceram Zirkonya daha düşük mekanik özelliğe sahiptir (9). 2006; 5: 126-8.

#### Y-TZP seramiklerin avantajları :

1. Yüksek dayanıklılık, kırılma sertliği gibi mekanik özelliklere sahip
2. Biyouyumluluk
3. Titanyuma göre az bakteri birikimi
4. Radyopak olduğu için restorasyonun radyolojik değerlendirilmesine imkan tanır
5. Adeziv simantasyonun yanında konvansiyonel simantasyonda yapılabilir.
6. Isısal iletkenliği az olması pulpa liritasyonları önlemektedir (33,34,35).

#### Y-TZP seramiklerin dezavantajları :

1. Görünümleri oldukça opaktır.
2. Yüze işlemlerinin materyalin mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etkisi vardır.
3. Restorasyonun yeterli dayanıklılığa sahip olması amaçlı birleşim alanında oklüzö-gingival yönde en az 4 mm ve bukko-lingual yönde 3 mm mesafe olacak şekilde hazırlanmalı. Aksi halde interokluzal mesafenin yetersiz olduğu vakalarda restorasyonun dayanıklılığı azalabilir (33,34,35).

#### Y-TZP seramiklerin endikasyonları :

Anterior ve posterior tek üyeli diş restorasyonları ve 3-4 üyeli köprü restorasyonlarında kullanılabilir (36,37).

#### Y-TZP seramiklerin kontrendike olduğu durumlar:

1. Derin kapanış vakalarında,
2. Destek dişlerin kron boylarının kısa olduğu vakalarda,
3. Dişsiz boşluğun daraldığı, destek dişlerin devrildiği ve uzadığı durumlarda,
4. Bruksizm gibi parafonksiyonel alışkanlıklarda,
5. Kanatlı (kantilever) kullanımı tasarlandığında,
6. Yeterli periodontal desteği olmayan destek diş varlığında (36,37).

#### Tartışma ve Sonuç

Yüksek biyouyumluluk, üstün estetik ve fiziksel özelliklere sahip zirkonyum oksit esaslı seramikler, CAD/CAM teknolojisinin gelişmesiyle birlikte tüm seramik sistemler arasında en popüler yere sahiptir ve laboratuvar aşamalarındaki hatalar her geçen gün azalmaktadır.

Zirkonyum oksit esaslı seramiklerin kullanımının yeni olması, materyalin fiziksel ve mekanik özelliklerinin değerlendirilmesi amaçlı daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.

#### Kaynaklar

1. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials 1999; 20: 1-25.
2. Tosun T. Kuron ve köprü protezlerinde zirkonyum. 22.baskı. Dentalife 2007; 18-26.
3. Ardlin BI. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crown sandbridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. Dent Mater 2002; 18: 590-5.
4. Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. Dent Mater 2008; 24: 289-98.
5. Kelly JR. Dental ceramics: current thinking and trends. Dent Clin North Am 2004; 48: 513-30.
6. Luthardt RG, Sandkuhl O, Reitz B. Zirconia-TZP and alumina-advanced Technologies for the manufacturing of single crowns. Eur J Prosthodont Restor Dent 1999; 7: 113-9.
7. Meyenberg KH, Luthy H, Scharer P. Zirconia posts: a new all-ceramic concept for nonvital abutment teeth. J Esthet Dent 1995; 7: 73-80.
8. Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Augthun M, Spiekermann H. Fracture resistance of lithium disilicate-, alumina-, and zirconia-based three-unit fixed partial dentures: a laboratory study. Int J Prosthodont 2001; 4: 231-8.
9. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. Dent Mater 2004; 20: 441-8.
10. Luthy H, Loeffel O, Hammerle CH. Effect of thermocycling on bond strength of luting cements to zirconia ceramic. Dent Mater 2006; 22: 195-200.
11. Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. Dent Mater 1999; 15: 426-33.
12. Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. J Biomed Mater Res 1989; 23: 45-61.
13. Lin JD, Duh JG. Fracture toughness and hardness of ceria and yttria doped tetragonal zirconia ceramics. Mater Chem Phys 2002; 78: 253- 261.
14. Guazzato M, Albakry M, Quach L, Swain MV. Influence of grinding, sandblasting, polishing and heat treatment on the flexural strength of a glass-infiltrated alumina-reinforced dental ceramic. Biomaterials 2004; 25: 2153-60.
15. Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. J Biomed Mater Res 1989; 23: 45-61.
16. Sorensen J. The Lava system for CAD/CAM production of high-strength precision fixed

- prosthodontics. Quintessence Dent Technol 2004; 26: 57-67.
17. Chevalier J, Cales B, Drouin JM. Low temperature aging of Y- TZP ceramics. J Am Ceram Soc 1999; 82: 2150-2154.
  18. Sundh A, Molin M, Sjogren G. Fracture resistance of yttrium oxide partially-stabilized zirconiaall-ceramic bridges after veneering and mechanical fatigue testing. Dent Mater 2005; 21: 476-82.
  19. Ichikawa Y, Akagawa Y, Nikai H, Tsuru H. Tissue compatibility and stability of a new zirconia ceramic in vivo. J Prosthet Dent 1992; 68: 322-6.
  20. Covacci V, Bruzzese N, Maccauro G, Andreassi C, Ricci GA, Piconi C, Marmo E, Burger W, Cittadini A. In vitro evaluation of themutagenic and carcinogenic power of high purity zirconia ceramic. Biomaterials 1999; 20: 371-6.
  21. Rimondini L, Cerroni L, Carrassi A, Torricelli P. Bacterialcolonization of zirconia ceramic surfaces: an in vitro and in vivo study. Int J Oral Maxillofac Implants 2002; 17: 793-8.
  22. Raigrodski AJ, Chiche GJ. The safety and efficacy of anterior ceramic fixed partial dentures: A review of the literature. J Prosthet Dent 2001; 86: 520-5.
  23. Moffa JP, Guckes AD, Okawa MT, Lilly GE. An evaluation of non precious alloys foruse with porcelain veneers. Part II. Industrial safety and biocompatibility. J Prosthet Dent 1973; 30: 432-41.
  24. Hansen PA, West LA. Allergic reaction following insertion of a Pd-Cu-Au fixed partial denture: a clinical report. J Prosthodont 1997; 6: 144-8.
  25. Raigrodski AJ. Contemporaryall-ceramic fixed partial dentures: a review. Dent Clin North Am 2004; 48: 531-44.
  26. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? Biomaterials 2006; 27: 535-43.
  27. Akagawa Y, Ichikawa Y, Nikai H, Tsuru H. Interface histology of unloaded and early loaded partially stabilized zirconia endosseous implant in initial bone healing. J Prosthet Dent 1993; 69: 599-604.
  28. Akagawa Y, Hosokawa R, Sato Y, Kamayama K. Comparison between free standing and tooth-connected partially stabilized zirconia implants after two years' function in monkeys: a clinical and histologic study. J Prosthet Dent 1998; 80: 551-8.
  29. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. Dent Mater 2008; 24: 299-307.
  30. Jeong SM, Ludwig K, Kern, M. Investigation of the fracture resistance of three types of zirconia posts in all-ceramic post-and-core restorations. Int J Prosthodont. 2002; 15: 154-8.
  31. Heydecke G, Butz F, Hüssein A, Strub, JR. Fracture strength after dynamic loading of endodontically treated teeth restored with different post-and-core systems. J Prosthet Dent 2002; 87: 438-45.
  32. Theunissen G, Bouma JS, Winnubst AJA, Burggraaf AJ. Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics. J Mater Sci 1992; 27: 4429-4438.
  33. Raigrodski AJ. Contemporary materials and Technologies fo rall-ceramic fixed partial dentures: a review of the literature. J Prosthet Dent. 2004; 92: 557-62.
  34. Rimondini L, Cerroni L, Carrassi A, Torricelli P. Bacterial colonization of zirconia ceramic surface: an in-vitro and in-vivo study. International Journal of Oral Maxillofacial Implants 2002; 17: 793-798.
  35. Raigrodski AJ. Contemporaryall-ceramic fixed partial dentures :a review. Dent Clin N Am 2004; 48: 531-544.
  36. Raigrodski AJ, Chiche GJ. The safety and efficacy of anterior ceramic fixed partial dentures: a review of the literature. J Prosthet Dent 2001; 86: 520-525.
  37. Guazzato M, Albakry M, Swain MV, Ironside J. Mechanical properties of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia. Int J Prosthodont 2002; 15: 339-46.

**İletişim Yazarı**

Dr. Ömer Kırmalı

Cumhuriyet Üniversitesi, Diş Hekimliği Fakültesi

Protetik Diş Tedavisi AD, Sivas

omerkrml@gmail.com