

**BAŞKENT ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ ANABİLİM DALI**



**ZİRKONYUM OKSİT YÜZEYLERİN REZİN SİMANA
BAĞLANABİLME ÖZELLİKLERİNİN PLAZMA POLİMERİZASYON
YÖNTEMİ İLE GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Dt. Suphi Deniz Somay

Ankara, 2010

**BAŞKENT ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ ANABİLİM DALI**



**ZİRKONYUM OKSİT YÜZEYLERİN REZİN SİMANA
BAĞLANABİLME ÖZELLİKLERİNİN PLAZMA POLİMERİZASYON
YÖNTEMİ İLE GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Dt. Suphi Deniz Somay

Danışman: Doç. Dr. Pervin İMİRZALIOĞLU

**Bu proje Başkent Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından
desteklenmiştir.**

Proje No: D-DA08/08

Ankara, 2010

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın oluőumundan tamamlanmasına kadar her aőamasında destek ve bilgisini esirgemeyen tez danıőmanım ve değerli hocam Doç. Dr. Pervin İmirzalıoğlu'na,

Doktora eğitimimde büyük emekleri olan Başkent Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı oğretim yelerine,

Doktora tez konunun belirlenmesinde ve çalıőmalarım esnasında büyük katkıları olan Yrd Doç. Dr. Dilek keliler'e,

Çalıőmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen arkadaőlarım Ayben Őentürk, Soykan Köklü, Cem etinőahin ve Muhammet Saka'ya,

Birlikte çalıőmaktan ve vakit geçirmekten zevk duyduğum asistan arkadaőlarıma,

Her zaman yanımda olan sevgili anneme, babama ve ablama teőekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışmada zirkonya seramik yüzeylerde plazma polimerizasyon yöntemiyle oluşturulan organosilan içerikli ince filmin, rezin simanla bağlanma dayanımının incelenmesi amaçlanmaktadır.

Çalışmamızda itriya stabilize zirkonya (Y-TZP) bloklardan yüksekliği 10 mm, genişliği 5mm, kalınlığı 1mm olacak şekilde 40 adet örnek kopyalama-freze yöntemiyle hazırlandı. Tüm örnek yüzeylerine eşit şartlarda polisaj işlemi uygulanarak 600 grit silikon karbit aşındırıcılarla bitirildi. Örnekler 5 gruba ayrılarak (n=8) yüzey şartlandırma işlemleri uygulandı. Gruplar şu şekilde oluşturulmuştur: Kontrol grubunda hiçbir yüzey şartlandırma işlemi uygulanmadı (KONTROL). Yüzeyler 50 µm'lik Al₂O₃ kumu ile kumlandı (KUM), 30 µm'lik silika kaplı Al₂O₃ kumu ile kumlandı ve silan uygulandı (ROC), Plazma polimerizasyonu uygulandı (PP), Plazma aşındırma uygulandı (PA).

Örneklerin yüzey pürüzlülüğü ve oluşturulan ince film kalınlığı atomik kuvvet mikroskobu ile incelendi. Yüzeyi kaplanan örneklerin kimyasal analizi X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ile yapıldı. Damlacık yöntemi ile temas açısı ölçümleri yapıldı.

Tüm örnekler 10-metakriloksidetil-dihidrojen-fosfat içeren rezin simanla yapııştırıldı (Panavia F 2.0). Ünlversal test cihazında 0.5 mm/dk crosshead hızında mikro kesme testi uygulandı. Oluşan kırık tipleri ışık mikroskobunda x10 büyütmede incelendi. Birden fazla bağımlı değişken bulunması nedeniyle yapılan çok değişkenli varyans analizinde (MANOVA) (F=26.488, df=16, p=.0.00) gruplar arasında oluşan farkların önemli olduğu görüldü. Ortalama mikrokesme bağlanma dayanımları arasında oluşan farkların belirlenmesi için tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ve Post Hoc çoklu karşılaştırma testleri yapıldı.

Çalışmanın sonuçlarına göre, KUM grubu (7.92±1.5MPa), ROC grubu (9.25±2.11MPa), PA grubu (8.13±1.57MPa) ve PP grubunda (8.71±2.08MPa) elde edilen bağlantı kuvvetlerinin kontrol grubundan anlamlı olarak daha yüksek olduğu gözlenmiştir (p<.05). En yüksek bağlantı değeri ROC grubunda elde edilmiştir. Post

hoc testi sonuçlarına göre KUM, PP, PA gruplarının bağlanma değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark oluşmamıştır ($p > .05$). Yüzey pürüzlülüğü açısından Kontrol ve PA grupları arasında oluşan farklar dışında tüm gruplar arasında oluşan farklar istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < .05$) En düşük yüzey pürüzlülüğü değeri PP grubunda (10.2 ± 3.23 MPa) elde edilmiştir. X ışınları fotoelektron spektroskopisi analizinde, ince film yapısında Si varlığı tespit edilerek kimyasal bağlar oluşturduğu gözlenmiştir. Oluşturulan ince film tabakasının ortalama kalınlığı 96 nm olarak ölçülmüştür. Temas açısı ölçümleri değerlendirildiğinde tüm gruplar arasında oluşan farklar istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. En hidrofilik yüzeyin PA grubunda olduğu görülmüştür. Kırılma tipleri ağırlıklı olarak (%83.3) adeziv tipte oluşmuştur.

Anahtar kelimeler: Zirkonya, yüzey kaplama, mikrokese testi, atomik kuvvet mikroskobu, X ışınları fotoelektron spektroskopisi

ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate the microshear bond strength of resin cement to zirconia ceramic surfaces with plasma polymerized thin film derived from organosilicon containing monomer.

The study was performed using yttria stabilized zirconia (Y-TZP). Forty experimental Y-TZP plates approximately 10 mm in length, 5 mm in width and 1 mm in thickness were fabricated by copy milling technique. Each sample surface was metallographically polished with diamond paste and abraded with 600 grid SiC paper. 5 groups (n=8 in each group) of Y-TZP were samples randomly assigned according to the surface treatments applied which were as follows; Control group, No further treatment (Kontrol), Airborne particle abrasion with 50 μm Al_2O_3 particles (KUM), Laboratory tribochemical silica coating with 30 μm Al_2O_3 particles + silane coupling agent (ROC), Plasma polymerization (PP), Plasma etching (PA).

Surface roughness and film thickness of samples were determined by using the atomic force microscope. Surface chemistry of coated specimens was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy. Contact angle measurements were performed with sessile drop technique.

All specimens were cemented with 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen-phosphate containing resin cement (Panavia F 2.0). Microshear bond strength tests were performed with a universal testing machine at a cross-head speed of 0.5 mm/min. The failure mode was also recorded by examining each specimen at x10 magnification using stereomicroscope. The study design included multiple dependent variables therefore, a multivariate analysis of variance (MANOVA) test was performed ($F=26.488$, $df=16$, $p=.000$) Then, the differences in mean microshear bond strength values of each group were analyzed using One-way analysis of variance (ANOVA) followed by Post Hoc multiple comparisons.

The average bond strengths and the standard deviations (mean \pm SD MPa) of the four experimental groups were as follows: KUM (7.92 \pm 1.6 MPa), ROC (9.25 \pm 2.12

MPa), PP (8.13 ± 1.58 MPa), PA (8.72 ± 2.08 MPa). All four experimental groups had higher microshear bond strength values than the control group (5.84 ± 1.37 MPa), ($p < .05$). The post hoc test results showed that KUM, PP, and PA were not significantly different in terms of bond strength ($p > .05$). PP showed the lowest average surface roughness (10.2 ± 3.23 MPa). All four experimental groups were significantly different from each other and the control group related to surface roughness ($p < .05$) with one exception. The surface roughness values of the PA group revealed similar values with the control group specimens ($p > .05$). X-ray photoelectron spectroscopy data showed the presence of Si and chemical bonds in plasma polymerized thin film structure. The thickness of thin film was measured as 96 nm. Contact angle measurements showed all groups were significantly different from each other ($p < .05$) and the highest average hydrophilic surface character was obtained from the PA group (52.01 ± 1.13 MPa). Failure modes were predominantly (%83.3) adhesive.

Keywords: Zirconia, surface coating, microshear test, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy

İÇİNDEKİLER

Teşekkür	iii
Özet	iv
Abstract	vi
İçindekiler	viii
Kısaltmalar ve Simgeler Dizini	x
Şekiller dizini	xi
Tablolar dizini	xiii
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	
2.1. Dental seramikler	3
2.2. Tam Seramiklerin Geliştirilmesi	4
2.3. Dental Seramiklerin Sınıflandırılması	4
2.3.1. Silikat Seramikler	5
2.3.1.1. Feldsparlar	5
2.3.1.1.1. Konvensiyonel Feldspar seramikler	5
2.3.1.1.2. Yüksek Dirençli Feldspar seramikler	5
2.3.1.2. Alümina Seramikler	6
2.3.2. Oksit Seramikler	6
2.3.2.1. Alüminyum Oksit Seramikler	6
2.3.2.2. Zirkonyum Oksit Seramikler	7
2.4. Tam Seramik Restorasyonlarda Simantasyon	9
2.5 Silan bağlayıcı ajanlar	11
2.6 Seramiklere uygulanan yüzey hazırlıkları	12
2.6.1 Elmas döner aletler ile pürüzlendirme	13
2.6.2 Asitle pürüzlendirme	13
2.6.3 Alüminyum oksit (Al₂O₃) ile kumlama	13
2.6.4 Tribokimyasal Silika Kaplama	14
2.7 Plazma yüzey şartlandırma yöntemleri	15
2.8 Yüzey analiz yöntemleri	17

2.8.1 Taramalı Elektron Mikroskopları (SEM)	17
2.8.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)	17
2.8.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM)	18
2.8.4 Profilometre Analizi	19
2.8.5 Temas Açısı Ölçümü	19
2.8.6 X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	20
2.9 Bağlanma Dayanımı Testleri	21
3. GEREÇ VE YÖNTEM	23
3.1. Zirkonyum oksit örneklerin hazırlanması	23
3.2. Zirkonyum oksit örneklerin sinterlenmesi	24
3.3. Zımparalama ve parlatma işlemleri	24
3.4. Zirkonyum örneklerin yüzey hazırlıklarının yapılması	27
3.4.1. Kontrol grubu	27
3.4.2. Kumlama grubu	28
3.4.3. Tribokimyasal silika kaplama grubu	28
3.4.4. Plazma polimerizasyon grubu	29
3.4.5. Plazma aşındırma grubu	31
3.6. AKM ile yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı ölçümü	31
3.7. XPS analizi	32
3.8. Temas açısı ölçümleri	32
3.9. Örneklerin simantasyonu	33
3.10. Mikro-kesme testi	33
3.11. Kırılma tiplerinin değerlendirilmesi	34
3.12. İstatistiksel analiz	35
4. BULGULAR	36
4.1. Yüzey pürüzlülüğü ve ince film kalınlığı ölçümü sonuçları	36
4.2. XPS analizi sonuçları	41
4.3. Temas açısı ölçümü sonuçları	44
4.4. Mikro-kesme testi sonuçları	47
4.5. Kırılma tiplerinin gruplara göre dağılımı	47
5. TARTIŞMA	49
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	58
7. KAYNAKLAR	60

KISALTMALAR VR SİMGELER DİZİNİ

nm: Nanometre

µm: Mikrometre

Å: Angström

°C: Santigrat derece

MPa: Megapaskal

mbar: Milibar

KW: Kilowatt

Ra: Ortalama yüzey pürüzlülüğü parametresi

XPS: X ışınları fotoelektron spektroskopisi

AKM: Atomik kuvvet mikroskobu

SiC: Silikon karbit

DLC: Elmas benzeri karbon

ml: Mililitre

eV: Elektron volt

sn: Saniye

dk: Dakika

Hz: Hertz

He: Helyum

Ne: Neon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Tribokimyasal silika kaplama	14
Şekil 2.2: AKM'nin çalışma prensibi	18
Şekil 2.3: Temas Açısı	19
Şekil 2.4: XPS çalışma prensibi	20
Şekil 3.1: Zirkonzahn blok (ZirkonZahn, İtalya)	23
Şekil 3.2: Sinterleme öncesi örneklerin hazırlanması	23
Şekil 3.3: Sinterleme fırını	24
Şekil 3.4: Akrilik kalıp hazırlama cihazı	25
Şekil 3.5: Örneklerin akrilik rezin içine gömülmesi	25
Şekil 3.6: Örnek parlatma cihazı	26
Şekil 3.7: Örnek kesme cihazı	26
Şekil 3.8: Akrilik bloktan çıkartılan zirkonya örnekler	26
Şekil 3.9: Rocatec soft	28
Şekil 3.10: Kuşlama ünitesi	29
Şekil 3.11: Silan bağlanma ajanı	29
Şekil 3.12: Yüksek akım kesikli ışımaya plazma sistemi reaktörü	30
Şekil 3.13: AKM cihazı	31
Şekil 3.14: XPS cihazı	32
Şekil 3.15: Temas açısı ölçüm cihazı	33
Şekil 3.16: Üniversal test cihazı	34
Şekil 3.17: Mikrokesme testi düzeneği	34
Şekil 3.18: Tek yüzeyi içeren adeziv başarısızlık	35
Şekil 3.19: İki yüzeyi içeren koheziv başarısızlık	35
Şekil 4.1: Kontrol grubu AKM görüntüsü	37
Şekil 4.2: KUM grubu AKM görüntüsü	37
Şekil 4.3: ROC grubu AKM görüntüsü	38
Şekil 4.4: PP grubu ince film sınırı optik görüntüsü	38
Şekil 4.5: PP grubu AKM görüntüsü	39
Şekil 4.6: PP Grubu İnce film sınırı AKM görüntüsü	39
Şekil 4.7: PP Grubu Çizgisel profil analizi	40
Şekil 4.8: Plazma aşındırma grubu AKM görüntüsü	40

Şekil 4.9: Kontrol grubu XPS analizi bulguları	41
Şekil 4.10: PP grubu XPS analizi bulguları	42
Şekil 4.11: Si atomunun yaptığı kimyasal bağlar	43
Şekil 4.12: ROC grubu XPS analizi bulguları	44
Şekil 4.13: Kontrol grubu temas açısı görüntüsü	45
Şekil 4.14: KUM grubu temas açısı görüntüsü	45
Şekil 4.15: ROC grubu temas açısı görüntüsü	46
Şekil 4.16: PP grubu temas açısı görüntüsü	46
Şekil 4.17: PA grubu temas açısı görüntüsü	46

TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1: Yüzey pürüzlülüğü bulgularının istatistiksel değerlendirilmesi	36
Tablo 4.2: Kontrol grubu atomik yüzdeleri	41
Tablo 4.3: Plazma polimerizasyon grubu atomik yüzdeleri	42
Tablo 4.4: ROC grubu atomik yüzdeleri	44
Tablo 4.5: Ortalama temas açısı bulgularının istatistiksel değerlendirmesi.	45
Tablo 4.6: Mikrokesme testi sonuçları istatistiksel değerlendirilmesi	47
Tablo 4.7: Kırılma tiplerinin değerlendirilmesi	48

1.GİRİŞ

Zirkonyum seramikler yüksek kırılma dayanımı ve kırılma tokluğu gibi üstün mekanik özellikleri nedeniyle implant gövdesi yapımında ve tam seramik sistemlerin yapımında altyapı materyali olarak geniş kullanım alanı bulmaktadır. (1-4)

Tam seramik restorasyonlarla ilgili klinikte görülen birçok başarısızlık restorasyonun iç yüzeyi veya simantasyon kaynaklıdır (5,6). Klinikte tutuculuk gerektiren durumlarda fiziksel tutuculuğun yanısıra kimyasal bağlantı da gerekmektedir. Yüksek kristal faz içeriği nedeniyle, geleneksel asitle pürüzlendirme ve silan uygulamasına karşı direnç gösteren zirkonyum restorasyonlarda kuvvetli ve uzun süreli bir rezin bağlantısı oluşturmak güçtür. Bağlantı dayanımını arttırmak için yapılan çeşitli yüzey şartlandırma işlemlerinde önemli bir gelişme elde edilemediği bildirilmiştir. Bu konuda kabul gören sınırlı sayıda yöntem arasında Al_2O_3 ile mikro mekanik pürüzlendirme ve yapay yaşlandırma prosedürlerine dirençli fosfat monomeri içeren rezin simanların kullanımı bulunmaktadır. Ayrıca zirkonyum yüzeyinin silika ile kaplanarak silan bağlantısı için uygun duruma getirilmesiyle bağlanma kuvvetlerinde artış kaydedildiği bildirilmektedir (7,8).

Son zamanlarda bağlantı dayanımının artırılmasında bu yöntemlere ilave olarak plazma kaynaklı yüzey modifikasyon teknikleri kullanılmaya başlanmıştır (9,10).

Plazma aşındırma yöntemi, çeşitli materyallerin yüzey temizliği ve sterilizasyonunda kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde elde edilen yüzeyler, orjinal yüzeylerle aynı fiziksel ve kimyasal özellikleri taşıırken, yüzey enerjisi artar (11,12).

Plazma polimerizasyonu yöntemi, plazmadaki organik bir bileşiğin polimerize olduğu ve bir madde üzerine çöktüğü kaplama yöntemidir. Bu yöntemin en önemli avantajı uniform, kararlı yapıda ve nanometre seviyesinde kaplamalar

elde edilebilmesidir. Uygun plazma yüzey işlemleriyle kimyasal özellikler, optik yansımaya, adezyon, sürtünme katsayısı, yüzey enerjisi, sertlik ve biyouyumluluk gibi özellikler elde edilebilir (11,13).

Zirkonyum seramiklerde plazma polimerizasyonu yöntemi uygulanan tek çalışmada bağlantı dayanımının arttığı görülmüşse de rağmen bağlanma mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Yazarlar bu konuda yeni çalışmalara ihtiyaç olduğunu belirtmektedir (9).

Çalışmamızda, zirkonyum seramik yüzeyine uygulanan çeşitli yüzey şartlandırma yöntemlerinin rezin siman bağlantısına etkisinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Bunun yanısıra oluşan yeni yüzeylerin, ıslanabilirliklerinin ve pürüzlülük değerlerinin incelenerek, zirkonyum yüzeyinde kimyasal değişim beklenen grupların incelenmesi yapıldıktan sonra tüm yüzey şartlandırma yöntemlerinin karşılaştırılması planlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.Dental seramikler

Seramik, bir veya daha fazla metalin, oksijen gibi metal olmayan elementlerle kombinasyonu olarak tanımlanan cam içerikli bir materyaldir. Dental seramikler (porselen) temel olarak camsı matriksi oluşturan silikon-oksijen ağından (SiO_4) ve porselene fırınlama ısısı, vizkozite, devitrifikasyon direnci gibi özellikleri veren çeşitli oksitlerden oluşur. Bu oksitler genellikle potasyum, sodyum, kalsiyum, alüminyum ve borik oksitlerdir. Bunlar aynı zamanda porselenin erime ısını düşüren cam modifiye edici bileşen olarak görev yapar (14).

Dental seramikler kimyasal stabilitesi, termal genişleme katsayısının diş dokusuna yakın olması, düşük termal iletkenliği, korozyon direnci, azalmış plak birikimi, renk stabilitesi ve yüksek baskı direncinin yanısıra translüsensi ve ışık geçirgenliği gibi üstün estetik özellikleri nedeniyle sabit estetik restorasyonların yapımında önemli bir rol oynamaktadır. Dental seramikler, yük altında baskı kuvvetlerine dayanıklı olmasına rağmen gerilim kuvvetlerine karşı dayanıksızdır. Gerilme tipi başarısızlıklar seramiklerde en sık rastlanan kırılma tipidir. Bu nedenle 1960'ların başlarında Weinstein ve ark. tarafından seramiklerin estetiğinden ve metal altyapının döküm hassasiyeti ile dayanıklılığında faydalanmak amacıyla metal-seramik restorasyonlar geliştirilmiştir (14). Metal-seramik restorasyonlar, diş preparasyonu üzerine oturan metal altyapı ve bunun üzerine fırınlanan seramikten oluşur. Geniş kullanım alanı bulan metal-seramik restorasyonlardaki metal altyapının ışık geçirgenliğini azaltması, metal marjinlerin görünmesi, seramiğin metal tarafından renk değiştirmesi, metal-seramik arasında bağlantı başarısızlıkları gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu olumsuzluklar nedeniyle metal-seramik restorasyonlara alternatif sistemlerin arayışına geçilmiştir (14-16).

2.2 Tam Seramiklerin geliştirilmesi

Tam seramik kronlarda elde edilen başarı ve hastalardan gelen metal içermeyen estetik restorasyon talepleri, tam seramik sistemlerin gelişmesine sebep olmuştur. Bu sistemlerin başarısı günümüzde hala uzun süreli klinik çalışmalarla değerlendirilmektedir (17).

İlk tam seramik kron Charles Land tarafından 1886 yılında geliştirilerek porselen jaket kron adını almıştır. Diş hekimliğinde uzun yıllar en estetik restorasyon olarak kullanılan porselen jaket kronların kırılma dayanımının düşük olması kullanımlarını anterior tek diş restorasyonlarla sınırlamıştır (15). Mc Lean ve Hughes 1965 yılında feldspatik seramiğe çeşitli oranlarda alumina kristalleri ilave ederek seramiğin mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirmiştir. Bu çalışmada %97 alumina kristali içeren altyapı üzerine fırınlanan seramiklerin kırılma dayanımının geleneksel restorasyonlarda kullanılan seramiklere göre 5 kat daha yüksek olduğu bildirilmiştir (18).

McLean (19).1982 yılında sabit protezlerde konnektör bölgesinde görülen kırılma problemini azaltmak amacıyla platin folyo ile güçlendirilmiş alimuna sabit protezleri sunarak metal altyapı ihtiyacını ortadan kaldırmaya çalışmıştır. Bağlantı bölgelerinde görülen yüksek kırık oranından dolayı bu tipteki restorasyonların kullanımı jaket kronlarla sınırlı kalmıştır

İlerleyen yıllarda dental seramiklerdeki gelişmeler tam seramik protezlerde kullanılacak yüksek dayanımlı yeni altyapı materyallerinin gelişimine yol açmıştır. Tam seramik sistemlerde materyal özelliklerinin geliştirilmesi ile yüksek kırılma dayanıcı, sertlik gibi avantajlar elde edilmiş ve bu sistemler posterior restorasyonlarda da kullanılmaya başlanmıştır (17,20).

2.3. Dental Seramiklerin Sınıflandırılması

Font ve ark' nın yaptığı sınıflandırmaya göre dental seramikler içeriklerine göre silikat seramikler ve oksit seramikler olmak üzere 2 temel gruba ayrılır (21).

2.3.1. Silikat Seramikler

Silikat seramiklerin genel olarak kuartz, feldspar ve kaolinden oluşur. Ana yapıyı oluşturan temel bileşen ise silisyum dioksittir. Bu tip seramikler camsı faz tarafından çevrelenen kristallerden oluşan heterojen materyallerdir. Silikat seramikler içeriklerine göre feldspar ve alumina seramikler olarak sınıflandırılır.

2.3.1.1. Feldspar

Bu gruptaki temel elemanlar % 11-17 oranındaki alumina ile birlikte % 46-66 oranında silika oksit veya kuartzdır. Feldspar seramikler iki alt gruba ayrılır:

2.3.1.1.1. Konvansiyonel feldspar seramikler

Estetik yönden oldukça iyi olmalarına karşın ana problem kırılma dayançlarının düşük olmasıdır (56.5 MPa). D-SING, Vintage, Luxor, Duceram, Flexoceram, Vivodent PA, IPS Classic ve Empress Esthetic konvansiyonel feldspar seramiklere örnek ürünlerdir.

2.3.1.1.2. Yüksek dirençli feldspar seramikler

a) Lössit kristalleriyle güçlendirilmiş feldspar seramikler

Bu gruptaki seramikler kimyasal yapılarında % 68 kuartz ve % 18 oranında alüminyum oksit içerirler. Basınç ile şekillendirme yöntemiyle hazırlanan bu materyallerde porözite düşürülerek yeterli ve tekrarlanabilir hassas uyum elde edilmiştir. Soğuma ve presleme aşamalarında cam matris içinde bulunan lösit kristallerinin uyumlu dağılımı gözlemlenebilirken translüsensi olumsuz yönde etkilenmeden materyalin dayanıcının artırılması sağlanmıştır. Materyalin eğilme direnci 160-300 MPa civarındadır. Bu tip seramiklere örnek olarak IPS-Empress I, Optec HSP, Mirage, Finesse, Cergogold verilebilir.

b) Lityum Oksitle Güçlendirilmiş Feldspar seramikler

% 57-80 kuartz, % 11-19 lityum oksit ve % 0-5 oranında aluminyum oksitten oluşan seramiklerdir. Materyalin % 60' ını oluşturan kristal partiküllerinin yoğun ve homojen bir şekilde birbirine bağlanmış yapıları sayesinde eğilme direnci 320-450 MPa'a kadar yükselmiştir. Bu tip seramikler yalnızca restorasyon altyapılarının şekillendirilmesinde kullanılırken üstyapıların hazırlanmasında flor apatit seramikleri kullanılmaktadır. IPS Empress II ve Style-Press bu tip seramiklere örnek olarak verilebilir.

2.3.1.2. Alumina seramikler

Bu seramikler konvansiyonel alumina seramikleri ile içerik olarak aynıdır. %40-85 oranında yüksek miktarda alumina içerirken silika oksit konsantrasyonu %60'tan %15'e düşürülmüştür. Tam kronların ve fasetlerin yapımında kullanılırlar. Vitadur N, Alpha Vitadur, NBK 1000, Vita Omega 900 alumina seramik grubundandır.

2.3.2. Oksit Seramikler

Oksit seramikler hem aluminyum oksit, zirkonyum oksit, titanyum oksit gibi basit oksitleri hem de spinel, ferrit vb. gibi kompleks oksitleri içerir. Aynı terim oksit komponentlerle karıştırılmış seramikleri tanımlarken de kullanılmaktadır. Bunlar porselenin zayıf yapısından sorumlu olan camsı fazı çok az bulunduran veya hiç bulundurmeyen polikristal yapıda materyallerdir. Çok opak olmaları nedeniyle seramik restorasyonların sadece altyapılarında kullanılmaktadırlar.

2.3.2.1. Aluminyum Oksit Seramikler

Tam seramiklerin kırılma dayanımının geliştirilmesi amacıyla yapılarındaki alumina miktarı arttırılmıştır. Yüksek dayanıklılığa sahip aluminyum oksit seramikler, sabit protezlerde koping ve altyapı materyali olarak kullanılır (18). Genel olarak %15'den az silika içeren seramikler silikat seramik olarak tanımlanmazlar. Aluminyum oksit veya zirkonyum oksit gibi metal oksitler, yüksek

dayanımlı seramiklerde yapıya güçlendirici olarak ilave edilmezler. Ana yapının matriksini oluştururlar (22).

Bu seramiklerden In-Ceram Alumina % 85 oranında aluminyum oksit partikülü içerir. Yüksek alumina içeriği sayesinde eğilme direnci 400-600 MPa' a kadar yükselmiştir. In-Ceram Spinel'de alumina içeriğinin aluminyum oksit ve magnezyum karışımı ile yer değiştirmesi ile seramik altyapının ışık geçirgenliği arttırılmıştır. In-Ceram Zirkonya'da % 67 oranında aluminyum oksit ve % 33 oranında zirkonyum oksit bulunmaktadır. Eğilme direnci 600-800 MPa arasındadır. Procera All Ceram ise % 99.9 oranında aluminyum oksit içerir. Yapısında camsı faz bulunmaz ve eğilme direnci 680 MPa'dır (21,23,24).

2.3.2.2. Zirkonyum Oksit Seramikler

Bir metal oksit olan zirkonya (zirkonyum oksit, ZrO_2), ilk defa 1789 yılında Alman kimyager Martin Heinrich Klaproth tarafından tanımlanmıştır. Zirkonyum oksitin ilk kez tıbbi amaçlarla kullanılması 1969 yılında ortopedi alanında kalça protezlerinde titanyum veya aluminyum yerine yeni bir materyal olarak önerilmesiyle gerçekleşmiştir (1,25).

Zirkonya, diş hekimliğinde restoratif materyal olarak kullanılması ile birlikte gün geçtikçe önem kazanmıştır. Zirkonyum oksit seramikler üstün fiziksel özellikleri (yüksek esneme, gerilme ve basma dayanımı), biyouyumluluğu ve estetiği ile restoratif diş hekimliğinde geniş kullanım alanı bulmuştur. Kron-köprü protezlerinde alt yapı materyali olarak; estetiğin önemli olduğu anterior restorasyonlarda, endodontik post amacıyla, ayrıca son zamanlarda implant dayanağı ve bar yapımında da kullanılmaya başlanmıştır. Zirkonya altyapılar metal altyapılarla karşılaştırıldığında radyografik değerlendirme yapabilmeye, siman artıklarının ve sekonder çürüklerin teşhis edilmesine izin verecek biçimde radyoopaktır (26) Günümüzde dişhekimliğinde kullanılan seramik materyaller içerisinde en üstün mekanik özelliklere sahip olan zirkonya, mekanik özellikleri bakımından metallerle, renk açısından ise dişlerle benzerlik gösterir. Zirkonyanın çekme dayanımı 900-1200 MPa, basma dayanımı 2000 MPa civarındadır (1,27).

Zirkonya, monoklinik (M), kübik (C) ve tetragonal (T) olmak üzere 3 formda bulunabilen polimorfik bir maddedir. Saf zirkonya oda sıcaklığında monoklinik fazdadır ve 1170°C'ye kadar bu fazda stabil kalır. Bu sıcaklığın üzerinde 2370°C'ye kadar tetragonal fazda, 2370°C ile erime sıcaklığı arasında ise kübik fazda bulunur. Saf zirkonya seramiklerde soğuma esnasında 100°C ile 1170°C arasındaki bir sıcaklıkta tetragonal-monoklinik (T-M) transformasyon meydana gelir. Bu faz değişimi ile birlikte yüksek internal streslere neden olabilecek % 1-5'lik hacimsel bir artış oluşmaktadır. Meydana gelen hacimsel artış saf zirkonyada stres oluşumuna ve buna bağlı çatlaklara sebep olduğundan oda sıcaklığında zirkonyanın tetragonal fazda stabil kalmasını sağlamak için içeriğine CaO, MgO ve CeO₂ ve Y₂O₃ gibi stabilize edici oksitler ilave edilmiştir. Bu oksitlerin ilaveleri ile karma fazlar elde edilirken %3 oranında Y₂O₃ ile stabilize edilen zirkonyanın oda sıcaklığında sadece tetragonal fazda kalması sağlanmıştır. Kısmen Y₂O₃ ile stabilize edilen zirkonyanın (Y-TZP) esneme dayanımı ve kırılma tokluğu oldukça yüksektir (1,28).

T-M transformasyon aynı zamanda hacimsel genişlemeye bağlı oluşan çatlakla yük gelmesiyle de oluşabilir. Böylece T-M transformasyon sayesinde çatlak kısmen kapanır, buna dönüşüm sertleşmesi denir (29-31).

Y-TZP zirkonya bilgisayar destekli tasarım / bilgisayar destekli üretim (CAD/CAM) sayesinde 2 farklı şekilde üretilebilmektedir. İlk yöntemde normal boyutlarından daha büyük hazırlanan altyapılar bilgisayarda tasarlanarak yarı sinterlenmiş zirkonya blokların tornalanmasıyla elde edilir. Altyapılar beklenen nihai boyutlarına ulaşana kadar %20-25 lineer büzülme gösterir. Tam sinterize bloklara göre daha yumuşak olan yarı sinterize bloklarla çalışmak hem tornalama süresini kısaltır hem de bu işlem sırasında kullanılan frezlerin aşınma miktarını azaltır. Dolayısıyla maliyetin azaltılması gibi avantajları bulunmaktadır. Tam sinterize bloklarla çalışılması ise malzemenin mikroyapısını ve dayanıklılığını olumsuz etkileyebilir (32-36).

2.4. Tam Seramik Restorasyonlarda Simantasyon

Diş hekimliğinde klinikte karşılaşılan başarısızlıkların birçoğu simantasyondan veya restorasyonların iç yüzeyinden kaynaklanmaktadır. Kullanılan yapıştırma simanı ile seramik materyal arasındaki bağlantının bütünlüğü restorasyonun ömrü açısından kritik önem taşır. Bu nedenle simantasyondan kaynaklanan başarısızlıkların önlenmesi amacıyla güvenilir yüzey hazırlığı yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (5). Diş hekimliğinde simanlardan beklenen özellikler arasında; benzer olmayan materyaller arasında güvenilir bağlanma, basma ve gerilme kuvvetlerine dayanım, adeziv ve koheziv başarısızlıklar sonucu restorasyonun yerinden çıkmasını önleyecek kırılma tokluğu, diş veya restorasyon yüzeyini yeterli miktarda ıslatabilme, yeterli film kalınlığı ve vizkozite, yeterli çalışma ve sertleşme zamanı ve biyouyum bulunmaktadır (37).

Sabit protezlerin yapıştırılması için kullanılan simanlar geleneksel ve adeziv sistemler olmak üzere 2 ana grupta incelenebilir. Geleneksel simanlar fosfat, fenolat ve polikarboksilat alt başlıklarında incelenirken rezin simanlar polimetilmetakrilat ve dimetakrilat gruplarına ayrılır (38).

Rezin simanlar yapı ve özellikleri bakımından geleneksel restoratif kompozitlere benzerler ve Bis-GMA, TEGDMA, UDMA gibi inorganik doldurucuların organik bir matriks içine gömülmesiyle elde edilirler. İnorganik doldurucu miktarının azalması simanın akışkanlığını ve ıslatabilirliğini arttırarak restorasyonun uygun pozisyonda yerleşebilmesini sağlar. Doldurucu oranının arttırılması polimerizasyon büzülmesini azaltır, marjinal bölgede aşınma direncini arttırır ve artık simanın uzaklaştırılmasını kolaylaştırır (39).

Dimetakrilat simanlar genellikle Bis-GMA içermektedir. Bunun yanı sıra çeşitli oranlarda doldurucular içeren monomerlerden oluşurlar. Bu tip simanların kimyasal, ışıkla veya hem kimyasal hem ışıkla polimerize olan (dual) tipleri bulunmaktadır.

Kimyasal sertleşen rezin simanlar karıştırılmaya hazır iki pat halinde bulunurlar. Baz patı içerisinde aromatik tersiyer amin, katalizör patında benzoil

peroksit bulunur. Bu simanların klinik kullanım alanları arasında ışık geçirgenliğinin mümkün olmadığı yüksek dayanıma sahip restorasyonlar, metal restorasyonlar, maryland köprüler, kök içi postlar yer alır. Çalışma süreleri sabittir. Yapılarında bulunan amin grubu zaman içerisinde renklenmeye sebep olabilmektedir.

Işıkla sertleşen rezin simanların renk stabilitesi ve çalışma zamanı yönünden avantajları bulunmaktadır. Bu simanlar tek pat şeklinde kullanıma sunulmuştur. Reaksiyon başlatıcı olarak genellikle ışığa duyarlı kamforokinon maddesi kullanılır. Reaksiyonun başlaması organik aminler tarafından hızlandırılır.

Dual sertleşen rezin simanlar kimyasal ve ışıkla sertleşen rezin simanların özelliklerini birleştirmek için geliştirilmiştir. Çift patlı sistemler şeklinde kullanılmaktadır. Baz patında genellikle kamforokinon, alifatik aminler ve tersiyer aminler bulunur. Katalizör patı benzoil peroksit içerir. Çalışma zamanının kontrol edilebilir olması ve ağız içinde ışığın ulaşmadığı bölgelerde yeterli sertleşebilme özelliği avantajları arasında yer alır. Dual sertleşen rezin simanlar ışıkla sertleştirildiğinde polimerizasyon miktarlarında, yüzey sertliği ve aşınma direncinde artış olduğu bildirilmiştir. Dual sertleşen rezin simanlar kimyasal sertleşmeye bırakıldığında sertleşme reaksiyonu yavaşlayıp su emilimi artmaktadır (39,40).

Feldspatik seramikler, lösit ile güçlendirilmiş seramikler ve lityum silikat ile güçlendirilmiş seramikler gibi geleneksel cam-seramik restorasyonların simantasyonunda kullanılan yöntemler, seramik rezin bağlantısı oluşturulmasında oldukça başarılıdır. Camsı faz içeren bu seramikler hidroflorik asitle pürüzlendirilebilmekte böylece mikromekanik tutuculuğun sağlanabilmesi için gerekli yüzey pürüzlülüğü elde edilebilmektedir. Pürüzlendirilmiş yüzeye silan uygulanmasıyla porselen ile diş yapısı arasında kimyasal bağlantı sağlanarak istenilen tutuculuk elde edilir. Sınırlı esneme dayanımına ve kırılma yapıya sahip cam-seramik restorasyonların simantasyonunda rezin simanların kullanılması ile restorasyonların kırılma dayanımının ve klinik performanslarının arttığı gösterilmiştir (5,7,10,17).

Zirkonya restorasyonlar cam fazı içermediğinden geleneksel seramiklerde kullanılan asitle pürüzlendirme ve silanizasyon işlemlerine karşı dirençlidir.

Zirkonya gibi yüksek dayanıma sahip restorasyonların simantasyonunda çinko fosfat veya cam iyonmer gibi geleneksel simanlar da kullanılabilir. Geleneksel simanların retansiyon kalitesi, simanın fiziksel dayanımına ve mikromekanik retansiyonuna bağlıdır. Klinikte retansiyon kaybı yaşanan durumlarda, kısa dayanak dişlerin varlığında, rezin bağlı köprüler veya laminate veneer restorasyonlar gibi tedavi seçeneklerinde diş ve restoratif materyal arasında uzun süreli ve kuvvetli bir bağlantının sağlanması için rezin simanların kullanımı önerilmektedir (37,41).

Rezin simanların ve çeşitli adeziv sistemlerin (Panavia, Kuraray / RelyX, 3M Espe) bağlantı kuvvetini arttırmak için içeriğine kimyasal bağlantı oluşturan 10-metakriloksidil-dihidrojen-fosfat monomeri (MDP) eklenmiştir. Bu bileşiğin metal alaşımlarına ve mine, dentin yapısına bağlanmada oldukça etkili olduğu belirtilmektedir. MDP yapısında;

- 1- Polimerizasyonu sağlayan terminal çift bağlanma grupları
- 2- Hidrofobik ve hidrofilik özellikler arasındaki hassas dengeyi belirleyen hidrofobik alkalin grupları
- 3- Diş yapısını demineralize ederek minedeki kalsiyum ve hidroksiapatit ile kimyasal bağlanmayı sağlayan asidik özellikte hidrofilik fosfat grupları içerir (42).

Kern ve Wegner (7) 1998'de yaptıkları çalışmada, MDP içeren rezin simanların kumlanmış zirkonya seramik yüzeyine geleneksel Bis-GMA rezin simanlardan daha iyi bağlandığını görmüşlerdir. MDP, yapısındaki fonksiyonel fosfat ester grubu sayesinde asite dirençli seramiklerde bulunan metal oksitlerle doğrudan bağlantı kurabilme özelliğine sahiptir. Fakat bu bağlantının uzun dönemli in-vivo sonuçları ve hidroliz karşısındaki davranışı hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır.

2.5 Silan bağlayıcı ajanlar

Silanlar, Si (silisyum) atom veya atomları içeren çift fonksiyonlu (dual reaksiyon) organik bileşiklerdir. Silanın organik fonksiyonel kısmı rezin simanın organik matriksiyle reaksiyona girerken, alkali grupları inorganik maddelerle genellikle kovalent bağlar oluşturacak biçimde reaksiyona girer. Dual reaksiyon özellikleri sayesinde organik ve inorganik matriksler arasındaki bağlantıyı arttırlar. Bunlar boyutlarına, işlevlerine, içeriklerine ve uygulandıkları yüzeylere göre “primer” ya da “coupling agent” adını alırlar.

Zirkonya, alumina gibi yüksek dayanımlı seramikler hidroflorik asit ve silanizasyon işlemlerine karşı dirençlidir. Camsı faz içeren seramiklerin yüzey hazırlığında kullanıldıklarında, silan molekülünün yapısındaki inorganik gruplar (metoksi-O-CH₃) seramik yüzeyindeki silika yapısı ile reaksiyona girerek siloksan ağını (-Si-O-Si-) oluştururlar. Aynı zamanda fonksiyonel grupları, (metakrilat grubu) rezin organik matriksi ile karşılıklı reaksiyona girerek seramik-rezin bağlantısını arttırlar. Silan bağlı ajanlar uygulandığı malzemenin yüzey gerilimini azaltıp, ıslanabilirliği ve yüzey enerjisini arttırarak etkin bir yapışma sağlarlar. Silanlar temelde hem hidrofilik hem de hidrofobik özellik gösterirler.

Silanlar ortamdaki nemle hidrolize (aktive) olurlar, böylece su ile silanın alkil grupları reaksiyona girerek asidik silanol gruplarını (Si-OH) oluşturur. Bu reaksiyonun yan ürünü olarak alkol açığa çıkar. Oluşan siloksan tabakasının film kalınlığı silan solüsyonunun konsantrasyonuna bağlıdır. Diş hekimliğinde kullanılan silanlar genelde monofonksiyonely-metakriloksipropil trimetoksisilandır (3-MPS). MPS kimyasal ve fiziksel coupling (birleştirici) özellikleriyle metal-kompozit, seramik-kompozit ve kompozit-kompozit arasındaki bağlanmayı arttırmak için kullanılır (6,43).

2.6 Seramiklere uygulanan yüzey hazırlıkları

Güçlü bir seramik-rezin bağlantısı mikromekanik yüzey kilitlemesine ve kimyasal bağlantı için gerekli olan seramik yüzeylerin aktivasyonuna bağlıdır (41).

Genel olarak bir sıvının yüzey gerilimi, uygulandığı malzemenin yüzey enerjisinden düşük ise sıvının kendiliğinden malzemenin yüzeyinde yayılması beklenir. Yüzey enerjisi, malzemenin yüzey pürüzlülüğüne ve kimyasal yapısına bağlıdır. Islanabilirliğin artması için malzemenin yüzey enerjisinin yüksek olması gerekir. Diş hekimliğinde simantasyon işlemleri öncesinde birçok durumda yüzeylerde bulunan artık maddeler, yağlar ve proteinlerden dolayı yüzey enerjisi düşer. Başarılı bir bağlantı için mikromekanik retansiyon ile birlikte simanın yeterli derecede yüzey ıslatabilirliğine ve yorulma direncine sahip olması gerekmektedir (6,41).

2.6.1 Elmas döner aletler ile pürüzlendirme

Seramik yüzeylerinin elmas frezlerle aşındırılması ile mekanik bağlantı sağlanır. Elmas frezler kullanıldığında diğer yöntemlere göre gözle görülebilir daha pürüzlü yüzeyler elde edilmiştir. Bunun sonucunda rezin siman-seramik bağlantısının arttığı bildirilmiştir (44).

2.6.2 Asitle pürüzlendirme

Feldspatik ve cam seramikler gibi geleneksel seramiklerde başarılı rezin bağlantısı sağlayabilmek için yüzeyin %2,5-%10'luk hidroflorik asit ile 2-3 dakika pürüzlendirilip silan uygulanması önerilmektedir. Yüzeyinin hidroflorik asitle dağlanmasıyla seramiğin cam matriksi çözünerek kristal yapısı açığa çıkmaktadır. Oluşan mikro gözeneklere rezin simanın dolarak sertleşmesi seramik-rezin bağlantısını güçlendirmektedir (41). Klasik seramiklerin asitle pürüzlendirilebilmesi ve adeziv olarak yapıştırılabilmesi, bu restorasyonların klinik güvenilirliklerini ve başarılarını önemli ölçüde arttırırsa da, asitle pürüzlendirmenin zirkonya seramikler üzerine bir etkisi olmadığı bilinmektedir (14,45,46).

2.6.3 Alüminyum oksit ile kumlama

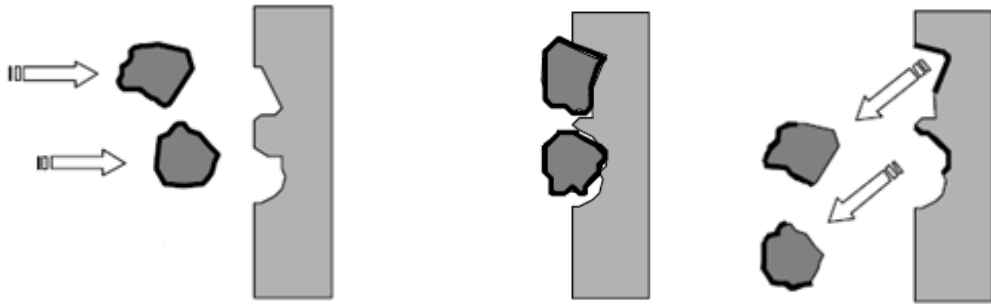
Alüminyum oksit (Al_2O_3) ile kumlama yöntemi kullanılarak rezin bağlantısı için gerekli yüzey alanı ve yüzey enerjisi arttırılarak mikromekanik kilitlenme için gerekli olan yüzey pürüzlülüğü sağlanabilir. Kumlama yoluyla, yüzeydeki yumuşak

ve kontamine tabakalar kaldırılır. Bu işlem aynı zamanda yüzey gerilimini azaltır ve yüzeyin ıslanabilirliğini artırır. Hem laboratuvar hem de hasta başında uygulanabilen bu yöntemde 30-250 µm boyutlarında Al₂O₃ partikülleri kullanılır. Alumina ve zirkonya seramiklerde, kumlama ve MDP fosfat monomeri içeren rezin simanların kullanılması ile dayanıklı ve uzun süreli bağlantı elde edilebilmiştir (5).

2.6.4 Tribokimyasal Silika Kaplama

Seramik yüzeyine yapılan yüzey hazırlıklarından olan tribokimyasal silika (silikon dioksit) kaplama yönteminde silika ile modifiye edilmiş Al₂O₃ partikülleri seramik yüzeyine gömülerek yüzeyin silika ile kaplanması sağlanır. Bu işlem sırasında kullanılan kum, seramik yüzeyinde 15µm derinliğe kadar gömülebilme özelliğine sahiptir. Tribokimyasal silika kaplama yönteminde silan bağlı ajanların silika kaplı yüzeye uygulanmasıyla kimyasal bağlantı elde edilir. Kumlama sonucu oluşan yüzey pürüzlülüğü ile mikromekanik retansiyon sağlanır (5,45-48).

Hem laboratuvarında hem de klinikte kullanılabilen silika kaplama yöntemleri bulunmaktadır. Laboratuvarında kullanılabilen bir tribokimyasal silika kaplama yöntemi olan Rocatec (3M ESPE), feldspatik seramiklerde seramik-rezin bağlantısını arttırmasına rağmen seramik yüzeyinde aşırı madde kaybı oluşturması nedeniyle kullanımı önerilmemektedir (49). Bu yöntem zirkonya seramiklerde başarıyla kullanılmaktadır (7,46).



Şekil 2.1: Tribokimyasal silika kaplama

2.7 Plazma yüzey şartlandırma yöntemleri

Plazma tekniği, birçok materyalin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Plazma, maddenin katı, sıvı ve gaz formundan farklı özelliklere sahip olması nedeniyle dördüncü hali olarak tanımlanır. Genel olarak plazma, yüksek sıcaklık, kuvvetli elektrik veya manyetik alanların etkisi ile oluşmaktadır. Ancak, güçlü bir elektriksel boşalım da plazma oluşturabilir. Uygun plazma yüzey işlemiyle materyalin optik yansımaları, adezyonu, sürtünme katsayısı, yüzey enerjisi (ıslaklık ve su iticiliği), geçirgenliği, yüzey iletkenliği ve sıradan polimerlerin biyouyumluluğu gibi özellikleri belirlenebilir.

Düşük ısı ve basıncın kullanıldığı yöntemler olduğu gibi atmosfer basıncı altında uygulanan tipleri de bulunmaktadır. Düşük basınçta gerçekleşen ve laboratuvar koşullarında uygulama kolaylığı bulunan tipte yük boşalım plazma sistemleri, soğuk plazma uygulamalarına örnektir. Bu ortamda enerji kazanan serbest elektronlar, ortamdaki diğer atomlar ve moleküllere çarparak enerjilerini transfer ederler. Bunların birbirleriyle reaksiyona girmeleri sonucu ortamda çok değişik tür ve sayıda yeni moleküller, atomlar, radikaller, iyonlar oluşur. Plazma yöntemiyle organik ve organometalik malzemelerden çok ince polimer tabakalar (10\AA - $1\ \mu\text{m}$) üretilmektedir.

Plazma ortamına giren bir materyal yüzeyinde kopmalar (aşındırma) veya birikme (depozisyon) oluşur. Plazma değişkenlerinde farklılık yaratarak bu iki süreçten birini etkin kılmak mümkündür. Plazma şartlarında polimerize olan tabakalar çapraz bağlı ve boşluksuz yapıda olduğundan kararlı yapıda, çözünmeyen, termal dengeli ve mekanik olarak güçlü yüzey kaplamaları elde edilebilir. Plazma parametreleri değiştirilerek farklı yüzey özellikleri oluşturulabilir. Plazma ile yüzey şartlandırma yöntemleri 3 gruba ayrılır. Bu yöntemler;

- Plazma aşındırma (etching)
- Plazma implantasyonu
- Plazma polimerizasyonu (depozisyonu) yöntemleridir.

Plazma aşındırma yönteminde elektrik akımıyla yüksek hızlara ulaşan plazma gazı iyonları, çarptığı yüzeydeki atomları uzaklaştırarak yüzey kontaminasyonunun giderilmesini ve artıkların uzaklaştırılmasını sağlar. Bu işlem için genellikle argon ve neon gibi inert gazlar kullanılır. Bu yöntemde kullanılan enerji çok yüksek olmadığı için iyonlar malzeme yüzeyinde derinlere ilerleyemezler. Üst tabakadaki atomlar uzaklaşmaya başlayınca alt tabakalar açığa çıkarak yüzey dağlanmaya başlar. Plazma aşındırma yöntemi aynı zamanda diğer yüzey şartlandırma yöntemleri için ön yüzey hazırlığı olarak da kullanılabilir (11).

Çökeliler ve ark. feldspatik seramiklerde, oksijen plazma aşındırma yönteminin seramik-rezin bağlantısına etkisini incelemiştir. Plazma aşındırma uygulanan seramiklerin yüzey enerjisinin ve ıslanabilirliğinin arttığı görülmüştür. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, plazma aşındırma uygulamasından önce örneklerin hidroflorik asit solüsyonuna batırılması resin bağlantısını arttırmıştır (12).

Metaller ve polimerler üzerinde uygulanabilen plazma implantasyonu yönteminde, malzemenin termodinamik yapısı etkilenmeden plazma gazı içerisinde bulunan iyonlar yüzeye gömülerek yeni bir yüzey oluştururlar. Plazma gazı içerisinde metal iyonları bulunabileceği gibi başka birçok element de ilave edilebilir. Bu yöntem, doğru gaz ve/veya iyonlar kullanılmasıyla malzemenin film adezyonu özelliğini arttırabileceği gibi plazma polimerizasyonu işlemleri için ön hazırlık olarak da kullanılabilir (11).

Plazma polimerizasyonu sayesinde malzemenin yüzey özelliklerinden tamamen farklı karakterde yeni malzemeler oluşturulabilmektedir. Plazma polimerizasyonunda, düşük moleküler ağırlıktaki monomerler, plazma gazı içerisinde bulunan elektronlar, iyonlar ve serbest radikaller yardımıyla yüksek moleküler ağırlıktaki polimerlere dönüştürülür. Bu teknik plazmadaki organik bir bileşiğin polimerize olduğu ve bir madde üzerine çöktüğü kaplama yöntemidir. Böylece malzeme yüzeyinde ince bir tabaka halinde polimer birikimi sağlanır (13,50). Plazma polimerizasyon uygulamalarının avantajları şu şekilde özetlenebilir;

- Yüzeyler üzerinde engebesiz, homojen, ince ve temiz tabakalar oluşturulabilir.
- Tabakalar sıkı çapraz bağlara sahip olduklarından düşük çözünürlük, yüksek korozyon direncine sahiptirler.
- Birçok kimyasala karşı çok iyi direnç gösterirler.
- Plazma polimerizasyon kaplamaları hem metalik hem de plastik yüzeylerde iyi adezyon sağlar. Kaplama, tek aşamada gerçekleştirilir ve bu yüzden zaman kazanımı söz konusudur (11).

Zirkonyum seramiklerde plazma polimerizasyon tekniği ile polimer tabakalarının oluşturulduğu tek çalışmada bağlantı mekanizmasının kimyasal olarak tam açıklanamadığı gözlenmektedir (9).

2.8 Yüzey analiz yöntemleri

2.8.1 Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobunda (Scanning Elektron Mikroskope; SEM) kullanılan temel prensip bir elektron demeti ile örnek yüzeyinin taranmasıdır. Sistem, yüzeye çarpan elektronların farklı türde yeni elektronlar ve elektromanyetik dalgalar oluşturarak değerlendirilmesine dayanır. Yüzeyin herhangi bir noktasından yayılan ikincil elektronların algılayıcılar tarafından tespit edilip toplanmasıyla yüzeyin topografisi, yüzey bileşenleri ve yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilir. Elde edilen görüntüler optik mikroskopla karşılaştırıldığında daha iyi çözünürlük, yüksek kontrast ve odaklama derinliği elde edilir (51).

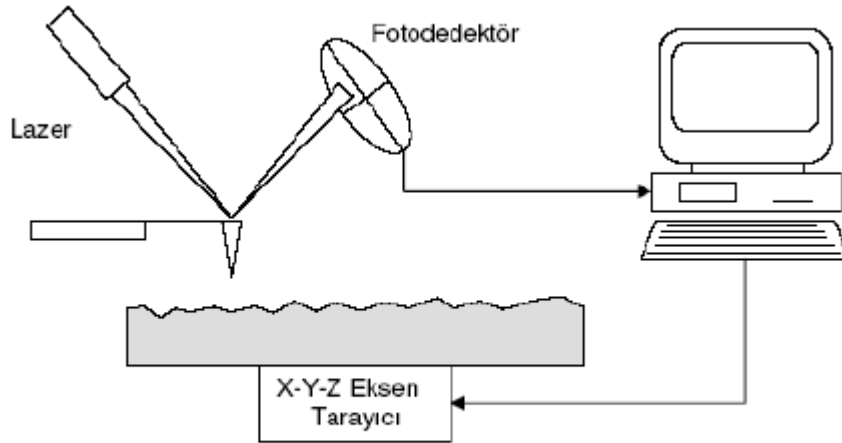
2.8.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

FTIR cihazında düşük enerjili kızılötesi (IR) bölgedeki ışınlar kullanılarak ve içerisindeki ayna sisteminin çalışma prensibi ile spektrum alabilmektedir. Uygun bir spektrum elde etmek için hareketli aynanın hızının sabit ve herhangi bir andaki pozisyonunun bilinmesi gerekir. 10 cm' lik ve daha büyük tarama yaptığında ayna düzleminin de sabit kalması gerekir. FTIR cihazı fourier matematiksel dönüşümlerini kullanarak analiz yapan bir cihazdır. Helyum-Neon (He-Ne) lazeri cam pencereden ışını gönderir ve bu ışın ayna sisteminde yansıtılarak örnek

üzerinden geçirilir. Örnekten geçen ışın tekrar ayna sisteminde dedektöre yansıtılarak görüntü alınır. Bu yöntem yüksek emilimli örneklerin analizinde yaygın olarak kullanılır (52).

2.8.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu (AKM), taramalı prob mikroskobu grubu altında yer alan en tanınmış yüzey inceleme tekniklerinden biridir. Sistem temel olarak silikon veya silisyum nitrit (Si_3N_4) kaplı keskin bir iğne ucun, piezo elektrik kontrol elemanları aracılığıyla, incelenen yüzey üzerinde üç boyutta (x,y,z eksenleri) hareket ettirilmesine dayanır. AKM'nin çalışma prensibi kontak ve non-kontak ve lift modu olmak üzere 3'e ayrılmaktadır. Kullanıcı tarafından örnek yüzeyine yaklaştırılan iğne ucun yüzeyin taraması sırasında yaklaşık 10^{-9} N'luk kuvvet uygulanır. Sistemde bulunan tarayıcı tarafından örnek ile uç arasındaki ölçüm uzaklığı ayarlanarak iğnenin konumundaki bozulmalar bir lazer ışığı tarafından algılanarak büyütülür. Böylece iğne uç ile örnek arasındaki itici kuvvetler veya iğne uçtaki eğilmeler hesaplanarak örnek yüzeyinin 3 boyutlu görüntüsü bilgisayar ekranına aktarılır ve yüzey topografisi nanometre seviyesinde belirlenir (53).



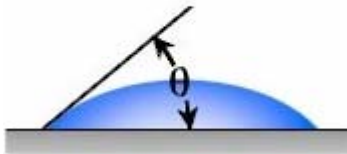
Şekil 2.2: AKM'nin çalışma prensibi

2.8.4 Profilometre Analizi

Profilometre cihazı, yüzey pürüzlülüğünü değerlendirmek amacıyla kullanılır. Cihazda elmas bir tarayıcı uç, örnek yüzeyinde gezinirken, elde edilen yüzey pürüzlülüğü bulguları dijital olarak hesaplanır ve kaydedilir. Yüzeylerin profilometre ile incelenmesinde R_a , R_z , R_{pm} ve R_z/R_{pm} oranı gibi birçok parametre kullanılır. R_a , ortalama yüzey pürüzlülüğü olarak tanımlanır. R_z , art arda gelen beş parçada, ortalama tepe–vadi yüksekliğini belirtir. R_{pm} , art arda gelen beş örnek parçasındaki ana derinlik seviyesi olarak tanımlanır ve profil şekli hakkında bilgi verir. R_{pm}/R_z oranının 0.5 den küçük olması yuvarlak kenarlı profili, 0.5 den büyük olması keskin kenarlı profili gösterir (54-56).

2.8.5 Temas Açısı Ölçümü

Temas açısı, katı bir materyalin yatay eksenine ile bu materyalin temas halinde olduğu sıvı veya buhar ara yüzünün üst kısmı arasında kalan açıdır. Temas açısı iç ve dış açı olarak ölçülebilmekte olup yüzeyin hidrofilik/hidrofobik özelliği hakkında bilgi vermektedir. Temas açısı azaldıkça sıvının yüzeyde yayılma eğilimi artar ve o yüzeyin hidrofilik özelliğinin yüksek olduğundan söz edilebilir. Yüzeyin tam ıslanabilmesi 0° 'de, hiç ıslanamaması ise 180° 'de gerçekleşir. Su temasına yatkınlığı olan ve su ile yaptığı temas açısı 90° ' den küçük olan materyallere hidrofilik, su temasına yatkınlığı olmayan ve su ile yaptığı temas açısı 90° 'den büyük olan materyallere ise hidrofobik materyal denir. Şekil 2.3'de temas açısının ölçümü görülmektedir.



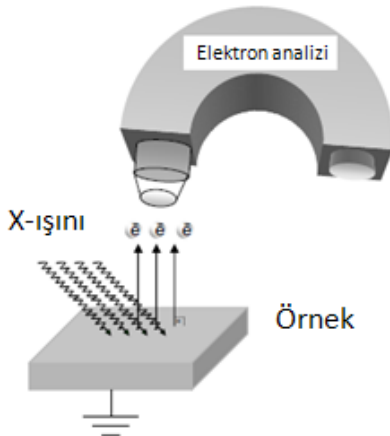
Şekil 2.3: Temas Açısı

Deney esnasında temas açısı ölçümü yapılacak olan yüzeye su damlatıldıktan sonra uzun süre bekletilmemelidir. Çünkü ısı alışverişi gibi fiziksel sebeplerden dolayı zamanla su, yüzey üzerine yayılmaktadır. Damlacığın yayılma

durumu, temas açısı ölçümlerinin doğruluğunda engelleyici faktör olarak yer almaktadır. Temas açısı ölçümleri için yüzey üzerine su damlatma işlemi gerçekleştirildikten sonra meydana gelen açının profil fotoğrafı çekilerek uygun bilgisayar yazılımı ile incelenir. Yüzeydeki damlanın profil fotoğrafında temas eksenini ve açılarının hesaplanacağı kesimlerin net olması önemlidir (57,58).

2.8.6 X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi

X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), incelenen yüzeydeki atomların kimyasal durumu hakkında bilgi edinmek için kullanılacak en uygun yöntemlerden biridir. Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da bilinen bu yöntem, incelenen yüzeydeki atom ya da moleküllerin x ışını bombardımanına tutulmasıyla yüzeyden saçılan elektronların kinetik enerjisinin ölçülmesi prensibine dayanır. XPS ile 10-20 nm derinliğe kadar yüzey analizi yapılabilir. Örnek yüzeyine gelen x ışınlarının açısı değiştirilerek XPS'in yüzey hassasiyeti artırılabilir. Bağlanma enerjisi, her bir elementin her bir elektronu için belli bir değere sahiptir ve bu nedenle o elementin belirlenmesinde kullanılabilir. Böylece, bağlanma enerjisinin ölçümü ile maddede bulunan belli elementler hakkında oldukça ayrıntılı bilgi edinmek mümkündür. Saçılan elektronların yüzeye bağlanma enerjisi ($BE = h\nu - KE - \Phi$) denklemiyle elde edilir. BE: elektronların bağlanma enerjisi, KE: elektronların kinetik enerjisi, $h\nu$ X -ışınlarının enerjisi, Φ : yüzeyden bir elektron uzaklaştırabilmek için gerekli minimum enerji miktarıdır (59). XPS cihazının çalışma prensibi Şekil 2.4'de görülmektedir.



Şekil 2.4: XPS çalışma prensibi

2.9 Bağlanma Dayanımı Testleri

Adeziv sistemlerin etkinliğini değerlendirmek için çeşitli bağlanma dayanımı test yöntemleri kullanılmaktadır. Bu testlerden elde edilen sonuçlara göre adeziv sistemlerin ağız ortamındaki performansları hakkında çeşitli yorumlar yapılabilir. Bu amaçla rezin esaslı adeziv sistemlerin seramiklerle olan bağlantısını değerlendirmek için en sık kullanılan yöntemler arasında, mikro-gerilme (micro-tensile) kesme (shear) ve mikro-kesme (micro-shear) testleri bulunmaktadır. Bu test yöntemleri, başarsızlık oluşana kadar bağlantı bölgesine sürekli kuvvet uygulanması temeline dayanır. Tüm test yöntemlerinde en çok kuvvet gelen bölgenin bağlantı arayüzü olması testin güvenilirliği açısından önemlidir.

Mikrogerilme testinde, kullanılan malzemelere birbirinden ayrılanaya kadar çekme kuvveti uygulanarak yaklaşık 1 mm² lik bir alan test edilir. Klinik şartlarda adeziv tipte kırıklar daha sık görülürken koheziv kırılmalar ender olarak görülür. Gerilme testi sonucunda oluşan adeziv başarsızlık, klinikte daha sıklıkla görülen adeziv tipte kırıkla daha uyumludur ve klinik durumu yansıtabilmektedir. Ancak ağız içinde oluşan kuvvetler incelendiğinde gerilme tipi kuvvetlerden çok kesme tipindeki kuvvetlerin oluştuğu ve başarsızlığa yol açtığı görülmektedir (60). Gerilme testi yönteminde elde edilen sonuçlar örnek geometrisinden olduğa etkilendiğinden arayüzde eşit olmayan kuvvet dağılımını izlenebilmektedir. Ayrıca gerilme testlerinde örnek hazırlanması sırasında bağlantı yüzeyinde mikroçatlak oluşma olasılığı bulunmaktadır. Bu durum test sonuçlarını etkileyebilir (61).

Kesme testlerinde kuvvetin tam olarak bağlantı arayüzüne iletilmemesi, simanın veya kompozitin içerisinde koheziv kırılmalar oluşmasına neden olmaktadır. Kesme testi yöntemleri arasında yer alan mikro-kesme testinde, mikro tüplerden hazırlanan rezin örneklere paslanmaz çelikten yapılmış ortodontik tel yardımıyla veya bıçak sırtı uçlarla başarsızlık oluşuncaya kadar kesme kuvveti uygulanır. Kesme testlerinde yaklaşık 4 mm çapında bir bağlanma bölgesi kullanılırken mikro-kesme testinde yaklaşık 1 mm çapında bir alan test edilir. Mikro-kesme testinin, bağlantı bölgesinin kontrolü, yaklaşık 1 mm çapında mikro tüplerin kullanılması ile bir örnekten çok sayıda ölçüm alabilme ve örnek hazırlama kolaylığı gibi avantajları bulunmaktadır (62-64).

Bu çalışmada, plazma polimerizasyon yönteminin uygulanabilirliği, oluşan yüzeyin özellikleri ve elde edilen bağlantı kuvvetinin diğer yüzey şartlandırma işlemleri sonucunda oluşan bağlantı değerleriyle karşılaştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, zirkonyum seramik örneklere uygulanan çeşitli yüzey şartlandırma yöntemleri sonrasında rezin simana bağlanma dayanımının incelenmesi, ıslanabilirliklerinin temas açısı ölçümleri yapılarak karşılaştırılması, AKM ile fiziksel analizi, yüzeyinde kimyasal değerrişim beklenen örneklerin XPS analizlerinin yapılması planlanmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Zirkonyum oksit örneklerin hazırlanması

Bu çalışmada elde edilecek örneklerin akrilik rezinden bir kopyası hazırlanarak örnek boyutları dijital kumpasla kontrol edildi. Prefabrik Y-TZP zirkonyum oksit bloklardan (ICE Zirkon, ZirkonZahn, İtalya) kopyalama/freze yöntemiyle (Zirkograph 025 ECO, İtalya) 48 adet dikdörtgen kesitli örnek hazırlandı (Şekil 3.1, Şekil 3.2).



Şekil 3.1: Zirkonzahn blok



Şekil 3.2: Sinterleme öncesi örneklerin hazırlanması

3.2. Zirkonyum oksit örneklerin sinterlenmesi

Örnekler kenarlarındaki düzensizliklerin giderilmesinden sonra üretici firma önerisi doğrultusunda sinterleme fırınında (ZİRKONOFEN 600, ZirkonZahn, İtalya) 1500°C de 8 saat süreyle sinterlendi (Şekil 3.3). Sinterleme sonrası örnekler %20 oranında boyutsal değişiklik gösterdi. Dikdörtgen şeklindeki örneklerin son boyutları 1×5×10 mm olarak ölçüldü.



Şekil 3.3: Sinterleme fırını

3.3. Zımparalama ve parlatma işlemleri

Örnekler, Bilkent Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) laboratuvarında, zımparalama ve parlatma işlemleri sırasında rahat tutabilmek ve her örneğe eşit basınç uygulayabilmek amacıyla özel bir akrilik hazırlama cihazı kullanılarak (CitoPress-10, Struers Ltd, Lanarkshire, İngiltere) şeffaf akrilik rezinden (ClaroFast, Struers Ltd, Lanarkshire, İngiltere) elde edilen silindir kalıpların içerisine gömüldü (Şekil 3.4, Şekil 3.5). Zımparalama ve parlatma işlemleri, parlatma cihazı (LabPol-5, Struers Ltd, Lanarkshire, İngiltere) üreticisinin zirkonyum oksit için önerileri doğrultusunda gerçekleştirildi (Şekil 3.6). Tüm örneklerde benzer yüzeyler elde edebilmek için 320 grid silisyum karbit aşındırıcı kağıt ve 9 µm' lik aşındırıcı elmas solüsyonu kullanılarak hazırlanan zirkonyum

oksit yüzeyler, 600 grid silisyum karbit aşındırıcı kağıtla 210 N kuvvet altında toplam 15 dakika işlem gördükten sonra örnek kesme cihazında akrilik rezinden çıkartıldı (Şekil 3.7, Şekil 3.8). Etil alkol içerisinde 15 dk süre ile ultrasonik banyoda (Ultrasonic cleaner, CD-4800, Çin) bekletilerek aşındırıcı partikül artıklarından arındırıldı.



Şekil 3.4: Akrilik kalıp hazırlama cihazı



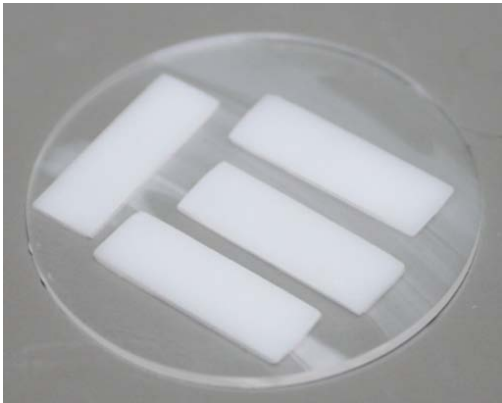
Şekil 3.5: Örneklerin akrilik resin içine gömülmesi



Şekil 3.6: Örnek parlatma cihazı



Şekil 3.7: Örnek kesme cihazı



Şekil 3.8: Akrilik bloktan çıkartılan zirkonya örnekler

3.4. Zirkonyum örneklerin yüzey hazırlıklarının yapılması

Toplam 48 adet zirkonyum örnek yüzey koşullandırma işlemleri için 6 gruba ayrıldı.

Çalışma kapsamında uygun monomerin seçimi için bir ön çalışma yapıldı. Bu amaçla tercih edilen monomerler 1,3-Divinyltetramethyldisiloxane (DVTS) ve (3-Glycidyoxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS)'dir. Silisyum içeren monomerlerin polimerleştirilmesinde literatür taraması sonucunda 7 farklı monomer kullanıldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada, klasik polimerleştirme mekanizmaları sonucunda %Si miktarı en fazla çıkan $[H_2C=CHSi(CH_3)_2]_2O$ yapısındaki DVTS'dir. Bu gerekçe ile DVTS, yüksek voltajlı ışığa yük boşalımı altında zirkonyum oksit seramik yüzeyinde polimerleştirmeye çalışılmıştır (65).

GPTMS ise $C_9H_{20}O_5Si$ kimyasal yapısına sahiptir. Bu kimyasal yapı içerisinde C-O bağlanma enerjisi (yaklaşık 286.5 eV) C-C ye (285 eV) göre daha yüksektir. Kimyasal yapının sonunda bulunan halka yapının plazma ortamında verilen enerji ile kırılması ve yüzeye hidrofilik özellik verirken silisyum içeriğinin zenginleştirilmesi öngörülmüştür. Ayrıca oksijen elementi içeriği daha fazla olan formülasyondaki kimyasal monomer kullanılması ile ıslanabilirlik performansının DVTS'ye göre daha fazla olması hedeflenmiştir. Monomer seçimlerinde bir diğer önemli kriter, buharının toksik etkili olmamasına dikkat etmektir.

Ön çalışmada DVTS, GPTMS ve kontrol gruplarından 3'er adet örnek kullanıldı. Elde edilen sonuçlara göre düşük bağlanma değeri gösteren GPTMS monomeri uygulanan grup çalışmadan çıkartılarak 5 gruba çalışmaya devam edildi. DVTS ve kontrol grubunda ön çalışmada kullanılan 3'er örnek de çalışmaya dahil edilerek her grupta toplam 8 örneğe yüzey şartlandırma işlemleri uygulandı. Tüm örnekler şartlandırma işlemleri öncesinde ultrasonik banyoda bekletildi.

3.4.1. Kontrol Grubu (Kontrol)

İlk grupta bulunan 8 adet örnek kontrol grubunu oluşturmak üzere herhangi bir yüzey hazırlığı işlemine tabi tutulmamıştır.

3.4.2. Al₂O₃ Kumlama Grubu (KUM)

Kumlama işlemi sırasında 50 µm Al₂O₃ partikülleri (Korox, Bego, Almanya) 2.8 bar basınçla 10 mm uzaklıktan 10 sn süreyle yüzeylere uygulandı.

3.4.3. 3. Tribokimyasal Silika Kaplama Grubu (ROC)

Tribokimyasal silika kaplama uygulamasında, Rocatec™ ile uyumlu kumlama ünitesinde (Basic classic, Renfert, Hilzingen, Almanya) yüzeyleri silika ile modifiye edilmiş 30µm' lik Al₂O₃ partikülleri (Rocatec™ Soft, 3M ESPE, St. Paul, MN, Amerika Birleşik Devletleri) örnek yüzeyine dik biçimde, 10 mm uzaklıktan, 13 sn süreyle, 2.8 bar basınç uygulanarak yüzeyin silika ile kaplanması sağlandı (Şekil 3.9, Şekil 3.10). Mikro-kesme testinden önce tüm yüzeylere tek tabaka halinde silan bağlama ajanı (ESPE™-Sil, 3M ESPE) uygulanarak kuruması için 10 dakika bekletildi (Şekil 3.11).



Şekil 3.9: Rocatec soft



Şekil 3.10: Kumlama ünitesi



Şekil 3.11: Silan bağlanma ajanı

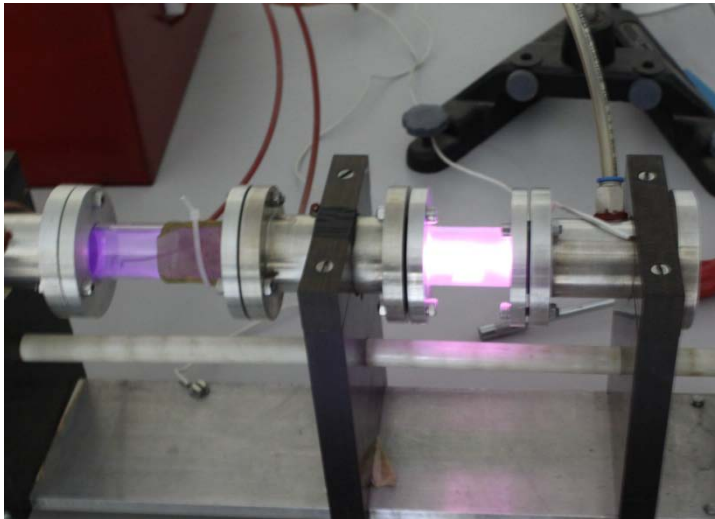
3.4.4. Plazma Polimerizasyon Grubu (PP)

Bu gruptaki örnekler için mekanik testlerin uygulanmasından önce uygun monomerin seçimi için ön çalışmayla yüzeylerinde DVTS ve GPTMS monomerleri, plazma reaktöründe plazma polimerizasyonu (yüksek akım kesikli ışımaya) tekniğiyle polimerleştirildi. Bu aşamadan önce örnek yüzeylerinin bir kenarında 2×1 mm'lik

bir alana %5 selüloz asetat yapısında kimyasal bir maske yerleştirilmiştir. Zirkonyum yüzeyler, plazma polimerizasyon yöntemi ile kaplandıktan sonra, maskenin kaldırılması ile elde edilen film sınırı AKM'de görüntülenmiş ve bu görüntünün değerlendirilmesi ile film kalınlığı tespit edilmiştir.

Plazma polimerizasyon işlemine başlamadan önce gaz girişinden bir soygaz sisteme verilmiş ve vakumlanarak sistem içerisinde daha önceki deneylerden kaynaklanan kirlilik ortadan kaldırılmıştır. Kaplama sürecine geçildiğinde sisteme tekrar argon gazı verilerek vakum etkisi yaratılmış, elektrik akımı ile ısıtılan monomerlerin buhar haline gelerek reaktör içine dolması sağlanmıştır.

Plazma halini almış monomer partikülleri kararsız yapılarını kararlı hale getirebilmek için reaktör içerisindeki kararlı malzeme üzerine yük boşalımı gerçekleştirdi ve denge durumuna ulaştı. Bu sayede malzeme yüzeyinde ince film tabakası oluşturuldu. İşlemlerin sonunda yeni oluşan yüzeylerin stabilizasyonu için örnekler 10 dk daha vakumda bekletildi.



Şekil 3.12: Yüksek akım kesikli ışımaya plazma sistemi reaktörü

Plazma polimerizasyonu parametreleri;

Süre: 10 dk, DC: 2 kW, Kesikli: 19 kW, Basınç: 0.6 mbar, Frekans: 5 Hz

Kaynama sıcaklığı: 200°C

3.4.5. Plazma aşındırma grubu (PA)

Plazma aşındırma öncesinde sistemde herhangi bir monomer artığı bulunmaması için bu gruba ait örneklerin yüzey şartlandırması plazma polimerizasyonu örneklerinden önce gerçekleştirilmiştir. Plazma aşındırma işlemi için sistemde bulunan argon gazının vakum altında hızlandırılmasıyla örnek yüzeyine çarparak yüzeyi temizleyip artıkları uzaklaştırması sağlandı.

Plazma aşındırma parametreleri; Süre : 10 dk, DC: 2KW, Kesikli: 19 KW, Basınç: 0.6 mbar, Gaz: Argon

3.6. AKM ile yüzey pürüzlülüğü ve ince film kalınlığı ölçümü

Zirkonyum oksit seramik yüzeyinde oluşturulan çeşitli yüzeylerin topografik incelemesi ve elde edilen ince film tabakasının kalınlık ölçümü için Bilkent UNAM laboratuvarında bulunan atomik kuvvet mikroskobu (PSIA XE-100E, PSIA Corp., Kore) kullanıldı (Şekil 3.13). Ortalama yüzey pürüzlülük değerlerini belirlemek için non-kontak modda DLC uçlar kullanılarak her örneğin rastgele seçilen 3 noktasından Ra değerleri bilgisayar yazılımı (PSIA TIFF Version, 1.0.2) ile hesaplandı. Çizgisel profil analizi ile oluşturulan ince film tabakasının ortalama kalınlığı belirlendi.



Şekil 3.13: AKM cihazı (PSIA XE-100E, PSIA Corp., Korea)

3.7. XPS analizi



Şekil 3.14: XPS cihazı

Kimyasal değişim beklenen ROC ve PP gruplarının kontrol grubu ile karşılaştırmalı elementer analizi XPS (K-Alpha, Thermo, İngiltere) cihazında gerçekleştirildi (Şekil 3.14). Örnek yüzeyinin hava ile temasında yüzeyde oluşabilecek kontaminasyona karşı karbon seviyesindeki aşırı artışı önlemek amacıyla analize başlamadan önce 10 sn argon gazı uygulanarak yüzeylerden 5 nm'lik tabaka uzaklaştırıldı. Atomların bağlanma enerjilerinin belirlenebilmesi için 53° çıkış açısında monokromatik AlK α X-ışını kaynağı kullanıldı. Kopan elektronların bağlanma enerjileri hesaplanarak örneklerin kimyasal analizleri yapıldı.

3.8. Temas açısı ölçümleri

Şekil 3.15'de kullanılan temas açısı ölçümü cihazı (OCA 20 contact angle system, Dataphysics, Almanya) görülmektedir. Örnek yüzeyine yayılan 0,1 ml su damlasının başlangıçtan 10. saniyeye kadar profil fotoğrafları çekilerek sisteme ait bilgisayar yazılımı (SCA 20 software for OCA, Dataphysics, Almanya) ile yüzeyle yaptığı açı hesaplandı.



Şekil 3.15: Temas açısı ölçüm cihazı

3.9. Örneklerin simantasyonu

Çalışmada kullanılan yüzey hazırlığı yöntemlerinin mikro-kesme bağlanma dayanımı üzerine etkisini inceleyebilmek için iç çapı 0.8 mm, yüksekliği 1 mm olan silindirik kesitli mikro tüplerin (Tygon S-50-HL Medical Tubing, Amerika Birleşik Devletleri) içine rezin siman (Panavia F2.0, Kuraray, Osaka, Japonya) doldurulmuştur. Tüpler, her bir örnek için 3 adet olmak üzere polimerize olmamış rezin siman üzerine sıkıca yerleştirildi ve kuartz halojen ışık kaynağıyla tüm yönlerden 40 sn ışınlanarak rezinin örnek yüzeyinde polimerize olması sağlandı. Polimerizasyon öncesinde taşan siman artıklarınının temizlenmesine dikkat edildi. Mikro tüpler bağlantı kusurları ve hava kabarcıkları yönünden ışık mikroskopunda x10 büyütmede incelendi.

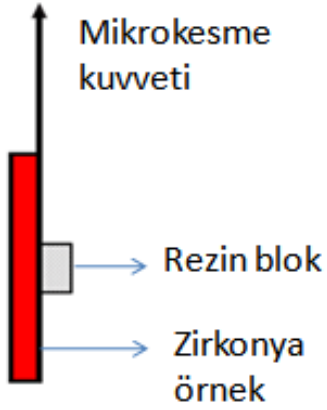
3.10. Mikro-kesme testi

Mikro-kesme testi öncesinde 37°C suda 24 saat bekletilen örnekler cihazda bulunan tutucu çenelere mekanik olarak yerleştirildi. Her grupta bulunan 24 adet rezin bloğa universal test cihazında (Lloyd-LRX; Lloyd Instruments, Fareham, İngiltere) 0.5 mm/dk crosshead hızında mikro-kesme testi uygulandı (Şekil 3.16).

Şekil 3.17’de test düzeneği görülmektedir. Başarısızlık (kopma) değerleri, bilgisayar yazılımıyla (Nexygen version 2.0; Lloyd Instruments, Fareham, İngiltere) belirlendi.



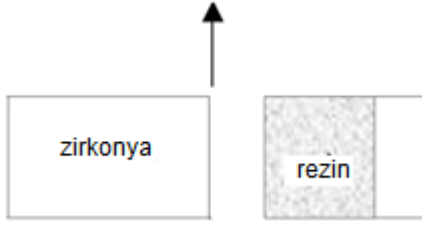
Şekil 3.16: Universal test cihazı



Şekil 3.17: Mikro-kesme testi düzeneği

3.11. Kırılma tiplerinin değerlendirilmesi

Mikro-kesme testi sonucunda oluşan kırılma tipleri adeziv ve koheziv olarak sınıflandırılmıştır (Şekil 3.18, Şekil 3.19).



Şekil 3.18: Tek yüzeyi içeren adeziv başarısızlık



Şekil 3.19: İki yüzeyi içeren koheziv başarısızlık

3.12. İstatistiksel analiz

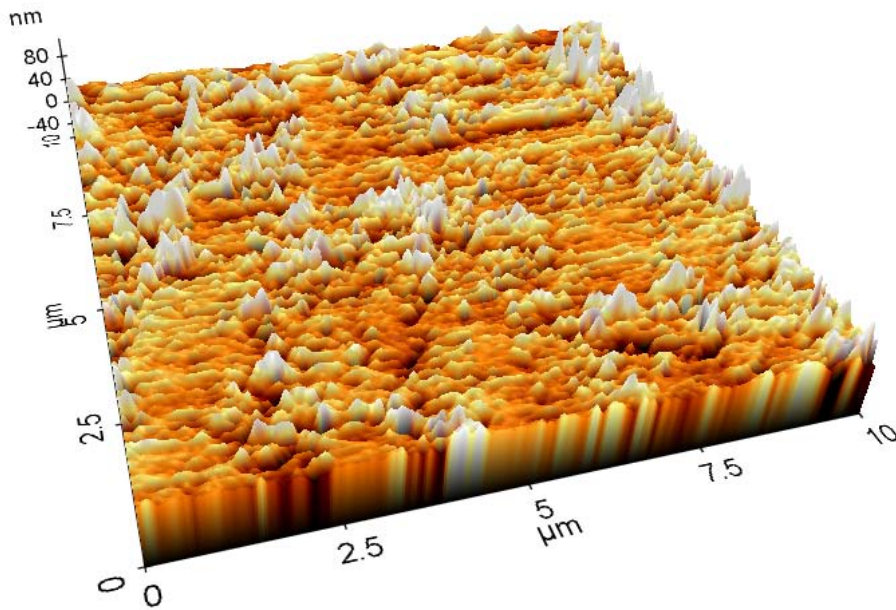
Deney grupları arasında fark olup olmadığının belirlenmesi ve oluşan farkın hangi gruptan kaynaklandığının tespiti için grupların ve yöntemlerin aynı anda değerlendirildiği tek yönlü çok değişkenli varyans analizi (MANOVA) testi yapıldı.

Oluşan farkların hangi grup veya gruplardan kaynaklandığının belirlenmesi için tek yönlü tek değişkenli varyans analizi (ANOVA) testi yapıldı. Post hoc testi ile gruplar her parametre üzerinden birbirleriyle karşılaştırıldı.

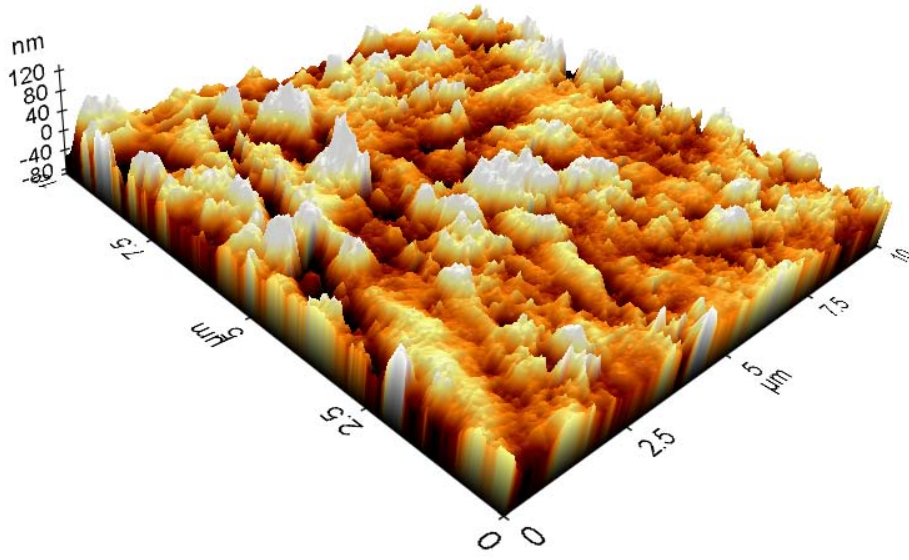
4. BULGULAR

4.1. Yüzey pürüzlülüğü ve ince film kalınlığı ölçümü sonuçları

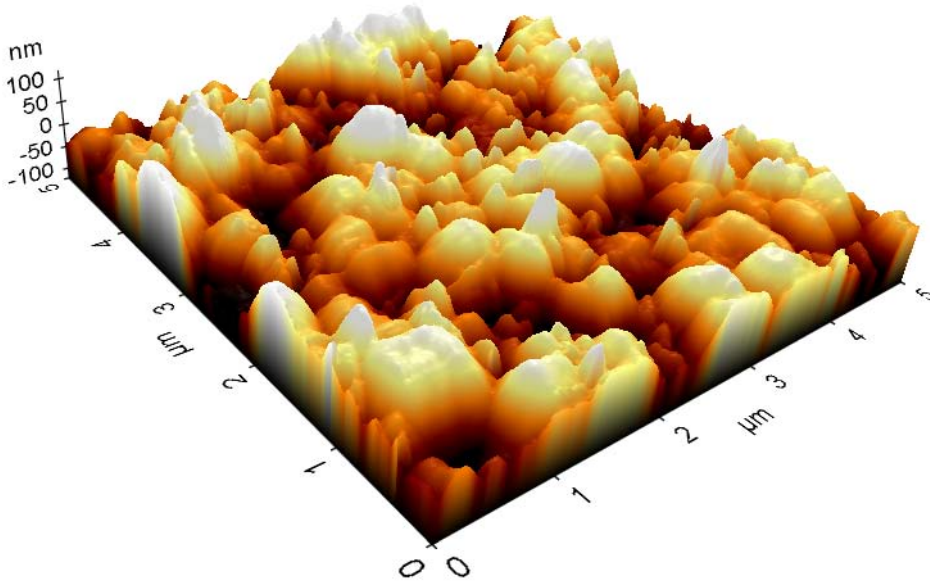
Zımparalama ve parlatma işlemleri tamamlanan örnekler 5 gruba ayrılarak çeşitli yüzey hazırlıkları uygulandı. AKM ile örneklerin yüzey topografik incelemelerinde rastgele seçilen 10 μm 'luk 3 noktadan görüntüler elde edildi. Gruplara ait AKM görüntüleri Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, ve 4.8'de görülmektedir. Şekil 4.7'de PP grubuna ait çizgisel profil analizi görülmektedir. Elde edilen ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri Tablo 4.1'de izlenmektedir. KUM grubu yüzey pürüzlülüğü değerleri diğer gruplardan anlamlı olarak yüksek bulunmuştur ($p < 0.05$). ROC grubu değerleri PP, PA ve kontrol grubundan anlamlı olarak yüksektir ($p < 0.05$). PA ve kontrol grubunun pürüzlülük değerleri PP grubundan anlamlı olarak yüksek bulunmuştur ($p < 0.05$).



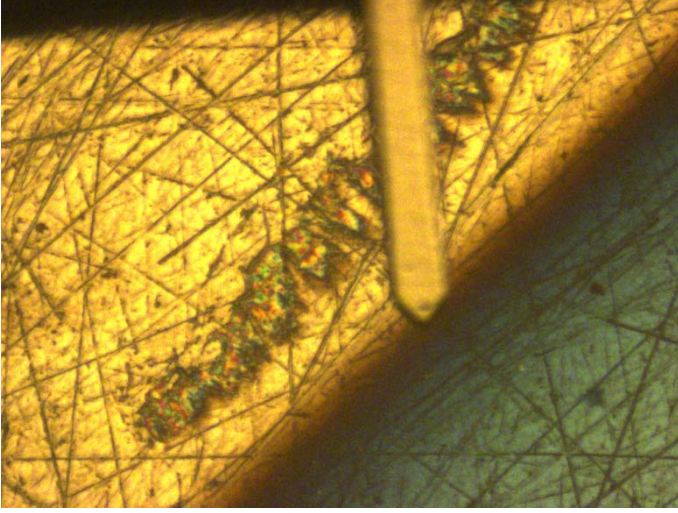
Şekil 4.1: Kontrol grubu AKM görüntüsü



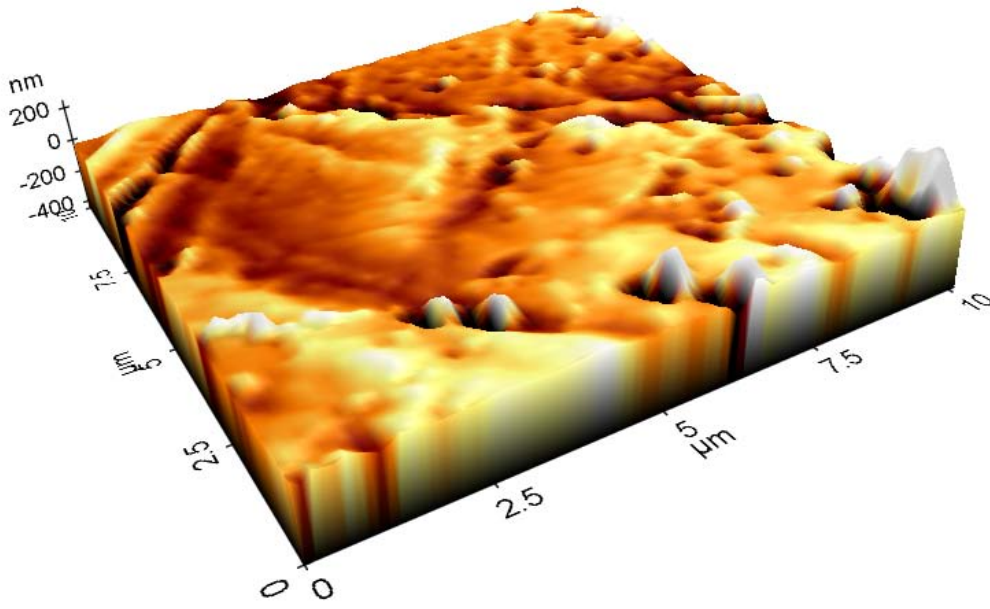
Şekil 4.2: KUM grubu AKM görüntüsü



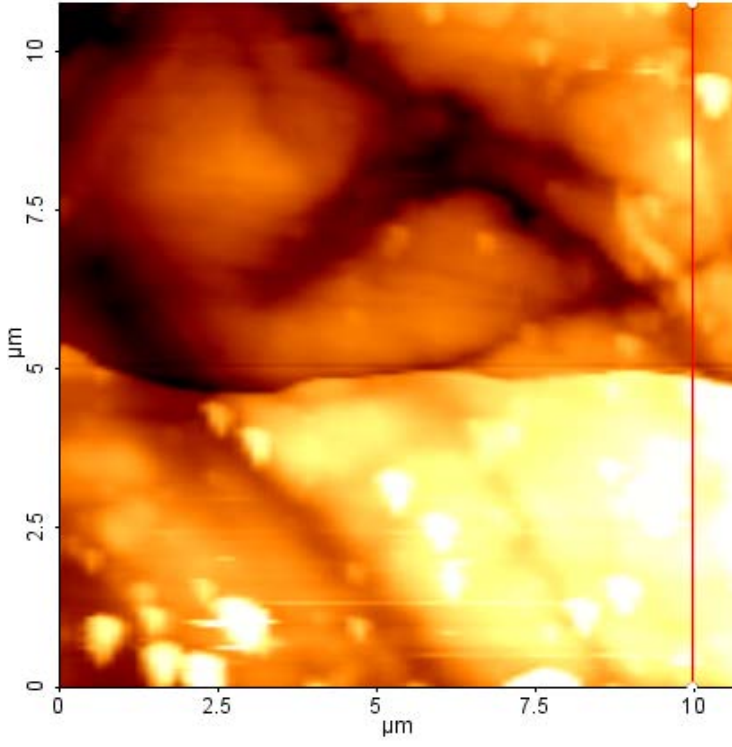
Şekil 4.3: ROC grubu AKM görüntüsü



Şekil 4.4: PP grubu ince film sınırı optik görüntüsü

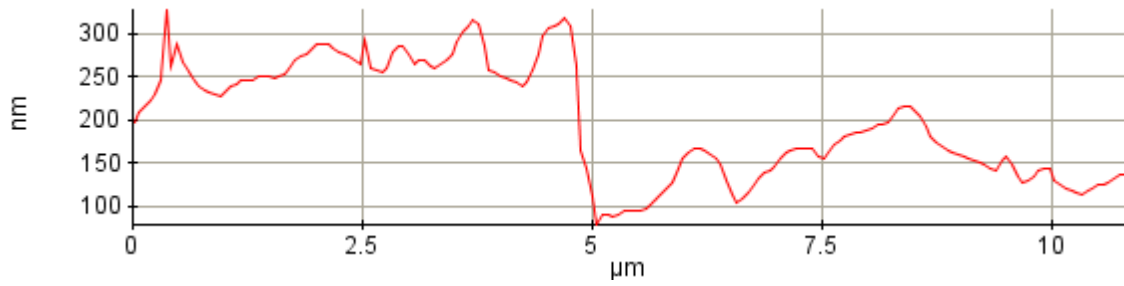


Şekil 4.5: PP grubu AKM görüntüsü

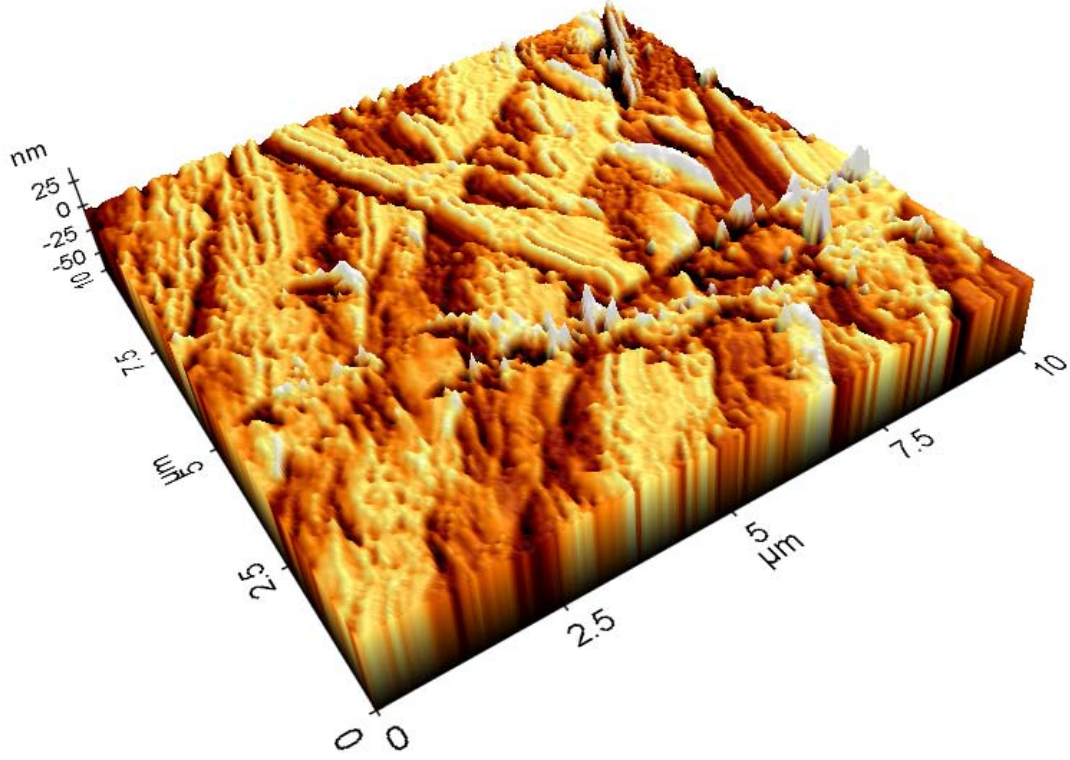


Şekil 4.6: PP Grubu İnce film sınırı AKM görüntüsü

Selüloz asetat maskenin kaldırılmasıyla elde edilen ince film kalınlığı 96 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7: PP Grubu Çizgisel profil analizi



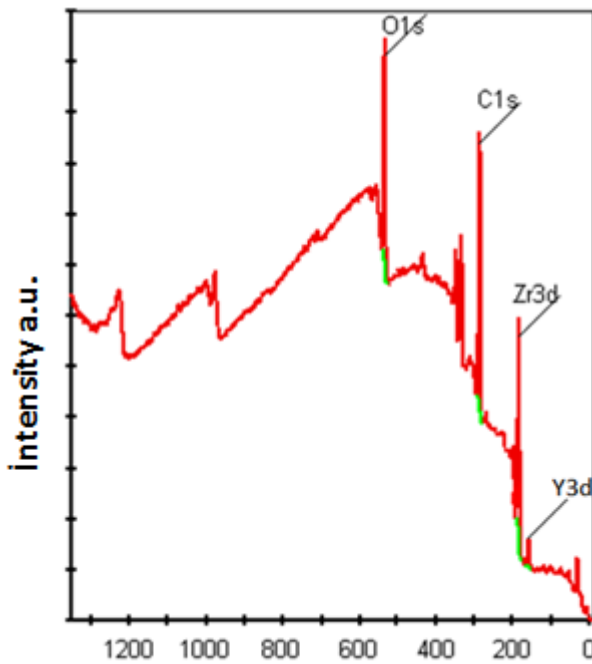
Şekil 4.8: PA grubu AKM görüntüsü

Yüzeyler	Ortalama yüzey pürüzlülüğü (nm) Ra±sd	Örnek sayısı
KONTROL	13.65±3.91	8
KUM	31.57±2.21	8
ROC	21.46±3.58	8
PP	10.22±3.22	8
PA	14.88±1.97	8
P değeri		.05
sd. Standart sapma		

Tablo 4.1: Yüzey pürüzlülüğü bulgularının istatistiksel değerlendirilmesi

4.2. XPS analizi sonuçları

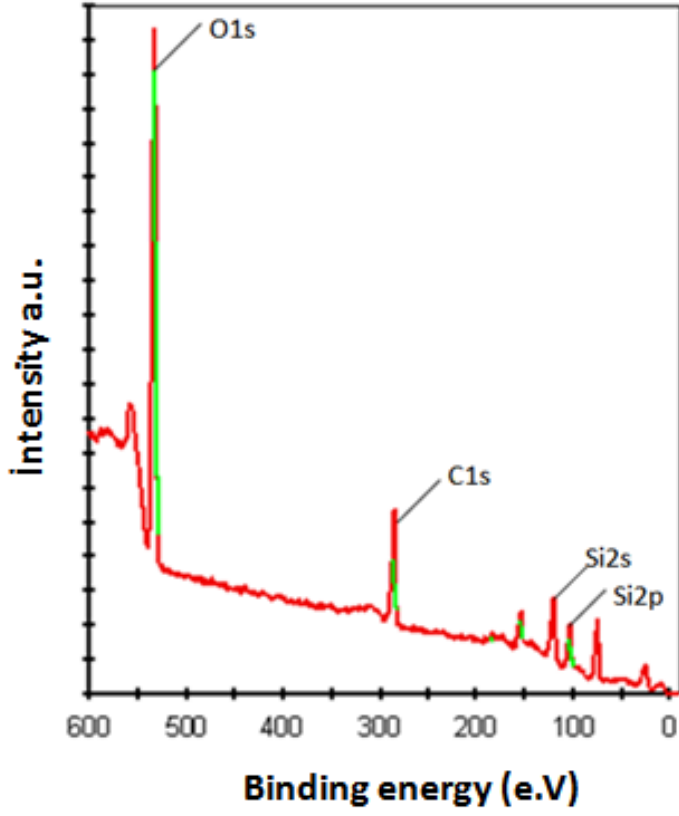
ROC ve PP grubu yüzeylerinde meydana gelen kimyasal değişimlerin incelenmesi ve kontrol grubu ile karşılaştırılmasında XPS analizi kullanılarak yüzeyde bulunan atomlar bağlanma enerjilerine göre tanımlanmıştır. Kontrol, PP ve ROC gruplarının XPS analizi bulguları Şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12’de görülmektedir. Bu gruplara ait atomik dağılımlar Tablo 4.2, 4.3 ve 4.4’de izlenmektedir.



Şekil: 4.9: Kontrol grubu XPS analizi bulguları

Element	At. %
O1s	6.74
C1s	8.04
Zr3d	80.86
Y3d	4.37

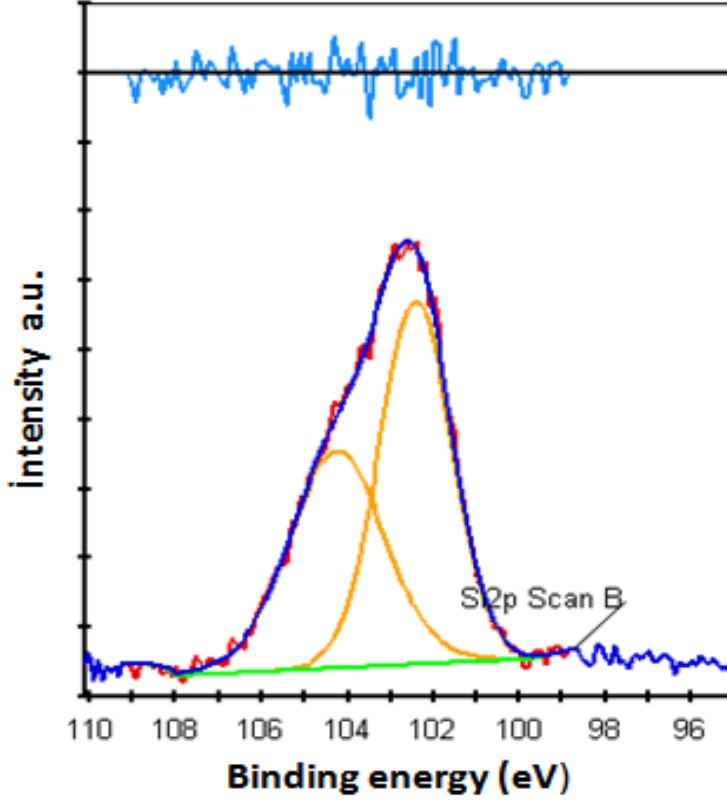
Tablo 4.2: Kontrol grubu atomik yüzdeleri



Şekil: 4.10: PP grubu XPS analizi bulguları

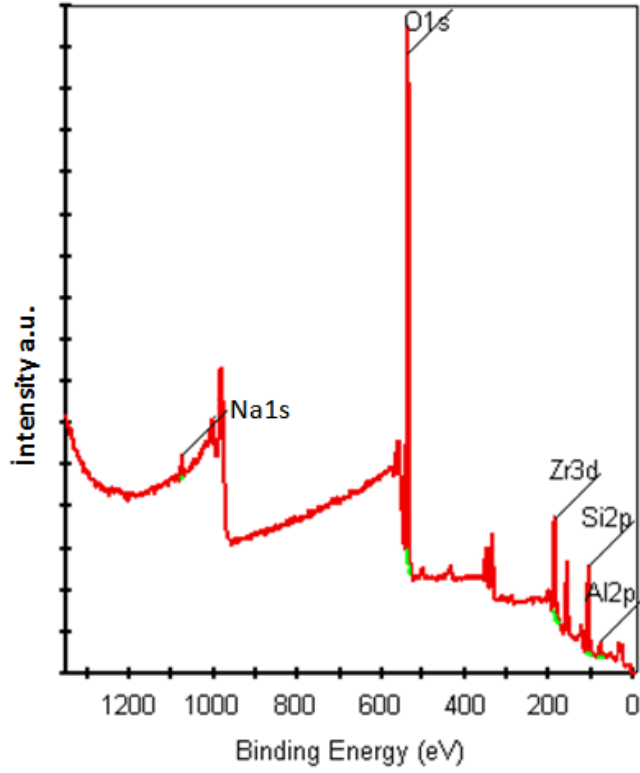
Element	At. %
O1s	33,44
C1s	27,08
Si2s	5,54
Si2p	33,27

Tablo 4.3: Plazma polimerizasyon grubu atomik yüzdeleri



Şekil 4.11: Si atomunun yaptığı kimyasal bağlar

İnce film tabakasının yüzeyinde Si atomlarına ait bağlanma enerjileri incelendiğinde 2p fotoelektron çizgisinde oluşturduğu kimyasal bağların, Si-O (66) ve silan (59) bağları olduğu görülmüştür.



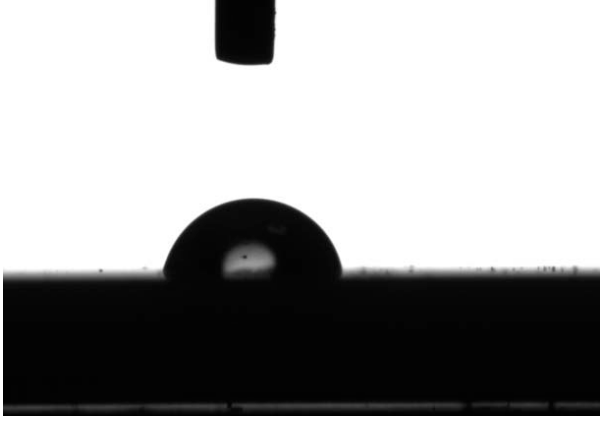
Şekil 4.12: ROC grubu XPS analizi bulguları

Element	At. %
O1s	9.87
Si2p	26.68
Zr3d	54.66
Al2p	7.3
Na1s	1.49

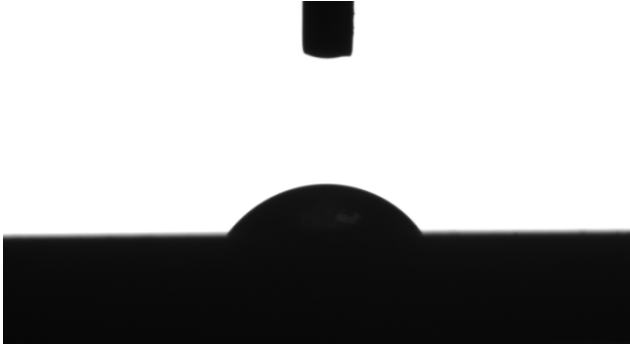
Tablo 4.4: ROC grubu atomik yüzdeleri

4.3. Temas açısı ölçümü sonuçları

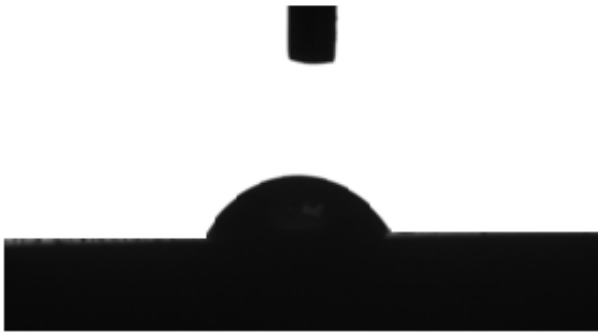
Temas açısı ölçümleri için örnek yüzeyine damlatılan su damlası profil fotoğrafları Şekil 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17’de görülmektedir. Temas açısı ölçümlerinde, tüm gruplar arasında oluşan farklar istatistiksel olarak anlamlı bulundu ($p < .05$). Ortalama temas açısı bulguları Tablo 4.5’de izlenmektedir.



Şekil 4.13: Kontrol grubu temas açısı görüntüsü



Şekil 4.14: KUM grubu temas açısı görüntüsü



Şekil 4.15: ROC grubu temas açısı görüntüsü



Şekil 4.16: PP grubu temas açısı görüntüsü



Şekil 4.17: PA grubu temas açısı görüntüsü

Yüzeyler	Temas açısı	Örnek sayısı
KONTROL	76.4±1.38	8
KUM	57.5±1.06	8
ROC	61.4±1.37	8
PP	55.6±1.20	8
PA	52±1.13	8
P değeri		.05
sd. Standart sapma		

Tablo 4.5: Ortalama temas açısı bulgularının istatistiksel değerlendirilmesi.

4.4. Mikro-kesme testi sonuçları

Ortalama mikrokesme bağlanma dayanımı bulguları Tablo 4.6'da görülmektedir. Deney gruplarının tümünde kontrol grubuna göre bağlanma kuvvetlerinde anlamlı olarak artış olduğu görülmüştür. ROC grubunun bağlantı değeri anlamlı olarak yüksek bulunmuştur ($p<0.5$).

Yüzeyler	Ortalama mikrokesme bağlanma dayanımı (MPa±sd)	Örnek sayısı
KONTROL	5.83±1.37	8
KUM	7.92±1.59	8
ROC	9.25±2.11	8
PP	8.13±1.57	8
PA	8.71±2.08	8
P değeri		.05
sd. Standart sapma		

Tablo 4.6: Mikro-kesme testi sonuçları istatistiksel değerlendirilmesi

4.5. Kırılma tiplerinin gruplara göre dağılımı

Kırılma tiplerinin değerlendirilmesi Tablo 4.7'de görülmektedir. Tüm örnekler kırılma tipleri açısından değerlendirildiğinde örneklerin %93.3'ünde adeziv kırılma, %6.7'sinde koheziv kırılma görülmüştür. Kırılma tipleri değerlendirildiğinde gruplar arasında önemli farklar gözlemlenmemiştir.

Yüzeyler	Adeziv	Koheziv
KONTROL	24	-
KUM	24	-
ROC	20	4
PP	22	2
PA	22	2
P değeri		.05

Tablo 4.7: Kırılma tiplerinin değerlendirilmesi

5.TARTIŞMA

Günümüz diş hekimliğinde estetiğe olan ilginin artması, aynı zamanda metal ve metal alaşımların biyouyumluluklarının sorgulanır hale gelmesi metal altyapıya alternatif olabilecek yüksek dirençli kor yapıların gelişmesini sağlamıştır. Tam seramik restorasyonlarda altyapı materyali olarak kullanılan ve esneme dayanımı 800-1200 MPa civarında olan Y-TZP, transformasyon tokluğu mekanizması sayesinde tüm diğer tam seramik sistemlere göre üstün mekanik özellikler sergilemektedir (17,67,68).

Ancak seramik restorasyonların simantasyonunda seramiğin kırılma direncini ve marjinal uyumunu arttırması nedeniyle tercih edilen rezin simanların, zirkonyum alt yapılara cam içerikli seramikler kadar iyi bağlanmadığı bilinmektedir (43,69-71).

Blatz ve ark. (42) 1966-2001 yılları arasında yayımlanan dental seramikler ve rezin bağlantı gücü ile ilgili 68 araştırmayı derledikleri çalışmalarında, silika esaslı seramiklerin bağlantı gücü ile ilgili uzun dönem çalışmalar da dahil olmak üzere net sonuçlara ulaşıldığını, ancak yüksek dirençli seramiklerin henüz yeteri kadar incelenmediğini ve yüksek dirençli seramik sistemleri konusunun hızla artan popülaritesi nedeniyle yeni çalışmalara ihtiyaç duyulduğunu bildirmişlerdir.

Cam seramiklerde kullanılan yöntemlerle kıyaslandığında, zirkonyum oksit seramiklerin rezin simanlara olan bağlantı gücünü arttırmak için literatürde daha az yöntem önerildiği görülmektedir (46). Rezin simanların zirkonya yüzeyindeki adeziv davranışları ve tercih edilecek yüzey şartlandırma yöntemleri üzerinde tam bir görüş birliği bulunmamaktadır. Bağlantı dayanımının geliştirilmesine yönelik yapılan önceki çalışmalarda, seramik yüzey pürüzlülüğünü ve yüzey enerjisini arttıran fiziksel yöntemler ve seramik yüzeyinin kimyasal yapısını değiştirmeyi amaçlayan işlemler üzerinde durulmuştur (46, 72).

Çalışmamızda zirkonyum seramik yüzeyinin fiziksel özelliklerini etkileyen yöntemlerin yanı sıra, yüzey kimyasını değiştirerek kompozit rezinle kimyasal bağlantıyı arttıracakları öngörülen plazma polimerizasyon yönteminin etkisinin

incelenmesi ve diğ er yöntemlerle karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu yöntemle kullanılan monomerin yapacağı katkıyla zirkonya seramik yüzeyinde silika içeriğ inin artırılarak rezin simanla bağlantıyı sağlayacak silan bağlarının oluşturulması ve ıslanabilirliğ in artırılması düşünölmüştür.

Tam seramik restorasyonların iç yüzeyinin kuılarak pürüzlendirilmesi rutin olarak uygulanan bir yöntemdir ve rezin simanlarla seramik iç yüzeyi arasında güçlü bir bağlantı sağlamaktadır. Seramiklerin yüzey şartlandırma yöntemlerinden olan hidroflorik asitle pürüzlendirmenin zirkonya seramikler üzerinde etkisi bulunmazken, Al₂O₃ ile kuılama bağlantı kuvvetlerini arttırmaktadır (7,16,73).

Blatz ve ark. (74) zirkonya seramiklerde 50 µm ve 110 µm boyutlarında Al₂O₃ partikülleri ile kuılamanın bağlantıyı arttırdığını, partiköl büyüklüğüünün belirgin etkisi olmadığını bildirmişlerdir. Ancak kuılamanın yüzeyde mikro çatlaklar oluşturarak seramiğ in kırılma dayanımını düşürdüğünü gösteren çalışmalar da bulunmaktadır (75,76).

Tribokimyasal silika kaplama işlemi, silika ile modifiye edilmiş Al₂O₃ kumunun seramik yüzeyine gömülmesi ile oluşur. Yüzeye gömülen silika partikülleri kimyasal bağlantıya katkıda bulunmaktadır. Bu tabaka, seramik ile rezin siman arasında siloksan ağlarının kurulmasını sağlar. Kullanılan silan, rezin simanın metakrilat grupları ile çapraz bağlar kurarak rezin bağlantısına katkıda bulunur. Ayrıca silan, yüzey enerjisini ve ıslanabilirliğini artırır (45).

Zirkonya seramiklerde yüzeyin silika içeriğini arttırmak için üretici firmalar çeşitli ürünler (Rocatec, Cojet, Pyrosilpen) önermektedirler. Kern ve Wegner (7), zirkonya yüzeyinde Rocatec yüzey şartlandırma işleminin bağlanma dayanımında önemli bir artışa sebep olduğunu ve termal döngü sonrası örneklerin bağlanma dayanımında önemli bir azalma olmadığını bildirmişlerdir.

Bununla birlikte, tribokimyasal kaplama işleminin bağlantı dayanımına belirgin etkisinin olmadığını gösteren çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu durumu Tanaka ve arkadaşları zirkonyanın yüzey sertliğinin yüksek olması nedeniyle yüzeyin beklenen oranda silika ile kaplanamaması ile ilişkilendirmişlerdir (77,78).

Son zamanlarda bağlantı dayanımının güçlendirilmesinde, zirkonya seramiklerde yüzeyin silika içeriğini artırmak için tribokimyasal silika kaplama yönteminden başka plazma kaynaklı yüzey modifikasyon teknikleri kullanılmaya başlanmıştır (9,10).

Plazma polimerizasyon yöntemi, endüstriyel alanda çeşitli özellikte ince filmlerin oluşturulmasında kullanılmaktadır. Polimerleşme reaksiyonu ile oluşturulan yeni yüzeyler konvansiyonel polimer yüzeylerden farklılık göstermektedir. Bu yöntemle elde edilen yüzeyler, birçok kimyasala dirençli, çapraz bağlar kurabilen ve kararlı yapıdadır. Oluşturulan homojen ve boşluksuz yüzeylerin bağlanma özellikleri artmaktadır (11,79).

Katı yüzeylerde ince film tabakası oluşturmak amacıyla uygulanan plazma polimerizasyon yönteminin zirkonyum seramiklerin rezin siman bağlantısına etkisini inceleyen tek çalışmada, yüzeyde hexametidisiloksan monomeri polimerleştirilerek rezin siman bağlantısında 3 kat artış elde edildiği bildirilmiştir. Bu çalışmada bağlantıyı arttıran faktörün, hidrojen ve kovalent bağlarına ait alt gruplar olabileceği düşünülmüştür (9).

Plazma polimerizasyon yöntemiyle alumina seramiklerin rezin siman bağlantısında artış olduğu bildirilmiştir (10).

Lewis ve ark., (80) organosilikon monomerleri kullanarak yapılan plazma polimerizasyonu ile oluşturulan ince film tabakasının üçlü ve dördü Si atomlarının oluşturduğu siloksan bağlarından oluştuğunu bildirmektedir. Bu nedenle çalışmamızda organosilan içerikli iki farklı monomer kullanılarak bir ön çalışma yapılmış ve daha yüksek bağlantı değeri elde edilen DVTS monomeriyle çalışmaya devam edilmiştir.

Çökeliler ve ark. (12) yaptıkları çalışmada herhangi bir monomer kullanılmadan plazma aşındırma yöntemi uygulanan feldspatik seramiklerin rezin bağlantısında artış görüldüğünü bildirmişlerdir. Buna karşılık, literatürde zirkonyum seramiklerde plazma aşındırma yönteminin uygulandığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Literatürde bağlantı kuvvetini arttırmak için farklı yöntemlerin kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Ersu ve arkadaşların yaptığı çalışmada CO₂ lazer, airborne abrazyon, kumlama ve hidroflorik asitle pürüzlendirme yöntemlerinin InCeram Spinell, InCeram Alumina ve InCeram Zirconia üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. CO₂ lazer, InCeram Spinell ve InCeram Zirconia örneklerde yüzey pürüzlülüğünü arttırmasına rağmen istatistiksel fark bulunamamıştır. Bağlantı kuvveti değerlerinin yükselmesine yüzeyde oluşan mikroçatlakların neden olduğu söylenmiştir. Çalışmamızda kullanılan DVTS monomeri ile oluşturulan yüzeylerin pürüzlülük değerlerinin düştüğü göz önüne alındığında bağlantı kuvvetinin azalabileceği düşünülse de yüzeyin değişen kimyasal özellikleri bağlantı kuvvetini arttırmıştır (81).

Plazma aşındırma yönteminde, plazma ortamında oluşturulan aktif türlerin malzeme yüzeyine çarpmasıyla kimyasal uçucu ürünler ve mikroretantif oluklar oluşturularak yüzeydeki atomlar uzaklaştırılır. Aşındırma işlemi uygulanan polimer yüzeyler kristal ve kimyasal yapı bakımından orjinal polimerlerle aynı özellikleri gösterirler. Plazma aşındırma ile yüzey temizliği işlemlerinde argon ve neon gibi inert gazlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada da kullanılan argon gazı düşük maliyeti ve yüzeyden kolayca atom uzaklaştırabilme gibi özellikleri nedeniyle aşındırma ve yüzey temizliği işlemlerinde en sık tercih edilen gazdır (11).

Seramik yüzey özelliklerinin değiştirilmesi dışında kullanılan rezin simanın içeriği de bağlantıyı arttırmada önem taşımaktadır. Zirkonya gibi asite dayanıklı yüksek dirençli seramiklerde MDP monomeri içeren rezin simanların kullanılması önerilmektedir. MDP, yapısındaki fosfat ester grubu sayesinde metal oksitlerle, dolayısıyla alumina ve zirkonya seramiklerle direkt kimyasal bağlantı kurma özelliğine sahiptir (82-85). Kitayama ve arkadaşlarının fosfat ester monomeri ve fosfonik asit içeren şartlandırıcıları kullandıkları çalışmanın sonuçları da bunu desteklemektedir (86).

Çalışmamızda fosfat monomeri içeriği nedeniyle yüksek bağlantı gücü elde edilebilen Panavia F simanı tercih edilmiştir. Bağlantı dayanımını test etmede kullandığımız Panavia F rezin simanı yerine farklı rezin siman çeşitlerinin kullanılması yapılan çalışmanın sonuçlarını etkileyebilir (87).

Bağlanma dayanımının değerlendirilmesinde sıklıkla kullanılan mikro gerilme testi küçük yüzeylerin incelenmesi için uygun bir yöntemdir ancak cam seramikler gibi yüzeylerde bu testi gerçekleştirme ve örnek hazırlama güçlüğü bulunduğu bildirilmiştir. Çalışmamızda kullanılan mikro-kesme testi, mikro-gerilme testine alternatif olarak geliştirilen ve örnek yüzeyinden birden fazla ölçümün alınabildiği ve örnek hazırlama kolaylığı bulunan bir yöntemdir. Mikro-kesme testinde çok noktadan ölçüm alınması, daha güvenilir sonuçlara ulaşmak açısından önem taşımaktadır. Kesme testlerinde kuvvet, örnek üzerinde eğilme ve dönme kuvvetleri oluşmaması için bağlantı arayüzüne uygulanmalıdır. Bir örneğe gerekli kesme kuvvetini uygulayabilmek için çelik tel veya bıçak sırtı uçlar kullanılabilir. Bıçak sırtı uçların deney sırasında doğru konumlandırmaya hassas olduğu ve istenmeyen kuvvetlere neden olabildiği belirtilmektedir. Çalışmamızda kullanılan çelik tel yöntemi simantasyon arayüzünde daha dengeli stres dağılımına neden olmaktadır (64,88,89). Ancak, mikro kesme bağlantı test yönteminde, mikro tüplerin simantasyonu sırasında basıncın standardize edilememesi sonuçları etkileyebilecek bir faktördür.

AKM incelemeleri mikrometre düzeyinde çok küçük alanlardan elde edilen değerleri içermektedir. Bu gibi küçük alanların incelenmesiyle elde edilen pürüzlülük değerlerinin istatistiksel olarak anlam ifade edebilmesi için örnekten çok sayıda ölçüm yapılması gerektiği belirtilmektedir. Çalışmamızda elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri her örnek için 10x10 µm'lik bir alanda 3'er ölçüm yaparak elde edilmiştir (90).

AKM, x,y,z eksenlerinde ölçüm yapabilmesi nedeniyle konvansiyonel mikroskopik tekniklere göre daha avantajlı bir yöntemdir. Bu ölçümler örnek yüzeyine temas ederek (kontak) ve minimal temas ederek (non-kontak) gerçekleştirilebilir. Zirkonya örneklere uygulanan çeşitli yüzey şartlandırma işlemleri sonrasında meydana gelen değişimlerin 3 boyutlu incelenmesinde non-kontak mod AKM kullanılmıştır. Kontak mod AKM'lerde iğne uca aşağı yönde uygulanan kuvvetin polimer ve biyolojik örnekler gibi yumuşak yüzeylerin yanı sıra sert ve camsı yüzeylere de zarar verebildiği bildirilmiştir. Buna karşılık katı ve sıvı örneklerde kullanılabilen non-kontak mod AKM'lerde tarama sırasında iğne ucun

salınımıyla yüzeye yaptığı temasın sadece anlık olması nedeniyle örneğe zarar verme riski ortadan kalkmaktadır. Bu durum özellikle aşındırma gibi işlemlerden sonra elde edilen hassas yüzeylerin incelenmesinde önem kazanmaktadır (53).

Termal döngü ağız ortamını taklit etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Literatürde ısı çevirimi yapılan çalışmalarda nemin bağlantı değerlerinin düşmesinde önemli bir etken olduğu kanıtlanmıştır. Buna rağmen bu çalışmada kullanılan mikro tüplerin çapı 0.8 mm gibi küçük yüzeylerden oluştuğu için mikro-kesme testi sırasında örnek yüzeylerinden spontan kopmalara neden olmamak için termal döngü yöntemi kullanılmamıştır (91-93).

Farklı yüzey şartlandırma yöntemleriyle değiştirilen zirkonya seramik yüzeyleri arasında en düşük bağlanma değeri kontrol grubunda (5.83 ± 1.37 MPa), en yüksek bağlanma değeri ROC grubunda (9.25 ± 2.11 MPa) elde edilmiştir. Deney gruplarının tümünde kontrol grubuna göre istatistiksel açıdan anlamlı bir artış gözlenmiştir. Yapılan tüm yüzey şartlandırmalarının zirkonya-rezin siman bağlantısının artmasında etkili olduğu görülmektedir.

Çalışmamızda mikro kesme testinin ardından elde edilen kopma yüzeyleri incelediğinde literatürle uyumlu olarak düşük bağlantı gücü veren gruplarda daha çok adeziv kırılmalara, bağlantı gücü arttıkça seyrek olarak koheziv tipte kırılmalara rastlanmıştır (45).

Katı cisimlerin yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal yapısı gibi özelliklerinin yüzey enerjisini etkilediği bilinmektedir (43). Zirkonyum yüzeyinin ıslanabilirliğinde dolayısıyla rezin bağlantısında artış oluşması için kritik yüzey enerjisinin artması gerekmektedir. Kontrol grubunda yüzey ıslanabilirliği ve pürüzlülük değerlerinin düşük kalması bağlantı değerleri açısından deney gruplarıyla arasında oluşan farkın nedenlerinden biri olabilir.

KUM grubunda meydana gelen artış yüksek yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak mikromekanik tutuculuk ve ıslanabilirlikteki artış ile açıklanabilir. Zirkonya seramiklerde Al_2O_3 kuşlamayı takiben MDP içeren rezin simanların kullanımıyla bağlantıda gelişme kaydedildiği bildirilmiştir. (5,23). Çalışmamızda KUM grubunda

elde edilen bağlantıdaki artışın literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Ancak en yüksek yüzey pürüzlülüğü KUM grubunda elde edilmesine rağmen ROC grubu bağlanma değerleri tüm gruplar içerisinde anlamlı olarak en yüksek bulunmuştur. Bu da bağlantıda pürüzlülük ile kazanılan mikromekanik tutuculuğun yanısıra kimyasal yüzey şartlandırmalarının önemine işaret etmektedir.

PP, PA ve KUM grubu arasında bağlantı değerleri açısından istatistiksel olarak anlamlı fark olmamakla beraber ROC grubundan sonra en yüksek bağlantı değeri PA grubuna aittir. PA grubunda yüzey pürüzlülüğünde belirgin bir artış görülmemesine rağmen kontrol grubuna göre bağlanma değerlerindeki anlamlı artış yüksek yüzey ıslanabilirliğiyle açıklanabilir. Temas açısı ölçümlerinde en hidrofilik yüzey PA grubunda görülmüştür. PA yönteminin yüzey enerjisini arttırdığı ve daha aktif yüzeyler oluşturduğu bilinmektedir (12).

PA grubunun ıslanabilirliği KUM grubundan yüksek olmasına rağmen bağlantı değerleri arasında fark oluşmaması KUM grubunda ıslanabilirliğin yanısıra yüzey pürüzlülüğünün de önemli olduğunu göstermektedir. Her iki yöntemin birlikte kullanılmasıyla KUM yönteminden sağlanan yüksek pürüzlülükle PA yönteminden sağlanan yüksek ıslanabilirlik özelliği birleştirilerek yüzey şartları optimize edilebilir.

Yüzey pürüzlülüğü açısından bakıldığında AKM görüntülerinde PP işlemi sonrasında DVTS monomerinin yüzeyde polimerleşerek parlatma ve zımparalama işlemleriyle oluşan yüzey düzensizliklerini kapattığı görülmüştür. Böylece PP grubunda tüm gruplardan daha pürüzsüz yüzeyler elde edilmiştir, buna rağmen PP grubu en yüksek pürüzlülüğe sahip KUM grubuyla benzer bağlantı direnci göstermektedir. Silan bağlanma ajanları ($R-Si(OR)_3$) yapılarında organik ve inorganik reaktif gruplar içerirler. Alkoksi (R') grupları seramik yüzeyindeki Si-OH gruplarıyla reaksiyona girerek siloksan ağını oluştururlar. Bu nedenle yüzeyde bulunan en önemli elementler Si ve O dir. (93) PP grubunda ince film tabakasının yüzeyindeki oksijen içeriğinin kontrol grubuna göre %6.74'den %33.4'e çıkması ıslanabilirlikteki artışı açıklamaktadır. Öte yandan PA grubunun ıslanabilirlik ve yüzey pürüzlülüğü PP grubuna göre fazla olmasına karşın bağlantı değerleri arasında fark çıkmaması ince film tabakasının yüzeyinde % 38,81 oranında silika

birikmesiyle oluşan Si-O ve siloksan bağlarının zirkonya-rezin siman bağlantısına yaptığı kimyasal katkının etkisi olmalıdır.

PP ile yüzey pürüzlülüğü en az olmasına karşın bağlanma dayancındaki artış ıslanabilirliğin yanı sıra yüzeydeki kimyasal değişim ile açıklanabilir. Öte yandan plazma polimerizasyon sürecinde uygulanan iyon bombardımanı'nın, ince film tabakasının içinde serbest radikallerin ve kırılmış kovalent bağların sıkışmasına neden olabileceği, plazma süreci sonrasında vakum ortamının kaldırılmasıyla bu hasarlı bölgelerin oksidasyona uğrayarak yaşlanma etkisi gösterebileceği bildirilmiştir. PP grubunda yukarıda belirtilen kimyasal katkıya karşılık yaşlanma etkisinin mikrokesme testi sonuçlarını olumsuz etkilemesi de söz konusu olabilir (84).

Plazma yüksek enerjili kaotik bir ortamdır. Bu enerji ortamında birçok bağ kırılmakta, serbest formlar oluşmakta ve aynı zamanda bu serbest yapılar biraraya gelerek bileşikler oluşturabilmektedir. Uygulamada plazma polimerizasyonu ile yük boşalım tekniğindeki güç, süre, basınç gibi parametrelerin değiştirilmesi ile mekanik özellik, kimyasal yapı, bağlanabilirlik, ıslanabilirlik, sertlik gibi pratik uygulama sonuçlarının optimize edilmesi önemlidir. Ön çalışma kapsamında denenen GPTMS monomeri yapısına yüksek güç uygulanmış ve bundan ötürü oluşan kimyasal parçalanmaların fazla olmasıyla kararlı bir Si bağlanması elde edilememiş olabilir. Bu durum, farklı güçte plazma polimerleştirilmesi sonrası XPS ve temas açısı ölçümleri ile tanımlanabilir. Bu yönde bir araştırma bu çalışmada hedeflenmemiş, ancak Başkent Üniversitesi Biyomalzeme Araştırma Grubu ile gelecekte yapılacak çalışmalara fikir vermiştir. Aynı şekilde çalışma kapsamında kimyasal içerik ve ıslanabilirliği ölçülen DVTS monomeri ile de plazma parametreleri değiştirilerek farklı sonuçlar elde edilebilir (12,13,84).

Rocatec sistemiyle kumlanmış zirkonyum yüzeylerde silika konsantrasyonunda %15.8-19.7 artış olduğu bildirilmiştir (95). Silika içerikli Al₂O₃ kumlama yapılmasındaki amaç zirkonyum yapısında bulunmayan silika içeriğini arttırmaya yöneliktir. Silika oranı arttıkça bu yüzey üzerinde kullanılacak silanın etkisi dolayısıyla bağlanma kuvveti de artacaktır. Ancak çalışmamızda PP ile yüzeyde daha yüksek oranda (%38,81) silika oluşturulmasına rağmen daha düşük

(% 26.68) silika içerikli ve daha düşük ıslanabilirliğe sahip ROC grubu bağlanma değerlerinin PP grubundan yüksek olması güçlü bir bağlantı elde etmek için kimyasal bağlantının yanında mekanik tutuculuğun da önemli olduğunu göstermektedir.

Çalışmanın sonuçları değerlendirildiğinde zirkonya-rezin bağlantısının oluşmasında farklı mekanizmaların söz konusu olduğu görülmektedir. Bir yandan KUM, ROC ve PA yöntemleri yüzey pürüzlülüğünü ve yüzey enerjisini arttırırken; diğer yandan PP işlemi ile sadece yüzeyin kimyasında yapılan değişiklikle fiziksel olarak daha düz yüzeyler elde edilmesine rağmen zirkonya-rezin bağlantısında oluşan ara yüzey özellikleri geliştirilebilmiştir. Bu sonuçlar göz önüne alınarak yüzey pürüzlülüğünü arttıran bir yöntemi takiben optimize edilmiş plazma şartlarıyla uygun bir polimer kullanılarak yapılan plazma polimerizasyonu ile şimdiye kadar kullanılan yöntemlerden daha yüksek silika içeriğine ve bağlantı değerine ulaşılacağı öngörülebilir.

6.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu in vitro çalışmada, üstün mekanik ve estetik özellikleri bulunan Y-ZTP zirkonya yüzeyinde plazma polimerizasyonu ile oluşturulan ince film tabakasının rezin simana bağlanma dayanımının etkisi incelenerek zirkonya üzerinde yapılan kumlama, tribokimyasal silika kaplama ve plazma aşındırma gibi yüzey şartlandırma yöntemleriyle karşılaştırılması amaçlanmıştır. Oluşturulan yüzeylerin fiziksel özellikleri AKM ve kontak açısı testi ile incelenmiştir. Yüzeylerinde kimyasal değişiklik beklenen grupların tanımlaması XPS analizi ile yapılmıştır. Çalışmanın deneysel koşulları içerisinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

Yapılan tüm yüzey şartlandırma işlemlerinin bağlantıyı arttırdığı görülmüştür. En yüksek bağlanma değeri 9.25 ± 2.11 MPa ile ROC grubunda, en düşük bağlanma değeri 5.83 ± 1.37 MPa ile kontrol grubunda elde edilmiştir.

Plazma polimerizasyon yöntemi ile Y-ZTP zirkonya yüzeyinde DVTS monomeri tüm örneklerde başarılı bir şekilde polimerleştirilerek ortalama kalınlığı 96 nm ince film oluşmuştur.

Yüzey pürüzlülüğünün değerlendirildiği AKM incelemelerinde en yüksek yüzey pürüzlülük değeri KUM grubunda ($R_a: 31.57 \pm 2.21$ nm) ve en düşük yüzey pürüzlülüğü PP grubunda ($R_a: 10.22 \pm 3.22$ nm) bulunmuştur. ROC grubunda, PA ve kontrol grubundan daha yüksek pürüzlülük değerleri görülmüştür. PA ve kontrol grubu yüzey pürüzlülüğü arasında istatistiksel olarak anlamlı fark oluşmamıştır.

Temas açıları incelendiğinde, yüksek ıslanabilirlik değerleri PA grubunda, en düşük ıslanabilirlik değerleri ise kontrol grubunda görülmüştür. PA grubunun ortalama temas açısı $52^\circ \pm 1.13$, kontrol grubunun ortalama temas açısı $76.4^\circ \pm 1.38$ olarak hesaplanmıştır.

XPS analizinde ROC grubu yüzeyindeki silika oranı %26.68 olarak belirlenmiştir. PP yöntemi ile oluşturulan ince filmin yapısında %38,81 oranında silika belirlenerek yüzeyde Si-O ve siloksan bağlarının olduğu görülmüştür.

KUM yönteminden sağlanan yüksek pürüzlülükle PA yönteminden sağlanan yüksek ıslanabilirlik özelliği birleştirilerek yüzey şartları daha da geliştirilip rezin siman bağlantısı güçlendirilebilir.

PP işlemi yalnızca zirkonya yüzeyinin kimyasında yapılan değişiklikle fiziksel olarak daha pürüzsüz yüzeylerde bağlanma özelliklerinin geliştirilebildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar bir sonraki aşamada, zirkonya yüzeyinin pürüzlülüğünü ve yüzey enerjisini arttıran yöntemlerinin uygulanmasının ardından PP uygulanarak yüzeyin kimyasal özelliklerinin değiştirilmesiyle bağlanma özelliklerinin daha da geliştirilebileceğini ön görmemize neden olmuştur.

7.KAYNAKLAR

1. PICONI, C., MACCAURO, G.(1999). Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. **20**: 1-25.
2. GUAZZATO, M., ALBAKRY, M., RINGER S. P., SWAIN, M. V.(2004). Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I: Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. *Dent Mater*. **20**: 441-448.
3. GUAZZATO, M., ALBAKRY, M., RINGER, S. P., SWAIN, M. V.(2004). Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II: Zirconia based dental ceramics. *Dent Mater*. **20**: 449-456.
4. KELLY, J. R.(1999). Clinically relevant approach to failure testing of all-ceramic restorations. *J Prosthet Dent*. **81**: 652-661.
5. AMARAL, R., ÖZCAN, M., BOTTINO, M. A., VALANDRO, L. F.(2006). Microtensile bond strength of a resin cement to glass infiltrated zirconia-reinforced ceramic: The effect of surface conditioning. *Dent Mater*.**22**: 283-90.
6. MATINLINNA, J. P., VALLITTU, P. K.(2007). Bonding of resin composites to etchable ceramic surfaces an insight review of the chemical aspects on the surface conditioning. *J Oral Rehab*.**34**: 622-630.
7. KERN, M., WEGNER, S. M.(1998). Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater*. **14**: 64–71.
8. ÖZCAN, M., ALKUMRU, H. N., GEMALMAZ D.(2001). The effect of surfacetreatment on the shear bond strength of luting cement to glass-infiltrated alumina ceramic. *Int J Prosthodont*. **14**: 335–9.

9. DERAND, T., MOLIN, M., KVAM, K.(2005). Bond strength of composite luting cement to zirconia ceramic surfaces. *Dent. Mater.* **21**: 1158-1162.
10. DERAND, T., MOLIN, M., KVAM K.(2006). Bond strength of composite luting cement to alumina ceramic surfaces. *Act. Odont. Scand.* **64(4)**: 227 – 230.
11. CHU P. K., CHEN J. Y., WANG, L. P., HUANG, N.(2002). Plasma-surface modification of biomaterials. *Materials Science and Engineering.***36**: 143–206.
12. ÇÖKELİLER, D., ERKUT, S., SHARD, A. G., AKDOĞAN, E., ÖZDEN, N, İMİRZALIOĞLU, P., MUTLU, M.(2008). A Novel Approach for Improvement of the Interfacial Binding of Ceramics for Dental Materials: Chemical Treatment and Oxygen Plasma Aşındırma. *J Applied Polymer Science.* **110**: 2656-2664.
13. ÇÖKELİLER, D., GÖKTAŞ, H., TOSUN, D., MUTLU, S.(2009). Infection Free Titanium Alloys by Stable Thiol Based Nanocoating. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **9**: 1–7
14. MCLEAN, J. W.(1974). *The Science and Art of Dental Ceramics. The Nature of Dental Ceramics and their Clinical Use.* **1**: 23-30.
15. Shillingburg, H. T. *Fundamentals of fixed prosthodontics.* Quintessence Pub.p.:433-36
16. BORGES, G. A, SOPHR, A.M. , DE GOES, M. F., SOBRINHO, L. C., CHAN, D. C. N.(2003). Effect of ethcing and airborne particle abrasion on the microstructure of different dental ceramics. *J Prosthet Dent;* **89**: 479-88.

17. RAIGRODSKI, A. J.(2004). Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixed partial dentures: A review of the literature. *J Prosthet Dent*; **92**: 557-62.
18. MCLEAN, J. W., HUGES, T. H.(1965) The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. *Br Dent J* **119**: 251-267.
19. MCLEAN, J. W.(1982) Alumina reinforced ceramics special applications. In: *The science and art of dental ceramics. Bridge design and laboratory procedures in dental ceramics*. Chicago: Quintessence. **2**: 474-9.
20. FISCHER, H., WEBER, M., MARX, J.(2003) Lifetime prediction of all-ceramic bridges by computational methods. *Dent Res*. **82(3)**: 238-242.
21. FONT, A. F., RUIZ, M. F. S., RUIZ, M. G., RUEDA, C. L., GONZALEZ, A. M. (2006). Choice of ceramic for use in treatments with porcelain laminate veneers *Med. Oral. Patol. Oral Cir. Bucal*. **11**: 297.
22. ANDERSON, M., ODEN, A.(1993). A new all ceramic crown: a dense-sintered high- purity alumina coping with porcelain. *Acta Odontol Scand*. **51**:59-54
23. ZENG K., ODEN A., ROWCLIFFE D.(1996) Flexure tests on dental ceramics. *Int J Prosthodont* .**9**: 434-9.
24. BLATZ, M. B.(2002). Long-term clinical success of all- ceramic posterior restorations. *Quintessence Int*. **33**:415-26.
25. HELMER, J. D., DRIKSELL, T. D.(1969) Research on bioceramics Symposium on Use of Ceramics as Surgical Implants. South Carolina, USA: Clemson University.
26. RAIGRODSKI, A. J.(2004). Contemporary all-ceramic fixed partial dentures: a review. *Dent Clin North Am*. **48**: 531-44.

27. SAILER, I., FEHER, A., FILSER, F., LUTHY, H., GAUCKLER, L. J., SHARER, P., HAMMERLE, C.F.(2006). Prospective clinical study of zirconia posterior fixed partial dentures: 3-year follow up. *Quintessence Int.* **37**: 685-693.
28. LUTHARDT, R. G., SANDKUHL, O., REITZ, B.(1999). Zirconia-TZP and alumina-advanced technologies for the manufacturing of single crowns. *Eur J Prosthodont Restor Dent.* **7(4)**: 113-9.
29. GIORDANO, R. A.(2000). Comparison of all-ceramic restorative systems: part 2. *Gen Dent.* **48(1)**: 38-40, 43-5.
30. YOSHINARI, M., DERAND, T.(1994). Fracture strength of all-ceramic crowns. *Int J Prosthodont.* **7**: 329-38.
31. GUAZZATO, M., ALBAKRY, M., SWAIN, M. V., IRONSIDE, J.(2002). Mechanical properties of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia. *Int J Prosthodont.* **15**: 339-46.
32. SUNDH, A., MOLIN, M., SJOGREN, G.(2005). Fracture resistance of yttrium oxide partially-stabilized zirconia all-ceramic bridges after veneering and mechanical fatigue testing. *Dent Mater.* **21**: 476-82.
33. PIWOWARCZYK, A., OTTL, P., LAUER, H. C., KURETZKYT, A.(2005). Clinical report and overview of scientific studies and clinical procedures conducted on the 3M ESPE Lava All-Ceramic System. *J Prosthodont.* **14**: 39-45.
34. DEVIGUS, A., LOMBARDI, G.(2004). Shading Vita YZ substructures: influence on value and chroma, part I. *Int J Comput Dent.* **7**: 293-301.
35. LUTHARDT, R. G., HOLZHUTER, M., SANDKUHL, O., HEROLD, V., SCHNAPP, J. D., KUHLISCH, E., ET AL.(2002). Reliability and properties of ground Y-TZP zirconiaceramics. *J Dent Res.* **81**: 487-91.

36. LUTHARDT, R. G., HOLZHUTER, M. S., RUDOLPH, H., HEROLD, V., WALTER, M. H.(2004). CAD/CAM-machining effects on Y-TZP zirconia. Dent Mater. **20**: 655-62.
37. DIAZ-ARNOLD, A., M, VARGAS, M. A., HASELTON, D. R.(1999) Current status of luting agents for fixed prosthodontics, J Prosthet Dent, **81(2)**: 135-141.
38. O'BRIEN W. J. (2008). Dental materials and their selection. Fourth edition.p.:145-147
39. SANTOS, G. C., MORAES, M. J., SANTOS, C., RIZKALLA, A. S.(2009). Adhesive Cementation of Etchable Ceramic Esthetic Restorations. JCDA **75**: 379-84.
40. RUEGGEBERG, F. A, CAUGHMAN, W. F.(1993). The influence of light exposure on polymerization of dual-cure resin cements. Oper Dent .**18(2)**: 48–55.
41. BLATZ, M., SADAN, A., KERN, M. (2003). Resin-ceramic bonding: a review of the literature. J Prosthet Dent. **89(3)**: 268-74.
42. Erişim: http://www.kuraray-dental.eu/en_gb/core-technologies/mdp
monomer
43. MATINLINNA, J. P., LASSILA, L. V., OZCAN, M., YLI-URPO, A., VALLITTU, P.K.(2004). An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry. Int J Prosthodont. 17(2): 155-64.
44. DERAND, P., DERAND, T.(2000). Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. Int J Prosthodont. **(13)**: 131-5.

45. ATSU, S. S., KILIÇARSLAN, M. A., KÜÇÜKEŞMEN, C., AKA, S. (2006). Effect of zirconium oxide ceramic surface treatments on the bond strength to adhesive resin. *J Prosthet Dent*; **95**: 430-6.
46. BLATZ, M. B., CHICHE, G., HOLST, S., SADAN, A. (2007). Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia. *Quintessence*. **38**: 745-753.
47. CURTIS, R., WRIGHT, A. J., FLEMING, G. J. (2006). The influence of surface modification techniques on the Performance of a Y-TZP dental ceramic. *J Dent*. **34**: 195-206.
48. XIBLE, A. A., DE JESUS TAVAREZ, R. R., DE ARAUJO CDOS, R., BONACHELA W. C. (2006). Effect of silica coating and silanization on flexural and composite-resin bond strengths of zirconia posts: An in vitro study. *J Prosthet Dent*. (**95**): 224-9.
49. KERN, M., THOMPSON, V.P. (1994) Sandblasting and silica coating of a glass infiltrated alumina ceramic: volume loss, morphology, and changes in the surface composition. *J Prosthet Dent*. **71**: 453-61.
50. ÇÖKELİLER, D., ERKUT, S., ZEMEK, J., BİEDERMAN, H., MUTLU, M. (2007). The Modification of Glass Fibres to Improve Reinforcement Properties by Plasma Polymerization Technique, *Dent Mater*. **23(3)**: 335-342
51. SEITAVUOPIO, P. (2006). The roughness and imaging characterisation of different pharmaceutical surfaces. Academic dissertation. Helsinki University
52. DOUGLES, S. A., JAMES, HF., TIMOTHY, N. A. (1999). Çevirmenler: Esmâ, K., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. Enstrümantal Analiz

53. BLANCHARD, C. R.(1996). Atomic Force Microscopy. The Chemical Educator. **(1)**: 1-8
54. BOURAUUEL, C., FRIES, T., DRESCHER, D., PLIETSCH, R. (1998). Surface roughness of orthodontic wires via atomic force microscopy, laser specular reflectance and profilometry. Eur. J. Orthod., **(20)**: 79–92.
55. WHITEHEAD, S. A., SHEARER, A. C., WATTS, D.C., WILSON, N.H.F.(1995). Comparison of methods for measuring surface roughness of ceramic. J.Oral Rehab. **(22)**: 421–7.
56. GOMIS, J. M., BIZAR, J., ANGLADA, J. M., SAMSO, J., PARAIRE, M. (2003). Comparative evaluation of four finishing systems on one ceramic surface. Int. J. Prosthodont. **(16)**: 74–7.
57. ANIL, N. Dental materyallerin islanabilirliği.(1997). Hacettepe Diş. Hek. Fak. Derg., **(21)**:84-91
58. BOENING, K. W., WALTER, M. H., SCHUETTE, U.(1998). Clinical significance of surface activation of silicone impression materials. J Dentistry. **(26)**: 447-452
59. SEZEN, H. (2008). İnce PS/PMMA polimer filmlerin elektriksel özelliklerinin dinamik XPS ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniv. Kimya Bölümü
60. DELLA BONA, A., VAN NOON, R.(1995) Shear vs. tensile bond strength of resin composite bonded to ceramic. J Dent Res. **74**:1591–6.
61. PHRUKKANON, S., BURROW, M. F., TYAS, M. J.(1998) The influence of cross-sectional shape and surface area on the microtensile bond test Dental Materials **14(3)** 212-221

62. DELLA BONA, A., NORTHEAST, S. E.(1994). Shear bond strength of resin bonded ceramic after different try-in procedures. J Dent. **22(2)**: 103–7
63. YILDIRIM, S., TOSUN G., KOYUTÜRK A.,E., ŞENER Y., ŞENGÜN, A., ÖZER, F., İMAZATO, S.(2008). Microtensile and Microshear Bond Strength of an Antibacterial Self-Aşıdırma System to Primary Tooth Dentin. Eur J Dent. **2**: 11-17
64. SHIMADA, Y., YAMAGUCHI, S., TAGAMI, J. (2002). Micro-shear bond strength of dual-cured resin cement to glass ceramics. Dent Mater. **18**: 380-388
65. TALIBIA, Z. A., KUROSAWA, S., ATTHOFFIA, B., AIZAWAA, H., KASHIMAIA, K., HIROKAWAIA, T., YOSHIMI, Y., YOSHIMOTO, M., HIROTSUIA, T., MIYAKEIB, J., HILBORN.(2001). J. Plasma Polymerization of Silicon-Containing Monomers. Journal of Photopolymer Science and Technology. **14**: 129-138.
66. Erişim: <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
67. CHRISTEL, P., MEUNIER, A., HELLER, M., TORRE, J. P., PAILLE, C. N.(1989). Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. J Biomed Mater Res. **23**: 45–61
68. TINSCHERT, J, ZWEZ, D., MARX, R, ANUSAVICE, K. J. (2000). Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. J Dent. **28**: 529–35.
69. BURKE, F.J., FLEMMING, G. I., NATHANSON, D., MARQUIS, P. M. (2002). Are adhesive technologies needed to support ceramics? An assessment of the current evidence. J Aesthet Dent. **4**: 7–22.

70. DIETSCHI, D., MAEDER, M., MEYER, J. M., HOLZ, J.(1990). In vitro resistance to fracture of porcelain inlays bonded to tooth. *Quintessence Int.* **21**:823–31.
71. BURKE, F. J, WATTS, D. C.(1994). Fracture resistance of teeth restored with dentin-bonded crowns. *Quintessence Int.* **25**: 335–40.
72. ÖZCAN, M., PFEIFFER, P., NERGİZ, İ. (1998). A brief history and current status of metal/ceramic surface conditioning concepts for resin bonding in dentistry. *Quintessence Int.* **29**:713–24.
73. CHAIYABUTR, Y., MC GOWAN, S., PHILLIPS, K. M., KOIS, J. C., GIORDANO, R. A.(2008). The effect of hydrofluoric acid surface treatment and bond strength of a zirconia veneering ceramic. *J.Prosthet Dent.* **100**: 194-202.
74. PHARK, J. H., DUARTE, S., BLATZ, M., SADAN, A.(2009). An in vitro evaluation of the long-term resin bond to a new densely sintered high-purity zirconium-oxide ceramic surface. *J Prosthet Dent.* **101**: 29-38.
75. ZHANG, Y., LAWN, B. R., REKOW, D., THOMPSON, V. P.(2004). Effect of Sandblasting on the Long-Term performance of Dental Ceramics. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater.* **71B**: 381–386.
76. ZHANG, Y., LAWN, B. R., MALAMENT, K. A., VAN THOMPSON, P., REKOW, E. D.(2006). Damage accumulation and fatigue life of particle-abraded ceramics. *Int J Prosthodont.* **19(5)**: 442-8.
77. TANAKA, R., FUJISHIMA, A., SHIBATA, Y., MANABE, A., MIYAZAKI, T.(2008) Cooperation of Phosphate Monomer and Silica Modification on Zirconia. *J Dent Res.* **87(7)**: 666-670.
78. FRIEDERICH, R., KERN, M.(2002). Resin bond strength to densely sintered alumina ceramic. *Int J Prosthodont.* **15**: 333–8.

79. YASUDA, H.(1985). Plasma Polymerization, Academic Press, New York
Chaps. 1, 2 and 6.
80. LEWIS, H. G. P., CASSERLY, T. B., GLEASON, K. K.(2001). Hot-Filament
Chemical Vapor Deposition of Organosilicon Thin Films from
Hexamethylcyclotrisiloxane and Octamethylcyclotetrasiloxane. Journal of
The Electrochemical Society. **148**: 212-20.
81. ERSU, B., YÜZÜGÜLLÜ, B., YAZICI, A. R., CANAY, S.(2009). surface
roughness and bond strengths of glass infiltrated alumina ceramics
prepared using various surface treatments. J Dent. **37**: 848-56
82. WOLFART, M., LEHMANN, F., WOLFART, S., KERN, M.(2007). Durability
of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface
conditioning methods. Dental materials. **23**: 45–50.
83. VALANDRO, L. F., DELLA BONA, A., BOTTINO, M. A, NEISSER, M.
P.(2005). The effect of ceramic surface treatment on bonding to densely
sintered alumina ceramic. J Prosthet Dent. **93**: 253-9.
84. WEGNER, S. M, KERN, M.(2000). Long-term resin bond strength to
zirconia ceramic. J Adhes Dent. **2**: 139-47.
85. WOLFART, M., LEHMANN, F., WOLFART, S., KERN, M.(2006) Durability
of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface
conditioning methods. Dent Mater. **23(1)**: 45-50
86. KITAYAMA, S, NIKAIIDO, T., TAKAHASHI, R., ZHU, L., IKEDA, M.,
FOXTON, R. M., SADR, A., TAGAMI, T.(2010). Effect of primer treatment
on bonding of resin cements to zirconia ceramic. Dent Mater. Article in
press.

87. QUAAS, A. C., YANG, B., KERN, M.(2007). Panavia F 2.0 bonding to contaminated zirconia ceramic after different cleaning procedures. Dent Mater. **23(4)**: 506–512.
88. DEHOFF, P. H, ANUSAVICE, K. J., WANG, Z.(1995). Three-dimensional finite element analysis of the shear bond test. Dent Mater. **11(2)**: 126-31.
89. MC DONOUGH, W. G., ANOTONUCCI, J. M. ET AL.(2002). A microshear test to measure bond strengths of dentin-polymer interfaces. Biomaterials.**23(17)**: 3603-3608.
90. VALOIS, C. A., SILVA, L. P., AZEVEDO, R. B.(2005). Atomic Force Microscopy Study of Stainless-Steel and Nickel-Titanium Files. JOE **31(12)**: 882-884.
91. BLATZ, M. B., SADAN, A., MARTIN, J., LANG, B.(2004) In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high purity zirconium-oxide ceramic after long term storage and thermal cycling. J Proshet Dent. **91**: 356-62
92. LUTHY, H., LOEFFEL, O., HAMMERLECH.(2006). Effect of thermocycling on bond strength of luting cements to zirconia ceramic. Dent Mater. **22**: 195-200.
93. SWAB, J. J.(1991) .Low Temperature degradation of Y-TZP materials J Mater Science. **26**: 6706-14.
94. HOOSHMAND, T., DAW, R., VAN NOORT, R., SHORT, R. D.(2001). XPS analysis of the surface of leucite-reinforced feldspathic ceramics. Dent Mater. **17**: 1-6.
95. ÖZCAN, M., LASSILA, L., RAADSCHELDERS, J., MATINLINNA, J. P., VALLITTU, P. K.(2005). Effect of some parameters on silica-deposition on a zirconia ceramic. J Dent Res. 84 (Abstract 545)