



T.C.

SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ

DİŞ HEKİMLİĞİ FAKÜLTESİ

PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ ANABİLİM DALI

**TiO₂ NANOTÜP UYGULAMASININ TİTANYUM-PORSELEN BAĞLANTISI
ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ VE OPTİMİZASYONU**

Fatma YILDIZ

UZMANLIK TEZİ

SİVAS

2020



T.C.

SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ

DİŞ HEKİMLİĞİ FAKÜLTESİ

PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ ANABİLİM DALI

**TiO₂ NANOTÜP UYGULAMASININ TİTANYUM-PORSELEN BAĞLANTISI
ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ VE OPTİMİZASYONU**

Fatma YILDIZ

UZMANLIK TEZİ

Doç. Dr. MEHMET EMRE COŞKUN

DANIŞMAN ÖĞRETİM ÜYESİ

SİVAS

2020

ONAY SAYFASI

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi, Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı'nda uzmanlık tezi olarak kabul edilmiştir.

AD-SOYAD

İMZA

Başkan Prof. Dr. Hakan DEMİR

Üye Doç. Dr. Faik TUĞUT

Üye Doç. Dr. Fatih SARI

Bu tez çalışması, 25/12/2020 tarihinde 2019/2 sayılı Fakülte Yönetim Kurulu Kararı ile belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İhsan HUBBEZOĞLU

Diş Hekimliği Fakültesi Dekanı



Aileme ithaf ediyorum...

TEŞEKKÜR

Uzmanlık eğitimim boyunca bilgi birikimini ve tecrübelerini benimle paylaşan her konuda bana destek olan, hoşgörüsü ve inceliğini her zaman derinden hissettiğim, hakkını asla ödeyemeyeceğim, çok değerli ve eşsiz hocam, danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet Emre COŞKUN' a emeklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Bana varlığımı veren ve dünyaya bakış açımın temelini oluşturan, her zaman her koşulda varlıklarını hissettiren sevgili annem Hanife YILDIZ'a ve babam Faruk YILDIZ'a, ne kadar teşekkür etsem az kalır.

Hayatıma girdikleri ilk an itibarı ile farklarını hissettiren ve mesafeleri anlamsızlaştırarak insanın kalbine dokunan çok sevgili Sinem Öztürk, Emine Şimşek, Özge Turan ve hayatıma anlam katan Eray Atik'e

Eğitim süresi boyunca desteklerini benden esirgemeyen ve üzerimde emeği olan değerli hocalarım Prof. Dr. Hakan Demir, Prof. Dr. Giray Bolayır, Prof. Dr. Derya Özdemir Doğan, Doç. Dr. Faik Tuğut, Doç. Dr. Oğuzhan Görler, Dr. Öğr. Üyesi Ayşegül Göze Saygın ve Dr. Öğr. Üyesi Melih Ülgey hocalarıma,

Tez ve klinik çalışmalarına olan katkıları ve en önemlisi paha biçilmez dostluklarından dolayı sevgili asistan arkadaşlarım, Merve Yüksel, Melek Kılıç Avşar, Cansu Karahan Gündüz, Emine Ünal, Ümmü Selin Özsoy Uçar, Musa Aykut Altuntaş ve nezlinde tüm asistan arkadaşlarıma,

Tezimin laboratuvar aşamasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Çağrı Çırak, Çiğdem Eden ve Sinan Avcı'ya, istatistiksel analizlerin yapılmasında büyük emeği olan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi. Ziynet ÇINAR' a

Güleryüzlerini ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen; başta Zekeriya Duman olmak üzere tüm fakülte personeline,

Sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Dt. Fatma YILDIZ

SİVAS 2020

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu’nun 18.02.2015 tarihli ve 4/4 sayılı kararı ile kabul edilen Sağlık Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzuna göre hazırlanmıştır.

Bu tez çalışması DİŞ-231 numaralı proje kapsamında Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı (CUBAP) tarafından desteklenerek yapılmıştır.

ÖZET

TiO₂ NANOTÜP UYGULAMASININ TİTANYUM-PORSELEN BAĞLANTISI ÜZERİNE OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ VE OPTİMİZASYONU

Fatma YILDIZ

Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı

SİVAS

2020, 111 Sayfa

Günümüzde dental alaşımlar arasında titanyum (Ti) sahip olduğu yüksek dayanıklılık, düşük ağırlık, düşük elastikiyet modülü, düşük ısı iletkenliği, mükemmel korozyon direnci ve soy metal alaşımlara göre düşük maliyetleri gibi özellikleri sebebiyle diş hekimliğinde kullanılan en uygun metaldir. Ancak titanyumun kıymetsiz metal alaşımlara göre alt yapı üretimindeki zorluklardan ötürü sabit protetik restorasyonlardaki kullanımı kısıtlıdır. Fakat teknolojik ilerlemelerle birlikte üretim aşamasındaki zorlukların üstesinden gelinmiştir. Metal-seramik bağlantısının artırılması için kullanılan en yaygın yüzey işlemi Al₂O₃ uygulamasıdır. Son dönemde nano boyutlu TiO₂ tüp uygulamasının geliştirilmesiyle birlikte yüzey işlemi uygulamaları farklı bir boyut kazanmıştır. Bu çalışmanın amacı titanyum yüzeyine uygulanan kumlama ve TiO₂ nanotüp uygulamalarının titanyum-porselen bağlantısı üzerine etkilerini karşılaştırmaktır. Çalışmamızda CAD- CAM sistemiyle üretilen 60 adet silindir şeklinde hazırlanan grade V Ti-6Al-4V titanyum örnekler yüzeylerinin polisaj işlemleri sonrasında yapılacak yüzey işlemine göre 6 gruba ayrıldı. 1. grup kontrol grubu olarak belirlenirken, 2. grup kumlama grubu ve diğer gruplar (3, 4, 5, 6) ise (10, 20, 30 ve 40 V' luk akım altında 30 dk) TiO₂ grupları olarak belirlendi. Üzerinde TiO₂ nanotüp dizileri oluşturulan örneklerin SEM görüntüleri alındı. Örneklerin yüzeyine düşük ısı seramiği uygulandı. Bağlantı dayanım değerlerinin belirlenmesi amacı ile makaslama testi uygulandı ve sonuçlar Kolmogorov-Smirnov, tek yönlü varyans analizi ve tukey testleri kullanılarak analiz edildi. Çalışmanın sonucunda anodizasyon işlemi uygulanmış metal alt yapılarından elde edilen bağlanma dayanımı

en yüksek olarak tespit edilirken, gruplar arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görüldü ($P<0,05$). Elde edilen test sonuçlarına göre en düşük bağlantı değeri kontrol grubunda (8.729 ± 1.190 MPa) sonrasında sırasıyla kumlama grubunda (10.475 ± 2.060 MPa), 10 V grubunda ($13.890 \pm 2,700$ MPa), 20 V grubunda (16.621 ± 2.800 MPa), 30 V grubunda (20.614 ± 3.030 MPa), 40 V grubunda ise (20.993 ± 2.520 MPa) bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: TiO₂, anodizasyon, titanyum, kumlama, porselen



ABSTRACT

THE EFFECT OF TiO₂ NANOTUBE APPLICATION ON TITANIUM-PORCELAIN BOND STRENGTH

Fatma YILDIZ

Department of Prosthetic Dentistry

SİVAS

2020, 111 Pages

Among dental alloys, titanium (Ti) is the most suitable metal due to high mechanical strength, light weight, low elastic module, low thermal conductivity, high corrosion resistance, excellent biocompatibility. However, the difficulties for the production of the titanium framework compared to the non-precious metal alloys restrict the usage in fix partial dentures. However, with technological advances, difficulties in the production stage have been overcome. The most common method to enhance metal-ceramic bond strength is the Al₂O₃ application. Recently, with the development of nano-sized TiO₂ tube application, surface treatment applications have gained a different vision. The aim of this research was to compare the effect of the sandblasting and TiO₂ nanotube on metal-ceramic bond strength. In this study, 60 cylindrical grade V Ti-6Al-4V titanium specimens were produced by CAD-CAM system and divided into 6 groups according to the surface treatment to be performed after polishing their surfaces. The first group was set as a control group, the second group as a sandblasting group, and the other groups (3, 4, 5, 6) were set as TiO₂ groups formed with 10, 20, 30 and 40 V respectively with a duration of 30 minutes. SEM images of 1 sample from all TiO₂ nanotube groups were taken. Ultralow fusing ceramics (Titankeramik) were fired onto the surface of the specimens. Shear bond strength tests were performed with universal testing machine and the results were analyzed using Kolmogorov-Smirnov, 1-way ANOVA and tukey tests. As a result, it was determined that the difference between the bond strength values of all groups was statistically significant ($P<0,05$). According to the results, the lowest bond

strength value was detected in control group (8.729 ± 1.190 MPa) and then in sandblasting group (10.475 ± 2.060 MPa), 10 V group (2.700 ± 13.890 MPa), 20 V group (16.621 ± 2.800 MPa), 30 V group (20.614 ± 3.030 MPa), 40 V group (20.993 ± 2.520 MPa) respectively.

Key words: TiO_2 , anodization, titanium, sandblasting, porcelain



İÇİNDEKİLER

İçindekiler

ÖZET	v
ABSTRACT	vii
İçindekiler	ix
SİMGE VE KISALTMALAR	xi
ŞEKİLLER	xiv
TABLolar	xvi
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	3
2.1. DİŞ HEKİMLİĞİNDE METAL KULLANIMININ TARİHÇESİ	3
2.2. DENTAL ALAŞIMLAR	3
2.2.1. Dental Alaşımların Bileşimlerine Göre Sınıflandırılması	4
2.3.1. Paladyum (Pd) içerenler	5
2.3.2. Altın (Au) içerenler	8
2.4. BAZ METAL ALAŞIMLARI	8
2.4.1. Nikel-Krom Alaşımları	9
2.4.2. Kobalt-Krom Alaşımları	10
2.4.3. Titanyum ve Titanyum Alaşımları	11
A. Kimyasal özellikleri	12
2.5. DENTAL SERAMİKLER	21
2.5.1. Dental Seramiğin Yapısı	22
2.5.2. Dental Porselenlerin Sınıflandırılması	24
A. Pişirme Isılarına Göre	24
2.6. METAL - SERAMİK BAĞLANTISINDA ROL OYNAYAN BAĞLANMA ŞEKİLLERİ	26
2.6.1. Mekanik bağlanma mekanizması	27
2.6.2. Kimyasal bağlanma mekanizması	28
2.6.3. Sıkıştırma bağlanma mekanizması	28
2.6.4. Moleküler çekimle bağlanma (Van Der Waals Kuvvetleri)	29
2.7. METAL – SERAMİK BAĞLANTI BAŞARISIZLIKLARI	30
2.8. METAL SERAMİK SİSTEMLERİN BAŞARISININ DEĞERLENDİRİLMESİ	32
2.8.1. Mekanik Testler	34
2.8.2.Yapay Yaşlandırma Yöntemleri	35

2.9. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM) ANALİZİ.....	36
2.10. ELEMENTAL ANALİZ İÇİN X-İŞİNİ SPEKTROMETRESİ	37
2.11. TİTANYUM PORSELEN BAĞLANTISI.....	37
2.12. TİTANYUM YÜZEYİNİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN METOTLAR	38
2.12.1. Kumlama	39
2.13. ANODİK OKSİDASYON YOLU İLE NANOTÜP ELDE EDİLMESİ	39
2.13.1. Titanyum anodizasyonu	41
2.14. NANOTEKNOLOJİ VE DİŞ HEKİMLİĞİ	46
2.14.1. Antimikrobiyal Nanopartikül Metal Oksitler.....	47
2.14.2. Nanopartikül ve Metal Oksitlerin Oral Uygulamaları.....	47
3. GEREÇ VE YÖNTEM	49
3.1. TİTANYUM ÖRNEKLERİN CAD/CAM FREZE YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ.....	49
3.2. ÖRNEKLERE UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ.....	52
3.2.1. Kumlama	52
3.2.2. Anodizasyon	53
3.2.3.Taramalı elektron mikroskobu analizi.....	57
3.3. SERAMİK UYGULAMASI.....	58
3.4. ÖRNEKLERİN SU BANYOSUNDA BEKLETİLMESİ.....	61
3.5. MAKASLAMA BAĞLANMA DİRENÇ TESTİ UYGULAMASI	61
3.6. KOPMA ŞEKİLLERİNİN İNCELEMESİ	62
3.7. İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRME	63
4. BULGULAR.....	64
4.1. MAKASLAMA BAĞLANMA DİRENÇ TESTİ BULGULARI	64
4.2.ANODİZASYON İŞLEMİ YAPILAN ÖRNEK YÜZEYLERİNİN SEM'DE İNCELENMESİ	65
4.3. ENERJİ DAĞILIMLI X-İŞINLARI SPEKTROSKOPİSİ (EDS) İLE TİTANYUM YÜZEYİNİN ELEMENTAL KARAKTERİZASYONU	67
5. TARTIŞMA.....	70
6. SONUÇLAR.....	85
7. KAYNAKLAR	86

SİMGE VE KISALTMALAR

ADA	American Dental Association
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ag	Gümüş
Al	Aliminyum
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
atm	Atmosfer Basıncı
Au	Altın
Be	Berilyum
B ₂ O ₃	Borik Asit
C	Karbon
CAD-CAM	Bilgisayar Destekli Dizayn ve Bilgisayar Destekli Üretim
CaO	Kalsiyum Oksit
Co	Kobalt
Cp-Ti	Saf Titanyum
Cr	Krom
Cu	Bakır
CuO	Bakır Oksit
C ₂ H ₅ OH	Ethanol
DC	Doğru Akım
Fe	Demir
Ga	Galyum
GPA	Elastik Modül
g/cm ²	Gram/Santimetrekare
HF	Hidroflorik Asit
In	İndiyum
ISO	International Standart Organisation

J/m ²	Jul/Metre-kare
KF	Potasyum Florür
K ₂ O	Potas
M	Molarite
MAO	Mikro Ark Oksidasyon
MBDD	Makaslama Bağlanma Direnci Değerleri
MDS	Metal Destekli Seramik
Mg	Magnezyum
mm	Milimetre
mm/dk	Milimetre/Dakika
Mo	Molibden
MPa	Megapaskal
NaF	Sodyum Florür
NH ₄ F	Amonyum Florür
nm	Nanometre
Na ₂ O	Soda
N/cm	Newton/Santimetre
N/mm ²	Newton/Milimetrekare
O	Oksijen
OH ⁻	Hidroksil
Pd	Palladyum
Ppm	Milyonda Birlik Birim
Pt	Platin
Re	Renyum
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	Silisyum
SiO ₂	Silika

SiO ₄	Silisyum Tetrahedron
SiO ₂ - Al ₂ O ₃ -K ₂ O	Lösit
Sn	Kalay
SnO ₂	Kalay Oksit
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
Ti	Titanyum
TiCl ₄	Titanyum klorür
TiF ₄	Titanyum tetraflorür
TiO ₂	Titanyum dioksit
TND	TiO ₂ Nanotüp Dizileri
Ti-6Al-4V	Grade 5 Titanyum
V	Voltaj
VHN	Vickers Sertlik Değeri
ZnO	Çinko oksit
ZrO ₂	Zirkonyum Oksit
W	Volfram
wt	Ağırlıkça
α	Alfa
β	Beta
μm	Milimikron
°C	Santigrat Derece
%	Yüzde

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Ti Yüzeyinde Oluşan Titanyum Oksit Tabakası Bileşimi

Şekil 2.2. SiO₄ Tetrahedra Yapısı

Şekil 2.3. Farklı Anodizasyon Parametreleriyle Elde edilmiş TiO₂ Nanotüp dizilerinin SEM Görüntüsü

Şekil 2.4. (a) Anodizasyon işleminin şematik gösterimi, (b) Anodizasyon koşullarına bağlı olarak (özellikle potansiyel, elektrolit ve sıcaklık) elde edilen oksit tabakası

Şekil 3.1. Titanyum Örneklerin Üretimi Öncesi Hazırlanan Dijital Tasarımı

Şekil 3.2. Örneklerin Gruplara Göre Dağılımı

Şekil 3.3. Grade V titanyum Blok Disk

Şekil 3.4. Milleme İşleminde Kullanılan Uçlar

Şekil 3.5. Milleme Yöntemiyle Üretilen Ti Örnekler

Şekil 3.6. Al₂O₃ ile Pürüzlendirilen Örnekler

Şekil 3.7. Temizlenmek Üzere Hazırlanan Örnekler

Şekil 3.8. Temizleme İşleminde Kullanılan Ultrasonik Banyo

Şekil 3.9. Kurutma İşleminde Kullanılan Etüv

Şekil 3.10. Isıtıcılı Manyetik Karıştırma Cihazı

Şekil 3.11. Anodizasyon Düzeneği

Şekil 3.12. Anodizasyon Düzeneğinin Çalıştırılmış Hali

Şekil 3.13. Elektrolit Çözeltiye Yerleştirilen Örnekler

Şekil 3.14. TiO₂ Nanotüp Dizilerinin (TND) Oluşum Mekanizması

Şekil 3.15. Anodizasyon İşlemi Yapılan Örnekler

Şekil 3.16. SEM ve EDS

Şekil 3.17. Seramik Uygulaması İçin Hazırlanan Zirkonyum Kalıp

Şekil 3.18. Bonder Uygulanmış Örnekler

Şekil 3.19. Opak Uygulaması

Şekil 3.20. 1. Kat Opak Uygulanmış Örnekler

Şekil 3.21. 2. Kat Opak Uygulanmış Örnekler

Şekil 3.22. Porselen Uygulaması

Şekil 3.23. Fırından Çıkan Örnekler

Şekil 3.24. VİTA-Vacumat 2500 Fırını

Şekil 3.25. Sıcak Su Banyosu

Şekil 3.26. Silikon Kalıp

Şekil 3.27. Akrilik Rezine Gömülen Örnekler

Şekil 3.28. Universal Test Cihazı

Şekil 3.29. Test Cihazına Yerleştirilen Örnek

Şekil 3.30. Adeziv Kopma

Şekil 4. 1. Sırası ile 10, 20, 30, 40 V Gerilim Uygulanmış Örneklerin SEM Görüntüleri (50.000)

Şekil 4.2. Sırası ile 10, 20, 30, 40 V Gerilim Uygulanmış Örneklerin SEM Görüntüleri (100.000)

Şekil 4.3. 10 V EDS Görüntüsü

Şekil 4.4. 20 V EDS Görüntüsü

Şekil 4.5. 30 V EDS Görüntüsü

Şekil 4.6. 40 V EDS Görüntüsü

TABLÖLAR

Tablo 2.1. Saf Titanyumun Ağırlıkça Kimyasal Bileşimi

Tablo 2.2. Saf titanyum (Cp-Ti) Mekanik Özellikleri

Tablo 2.3. Ti6Al4V ile Cp-Ti' in Özelliklerinin Karşılaştırılması

Tablo 3. 1. Grade V titanyum İçeriğindeki Maddeler (%)

Tablo 3. 2. Grade V titanyum Mekanik ve Fiziksel özellikleri

Tablo 3. 3. Vita Titankeramik Titanyum Seramiği İçin Fırınlama Cetveli

Tablo 4. 1. Makaslama Bağlanma Dayanımı Değerleri (MPa)

Tablo 4.2. Test Gruplarına Ait Makaslama Bağlanma Direnç Değerleri (MPa)

1.GİRİŞ

Protetik uygulamalarda eksik dişlerin rehabilitasyonundaki amaç; estetik, fonksiyon, kaybolan dokuyu yenilemek ve biyolojik uyumu sağlamaktır. Sabit protezlerde kullanılan seramik, estetik ve biyolojik açıdan uygun bir materyaldir. Fakat porselenin kırılğan yapısı, protetik uygulamalarda metal alt yapılarla desteklenmesini gerektirir.

Eksik dişlerin protetik rehabilitasyonunda metal-seramik restorasyonların kullanımı ile hem estetik hem de klinik açıdan memnun edici sonuçlar elde edilmektedir. Ancak teknolojik ilerlemeler ve ekonomik nedenler gibi pek çok etken hem kullanılan malzemenin hem de üretim metodunun değişmesine sebep olmaktadır. Uzun yıllar diş hekimliğine başarı ile kullanılmış olan altın alaşımlar, altın fiyatlarındaki artışlar sonucunda yerini farklı metal alaşımlara bırakmaya başlamış ancak bu durum da metal alaşımların işlenebilirliklerinin zorluğu nedeni ile problemleri de beraberinde getirmiştir. Son dönemde nikel, krom ve kobalt metallerinin ağırlıklı olarak oluşturduğu alaşımlar kullanılmaktadır. Nikel-kromun kullanıldığı metal alaşımlarda alerjik reaksiyon oluşumu söz konusu olurken, krom-kobaltın kullanıldığı alaşımların sertlikleri laboratuvar ve klinik uygulamalarda zorluklar çıkartmaktadır. Korozyona karşı olan dirençlerinin düşüklüğü ise her iki alaşım cinsinde ortak sorundur. Titanyum, implant uygulamalarının artmasıyla birlikte mükemmel biyouyumluluğu, üstün mekanik ve fiziksel özellikleri sebebiyle protetik restorasyonların üretiminde de kullanılmaya başlanmıştır. Titanyum insan vücudunda kullanılabilecek en uyumlu metallerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Teknolojinin ilerlemesi ile birlikte ağız içerisinde restorasyonlarda kullanılan metal çeşitliliği artmaktadır. Bu çeşitliliğin artması ile birlikte ağız içerisinde galvanik akım oluşmakta ve restorasyonların korozyon direncinin azalmasına sebep olmaktadır.

Titanyumun döküm işlemlerindeki zorluklar nedeniyle nadir olarak tercih edilmekteydi. Dökümü için farklı cins revetman kullanılması, döküm ortamında aşırı oksidasyona neden olmaması için oksijensiz bir ortamda dökümü için ekstra döküm makinelerinin gerekliliği dezavantajdır fakat son dönem bilgisayar destekli tasarım ve

bilgisayar destekli üretim (CAD-CAM) sisteminin kullanılmasıyla birlikte bu tür dezavantajlar ortadan kalkmıştır. Ancak titanyumun kıymetsiz metal alaşımlara göre seramikle bağlanmasının daha düşük olması araştırmacıları bu konuda çalışmaya yönlendirmiştir. Daha başarılı titanyum seramik restorasyonlar üretebilmek amacıyla, titanyum-seramik ara yüzeyinde bağlantıyı arttıracak yüzey işlemleri uygulanmış ve titanyuma özel düşük ısı porselenleri üretilmiştir.

Bu çalışma amacı, daha öncesinde sabit protetik restorasyonlarda uygulanmamış bir yöntem olan titanyum dioksit (TiO_2) nanotüp uygulamasının titanyum alt yapıyla porselen bağlantısı üzerine olan etkilerini araştırmak ve optimizasyonunu sağlamaktır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. DIŞ HEKİMLİĞİNDE METAL KULLANIMININ TARİHÇESİ

Protetik restorasyonların yapımında metaller yüzyıllardır kullanılmasına karşın hassas metal döküm teknolojisi 20. yüzyıla kadar gelişmemiştir. Altın döküm üretiminde kayıp mum tekniği ilk defa 1903 yılında Paris’ te uygulanmış, 1907 yılında Taggart metal kuron ve köprü yapımında hassas döküm işlemini ilk kez kullanmıştır. 1900’ lerin başından itibaren elektrikli fırın ve döküm makinelerinin kullanılabilmesi ile döküm teknolojisi hızla gelişmeye başlamıştır. Fakat dış hekimliğinde kullanılan en biyouyumlu materyal olan titanyum; dökümü için farklı cins revetman kullanılması, döküm ortamında aşırı oksidasyona neden olmaması için oksijensiz bir ortamda dökümü için ekstra döküm makinelerinin gerekliliği nedeni ile 1970’ lere kadar kullanılamamıştır. Titanyumun dökümünde yaşanan zorluklar, son dönem bilgisayar destekli dizayn ve üretimin (CAD-CAM) sisteminin kullanılmasıyla birlikte ortadan kalktı.

2.2. DENTAL ALAŞIMLAR

Diş hekimliğinde saf metal kullanımı sınırlıdır, ilk kullanılan metal saf altındır ancak daha sonra fiziksel özellikleri daha iyi olan, korozyona karşı daha dayanıklı ve daha ekonomik olan dental alaşımlar tercih edilmeye başlanmıştır.(1) Metal destekli seramik (MDS) sistemlerinde kullanılan metal alaşımlar, genellikle erimiş halde birbirleri içinde çözünen iki veya daha fazla metalin birleşmesiyle meydana gelirler.(2)(3)

American Dental Association (ADA), 1984 yılında alaşımın içeriğindeki asıl soy metale göre değerlendirilen basit bir sınıflama önermiştir. Alaşımlar yüksek soy, soy ve baz metal olarak üç kategoriye ayrılmıştır. Soy metaller ağız ortamında oluşan kararma ve korozyon direncine göre yedi metalden oluşmuştur. Bu metallerden altın (Au), palladyum (Pd) ve platin (Pt) diğer metallere göre düşük ergime derecesine sahiptir. Soy metaller ve gümüş çoğunlukla kıymetli metal olarak değerlendirilir. Fakat

bu değerlendirme metalin maliyetine göre yapılır. Gümüş (Ag) değerli bir metaldir ancak soy değildir.

Günümüzde düşük fiyat, mükemmel dayanıklılık, yüksek sertlik ve stabil oksit oluşumu özelliklerine sahip baz metallerin ortaya çıkmasıyla, ISO standartlarına göre ADA sınıflaması yapılmıştır. Bu sınıflamaya göre alaşımın içeriğindeki altın, palladyum ve platin miktarına göre Tip 1’den Tip 4’e kadar altın alaşımları, ISO1562 (2004) standartlarına göre sınıflandırılmıştır.(4)

Temel elementlere göre yapılan sınıflamada da soy metal alaşımın içeriğinde en fazla bulunan ve alaşımın özelliklerini etkileyen elementlere göre bir sınıflama yapılmıştır.(5)

Dental kullanım alanlarına göre yapılan diğer bir sınıflamada alaşımlar üç ana kategoride; yüksek soy metaller, soy metaller, ve baz metal alaşımlar olarak kullanıldıkları restorasyonun şekline göre sınıflandırılmışlardır.(4)

2.2.1. Dental Alaşımların Bileşimlerine Göre Sınıflandırılması

ADA sınıflandırmasındaki eksiklikler nedeniyle alaşımlar için içeriklerine göre yeni bir sınıflandırma düzenlenmiştir. Öncelikle tüm alaşımlar soy (kıymetli) ve soy olmayan (temel metal ya da kıymetsiz) şeklinde sınıflandırılmıştır. Ardından bileşenlerine göre bu iki grup alt gruplara ayrılmıştır. Böylece alaşımların, oranlarına ve bileşimlerine göre sınıflandırılması yapılmıştır.(6)

Alaşımların bu sınıflamaya dhil olabilmesi için bileşiminin tanımlanması gerekir ve bu sınıflandırma şekli bazı sınırlamaları bulunan ADA sınıflandırmasının kullanımını da basitleştirmektedir.(6) Altın içeriği %70’ in altında olan altın içerikli metal alaşımların altın miktarı toplamda alaşımın çoğunu oluşursa bile düşük altın içerikli alaşımlar olarak adlandırmak özellikle de %10 ile %69 altın oranı arasındaki alaşımlar için düşük tanımlaması yapılması kafa karıştırmaktadır. Çünkü yapım özellikleri ve bileşim açısından birbirine benzemeyen alaşımların aynı grupta yer alması bu karışıklığı yaratır. Yanlış anlaşılmaların önüne geçmek için sınıflamadaki yüksek, orta ve düşük tanımlamaları şöyle yapılmıştır.(6)

Düşük: %0 - %30

Orta: %34 - %66

Yüksek: %67 - %100

O'Brien (7) ise, 1997 yılında, kuron-köprü protez uygulamalarında kullanılan metal alaşımlarını aşağıdaki şekilde sınıflandırmıştır:

2.3. SOY METAL ALAŞIMLARI

Korozyon ve oksidasyona direnç gösterebilen metallerdir.

Pd (Palladyum) içerenler

- Pd-Ag (Palladyum-Gümüş) alaşımları
- Pd-Cu (Palladyum-Bakır) alaşımları
- Pd-Co (Palladyum-Kobalt) alaşımları

Au (Altın) içerenler

- Au-Pt-Pd (Altın-Platin-Palladyum) alaşımları
- Au-Pd-Ag (Altın-Palladyum-Gümüş) alaşımları
- Au-Pd (Altın-Palladyum) alaşımları

Baz Metal Alaşımları

- Nikel-Krom alaşımları (Berilyum içeren, Berilyum içermeyen)
- Kobalt-Krom alaşımları
- Titanyum ve Titanyum Alaşımları

2.3.1. Paladyum (Pd) içerenler

A. Paladyum-Gümüş (Pd-Ag) Alaşımları

Altın içermeyen soy metal alaşımı olarak 1974 yılında ilk kez kullanıma girmiştir. Özellikle altın esaslı pahalı alaşımlara alternatif olarak üretilmişlerdir. Paladyum gümüş alaşımları %55-60 oranında paladyum, %28-30 oranında gümüş ve az oranda indiyum ve kalay içerirler. Bu alaşımın daha az paladyum (%50), daha fazla gümüş (%35-40), kalay ve eser miktarda diğer elementleri içeren ancak indiyum içermeyen bir şekli daha mevcuttur.(5) Alaşımın dökülebilirliğini artırmak için içerisine rutenyum ilave edilir. İndiyum ve kalay eklenmesi ile de alaşımın sertliği artırılır. Öte yandan metal seramik bağlantısı için gerekli olan oksit tabakasının oluşumu sağlanır.(8) Fiziksel ve kimyasal özellikleri metal-seramik restorasyonlar için uygundur ve diğer soy metal alaşımları ile karıştırılabilirler. %50-60 soy özellik yeterli derecede korozyon ve lekelenme direnci yanında uygun klinik çalışma özelliği sağlar.(7)

Elastisite modülü tüm soy metal alaşımlar içinde en uygun olanıdır. Paladyum-gümüş alaşımlarının elastik katsayısı yüksektir. Bu sebeple mükemmel akma dirençleri vardır ve değerli metal alaşımları içinde düşük deformasyon eğilimine sahiptir. Seramiğe bağlanma mukavemeti de mükemmeldir. Bu alaşımın asıl dezavantajı düşük gümüş içerikli alaşımlara göre restorasyonun rengini daha fazla yeşile boyamalarıdır.(7)

B. Paladyum-Bakır (Pd-Cu) Alaşımları

Bu alaşımlar genellikle %70-80 paladyum içerir, ya çok az ya da hiç altın içermezken, %15' ten fazla bakır ve %9 oranında galyum içerir.(7) Bakırın, altın içerikli metal-seramik restorasyonlarda seramiğin renklenmesine ve bağlanma sorunlarına neden olduğu bilinmektedir. Fakat bu sorunlar yüksek paladyum içeren bakır alaşımlarda gözlenmez. Alaşıma bakır ve indiyumun eklenmesi galyumun paladyum içerisinde katı çözünürlüğünü azaltır ve galyumun çok düşük miktarlarında bile ergime reaksiyonlarını başlatır. Bu durum alaşıma mükemmel sertlik ve dayanıklılık sağlar.(5)

Eski jenerasyon Pd-Cu alaşımlarının yüksek akma direnci ve sertliği nedeniyle bitirme ve polisaj işlemlerinde ciddi sıkıntılar yaşanmaktadır. Bazı Pd-Cu alaşımları için diğer bir problem de seramiğin cam geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda düşük eğilme direnci göstermesidir.(5) Seramiğin yüksek paladyum alaşımlarına bağlanmasının

sağlanmasında bakır önemli bir elementtir. Vrijhoef ve Van der Zel(9) , indiyum ve galyum oksitlerinin, paladyum bakır alaşımı içinde bakıra göre daha etkili olduğunu bildirmişlerdir.(5)

Bazı Pd-Cu alaşımları, opak seramik uygulanmasında problem oluşturabilecek yoğunlukta kalın bir oksit tabakası oluşturabilir. Bazı alaşımlardaki yüksek sertlik değeri, nispeten düşük elastisite modülü ile dengelenir ve daha iyi bir çalışma karakteristiği ortaya çıkarır. Dayanıklılığı iyidir ve bazı alaşımlarda yüksek germe/akma dayanıklılığı bulunur.(7)

Hautaniemi ve ark.(10) ise Pd-Cu alaşımla yaptıkları çalışmada 10 milimikron (μm) derinlikteki internal oksidasyon tabakasından hariç yüzey tabakası üzerinde CuGa_2O_4 oluşumunun baskın olduğunu belirlemişlerdir. Paladyum-bakır alaşımları, paladyum-gümüş alaşımları gibi kolay ergimez ya da dökülmez, fakat bu açıdan kabul edilebilir. Birçoğunun bükülme direnci paladyum-gümüş alaşımlarındaki gibi yüksek değildir ve çok üyeli sabit protezlerde tekrar kullanımları kontrendikedir.(7)

C. Paladyum-Kobalt (Pd-Co) Alaşımları

Paladyum-kobalt alaşımları %88 paladyum, %4-5 kobalt içerirler. Kobalt içeren paladyum alaşımlarının kullanımları sınırlıdır. Bu alaşımların en büyük avantajları, bazı seramikler için ihtiyaç duyulan yüksek termal genleşme katsayısına sahip olmalarıdır. Ancak en önemli dezavantajları ise ince marjinlerde maskelemesi güç olan siyah oksit tabakası oluşturmalarıdır.(11) Ayrıca Pd-Co alaşımları Pd-Cu alaşımlarına göre daha düşük metal-seramik bağlanma direncine sahiptir.(5) Roberts ve ark.(5) 2009 yılında bu sınıflamaya paladyum-galyum alaşımını da eklemişlerdir.

D. Paladyum-Galyum (Pd-Ga) Alaşımları

Pd-Ga-Ag alaşımları, Pd-Ga alaşımının seramik ile bağlanmasının zayıf olması sebebi ile geliştirilmişlerdir. Bu alaşım Pd-Cu alaşımlara kıyasla daha açık renkte oksit tabakasına sahiptir ve seramiklerle termal olarak daha uyumludur. Pd-Ga-Ag alaşımları %80-85 Pd, %6,3-10 Ga, %1,2-5 Ag ve çok az miktarda kalay, çinko ve indium içerirler. Diğer yüksek paladyum alaşımları ile karşılaştırıldığında Pd-Ga-Ag

alaşımları daha yumuşaktır ve fiziksel özellikleri yeterli olmasına rağmen alaşımın başarısını doğrulamak amacıyla daha fazla çalışmaya ihtiyaç duymaktadır.(5)

2.3.2. Altın (Au) İçerenler

A. Altın-Platin-Paladyum (Au-Pt-Pd) Alaşımları

Bu grup, diş hekimliğinde kullanılan ilk metal alaşımlardır. İçeriğinde %84 altın, %7- 9 platinyum, %4-6 palladyum ve %1-3 oranında gümüş vardır. Ayrıca temel metallerden indiyum, demir, kalay ve eser miktarda çinko içerir. Erime derecesi içerdiği metallerin oranına göre değişebilir ve yaklaşık 1325 °C' dir. Yüksek altın içerikli alaşımların ısısal genleşme katsayısı ile seramiğin termal genleşme katsayısı birbiriyle uyumsuzdur ve bu durum bağlantı sorunlarına yol açar. Bu durum alaşıma platin ve paladyum ilave edilerek çözülmeye çalışılmıştır.(12) Bununla birlikte yüksek altın içerikli alaşımların elastisite modülü düşüktür ve çiğneme esnasında metal alaşım esner ancak seramik esneyemediği için kırılır. Bu sorunu gidermek için de altına paladyum ve platin ilave edilerek daha rijit alaşımlar elde edilmiştir. İçeriğindeki platin alaşımın ergime sıcaklığını yükseltir. Bazı alaşımlara katılan Renyum (Re) tanecik yapısını incelterek sertliği artırır. Bağlanma yüzeyinde oksit oluşturmak üzere alaşıma ilave edilen Fe, platin ile çökeltirerek $FePt_3$ bileşiğini oluşturur ve alaşımın direncini artırır.(4) Kolay işlenebilirlikleri, biyouyumlulukları, korozyona dirençleri ve seramikte renklenme yapmamaları en önemli avantajları arasında yer alırken, düşük elastisite modülleri ve seramik fırınlanması sırasındaki zayıf eğilme direnci en önemli dezavantajlarıdır.(7)

2.4. BAZ METAL ALAŞIMLARI

Metal-seramik restorasyonlarda kullanılan kıymetsiz metal alaşımları nikel bazlı ve kobalt bazlı olmak üzere iki ana gruba ayrılır. İki gruptaki alaşımların bileşiminde en fazla bulunan ikinci metal kromdur. Bu nedenle korozyona direnç gösterirler. Soy olmayan metal alaşımlar mükemmel fiziksel özelliklere ve soy metal alaşımlardan daha iyi elastisite modülüne sahiptirler. Böylelikle uzun köprülerde daha az esneme ve yeterince dirence sahip ince bir metal alt yapı elde edilmesini sağlarlar.

Diğer önemli özellikleri ise fırınlama esnasında yüksek bükülme direnci göstermeleridir. Restorasyonlarda metal-seramik bağlantısı için gerekli olan oksit tabakasını (krom oksit) meydana getirirler. Korozyona dirençleri kabul edilebilir düzeydedir. Ekonomik olmaları ve sertlikleri, aşınmanın ön plana çıktığı durumlarda olumlu bir özellik olarak değerlendirilen avantajlar arasında yer alır.(7) Dezavantajları ise soy olmayan metal alaşımların meydana getirdiği oksit tabakası daha kalın ve koyu renklidir. Bu durum estetik sorunlara yol açabilir. Soy olmayan metal alaşımları; Ni-Cr, Co-Cr, Ni-Co-Cr ve Ti şeklinde sıralanabilir. Soy metal içerikleri %25' ten azdır.

2.4.1. Nikel-Krom Alaşımları

Nikel-krom esaslı dental alaşımlar, metal altyapılarda seramiğe destek sağlamak amacıyla kullanılan değersiz metal alaşımlarıdır. Bu alaşımların altın alaşımlarına göre molekül ağırlıkları daha az, fiziksel özellikleri daha iyi, ısı iletkenlikleri 8 kat daha zayıf, maliyetleri daha düşük, eğilme dayanımları da en az 9 kat fazladır.(13) Nikel-krom alaşımları, %62-82 nikel ve %11-22 krom içerir, %2-8 oranında minör içerikleri, molibden, alüminyum, manganez, silikon, kobalt, galyum, demir, niyobyum, tungsten, titanyum ve zirkonyumdur. Çeşitli alaşımlarında %0.5-2 oranında Berilyum bulunur.(7)

Berilyum içerip içermemelerine göre iki alt gruba ayrılırlar. Berilyum içeren Ni-Cr-Be alaşımının özellikleri daha başarılıdır ve daha çok tercih edilir. Berilyum alaşımın akışkanlığını ve dolayısıyla dökülebilirliğini artırır, ince dökümler yapılabilmesine katkıda bulunur ve döküm kalitesini artırır. Alaşımın yüksek sıcaklıklarda oluşturmaya neden olduğu kalın oksit tabakasının azalmasını sağlar. İçeriğindeki molibden ve tungsten ise özellikle sertliğin sağlanmasında çok etkili elementlerdir.(5)

Berilyum içermeyen Ni-Cr alaşımların kompozisyonlarında berilyum olmaması sağlık açısından önemlidir. Ni-Cr-Be alaşımı kadar akışkan değildir ve kolay dökülemezler. Ayrıca berilyum içeren nikel kobalt alaşımlarından daha fazla oksit oluştururlar.(6)

Ni-Cr alaşımları tüm dental alaşımlar içinde fleksibilitiyi önemli ölçüde azaltan yüksek elastisite modülüne (yaklaşık 200.000 megapaskal (MPa)) sahiptir. Ni-Cr sabit

parsiyel protez alt yapısının esnekliği, aynı boyutlarda yüksek altın alaşımından yapılan alt yapının esnekliğinin yarısından azdır.(7) Yapıya katılan eser miktardaki (0,1 %) karbon (C) akma dayanıklılığı ve sertliğin sağlanmasında önemlidir.(5) Ni-Cr alaşımları soy metal alaşımlarına göre şekil değişimlerine karşı daha dirençli alaşımlardır. Yüksek çekme dayanıklılığı (830 MPa'a kadar) soy metallerden daha ince metal tabakaların kullanılmasını sağlarlar.

Aşırı sertliklerinden dolayı oklüzal uyumlama ve parlatma gibi çalışma zorlukları, döküm büzülmesinin fazla olması, kalın oksit tabakasının oluşumu ile metal-seramik bağlanmasında zayıflama, içeriğinde berilyum ihtiva eden alaşımların toksik etkiler göstermesi ve nikelden kaynaklanabilen potansiyel biyolojik riskler bu alaşımların dezavantajlarıdır.(7)

2.4.2. Kobalt-Krom Alaşımları

Tipik olarak kobalt-krom alaşımlarının bileşiminde %35-65 Co, %25-35 Cr, %2-8 Mo gibi elementler bulunur. Diğer minör bileşenleri; tungsten, demir, bakır, silikon, kalay, mangan ve platin grubundan rutenyum içerir.(5) Alaşıma eklenen krom dayanıklılık ve korozyon direnci sağlar. İkincil element olan krom ise pasivasyon yaratarak korozyona karşı direnç oluşturur. Mangan ve silikon alaşıma akışkanlık özelliği, molibden, tungsten ve karbon ise temel sertlik ve dayanıklılık özelliklerini kazandırır.(14) Kobalt-Krom alaşımı rutenyumlu ve rutenyumsuz olarak iki alt gruba ayrılır. Bu gruplar değerlendirildiğinde aralarında fiziksel özellik açısından anlamlı bir fark yoktur. Kobalt-Krom alaşımları nikel alerjisi olan hastalar için en çok tercih edilen metal alternatifidir ve döküm alaşımları içinde ergime derecesi en yüksek olan alaşımdır ve manipülasyonları oldukça çok zordur.(5)

Elastisite modülü diğer metal alaşımlara göre yüksektir. Sert olmaları tesviye ve polisaj işlemlerini zorlaştırır. Ayrıca oksit oluşturma eğiliminin nikel içeren alaşımlardan daha fazla olması gibi dezavantajları da vardır.(6)

Tüm bunlara rağmen Co-Cr alaşımları genel anlamda yüksek dirence sahip, biyouyumlu, ısıya dayanıklı, manyetik olmayan metal alaşımlar olarak tanımlanırlar.(15)

2.4.3. Titanyum ve Titanyum Alaşımları

İlk olarak 1789 yılında Reverend William Gregor tarafından keşfedilmiştir ve 1910 yılında ise Hunter'ın tarafından %98-99'luk saf titanyum olarak tarafından ilk defa elde edilmiştir.(16) 1977 yılında ise saf ticari titanyum (Cp-Ti) ve titanyum alaşımı uygulamalarının tanımlanmasının ardından, diş hekimliğinde kullanımı önemli derecede artmıştır.(4) Titanyum aktif bir metal olduğu için doğada genel olarak bileşik hallerinde bulunur. Titanyum protetik diş hekimliğinde; yüksek dayanıklılık, düşük ağırlık, düşük elastikiyet modülü, düşük ısı iletkenliği, mükemmel korozyon direnci ve soy metal alaşımlara göre düşük maliyetleri gibi özellikleri nedeniyle daha çok tercih edilmeye başlanmıştır.(17)

Titanyum reaktif bir metaldir. Titanyumunun oksijen, nitrojen hidrojen ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmesi saf halde bulunmasını neredeyse imkânsız hale getirmektedir.(18)·(19) Saf olarak elde edilmesi zahmetli bir yöntemdir. Saf titanyum, Dr. Wilhelm Kroll tarafından adını alan "Kroll proçesi" yöntemiyle titanyum hammaddesinin karbon ve klor bulunan ortamda ısıtılarak uygulanması ile elde edilmektedir. Bu yöntemle elde edilen titanyum klorür ($TiCl_4$), saf halde titanyumu elde etmek için erimiş sodyumla indirgenir. Tepkime sonucu oluşan yumuşak haldeki titanyum öncülü, basınç altında veya argon atmosferinde eritilip birleştirilerek titanyum bloklar elde edilir.(20)·(21)

Titanyumun yüzeyinde meydana gelen yaklaşık 10 nanometre (nm) kalınlığında pasif oksit tabaka, korozyona karşı olan direncini meydana getirir. Titanyum çok hafif bir metaldir. Erime noktası 1668 °C, kaynama noktası 3260 °C ve 900 °C'nin üzerinde okside olur. Titanyum ısı iletkenliği düşük metallerden birisidir. Titanyumun genleşme katsayısı $9.1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$. Titanyumun magnetik alandan etkilenme özelliği oldukça azdır ve bu özelliği ile magnezyum, alüminyum ve paslanmaz çelikler ile benzerlik göstermektedir.(22)·(23)

Titanyum 2 kristal modifikasyona sahiptir. 882 °C'ye kadar kapalı altıgen paket yapı (α) ve bu sıcaklığın üzerinde hacim merkezli kübik (β) yapıda bulunur. Metaller

çoğunlukla, bu hekzagonal yapıdayken kırılıgandır fakat titanyum bu yapıda şekillendirilebilir özelliğe sahiptir. Titanyumun işlenebilirliği, özellikle oksijen, nitrojen ve hidrojenin çözünmesi sebebiyle kolaylıkla bozulur. Bu sebeple çözünmemiş oksijen ve nitrojen kapalı hekzagonal yapı içerisinde tutulur, hidrojen ise β sabitleyici ve hibrit yapıcıdır.(17)

Oksijen konsantrasyonunun %5-13 arasında olduğu durumlarda beta/alfa allotropik geçiş fazı kaybolmakta ve tüm sıcaklarda titanyum alfa(α)-monofaza dönüşmektedir. Yaklaşık 150 μ m kalınlığında meydana gelen bu kontaminasyon tabakasına “ α -case” adı verilmektedir ve oluşması istenmeyen bir tabakadır. Titanyumun gerilme direnci ve şekil verilebilirliğini azaltır.(23)·(24) Revetmanın kimyasal yapısında titanyuma reaktivitesi az oksitlerin kullanılması ve dökümün inert ortamlarda yapılması α -case tabakasının kalınlığını azaltmak için rutin olarak uygulanan yöntemlerdir.(25) Bir diğer yöntem ise saf titanyumun içine ilave edilen elementlerle erime noktasının düşürülmesidir. Bu yöntem iç porözitelere neden olarak dökümün mekanik direncini azalttığı gerekçesi ile tercih edilmemektedir. Bu nedenle laboratuvar ve bitirme işlemleri için özel aletler gerektirir.(4)

A. Kimyasal özellikleri

Oksijen içeriklerine göre dört tip saf titanyum bulunur.(7) Oksijen içeriği en fazla olan %4 ile Tip 4 tür. Tipler arasında içeriklerinde bulunan demir ve nitrojen oranları açısından belirgin farklar gözlenmezken eser miktarda bulunan elementlerin oranlarındaki ufak değişiklikler bile alaşımların fiziksel ve kimyasal özelliklerini kayda değer bir biçimde değiştirebilmektedir.(26)

Saf titanyum, Alman ve Amerikan standartlarına göre Ti-1, Ti-2, Ti-3 ve Ti-4 olmak üzere dört sınıfta ayrılmıştır. Sınıf sayısı arttıkça içerdiği oksijen ve demir miktarı da artar. Saf titanyuma karbon, azot, oksijen ve demir gibi elementlerin az miktarda katılması bariz bir biçimde mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Oksijen miktarındaki farklılıklar metalin elastik modülünü etkilemektedir. Oksijen miktarındaki artış, metalin akma dayanıklılığı, sertliğini artırırken, uzamayı azaltır ve şekillendirilebilmesini zorlaştırmaktadır. Eser miktarda ilave edilen oksijen, demir

veya vanadyum, sertliği ve direnci arttırmaktadır. Oksijen veya azotun ilavesi ile çekme direnci ve esneklik sınırı artmakta, darbe direnci ise azalmaktadır.(23)·(27–30)

Saf titanyuma sırasıyla; azot, oksijen, karbon ve hidrojenin katılması, sertliğini daha çok artırmaktadır. Azot, oksijen ile kıyaslandığında metalin sertliğini daha çok artırmakta ve metali daha kırılğan bir hale getirmektedir.(23)·(27–30) Titanyum TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 gibi çeşitli formlarda oksit oluşturabilir ve oluşan bu oksitlerin tabaka yapıları oldukça karmaşıktır. En dıştaki oksit tabaka daima oksijenden zengin TiO_2 'tir. Titanyumun bakteriostatik özelliğini etrafında oluşan oksit tabakası ile açıklamaktadır.(16)·(31) Yüzeyde oluşan oksit tabakası, titanyuma sahip olduğu mükemmel korozyon direncini sağlamaktadır.(23)·(32) Yapılan çalışmalar göstermiştir ki titanyum asit florit ajanlarına karşı düşük direnç gösterdiği ve plak akümüilasyonunu arttırdığı bulunmuştur. Planlanan restorasyona göre mekanik özellikler kullanılacak olan titanyum metalinin seçiminde kilit rol oynamaktadır. Sabit restorasyonlar için Ti 1 ve Ti 2 titanyum daha çok tercih edilmekte iken, Ti 4 titanyum metalini ise hareketli bölümlü protezlerde metal alt yapı olarak tercih edilmektedir.(32)

Tablo 2.1. Saf titanyumun ağırlıkça kimyasal bileşimi

<i>Element</i>	Grade1	Grade2	Grade3	Grade4
<i>Azot (Max.)</i>	0.013	0.030	0.050	0.050
<i>Karbon (Max.)</i>	0.100	0.100	0.100	0.100
<i>Hidrojen (Max.)</i>	0.010	0.010	0.010	0.010
<i>Demir (Max.)</i>	0.200	0.300	0.300	0.500
<i>Oksijen (Max.)</i>	0.180	0.250	0.350	0.400
<i>Titanyum(Max.)</i>	99.480	99.310	99.190	98.940

B. Mekanik özellikleri

Saf titanyumun çekme dayanıklılığı yaklaşık 250 MPa' dır. Titanyum alaşımlarının kopma dayanıklılığı 700-985 MPa arasındadır. Saf titanyumun uzaması ise yaklaşık %50' dir.(7) Saf titanyumun sertliği 160 VHN (Vickers), alaşım ve ısıtma işlemine tabi tutulmuş titanyumun sertliği 250-500 VHN arasındadır.(23) Saf titanyumun elastik modülü yaklaşık 15×10^6 N/mm², alaşım halindeki titanyumun elastik modülü ise 18×10^6 N/mm²' dir.(23) Saf titanyumun germe/akma dayanıklılığı 170-480 MPa, kopma dayanıklılığı 240-550 arasındadır ve saflığına bağlı olarak değişmektedir.(11) Çeşitli titanyum alaşımlarının germe/akma dayanıklılığı 550-860 MPa arasında değişmektedir.(7) Saf titanyumun ısı altında zamanla deformasyon direncinin iyi olmadığı, buna karşın soğuk çalışmalarda bu özelliğinin daha geliştiği bulunmuştur.(23)

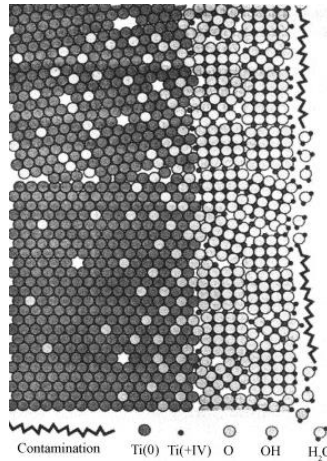
Özellikle karbon olmak üzere nitrojen, oksijen ve hidrojen gibi reaktif elementlerin kontaminasyonu ile titanyumun direnci artmakta ve çekilebilirliği azalmaktadır.(23) Titanyumun direncini arttırılırken aynı zamanda çekilebilirliğinde istenilen düzeyde olması için Mg, Al, V, Cr, Sn, Fe ve Mo gibi elementler katılabilir.(23) Saf titanyum 950 °C' nin üzerinde ısıtılması ve 8 kg/cm²' lik basınç uygulanması ile plaka halindeki titanyuma şekil verilebilir bir hale getirilebilir. Titanyumun süperplastisite özelliği sınırlıdır. Bu özelliği sayesinde üst total protezlerin yapımında kullanılabilmektedir.(23)(33) Metalin yorulma dayanım sınırını, oksijen içeriği ve deformasyon sertleşmesinin derecesi değiştirebilir.(34)

	Çekme dayanımı (MPa)	Akma dayanımı (MPa)	Sertlik (VHN)	Uzama (%)	N	C	H	Fe	O
Grade1	240	170	126	24	0.03	0.08	0.015	0.20	0.18
Grade2	340	280	178	20	0.03	0.08	0.015	0.30	0.25
Grade3	450	380	221	18	0.05	0.08	0.015	0.30	0.35
Grade4	550	480	263	15	0.05	0.08	0.015	0.50	0.40

Tablo 2.2. Saf titanyum (Cp-Ti) mekanik özellikleri

C. Biyolojik özellikleri

Titanyum, alerjik reaksiyonlara yol açmaması ve doku cevabının gelişmemesi ile biyouyumlu bir materyaldir. Titanyumun sahip olduğu mükemmel kimyasal stabilite, korozyon dayanımı ve biyouyumluluğu, yüzeyinde oluşan 1nm (10^{-9} m)' den daha az kalınlıkta stabil oksit tabakasının kimyasal kararlılığından ve yapısından kaynaklanmaktadır. Film tabakasının çeşitli hallerde aşınması durumunda hava ve su varlığında birkaç nanosaniye (10^{-9} sn) içinde tekrardan oluşur.(7) Oluşan oksit tabakası titanyumu asit ataklarına, kimyasal ve termal etkilere karşı korumaktadır. Fakat yüksek sıcaklıkta, kalın bir tabakanın oluşması ve yapışmamış hal almasından ötürü koruyucu değildir.(7) Oksit tabaka metalik iyonların difüzyonunu sınırlandırarak, çevre dokulara zararlı iyon salınımının önüne geçer. Yüzeyinde kendiliğinden oluşan bu oksit tabaka, malzemenin serbest yüzey enerjisini arttırmaktadır. Oksit tabaka yapısal suyu bağlayarak en dış tabakada $-OH^-$ ve $-O^{-2}$ gurupları oluşturarak malzeme yüzeyine hidrofilik özellik kazandırır ve malzemenin yüzey enerjisini artırır. Oksit tabakanın kazandırdığı hidrofilik özellik sayesinde biyomoleküllerin ve hücrelerin malzeme yüzeyine yapışması daha kolay hale gelmektedir.(35)



Şekil 2.1. Ti yüzeyinde oluşan titanyum oksit tabakası bileşimi.(35)

Titanyum insan vücudunda 0.2 ppm oranında bulunur.(36) yapılan hiçbir çalışmada kanserojen olarak ifade edilmemiştir.(37) Saf titanyum ve alaşımlarını ilgilendiren herhangi bir alerjik reaksiyondan bahsedilmemiştir. Hasta ağzında kaynak yapılabilen tek metal olduğu bildirilmiştir.(31)(38)

Titanyum biyomalzemeler sahip oldukları üstün özelliklere rağmen, klinik uygulamalarda karşımıza bazı problemlerle çıkmaktadır. Kullanılan Ti ve Ti alaşımlı implant malzemeleri uzun dönemde değerlendirecek klinik uygulamalar yetersiz kalabilmektedir ve bu sorunları aşabilmek için malzemelere çeşitli yüzey uygulamaları ve modifikasyonları yapılmaktadır.

Korozyon: metallerin ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonu sonucu materyal özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Korozyon yüzeyde pürüzlenmelere, yüzeyde ayrışmalara ve restorasyonlarda zayıflamalara neden olduğu için, dental materyallerin korozyona karşı dirençli olmaları istenmektedir. Yüzeyden ayrılmalar yumuşak dokularda renklenmelerin oluşmasına ve alerjik reaksiyonlara sebep olabileceği düşünülmektedir.

Galvanik korozyon: Elektrokimyasal olarak birbirine benzemeyen metaller sulu bir koroziv ortamda iken, elektriksel temas haline geçerlerse, daha az soylu olan metal hızlanmış olarak saldırıya uğrar ve bunun sonucunda da korozyon meydana gelir.(39)

Cp-Ti ve grade 5 titanyum (Ti-6Al-4V), korozyona karşı direnci yüksek materyallerdir. Titanyumun yüksek korozyon direnci yüzeyde oluşan yaklaşık 10 nm kalınlığındaki oksit tabakasına (TiO_2) bağlıdır ve pasif metal ile vücutta galvanik korozyon oluşturmada kullanılabilmektedir.(40)(41)

Titanyum üzerindeki stabil oksit tabakası parçalandığında veya uzaklaştırıldığında ve yüzeyin bir kısmında yeniden oluşturulamadığında, titanyum diğer birçok baz metal kadar korozyona uğrayabilir.(42) Titanyumun diğer metalik restoratif materyaller ile birlikte galvanik akım oluşturmada da korozyona neden olabilir. Bu nedenle, implantlar üzerindeki üstyapı malzemeleri konusunda büyük bir endişe duyulmaktadır.(39) Altın alaşımları, mükemmel biyouyumlulukları, sahip

oldukları korozyon direnci ve mekanik özelliklerinden dolayı genellikle üst yapı olarak seçilmekteydi. Ancak bunlar oldukça pahalıdır. Bu sebeple, genellikle Ni-Cr, Ag-Pd ve Co-Cr alaşımları gibi yeni alaşımlar kullanılır. İyi mekanik özelliklere sahiptirler ve maliyetleri daha uygundur. Ancak biyouyumlulukları ve korozyon direnci endişe vericidir.

Farklı alaşımlardan elde edilmiş iki veya daha fazla restorasyon oral sıvılar ile temas ettiğinde, korozyon potansiyelleri arasındaki fark, aralarında bir elektrik akımı ile sonuçlanmaktadır. Oluşan bu galvanik akım, daha az asal olan metalin korozyonunun hızlanmasına neden olur.(39) Bu akım metal/metal birleşiminden ve ayrıca dokulardan geçerek ağrıya neden olur. Akım, (ağızdaki iki elektrolit) tükürük veya diğer sıvılardan, kemik ve doku sıvılarına iletilir.

Son zamanlardaki yenilikçi metalurjik ve teknolojik ilerlemelerle birlikte cerrahi ve diş hekimliği alanındaki malzemelerinin tasarımında ve geliştirilmesinde dikkate değer ilerlemelere rağmen, bazı aksaklıklar meydana gelmektedir. Bu başarısızlıkların nedenlerinden biri dental implantların korozyona uğrayabilmesi olabilir. Bu sebeple en uygun üst yapı/implant çifti, ağızda karşılaşılabilecek en zorlu koşullara karşı koyabilen çifttir. Kullanılan malzemelerin galvanik korozyon davranışları değerlendirildiğinde implant için kullanılan malzemelerin yanı sıra implant kaynaklı üst yapıların seçimi çok önemli hale gelir.(39)

D. Titanyum Alaşımları

Titanyum alaşımları alfa, beta ve alfa+beta olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Alfa fazındaki titanyum oda sıcaklığında kararlı halde bulunurken, beta fazındaki titanyum ise daha yüksek sıcaklıklarda kararlıdır.(16)

a. Alfa alaşımları

Alfa alaşımları iyi bir akma dayanımı, deformasyon direnci, dayanıklılık ve yüksek ısılarda oksijen kontaminasyonuna karşı direnç gösterirler. Mekanik özellikleri Tip-3 ve Tip-4 dental alaşımlar ile benzerlik gösterir. Fakat alfa alaşımları zayıf işlenme özelliğine sahiptirler. Sünekliklerini ve toklukluklarını çok düşük sıcaklıklarda dahi devam ettirirlerken ısıl işlem ile sertleştirilemezler ve dövülebilme yetenekleri

düşüktür.(27) Alfa alaşımlarına örnek olarak $Ti_5Al_{2.5}Sn$ alaşımı verilebilir ve 300°C sıcaklığa kadar yüksek çekme ve sürtünme dayanımlarına sahiptir.(38)·(43)

b. Beta Alaşımları (β)

β alaşımları kararsız alaşımlardır. Bu alaşımları sertleştirmek için α fazının β matrisi içinde çöktürülmesi gerekmektedir. Diğer tür alaşımlar ile kıyaslandığında daha yüksek sertleşebilirlik, dövülebilirlik ve soğuk şekillendirilebilirlik özelliklerine sahiptirler. Alfa+beta alaşımları ile benzer dayanma dirençlerine, yüksek kırılma dayanımlarına sahiptirler. Sıcakta ve soğukta iyi bir dayanıma sahiptirler.(43)

d. Alfa + beta Alaşımlar

Alfa ve beta fazlarının kararlılığını arttıran elementler bir arada bulunurlar ve bu iki form arasında özellikler taşırlar. Isıl işleminden sonra bile çok iyi sünekliğe, homojenliğe ve dayanım özelliğine sahiptirler. Kolay şekillendirilebilir ve yüksek ısılarda kullanılabilirler.(16)·(44–47) $Ti6Al4V$ ve $Ti6Al7Nb$ bu tip alaşımlara örnek olarak verilebilir. Dental implantlarda çoğunlukla alfa-beta alaşımlar ($Ti6Al4V$) alaşımlar kullanılır. Dental implant materyali için gerekli olan fiziksel ve kimyasal özelliklere, ısı ile muamele edildikten sonra kavuşurlar. Elastikiyetleri kemik dokusunun elastikliğine diğer implant materyallerine kıyasla daha yakındır. Bu özellik sayesinde daha homojen bir stres dağılımı sağlanmaktadır. Hafif olmakla birlikte, korozyona ve yorgunluğa karşı dirençlidirler.(16)·(45)·(48)

Titanyum alaşımları içerisindeki, α -fazındaki Cp-Ti, α/β fazındaki $Ti-6Al-4V$ ve β -fazındaki $Ti-Mo$ ortodontik teller genellikle diş hekimliğinde tercih edilen gruplardır. Titanyum alaşımlarının üretim biçimleri, bileşimleri, yapıları ve özellikleri birbirinden tamamen farklıdır.(7)·(20) Bu alaşımlar döküm, soğuk şekillendirme ve frezeleme tekniğiyle elde edilmektedir. Titanyum alaşımları içerisinde en çok ilgiyi, Cp-Ti ile $Ti-6Al-4V$ alaşımı çekmiştir.(16)

Titanyuma düşük miktarlarda alüminyum ve vanadyum eklendiğinde meydana gelen $Ti-6Al-4V$ alaşımı ile direnç, Cp-Ti' ye göre belirgin bir ölçüde artmaktadır. Kolay elde edilebilmesi, düşük sıcaklıklarda bile güçlü mekanik özelliklere sahip olmaları ve çalışma şartlarının uygunluğu ile farklı titanyum alaşımları

arasında hala en çok tercih edilen biyomateryallerdir.(49) Bu alaşımın yapısından zamanla vanadyum ve alüminyumun çözüldüğü ve toksik etki gösterebildiği ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır.(4)

Tablo 2.3. Ti6Al4V ile Cp-Ti'in Özelliklerinin Karşılaştırılması

Özellik	Cp-Ti	Ti-6Al-4V
Yoğunluk (gr/cm ³)	4,5	4,5
Döküm sıcaklığı (°C)	1700	1700
Çekme direnci (MPa)	520	1000
Elastisite Modülü (GPa)	110	85-115
Sertlik (VHN)	200	-
Esneklik (%)	20	14

E. Diş hekimliğinde Kullanım Alanları

Diş hekimliği alanında, mükemmel biyolojik uyumu ve korozyon direnci nedeniyle titanyum, özellikle oral implantolojide implant materyali olarak başarı ile kullanılmaktadır.(50)·(51) Bunun yanı sıra maksillofasial cerrahide rekonstrüksiyon amaçlı plakalar, periodontolojide güçlendirilmiş membran, alveolar kemik defektlerini düzeltmede greft materyali ve alloplastik implant materyali olarak,(52) overdenture protezlerdede tutucu ataçman (flexi-overdenture system) ve obtüratör protezler için metal kaide ve vidalar formunda,(53)·(54) ortodontik amaçlı tellerin ve apareylerin yapımında,(55) endodontide kök kanal postları ve kanal aleti olarak,(56)·(57) konservatif tedavide titanyum pin olarak,(58) kor materyali olarak kullanılan nanokompozitlerin yapısında(59) ve titanyumla güçlendirilmiş kompozit simanların yapısında,(60)·(61) pedodontide titanyum tetraflorür (TiF₄) çürük önleyici olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda restoratif amaçla da kullanılan titanyumun kullanım amaçları ise şunlardır:

- Sabit protezlerde kron ve köprü materyali olarak

- İskelet bölümlü protezlerde metal alt yapı olarak
- Total protezlerde metal kaide olarak.

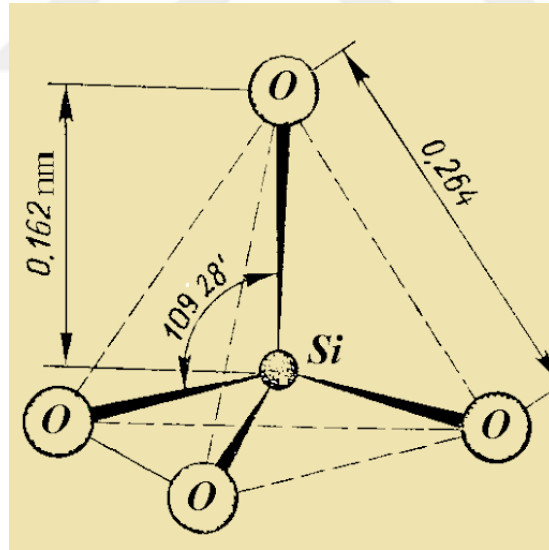
Titanyumun sabit protetik tedavide kullanımı implant uygulamaları ile artmıştır. Titanyumun mekanik- fiziksel özelliklerinin yeterli olması, hafif olması, ağız ortamında doğal bir tat vermesi, marjinal uyumunun iyi olması, X-ışını geçirgenliği olması, biyolojik uyumluluğu, korozyon direnci ve ağız ortamındaki galvanik korozyon da göz önüne alındığında bu durum kron-köprü yapımında metale avantaj sağlamaktadır. Bununla birlikte döküm prosedürlerinin zor olması, porselene olan bağlantısının düşündürücü olması, düşük elastik modülüsü gibi özellikleri uzun köprülerde kullanımını tartışma konusu haline getirmektedir.(16)(62)(63)

Titanyum özellikle hafif olması ve biyolojik özellikleri sebebi ile hareketli bölümlü protez yapımında da kullanılmaktadır. Hareketli bölümlü protezlerde kroşe olarak tercih edildiğinde derin andırlara yerleştirilebilmesi ile destek dişler üzerine iletilen yıkıcı lateral kuvvetler azalmaktadır. Titanyum kroşeler Cr-Co alaşımlardan hazırlanan kroşeler ile kıyaslandığında onlara nispeten daha tutucudurlar. Fakat düşük elastik modülüne sahip oldukları için Cr-Co alaşımlardan yapılan kroşelere göre daha kalın hazırlanmalıdırlar. Bu durum ise estetik olarak dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.(16)(64)

Titanyumun total protezlerde kullanım sebebi ise akriliğe karşı duyarlılığı olan hastalardır. Bu tip hastalarda protezin iç yüzeyi, döküm ya da ince titanyum plaklarının basınçla şekillendirilmesi ile biyolojik olarak uyumlu olan titanyumdan yapılabilmektedir.(65) Titanyum kaide plaklarının polimetilmetakrilatla olan bağlantısını geliştirmek için, yüzey alüminyum oksit ile kumlanarak çeşitli yüzey bağlantı ajanları (silan gibi) uygulanabilir.(66) Titanyum X-ışınlarına karşı geçirgen özellik göstermektedir. Bu özellik hem dökümlerin klinik kalitesini değerlendirilmesini sağlamaktadır, hem de preparasyon sınırında oluşan veya adeziv restorasyonların altında var olan sekonder çürüklerin tespit edilmesini sağlamaktadır. Restorasyon altında bulunan dişin pulpası kolayca radyografik olarak değerlendirilebilmektedir.(48)

2.5. DENTAL SERAMİKLER

Seramik, ismini Yunanca' da yanık madde anlamına gelen, 'keramikos' kelimesinden almaktadır.(67) Kelime anlamı tam olarak yanık maddedir, fakat ateşte yanarak çok özel olarak üretilen madde manasında kullanılmaktadır. Seramik metallerin, metal olmayan bir elementle, çoğunlukla da oksijenle, yaptığı bir bileşiktir.(67) Bileşikteki oksijen atomları bir matriks gibi görev yaparak, daha küçük metal atomlarını ve yarı metal silikon atomlarını iyonik veya kovalent bağlarla sarar ve SiO_4 tetrahedra yapısını oluşturur. (Şekil 2.2) Meydana gelen bu yapı seramiklere stabilite, sertlik, ısıya ve kimyasal maddelere karşı direnç gibi özellikler kazandırmaktadır. Fakat oluşan bu bağlar, düşük ısı ve elektrik iletkenliği ile kırılabilirlik gibi arzu edilmeyen özelliklere de sebep olmaktadır.



Şekil 2.2: SiO_4 Tetrahedra Yapısı(68)

Porselenler; felspar, kaolin ve kuartz olmak üzere 3 ana maddeden oluşan, dört oksijen (O_2) atomunun merkezde bulunmasıyla ve bir silisyum (Si^{4+}) atomu ile kimyasal bağ yaparak meydana gelen silisyum tetrahedron (SiO_4) yapısında bir birleşimdir. Dental seramiklerin olumlu özellikleri; kimyasal stabilitesinin iyi olması,

materyalin ışık geçirgenliğinin iyi olması, yüksek basma direncine sahip olması ve termal genleşme katsayılarının doğal dişe yakın olması ve biyouyumlu olup plak birikimine olanak sağlamamasıdır. Bununla birlikte sertlikleri mineye yakındır bu durum karşıt dişlerin aşınmasının engellediği gibi doğal dişlerin de restorasyonda aşınmaya yol açmasının önüne geçer. Dental seramikler bütün bu avantajlarından nedeniyle günümüz dental restorasyonlarında en sık kullanılan restoratif materyaldir.(13)(69)(70)

Seramikleri oluşturan bileşenler; camı fazi oluşturan feldspar, doldurucu olarak silika (SiO_2) yapısında olan kuartz ve porselen hamuruna elastikiyet sağlayan kaolindir. Metal alt yapı ile kullanılan geleneksel feldspatik seramiğin içeriği ise %69 SiO_2 , %8 alümina (Al_2O_3) ile birlikte genleşmeyi kontrol eden %8-10 arasında potas (K_2O) ve soda (Na_2O), %1 borik asit (B_2O_3), %0.8 kalsiyum oksitten (CaO) oluşur. Dental seramiğin yapısında; bu üç ana maddenin dışında cam modifiye ediciler, akışkanlar, ara oksitler, çeşitli renk pigmentleri, opaklaştırıcı ajanlar ve flouresans özelliğini geliştiren ajanlar da ilave edilmektedir.(71)(72)

2.5.1. Dental Seramiğin Yapısı

A. Feldspar (%70-80)

Ana çatıyı oluşturan ve seramiğe doğal bir translüsensi veren camı yapıdan sorumlu olan maddedir. Sodyum alümina silikat ($\text{Na}_2\text{O}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$) ile potasyum alüminyum silikat ($\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$) karışımıdır. Kitlenin bütünlüğünü birleştirici özelliğe sahiptir.(73)(74) Fırınlama esnasında eriyerek kuartz ve kaoline matriks oluşturur. 1100-1300 °C' ta erime noktasına sahip olan feldspar, doğal haldeyken hiçbir zaman saf değildir ve eriyerek serbest kristalin fazında cama dönüşür.(75) Yüksek erime sıcaklığına sahip bileşenlere akışkanlık kazandıran bir eriticidir, ısıya daha dayanıklı olan bileşenleri tutar ve bunları birbirlerine bağlar. Diş formunun, yüzey ayrıntılarının ve detayların kaybolmasını önler.(13)(76)

B. Kuartz (%10-30)

Kuartz, silika yapısındadır (SiO_3), porselenin ana yapısındaki diğer bileşenlere göre daha yüksek erime derecesine ($1700\text{ }^\circ\text{C}$) sahiptir. Yapı içerisinde doldurucu görevi yapar. Porselen pişirilmesi esnasında oluşabilecek büzölmeleri kompanse ederek termal genişleme katsayısının denetlenmesini ve yüksek sıcaklıklarda yapının stabilize kalmasını sağlar.(75) Dış morfolojisi dizaynının özelliklerinin değışime uğramasını önler.(77)

C. Kaolin (%0-3)

Kaolin, alüminyum silikat hidrattır ($\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$). Çin kili olarak da isimlendirilir. Kaolen toprak ve kil mineralleri içeren yapışkan ve plastik yapıya sahip bir malzemedir. Bileşenleri bir arada tutarak, porselenin modelajını kolaylaştırır ve diğer elemanların kitleye bağlanmasına yardımcı olur. Kaolin porselen kitesini bir arada tutarak porselenin modelajının daha rahat yapılmasını sağlar ve diğer elemanların yapıya bağlanmasına olanak sağlar.(74) Erime noktası $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ' dir ve ısıya oldukça dayanıklıdır. Opak yapıdadır ve bu nedenle dental porselenlerde belli bir orandan (%3-5) daha fazla kullanılması önerilmez.(13)·(74)·(78)

D. Cam Modifiye Ediciler

Cam modifiye edici ajanlar oksijenin silikon atomlarıyla bağ kurmasını engeller. Oluşan K_2O , Na_2O ve CaO viskozitenin azalması, fırınlama sıcaklığının düşmesi ve termal ekspansiyon katsayısının artması gibi özellikleri geliştirirler. Fakat yapıya fazla miktarda katılırsa devitrifikasyon meydana gelme ihtimali artar.(79)

E. Opak Maddeler

Genellikle küçük grenli ($<5\mu\text{m}$) metal oksitlerdir. Seryum oksit, titan oksit, zirkonyum oksit, en sık kullanılanlardır. Metal-seramik restorasyonlarda kullanılan opağın içine renk tamamlayıcı olarak TiO_2 , zirkonyum oksit (ZrO_2) ve kalay oksit (SnO_2) eklenir.(13)

F. İntermediyat Oksitler

Seramikte piropplastik akıcılığa dayanıklı, yüksek viskozitede ve düşük ergime derecesine sahip cam oluşturlar. Viskozite ve sertlik için intermediate oksit olarak Al_2O_3 kullanılır. %40 oranında alüminyum oksit, seramiğin ergime dayanıklılığını iki katına çıkarır. Alüminyum oksit eklenmesi seramiğin basınç-çekme ve bükme dayanıklılığını, elastiklik modülünü arttırır.(13)

G. Renklendiriciler

Metal oksitlerin öğütülmesi ile elde edilen fritlerin seramik hamuruna eklenmesi ile renk elde edilir. Renk oluşturan bu pigmentler titanyum, çinko, kalay, , kobalt, krom, nikel, uranyum, demir gibi metal oksitlerdir.(80)

2.5.2. Dental Porselenlerin Sınıflandırılması

Porselenler birçok şekilde sınıflandırılmaktadır(73) (81).

A. İçeriklerine (Bileşimlerine) göre:

- 1 -Feldspatik porselen
- 2.-Metal destekli porselen
- 3- Metal desteksiz porselen

B. Pişirme Isılarına Göre:

1. Yüksek ısı porseleni (>1300 °C)
2. Orta ısı porseleni (1101-1300 °C)
3. Düşük ısı porselenleri (850-1100 °C)
4. Ultra düşük ısı seramiği (<850 °C)

C. Kullanım Bölgelerine Göre:

- 1.Hareketli bölümlü protezlerde kullanılan takım dişlerde
- 2.Jaket ve inlay kronlarda kullanılanlar (Alumina)
3. Metal Desteksiz Porselenlerde kullanılanlar

A. Pişirme Isılarına Göre(82)(83)

Erime noktalarındaki farklar, içlerinde bulunan sodyum karbonat, kalsiyum karbonat ve boraks gibi eriticilerin yüzdesine bağlıdır. Eritici oranı orta ısı seramiğinde yüksek ısı seramiğinden daha fazladır. Ultra düşük ısı seramiğinde kaolin oranı diğerlerine göre daha az fakat eritici oranı %15'dir.(79)

a. Yüksek Isı Seramikleri

Fırınlanma sıcaklıkları 1315-1370 °C arasındadır. Yapay dişlerin yapımında ve yüksek sıcaklıkta pişirilen jaket kronların yapımında da kullanılırlar.(84)

b. Orta Isı Seramikleri

Fırınlanma sıcaklıkları 1090-1260 °C arasındadır. Gövde porseleni yapımında kullanılırlar.(84) Orta ve yüksek ısı seramikleri, feldspar, kuartz, kaolin ve cam eriticilerin pulvarize edilmesi ile üretilir. Bu tozlar gerekli ısıya getirildiğinde, oksitler erimiş halde cam oluşturmak için bir araya gelmeye başlar ve gaz salınımından sonra ise eriyik suda soğutulur. Sıcak cam soğuk suda parçalanır ve bu parçacıklara ayrılır ve bu parçacıklara frit adı verilir. Cam bileşenlerinin karışma, erime ve soğuma işlemleri ise fritting olarak adlandırılır.(85) Feldspar ve eriticinin diğer bileşenler ile reaksiyona girebileceği ısıya ulaşınca fırın, karışım pulvarize edilir. Bu yapı mikroskop altında incelendiğinde amorf feldspatik bir matriks ile kuartztan oluşan çok ince kristal bir yapı görülür.(71)

c. Düşük Isı Seramikleri

Fırınlama sıcaklıkları 870-1065 °C arasındadır. Kullanım alanları jaket kuronlarda, metal- seramik restorasyonlarda, kor materyali dışında aluminus seramik ve değişik makyaj ve glazür tozlarının yapımında kullanılırlar.(71)-(84) Normal düşük ısı seramikleri kristal içermezler fakat metal üzerinde kullanılacak olan seramiğin metalin ısısal genleşme katsayısına uyum sağlayabilmesi için kristal partikülleri içermesi gerekir. Pratikte daha yüksek ısısal genleşmeye sahip seramik elde etmek için cam matriks içine %30-40 oranında lösit kristali (K_2O , Al_2O_3 , $4SiO_2$) çökeltirilir. Bu sebeple metal üzerinde kullanılacak olan seramik frittajdan sonra belli bir süre sabit ısıda bekletilirler. Isıtma sırasında kristallerin çökmesini kolaylaştırmak için frittajdan önce normal ultra düşük ısı seramiğine katılan miktardan daha fazla

potasyum karbonat gibi potasyum bileşenleri eklenir. Bu işlemler sonucunda metal üzerinde kullanılan seramiğin içinde lösit kristalleri çökelir.(71)

d. Ultra Düşük Isı Seramikleri

Fırınlama sıcaklıkları 850 °C'nin altında olan seramiklerdir. Düşük fırınlama sıcaklığına sahip olmaları metal oksit açığa çıkarma risklerini azaltır.(84) Fakat bazı ultra düşük ısı seramiklerinin yapısındaki lösit miktarı geleneksel düşük ısı seramiklerindeki kadar olduğundan büzülme miktarları da yüksektir.(71)

Mc Lean'e(86) göre ısısal genleşme katsayısını arttırmak amacı ile seramiğin yapısına daha fazla miktarda alkali, özellikle soda (Na_2O) ilave edilmelidir. Na ve K iyonlarındaki artış SiO_4 tetrahedralindeki kopmaların artışına neden olabilir. Bu sebeple yüksek genleşme özelliğine sahip camlar devitrifikasyona normal seramikten daha fazla maruz kalırlar. Seramiğin yapısında cam oluşturan SiO_4 tetrahedralinin daha fazlası koptuğu zaman cam kristalize ve devitrifiye olabilir.(87)

Son yıllarda Ti alaşımları için özel seramikler geliştirilmiştir. Düşük ısı seramiklerinin titanyum-veneerleme materyali olarak kullanılabilmesi için; termal genleşme katsayılarının $8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ye yakın olması ve termal genleşme katsayısının metalinkinden bir miktar düşük olması gereklidir. Bir diğer özellik ise seramiğin 800 °C'nin altında fırınlanabilmesidir, çünkü 800 °C' nin üstünde titanyum okside olmaktadır(88) ve Ti, 882.5 °C'de α fazından β fazına geçmektedir. Sommer ve ark.(89), Ti alaşımı ile kullanılan seramiklerin bükme, çekme ve bağlanma kuvvetlerinin geleneksel feldspatik seramik ile aynı olduğunu bildirirken Probst ve ark.(90), Ti seramiklerinin bükme dayanıklılığının geleneksel seramiklerden daha zayıf olduğunu bildirmişlerdir. Diş hekimliğinde titanyuma olan talebin artması, araştırmacıları döküm aпарeyi ve titanyum seramiğini geliştirmeye yöneltmiştir.(91)

2.6. METAL - SERAMİK BAĞLANTISINDA ROL OYNAYAN BAĞLANMA ŞEKİLLERİ

Metal ve seramik arasındaki bağlanma değerlendirildiğinde, bağlanma direncinin dört mekanizmaya bağlı olduğu kabul edilmiştir. Bu bağlar restorasyonun

fonksiyonel ve estetik başarısında önemli faktörlerdir. Bunlar; mekanik bağlanma, kimyasal bağlanma, Van Der Waals kuvvetleri ve sıkıştırma bağlanma mekanizmasıdır.(92)

- Mekanik bağlanma
- Kimyasal bağlanma
- Sıkıştırma bağlanma mekanizması
- Moleküler çekimle bağlanma (Van Der Waals)

2.6.1. Mekanik bağlanma mekanizması

Mekanik bağlanma metal ve seramiğin temas bölgesinde, porselenin metal yüzeyindeki pürüzlü alanları doldurmasıyla oluşan kilitlenmedir. Metal yüzeyinde makroskobik ve mikroskobik olarak pürüzlü yüzeyler elde edilebilir. Makroskobik düzeydeki pürüzlendirme frezle aşındırma ve kumlama ile elde yapılırken; oksidasyon tabakası oluşturularak, erimiş cam ile elektromekanik korozyon ve asit uygulanması gibi uygulamalar ile de mikroskobik düzeyde pürüzlü yüzey oluşturulabilir. Bu pürüzlü yüzey porselen ile oluşturulan mekanik bağlantının ilk basamağını oluşturur böylelikle mikromekanik bir bağlantı elde edilir. Metalin geometrisi ve yüzey düzensizliği ile oluşan mekanik bağlantı seramiğin makaslama direncini artırır.(86)·(93)

Mekanik retansiyonun sağlanması genellikle metal alt yapının alüminyum oksit tozları ile kumlanmasıyla sağlanır. Kumlama işlemi hem metal yüzeyini temizler, hem de bağlantı kurulacak yüzey alanını artırarak ortamı uygun hale getirir.(13)·(94)·(95) Metal yüzeyindeki oksitler ise mekanik kilitlenmeyi destekleyerek metal-seramik bağlanmasını arttırmaktadır. Bununla birlikte yüzey düzensizlikleri ara yüzeyde boşluk meydana getirirse bu durum adezyonu olumsuz yönde etkileyebilir.(96)·(97)

Mekanik bağlantı metal veya seramik yüzeyinin ıslanabilirliğine bağlıdır. Islanabilirliğin kolay elde edilmesi amacıyla Mc Lean(86) opak tabakanın başlangıçta

üreticinin tavsiye ettiği ısıdan 20 °C daha yüksek bir sıcaklıkta fırınlanmasını tavsiye etmektedir.

2.6.2. Kimyasal bağlanma mekanizması

Kimyasal bağlanma seramik ve metal oksitleri arasındaki reaksiyonla meydana gelen metalik, kovalent ve iyonik bağlarla oluşur. Bu bağın oluşmasında özellikle metal oksit tabakası önemli rol oynar. Metal ile porselen arasında kuvvetli bir bağ kurulmasında rol oynayan temel bağlantı şeklidir.(98)

Metal alt yapı yüzeylerinde oluşan oksit tabakası şu 3 yolla elde edilir;

1. Soy metal alaşımların içerisine soy olmayan metallerin eklenmesi
2. Alaşım içeriği ile direkt oksit tabakası oluşumu
3. Metal yüzeylerinin indiyum, kalay gibi elementlerle kaplanması şeklindedir.

Soy metallerde demir, indiyum ve kalay bu oksit tabakanın oluşumunu sağlarken, nikel-krom ve kobalt-krom gibi soy olmayan metallerde alaşımın kendi oksitleri bu oksit tabakaya katılarak kimyasal bağlanmayı sağlar.(99)·(80) Oluşturulan bu oksit tabaka çok ince ya da çok kalın olmamalıdır. Uygun olmayan kalınlıkta ki oksit tabakası metal-seramik bağlantı kuvvetinin düşmesine neden olur. Fırınlama esnasında metalden gelen iyonlar seramik tarafından absorbe edilir ve kimyasal bağlanmayı sağlar. Oksit tabakanın kalınlığı, kalitesi ve uygun bir kimyasal bağ oluşumu, metal alaşımın bileşimi, döküm tekniği ve uygulanan fırınlama süresi ile ilgilidir.(75) Bağlanma direncinin arttırılması ile ilgili çalışmalar en fazla kimyasal bağlanmanın sağlanması gerektiğini ortaya koymuştur.(91)

2.6.3. Sıkıştırma bağlanma mekanizması

Dental seramiğin metale sıkıştırma mukavemetleri ile bağlanması metal yüzeyinin geometrisine, metal ile seramik arasındaki ısısal genleşme katsayı farkına bağlıdır. Metal alaşım, fırınlama esnasında seramikte oluşan ısısal kontraksiyona karşı direnç gösterir. Böylece seramik içerisinde baskı gerinimleri oluşur ve seramik metale

bağlanır. Ayrıca restorasyonun tasarımı, seramiğin ve metalin gerilme direnci, ısıtma ve soğutma hızları, ısısal iletkenlik ve yayılma özelliği ile kullanılan metal ve seramiğin yapısı da sıkıştırma bağlanma mekanizmasını etkilemektedir.

Metal-seramik uyumunun iyi olabilmesi için metal alaşımı ve seramiğin ısısal genleşme katsayılarının birbirine yakın olması istenir. Dental seramikler baskı tipi kuvvetlere karşı dayanıklı iken gerilme tipi kuvvetlere karşı dayanıksızdır dolayısıyla metal alt yapının termal genleşme katsayısı seramiğin genleşme katsayısından daha büyük olursa soğuma sırasında seramik baskı tipi kuvvetlere maruz kalmasına sebep olur.(6)(100) Her iki materyalin ısısal genleşme katsayıları arasındaki kabul edilebilir fark $0,2-1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 'dir.(75)(101)

Porselenin ısısal genleşme katsayısının metalden büyük olması soğuma esnasında porselen metal üzerinde gerilerek adapte olur ve böylelikle metalde sıkışma, porselende ise gerilme stresleri oluşur. Bu durum metal porselen bağlantısını olumsuz etkileyeceği için istenmeyen bir durumdur.(102)

2.6.4. Moleküler çekimle bağlanma (Van Der Waals Kuvvetleri)

Van Der Waals kuvvetleri birbirine yaklaşan iki atom arasında oluşan elektrostatik bir çekim kuvveti ile oluşmaktadır. Bu bağlantı, iyonların gerçek bir paylaşımı ya da değişimi şeklinde değil, fiziksel bir çekim şeklindedir. Bu kuvvetler kimyasal bağlanma kuvvetine kıyasla 20 kat daha zayıftır çünkü bu atomlarda bulunan bütün pozitif ve negatif yükler tamamen doygunudur. Bu sebeple de tutuculuk mekanizmasında direkt olarak önem taşımazlar. Fakat Van Der Waals kuvvetlerinin yüksek olmasıyla metal ve seramik molekülleri arasındaki kimyasal bağlanmanın daha başarılı olmasına katkıda bulunur.(86) O'Brien ve Ryge; Van der Waals kuvvetlerinin, seramik ile metal molekülleri arasındaki teması bağlı olduğunu ve bu kuvvetlerin teorik olarak yeterli bağlanma direncini sağladığını fakat oksit tabakası varlığında ıslanabilirliğin de bağlanma direncini arttırdığını göstermişlerdir Bu kuvvetin değeri metalin porselen tarafından iyi ıslatılabilmesine bağlıdır.(91)(103)

2.7. METAL – SERAMİK BAĞLANTI BAŞARISIZLIKLARI

Metal ve porselen arasındaki bazı fiziksel ve kimyasal farklılıklar bağlantı kuvvetinin yeteri kadar güçlü olmasını etkilemektedir. Metal alaşım yüzeyinde çeşitli işlemler sonucunda oluşturulan oksit tabakası, metal ile porselen arasındaki bağlantı oluşumuna yardımcı olur. Bazı metallerde oksit tabakasının hiçbir değişikliğe uğramadan kalması istenir ve direkt olarak opak uygulaması yapılır, bazı metallerde ise üretici firma talimatlarına göre hava uygulaması veya asit uygulaması yapılarak oksit tabakasının seyreltilmesini ve yüzey artıklarının temizlenmesini önerilebilir. Metal oksit ve porselen arasındaki bağlantı iyidir fakat oksit tabakasının çeşitli nedenlerle metalden ayrılması bağlantı başarısızlığı olarak nitelendirilir. Oksit tabakasının olması gerekenden daha fazla olması durumunda ise yeterli bağlantının kurulmamasına ve oksit tabaka içerisinde kırılmalara sebep olabilir.(104–106)

O'Brien(107), kırık olan yüzeye göre metal ile porselen arasındaki bağlantı başarısızlıklarını sınıflandırmıştır. Sınıflandırmayı;

- Metal-porselen
- Metal oksit-porselen
- Metal-metal oksit
- Metal oksit-metal oksit
- Metal kohezyonu
- Porselen kohezyonu şeklinde açıklamıştır.

Metal ile porselen arasında meydana gelen başarısızlıklar; travma, yetersiz oklüzal uyumlama, parafonksiyonel alışkanlıklar, metal alt yapının bükülme yorgunluğu, metal ile seramik yapı arasındaki termal ekspansiyon katsayısı uyumsuzluğu, adeziv bağlanma başarısızlığı, yetersiz diş preparasyonları, seramiğin iç yapısındaki poröziteler ve uygun olmayan koping dizaynı gibi sebeplerle oluşmaktadır. Bu bağlanma başarısızlıkları basit (sadece seramikte), miks (hem seramik hem de metal yüzeyinde), ya da kompleks (tüm metal yüzeyinde) olarak

sınıflandırılır.(108) Çeşitli sebeplerle meydana gelen bu başarısızlıklar adeziv ve koheziv kırıklar şeklinde de tanımlanabilir. Adeziv kırık; farklı materyaller arasındaki ayrılma, koheziv kırık ise aynı materyalin kendi içinde oluşan kırık tipidir.

Dental seramiğin kırılma dayanımı strese dayanacak kadar yüksek değilse, örneğin metal seramik ara yüzü yerine seramik içinde başarısızlık gösterebilir.(109) Warpeha ve Goodkind istenmeyen klinik başarısızlıkların en fazla metal-seramik ara yüzünde kırılma ve restorasyon yüzeyinde çatlak ve kırık oluşumu şeklinde olduğunu söylemişlerdir.(110)

Seramikle metal yapı arasındaki bağlanma direncini arttırmaya yönelik çalışmalar halen devam etse, klinik koşullarda metal-seramik bağlantı başarısızlıklarına rastlamak mümkündür. Klinik çalışmalardan elde edilen verilere göre metal- seramik restorasyonlarda 10 yıllık kullanımın üzerinde fraktür görülme sıklığı %5-10 olarak kaydedilmiştir.(111)

Metal-seramik ayrılması: Metal seramik kopması oksit tabakasının mevcut olmadığı ya da seramiğin fırınlama öncesinde oksit tabakanın tamamıyla ortadan kalktığı metal yüzeylerde görülmektedir. Bu tür kopma olmasının sebebi poröz metal yüzeyi olması veya kirli yüzeylerin olmasıdır.(75)

Metal oksit-seramik ayrılması: Seramik metal oksitten ayrılır, oksit tabaka metale bağlı kalır.(75) En sık karşılaşıldığı vakalar kıymetsiz metal alaşımların kullanıldığı restorasyonlardır.

Metal-metal oksit ayrılması: Oksit tabakanın metalden ayrılarak seramikle birlikte koptuğu ara yüzey kırığıdır. Özellikle kıymetsiz metal alaşımlarında ara yüzeyde fazla miktarda krom ve nikel oksit tabakası oluştuğunda görülen ayrılma tipidir.(75)

Metal oksit-metal oksit ayrılması: Metal ile seramik arasında oksit tabakasının fazla miktarda olması nedeniyle meydana gelir.(75)

Seramik-seramik ayrılması: Bu tip kopma seramikte gerilim tipi kuvvetler meydana geldiğinde ve bağlanma kuvvetinin seramiğin kuvvetini geçtiğinde meydana gelir. Daha çok yüksek altın içerikli alaşımlarda karşılaşılan bir durumdur.(75)

Metal-metal ayrılması: Bu durum daha çok köprülerin gövde ile destek dış birleşim yerlerinde meydana gelir.(75)

2.8. METAL SERAMİK SİSTEMLERİN BAŞARISININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Başarılı bir restorasyon elde etmek için öncelikle metal ve seramiğin kimyasal, termal, mekanik ve estetik olarak uyumlu olması gerekir. Kimyasal uyumluluk restorasyonun geçici ve kalıcı termal streslere ve klinik kullanımda karşılaşılan mekanik kuvvetlere karşı direnç göstermesi anlamına gelir. Termal ve mekanik uyumsuzluk ise seramiğin fırınlanması esnasında metal alt yapıda boyutsal değişik oluşturmayacak kadar termal ekspansiyon katsayılarının uyumlu olmasına bağlıdır. Sonuç olarak metal-seramik kombinasyonu dişin şekil, renk tonu, translüsensi, floresans ve yüzey yapısını taklit edebilmelidir, çünkü bu gereksinimleri karşılamadaki başarısızlık klinik uygulamaları sınırlar.(91)

Kimyasal uyumluluk seramiğin fırınlanması sırasında meydana gelen güçlü bir bağlanma çeşididir. Başlangıçta metale bağlı oksitler oluşurken, ikincil olarak seramiğin metal oksitlerle doyurulması, seramiğin metale kimyasal olarak bağlanması gerçekleşir. Oksit tabaka oluşturmak için oksidasyon oluşum zamanı ve ısı yeterli olmalıdır. Oksidasyonun fazla miktarda oluşması oksit tabakanın ayrılmasına ve metal-seramik bağlanmasının zayıflamasına sebep olur.(91)

Termal ve mekanik uyumluluk problemleri güçlü bir kimyasal bağ ile aşılabılır. Termal ve mekanik uyumluluğun birlikte sağlanması amacıyla ilk olarak; seramik fırınlanma esnasında metal ergimemeli ve distorsiyona uğramamalıdır. İkincil olarak ise her iki materyal de aynı sıcaklıkta benzer ekspansiyon ve kontraksiyon değerlerine sahip olmalıdır. Bu benzer değerler sağlanmaz ise fırınlama esnasında ortaya çıkan rezidüel stresler başarısızlığa sebep olur.(91) Termo-mekanik uyumluluk metal

provada pasif uyumun sağlanmasını ve sonrasında daha başarılı bir porselen uygulamasının gerçekleşmesini sağlar.(112)

Metal alt yapıda oluşan distorsiyonların seramiğin fırınlanması sırasında olduğu ile ilgili tartışmalar olmasına rağmen, araştırmacılar en önemli değişikliğin oksidasyon ısıtma siklusunda olduğunu göstermişlerdir.(112)-(113)

Geçici ve kalıcı stresler seramik ile metal alaşım arasındaki uyuma bağlıdır. Geçici stresler seramik ve metal alaşım arasındaki termal ekspansiyon katsayısının eşit olmaması nedeniyle ısı işlem esnasında meydana gelir. Geçici termal stresler seramiğin akması, çatlaması ya da metal yüzeyinden tamamen ayrılmasına sebep olmadığı sürece zararsız sayılır.(91) Kalıcı termal stresler ise termal ekspansiyon katsayısı uyumsuzluğunun seramiğin fırınlanmasının tüm aşamaları boyunca devam etmesi sonucu meydana gelir.(114)-(115) İlave kalıcı stresler ise seramikte kademeli soğuma sonucu yer yer ortaya çıkan farklı ısıdaki alanlar ya da düzensiz metal seramik kalınlıkları sebebi ile ortaya çıkar.(116) Başarılı bir metal-seramik bağlantısı kalıcı termal ve mekanik streslere karşı dayanıklı olmalıdır.(91)

Diş hekimliğinde metal ve seramik arasında tüm fırınlama derecelerinin üzerindeki sıcaklıklarda termal ekspansiyon katsayıları arasında uyumsuzluk ortaya çıkar. Buna rağmen birçok metal-porselen kombinasyonu başarılıdır. Bununla birlikte metal-seramik uyumu termal ekspansiyon katsayısı farkından, cam seramik geçiş sıcaklığından, metalin yüksek sıcaklıkta akma dayanıklılığından, metal ve seramik içinde stres dağılım noktalarından ve metal/seramik kalınlık oranından etkilenir.(91)

Restorasyonlar ağız içinde ise baskı ve gerilime maruz kalırlar. Devamında ise kırılma, bütünlüğünün bozulması veya aşınmayla sonuçlanan bir yorgunluk sürecine girerler. Yorgunluk sebebiyle materyalde çatlakların oluşması, bu çatlakların ilerlemesi ve birleşmesi gibi bir süreç doğabilir.(117)-(118) Dental restorasyonlarda meydana gelen bu yorgunluğun sebebi tekrarlayan çiğneme kuvvetleri ve ağız içinde ortalama 37 °C sıcaklıktaki ortama bağlı aşınmalardır.(119) Bu sebeple restorasyonların klinik performanslarının ve başarılarının değerlendirilmesi amacıyla bağlanma testlerinden faydalanılır.(119)-(120) Restorasyonların kullanıldıktan sonraki

dirençlerini ölçmek için termal siklus uygulamalarından ve metal-porselen bağlantısının değerlendirilmesinde de çekme, mikro çekme, makaslama (shear) bağlanma dayanımı testi ve üç nokta eğme testi, dört nokta eğme testi, biyo aksiyal eğme testi gibi mekanik testler de kullanılabilir.(120)

2.8.1. Mekanik Testler

Metal-seramik sistemlerin başarısını değerlendirmek amacı ile birtakım yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler seramik uygulamasını takiben örneklerin distorsiyon miktarının ölçülmesi, çeşitli bağlanma direnci testleri, seramik bağlanma testleri ve kalıcı stres ölçüm yöntemleridir. Araştırmacılar metal-seramik restorasyonlarda mekanik stres direncini değerlendirmek için genel bir yaklaşım benimsemişlerdir. Bağlanma direnç testleri hem uygulanan hem de kalıcı stres direncini ölçer. Bağlanma direncini değerlendirme amacıyla kullanılan testler; makaslama, üç ve dört nokta eğme ve çekme testlerinden oluşur.(91)

A. Üç Nokta Eğme testi

Dikdörtgen şeklinde hazırlanan plak şeklinde örneğin orta kısmına dik yönde kuvvet uygulayarak maksimum eğme gerilmesinin hesaplandığı bir testtir. Örnek üzerinde basma ve çekme kuvvetleri birlikte meydana gelmekte ve örnek kırılıncaya değin eğilmektedir. Burada homojen olmayan merkezi stres alanı meydana gelir.(121)

B. Dört Nokta Eğme Testi

Dikdörtgen şeklinde hazırlanan plak şeklinde örneğin orta kısmında iki noktadan dikey yönde iki eşit kuvvet uygulanarak maksimum eğme gerilmesinin hesaplandığı bir testtir. Kuvvetin verilmeye başladığı noktalar destekler arası mesafenin $1/3'$ ü olarak belirlenir. Homojen merkezi stres alanı oluşur. Eğme testlerinde kopma stresi ve rotasyon söz konusudur. Üç noktalı eğme testinde kuvvet verilen noktada maksimum güç oluşmasına ve o noktada kesme kuvveti değer değiştirmektedir. Fakat dört noktalı eğme testinde maksimum kuvvet mutlak bir aralıkta değer alır ve bu aralıkta oluşan kesme kuvveti sıfırdır. Üç noktalı eğme testinde saf bir eğilme durumu söz konusu değilken dört noktalı eğme testinde salt

eğilme durumu meydana gelmektedir. Bu sebeple bu yöntem daha sağlam sonuçlar vermektedir Üç nokta eğme testi, dört nokta eğme testine göre %30-40 daha yüksek değerler verir.(121)

C. Makaslama (Shear) Testi

Metal seramik arasındaki bağlantı dayanımını incelemeye yönelik çalışmalardan biri olan makaslama testleri Shell ve Nielsen(122) tarafından 1962 yılında “çekme makaslama testi” olarak bir çalışmada tanıtılmıştır ve zamanla çok sayıda değişik formu geliştirilmiştir. Bu testte örnek sabit bir taşıyıcıya gömülür ve bir uç aracılığı ile kuvvet uygulanır, takiben kırılmanın meydana geldiği yük kaydedilir. Kırık oluşuma mekanizması makaslama kuvveti ile değil, bükülme etkisi nedeniyle ara yüzeyde meydana gelen çekme stresinden de kaynaklanmaktadır. Makaslama testlerinde özellikle koheziv kırıklara rastlanır.(123) Yapılması kolay, basit ve oldukça hızlı sonuç alınabilen bir testtir. Bu testte yük uygulama hızı çoğunlukla 0.5 mm/dk olarak tercih edilmektedir. Bağlantı direnci, verilen kuvvetin birim alana bölünmesi ile pound/inch², kg/cm², N/mm² (MPa) olarak ifade edilebilir.(124)

D. Çekme Testi

Çekme testi genellikle alt yapı ve üst yapı bağlanma yüzeyindeki direncin ölçülmesi için kullanılır. Tercih edilme sebebi homojen olmayan ara yüz streslerini engellemesidir. Restorasyonun birleşim noktasına dikey yönde çekme kuvveti uygulanır. Dezavantajı örneklerin hazırlanma güçlüğü ve seramiğinin dış yüzünde olası çatlakların gözlenmesi ihtimalidir. Sonuç olarak düzensiz gerilme dağılımlarına bağlı olarak seramik içerisinde (koheziv) kırıklar meydana gelebilir.(123)

2.8.2.Yapay Yaşlandırma Yöntemleri

Ağız ortamında sürekli olarak meydana gelen sıcaklık ve pH değişiklikleri, ağızda bulunan restoratif materyallerin etkilenmesine neden olmaktadır. Yemek, içmek ve nefes almak gibi fonksiyonlar döngüsel olarak ağızda sıcaklık değişimlerine sebep olur. Bu sebeple in-vitro yapılan çalışmaların in-vivo çalışmalarına uyum sağlayabilmesi için ağız ortam koşullarını taklit etmesi gerekmektedir. Bu koşulları sağlamak ama termal siklus yöntemi kullanılır.(125)

A. Termal Siklus Uygulaması

Ağız ortamında meydana gelen maksimum ve minimum sıcaklık değerleri için birçok farklı düşünce ortaya atılmıştır. Genel olarak, 4-58 °C, 4-60 °C, 5-55 °C, 5-60 °C, 10-50 °C gibi değerler gösterilebilir. Bu test esnasında oluşan farklı ısı değişiklikleri ile oluşan mekanik stresler, bağlantıyı etkilemektedir. Termal siklus testleri 5 °C ve 55 °C aralığında, ortalama 30 sn bekletme ile gerçekleştirilmektedir. Çiğneme ve yutkunma sırasında doğan fizyolojik ısırma kuvvetleri 10 ile 120 N arasında değişmektedir.(126)-(127) Maksimum ısırma kuvveti keser dişler bölgesinde 190 N ile 290 N arasında iken molar bölgede bu değerler 200 N ile 360 N arasında oluşmaktadır.(128)-(129) Isırma sırasında kaslarda oluşan aktivasyon yaklaşık her yarım siklus için 0.2-1.5 Hz frekans aralığında değişmektedir.(127) İdeal bir çiğneme sistemini taklit etmek için mekanizmanın tek veya çoklu ekseninde hareket ederken daha önceden belirlenen kuvvetleri belirli sayılarda tekrarlar ile materyale iletebilmesi istenmektedir. Çiğneme simülatöründe yaklaşık olarak 240.000-250.000 adet döngü bir yıllık klinik ortamdaki kullanıma karşılık gelmektedir ve 1.200.000 döngü sonunda kırılmayan örnek gruplarının kullanım süreleri 5 yıllık bir klinik ömre eşdeğer sayılmaktadır.(130)-(131)

2.9. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM) ANALİZİ

Taramalı Elektron Mikroskopunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların örnek üstünde yoğunlaşması, bu elektron demetinin örnek üzerinde taratılması esnasında elektron ve örnek atomları arasında meydana gelen çeşitli girişimler sonucunda oluşan etkilerin var olan algılayıcılarda toplanması ile sinyal güçlendiricilerinden aktarıldıktan sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına iletilmesiyle oluşturulur. Sonuç olarak bu algılayıcılardan elde edilen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar ekranına yansıtılmaktadır. Ayırım gücü, odak derinliği, görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, SEM analizinin kullanım alanını genişletmektedir.(132)

Cihazının kullanımı esnasında, örnek yüzeyi primer bir elektron demeti ile taranır. Bu elektron demeti diğer tanecikleri uzaklaştırmak için örnek ile etkileşime geçerler. Bu elektronların içerisinde sekonder elektronlar, kendilerini oluşturan

elemente bağılı enerji seviyelerine sahip saçılan elektronlar ve yine element hakkında bilgi içeren X-ışınları mevcuttur. Alıcı bölgeye düşen elektron sayısı ne kadar az ise; görüntü o kadar karanlık, elektron sayısı ne kadar fazla ise o bölgenin görüntüsü de o kadar parlak oluşmaktadır. Bu şekilde örneğin yüzey yapısı hakkında bilgi veren gri tonlamalı bir görüntü elde edilmektedir.(124)-(132)

2.10. ELEMENTAL ANALİZ İÇİN X-IŞINI SPEKTROMETRESİ

Kimyasal elementel analiz için karakteristik x- ışınından yararlanılan bir yöntemdir. X-ışını spektroskopisi numunenin elementlerinin hangileri olduğunu ve bunların miktarlarının ne kadar olduğunu numunenin atomlarından gelen karakteristik x-ışınlarını ölçerek tespit eder. Elementler ya x-ışını dalga boyu dağılımlı spektrometreye göre, ya da X-ışını enerji dağılımlı spektrometreye (EDS) göre atomlardan yayılan karakteristik x-ışınları ile tespit edilir. EDS tipi x-ışını spektrometresi genellikle geçirimli ve taramalı elektron mikroskopları içerisinde bulunur. Bu EDS mikroanalizör birincil elektron demetini numune atomundan karakteristik x-ışınları saçılması için kullanır. Elektron demeti numune yüzeyinde bir bölgeye odaklanır ve mikroskobik bölgenin kimyasal analizini elde eder.(133)

2.11. TİTANYUM PORSELEN BAĞLANTISI

Günümüzde titanyum; mükemmel derecede biyouyumlulukları, yüksek korozyon dirençleri, mekanik özelliklerinin iyi olması, düşük ısı iletkenliği ve yoğunlukları ile diş hekimliğinde tercih edilmektedir.(134) Fakat titanyumun sahip olduğu bazı kimyasal ve mekanik özellikler nedeni ile özellikle titanyum alt yapı üretiminde aynı zamanda da porselen bağlantısında problemler yaşanmaktadır.(135) Titanyum geleneksel soy metal alaşımlara ($13-16 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) göre daha küçük termal genleşme ($8,4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) katsayısına sahiptir.(136)-(137) Termal genleşme katsayısında ki bu fark nedeni ile oluşan bağlantı problemlerinin önüne geçmek için konvansiyonel metal destekli porselenlerde kullanılan porselenler titanyum üzerinde uygulanmamaktadır. Bu nedenle termal genleşme katsayıları arasındaki farkı azaltmak ve yüksek sıcaklık oksidasyonunu azaltmak amacı ile düşük ısı porselenleri geliştirilmiştir.(136)-(138)

Titanyumun yüksek erime derecesine sahip olması ve özellikle yüksek sıcaklıklarda oksijene olan afinitesi nedeniyle 800 °C üzerindeki sıcaklıklarda titanyum altyapının üzerinde ani bir şekilde “ α tabakası” denilen kalınlığı kontrolsüz bir oksidasyon tabakası meydana gelir. Oluşan bu kontrolsüz tabaka porselen ile bağlantı problemlerine yol açmaktadır.(139) Yapılan araştırmalara göre, döküm ile döküm olmayan titanyum yüzeylerinde meydana gelen oksit tabakasının yapısı ve kalınlığı arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmadığı bildirilmiştir.(139–141) Metal-porselen arasındaki bağlantının mekanik ve ısısal streslere karşı koyabilmesi için belli bir dirence sahip olması gerekir.(142) Bu bağlantı çeşitli kimyasal, mekanik ve ısısal faktörlerden etkilenmektedir.(142–144) Metal-porselen bağlantı mekanizmasında en önemli katkısı olan kimyasal bağlantı titanyumun oksit formundaki problem nedeni ile istenilen düzeyde gerçekleşmemektedir.(145) Farklı yüzey işlemleri ile titanyum yüzeyinde meydana gelen oksidasyon problemlerinin önüne geçilebileceği yapılan çalışmalarda gösterilmiştir. Bu işlemler; titanyum yüzeyinin kumlanması, asit ile pürüzlendirilmesi, lazer ile pürüzlendirilmesi, preoksidasyon, porselen fırınlanması esnasında argon atmosferi kullanma gibi işlemleri sayılabilir.(137,142,146,147)

2.12. TİTANYUM YÜZEYİNİN HAZIRLANMASINDA KULLANILAN METOTLAR

Titanyumun oldukça yoğun oksidasyon özelliği nedeniyle seramikle bağlanmasında sorunlar yaşanmaktadır. Bu nedenle titanyum yüzeyinin geliştirilmesinde bazı yöntemler kullanılmıştır.(145,148–155)

1. Asit, alkali ya da tuzlarla pürüzlendirme
2. Lazer uygulamaları
3. Sol-jel yöntemiyle intermediyat silikon tabakası uygulaması
4. Yüksek altın içerikli bağlanma tabakası uygulaması
5. Düşük ergime noktasına sahip seramik uygulaması
6. Al_2O_3 partikülleriyle kumlama

7. Grit kumlama
8. Cojet uygulaması
9. Krom kaplama
10. Silikon nitrit kaplama
11. Tribokimyasal silika kaplama
12. Anodizasyon

2.12.1. Kumlama

Kumlama işlemi kaplama öncesi pürüzlendirme veya yüzey sonlandırma amacıyla uygulanan, basınçlı hava ile yüzeye, mikron boyutlarında olan malzemelerin püskürtülmesi olarak tanımlanmaktadır. Yüzeye tatbik edilen basınçlı hava sayesinde yüksek bir hıza ve momentuma ulaşan bu kumlar yüzeye çarptıklarında mikron seviyesinde iz oluşturmaktadırlar. Oluşan bu izlerin derinliği ve şekilleri yüzeyin parlaklığına direkt etki etmektedir. Bu vesile ile seramikte metalin bağlanma yüzey alanı arttırılmış olmaktadır. Birim alana düşen oksit miktarı artar ve dolayısı ile kimyasal bağ kuvveti artar. Aynı zamanda metalin ıslanabilirliği de arttığı için mekanik bağlanma da dolayısıyla güçlendirilmiş olur. Kumlama için genellikle Al_2O_3 partikülleri kullanılır.(156)

Ancak kumlamanın Ti yüzeyinde distorsiyon oluşturması ve yüzeyin alümina partikülleriyle kontamine olması ile birlikte bağlanmanın zayıflaması ve bireyde alerjiye neden olması gibi dezavantajları da vardır.(148)

2.13. ANODİK OKSİDASYON YOLU İLE NANOTÜP ELDE EDİLMESİ

Anodik oksidasyon işlemi, metal yüzeyler üzerinde; yüzey özelliklerini geliştirmek ve korumak amacıyla uygulanan elektrolit bir işlemdir. Bu düzenek, elektrolit içerisine yerleştirilen anot, katot ve bu ikisinin bağlı oldukları bir doğru akım (DC) kaynağından oluşmaktadır. Anot olarak titanyum levha, katot olarak ise platin levha tercih edilmektedir. Anot ve katot elektrolit içine daldırılıp, uygulanan akım ile

birlikte elektronlar, elektrolitten anota doğru hareket etmeye başlarlar. Metal atomları yüzeyden kopmaya başlar ve bu atomlar elektrolitteki oksijen iyonlarıyla tepkime verirler. Meydana gelen bu oksidasyon reaksiyonu neticesinde metal oksit oluşmakta ve yüzeyde tüp benzeri mikro bir yüzey elde edilmektedir. Bu işlem, sabit bir voltaj altında ya da sabit bir akım uygulanarak gerçekleştirilir.(157)

İlk defa 1991 yılında karbon nanotüplerin sentezlenmesiyle nanotüp terimi kullanılmaya başlanmıştır. Nanotüplerin ideal bir şekilde kullanılabilmesi için, düzenli bir dizilime gerek duyulmaktadır. Bu amaçla uygulanan birçok metot vardır. Bunlara örnek olarak sol-jel, sprej-proliz, iyon demeti, X-ışını yöntemi ve anodik oksidasyon yöntemleri verilebilir. Bu yöntem ile elde edilen tüp formundaki yapılar, sahip oldukları yüksek yüzey alanı ile çalışmalarda büyük avantaj sağlamaktadırlar. Çoğaltılan nanotüplerin amorf ya da kristal yapıda olması bu süreçte uygulanan potansiyele ve anodizasyon süresine bağlıdır. Elde edilen nanotüp yapıları, amorf, anataz ve anataz-rutil şeklinde olabilmektedir. Iijima(158) tarafından karbon nanotüplerin elde edilmesi ve bu malzemeden kuantum boyutu etkisi gibi yüksek özelliklere sahip olması beklentisi ile yoğun ilgi odağı olmuştur. İlerleyen zamanlarda, farklı nanotüplerin kimyasal olarak sentezlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.(159–161) Genel olarak litografiye dayanan; elektron demeti, x-ışını, iyon elektron demeti, Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM), Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi cihazlar kullanarak daha hassas kendiliğinden sıralanma işlemlerini esas alan farklı pek çok yaklaşım geliştirilmiştir.(157)

Anodik oksidasyon metodu sıralı nano yapılar elde etmek amacıyla kullanılan basit ve ucuz bir yöntemdir ve uygun şartlar altında mükemmel yakın gözenekli sistemler elde etmek mümkündür.(157) Bu konuda yapılan daha önceki çalışmalar alüminyum metali üzerinde gözenekli alümina tabakalarının oluşturulması üzerine yoğunlaşmıştır.(162–164)

Daha yakın zamanlarda Ti(165–167) , Zr(168), Nb(169), W(170), Ta(171), Hf(172) gibi diğer bazı metallerle de uygun ortam sağlandığında elektrokimyasal işlemler ile düzgün gözenekli yapıların elde edilebileceği keşfedilmiştir.

Kısacası anodizasyon, maddenin yüzey morfolojisi ve yüzey kimyasında değişikliklere neden olan bir yüzey modifikasyonudur. Uygulanacak metal yüzey ile uygun bir katot arasında belirli ve kontrol edilen bir akım yoğunluğu (genellikle doğru akım (DC)), belirli bir süre için geçirilir.

2.13.1. Titanyum anodizasyonu

TiO₂; biyomedikal fotokataliz, kendi kendini temizleyebilme, güneş pilleri, kataliz, gaz ölçümü, aşılama, seramikler, girişim kaplamaları ve optik cihazlar gibi sahalarda kullanılan benzersiz özellikleri sebebiyle üzerinde yıllardır üzerinde yoğun olarak çalışılan bir malzemedir. Günümüzde, nanoteknolojinin hızlı gelişimi ile TiO₂; TiO₂ nanorodlar, TiO₂ nanopartiküller ve TiO₂ nanotüpler gibi çeşitli formlarda nanomalzemeler halinde hazırlanmıştır. TiO₂ nanomateriyallerinin diğer formları ile kıyaslandığında, TiO₂ nanotüpler, özel bir nano TiO₂ formu olarak, yüksek en-boy oranı, kendine has yüksek yüzey alanı ve verimli elektron taşıma kanalı gibi mükemmel özellikleri nedeniyle insanların dikkatini üzerine çekmiştir.(173)

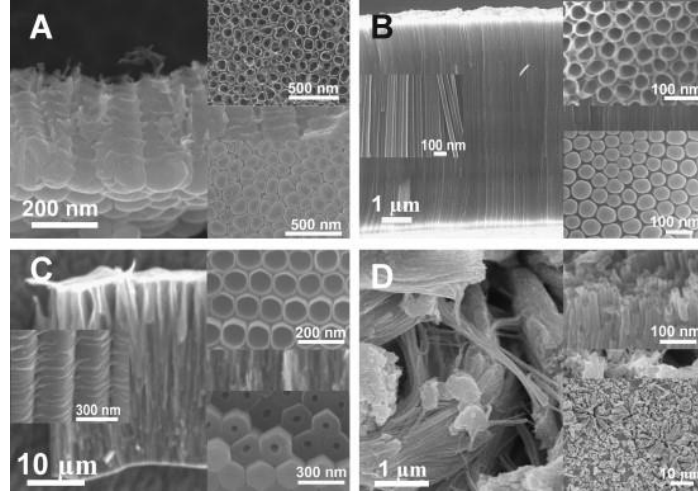
Titanyum ve kullanılan diğer metaller üzerinde sulu çözeltiler ile gerçekleştirilen anodizasyon işlemi sonucu yoğun oksit tabakalarının oluşturulabileceği yarım asır süredir bilinmektedir. Titanyum yüzeyindeki oksit tabakasının geliştirilmesi uygulanan potansiyel ile doğru orantılı seyretmektedir. Uygulanan potansiyel ve zamanla potansiyeldeki artış oranı, anodizasyon süresi, gibi elektrokimyasal parametrelere bağlı olarak, oluşan oksit film tabakası amorf ya da kristal yapıda olabilmektedir. Oksit filmlerinin yapısının genellikle olarak düşük voltajlarda (<20 V) amorf olduğu ve daha yüksek voltajlarda ise kristalizasyonun meydana geldiği bildirilmiştir. Anodizasyon parametrelerine bağlı olarak kristal yapısı anataz, rutil veya anataz ve rutil karışımı şeklinde oluşabilmektedir.(157)

Elektrolit içerisinde florür iyonlarının yer alması, uygun koşullar ile birlikte sağlandığında tamamen farklı bir büyüme mekanizması elde edilmektedir. Titanyum veya diğer geçiş metalleri üzerinde daha nizami nanotüp/nanogözenekli yapıları elde edilebilmektedir. Genel olarak nanotüp morfoloji ve yapıları, elektrokimyasal şartlar

(özellikle anodizasyon voltajı) ve çözelti parametrelerine (özellikle florür iyonu konsantrasyonu, pH ve elektrolit içerisindeki su miktarı) bağlı değişmektedir.(157)

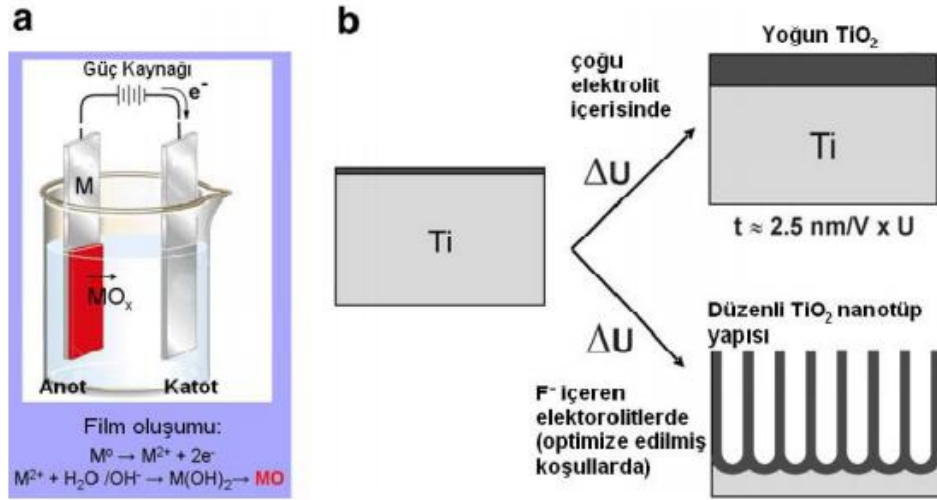
TiO₂ nanotüplerin oluşum mekanizmasında elektrolit olarak ilk defa hidroflorik asit (HF) içeren sulu çözeltiler ve HF ile birlikte farklı asit bileşimlerini içeren sulu çözeltiler de kullanılmıştır.(165–167) Bu çözeltiler ile 500-600 nm' yi geçmeyen sınırlı kalınlıklara sahip tabakalar elde edilmiştir. HF yerine sodyum florür (NaF) veya amonyum florür (NH₄F) içeren nötr elektrolitler kullanarak, 2 µm'nin üzerinde TiO₂ nanotüp tabakası elde edilebileceği görülmüştür.(174) Üçüncü nesil nanotüpler diziler ise çok az su içeriği olan elektrolitler içerisinde üretilmiştir. Elektrolit içerisinde gliserol olan çözeltilerde son derece düzgün tüp duvarlarına sahip, 7 µm' yi aşan tüp uzunluklarına ulaşılmıştır.(175) Etonoik asit elektrolitleri içerisinde daha küçük nanotüp çapları elde edilmiştir.(176) Etilen glikol içeren elektrolitler kullanıldığında ise (diğer parametreleri optimize ederek) 260 µm nanotüp uzunlukları elde edilmiştir ve hemen hemen ideal altıgen şeklinde nanotüpler yapıları gözlenmiştir. Elektrolit olarak tercih edilen çözeltinin pH' sı yüksek ama asidik olmalıdır.(177)

Elektrolit çözelti içerisinde florür iyonu olmadan yapılan anodik oksidasyon ile metal yüzey üzerinde yoğun bir oksit tabakası oluşmaktadır. Bu süreçte metal, O²⁻ ve hidroksil (OH⁻) iyonları ile etkileşime girer ve yüzeyde oksit film tabakası oluşur. Florür iyonu içeren elektrolitler kullanıldığında ise, florür iyonları ile oluşan oksit tabaka reaksiyona girerek TiF⁻⁶ bileşiğini oluştururlar. Bu bileşik, küçük iyon yarıçapları sayesinde büyüyen TiO₂ yapısı içerisine girer ve oksit içerisinde ilerleyip, çözünmesini sağlarlar. Metal yüzeyde ilk olarak pasif bir oksit film tabakası oluşur. Oluşan bu tabaka metalin hızlı bir şekilde çözünmesini engeller. Bu nedenle, nanogözenekli bir oksit tabakasının kalması için oluşum hızı, çözünme hızından daima büyük olmalıdır ve bu tip elektrolitler tercih edilmelidir.(157)



Şekil 2.3. Farklı Parametreler ile Elde edilmiş TiO_2 Nanotüp dizilerinin SEM Görüntüsü.

(a) asidik florür veya HF elektrolitleri, (b) gliserol/florür elektrolitleri ve (c) etilen glikol/florür elektrolitleri içinde elde edilen tipik morfolojilerin yan duvarları, üstten açık (sağ üst), tabandan kapalı (sağ alt) ayrıntılı görünüşleri. (d) klorür veya perklorat elektrolitleri içinde, nispeten yüksek anodik potansiyellerde ve saniyeler içerisinde elde edilen düzensiz nanotüp yığınlarının üstten (sağ altta düşük büyütmede) ve yandan (sağ üst) görünüşleri.(157)



Şekil 2.4. (a) Anodizasyon işleminin şematik gösterimi, (b) Anodizasyon koşullarına bağlı olarak (özellikle potansiyel, elektrolit ve sıcaklık) elde edilen oksit tabakası(157).

Belirli bir süre sonucunda kararlı hale gelmesi ile oksit tabaka kalınlığı ve akım yoğunluğu bir sınır değere ulaşır. Bu süreçte ara yüzeyde oluşan oksit büyümesi kesintisiz olarak devam ederken, oksit tabakası da kimyasal olarak çözünmeye aynı zamanda devam etmektedir. Oksit tabakanın metal kısma bakan yüzeyindeki gözenek büyüme hızı, kalınlık azalışına sebep olan dış ara yüzeydeki oksit çözünme hızına eşit olduğunda kararlı durum oluşmaktadır. Böylelikle oksit tabakası, titanyumu sürekli olarak aşındırmaya devam ederken, oksit tabakasında kalınlığında herhangi bir artış gözlenmemektedir.(157)

TiO₂'nin kimyasal olarak çözünmesi tüp uzunluğu boyunca her yerde meydana geldiğinden, süre arttıkça tüplerin üst bölgelerindeki duvar kalınlıkları, taban kısımlara kıyasla daha fazla incelerek tüpler v-şeklini almaya başlamaktadır. Tüpleri birbirinden ayıran boşlukların oluşum nedeni nano gözenekli yapının aksine henüz aydınlığa kavuşturulmamış olmakla birlikte, bu durumun florür iyonlarının tüp tabanında birikmesi ile birlikte komşu boşluk/tüp arasında anyon içeren, zayıf ve daha kolay dağılabilen bir TiO₂ yapısının meydana gelmesiyle ilişkilendirilebileceği düşünülmektedir.(178)

Tüp çapının belirlenmesinde rol oynayan ana faktör anodizasyon voltajıdır. Sonuç olarak nanotüp çapı, kullanılan çözeltiye de bağlı olarak, potansiyel değeriyle doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Özellikle TiO_2 için geniş aralıkta nanotüp çapları elde etmek mümkündür. 1 V gibi düşük bir değerde de nanogözenek oluşumu izlenmektedir ancak oluşturulan yüzey düzgün bir nanotüp yapısından farklı olarak ağ benzeri bir yapı sergilemektedir. 0.27 molarite (M) NH_4F içeren gliserol-su çözeltisinde 2-40 V potansiyel değerleri arasında, 20-300 nm arasında değişen nanotüp çapları elde edilmiştir. Fakat 40 V'un üzerinde nanotüp yapısı izlenmemiştir. Belirli bir biyolojik ürünün nanotüpler içerisine yerleştirilmesi için nanotüp çapının kontrol edilebilmesi büyük önem taşımaktadır.(157)

Yakın zamanda nanotüp yapılarının etilen glikol çözeltisi içerisinde altıgen sıkı-paket yapıda elde edilebileceği bulunmuştur.(177) Anodizasyon voltajı ve malzemenin saflık derecesi tüplerin düzenini etkileyen en önemli faktörlerdir. Uygulanan en ideal potansiyel değer, dielektrik kırılmadan önceki en yüksek voltaj değeri olduğu yapılan çalışmalarda gözlenmiştir. Yüksek saflıkta titanyum kullanarak oluşan bazı düzen hataları engellenebilir. Diğer taraftan, alüminyum anodizasyonunda uygulanan tekrarlı anodizasyon işlemiyle daha düzenli bir yapı elde edilebilmektedir. Bu uygulama ile ilk tüp tabakasının taban yapısı, sonraki anodik tüp başlangıcı ve büyümesi için rehber görevi taşımaktadır.(157)

Nanotüp dizilerinin sağladığı en önemli avantaj yüksek yüzey alanı ile birlikte belirli bir geometrinin elde edilmesidir. Bu geometri sayesinde, difüzyon yolları yakın bir dağılıma sahip olur. TiO_2 nanotüpler sayesinde, titanyum dioksitin kendine has özellikleri ve artan yüzey alanının sağladığı geometrik avantajlar bir araya gelmektedir.

Titanyum anodizasyonu sırasında elektrolitik çözelti içine yerleştirilen ve DC güç kaynağının (+) ucuna bağlanan elektrik kolu anot olarak çalışır, anot olarak Ti levha veya Ti kaplı bir yüzey kullanılır. Katot olarak ise platin levha, çubuk, folyo, platin kaplı bir metal levha veya paslanmaz çelik kullanılır. Elektrik akımı uygulandığında elektronlar, elektrolitten pozitif uç olan anoda doğru hareket ettirilir, bu esnada da

yüzeyden ayrılan metal atomları elektrolit içerisindeki oksijen iyonlarıyla tepkimeye girerek bulunduğu yerde oksit tabakasının bir parçası haline geçer. Elektronlar güç kaynağı aracılığıyla dolaşır katoda dönerler, hidrojen iyonlarıyla girdikleri reaksiyon sonucunda hidrojen gazı meydana getirirler.(179)

2.14. NANOTEKNOLOJİ VE DİŞ HEKİMLİĞİ

Nanopartiküller, prizma, küp, küre, çubuk, iğne şeklinde farklı yüzey özelliklerine sahip, yaklaşık olarak 5-100 nm boyutunda heterojen yapılardır.(180) Nanopartiküller boyutları sayesinde sahip oldukları; fonksiyonellik, biyolojik özellikler, eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde büyük oranda dikkatleri üzerlerine toplamışlardır. Diş hekimliği ve tıp alanında ise enfeksiyonla mücadele gibi konularda metal esaslı nanomateriyaller yeni bir çalışma alanı oluşturmuşlardır. Bu parçacıkların aktif yüzey alanı, kimyasal reaktiviteleri ve biyolojik etkileri; mikrometre genişliğindeki partiküllerin aktif yüzey alanı, kimyasal reaktiviteleri ve biyolojik etkilerine göre anlamlı derecede farklıdır.(181) Geniş yüzey alanı elementlerin ve nanopartiküllerin birbirleriyle olan etkileşimini etkilemektedir. Olağanüstü derecede küçük boyutlara sahip bu yapılarda, çevremizdeki objeler için geçerli olan fiziksel ve kimyasal yasalar geçerli değildir ve daha büyük boyutlarına göre oldukça farklı elektriksel, mekanik, optik ve manyetik özellikler sergilemektedirler.(182)

Bu alandaki uygulamalar yeni ve zahmetsiz ürünlerin gelişmesine yol açmıştır. Bunlara örnek olarak; dolgu materyalleri, fissür örtücüleri, geçici restorasyonlar, simanlar ve adezivler gibi antimikrobiyal etkiye sahip dental materyaller sayılabilir. Metal nanopartiküller hacimlerine oranla sahip oldukları büyük yüzey alanı sayesinde iyi antimikrobiyal özellik gösterirler. Sahip oldukları bu özellikler çeşitli mikroorganizmaların büyüme inhibitörü olarak kullanılabilmelerine olanak tanır. İlaveten nanomateriyallerin, tıp gibi farklı alanlarda kullanımının daha etkili olabilmesi amacıyla modifiye edilebilme özelliklerine sahiptirler. Fakat insan hücreleri için nanoteknoloji ürünlerinin oluşturabileceği toksik etki ile ilgili bilgiler sınırlıdır. Tıp ve dental alanda kullanılan biyomateriyaller üzerindeki nanopartiküllerin uzun süreli antimikrobiyal, toksik, fiziksel ve klinik etkileri yapılacak yeni çalışmalarda araştırılması gerekmektedir.

Nanopartiküller çürük kontrolü ve remineralizasyon, biyofilm oluşumunun önlenmesi, periodontal enfeksiyon, kök kanal dezenfeksiyonu, dentin hassasiyetinin giderilmesi, ilaç salımı, implant yüzey işlemleri gibi diş hekimliğinin pek çok alanında kullanıma girmiştir.

2.14.1. Antimikrobiyal Nanopartikül Metal Oksitler

Nanopartikül metal oksitler sahip oldukları çok sayıda kenar, köşe ve diğer potansiyel reaktif bölgelerle, alışılmamış kristal morfolojileri ve yüksek yüzey alanları ile antimikrobiyal ajan olarak büyük ilgi toplamışlardır.(183) Bunun haricinde düşük maliyetli olmaları, kullanımlarının kolay olması ve oldukça kararlı olmaları metal nanopartiküllerinin diğer avantajlarını oluşturmaktadır.(184) Metal oksit nanopartiküllerinin antimikrobiyal etki gösterdikleri bilinmesine rağmen enfeksiyon yapıcı ajanlar üzerinde en büyük etkinin gümüş ve fotokatalist olarak bilinen titanyum dioksit (TiO_2) nanopartikülleri tarafından sağlandığı gözlenmiştir.(185) Ancak belirli metal oksitler toksik etkilerinden dolayı halen inceleme aşamasındadırlar.(186) Metal oksitlere örnek olarak; bakır oksitler (CuO ve Cu_2O), çinko oksit (ZnO), TiO_2 verilebilir.

2.14.2. Nanopartikül ve Metal Oksitlerin Oral Uygulamaları

Titanyum ve Ag nanopartikülleri dental kompozitlerin antibakteriyel özelliklerini ve biyouyumluluğunu geliştirmek amacıyla kullanılırlar.(187)-(188) Nanopartiküller polisaj işleminin ardından pürüzsüz bir yüzey oluşturulmasını sağlar ve materyalin sertliğini ve aşınmaya karşı direncini geliştirirler.(189)

TiO_2 nanopartikülleri cam iyonmer simanlarda, kompozit rezinlerde mekanik özelliklerini geliştirmek ve antibakterial özelliklerinden faydalanmak amacı ile kullanılmaktadır.(190)-(191) Toz TiO_2 diş macunları içinde ağartıcı olarak kullanılmaktadır.(192) Sodager ve ark.(193) protez kaide materyalleri olan akrilik rezinler içinde kullanılan TiO_2 ve SiO_2 nanopartiküllerinin akrilik rezinin esneme dayanıklılığını negatif yönde etkileyebileceğini ve bu durumun direkt olarak nanopartiküllerin konsantrasyonundan kaynaklandığını belirtmişlerdir. Son zamanlarda TiO_2 yüzey kaplamaları osteoblast ve fibroblast adezyonunu arttırarak

osteointegrasyonu geliştirmek amacı ile implant yüzey şekillendirme işlemleri arasında yer almaktadır.(194)

TiO₂ diş hekimliğinde birçok alanda kullanıma girmiş olmasına rağmen henüz protetik alanda yüzey işlemleri olarak kullanıldığı bir çalışma literatür taramalarında bulunmamaktadır. Bu sebeple bide çalışmamızı bu yönde oluşturarak en uygun parametreyi bulmayı hedefledik.



3. GEREÇ VE YÖNTEM

TiO₂ nanotüp uygulamasının titanyum seramik bağlantı üzerine etkilerinin incelenmesi ve optimizasyonunu incelemek amacıyla başladığımız çalışmamız;

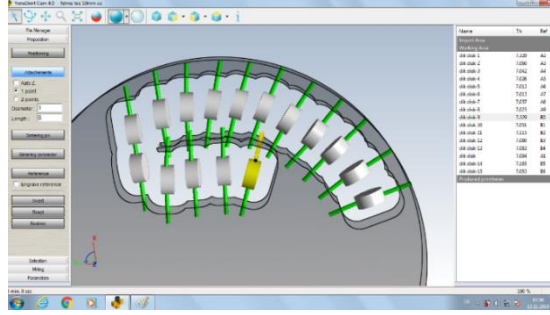
- Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Protetik Diş Tedavisi A.D. Laboratuvarı,
- Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Araştırma Laboratuvarı
- Erzincan Binali Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Laboratuvarı
- SetDent Diş Protez Laboratuvar'ında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamızda CAD-CAM yöntemi ile kazınarak elde edilen 60 adet (3 mm yükseklik, 7 mm çap) grade V titanyum örnekler rastgele seçilerek kontrol grubu, kumlama grubu ve anodizasyon grubu olmak üzere üç ana gruba ayrıldı. Anodizasyon grubu ise uygulanan voltaj miktarına göre dört alt gruba ayrıldı (n=10).

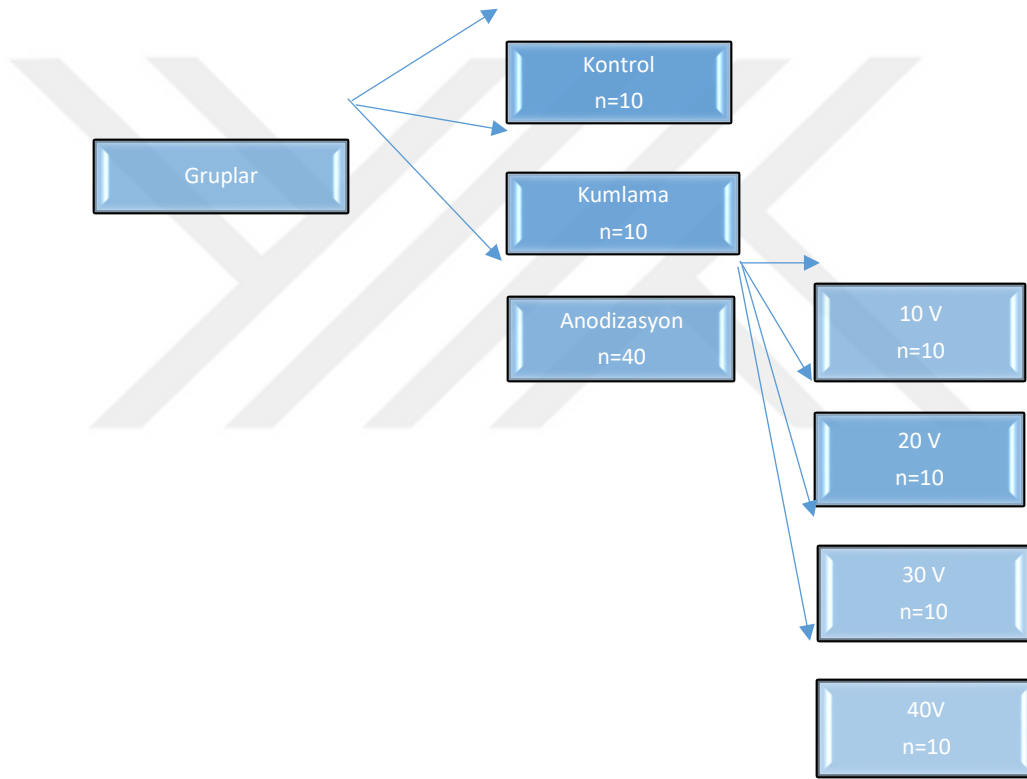
Elde edilen 60 adet titanyum örnek üzerine titanyum alt yapılara uygun üretilen düşük ısı porseleni (VITA Titankeramik, Zahnfabrik Säckingen, Germany) fırınladı. Daha sonra örnekler 37 °C' de 24 saat su banyosunda bekletildi ve ardından makaslama (shear) testi uygulanarak bağlantı dayanımları arasında fark olup olmadığı araştırıldı. Son olarak taramalı elektron mikroskobu altında incelenerek bağlantı yüzeyleri ve kopma çeşitleri değerlendirildi.

3.1. TİTANYUM ÖRNEKLERİN CAD/CAM FREZE YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

Milleme yöntemiyle elde edilecek, 7 mm çapında 3 mm yüksekliklerine uygun silindir şeklinde olacak titanyum metal altyapılarının standart bir şekilde olması için dijital olarak tasarım yapıldı. Bu işlem için YenaDent Cam 4.0 (İstanbul, Türkiye) tasarım programı kullanıldı (Şekil 3.1.).



Şekil 3. 1. Titanyum Örneklerin Üretimi Öncesi Hazırlanan Dijital Tasarımı.



Şekil 3. 2. Örneklerin Gruplara Göre Dağılımı.

Titanyum örneklerin CAD/CAM freze yöntemiyle üretiminde 98,3x10 mm boyutlarında Grade V Titanyum blok disk (White Peaks Dental Systems, Copra Bond

K, Wesel, Almanya) (Şekil 3.3.) kullanılarak 5 eksenli milleme cihazında (D12, YENAMAK, Ankara, Türkiye) kazıma işlemi ile 60 adet örnek üretildi (Şekil 3.4., 3.5). Kazıma işlemi tamamlandıktan sonra örnekler konnektörlerinden ayrıldı. Seramik uygulanacak örnek yüzeylerinin standart pürüzlülüğe getirilmesi amacı ile 800 ve 600 gridlik silikon karbid kâğıt (English abrasives; Atlas, İstanbul, Türkiye) kullanılarak zımparalama işlemi yapıldı.

Tablo 3. 1. Grade V titanyum İçeriğindeki Maddeler (%)

	Titanyum	Demir	Alüminyum	Vanadyum	Karbon	Nitrojen	Oksijen	Hidrojen
Grade Ti V	> 90%	max. 0,25%	5,5 – 6,5%	3,5 – 4,5%	max. 0,08%	max. 0,05%	max. 0,13%	max. 0,012%

Tablo 3. 2. Grade V titanyum Mekanik ve Fiziksel özellikleri

	Yoğunluk	Vickers sertlik test	Termal genleşme katsayısı	Akma dayanımı	Gerilme direnci	Kopma uzaması	Erime noktası
Grade V Ti	~ 4,43 g/cm ³	~ 341 HV10	9,7 * 10 ⁻⁶ /K	min. 780 MPa	min. 860 MPa	min. 10%	1668 °C



Şekil 3.3. Grade V Titanyum Blok Disk



Şekil 3. 4. Milleme işleminde
Kullanılan Uçlar



Şekil 3. 5. Milleme Yöntemiyle
Üretilen Ti Örnekler

3.2. ÖRNEKLERE UYGULANAN YÜZEY İŞLEMLERİ

3.2.1. Kuşlama

Kuşlama grubuna ait toplam 10 adet titanyum örnek yüzeyleri 110 μm Al_2O_3 tozu (Rocatec Bonding System, 3M, Neuss, Almanya) ve kuşlama cihazı (Meliodent, Heraeus Kulzer, Hanau, Almanya) kullanılarak, üretici firma talimatlarına göre; 2,8 bar basınç altında, 10 mm mesafeden, 90° açı ve 15 sn süre ile kuşlandı. Kuşlama sonrasında tüm örnekler 5 dk boyunca distile su ile dolu ultrasonik banyoda (Mercury Ultrasonic Cleaner, Sozer Machine, İstanbul, Türkiye) temizlemeye tabi tutuldu.



Şekil 3. 6. Al_2O_3 ile pürüzlendirilen Örnekler

3.2.2. Anodizasyon

Anodizasyon grubuna ait toplam 40 adet örnek, öncelikle ultrasonik banyoda (Bandelin Sonorex, Berlin, Almanya) 30 dakikalık süreyle sırasıyla aseton (CH_3COCH_3), 2-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) ve deiyonize su (Isolab, İstanbul, Türkiye) ile temizlenmiştir (Şekil 3.8.).



Şekil 3.7. Temizlenmek Üzere Hazırlanan Örnekler



Şekil 3.8. Temizleme İşleminde Kullanılan Ultrasonik Banyo

Temizleme işlemi sonrası titanyum örnekler etüvde (Nüve FN 400, Ankara, Türkiye) 10 dakika kurutularak anodik oksidasyon için hazır hale getirilmiştir.



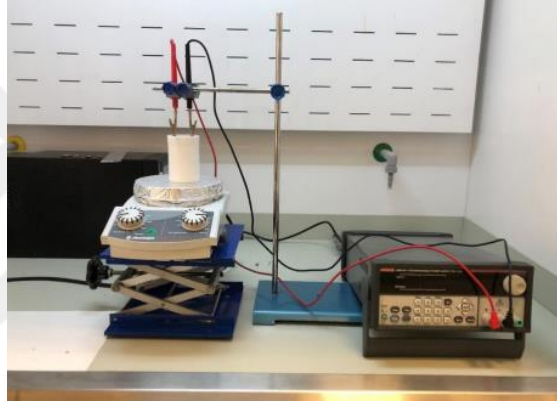
Şekil 3.9. Kurutma İşleminde Kullanılan Etüv

Kurutma işlemini takiben anodik oksidasyon işlemi için elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. 0,6 gr (ağırlıkça %0,4'lük) amonyum floride (NH_4F) (%98 saflık, Isolab, İstanbul, Türkiye), 5 ml (ağırlıkça %5'lik) deiyonize su ve 84 ml (ağırlıkça %94,6'lık) etilen glikol (%99,8 saflık, Isolab, İstanbul, Türkiye) içeren elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Teflon kap içerisine doldurularak karıştırma hızı 1000 rpm (dakikadaki devir sayısı) olmak üzere 20 dakika ısıtıcılı manyetik karıştırma cihazında karıştırılmıştır (WiSeStir MS-MP8, Wertheim, Almanya) (Şekil 3.10.).



Şekil 3.10. Isıtıcılı Manyetik Karıştırma Cihazı

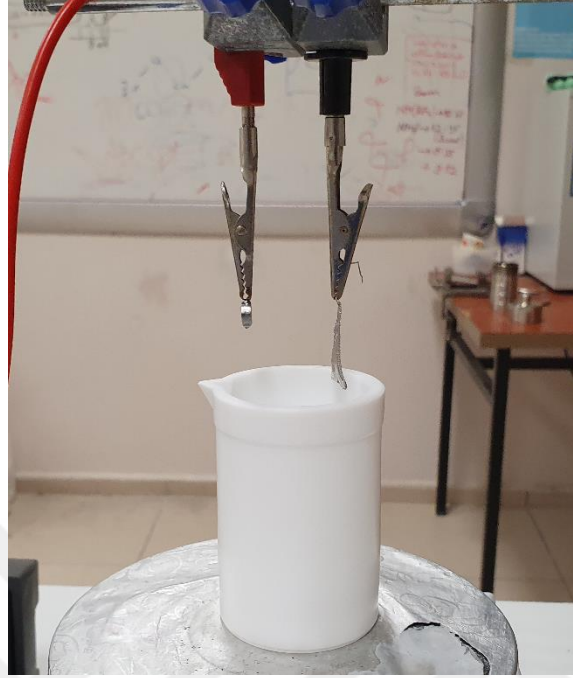
Karşıt elektrot olan Pt (%99,9 saflık, Sigma Aldrich, Missouri, Amerika) ve çalışma elektrotu olan titanyum örnek elektrolit çözeltisine daldırılmıştır (şekil 3.11.). Anodik oksidasyon işlemleri, oda sıcaklığında 30 dakika süresince sırası ile her grup için 10, 20, 30, 40 V gerilim altında gerçekleştirilmiştir. Anodik oksidasyon sonrası oluşturulan TiO_2 nanotüp dizileri üzerindeki kalıntıları ortadan uzaklaştırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 dakika $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ethanol) (Isolab, İstanbul, Türkiye) içerisinde temizlenmiştir. Son olarak etüvde 10 dakika kurutulmuştur. Anodik oksidasyon yapımında kullanılan anodizasyon düzeneği Şekil 3.11.'de görülmektedir.



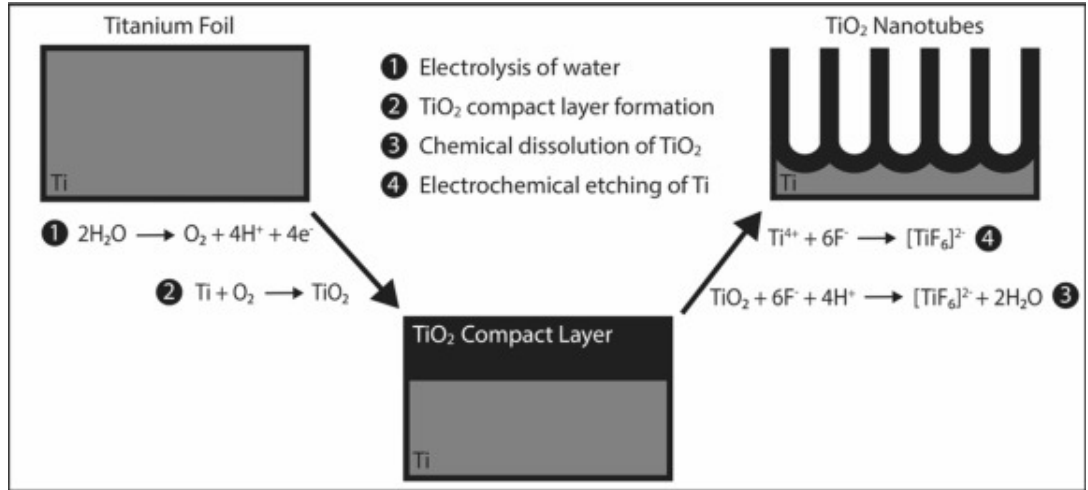
Şekil 3.11. Anodizasyon Düzeneği



Şekil 3.12. Anodizasyon Düzeneğinin Çalıştırılmış Hali

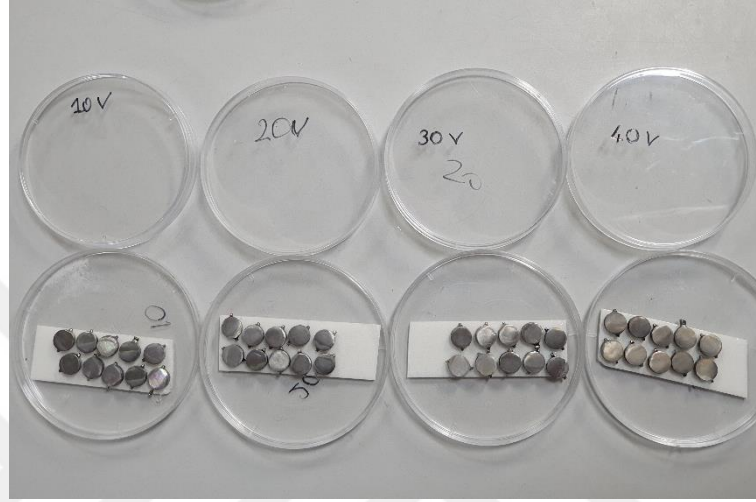


Şekil 3.13. Elektrolit Çözeltiye Yerleştirilen Örnekler



Şekil 3.14. TiO₂ Nanotüp Dizilerinin (TND) Oluşum Mekanizması(195)

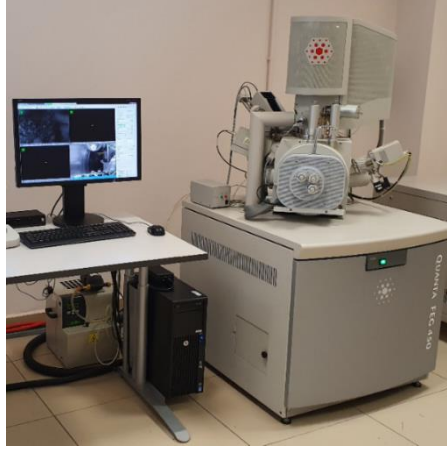
Şekil 3.14.'de TiO_2 nanotüp dizilerinin oluşum mekanizması gösterilmektedir. İlk aşama, suyun hidroliz olayı gerçekleşmektedir. 2. aşamada, TiO_2 kompakt tabaka oluşumu meydana gelmektedir. 3. Adımda, TiO_2 tabakasının çözünmesi olayı gerçekleşmektedir. 4. adımda ise Ti' nin folyodan koparılması meydana gelmektedir(195).



Şekil 3.15. Anodizasyon İşlemi Yapılan Örnekler

3.2.3.Taramalı elektron mikroskobu analizi

Farklı voltaj değerlerinde oluşturulan TiO_2 nanotüp dizilerinin yüzey morfolojisi, salınlı taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FESEM, FEI Quanta 450, Graz, Avusturya) kullanılarak her gruptan rastgele seçilen 1' er örnek olmak üzere toplam 4 adet örnek yüzeyi $1 \mu\text{m}^2$ lik alanda x50.000 ve x100.000 büyütme olarak analiz edilmiştir. Eş zamanda enerji dağılımı X-ışını spektrometresi (EDS) ölçümleri de alınmıştır.



Şekil 3.16. SEM ve EDS

3.3. SERAMİK UYGULAMASI

Çalışmamızda titanyum örnekler için Vita Titankeramik (Vita Zahnfabrick, Bad Säckingen, Almanya) ultra düşük ısı seramiği kullanıldı.

Tablo 3.3. Vita Titankeramik Titanyum Seramiği İçin Fırınlama Cetveli

	Düşük sıcaklık °C	Kurutma dk	Isı artış oranı °C/dk	Vakum başlangıç °C	Vakum bitiş °C	Yüksek Sıcaklık °C
Toz Bonder	600	2	65	600	795	795
1. Opak	600	2	65	600	795	795
2. Opak	600	2	65	600	785	785
1. Dentin	600	6	55	600	755	755
2. Dentin	600	4	55	600	755	755
Glaze	600	2	55	-	-	755

Yüzey işlemi tamamlanan Ti örnekler üzerine uygulanacak seramiğin standart boyutlarda (3 mm yükseklik, 3 mm çap) olması ve metal işlem yüzeylerinin tam merkezinde konumlanabilmesi için özel olarak hazırlanan zirkonyum kalıp kullanıldı.

Ti örneklerin işlem yüzeylerine toz “bonder” (Vita Zahnfabrick, Bad Säckingen, Almanya) fırça uygulandı ve fırınladı. Bu işlemi takiben, 1. ve 2. opak (Vita Zahnfabrick, Bad Säckingen, Almanya) fırınlamaları da Tablo 3.3.’de belirtildiği şekilde yapıldı. Ti örnekler zirkonyum kalıp altına yerleştirilerek merkezde konumlanan 3 mm çapındaki boşluğa fırça ile tabaka dentin seramiği uygulandı. Daha sonra kalıplar çıkartılarak seramik hamurunu taşıyan Ti örnekler çıkarıldı ve seramik fırınında (ViTA-Vacumat 2500, Bad Säckingen, Almanya) Tablo 3.3.’te belirtilen sıcaklık ve sürelerle uygun şekilde fırınladı.



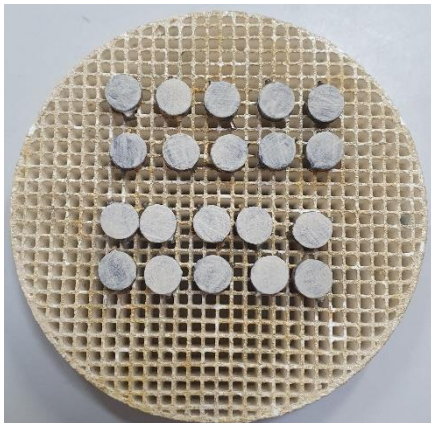
Şekil 3.17. Seramik Uygulaması İçin Hazırlanan Zirkonyum Kalıp



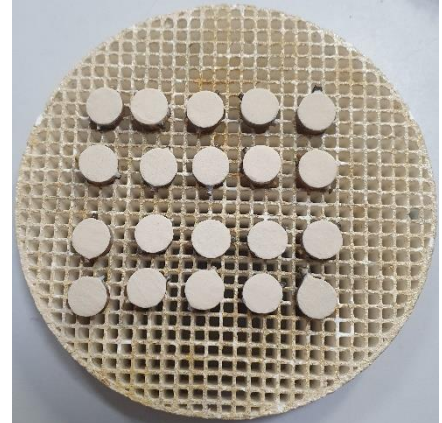
Şekil 3.18. Bonder Uygulanmış Örnekler



Şekil 3.19. Opak Uygulaması



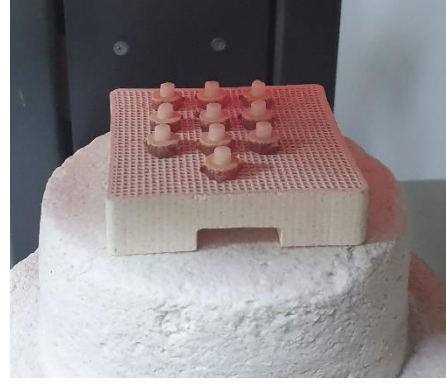
Şekil 3.20. 1. Kat Opak Uygulanmış Örnekler



Şekil 3.21. 2. Kat Opak Uygulanmış Örnekler



Şekil 3.22. Porselen Uygulaması



Şekil 3.23. Fırından Çıkan Örnekler



Şekil 3.24. VİTA-Vacumat 2500
Fırını

3.4. ÖRNEKLERİN SU BANYOSUNDA BEKLETİLMESİ

Elde edilen örneklerin tamamı 37 ± 1 °C' de 24 saat süreyle distile suda bekletildi (Nüve BM 402, Ankara, Türkiye).



Şekil 3.25. Sıcak Su Banyosu

3.5. MAKASLAMA BAĞLANMA DİRENÇ TESTİ UYGULAMASI

Sıcak su banyosundan çıkarılan tüm titanyum-seramik örnekler, çapı 10 mm, yüksekliği 12 mm olan silikon kalıplar içinde akrilik rezinlere gömülerek test düzeneği için hazırlanmıştır (Şekil 3.26.).

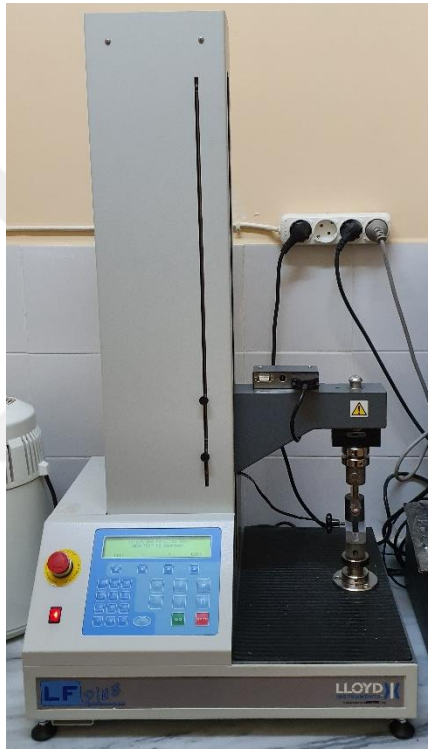


Şekil 3.26. Silikon Kalıp



Şekil 3.27. Akrilik Rezine
Gömülen Örnekler

Daha sonra akrilik rezine gömülmüş olan örneklerin bağlanma dayanımını belirlemek için Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan universal test cihazı (Lloyd instruments LF Plus segensworth Fareham, İngiltere) kullanıldı. Kafa hızı 0,5 mm/dk. olacak şekilde makaslama bağlanma dayanımı testine tabi tutuldu. Kullanılan bıçak ucu, ISO TR 11405 spesifikasyonunda belirtildiği şekilde 1 mm kalınlığında ve künt olacak şekilde seçildi ve porselen yüzeyiyle 90° lik bir açı yapacak şekilde yerleştirildi (Şekil 3.29.). Elde edilen bağlanma kuvveti verileri MPa cinsinden elde edildi.



Şekil 3.28. Universal Test Cihazı



Şekil 3.29. Test Cihazına Yerleştirilen Örnek

3.6. KOPMA ŞEKİLLERİNİN İNCELEMESİ

Titanyum-seramik bağlantı dayanımı açısından değerlendirilen tüm örneklerde kırılmanın ne tür olduğunu saptamak amacıyla ilk olarak gözle muayene edildi. Meydana gelen tüm kopma şekilleri; seramiğin titanyum alt yapıdan tamamen ayrıldığında adeziv kopma şeklinde olduğu için SEM görüntüleme işlemi yapılmadı.



Şekil 3.30. Adeziv Kopma

3.7. İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRME

Çalışmamızdan elde edilen veriler SPSS 22.0 (SPSS Inc, Chicago, Amerika) paket programına yüklenerek değerlendirilmiştir. Verilerin değerlendirilmesinde parametrik test varsayımları yerine getirildiğinden Kolmogorov-Smirnov, bağımsız 2' den fazla grup karşılaştırılırken 1-yönlü varyans analizi, analiz sonucunda farklılık yapan grup ya da grupları bulabilmek için Tukey testi kullanılmış ve yanılma düzeyi $\alpha=0.05$ olarak alınmıştır.

4. BULGULAR

Çalışmanın bulguları; bağlanma dayanımı, kopma şekilleri yönünden ve titanyum ve seramik yüzeylerin SEM ile incelenmesi şeklinde değerlendirildi.

4.1. MAKASLAMA BAĞLANMA DİRENÇ TESTİ BULGULARI

Test gruplarına ait makaslama direnci değerleri Tablo 4. 1.'de gösterilmiştir.

Örnek	Kontrol	Kumlama	10 V	20 V	30 V	40 V
1.	7.697	11.231	12.635	18.955	15.400	19.464
2.	8.742	10.043	10.060	19.294	22.754	21.835
3.	8.281	13.178	11.310	20.114	18.746	23.845
4.	7.586	13.164	14.330	13.864	22.935	18.453
5.	8.120	10.175	15.182	16.838	24.785	22.247
6.	9.216	12.876	16.297	18.739	23.876	23.750
7.	9.235	9.262	16.699	13.653	19.874	17.408
8.	7.571	8.860	10.423	15.765	18.834	19.547
9.	9.368	8.432	17.735	17.234	17.493	24.387
10.	11.473	7.526	14.232	11.756	21.445	18.992
Ortalama	8.729	10.475	13.890	16.621	20.614	20.993

Tablo 4. 1. Makaslama Bağlanma Dayanımı Değerleri (MPa)

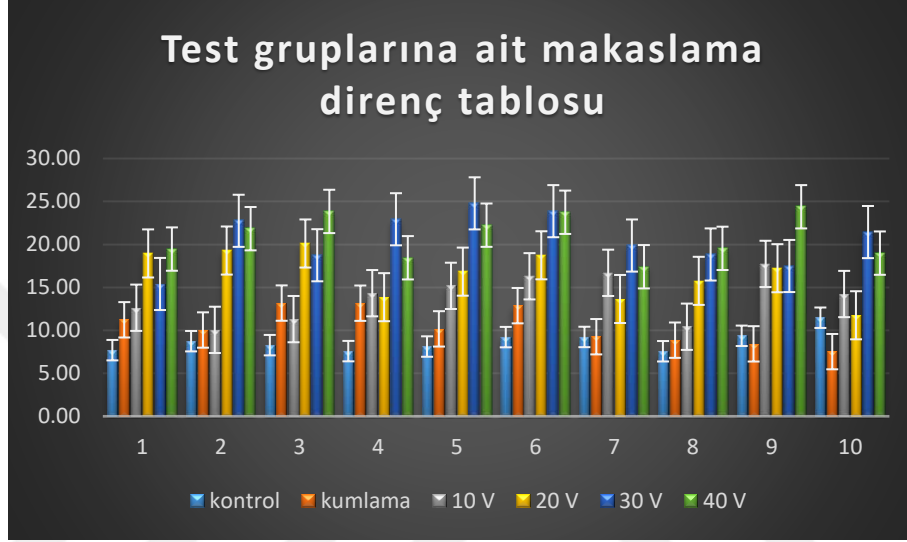
Buna göre, en yüksek makaslama bağlanma direnç değeri 40 V anodizasyon grubunda (24.387 MPa) en düşük bağlanma direnç değeri ise kontrol grubunda (7.571 MPa) bulundu.

Her grup için MBDD sırasıyla; 40 V anodizasyon (20.993 MPa), 30 V anodizasyon (20.614 MPa), 20 V anodizasyon (16.621 MPa), 10 V anodizasyon (13.890 MPa), kumlama (10.475 MPa) ve kontrol grubu (8.729 MPa) olarak bulundu.

Gruplara ilişkin makaslama bağlanma direnç ölçümleri karşılaştırıldığında gruplar arası farklılık önemli bulunmuştur. ($P<.05$) Gruplara ilişkin ölçümler ikişerli karşılaştırıldığında: kontrol grubu ile 10 V, 20 V, 30 V, 40 V gruplarının bağlanma direnç değerleri arasındaki farklılık, kumlama ile 10 V, 20 V, 30 V, 40 V gruplarının bağlanma direnç değerleri arasındaki farklılık, 10 V ile 30 V, 10 V ile 40 V, 20 V ile 30

V, 20 V ile 40 V gruplarının bağlanma direnç değerleri arasındaki fark anlamlı bulunurken; kontrol ile kumlama, 10 V ile 20 V, 30 V ile 40 V gruplarının bağlanma direnç değerleri arasındaki farklılık önemsiz bulunmuştur ($P>.05$).

Test gruplarına ait makaslama bağlanma direnç değerleri (MPa) Tablo 4.2.'de grafik olarak da gösterilmiştir.

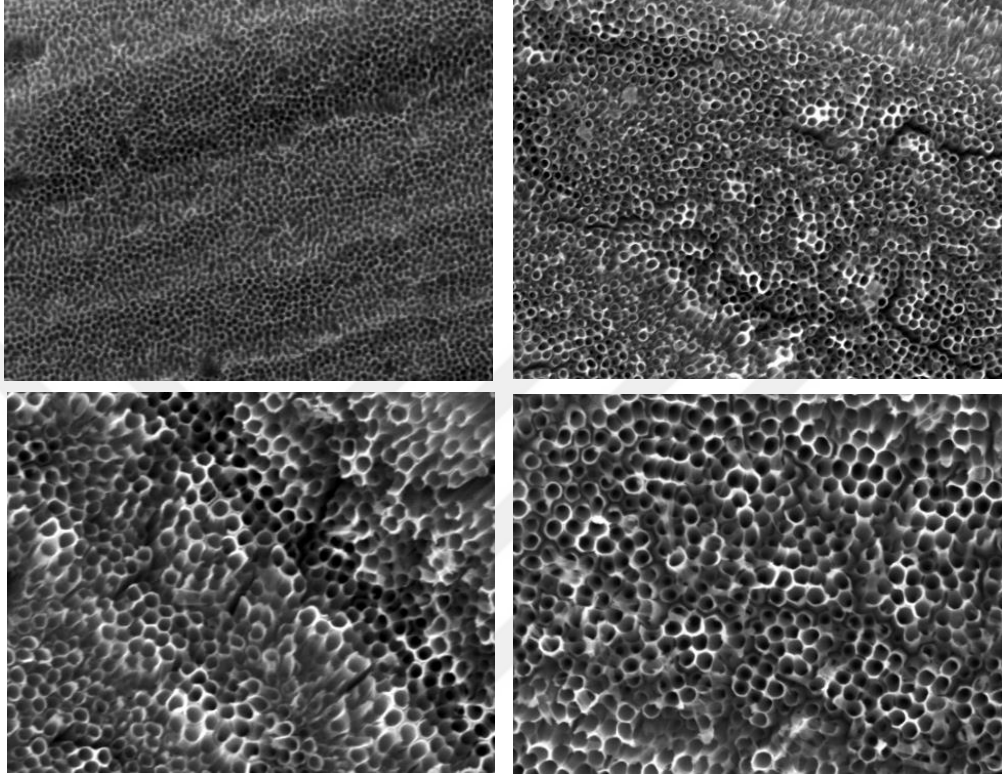


Tablo 4.2. Test Gruplarına Ait Makaslama Bağlanma Direnç Değerleri (MPa)

4.2.ANODİZASYON İŞLEMİ YAPILAN ÖRNEK YÜZEYLERİNİN SEM'DE İNCELENMESİ

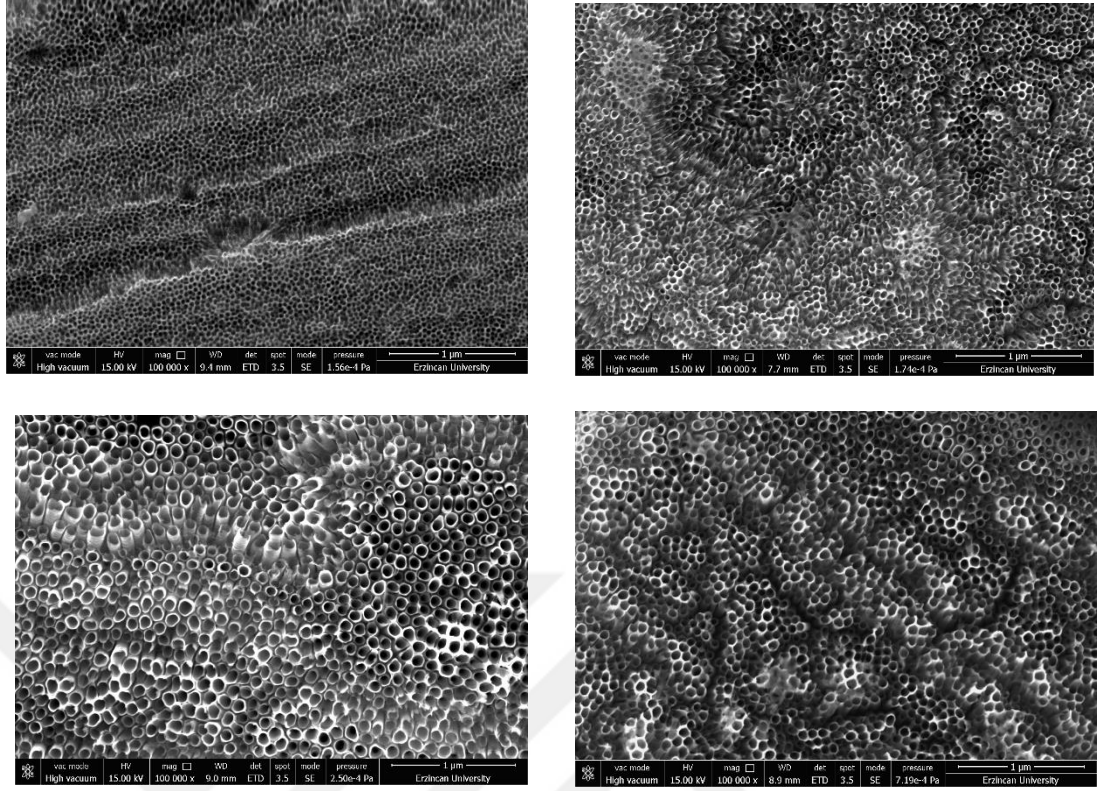
Şekil 4.1.'de anodik oksidasyon yöntemi ile büyütülen TND'ler görülmektedir. Bu gözenekler, tüm yüzeye dağılmış ve yüzeyden içeri doğru büyüyen tübüler yapı şeklindedirler. Nanotüp formu 10 voltluk görüntüde belirgin olsa da oluşan nanotüplerin morfolojisinin düzenli olmadığı şekilde görünmektedir. Elektrik alanının yeterince büyük olmaması nedeniyle 10 V anodizasyon voltajında homojen olmayan TND morfolojisi gözlenmiştir. Voltaj arttıkça nanotüpler arasındaki boşluk, çapların artması ile azaldığı görülmektedir. Böylelikle daha düzgün ve homojen nanotüp dizileri elde edilmiştir. 40 voltluk akıma doğru gittikçe nanotüp yapılar daha düzenli ve homojen hale gelmiştir. Bu çalışmada özellikle 50 V gerilim altında çalışıldı çünkü 50 V'tan fazla akım uygulandığında, TND'lerin çapı daha fazla artar, ancak TNT'ler

birbirini sıkar ve homojen tübüler yapının bozulması gerçekleşmeye ba lar. Sonuç olarak görülmüştür ki TiO_2 nanoçubukların miktarı ve büyüklüğü, akım miktarı ile doğru orantılı olarak yavaş yavaş artmıştır.



Şekil 4. 1. Sırası ile 10, 20, 30, 40 V Gerilim Uygulanmış  rneklerin SEM Görüntüleri (50.000)

Normal şartlarda, titanyumun oksijen ile temasa geçmesi ile yüzey üzerinde düz bir oksit tabakası oluşmaktadır. F^- içeren bir elektrolit c z ltisi içerisinde titanyumun oksitlenmesi esnasında, flor iyonları O^{2-} ile yarı  halinde bulunurlar. Yüzeyde TiO_2 tabakası meydana gelirken, diğer taraftan TiF_6^{2-} kompleksi oluşarak yüzey üzerinde c z lmeler izlenmeye ba lar. Uygulanan gerilim ile düşük iyonik çapa sahip olan F^- iyonu, TiO_2 tabakası içine kolayca girip ilerleyebilir.(196)

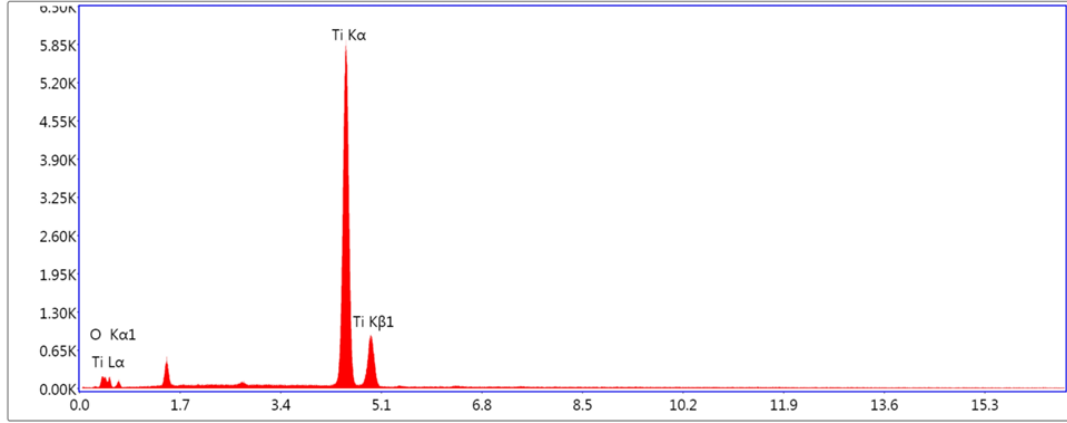


Şekil 4.2. Sırası ile 10, 20, 30, 40 V Gerilim Uygulanmış Örneklerin SEM Görüntüleri

(x100.000)

4.3. ENERJİ DAĞILIMLI X-IŞINLARI SPEKTROSKOPİSİ (EDS) İLE TİTANYUM YÜZEYİNİN ELEMENTAL KARAKTERİZASYONU

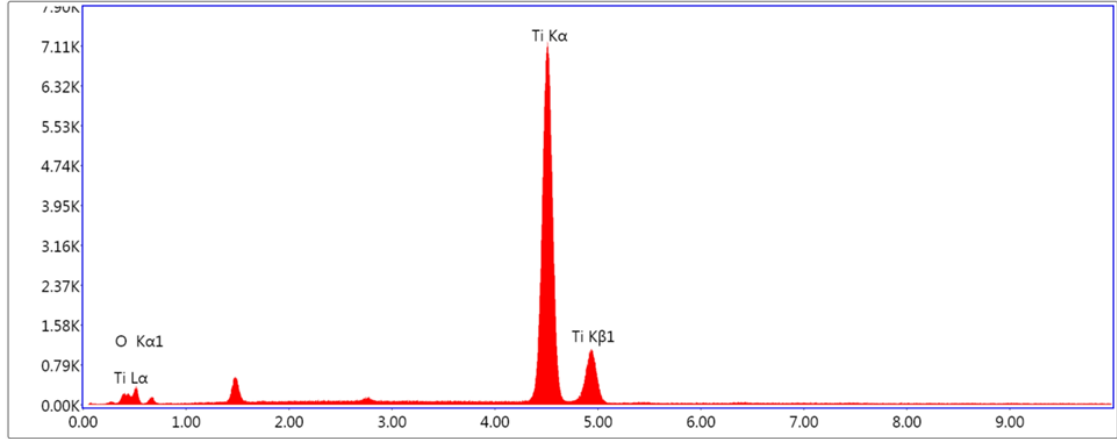
Etilen glikol+ NH_4F elektrolit çözeltisi içerisinde anodizasyon yapılmış titanyumun EDX spektroskopisi ile yüzey üzerindeki elementlerin dağılımı şekil 4.3-4.4-4.5-4.6' da sırası ile gösterilmiştir. Analiz sonunda oksidasyon katmanında titanyum dışında, oksijen elementinin bulunduğu görülmüştür. Titanyum yüzeyinde herhangi bir organik atık bulunmadığı tespit edilmiştir.



Lsec: 38.3 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Plus Det

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error	10 V
O K	19.78	42.47	42.47	12.62	
TiK	80.22	57.53	3606.51	1.31	

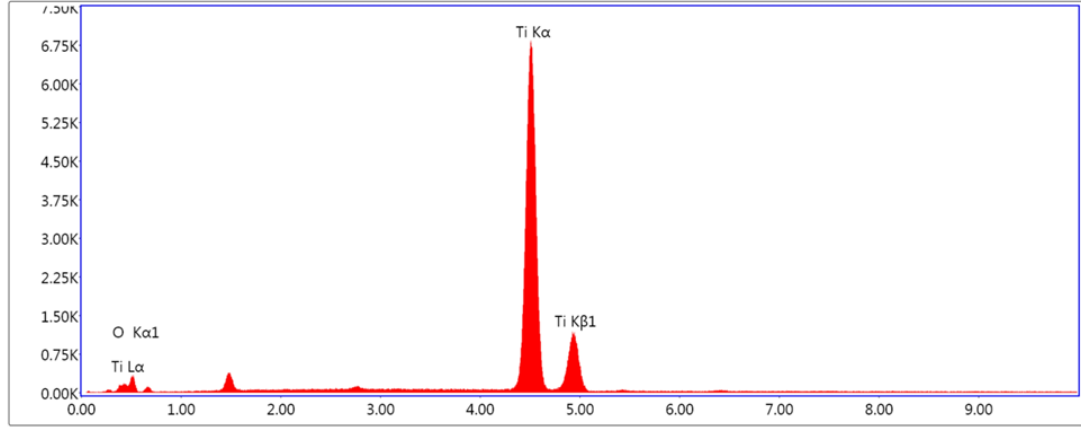
Şekil 4.3. 10 V EDS Görüntüsü



Lsec: 58.8 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Plus Det

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	20 V
O K	8.9	22.63	65.66	12.34	
TiK	91.1	77.37	2878.38	2.05	

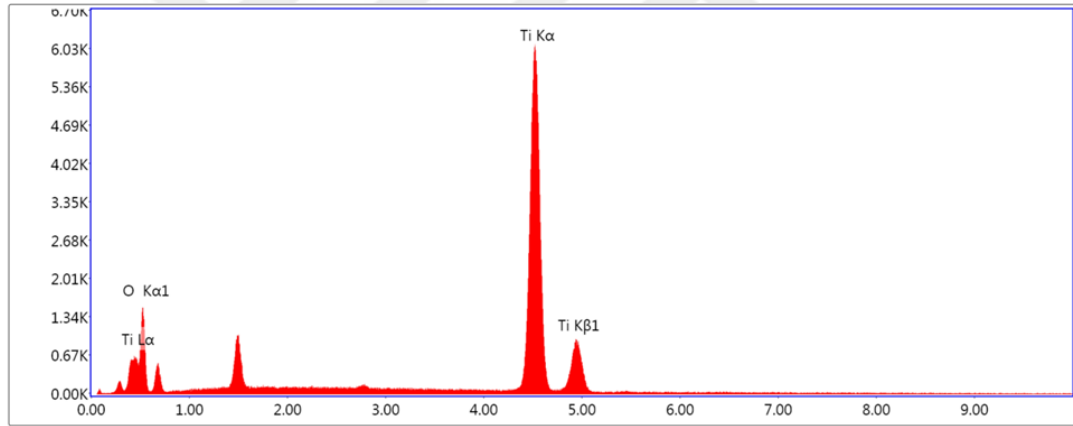
Şekil 4.4. 20 V EDS Görüntüsü



Lsec: 56.6 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Plus Det

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error % 30 V
O K	9.03	22.9	66.66	12.36
Ti K	90.97	77.1	2872.47	2.05

Şekil 4.5. 30 V EDS Görüntüsü



Lsec: 172.7 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Plus Det

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error % 40 V
O K	27.35	52.98	92.73	10.98
Ti K	72.65	47.02	830.22	2.13

Şekil 4.6. 40 V EDS Görüntüsü

5. TARTIŞMA

Estetik ve biyouyumluluk açısından mükemmel özelliklere sahip porselenin kırılğan yapısı, metallerin üstün fiziksel özellikleri ile birleştirilmesi sonucunda günümüzde metal-seramik restorasyonlar başarı ile kullanılmaktadır.

Metal-seramik restorasyonlarda metal alt yapı olarak kullanılan kıymetli metal alaşımların pahalı olmaları, uzun köprülerde yeterli mekanik direnç sergileyememeleri, farklı bir seçenek olarak kullanılan baz metal alaşımların ise potansiyel biyolojik komplikasyonlar, kontrol edilemeyen oksit formasyonu gibi metal-seramik bağlantısında karşılaşılan problemler diğer taraftan fiziksel özelliklerinden kaynaklanan laboratuvar çalışma koşullarının zahmetli olması sebebi ile araştırmacıları yeni metal veya alaşım arayışlarına sevk etmiştir.(6)(94)

Bir diğer durum ise farklı alaşımlardan oluşturulmuş iki veya daha fazla restorasyon oral sıvılar ile temas halinde bulunduğunda, meydana gelen galvanik akım, daha az asal olan metalin korozyonunu hızlandırmaktadır. Bu akım metal/metal birleşiminden ve ayrıca dokulardan geçerek ağrıya neden olabildiği düşünülmektedir.(39) Teknolojik ilerlemelere rağmen bazı başarısızlıklara rastlanılmaktadır. Bu durumlardan biri dental implantların korozyona uğrayabilmesi olabilir. Bu sebeple en uygun üst yapı / implant çifti tercih edilmelidir. Kullanılan malzemelerin galvanik korozyon davranışları değerlendirildiğinde implant için kullanılan malzemelerin yanı sıra implant kaynaklı üst yapıların seçimi çok önemli hale gelir.(39)

Titanyum, 1970'lerin başından itibaren, implant uygulamalarının artması ile birlikte yüksek korozyon direnci, mükemmel biyolojik uyumluluğu, düşük yoğunluğu (4.5 g/cm^3), üstün mekanik özellikleri ve altın fiyatları ile kıyaslandığında düşük olan maliyeti ile avantajı nedeniyle sabit protez alt yapısı üretiminde baz ve soy metallere alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır.(197) Titanyum ve alaşımları, bu özellikleri düşünüldüğünde özellikle nikel alerjisi olan hastalar için kron-köprü ve kısmi protez alt yapı materyali olarak kullanımı önem kazanmaktadır. Ancak titanyum ve alaşımlarının diş hekimliğinde özellikle sabit protez uygulamalarında rutin olarak

kullanılması beraberinde birtakım sorunlar ve zorluklar getirmektedir. Sabit protetik tedavilerde titanyum ve alaşımlarının sağlıklı bir şekilde kullanılabilmesi için bu sorunların çözülmesi gerekmektedir.(144) Titanyum-porselen arasındaki bağlantı dayanıklılığının geleneksel metal-porselen sistemler ile kıyaslama yapıldığında; geleneksel sistemlere oranla daha zayıf olduğu bildirilmiştir.(37,198)

Titanyum ve alaşımlarının kullanılması esnasında karşılaşılan problemler; düşük yoğunluğa sahip olması nedeniyle döküm işlemlerinin zor olması ve restorasyon marjinallerinde poröz noktalar ortaya çıkabilmesidir.(136,141) Titanyum yüksek sıcaklıklardaki yüksek kimyasal reaktivitesi nedeniyle iyi bir döküm elde edebilmek için; özel döküm yöntemleri, soğutma prosedürleri, pahalı döküm makinaları kullanılmasını gerektirir.(141) Baz metal alaşımların dökümünde kullanılan fosfat bağlı revetmanlar yüksek sıcaklıklarda titanyumla reaksiyona girerek yüzeyde geniş bir oksit tabakası meydana getirir. Bu sebeple titanyum dökümüne özel, yüksek sıcaklıklarda titanyumla reaksiyona girmeyen MgO ve ZrO içerikli revetman kullanımı gerekir.(199)-(200) Dökümü işlemi sırasında titanyumun 800°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda oksijen, hidrojen ve nitrojen gazlarını soğurması sonucu α -case denilen kalın oksit tabakası (yaklaşık 32 nm) oluşturmaları, konvansiyonel metal-seramik restorasyonlarla karşılaştırıldığında titanyum ve seramik arasındaki bağlanmanın zayıf olmasına neden olmakta,(135) aynı zamanda da titanyumun kırılma direncini ve esnekliğini azaltmaktadır.(141)-(201)

Döküm titanyum ile seramik arasındaki bağlanma direncinin konvansiyonel metal-seramik bağlanma direncine göre düşük olması, titanyum alt yapı üretiminde CAD/CAM, SLS, spark erozyon ve aditif/substraktif yöntemlerin kombinasyonu ile çalışan Procera sistemi gibi alternatif üretim yöntemlerinin araştırılmasına neden olmuştur. Bu üretim sistemleri kullanılarak sert oksit tabakasının oluşması önlenir ve böylelikle metal-seramik direncinin artmasına katkı sağlanır.(201)

Günümüzde gelişen teknolojiyle birlikte metal alt yapıları üretmek için CAD/CAM ile milleding ve lazer sinterizasyon gibi teknolojiler diş hekimliği alanında kullanılmaya başlanmıştır. Bu vesile ile eskiden yalnızca döküm yöntemi ile üretilen

metal-seramik restorasyonların alt yapılarının üretim şekli de değişmiştir. Metal alt yapının farklı tekniklerle üretilmesi, restorasyonun bitim sınırlarını, marjinal ve internal uyumunu, makaslama kuvvetlerine karşı direncini ve dayanıklılığını etkilemektedir.(202)

CAD/CAM teknolojisinde kullanılan milledme yöntemi bir eksiltme yöntemidir. Ağız içerisinden ya da model üzerinden tarama yapılarak veriler elde edilir. Ardından veriler CAM bölümüne iletilerek, dizayn sonrası üretimin gerçekleşmesi sağlanır. Bu yöntemle protezlerin üretilmesinde hem maliyet hem de zaman açısından tasarruf sağlanır. CAD/CAM teknolojisinin diş hekimliği alanının da kullanımı ile kalitede oldukça artış göstermiştir. Milledme yönteminde döküm tekniğinde meydana gelen porozite ve kusurlar olmaz ve oldukça standardize bir üretim yapılması sağlanır.(203)·(202) Titanyum alt yapı üretiminde alternatif üretim yöntemlerinden biri olan CAD/CAM frezelemenin en önemli avantajı kalın oksit tabaka oluşumunun önlenmesi ve homojen bir yüzeyin elde edilebilmesidir.

Diş hekimliğinde titanyum ve alaşımları çeşitli teknikler ile üretilebilmektedir. Pang ve ark.(140) 1995' te ve İnan ve ark.(141) 2006' da yaptıkları çalışmalarda, döküm ve CAD/CAM frezeleme yöntemiyle üretilen titanyum arasında porselenle bağlantı açısından fark olmadığını bildirmişlerdir. İşeri ve ark.(136) iki farklı titanyum üzeri porselenin titanyum ile bağlantı dayanıklılığını inceledikleri çalışmalarında Triceram porselen kullanılan örneklerde döküm ve frezelenmiş titanyumun porselen ile olan bağlantı dayanıklılıklarında fark olmadığını, Vita Titankeramik porselen kullanılan örneklerde ise frezelenmiş titanyum örneklerin döküm titanyuma göre nispeten düşük bağlantı değerleri verdiğini bildirmişlerdir.

Titanyum alaşımları içerisinde Ti-6Al-4V alaşımı, yüksek sertliğin yanı sıra yüksek eğilme ve yorgunluk direnci gibi özelliklerinden dolayı en çok tercih edilen titanyum alaşımıdır.(204)·(205) Ti-6Al-4V alaşım sistemi (Grade 5) ile ticari saf titanyum (Grade 2) kıyaslandığında daha iyi fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir.(16) Literatürde porselen ile olan bağlantı açısından titanyum grade 5

alaşımının ticari saf titanyumla kıyaslandığı birçok çalışma bulunmaktadır.(138,205–207)

Planlanan bu *in-vitro* çalışma öncesinde kurduğumuz hipotez doğrultusunda, döküm titanyumun üretim zorluğu, örnek boyutunun ve yüzey özelliklerinin istenilen düzeyde olmaması nedeni ile standardize örnekler elde edilemediği görülmüş ve bu aksaklıkların test sonuçlarına direkt etki ettiği düşünülmüştür. Ayrıca günümüzde teknolojinin ilerlemesi ile birlikte dijital diş hekimliğinin de gelişmesi, freze üretim metotlarındaki artış, standart prefabrike bloklardan üretimi rutin hale getirmiştir. Yukarıda bahsi geçen nedenler ve literatür incelemeleri neticesinde çalışmamızdaki test örnekleri titanyum grade V alaşımdan (Ti-6Al-4V) CAD/CAM freze yöntemi ile üretilmiştir.

Kabul edilebilir bir metal-seramik bağlantı elde etmenin bir diğer yöntemi ise malzemelerin termal genleşme katsayıları arasındaki uyumun sağlanmasıdır. Titanyumun termal genleşme katsayısı ($8.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), bazı metal alaşımlar ile kıyaslandığında düşük olduğu için konvansiyonel seramiklerle birlikte kullanımı uygun değildir. Metal ve seramik arasındaki genleşme katsayısı uyumunun yakalanabilmesi için aralarındaki genleşme katsayı farkının $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ’ den düşük olması gerekir. Bu sebeple porselen üretici firmaları mevcut sorunların önüne geçebilmek amacıyla hem termal genleşme katsayıları titanyum ve alaşımlarına yakın hem de fırınlanma sıcaklık değerleri 800°C altında olup, kontrolsüz oksit tabaka oluşumunu önlemeye yardımcı olan titanyum için özel porselenler üretmektedirler.(201)

Bu bağlamda, titanyum ve porselen bağlantısı diş hekimliği pratiğinde bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu problemin çözülmesi için farklı yöntem ve tekniklerin geliştirilmesi ve bu konudaki araştırmaların artması, sorunun çözümüne direkt katkı sağlayacaktır.

Metal destekli porselen restorasyonların başarısı için metal-porselen arasında oluşacak güçlü bir bağlantı gereklidir.(71) Literatürü taradığımızda, metal destekli restorasyonlarda alt yapı malzemesi olarak titanyumun kullanılması amacıyla yapılan

çalışmaların çoğunun metal porselen bağlantısı ve titanyum yüzey işlemleri üzerinde odaklandığı görülmektedir.(62,90,139–141,144,147,208)

Metal-seramik restorasyonların başarısına etki eden en önemli faktör metal ile seramik arasındaki bağlantı dayanımının optimal düzeyde olmasıdır.(209) Bu bağlantının en önemli adımlarından biri olan mekanik bağlantı ise kabaca metal ile seramik malzemelerin birbirleri içine geçmesi ve kenetlenmesi ile oluşur.(94)·(210) Mekanik bağlantının etkili bir şekilde elde edilebilmesi için bazı hazırlıklar yapılmalıdır. Örneğin bağlantı oluşturulacak yüzeyin uygun ve pürüzlü olması istenilen bir durumdur. Bunun için metal altyapı üzerinde kumlama, frezle aşındırma, asit uygulaması gibi yüzey işlemleri uygulanarak makroskobik düzeyde pürüzlü bir yüzey elde edilmeye çalışılır.(6)·(87) Seramik, metal yüzeyinde oluşturulan bu pürüzlü yüzeylere girer, fırınlama sonrasındaki soğuma ile iki materyal de büzülür, birbirlerine kenetlenir ve böylelikle mikromekanik bir bağlantı elde edilir.(13)·(95)

Craig(1), adezyonun sağlanması amacıyla, seramik uygulaması öncesinde metal yüzeyine, yüzey işlemi uygulanması gerektiğini söylemiştir. Yüzey pürüzlülüğü sağlamak için genellikle uygulanan yüzey işlemlerinden bir tanesi alüminyum oksit (Al_2O_3) ile kumlama işlemidir. Al_2O_3 ile yüzey pürüzlendirilerek yüzey gerilimi azaltılır ve bağlantı yüzey alanı artırılır. Reyes ve ark.(143) titanyum yüzeyinde kumlama, asit uygulaması ve bağlayıcı ajan kullanımının bağlanma direncini arttıran başlıca yüzey işlemleri olduğunu belirtmişlerdir. Metal alt yapı üzerine uygulanan yüzey işlemi sayesinde metal ile seramik arasındaki bağlantı yüzey alanını ve ıslanabilirliği arttığı için daha güçlü mekanik bağlanma meydana gelir ve seramik uygulaması öncesinde metal yüzeyinin Al_2O_3 partikülleri ile kumlanması standart bir işlem prosedürü olarak kabul edilmektedir. Farklı nedenlerden dolayı asitleme, preoksidasyon ve yüzey kaplamaları henüz rutinde kullanılan yöntemler değildir.

Golebiowski ve ark.(211), 50, 110, 250 μm partikül büyüklüğündeki Al_2O_3 ile kumladıkları titanyum yüzeylerinin porselen ile bağlanma direncini değerlendirmişlerdir ve 0.2 ve 0.4 MPa basınç altında 110 μm alümina ve 0.4 MPa basınç uygulanan 250 μm alümina ile kumlanan örneklerin bağlanma dirençlerinin,

kabul edilebilir minimal değer (ISO 9693) olan 25 MPa değerini sağladığını bulmuşlardır.

Tamac ve ark.(212) 50, 150 μm partikül büyüklüğündeki Al_2O_3 ve 110 μm silika modifiyeli Al_2O_3 ile kumlama işlemi yaptıkları titanyum yüzeyleri ile porselen arasındaki bağlantı dayanımını karşılaştırmışlardır. En yüksek değeri 110 μm luk grupta $(24.5 \pm 4.1) (\text{J}/\text{m}^2)$ ve en düşük değeri 150 μm lik grupta $(18.6 \pm 5) (\text{J}/\text{m}^2)$ olarak bulmuşlardır. Silika modifiyeli Al_2O_3 ile kumlamanın yüzeyde aynı zamanda tribokimyasal bir kaplama oluşturduğunu bildirmişlerdir.

Çalışmamızda da, tüm örnek yüzeylerine gerekli pürüzlülüğün sağlanması ve seramikle yeterli mekanik bağlantının oluşturabilmesi için 110 μm boyutlarında Al_2O_3 ile 2 atm basınç altında 15 sn. boyunca kumlama işlemine tabi tutulmuştur.

Derant ve ark.(139), titanyum yüzeylerini 250 μm ve 50 μm partikül büyüklüğündeki alümina ile kumlayarak bağlanma dirençlerini kıyaslamamışlar ve 250 μm partikül büyüklüğü ile yapılan kumlamanın bağlanma direncini daha fazla arttırdığını bulmuşlardır. Bunun sebebini ise küçük boyutlu alümina ile kumlamada alümina partiküllerinin titanyum yüzeyinde tutunmasına bağlamışlardır. Ancak Gilbert ve ark.(198), Al_2O_3 partiküllerinin titanyum yüzeyini alümina parçacıkları ile kontamine edip porselen ve titanyumun mekanik bağlantısını zayıflatabileceğini, titanyumun korozyon direnci ve biyoyumluluğunu azaltabileceğini ileri sürmüşlerdir. Özellikle kumlama gruplarında, çok pürüzlü olan titanyum yüzeyinde kalan alümina partiküllerinin seramik bağlayıcı içerisindeki yapıyı bozarak düşük kuvvet altında kombine kırık meydana getirdiğini düşünülmektedir.

Wang ve ark.(213), ise titanyum yüzeyine gömülü olan alümina partiküllerinin gevşek bir şekilde yüzeye tutunduğu durumlarda bağlantıyı olumsuz etkileyeceğini, sıkı bir şekilde tutunduğunda ise kilitlenme etkisi göstererek bağlantıyı olumlu yönde etkileyeceğini öne sürmüştür. Bunlara ilaveten titanyum yüzeyinin kumlama ardından buhar ile temizlenmesinin yüzeydeki yağ ve bunun benzeri artıkları temizlediğini, kumlama sonrası buharla temizlik yapılan örneklerin bağlantı değerlerinin oldukça arttığını belirtmişlerdir. Kumlama sonrası yapılan ultrasonik temizliğin bileşime zarar

vermeden zayıf tutunmuş alümina partiküllerini temizleyerek bağlantıyı arttırdığı rapor edilmiştir.(214)

Yapılan bu çalışmada çalışmamızda kumlama sonrası porselen üretici firma talimatları doğrultusunda Vita Titankeramik uygulanacak örnekler buhar ile temizlendi.

Porselen uygulaması öncesi bonding ajanların uygulanmasının arayüz tabakasının kontrolünde önemli bir etken olduğunu ve titanyum ile porselen arasındaki bağlantıyı anlamlı derecede arttırdığı yapılan çalışmalarda bildirilmiştir.(198)·(215) Kimura ve ark.(208) yaptığı çalışmada opak porselen ve bonding ajan uygulamasının oksit tabaka kalınlığını azalttığını ve böylelikle metal-porselen arasındaki bağlantı dayanıklılığını arttırdığını bildirmiştir. Atsü ve Berksun,(216) yapmış oldukları çalışmada bonding ajanı ve bonding porseleni uygulamasının metal ile porselen arasındaki bağlantı dayanımına olumlu etkileri olduğunu bildirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada kullanılan Vita Titankeramik düşük ısı porselenin kullanımını önerdikleri bonding porselenleri, üretici firma talimatlarına uygun olarak tüm test örnek gruplarına uygulanmıştır.

Titanyum ile porselen arasındaki bağlantının geliştirilmesine yönelik uygulanan yüzey işlemlerinden biri de titanyum ve alaşımların başka bir ara tabaka ile kaplanmasıdır. Oshida ve ark.(217) Wang ve ark.(218) Si_3N_4 ve TiN, Zhang ve ark.(219) $ZrSiO$ ile Wang ve Fung(220), Elsaka ve ark.(221), titanyum yüzeyinin krom ile kaplanmasının bağlantı dayanımını arttırdığını rapor etmişlerdir. Bu bağlamda değerlendirilebilecek kaplama türlerinden yeni alternatifler ise son zamanlarda geliştirilen Mikro Ark Oksidasyon (MAO) ve anodizasyon yöntemleridir. Bu iki yöntem de titanyum ve alaşımları üzerinde mükemmel bir şekilde yapışan ve pürüzlü bir oksit tabakası oluşturulmasında kullanılabilir.(222)·(223)·(224) Bu çalışma kapsamında alt yapı malzemesi olarak kullanılacak titanyum alaşımı üzerine anadizasyon yöntemiyle oksit tabakası oluşturmaya yönelik bazı araştırmalar literatürde rapor edilmiştir.(157,224,225)

Son yıllarda nano teknolojinin önem kazanması ile birlikte TiO_2 nanotüpler de sahip oldukları eşsiz mekanik ve fiziksel özellikler sayesinde bilimsel ilgiyi üzerine çekmiştir. Geniş yüzey/hacim oranları ile özellikle boyaya duyarlı güneş pilleri, fotokataliz, biyokimyasal sensörler, güneş koruyucular, diş macunları, implant yüzey işlemleri gibi birçok alanda kullanım bulmuştur. Yapılan bu *in-vitro* çalışmadaki amacımız anodizasyon ile elde edilen artan yüzey alanı ve ıslanabilirliğin avantajlarını titanyum porselen bağlantısına yansıtmaktır.

Anodizasyon, titanyum yüzeyindeki oksit tabakasının kalınlığını kontrol edilmesini sağlayan elektrokimyasal bir yüzey işlemidir. İşlem sonucu yüzeyde titanyum nanotüp diziler elde edilir. Nanotüp dizilerin bu kadar önemli olmasını sağlayan neden, sahip oldukları yüzey morfolojileridir. Tüplerin uzunluğu, çapları, duvar kalınlığı anodizasyon parametreleri tarafından etkilenir. Titanyum nanotüp dizilerinin duvar kalınlığı ve uzunluğu elektrolit su içeriğine karşı çok hassastır.(226) En etkili parametre ise anodizasyon voltajıdır.

Anodizasyon süresince solüsyon içerisinde meydana gelen; kimyasal çözünme ve elektrokimyasal etching (asitleme) en önemli iki basamaktır. Elektrolit içerisindeki Ti-O_2 etkileşiminin bir sonucu olarak, titanyum folyo yüzeyinde TiO_2 kompakt bir katman oluşur, ardından kimyasal çözünme ve elektrokimyasal aşındırma işlemi arasında bir rekabet başlar. TiO_2 kompakt katman kalınlaştığında, elektrolitteki F^- iyonları ile TiO_2 'nin kimyasal çözünmesi meydana gelir. Bu adımda, kimyasal çözünmeden dolayı TiO_2 kompakt katman yüzeyinde çukurlar oluşur. Bir süre sonra elektrokimyasal aşındırma işlemi kimyasal çözünmeden daha etkili hale gelir. Son olarak, kimyasal çözünme ve elektro-kimyasal dağlama işlemi dengeye ulaşır. Bu kimyasal işlemler sırasında Ti iyonlarının anodik oksidasyonu hala devam etmektedir. Böylece TiO_2 nanotüp uzunluğu zamanla artar.(195)

Elektrolit içindeki F^- iyonlarının hareketliliği, TiO_2 nanotüp dizilerinin organize olmasında kilit noktadır. Uygulanan voltaj miktarı ile doğru orantılı olarak elektrolit içerisindeki NH_4F 'den salınan F^- miktarı artar. Bu iyonlar, Ti numune yüzeyinde TiO_2 nanotüp oluşturan bir anot olarak kullanılan titanyum plakadan kimyasal çözünme ile

daha fazla titanyum iyonunun salınmasına neden olur. Elektrolit viskozitesi ve iletkenliği, nanotüp morfolojisinin bir sonucu olarak elektrolit içindeki iyonların hareketliliğini doğrudan etkiler. Hareketliliği etkileyen bir diğer faktör ise elektrotlar arasındaki potansiyel farklardan kaynaklanan elektrik alanıdır. Elektrolitte viskoz iyon akımı, TiO₂ kompakt tabakasındaki çukurların tüp dönüşümünden sorumludur. Böylelikle tüp çapı ve uzunluğu gibi bazı morfolojik parametreler anodizasyon voltajı ile kolaylıkla değiştirilebilir.(195)

Protetik diş hekimliğinde TiO₂ nanotüp uygulaması henüz denenmemiş bir metodolojidir. Şimdiye kadar literatürde, seramiğin titanyuma bağlanma dayanımını artırmak için nano ölçekte (10⁻⁹ m) TiO₂ nanotüp uygulamasının etkinliği hakkında hiçbir yayın bulunmamaktadır. Diş hekimliğinde ilk TiO₂ nanotüp uygulamaları, osteointegrasyon üzerindeki etkilerinin araştırılması için titanyum yüzeyinde uygulanmış ve implant yüzeyinde anodizasyon işlemi ile oluşan TiO₂ nanotüp uygulamasının osteoblastik aktiviteyi arttırdığından bahsedilmiştir. Yapılan *in-vivo* ve *in-vitro* çalışmalar titanyum üzerine anadizasyon ile oluşturulan oksit tabakasının osteoblastik hücreler için uygun bir ortam oluşturduğuna da net bir şekilde dikkat çekmiştir.(225)(227) Tüp çapının kontrol altında tutulabilmesi, belirli bir boyuttaki biyolojik malzemelerin nanotüpler içerisine taşımak istenmesi gibi bazı uygulamalar için önem arz etmektedir.(157)

TiO₂ nanotüp dizilerinin sıralanması uygulanan gerilime göre değişir. Anodizasyon voltajı 10 V' un altına düşürüldüğünde nanotüp dizilerin üretilmediği gözlenmiştir.(228) Benzer bir bulgu ise Gong ve ark.(166) tarafından yapılan çalışmada, düşük voltajlarda (3 V ve 5 V) sadece gözenekli filmlerin olduğu bildirilmiştir.

Çırak ve ark.(195) titanyum yaprak üzerine uyguladıkları 10, 20, 30, 30, 40, 50 V gerilim altında TiO₂ nanatüp dizilerin yapılarını incelemişlerdir. Voltajın artması ile birlikte nanotüp çap ve uzunluğunun neredeyse doğrusal olarak arttığını bildirmişlerdir. İlave olarak ise tüp çaplarının artması ile tüpler arası boşluklar azalmıştır ve böylece daha pürüzsüz ve daha düzenli TNT dizileri oluşturulmuştur. 10

V uygulanan örnekler üzerinde homojen olmayan TNT morfolojisi gözlenmiştir ve bu durum yeterince büyük bir elektrik alanının oluşmaması ile ilişkilendirilmiştir. Maksimum gerilim değerinin 50 V bırakılma sebebini 50 V üzerinde nanotüp çapının fazla artarak birbirlerini sıkması ve homojen tüp yapısını bozması olarak bildirilmiştir.

Prando ve ark.(229) saf titanyum yüzeyine uyguladıkları 10 V–80 V akım altındaki anodizasyon işlemi ile korozyon direncini araştırmışlardır ve anodizasyon işleminin korozyon direncini arttırdığını ifade etmişlerdir. Optimum korozyon direncinin 40 V akım altında geliştiğini belirtmişlerdir. Bunun sebebini ise bu değerde gözlenen daha amorf ve kompakt oksit tabakasına bağlamışlardır.

Wang ve ark.(230) yapmış oldukları çalışmada anodize edilmiş grade V titanyumun fiziksel ve biyolojik özelliklerinin estetik parametrelere etkilerini incelemişlerdir. 60 ve 65 V altında anodizasyon işlemi sonucu sarı ve pembe renkli abutmanlar elde etmişler ve bunların gingival yansımalarını değerlendirmişlerdir. Bunlara ilaveten anodizasyonun temas açısı ve fibroblast adezyonu üzerine etkilerini de değerlendirmişlerdir. Pembe renkli abutmanlarda yansıma kontrol gruplarına göre daha iyi bulunmuş fakat zirkonya kadar estetik bulunmamıştır. Anodizasyon işlemi sonrasında elde edilen renk değişimlerinin sabit protezde oluşturacağı etkinin belirlenmesi literatürdeki diğer boşluklardan bir tanesidir. Bu noktada metal altyapının renginin maskelenmesi ve farklı renkte altyapıların üretilmesi anterior bölgede estetiği daha olumlu etkileyebileceği kanaati yaygındır. Anodizasyon sonrası kontak açısı azalmış ve yüzey pürüzlülüğü artmıştır bu özellikler de fibroblast adezyonunu önemli yönde etkilemiştir.

Acar ve ark.(231) yapmış oldukları çalışmada kumlama (50, 125 μ m), kumlama sonrası sodyum hidroksit anodizasyonu (10 V) ve elektroerezyon (EDM) uygulanmış titanyum örneklerin porselen ile bağlantı dayanımını kıyaslamışlardır. En yüksek bağlantı dayanımını kumlama grubunda sonrasında ise sodyum hidroklorit anodizasyonu ve EDM gruplarında bulmuşlardır. Bu çalışmada anodizasyon ile daha temiz bir oksit tabakası ve Al_2O_3 kontaminasyonunu azaltarak bağlantı kuvvetini

arttırmak amaçlanmıştır. Ancak düşük voltaj ve bekleme süresi bu işlem için başarılı olmamıştır.

Alivov ve ark.(232) TiO_2 yapıların özelliklerini 5, 10, 20, 30, 60, 120, 160, 240, 350 V gerilim altında değerlendirmişler ve 10 V ve 240 V arasında nanotüp yapıları izleyebilmişlerdir. TiO_2 nanotüp dizilerinin elde edildiği maksimum asit konsantrasyonunu ise 60 V altında % 0.7 ve 240 V altında ise % 0.1 olarak bildirmişlerdir.

Anodizasyon işlemi süresince uygulanan gerilim ile oluşan tüp yapılarının taban ve tavanları arasında iyonik fark meydana gelir, böylelikle gözeneklerin taban kısımları daha kalın ve tübüler bir şekil alır. Belirli bir polarizasyon süresinin sonucunda, oluşan oksit tabakası ile eş zamanlı olarak meydana gelen çözünme dengeye ulaşır ve oluşan tüplerin boyu bu süreden sonra sabit kalır. Gong ve ark.(166) yaptıkları çalışmada 20 dk ve 6 saat anodizasyon yapılan titanyum yüzeyinde aynı kalınlıkta tübüler yapılar oluşturduğunu görmüştür. Chen ve ark.(228) optimum konsantrasyona sahip çözelti ile kısa süreli anodizasyon (1 saat) yaptıklarında daha yoğun ve küçük TiO_2 yapılar elde ederken, uzun süreli anodizasyon (2 saat) ile daha kolay bozulan TiO_2 yapılar elde ettiklerini bildirmişlerdir. Park ve ark.(233) ise yaptıkları çalışmalarında anodizasyon süresi ve akım yoğunluğunun mikrotüpler üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını, asıl etkiyi gerilim değerinin gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Zoa Yi ve ark.(173) yapmış oldukları çalışmalarında, oda sıcaklığında, hacimce % 2 su içeriği, ağırlıkça % 0,3 $\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ elektrolit sisteminde 40 V oksidasyon voltajı ve sırası ile 1, 3, 5 ve 7 saat oksidasyon süresi uygulamışlardır. Elde edilen örneklerin kristal yapısında bir değişikliğin gözlenmediğini, bu nedenle de anodizasyon süresinin değişmesinin TiO_2 nanotüp dizilerinin kristal yapısı üzerinde hiçbir etkisi olmadığını ancak tüp uzunluğunun süre ile orantılı olarak arttığını bildirmişlerdir. Aynı koşullar altında değerlendirildiğinde, anodik oksidasyon dengesine ulaşılmadan önce, oksidasyon süresinin, büyüme fazı sırasında TiO_2 nanotüplerin çapı ve duvar kalınlığı

üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı, ancak tüp uzunluğu üzerinde büyük bir etkisi varlığı bildirilmiştir.

Cortes ve ark.(234) ise TiO_2 nanotüp uzunluğunun anodizasyon süresinin artmasıyla her zaman artmadığını bildirmişlerdir. Anodik oksidasyon süresinin uzaması ile elektrolit içerisindeki flor iyonlarının konsantrasyonu sürekli olarak azalırken eş zamanlı olarak, tüpteki kütle transfer hızı da azalır. Bu sırada nanotüplerin büyüme hızı da azalır. TiO_2 nanotüplerin çözünme hızı, büyüme hızına eşit olduğunda, nanotüplerin uzunluğunun değişmeden kaldığı bir denge durumuna ulaşılır.(173)

Bu verilerin değerlendirilmesi sonucunda tez çalışmamızda örneklerimizin porselen ile bağlantısının geliştirilmesi amaçlandığı için nanotüp uzunluğundan ziyade nanotüp çapının etkili olacağı düşünülerek anodizasyon süresini optimize etmek amacıyla 30 dk olarak belirledik.

Zoa Yi ve ark.(173) yapmış oldukları çalışmalarında, elektrolit sisteminde ağırlıkça %0,3 NH_4F , oda sıcaklığında 3 saat anodizasyon süresi ve 40 V oksidasyon voltajı uygulayıp, su içeriğini ise hacim olarak sırasıyla %1,%2,%3 ve %4 olarak belirlemişlerdir. Sonuç olarak elektrolit sistemindeki su içeriği arttıkça nanotüplerin çapı da giderek belirli bir oranda artmaktadır. Su içeriği % 2'yi aştığında, nanotüp dizilerinin başları hasar görür. Su içeriğinin artmasıyla aşınma daha ciddi hale gelebileceği ve hatta nanotüp başlarının tamamen aşınacağını bildirmişlerdir. Elektrolit sistemindeki su içeriğinin, anodizasyon işlemi sırasında TiO_2 nanotüp dizilerinin hazırlanmasında önemli bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Su içeriği %2 olduğunda, TiO_2 nanotüp dizilerinin morfolojisinin en ideal formda olduğunu bildirmişlerdir. Susuz kullanılan elektrolitlerde aynı tüp çaplarını elde etmek için uygulanan potansiyel değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.(177)

Anodizasyon için uygun şartların sağlanmasında kullanılan çözeltiler de küçükte olsa önemli etkiye sahiptirler. Neredeyse tüm durumlarda flor bazlı HF, potasyum florür (KF), sodyum florür (NaF) ve NH_4F gibi bileşikler kullanılmıştır. Son zamanlarda klorür ve bromür bazlı elektrolitler de kullanılmıştır ancak elde edilen nanotüplerin kalitesi flor bazlı elektrolitlere göre zayıf kalmıştır. TiO_2 nanotüp

dizilerinin elde edilmesinde florun rolü tam olarak anlaşılamamıştır. Bu durum genellikle florür içeren çözeltiler için klasik akım-zaman eğrisinin sapması ile açıklanmıştır.(233) Gong ve ark.(166) üniform bir TiO_2 nanotüp dizi elde edebilmek için HF asit içeren çözeltiler kullanılması gerektiğini yaptıkları çalışmada bildirmişlerdir. Macak ve ark.(235) ise gliserol veya etilen glikol ve amonyum floride ile birlikte hazırlanan çözeltilerde diğer çözeltilere göre daha homojen ve düzenli nanotüp yapılar elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Grimes ve ark.(179) yapmış oldukları çalışmalarda titanyumun %1-4 konsantrasyonlarında H_2O ve ağırlıkça % 0,1-0,5 NH_4F içeren etilen glikol çözeltisi içerisinde 20-65 volt aralığında uygulanan voltaj ile TiO_2 nanotüp dizileri hazırlamışlardır. Titanyumun 17 saat boyunca 60 voltta yeni hazırlanmış ve de daha önce aynı koşullar altında kullanılmış iki tip çözelti içerisinde anodizasyonu neticesinde oluşan nanotüp uzunluklarının NH_4F ve su konsantrasyonlarına bağlılığı değerlendirilmiştir. Elde edilen tüp uzunluklarının NH_4F konsantrasyonu ile arttığı ancak bu artışın % 0,3 NH_4F konsantrasyonundan sonra azaldığı tespit edilmiştir. % 0,3 NH_4F konsantrasyonunda ise % 2 H_2O içeren yeni hazırlanmış çözeltinin en uzun tüp boyutuna sahip olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu veriler ışığında hazırlanan, ağırlıkça % 0,3 NH_4F ve % 2 H_2O içeren etilen glikol çözeltisi içerisinde, titanyumun 17 saat boyunca anodize edilmesi ile elde edilen nanotüp dizilerinin boyutlarının uygulanan voltaj değerine bağlılığı değerlendirilmiştir. Uygulanan anodizasyon voltajı arttıkça tüplerin uzunluklarının (60 volta kadar), iç ve dış çap boyutlarının arttığı gözlenmiştir.

Yapılan çalışmalar ve elde edilen bilgiler ışığında baktığımızda farklı yöntemlerle farklı şartlar altında TiO_2 nanotüp diziler elde edilmektedir. Amaç daha homojen ve sıkı bir tüp dizisi ile daha pürüzlü, ıslanabilir bir yüzey elde edebilmektir. TiO_2 nanotüp yapıları genel olarak süper-hidrofilik özellik sergileyerek tüm yüzey üzerindeki ve nanotüplerin içerisinde bulunan suyu tamamen dağıtırlar.(236) Böylelikle titanyum yüzey özelliklerinin gelişmesi ile bizde metal-porselen bağlantısını ekstra yüzey işlemine gerek kalmadan geliştirebileceğimizi düşündük. Bu sebeple yapılan çalışmalardan yola çıkarak çalışmamızda 10, 20, 30, 40 V değerleri arasında

gerilim uygulayarak, 0.6 mg amonyum floride, 5 ml de iyonize su ve 84 ml etilene glikol ile hazırlanan çözeltide örneklerimizi yarım saat bekleterek anodizasyon işlemini gerçekleştirdik.

Metal-seramik restorasyonların başarılı kabul edilebilmesi için gözetilen temel kriter aradaki bağlantı dayanımıdır. Bağlantı dayanımının değerlendirilmesinde çeşitli test yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar; makaslama (shear), üç nokta eğme, tensile ve mikro tensile testleri gibi mekanik testlerdir. Bunlar arasında en çok tercih edilen makaslama ve üç nokta eğme testleridir. Bu testler kullanılarak, kullanılacak materyal seçilebilir, klinik performansı ve bu materyalin temel özellikleri değerlendirilebilir bununla birlikte restorasyonların tasarımları ve ömrünü de tahmin etmek mümkün olabilmektedir. İn-vitro testlerin güvenilir olması, sonuçların tekrarlanabilir ve kıyaslanabilir olması için bu testlerin uygun şartlar altında yapılması gereklidir.(117) (237)

Bağlantı dayanımının değerlendirilmesinde en çok tercih edilen test makaslama testidir. Bu test; basit ve pratik bir test olması, uygulamasının kolay oluşu, hızlı sonuç veren bir test olması ile bu tip araştırmalarda ki beklentileri karşılamaktadır.(238) Fakat Della ve ark.(239) yapmış olduğu çalışmaya göre makaslama testinde genellikle koheziv kopmanın olduğunu, adeziv kopmaya ise daha az rastlandığını bildirmişlerdir. Bu durumun ise kuvvetin örneklerle homojen olarak dağıtılamaması sebebiyle oluştuğunu açıklamışlardır. Öte yandan bazı yazarlar ise bu test ile uygulanan kuvvetin direkt olarak metal seramik bağlantı yüzeyine uygulanabilmesi nedeniyle kullanılmasının uygun olduğunu belirtmişlerdir. Hammaad ve ark.(240) makaslama testlerinin çoğunlukla gerilmeleri doğruca ara yüze aktaracağı ve eğme testlerinde olduğu gibi metalin esneklik modülünden etkilenmediğini bildirmişlerdir.

Araştırmamızın değerlendirilmesi amacıyla; yukarıda bahsedilenler doğrultusunda metal-seramik bağlantı dayanımının değerlendirilmesinde gerekli standartların sağlanması, kullanım kolaylığı, hızlı ve daha güvenilir sonuçlar vermesi gibi avantajlara sahip olması sebebiyle makaslama testini tercih ettik. Sonuç olarak

30 V ve 40 V gruplarında en yüksek bağlanma dayanımını bulduk. 10 V değeri elektrik alanının yeterince büyük olmaması nedeniyle tüp formu oluşması için tam anlamıyla yeterli değildir. Bu sebeple düşük voltaj değerlerinde yüzey pürüzlülüğü tam sağlanmadığı için bağlantı dayanımı bu gruplarda düşük bulunmuştur. Standart olan kumlama tekniğine göre anodizasyon yapılmış grupların bağlantı dayanımının fazla bulunmasının nedeni artan yüzey alanı ile birlikte ıslanabilirliğin artması şeklinde yorumlanabilir. Anodizasyon işleminin titanyum yüzeyine kazandırdığı olumlu özelliklerde düşünülecek olursa, kumlama yerine alternatif bir yüzey işlemi olarak kullanılabileceğini düşünmekteyiz.

Literatürde farklı titanyum yüzey işlemleri ve farklı seramik türleri ile bağlanma direncinin değerlendirildiği çalışmalar mevcuttur. Tribokimyasal silika ile kaplanan titanyumun rezin simanlarla bağlanması ile ilgili çalışmaların daha fazla olduğu, ancak titanyumun seramikle bağlanmasının incelendiği az sayıda çalışma olduğu gözlenmiştir. Fakat farklı bir yüzey işlemi olan anodizasyon ile seramik bağlantı direncinin doğrudan değerlendirildiği bir çalışma literatürde henüz yer almamaktadır.

Gelecekte titanyumun üretimi ve seramiğe bağlanması ile ilgili sorunların çözümü ile ilgili yapılacak çalışmaların, mevcut en biyouyumlu baz metal olan titanyumun kullanım talebini arttıracığının kanaatindeyiz.

6. SONUÇLAR

1. Test gruplarına ait makaslama bağlanma direnci değerleri (MBDD) sırasıyla; 40 V (20.993), 30 V (20.614), 20 V (16.621), 10 V (13.890), kumlama (10.475) ve kontrol (8.729) olarak bulundu.
2. Buna göre, en yüksek MBDD 40 V grubunda (20.993), en düşük bağlanma direnç değeri ise kontrol grubunda (8.729) bulundu.
3. Yüzeylerin anodizasyon MBDD'nin, kumlama yapılan gruplarınciyle kıyaslandığında fazla bulunması, anodizasyonun metal alt yapı yüzeylerinde yeterli pürüzlülüğü sağlamada kumlamaya alternatif bir metot olabileceğini gösterdi.

7. KAYNAKLAR

1. Craig RG, Powers JM. Restorative dental materials, Mosby, St. Louis, Missouri, USA. 2002;672–5.
2. Barghi N, McKeehan-Whitmer M, Aranda R. Comparison of fracture strength of porcelain-veneered-to-high noble and base metal alloys. J Prosthet Dent. 1987;57(1):23–6.
3. Huget EF, Vlica JM, Wall RM. Characterization of two ceramic-base-metal alloys. J Prosthet Dent. 1978;40(6):637–41.
4. Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR. Phillips' science of dental materials. Elsevier Health Sciences; 2012.
5. Roberts HW, Berzins DW, Moore BK, Charlton DG. Metal-ceramic alloys in dentistry: a review. J Prosthodont Implant Esthet Reconstr Dent. 2009;18(2):188–94.
6. Naylor WP, King AH. Introduction to metal-ceramic technology. Quintessence Publishing Company; 2009.
7. O'Brien WJ. Dental materials and their selection. Chicago: Quintessence Publ. Co. Inc. 1997;29(3):9015.
8. Rosenstiel SF, Land MF, Fujimoto J. Contemporary fixed prosthodontics 3rd ed St. Louis: Elsevier. 2001;108–35.
9. Çelik E, Tekmen Ç. DİŞ PROTEZ LABORATUAR MALZEMELERİ. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Derg. 2004;6(2):81–93.
10. Hautaniemi JA, Junanoja JT, Suoninen EJ, Yli-Urpo AUO. Oxidation of four palladium-rich ceramic fusing alloys. Biomaterials. 1990;11(1):62–72.
11. Sakaguchi RL, Powers JM. Craig's restorative dental materials-e-book. Elsevier Health Sciences; 2012.

12. Fischer J, Fleetwood PW. Improving the processing of high-gold metal-ceramic frameworks by a pre-firing heat treatment. *Dent Mater.* 2000;16(2):109–13.
13. Akın E. *Diş Hekimliğinde Porselen.* İstanbul Üniversitesi Diş Hekim Fakültesi Yayınları. 1999;3.
14. O'Brien WJ. *Dental materials and their selection.* Hanover Park (IL): Quintessence Pub. Co. Inc; 2002.
15. Al Jabbari YS, Koutsoukis T, Barmpagadaki X, Zinelis S. Metallurgical and interfacial characterization of PFM Co–Cr dental alloys fabricated via casting, milling or selective laser melting. *Dent Mater.* 2014;30(4):e79–88.
16. Lautenschlager EP, Monaghan P. Titanium and titanium alloys as dental materials. *Int Dent J.* 1993;43(3):245–53.
17. Könönen M, Kivilahti J. Fusing of dental ceramics to titanium. *J Dent Res.* 2001;80(3):848–54.
18. Codell M. *Analytical chemistry of titanium metals and compounds.* Interscience Publishers,; 1959.
19. Crawford PR. Titanium. The metal of the gods. *N Y State Dent J.* 1994;60(8):80.
20. Vrijhoef MMA, Van Der Zel JM. Oxidation of a gold-palladium PFM alloy. *J Oral Rehabil.* 1988;15(3):307–12.
21. Wang RR, Fenton A. Titanium for prosthodontic applications: a review of the literature. *Quintessence Int (Berl).* 1996;27(6).
22. Williams DF. Titanium and titanium alloys. *Biocompat Clin Implant materials Vol.* 1981;10–44.
23. Blackburn MJ, Jaffee RI, Promisel NE. *The science, technology and application of titanium.* Pergamon, Oxford, 1970) p. 1970;633.
24. Ulusoy M, AK A. *Diş hekimliğinde hareketli bölümlü protezler.* Cilt I Ankara Ankara Üniversitesi Dişhekimliği Fakültesi Yayınları Yayın. 2003;23:487–509.

25. Hamanaka H, Doi H, Yoneyama T, Okuno O. Dental casting of titanium and Ni-Ti alloys by a new casting machine. *J Dent Res*. 1989;68(11):1529–33.
26. Donley TG, Gillette WB. Titanium endosseous implant-soft tissue interface: a literature review. *J Periodontol*. 1991;62(2):153–60.
27. Boyer HE, Gall TL. *Metals handbook; desk edition*. 1985;
28. Sundgren JE, Bodö P, Lundström I. Auger electron spectroscopic studies of the interface between human tissue and implants of titanium and stainless steel. *J Colloid Interface Sci*. 1986;110(1):9–20.
29. Stewart KI, Rudd KD, Kuebker WA. *Clinical removable partial prosthodontics* 2nd ed. St Louis, Tokyo Ishiyaku Euro Am Inc. 1992;351–3.
30. Burstone CJ, Goldberg AJ. Beta titanium: a new orthodontic alloy. *Am J Orthod*. 1980;77(2):121–32.
31. Hruska AR. Intraoral welding of pure titanium. *Quintessence Int* (Berlin, Ger 1985). 1987;18(10):683–8.
32. Johansson BI, Bergman B. Corrosion of titanium and amalgam couples: Effect of fluoride, area size, surface preparation and fabrication procedures. *Dent Mater*. 1995;11(1):41–6.
33. RW P. *Skinner's Science of dental materials* 9th ed, Philadelphia. WB, Saunders Co; 1997.
34. Leyens C, Peters M. *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons; 2003.
35. Liu X, Chu PK, Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater Sci Eng R Reports*. 2004;47(3–4):49–121.
36. Elagli K, Neut C, Romond C, Hildebrand HF. In vitro effects of titanium powder on oral bacteria. *Biomaterials*. 1992;13(1):25–7.

37. TOGAYA T, SUZUKI M, TSUTSUMI S, IDA K. An application of pure titanium to the metal porcelain system. *Dent Mater J*. 1983;2(2):210–9.
38. Toth RW, Parr GR, Gardner LK. Soft tissue response to endosseous titanium oral implants. *J Prosthet Dent*. 1985;54(4):564–7.
39. Chaturvedi TP. An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys). *Indian J Dent Res*. 2009;20(1):91.
40. Akagi K, Okamoto Y, Matsuura T, Horibe T. Properties of test metal ceramic titanium alloys. *J Prosthet Dent*. 1992;68(3):462–7.
41. RAVNHOLT G. Corrosion current and pH rise around titanium coupled to dental alloys. *Eur J Oral Sci*. 1988;96(5):466–72.
42. Tschernitschek H, Borchers L, Geurtsen W. Nonalloyed titanium as a bioinert metal--A review. *Quintessence Int (Berl)*. 2005;36(7).
43. Ezugwu EO, Wang ZM. Titanium alloys and their machinability—a review. *J Mater Process Technol*. 1997;68(3):262–74.
44. Shastry C V, Goldberg AJ. The influence of drawing parameters on the mechanical properties of two beta-titanium alloys. *J Dent Res*. 1983;62(10):1092–7.
45. Can G, Ersoy E, Aksu LM. Diş hekimliğinde maddeler bilgisi. Özyurt matbacılık. 2014;210–4.
46. CHERN LIN J, Moser JB, Taira M, Greener EH. Cu-Ti, Co-Ti and Ni-Ti systems: corrosion and microhardness. *J Oral Rehabil*. 1990;17(4):383–93.
47. Taira M, Moser JB, Greener EH. Studies of Ti alloys for dental castings. *Dent Mater*. 1989;5(1):45–50.
48. OYAR P. TİTANYUM VÖzellikleri. Atatürk Üniversitesi Diş Hekim Fakültesi Derg. 2015;11(11):1–22.
49. Niinomi M. Metallic biomaterials. *J Artif Organs*. 2008;11(3):105.

50. Pohler OEM. Unalloyed titanium for implants in bone surgery. *Injury*. 2000;31:D7–13.
51. Longoni S, Sartori M, Davide R. A simplified method to reduce prosthetic misfit for a screw-retained, implant-supported complete denture using a luting technique and laser welding. *J Prosthet Dent*. 2004;91(6):595–8.
52. Cortellini P, Tonetti MS. Clinical performance of a regenerative strategy for intrabony defects: scientific evidence and clinical experience. *J Periodontol*. 2005;76(3):341–50.
53. Rilo B, da Silva JL, Martinez-Insua A, Santana U. A titanium and visible light-polymerized resin obturator. *J Prosthet Dent*. 2002;87(4):407–9.
54. Islamoglu K, Coskunfirat OK, Tetik G, Ozgentas HE. Complications and removal rates of miniplates and screws used for maxillofacial fractures. *Ann Plast Surg*. 2002;48(3):265–8.
55. Walker MP, White RJ, Kula KS. Effect of fluoride prophylactic agents on the mechanical properties of nickel-titanium-based orthodontic wires. *Am J Orthod Dentofac Orthop*. 2005;127(6):662–9.
56. Goto Y, Nicholls JJ, Phillips KM, Junge T. Fatigue resistance of endodontically treated teeth restored with three dowel-and-core systems. *J Prosthet Dent*. 2005;93(1):45–50.
57. Rangel S, Cremonese R, Bryant S, Dummer P. Shaping ability of RaCe rotary nickel-titanium instruments in simulated root canals. *J Endod*. 2005;31(6):460–3.
58. Šegovic S, Ferk S, Anic I, Jukic S, Galic N, Sistig S. Changes in dentin after insertion of self-threading titanium-reinforced composite cement. *J Prosthet Dent*. 1992;68:910–2.
59. Cohen BI, Pagnillo MK, Newman I, Musikant BL, Deutsch AS. Effects of three bonding systems on the torsional resistance of titanium-reinforced composite

- cores supported by two post designs. *J Prosthet Dent.* 1999;81(6):678–83.
60. Cohen BI, Condos S, Musikant BL, Deutsch AS. Retentive properties of threaded split-shaft posts with titanium-reinforced composite cement. *J Prosthet Dent.* 1992;68(6):910–2.
61. Nissan J, Dmitry Y, Assif D. The use of reinforced composite resin cement as compensation for reduced post length. *J Prosthet Dent.* 2001;86(3):304–8.
62. Hautaniemi JA, Herø H, Juhanoja JT. On the bonding of porcelain on titanium. *J Mater Sci Mater Med.* 1992;3(3):186–91.
63. Kaus T, Pröbster L, Weber H. Clinical Follow-up Study of Ceramic Veneered Titanium Restorations-Three-Year Results. *Int J Prosthodont.* 1996;9(1).
64. Au AR, Lechner SK, Thomas CJ, Mori T, Chung P. Titanium for removable partial dentures (III): 2-year clinical follow-up in an undergraduate programme. *J Oral Rehabil.* 2000;27(11):979–85.
65. Mori T, Togaya T, Jean-Louis M, Yabugami M. Titanium for removable dentures. I. Laboratory procedures. *J Oral Rehabil.* 1997;24(5):338–41.
66. May KB, Fox J, Razzoog ME, Lang BR. Silane to enhance the bond between polymethyl methacrylate and titanium. *J Prosthet Dent.* 1995;73(5):428–31.
67. Rosenblum MA, Schulman A. A review of all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc.* 1997;128(3):297–307.
68. <https://asdn.net/asdn/chemistry/silica> 30.11.2020.
69. Moffa JP, Lugassy AA, Guckes AD, Gettleman L. An evaluation of nonprecious alloys for use with porcelain veneers. Part I. Physical properties. *J Prosthet Dent.* 1973;30(4):424–31.
70. Lawn BR, Deng Y, Lloyd IK, Janal MN, Rekow ED, Thompson VP. Materials design of ceramic-based layer structures for crowns. *J Dent Res.* 2002;81(6):433–8.

71. Yamamoto M. Metal-ceramics: principle and methods of Makoto Yamamoto. Quintessence Publishing Company; 1985.
72. Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. J Prosthet Dent. 1996;75(1):18–32.
73. AKIN E. Diş Hekimliğinde Porselen, 2. Baskı, İÜ Diş Hek Fak Yayınları, İstanbul. 1983;
74. Öztaş DD. Porselen Jaket Kron Yapımında Uygu lanan Çeşitli Kor Materyallerinin Mekanik Özelliklerinin Araştırıl ması. Doktora Tezi, AU Diş Hek. Fak., Ankara; 1990.
75. Zaimoglu A, Can G, Ersoy E, Aksu L. Dis hekimliginde maddeler bilgisi. Ankara: Ankara Üniversitesi Dişhekimliği Fakültesi Yayınları. 1993;
76. Yavuzylmaz H, Turhan B, Bavbek B, Kurt E. Tam porselen sistemleri II. Gazi Üniversitesi Diş Hekim Fakültesi Derg. 2005;22(1):49–60.
77. Raigrodski AJ. Contemporary all-ceramic fixed partial dentures: a review. Dent Clin north Am. 2004;48(2):viii–531.
78. Zaimoğlu A, Burgaz Y, Yurdukoru B. Metal-seramik bağlantısında oksidasyonun önemi. A Ü Diş Hek Fak Derg. 1984;11:237–45.
79. Soratur SH. Essentials of dental materials. Jaypee Brothers Publishers; 2002.
80. Claus H. The structure and microstructure of dental porcelain in relationship to the firing conditions. Int J Prosthodont. 1989;2(4).
81. O'Brien WJ. Dental materials: properties and selection. Quintessence Publishing Company; 1989.
82. Yavuzylmaz H. Metal destekli estetik (veneer-kaplama) kronlar. Gazi Üniversitesi, Ankara. 1996;
83. Touti B, Miara P, Nathanson D. Esthetic Dentistry and Ceramic Restoration. London: Martin Dunitz; 1999.

84. Anusavice KJ. Dental ceramics. Phillips' Sci Dent Mater. 2003;655–719.
85. Mabie CP, Menis DL, Whitenton EP, Trout RL, Metherrate RS, Ferry CH. Gel route preparation of low fusing dental porcelain frit. J Biomed Mater Res. 1983;17(4):691–713.
86. McLean JW. The metal-ceramic restoration. Dent Clin North Am. 1983;27(4):747.
87. Shillenburg, H.T, Hobo, S., Whitsett LD. Fundamentals of Fixed Prosthodontics. Chicago: Quintessence Pub Co Inc; 1981;
88. Stannard JG, Marks L, Kanchanatawewat K. Effect of multiple firing on the bond strength of selected matched porcelain-fused-to-metal combinations. J Prosthet Dent. 1990;63(6):627–9.
89. Sommer MC, Schwickerath H, Marx R, Witt G. Mechanical strength of ceramic materials for fusing on titanium restorations. Dtsch Zahnarztl Z. 1991;46(11):746–9.
90. Pröbster L, Maiwald U, Weber H. Three-point bending strength of ceramics fused to cast titanium. Eur J Oral Sci. 1996;104(3):313–9.
91. Bagby M, Marshall SJ, Marshall Jr GW. Metal ceramic compatibility: a review of the literature. J Prosthet Dent. 1990;63(1):21–5.
92. Henriques B, Gasik M, Soares D, Silva FS. Experimental evaluation of the bond strength between a CoCrMo dental alloy and porcelain through a composite metal–ceramic graded transition interlayer. J Mech Behav Biomed Mater. 2012;13:206–14.
93. Hondrum SO. A review of the strength properties of dental ceramics. J Prosthet Dent. 1992;67(6):859–65.
94. MCLEAN JW. The science and art of dental ceramics. Nat Dent Ceram their Clin use. 1979;

95. Peyton FA, Craig RC. Restorative Dental Materials. 4th edition. St.Louis: The Charles Virgil Mosby Company. 1978;
96. Kelly M, Asgar K, O'brien WJ. Tensile strength determination of the interface between porcelain fused to gold. J Biomed Mater Res. 1969;3(3):403–8.
97. Mackert Jr JR, Parry EE, Hashinger DT, Fairhurst CW. Measurement of oxide adherence to PFM alloys. J Dent Res. 1984;63(11):1335–9.
98. Schweitzer DM, Goldstein GR, Ricci JL, Silva N, Hittelman EL. Comparison of bond strength of a pressed ceramic fused to metal versus feldspathic porcelain fused to metal. J Prosthodont Implant Esthet Reconstr Dent. 2005;14(4):239–47.
99. Venkatesh KV, Nandini VV. Direct metal laser sintering: a digitised metal casting technology. J Indian Prosthodont Soc. 2013;13(4):389–92.
100. Rosenstiel SF, Land FM, Fujimoto J. Contemporary Fixed Prosthodontics, ; Mosby. Elsevier; 2006.
101. Anusavice KJ, Horner JA, Fairhurst CW. Adherence controlling elements in ceramic-metal systems. I. Precious alloys. J Dent Res. 1977;56(9):1045–52.
102. Walton TR, O'Brien WJ. Thermal stress failure of porcelain bonded to a palladium-silver alloy. J Dent Res. 1985;64(3):476–80.
103. O'BRIEN WJ, Ryge G. Relation between molecular force calculations and observed strengths of enamel-metal interfaces. J Am Ceram Soc. 1964;47(1):5–8.
104. Hammad IA, Stein RS. A qualitative study for the bond and color of ceramometals. Part I. J Prosthet Dent. 1990;63(6):643–53.
105. Huang H, Lin M, Lee T, Yang H, Chen F, Wu S, et al. Effect of chemical composition of Ni-Cr dental casting alloys on the bonding characterization between porcelain and metal. J Oral Rehabil. 2005;32(3):206–12.

106. Özcan M, Van Der Sleen JM, Kurunmäki H, Vallittu PK. Comparison of repair methods for ceramic-fused-to-metal crowns. *J Prosthodont*. 2006;15(5):283–8.
107. Rosenstiel SF, Land MF. *Contemporary Fixed Prosthodontics-E-Book*. Elsevier Health Sciences; 2015.
108. dos Santos JG, Fonseca RG, Adabo GL, dos Santos Cruz CA. Shear bond strength of metal-ceramic repair systems. *J Prosthet Dent*. 2006;96(3):165–73.
109. Ekren O, Ozkomur A, Ucar Y. Effect of layered manufacturing techniques, alloy powders, and layer thickness on metal-ceramic bond strength. *J Prosthet Dent*. 2018;119(3):481–7.
110. Warpeha WS, Goodkind RJ. Design and technique variables affecting fracture resistance of metal-ceramic restorations. *J Prosthet Dent*. 1976;35(3):291–8.
111. Coornaert J, Adriaens P, De Boever J. Long-term clinical study of porcelain-fused-to-gold restorations. *J Prosthet Dent*. 1984;51(3):338–42.
112. Shillingburg HT, Hobo S, Fisher DW. Preparation design and margin distortion in porcelain-fused-to-metal restorations. *J Prosthet Dent*. 1973;29(3):276–84.
113. Bridger D V, Nicholls JL. Distortion of ceramometal fixed partial dentures during the firing cycle. *J Prosthet Dent*. 1981;45(5):507–14.
114. Fairhurst CW, Anusavice KJ, Hashinger DT, Ringle RD, Warren Twigg S. Thermal expansion of dental alloys and porcelains. *J Biomed Mater Res*. 1980;14(4):435–46.
115. Bertolotti RL, Shelby JE. Viscosity of dental porcelain as a function of temperature. *J Dent Res*. 1979;58(10):2001–4.
116. Bertolotti RL. Calculation of interfacial stress in porcelain-fused-to-metal systems. *J Dent Res*. 1980;59(11):1972–7.
117. Baran G, Boberick K, McCool J. Fatigue of restorative materials. *Crit Rev Oral*

Biol Med. 2001;12(4):350–60.

118. Teixeira EC, Piascik JR, Stoner BR, Thompson JY. Dynamic fatigue behavior of dental porcelain modified by surface deposition of a YSZ thin film. *J Prosthodont Implant Esthet Reconstr Dent*. 2008;17(7):527–31.
119. Lohbauer U, von der Horst T, Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A. Flexural fatigue behavior of resin composite dental restoratives. *Dent Mater*. 2003;19(5):435–40.
120. El Zohairy AA, De Gee AJ, Hassan FM, Feilzer AJ. The effect of adhesives with various degrees of hydrophilicity on resin ceramic bond durability. *Dent Mater*. 2004;20(8):778–87.
121. Giordano RA, Pelletier L, Campbell S, Pober R. Flexural strength of an infused ceramic, glass ceramic, and feldspathic porcelain. *J Prosthet Dent*. 1995;73(5):411–8.
122. Shell JS, Nielsen JP. Study of the bond between gold alloys and porcelain. *J Dent Res*. 1962;41(6):1424–37.
123. Scherrer SS, Cesar PF, Swain M V. Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review. *Dent Mater*. 2010;26(2):e78–93.
124. Lang LA, Wang R-F, Kang B, White SN. Validation of finite element analysis in dental ceramics research. *J Prosthet Dent*. 2001;86(6):650–4.
125. Fradeani M, D’Amelio M, Redemagni M, Corrado M. Five-year follow-up with Procera all-ceramic crowns. *Quintessence Int (Berl)*. 2005;36(2).
126. Bates JF, Stafford GD, Harrison A. Masticatory function—a review of the literature: III. Masticatory performance and efficiency. *J Oral Rehabil*. 1976;3(1):57–67.
127. Kohyama K, Hatakeyama E, Sasaki T, Dan H, Azuma T, Karita K. Effects of sample hardness on human chewing force: a model study using silicone

- rubber. Arch Oral Biol. 2004;49(10):805–16.
128. Fontijn-Tekamp FA, Slagter AP, Van Der Bilt A, Van'T Hof MA, Witter DJ, Kalk W, et al. Biting and chewing in overdentures, full dentures, and natural dentitions. J Dent Res. 2000;79(7):1519–24.
129. Morneburg TR, Pröschel PA. Measurement of masticatory forces and implant loads: a methodologic clinical study. Int J Prosthodont. 2002;15(1).
130. Beuer F, Stimmelmayer M, Gueth J-F, Edelhoff D, Naumann M. In vitro performance of full-contour zirconia single crowns. Dent Mater. 2012;28(4):449–56.
131. Heydecke G, Zhang F, Razzoog ME. In vitro color stability of double-layer veneers after accelerated aging. J Prosthet Dent. 2001;85(6):551–7.
132. Watt IM. The principles and practice of electron microscopy. Cambridge University Press; 1997.
133. Newbury* DE, Ritchie NWM. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? Scanning. 2013;35(3):141–68.
134. Jorge JRP, Barao VA, Delben JA, Faverani LP, Queiroz TP, Assunção WG. Titanium in dentistry: historical development, state of the art and future perspectives. J Indian Prosthodont Soc. 2013;13(2):71–7.
135. Adachi M, Mackert Jr JR, Parry EE, Fairhurst CW. Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy. J Dent Res. 1990;69(6):1230–5.
136. Iseri U, ÖZKURT Z, Kazazoglu E. Shear bond strengths of veneering porcelain to cast, machined and laser-sintered titanium. Dent Mater J. 2011;1105140129.
137. Kim J-T, Cho S-A. The effects of laser etching on shear bond strength at the titanium ceramic interface. J Prosthet Dent. 2009;101(2):101–6.

138. Garbelini WJ, Henriques GEP, Troia Junior M, Mesquita MF, Dezan CC. Evaluation of low-fusing ceramic systems combined with titanium grades II and V by bending test and scanning electron microscopy. *J Appl Oral Sci.* 2003;11(4):354–60.
139. Dérand T, Herø H. Bond strength of porcelain on cast vs. wrought titanium. *Eur J Oral Sci.* 1992;100(3):184–8.
140. Pang I-C, Gilbert JL, Chai J, Lautenschlager EP. Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy. *J Prosthet Dent.* 1995;73(1):17–25.
141. Inan O, Acar A, Halkaci S. Effects of sandblasting and electrical discharge machining on porcelain adherence to cast and machined commercially pure titanium. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2006;78(2):393.
142. Al Hussaini I, Al Wazzan KA. Effect of surface treatment on bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium. *J Prosthet Dent.* 2005;94(4):350–6.
143. Reyes MJD, Oshida Y, Andres CJ, Barco T, Hovijitra S, Brown D. Titanium–porcelain system. Part III: Effects of surface modification on bond strengths. *Biomed Mater Eng.* 2001;11(2):117–36.
144. Troia Jr MG, Henriques GEP, Mesquita MF, Fragoso WS. The effect of surface modifications on titanium to enable titanium–porcelain bonding. *Dent Mater.* 2008;24(1):28–33.
145. Papadopoulos TD, Spyropoulos KD. The effect of a ceramic coating on the cpTi–porcelain bond strength. *Dent Mater.* 2009;25(2):247–53.
146. Yilmaz H, Dincer C. Comparison of the bond compatibility of titanium and an NiCr alloy to dental porcelain. *J Dent.* 1999;27(3):215–22.
147. Cai Z, Bunce N, Nunn ME, Okabe T. Porcelain adherence to dental cast CP titanium: effects of surface modifications. *Biomaterials.* 2001;22(9):979–86.

148. Elsaka SE. Influence of surface treatments on adhesion of porcelain to titanium. *J Prosthodont*. 2013;22(6):465–71.
149. Akin H, Topcuoglu S. Effects of Sandblasting and Laser Irradiation on Shear Bond Strength of Low-fusing Porcelain to Titanium. 2013;15(1):55–63.
150. Görler O, Özdemir AK. Porselen ile titanyumun bağlanma dayanımına Nd-YAG lazerin etkinliğinin incelenmesi. *Cumhur Dent J*. 2013;16(3):174–80.
151. Xia Y, Zhou S, Zhang F, Gu N. Effect of ZrN coating by magnetron sputtering and sol–gel processed silica coating on titanium/porcelain interface bond strength. *J Mater Sci Mater Med*. 2011;22(2):317–25.
152. Khung R, Suansuwan NS. Effect of gold sputtering on the adhesion of porcelain to cast and machined titanium. *J Prosthet Dent*. 2013;110(1):41–6.
153. Golebiowski M, Wolowiec E, Klimek L. Airborne-particle abrasion parameters on the quality of titanium-ceramic bonds. *J Prosthet Dent*. 2015;113(5):453–9.
154. Elsaka SE, Hamouda IM, Elewady YA, Abouelatta OB, Swain M V. Effect of chromium interlayer on the shear bond strength between porcelain and pure titanium. *Dent Mater*. 2010;26(8):793–8.
155. Giachetti L, Scaminaci DR, Valentini S, Villanacci C. Observation of titanium pretreatment effects using a scanning electron microscope and study of titanium/ceramic and titanium/resin adhesive interface. *Minerva Stomatol*. 2004;53(10):591–602.
156. Kern M, Thompson VP. Sandblasting and silica coating of a glass-infiltrated alumina ceramic: volume loss, morphology, and changes in the surface composition. *J Prosthet Dent*. 1994;71(5):453–61.
157. Macak JM, Tsuchiya H, Ghicov A, Yasuda K, Hahn R, Bauer S, et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Curr Opin Solid State Mater Sci*. 2007;11(1–2):3–18.
158. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354(6348):56–

8.

159. Hoyer P. Semiconductor nanotube formation by a two-step template process. *Adv Mater.* 1996;8(10):857–9.
160. Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir.* 1998;14(12):3160–3.
161. Krumeich F, Muhr H-J, Niederberger M, Bieri F, Schnyder B, Nesper R. Morphology and topochemical reactions of novel vanadium oxide nanotubes. *J Am Chem Soc.* 1999;121(36):8324–31.
162. Keller F, Hunter MS, Robinson DL. Structural features of oxide coatings on aluminum. *J Electrochem Soc.* 1953;100(9):411.
163. Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science* (80-). 1995;268(5216):1466–8.
164. Jessensky O, Müller F, Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Appl Phys Lett.* 1998;72(10):1173–5.
165. Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, David D, Perrin M-Y, Aucouturier M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surf Interface Anal.* 1999;27(7):629–37.
166. Gong D, Grimes CA, Varghese OK, Hu W, Singh RS, Chen Z, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J Mater Res.* 2001;16(12):3331–4.
167. Beranek R, Hildebrand H, Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H_2SO_4/HF electrolytes. *Electrochem Solid State Lett.* 2003;6(3):B12.
168. Tsuchiya H, Macak JM, Ghicov A, Taveira L, Schmuki P. Self-organized porous TiO_2 and ZrO_2 produced by anodization. *Corros Sci.* 2005;47(12):3324–35.

169. Choi J, Lim JH, Lee J, Kim KJ. Porous niobium oxide films prepared by anodization–annealing–anodization. *Nanotechnology*. 2007;18(5):55603.
170. Berger S, Tsuchiya H, Ghicov A, Schmuki P. High photocurrent conversion efficiency in self-organized porous WO₃. *Appl Phys Lett*. 2006;88(20):203119.
171. El-Sayed H, Singh S, Greiner MT, Kruse P. Formation of highly ordered arrays of dimples on tantalum at the nanoscale. *Nano Lett*. 2006;6(12):2995–9.
172. Tsuchiya H, Schmuki P. Self-organized high aspect ratio porous hafnium oxide prepared by electrochemical anodization. *Electrochem commun*. 2005;7(1):49–52.
173. Yi Z, Zeng Y, Wu H, Chen X, Fan Y, Yang H, et al. Synthesis, surface properties, crystal structure and dye-sensitized solar cell performance of TiO₂ nanotube arrays anodized under different parameters. *Results Phys*. 2019;15:102609.
174. Taveira L V, Macak JM, Tsuchiya H, Dick LFP, Schmuki P. Initiation and growth of self-organized TiO₂ nanotubes anodically formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ electrolytes. *J Electrochem Soc*. 2005;152(10):B405–10.
175. Macak JM, Tsuchiya H, Taveira L, Aldabergerova S, Schmuki P. Smooth anodic TiO₂ nanotubes. *Angew Chemie Int Ed*. 2005;44(45):7463–5.
176. Tsuchiya H, Macak JM, Taveira L, Balaur E, Ghicov A, Sirotna K, et al. Self-organized TiO₂ nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes. *Electrochem commun*. 2005;7(6):576–80.
177. Albu SP, Ghicov A, Macak JM, Schmuki P. 250 μm long anodic TiO₂ nanotubes with hexagonal self-ordering. *Phys status solidi (RRL)–Rapid Res Lett*. 2007;1(2):R65–7.
178. Yasuda K, Macak JM, Berger S, Ghicov A, Schmuki P. Mechanistic aspects of the self-organization process for oxide nanotube formation on valve metals. *J Electrochem Soc*. 2007;154(9):C472.
179. Grimes CA, Mor GK. TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and

- applications. Springer Science & Business Media; 2009.
180. Cushing BL, Kolesnichenko VL, O'Connor CJ. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem Rev.* 2004;104(9):3893–946.
 181. Allaker RP, Ren G. Potential impact of nanotechnology on the control of infectious diseases. *Trans R Soc Trop Med Hyg.* 2008;102(1):1–2.
 182. Yalçın KA. Nanoteknoloji ve gıda sanayiinde uygulama alanları. Namık Kemal Üniversitesi; 2010.
 183. Stoimenov PK, Klinger RL, Marchin GL, Klabunde KJ. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. *Langmuir.* 2002;18(17):6679–86.
 184. Shrivastava S, Bera T, Roy A, Singh G, Ramachandrarao P, Dash D. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. *Nanotechnology.* 2007;18(22):225103.
 185. Eş A. Gümüş (Ag) ve Titanyum Dioksit (TiO₂) Nanopartiküllerinin Kütanöz Leishmaniasis Etkeni *L. tropica* Parazitleri Üzerindeki Antileishmanial Etkilerinin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, FBE Biyomühendislik Anabilim Dalı (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul. 2010;
 186. Karlsson HL, Cronholm P, Gustafsson J, Moller L. Copper oxide nanoparticles are highly toxic: a comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes. *Chem Res Toxicol.* 2008;21(9):1726–32.
 187. Hamouda IM. Current perspectives of nanoparticles in medical and dental biomaterials. *J Biomed Res.* 2012;26(3):143–51.
 188. Bayram C. İmplant teknolojisine nano yaklaşımlar. *Nanobülten.* 2011;13:8–11.
 189. Türkün Ş, Çelik EU. Antibakteriyel adeziv ile uygulanan kompozit ve nanofil kompozit restorasyonların bir yıllık klinik performansı. *Gazi Üniversitesi Diş Hekim Fakültesi Derg.* 2007;24(1):1–8.
 190. Stephen KW. Dentifrices: recent clinical findings and implications for use. *Int*

Dent J. 1993;43(6 Suppl 1):549–53.

191. Xiao Y-H, Chen J-H, Fang M, Xing X-D, Wang H, Wang Y-J, et al. Antibacterial effects of three experimental quaternary ammonium salt (QAS) monomers on bacteria associated with oral infections. *J Oral Sci.* 2008;50(3):323–7.
192. Giertsen E. Effects of mouthrinses with triclosan, zinc ions, copolymer, and sodium lauryl sulphate combined with fluoride on acid formation by dental plaque in vivo. *Caries Res.* 2004;38(5):430–5.
193. Sodagar A, Bahador A, Khalil S, Shahroudi AS, Kassaei MZ. The effect of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles on flexural strength of poly (methyl methacrylate) acrylic resins. *J Prosthodont Res.* 2013;57(1):15–9.
194. Li HC, Zhang YM, Sun HP. Effect of diameter-controlled Ti-TiO₂ nanotubes on the adhesion of osteoblast and fibroblast. *Zhonghua kou qiang yi xue za zhi= Zhonghua kouqiang yixue zazhi= Chinese J Stomatol.* 2012;47(2):122–6.
195. Çırak BB, Karadeniz SM, Kılınç T, Çağlar B, Ekinçi AE, Yelgin H, et al. Synthesis, surface properties, crystal structure and dye sensitized solar cell performance of TiO₂ nanotube arrays anodized under different voltages. *Vacuum.* 2017;144:183–9.
196. Çolak Z. Anodik Oksidasyon Yöntemi İle Üretilen Titanyum Oksit Nanotüplerin Hidrojen Algılama Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü. 2008;
197. Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. *J Prosthet Dent.* 2000;83(2):223–34.
198. Gilbert JL, Covey DA, Lautenschlager EP. Bond characteristics of porcelain fused to milled titanium. *Dent Mater.* 1994;10(2):134–40.
199. Miyakawa O, Watanabe K, Okawa S, Nakano S, Kobayashi M, Shiokawa N. Layered structure of cast titanium surface. *Dent Mater J.* 1989;8(2):175–85.
200. Leal MB, Pagnano VO, Bezzon OL. Effect of investment type and mold

- temperature on casting accuracy and titanium-ceramic bond. *Braz Dent J.* 2013;24(1):40–6.
201. Sadeq A, Cai Z, Woody RD, Miller AW. Effects of interfacial variables on ceramic adherence to cast and machined commercially pure titanium. *J Prosthet Dent.* 2003;90(1):10–7.
 202. Liu P-R. A panorama of dental CAD/CAM restorative systems. *Compendium.* 2005;26(7):507–13.
 203. Willer J, Rossbach A, Weber H-P. Computer-assisted milling of dental restorations using a new CAD/CAM data acquisition system. *J Prosthet Dent.* 1998;80(3):346–53.
 204. Zavanelli RA, Henriques GEP, Ferreira I, de Almeida Rollo JMD. Corrosion-fatigue life of commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloys in different storage environments. *J Prosthet Dent.* 2000;84(3):274–9.
 205. Tróia Jr MG, Henriques GEP, Nóbilo MAA, Mesquita MF. The effect of thermal cycling on the bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium and titanium–aluminium–vanadium alloy. *Dent Mater.* 2003;19(8):790–6.
 206. Suansuwan N, Swain M V. Adhesion of porcelain to titanium and a titanium alloy. *J Dent.* 2003;31(7):509–18.
 207. Bieniaś J, Surowska B, Stoch A, Matraszek H, Walczak M. The influence of SiO₂ and SiO₂–TiO₂ intermediate coatings on bond strength of titanium and Ti6Al4V alloy to dental porcelain. *Dent Mater.* 2009;25(9):1128–35.
 208. KIMURA H, HORNG C-J, OKAZAKI M, TAKAHASHI J. Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength. *Dent Mater J.* 1990;9(1):91–9.
 209. Culha O, Zor M, Gungor MA, Arman Y, Toparli M. Evaluating the bond strength of opaque material on porcelain fused to metal restorations (PFM) alloys by

- scratch test method. *Mater Des.* 2009;30(8):3225–8.
210. Silver M, Howard MC, Klein G. Porcelain bonded to a cast metal understructure. *J Prosthet Dent.* 1961;11(1):132–45.
 211. Golebiowski M, Wolowiec E, Klimek PL. Airborne-particle abrasion parameters on the quality of. *J Prosthet Dent* [Internet]. 113(5):453–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.prosdent.2014.10.007>
 212. Tamac E, Kumbuloglu TO, Toksavul S, Toman M, Sarikanat M. Effects of sandblasting and silicoating on bond strength between titanium and porcelain. *Niger J Clin Pract.* 2018;21(9):1177–81.
 213. Wang C-S, Chen K-K, Tajima K, Nagamatsu Y, Kakigawa H, Kozono Y. Effects of sandblasting media and steam cleaning on bond strength of titanium-porcelain. *Dent Mater J.* 2010;29(4):381–91.
 214. Kern M, Thompson VP. Sandblasting and silica-coating of dental alloys: volume loss, morphology and changes in the surface composition. *Dent Mater.* 1993;9(3):155–61.
 215. Haag P, Nilner K. Bonding between titanium and dental porcelain: A systematic review. *Acta Odontol Scand.* 2010;68(3):154–64.
 216. Atsü S, Berksun S. Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmospheres. *J Prosthet Dent.* 2000;84(5):567–74.
 217. Oshida Y, Fung LW, Isikbay SC. Titanium-porcelain system. Part II. Bond strength of fired porcelain on nitrided pure titanium. *Biomed Mater Eng.* 1997;7(1):13–34.
 218. Wang RR, Meyers E, Katz JL. Scanning acoustic microscopy study of titanium–ceramic interface of dental restorations. *J Biomed Mater Res An Off J Soc Biomater Japanese Soc Biomater Aust Soc Biomater.* 1998;42(4):508–16.
 219. Zhang H, Guo TW, Song ZX, Wang XJ, Xu KW. The effect of ZrSiN diffusion barrier on the bonding strength of titanium porcelain. *Surf Coatings Technol.*

2007;201(9–11):5637–40.

220. Wang RR, Fung KK. Oxidation behavior of surface-modified titanium for titanium-ceramic restorations. *J Prosthet Dent*. 1997;77(4):423–34.
221. Elsaka SE, Hamouda IM, Elewady YA, Abouelatta OB, Swain M V. Influence of chromium interlayer on the adhesion of porcelain to machined titanium as determined by the strain energy release rate. *J Dent*. 2010;38(8):648–54.
222. Zhao L, Mei S, Chu PK, Zhang Y, Wu Z. Biomaterials The influence of hierarchical hybrid micro / nano-textured titanium surface with titania nanotubes on osteoblast functions. *Biomaterials* [Internet]. 2010;31(19):5072–82. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.03.014>
223. Yerokhin AL, Nie X, Leyland A, Matthews A, Dowey SJ. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf coatings Technol*. 1999;122(2–3):73–93.
224. Li S, Zhang G, Guo D, Yu L, Zhang W. Anodization fabrication of highly ordered TiO₂ nanotubes. *J Phys Chem C*. 2009;113(29):12759–65.
225. Chiesa R, Sandrini E, Santin M, Rondelli G, Cigada A. Osteointegration of titanium and its alloys by anodic spark deposition and other electrochemical techniques: a review. *J Appl Biomater Biomech*. 2003;1(2):91–107.
226. Wang L, Wang Y, Yang Y, Wen X, Xiang H, Li Y. Fabrication of different crystallographically oriented TiO₂ nanotube arrays used in dye-sensitized solar cells. *RSC Adv*. 2015;5(51):41120–4.
227. Sul Y, Johansson CB, Jeong Y, Wennerberg A, Albrektsson T. Resonance frequency and removal torque analysis of implants with turned and anodized surface oxides. *Clin Oral Implants Res*. 2002;13(3):252–9.
228. Chen X, Schriver M, Suen T, Mao SS. Fabrication of 10 nm diameter TiO₂ nanotube arrays by titanium anodization. *Thin Solid Films*. 2007;515(24):8511–4.

229. Prando D, Brenna A, Bolzoni FM, Diamanti M V, Pedferri M, Ormellese M. Electrochemical anodizing treatment to enhance localized corrosion resistance of pure titanium. *J Appl Biomater Funct Mater*. 2017;15(1):19–24.
230. Wang T, Wang L, Lu Q, Fan Z. Changes in the esthetic, physical, and biological properties of a titanium alloy abutment treated by anodic oxidation. *J Prosthet Dent*. 2019;121(1):156–65.
231. Acar A, İnan Ö, Halkacı S. Effects of airborne-particle abrasion, sodium hydroxide anodization, and electrical discharge machining on porcelain adherence to cast commercially pure titanium. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater*. 2007;82(1):267–74.
232. Alivov Y, Pandikunta M, Nikishin S, Fan ZY. The anodization voltage influence on the properties of TiO₂ nanotubes grown by electrochemical oxidation. *Nanotechnology*. 2009;20(22):225602.
233. Park IS, Lee MH, Bae TS, Seol KW. Effects of anodic oxidation parameters on a modified titanium surface. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater An Off J Soc Biomater Japanese Soc Biomater Aust Soc Biomater Korean Soc Biomater*. 2008;84(2):422–9.
234. Cortes FJQ, Arias-Monje PJ, Phillips J, Zea H. Empirical kinetics for the growth of titania nanotube arrays by potentiostatic anodization in ethylene glycol. *Mater Des*. 2016;96:80–9.
235. Macak JM, Schmuki P. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. *Electrochim Acta*. 2006;52(3):1258–64.
236. Balaur E, Macak JM, Taveira L, Schmuki P. Tailoring the wettability of TiO₂ nanotube layers. *Electrochem commun*. 2005;7(10):1066–70.
237. Steiner M, Mitsias ME, Ludwig K, Kern M. In vitro evaluation of a mechanical testing chewing simulator. *Dent Mater*. 2009;25(4):494–9.
238. Lombardo GHL, Nishioka RS, Souza ROA, Michida SMA, Kojima AN, Mesquita

- AMM, et al. Influence of surface treatment on the shear bond strength of ceramics fused to cobalt–chromium. *J Prosthodont Implant Esthet Reconstr Dent*. 2010;19(2):103–11.
239. Della Bona A, Van Noort R. Shear vs. tensile bond strength of resin composite bonded to ceramic. *J Dent Res*. 1995;74(9):1591–6.
240. Hammad IA, Talic YF. Designs of bond strength tests for metal-ceramic complexes: review of the literature. *J Prosthet Dent*. 1996;75(6):602–8.

