

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NiCrMo ve CoCrMo DENTAL MALZEMELERİN KOROZYONUNA YAPAY
AĞIZ ORTAMINDA FLORÜR İYONLARININ ETKİSİ

Emrah DOLOVAC

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2024

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NiCrMo ve CoCrMo DENTAL MALZEMELERİN KOROZYONUNA YAPAY AĞIZ ORTAMINDA FLORÜR İYONLARININ ETKİSİ

Emrah DOLOVAC

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

Günümüzde, metalik dental malzemeler biyouyumlu olmaları sebebiyle diş hekimliğinde ortodontik tedavilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak günlük yaşamda diş macunları, ilaçlar, gıdalar ve özellikle soğuk-sıcak içecekler ($\text{pH} < 7$) bu malzemelerin zamanla aşınarak korozyona uğramasına neden olmaktadır. Korozyon nedeniyle ağız ortamına geçen metal iyonları canlı doku içerisine nüfus ederek çeşitli alerjik hastalıklara yol açmaktadır. Bu nedenle, dental malzemelerin korozyonunu önlemek son derece önemlidir. Bu tezde, dental NiCrMo ve CoCrMo malzemelerle yapılan elektrokimyasal deneyler sitrik asit (1mM, 10mM, 50mM), üre (1mM, 10mM, 50mM) ve yapay tükürük ortamlarında florür iyonlarının etkisi ($\text{pH} 5.35$, $37 \pm 0.1^\circ\text{C}$) elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemine (EIS) göre, sitrik asit ortamda NiCrMo alaşımı/çözelti ara yüzünde yük transfer kontrolü bir reaksiyon yürürken CoCrMo alaşımında difüzyon kontrollü bir reaksiyon gerçekleşmiştir. Ayrıca sitrik asit ve üre derişimi arttıkça direnç azalmıştır. Flor iyonları varlığında ise bu direncin daha da azaldığı ortaya çıkmıştır. Yapay tükürük ortamında CoCrMo alaşımının empedans direnci ($\approx 15 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) NiCrMo alaşımına göre daha fazla ($\approx 13 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçları akım-potansiyel (TAFEL) eğrilerinden elde edilen veriler desteklemiştir. Elektrokimyasal yöntemlere göre, asidik yiyecek veya içeceklerin alınımında NiCrMo alaşımının daha dayanıklı olacağını ve yapay tükürük ortamında ise CoCrMo alaşımının daha uzun ömürlü olacağı sonuçlarına varılmıştır.

Eylül 2024, 46 sayfa

Anahtar Kelimeler: NiCrMo ve CoCrMo malzemeler, Dental korozyonu, Flor iyonları, Yapay ağız ortamı

ABSTRACT

Master Thesis

EFFECT OF FLUORIDE IONS IN THE ARTIFICIAL ORAL ENVIRONMENT ON THE CORROSION OF NiCrMo AND CoCrMo DENTAL MATERIALS

Emrah DOLOVAC

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

Today, metallic dental materials are widely used in orthodontic treatments in dentistry due to their biocompatibility. However, in daily life, toothpastes, medicines, foods and especially cold-hot drinks ($\text{pH} < 7$) cause these materials to wear and corrode over time. Metal ions passing into the oral environment due to corrosion penetrate into living tissue and cause various allergic diseases. Therefore, it is extremely important to prevent corrosion of dental materials. In this thesis, electrochemical experiments with dental NiCrMo and CoCrMo materials were investigated by electrochemical methods in citric acid (1mM, 10mM, 50mM), urea (1mM, 10mM, 50mM) and artificial saliva environments ($\text{pH} 5.35$, $37 \pm 0.1^\circ\text{C}$). According to the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method, a charge transfer controlled reaction was carried out at the NiCrMo alloy/solution interface in citric acid medium, while a diffusion controlled reaction took place on the CoCrMo alloy. In addition, the resistance (R_p) decreased with increasing concentrations of citric acid and urea. In the presence of fluorine ions, the R_p was found to decrease even more. The impedance resistance of CoCrMo alloy ($\approx 15 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) was higher than that of NiCrMo alloy ($\approx 13 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) in artificial saliva. These results were supported by the data obtained from current-potential (TAFEL) curves. According to electrochemical methods, it was concluded that NiCrMo alloy would be more durable in the ingestion of acidic food or beverages and CoCrMo alloy would be more durable in an artificial saliva environment.

September 2024, 46 pages

Key Words: NiCrMo and CoCrMo materials, Dental corrosion, Fluorine ions, Artificial oral environment

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında yol gösterici olan, bilgi ve deneyimlerini büyük bir özveriyle paylaşan, araştırmalarımda bana destek veren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Müşerref ÖNAL'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı) en içten teşekkürlerimi sunarım. Deneylerimin gerçekleştirilmesi ve yürütülmesi aşamalarında büyük katkıları olan, bilimsel bakış açımı geliştirmeme yardımcı olan Sayın Dr. Turan YANARDAĞ'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı) da özel bir teşekkür borçluyum. Sadece deneysel süreçlerde değil, karşılaştığım zorlukları aşmamda gösterdiği sabır ve bilgi paylaşımı ile bana verdiği güven, bu çalışmanın başarılı bir şekilde tamamlanmasında çok değerli bir rol oynadı. Onun yardımları olmadan bu tez eksik kalırdı. Kendisine tüm içtenliğimle teşekkür ederim

Bu süreçte en büyük desteği ise hiç kuşkusuz kıymetli eşimden aldım. Eşim, sabır ve anlayışıyla bana her adımda rehberlik ederken, gösterdiği fedakârlıklarla beni hep ileriye taşıdı. Zamanından, enerjisinden ödün vererek, her konuda yanımda olmayı sürdürdü. Bu tez, yalnızca akademik bir başarı değil, aynı zamanda birlikte verdiğimiz emeklerin bir sonucu olarak doğdu. Onun koşulsuz desteği, bu yolculuğu daha anlamlı ve mümkün kıldı. Ayrıca, beni her zaman cesaretlendiren ve güç veren sevgili aileme de en derin teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi, hayatımızın en büyük mutluluğunu yakında getirecek olan, sevgili kızımız Meryem'e ithaf ediyorum. Hayatın ona sağlık, mutluluk ve başarı getirmesini dilerim.

Emrah DOLOVAC
Ankara, Eylül 2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 Korozyon Tanımı ve Önemi	3
2.2 Korozyon Mekanizması.....	3
2.3 Korozyon Çeşitleri	4
2.4 Korozyon Önleme Yöntemleri	5
2.5 Korozyon Hızının Belirlenmesi.....	6
2.5.1 Kütle kaybı yöntemi (KK)	6
2.5.2 Gaz ölçüm yöntemi.....	7
2.5.3 Tafel ekstrapolasyonu yöntemi	8
2.5.4 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi (EIS)	8
2.6 Nikel, Kobalt, Krom ve Molibden Metalleri.....	9
2.7 Krom-Kobalt Alaşımlarının Biyouyumluluğu ve Korozyon Davranışları ..	11
2.8 Biyomalzeme Sektöründe Kullanılan Kobalt-Krom Alaşımları.....	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM	14
3.1 Çalışma Elektrotların Hazırlanması	14
3.2 Yardımcı Elektrotlar	15
3.3 Elektrokimyasal Sistemin Kurulması	16
3.4 Elektrokimyasal Korozyon Hücresi.....	17
3.5 Stern-Geary Eşitliği	18
3.6 Çalışma Çözeltilerinin Hazırlanması.....	19
3.6.1 Yapay ağız ortamının hazırlanması	19
3.6.2 Sodyum florür (NaF) çözeltisinin hazırlanması.....	19
3.6.3 Hidroklorik asit (HCl) çözeltisinin hazırlanması	20
3.6.4 Sitrik asit çözeltilerinin hazırlanması	20

3.6.5 Üre çözeltilerinin hazırlanması	21
3.6.6 Yapay tükürük çözeltisinin hazırlanması.....	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	22
4.1 NiCrMo Alaşımının Sitrik Asit (CA) ve %1NaF Ortamındaki Deneyleri..	22
4.1.1 Potansiyel-zaman (OCP) değişimi	22
4.1.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri	23
4.1.3 Akım-potansiyel (TAFEL) eğrileri	24
4.2 NiCrMo Alaşımının Üre ve %1NaF Ortamındaki Deneyleri	25
4.2.1 Potansiyel-zaman (OCP) değişimi	25
4.2.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri	26
4.2.3 Akım-potansiyel (TAFEL) eğrileri	27
4.3 NiCrMo Alaşımının Yapay Tükürük ve %1NaF Ortamındaki Deneyleri .	28
4.3.1 Potansiyel-zaman (OCP) değişimi	28
4.3.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri	29
4.3.3 Akım-potansiyel (TAFEL) eğrileri	30
4.4 CoCrMo Alaşımının Sitrik Asit (CA) ve %1NaF Ortamındaki Deneyleri.	32
4.4.1 Potansiyel-zaman (OCP) değişimi	32
4.4.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri	33
4.4.3 Akım-potansiyel (TAFEL) eğrileri	34
4.5 CoCrMo Alaşımının üre ve %1NaF Ortamındaki Deneyleri	35
4.5.1 Potansiyel-zaman (OCP) değişimi	35
4.5.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri	36
4.5.3 Akım-potansiyel (TAFEL) eğrileri	37
4.6 CoCrMo Alaşımının Yapay Tükürük ve %1NaF Ortamındaki Deneyleri.	38
4.6.1 Potansiyel-zaman (OCP) değişimi	38
4.6.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri	39
4.6.3 Akım-potansiyel (TAFEL) eğrileri	40
5. SONUÇ	42
KAYNAKLAR.....	44

SİMGELER DİZİNİ

i_{kor}	Korozyon Hızı
R_p	Polarizasyon Direnci
Bc	Katodik Tafel Eğimi
Ba	Anodik Tafel Eğimi
S-G	Stern-Geary
Δm	Kütle Kaybı
n	Elektron Sayısı
M	Mol Kütlesi
F	Faraday Sabiti
S	Yüzey Alanı
Δt	Zaman aralığı
TSE	Türk Standardları Enstitüsü
DIN	Alman Standardizasyon Enstitüsü
ASTM	Amerikan Malzeme ve Testler Derneği

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Aynı çapta ve farklı uzunlukta NiCrMo (Çap: 2 mm, uzunluk 6.0 cm) ve CoCrMo alaşımlarının (Çap: 2 mm, uzunluk 5.5 cm) gösterimi	14
Şekil 3.2 Yardımcı elektrotlar a) Klor iyonları ile doygün (4M, BASi) hale getirilmiş gümüş- gümüş (Ag/AgCl) referans ve b) Karşıt elektrotlarının gösterimi.....	16
Şekil 3.3 Laboratuvar ortamında kurulan elektrokimyasal deney sistemi A) CHI 660 B Potansiyostat/Galvanostat B) RD-2 Döner Disk Elektrot C) PolyScience Termostat, Model 9106, USA.....	17
Şekil 3.4 Korozyon Hücresi a) Referans Elektrot (Ag/AgCl) b) Çalışma Elektrodu (NiCrMo, CoCrMo) c) Karşıt Elektrot (Pt)	18
Şekil 4.1 NiCrMo alaşımının 1mM, 10mM, 50mM sitrik asit ve %1NaF ortamındaki potansiyellerin zamanla değişimi.....	22
Şekil 4.2 NiCrMo alaşımının 1mM, 10mM, 50mM sitrik asit ve %1NaF ortamındaki empedans eğrileri	23
Şekil 4.3 NiCrMo alaşımının 1mM, 10mM, 50mM sitrik asit ve %1NaF ortamındaki akım-potansiyel eğrileri.....	24
Şekil 4.4 NiCrMo alaşımının 1mM, 10mM, 50mM üre ve %1NaF ortamındaki potansiyellerin zamanla değişimi.....	25
Şekil 4.5 NiCrMo alaşımının 1mM, 10mM, 50mM üre ve %1NaF ortamındaki empedans eğrileri	26
Şekil 4.6 NiCrMo alaşımının 1mM, 10mM, 50mM üre ve %1NaF ortamındaki akım-potansiyel eğrileri.....	27
Şekil 4.7 NiCrMo alaşımının yapay tükürük ve %1NaF ortamındaki akım-potansiyel eğrileri.....	28
Şekil 4.8 CoCrMo alaşımının 1mM, 10mM, 50mM sitrik asit ve %1NaF ortamındaki potansiyellerin zamanla değişimi.....	29
Şekil 4.9 CoCrMo alaşımının 1mM, 10mM, 50mM sitrik asit ve %1NaF ortamındaki empedans eğrileri	30
Şekil 4.10 CoCrMo alaşımının 1mM, 10mM, 50mM sitrik asit ve %1NaF ortamındaki akım-potansiyel eğrileri.....	32
Şekil 4.11 CoCrMo alaşımının 1mM, 10mM, 50mM üre ve %1NaF ortamındaki potansiyellerin zamanla değişimi.....	33

Şekil 4.12 CoCrMo alaşımasının 1mM, 10mM, 50mM üre ve %1NaF ortamındaki empedans eğrileri	34
Şekil 4.13 CoCrMo alaşımasının 1mM, 10mM, 50mM üre ve %1NaF ortamındaki akım-potansiyel eğrileri.....	35
Şekil 4.14 CoCrMo alaşımasının yapay tükürük ve %1NaF ortamındaki akım-potansiyel eğrileri.....	36
Şekil 4.15 CoCrMo alaşımasının 1mM, 10mM, 50mM üre ve %1NaF ortamındaki akım-potansiyel eğrileri.....	37
Şekil 4.16 CoCrMo alaşımı için yapay ağız ortamında yapay tükürük ve %1 NaF varlığında potansiyelin zamanla değişimi	38
Şekil 4.17 CoCrMo alaşımı için yapay ağız ortamında yapay tükürük ve %1 NaF varlığında empedans eğrileri.....	39
Şekil 4.18 CoCrMo alaşımı için yapay ağız ortamında yapay tükürük ve %1 NaF varlığındaki akım-potansiyel eğrileri	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 CoCrMo ve NiCrMo alaşımlarının fiziksel özellikleri.....	13
Çizelge 4.1 NiCrMo alaşımı için 1mM, 10mM ve 50mM sitrik asit (CA), 1mM, 10mM ve 50mM üre ve yapay tükürük (YT) ortamlarında ilave edilen %1 NaF iyonları varlığında akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.....	31
Çizelge 4.2 NiCrMo alaşımı için 1mM, 10mM ve 50mM sitrik asit (CA), 1mM, 10mM ve 50mM üre ve yapay tükürük (YT) ortamlarında ilave edilen %1 NaF iyonları varlığında akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.....	41

1. GİRİŞ

Bireylerin hayatta kalabilmesi için beslenmesi herkes tarafından bilinen bir gerçektir. Canlı organizmada sayısız biyolojik reaksiyonların yürümesi için de beslenme bir gerekliliktir. Doğru beslenmenin ilk şartı sağlam bir diş ve çene yapısıdır. Maalesef trafik kazası veya iş kazası gibi sonradan meydana gelen diş ve çene yapılarının hasar alması bu durumu zorlaştırır. Bu sebeple bireyler diş yerine implant ve çene yerine ise diş teli takmayı tercih etmektedir. Bu da günümüzde halen metallere vazgeçilmediğini göstermektedir. Diş hekimliğinde metal alaşımları (Ni-Cr, Co-Cr) diş ve çene restorasyonları için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Da Silva, C.G., 2009, Sedat Gueler, vd., 2015, Daniela Covaciu Romoñi, vd., 2015, Hae Ri Kim, vd., 2016, Maria Kassapidou, vd., 2020). Ancak ağız içerisine yerleştirilecek metal veya alaşımları tükürüğün, içecek ve yiyeceklerin etkisiyle deformasyona uğraması kaçınılmazdır. Bilim dünyasında metallerin korozyonu olarak bilinen bu hasar, alaşımların bulunduğu çevrenin etkisi ile kimyasal tepkimelerle aşınması sonucu önce yüzeyinde başlayan ve daha sonra giderek derinliklere doğru ilerleyen doğal bir olaydır (Van Noort R. vd, 1987). Ağız içinde kullanılacak metal veya alaşımların seçimi, biyouyumluluk, mekanik dayanım ve korozyon direnci açısından önemlidir.

Ağız içinde kullanılması düşünülen bir malzemenin hem biyolojik hem de kimyasal yönden uyumlu olması bekleneneğinden kimyasal, biyolojik ve mekanik uyumsuzluğun var olduğı durumlarda canlı sistemi bu durumdan olumsuz etkilenecektir (M. Metikos-Hukovic, vd., 2007). Bu yüzden alaşımlar oluşturulurken biyouyumluluk sağlayan, korozyon direnci yüksek daha soy metallerin yanında yüzeylerinde kolayca kararlı pasif oksit tabakası oluşturabilecek metaller tercih edilmelidir (Jacobs J.J., vd., 1988, Jenkins, G.N., vd., 1978, Kazancıoğlu H.O, vd., 2014). Dolayısıyla bir metalin korozyon davranışı alaşımların kristal yapısı, metal içeriğı, tükürüğün içeriğı ve tamponlanma kapasitesi, oral hijyen, dental malzemede biriken bakteri etkisi, beslenme alışkanlıkları, pasivasyon, kompozisyon, tesviye ve polisaj işlemleri gibi birçok faktörden etkilenebilmektedir (Kedici SP vd.,1998). Kobalt, krom ve bunların alaşımları, dental malzeme üretiminde sıkça kullanılır. Kıymetsiz metal alaşımlarına, direnç ve maliyet avantajlarından dolayı talep artmıştır. Ancak, bu

alaşımlar biyolojik uyumsuzluk ve korozyona yatkınlık gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, günümüzde doku uyumu ve korozyona dayanıklılık açısından kobalt ve krom alaşımları alternatif malzemeler olarak tercih edilmektedir (Reclaru L. vd., 1994, 2012).



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Korozyon

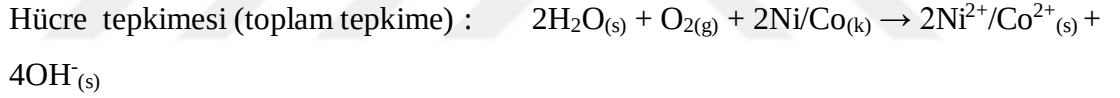
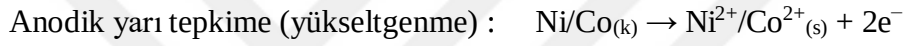
Korozyon, metal ve metal alaşımlarının çeşitli faktörlerle yüzeylerinde reaksiyonların gerçekleşmesi sonucunda aşınma, çürüme, yenme ve kemirme olarak tanımlanabilir. Bu faktörler arasında su, tuz, oksijen, asit ve bazlar gibi örnekler verilebilir. Metal malzemelerin yüzeyindeki bu reaksiyonlar genellikle metalin oksitlenmesi sonucu, kararmasına veya paslanmasına neden olur. Örneğin, demirin korozyonu, havadaki oksijen ile temas ettiğinde havadaki nem ile birlikte demir oksit (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) veya demir hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) oluşturarak gerçekleşir. Korozyon, metal yapıların dayanıklılığını azaltabilir, estetik görünümünü bozabilir ve nihayetinde yapısal hasara yol açabilir. Dental alaşımların korozyonu ise çeşitli faktörlerle artış gösterebilir. Bu faktörler, ağız içindeki asidik ortam ve tükürükte bulunan elektrolitler, metal yüzeylerde reaksiyona neden olarak korozyonu hızlandırabilir. Korozyonu önlemek için koruyucu kaplamalar, pas önleyici maddeler, galvanizasyon gibi yöntemler kullanılabilir. Ayrıca, malzeme seçimi ve düzenli bakım da korozyonun etkilerini azaltmada önemli rol oynar.

2.2 Korozyonun Mekanizması

Metal ve metal alaşımlarının yüzeyleri üzerindeki farklı iki bölge, kendi aralarında potansiyel bir fark oluşturur. Potansiyeli daha negatif (aktif) olan ve yükseltgenmenin olduğu bölge anodik, potansiyeli daha pozitif (soy) olan diğer bölge ise indirgenmenin olduğu yer, katodik bölgedir. Anodik ve katodik bölgelerin oluşmasıyla korozyon meydana gelir. Burada anot bölgesi yüksek enerjili katot bölgesi ise düşük enerjilidir. Enerji doğal olarak yüksek enerjili bölgeden düşük enerjili bölgeye yer değiştirir. Anot ve katot bölgelerinde meydana gelen bileşiklere ise “korozyon ürünleri” denmektedir. Bu ürünlerin malzeme yüzeyinde birbiriyle etkileşimleri olasıdır. Bu durumda korozyon ürünleri gözle görülebilir duruma da gelebilir.

Potansiyel farkının oluşum nedenleri metal veya ortamla ilgili olarak şu şekilde gruplandırılabilir: Metalin veya alaşımın kendi bünyesindeki yapısal, kimyasal, mekanik veya ısıf farklılıklar gösteren bölgeleri arasında potansiyel farkı oluşabilir. Farklı iki metal veya alaşımın birbirine teması ile ortamdaki bileşenlerden katodik olarak indirgenebilen bileşenlerin konsantrasyonunun metalin değişik bölgelerinde farklı olması (konsantrasyon hücresi) potansiyel farkı oluşturabilir. Metalin farklı oranlarda bulunduğu bölgelerin oluşması da potansiyel fark oluşturabilir.

Korozyon hücresini oluşturan anodik ve katodik reaksiyonlar, nikel ve kobalt metalleri için aşağıdaki reaksiyonlar yazılabilir.



Katotta oluşan hidroksit (OH^{-}) anyonları anoda doğru hareket ederken, katoda hareket eden demir (Co^{2+}) katyonlarıyla karşılaşır. Bu iyonlar birleşerek demir (II) hidroksit $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ oluştururlar. Oluşan demir (II) hidroksit hemen çözelti içerisindeki oksijenle birleşerek, pas olarak adlandırılan demir (III) hidroksiti oluşturur. Anot bölgesinde yükseltgenme olayı sonucunda metalin çözünmesi, serbest elektronların sayısı ile orantılı olarak değişmektedir. Anodik bölgeden katoda giden akım şiddetinde bir azalma, metal yüzeyindeki çözünmenin ya da korozyonun yavaşladığını ifade eder.

2.3 Korozyon Çeşitleri

Farklı metaller, bulundukları ortamın koşullarına bağılı olarak farklı şekillerde korozyona uğrarlar. Bilinen korozyon çeşitleri pas korozyonu, galvanik korozyon,

toprak korozyonu ve yüzey korozyonudur. Pas korozyonu, genellikle demir ve çelik malzemelerin oksijenle reaksiyonu sonucu ortaya çıkar. Pas, yüzeyde kahverengi bir tabaka oluşturarak metalin görüntüsünü bozar ve metalin zayıflamasına neden olur. Galvanik korozyon, birbiriyle temas halinde olan farklı metal türleri arasında elektrokimyasal reaksiyon sonucu meydana gelir. Örneğin dış telelerinin birbirine temas ettiği noktada galvanik korozyon meydana gelir. Bu, daha aktif olan bir metalin daha az aktif olan bir metal üzerinde korozyon oluşturmaktan kaynaklanır. Yüzey korozyonu, genellikle atmosferdeki nem ve kirleticiler nedeniyle metal yüzeyin zamanla bozulmasıdır. Yüzeyde renk değişiklikleri ve paslanma belirtileri görülebilir. Toprak korozyonu, metalin toprakla teması sonucu ortaya çıkar. Elektriksel iletkenlik, nem ve toprak bileşenleri bu tür korozyonun oluşumunu etkiler. Bu korozyon türleri, malzemelerin maruz kaldığı çevresel etkenlere bağlı olarak farklılık gösterir. Korozyon çeşitleri ayrı ayrı meydana geldiği gibi oluşumları birlikte de olabilir.

2.4 Korozyonu Önleme Yöntemleri

Korozyonu önlemenin çeşitli yöntemleri bulunmaktadır. Korozyon, metal malzemelerin doğal düşmanıdır ve bu süreci kontrol altında tutmak, endüstriyel, mühendislik ve sağlık uygulamalarında (dış hekimliğinde) hayati bir öneme sahiptir. Başta malzeme seçimi olarak korozyona daha dayanıklı malzemelerin seçimi önemlidir. Paslanmaz çelik, dental alaşımlar, alüminyum gibi malzemeler korozyona karşı dirençlidir. Doğru malzemenin seçimi, uzun ömürlü ve dayanıklı yapılar inşa etmemize olanak tanır. Elektrokimyasal bir yöntem olan katodik koruma ise metallerin korozyona karşı korunmasında etkili bir yol sunar. Bu teknik, metalin yüzeyini negatif bir potansiyelde tutarak korozyon oluşumunu engeller. Ayrıca katodik koruma yöntemiyle malzemenin yüzeyini kaplayan koruyucu tabakalar (boyama, cilalama vb) korozyon direncini artırabilir. Bu tabakalar genellikle epoksi, poliüretan veya galvanizasyon gibi malzemelerden oluşur. Yüzey kaplamaları, çeşitli inhibitörler yardımıyla çevresel etkilere karşı bir bariyer oluşturarak korozyonu azaltır. Katodik korumanın tam tersi olan anodik koruma, metalleri pozitif bir potansiyelde tutarak korozyonu engeller. Kurban edilen (sacrificial anode) anotlar kullanılarak metalin korunması sağlanır, bu anotlar zaman içinde bozulurlar ve kendi kendini feda ederler.

Yapılan düzenli bakım, potansiyel korozyon bölgelerinin erken tespiti ve müdahaleyi sağlar. Düzenli temizlik, kaplama kontrolü ve gerekirse onarımlar, malzemelerin uzun ömürlü olmasına yardımcı olur. Bu yöntemlerin bir araya getirilmesi, korozyonla mücadelede etkili bir strateji oluşturabilir. Unutulmamalıdır ki korozyonla mücadele, sadece mühendislik problemleriyle değil, aynı zamanda ekonomik ve sağlık açıdan da önemli bir konudur.

2.5 Korozyon Hızının Belirlenmesi

Korozyon hızını belirlemenin birçok yöntemleri vardır. Metal malzemeler bulundukları ortam koşullarından fiziksel ve kimyasal olarak köklü bir değişime uğrayarak dayanıklılığını önemli derecede yitirir. Bu malzemelerin aşınarak çözünmesi ister endüstride olsun ister sağlık alanında olsun ciddi ekonomik kayıplara sebep olur. Korozyon hızının belirlenme yöntemlerinin tümü güvenilir olup herhangi bir yöntem kullanılabilir. Bu önlemlerin zamanında ve doğru tespit edilmesi son derece isabetli bir karar olur. Bu yöntemler ‘Kütle kaybı metodu (KK)’, ‘Gaz ölçüm yöntemi (GÖY)’, ‘Tafel ekstrapolasyonu yöntemi (TAFEL)’, ‘Lineer polarizasyon yöntemi (LPR)’ ve ‘Alternatif akım empedans ölçme yöntemi (EIS)’ şeklinde sıralanabilir.

2.5.1 Kütle kaybı metodu (KK)

Kütle kaybı yöntemi (KK), kimyasal bir yöntemdir. Atmosferde uzun süre kaderine terk edilmiş bir metalik malzemenin (demir, çinko, bakır, gümüş vb) korozyona uğramadan önce ve korozyona uğradıktan sonra kütlesindeki değişimi ölçmeye dayalı bir yöntemdir. Bu yöntemle korozyon hızı hesaplanabilir. Korozyon hızı, metalik bir malzemenin belirli bir süre boyunca maruz kaldığı ortam koşullarında fiziksel ve kimyasal aşınma sonucu kaybettiği kütleyi gram veya miligram cinsinden hesaplanarak belirlenir. KK metodu, korozyon hızının bir göstergesi olarak kullanılarak metal ve alaşımlarının korozyona karşı dayanıklılığı ve ömrü hakkında bilgi verir. Bu yöntem en ilkel olmasına rağmen halen literatürde güvenilir bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bu metoda göre metalin çözünmesi litre başına kütlece 0.06 mg değerinden daha az olsa da korozyonun meydana geldiği kabul edilir. Korozyon hızı (i_{kor}), birim zamanda

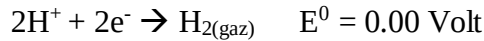
birim yüzeyde meydana gelen kütle kaybının gram cinsinden alınarak Eşitlik-1 önerilmiştir.

$$i_{kor} = \frac{\Delta m \cdot n \cdot F}{M \cdot S \cdot \Delta t} \quad \text{Eşitlik-1}$$

Bu eşitlikte metal malzemenin mol kütlesi M , bu malzemenin yüzey alanı S , korozyona uğradığı süre zarfı Δt , kütle değişimi Δm , malzemenin elektron kaybı n ve Faraday sayısı (96485 Kulon) F olmak üzere korozyon hızı hesaplanabilir. Bu yöntem metalin korozyona uğraması zaman aldığından hemen sonuç vermez. Bu sebeple daha kısa sürede korozyon hızı verisine ulaşmak amacıyla elektrokimyasal yöntemlere başvurulur.

2.5.2 Gaz ölçüm yöntemi

Gaz ölçüm yöntemi elektrokimyasal bir yöntemdir. Laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen malzeme üzerindeki elektrokimyasal değişimleri izleyerek korozyon hızı belirlenir. Bu yöntemler hızlı ve kesin sonuç verdiği için ve malzemenin elektrokimyasal özelliklerini ortaya koyduğundan daha çok tercih edilmektedir. Korozyon sırasında metallerin yükseltgenmesi veya indirgenmesi söz konusu olduğu durumda çözeltide indirgenmenin veya yükseltgenmenin öncelik sırasına göre metal yüzeyinde gaz çıkışları görülebilir. Bu durumda meydana gelen hidrojen (H_2) miktarı tespit edilerek korozyon hızına ulaşılabilir. Hidrojen çıkışına ait reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Sulu ortamda gerçekleşen bir elektrokimyasal deneyde akımın neredeyse değişmediği durumda gaz çıkışı söz konusu olur. Korozyon esnasında oluşan hidrojen veya oksijen miktarı ölçülerek gaz ölçüm yöntemi ile korozyon hızı belirlenebilir.

2.5.3 Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Tafel ekstrapolasyonu yöntemi (TAFEL), elektrokimyasal bir yöntemdir. Metal veya alaşım malzemeleri üzerine uygulanan potansiyele karşı akım ölçülerek akım-potansiyel eğrilerinden polarizasyon direnci, korozyon hızı (i_{kor}), korozyon potansiyeli, anodik ve katodik TAFEL eğrilerinin eğimleri (β_a , β_c) bu eğriler üzerinden CHI 660B potansiyostat cihazından (Austin, USA) verilerin alındığı elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu eğriler, korozyon hızını ve elektrokimyasal reaksiyonların hızını belirlemek için halen yaygın kullanılmaktadır. Bu yöntemde açık devre potansiyelinden (E_{ocp}) elde edilen denge potansiyelin 300 mV anodik ve 300 mV katodik yönde potansiyel uygulanarak akım değişimi ölçülmektedir. Elde edilen anodik ve katodik eğrilere çizilen doğruların ekstrapolasyonu alınır. Alınan bu doğruların kesişim noktasına karşılık gelen akım, korozyon akımı ve bu noktaya karşılık gelen potansiyel ise korozyon potansiyelidir. Korozyon akımının malzeme yüzeyinin alanına oranlanması sonucu korozyon hızı bulunur. Korozyon potansiyelinin anodik veya katodik yöne kayması korozyon hızı ile ilişkilendirilerek malzeme yüzeyinde meydana gelen reaksiyonun mekanizması belirlenebilir. Mekanizmanın tam olarak anlaşılması için buradaki bilgi yetmez elektrokimyasal empedans eğrilerinden elde edilen dirençleri de dikkate almak gerekir.

2.5.4 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), alternatif akım uygulanarak malzeme üzerindeki elektrokimyasal etkileşimlerin frekans spektrumunu ölçen bir tekniktir. Bu spektrum, korozyon hızı ve malzemenin elektrokimyasal direncini değerlendirmek için analiz edilir. Elektrokimyasal yöntemler, malzeme yüzeyindeki elektrokimyasal değişimleri inceleyerek korozyon hızı ve direncini belirleme avantajına sahiptir. Bu teknikler, malzemenin çeşitli koşullar altında nasıl davrandığını anlamak ve koruyucu tedbirleri planlamak için önemlidir. Belirli bir frekans aralığında alternatif akım uygulanır. Genellikle geniş bir frekans aralığı kullanılarak spektrum elde edilir. Seçilen frekansta alternatif akım uygulanır. Bu, elektrodun yüzeyindeki elektrokimyasal

etkileşimleri tetikler. Uygulanan akım ve alınan gerilim arasındaki ilişki ölçülerek empedans spektrumu oluşturulur. Bu spektrum, frekansa bağlı olarak elektrodun empedansını gösterir. Nyquist ve Bode Diyagramları: Elde edilen veriler, Nyquist ve Bode diyagramları gibi grafiklerle görselleştirilir. Bu grafikler, malzemenin elektrokimyasal özelliklerini anlamak için kullanılır. Empedans spektrumu, malzemenin direncini, kapasitansını ve endüktansını içeren bilgileri sağlar. Bu veriler, korozyon hızını ve elektrokimyasal özellikleri değerlendirmek için analiz edilir. EIS, açık devre potansiyeli başlangıç potansiyeli olmak üzere (E_{ocp}) geniş frekans (0.001Hz-100kHz) aralığında çalışabilme yeteneği ve non-invaziv olması nedeniyle korozyon çalışmalarında ve malzeme karakterizasyonunda etkili ve yaygın kullanılan bir yöntemdir.

2.6 Nikel, Kobalt, Krom ve Molibden Metalleri

Kobaltın, atom kütlesi 58,93 g/mol, atom numarası 27'dir. Kobaltın kristal yapısı genellikle kübik, masif, kompakt ve taneseldir. Sertliği 5-5.5, yoğunluğu 8,90 g/cm³'tür. Dövülgen bir katılığa sahip, gri renkli, metalik parlaklıktadır. Erime noktası 1495°C, kaynama noktası 2927°C'dir ve 300°C oksitlenir; oksitlenme kabiliyeti demirden azdır. En iyi bilinen mineralleri Skutterudit ((Co,Ni)As₃) ve Kobaltit (CoAs)'tir. Kobaltın ortalama olarak en yüksek bulunduğu kayalar sırasıyla ultramafik kayalar (dünit, serpantinit (110 ppm), mafik magmatik kayalar, bazalt (47 ppm), şeyl (19 ppm) ve granit (3 ppm) şeklindedir. Kobalt esas olarak sülfidler, kobalt içeren demir sülfidler, sülfö-arsenürler ve arsenürler olarak gözlense de ikincil olarak karbonat ve diğer mineral tiplerinde de bulunur. Ayrıca az miktarda nikel ve bakır cevherinde bulunur. Diğer elementlerden ayrılması zor olduğundan, saf kobalt elde etmek için çok fazla işlem gerektirir. Yerkabuğunda %0,001 oranında yer alan kobalt; demir, nikel, bakır, çinko ve mangan gibi cevherlerden bir yan ürün olarak sağlanır. Saf kobaltın maden halinde kullanıldığı yerler az olup farklı alaşımların bileşiminde yüksek oranlarda kullanılır (Zonglian Huang, vd., 2023).

Kobalt serbest bir element olarak bulunmaz, ancak yer kabuğundaki minerallerde bulunur. Kobalt cevherleri arasında eritrit, kobaltit, skutterudit ve glokodot bulunur (Xin Huang, vd., 2022). Kobaltın çoğu Afrika'da çıkarılır ve nikel, bakır, gümüş, kurşun ve demir dahil olmak üzere diğer metallerin madenciliğinin bir yan ürünüdür. Dünyanın en büyük kobalt üreticileri Demokratik Kongo Cumhuriyeti, Çin anakarası, Zambiya, Rusya ve Avustralya'dır. Finlandiya, Azerbaycan ve Kazakistan'da da bulunur. Dünya üretimi yılda 17.000 tondur.

Krom elementi sembolü "Cr" olup periyodik cetvelin 4'üncü periyodunun 6B grubunda bulunan bir geçiş elementidir. Oda sıcaklığında katı fazda bulunmaktadır. Atom numarası 24 olup atom ağırlığı ise 51.9961'dir. Krom, geçiş metallerinin çoğuna kıyasla nispeten düşük olan 1907°C'lik (3465 °F) bir erime noktasına sahiptir. Bununla birlikte kaynama noktası 2671°C (4840°F) olduğundan, en düşük üçüncü kaynama noktasına sahip olan geçiş metali olarak bilinir (Alexandra Banu, vd., 2017).

Krom; parlak, kırılğan ve sert bir metaldir. Rengi gümüş gridir ve çok cilalanabilir. Havada kararmaz, ısıtıldığında canlanır ve yeşil krom oksidi oluşturur. Krom, oksijen varlığında kararsızdır; hemen oksijeni geçirmeyen ve altındaki metali koruyan ince bir oksit tabakası oluşturur. Krom bileşiklerinin tümü canlı renklidir ve pigment olarak kullanılır. Bu parlak renkler; yeşil, sarı, kırmızı ve turuncudur.

Krom, Dünya'nın kabuğunda bulunan en yaygın 21. elementtir, ancak serbest metal formunda bulunmaz. Krom, kromit (FeCr_2O_4) cevheri olarak çıkarılır. Krom cevherleri bugün Güney Afrika, Zimbabve, Finlandiya, Hindistan, Kazakistan ve Filipinler'de çıkarılmaktadır. Toplam 14 milyon ton kromit cevheri çıkarılmaktadır. Rezervlerin 1 milyar ton civarında olduğu ve Grönland, Kanada ve ABD'de kullanılmayan birikimler olduğu tahmin edilmektedir.

Molibden, yüksek ısı iletkenlik, yüksek ısı dayanım ve düşük termal genleşme gibi birçok alanda kullanılabilecek üstün özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinin yanında çeliklerin de mekanik ve fiziksel özelliklerini arttıran bir alaşım elementidir. Alaşım

elementi olarak ilave edildiği çeliğin sertleŖebilme kabiliyetini arttırır ve tavlama sonrası gevrekliği önleyici yönde rol oynar. Günümüzde de molibden gerek otomotiv sektöründe gerekse kimya, metalürji dallarında kullanılan en önemli metallerdendir.

Dünya rezervlerinde, yaklaşık 10 eŖit mineralde var olduğu bilinen molibden, endüstriyel anlamda sadece molibdenit (MoS_2) minarelinden elde edilebilmektedir. Molibden içeren diğer önemli mineraller ise; vulfenit (PbMoO_4), povellit ($\text{Ca}(\text{MoO}_4)$) ve ferromolibdittir ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Dünya molibden üretiminin %95'ten fazlası porfiri bakır-molibden ve porfiri molibden yataklarından sağlanır. Bunun dıŖında, kontak metamorfik yataklarda, kuvars damarlarında, pegmatit ve aplit dayklarında ve sedimanter kayalardaki tabaklı yataklarda da bulunabilmektedir.

Molibdenin, elik ve diğer metal alaŖımlarının mukavemetinde önemli bir rolü vardır. Mukavemeti sağlamasındaki en önemli unsur, yüksek ergime sıcaklığına sahip oluŖudur. Ayrıca, korozyon direncini de arttırması birçok alaŖımda kullanılmasını sağlamaktadır. Molibden manyetik geçirgenliği yüksek olan ferronikelerde, gaz tribünleri ve ateŖe dayanımın arandığı alaŖımlarda, yağlayıcılarda katkı elementi olarak, implant malzemesi olarak, kullanılan CoCrMo alaŖımlarında korozyon direnci sağlayıcı ve mukavemet verici olarak kullanılmaktadır (B. Henriques, vd., 2012, Gemma Herranz, vd, 2020).

2.7 Kobalt-Krom AlaŖımlarının Biyouyumluluğu ve Korozyon DavranıŖları

Kobalt alaŖımları biyouyumluluk açısından önemli bir konu olabilir. Ancak, unutulmaması gereken bir nokta vardır. Kobalt, doğada bulunan bir elementtir ve vücutta küçük miktarlarda bulunur. Bu miktarlar genellikle vitamin B12'nin bir parçası olarak alınır. Ancak, endüstriyel kullanım için üretilen kobalt alaŖımları, özellikle implant malzemeleri ve tıbbi cihazlar gibi biyolojik sistemlerle temas eden uygulamalarda, özel dikkat gerektirir. Kobaltın biyouyumluluğu, kullanıldığı form ve uygulama türüne bağlı olarak deđiŖebilir. Kobalt-krom alaŖımları, özellikle ortopedik implantlarda ve diŖ protezlerinde sıklıkla kullanılır. Bu alaŖımlar genellikle sağlam,

dayanıklı ve korozyona karşı dirençlidir. Ancak, kobalt bazlı malzemelerin bazı insanlarda alerjik reaksiyonlara neden olabileceği bilinmektedir (Baran, İ. vd., 2007, Reclaru, L., vd., 2012, Muhammad Yousaf, vd., 2023). Biyo-malzemelerin biyouyumluluğu, genellikle vücutla etkileşimde bulundukları ve uzun süre kalıcı oldukları durumlar göz önüne alınarak değerlendirilir. Bu nedenle, bir malzemenin biyouyumluluğunu değerlendirmek için çeşitli faktörler göz önüne alınmalıdır. Bu faktörler arasında malzemenin kimyasal bileşimi, yüzey özellikleri, korozyon direnci, mekanik dayanıklılık, alerjik özellikleri ve vücutta ne kadar süre kalacağı gibi faktörler bulunabilir (Hiyasad AS, vd., 2015, Xiaojuan Liana, vd., 2020).

2.8 Biyomalzeme Sektöründe Kullanılan Kobalt, Krom ve Kobalt-Krom Alaşımları

Canlı dokuya doğrudan temas halinde bulunan ve vücudun herhangi bir organı ile yer değiştirip onun fonksiyonunu yerine getirmeye yarayan yapay malzemelere biyomalzemeler denir. Hiçbir protez veya implant malzemesinin insan kemiğinin yerini tutamayacağı bir gerçektir (Tuncel, B, vd., 2008). İmplant malzemelerinin büyük bir çoğunluğu protez malzemenin kullanılacağı yere göre; yorulma ve aşınma dayanımı, tokluk, gerilme, korozyon direnci, biyouyumluluk, hafiflik, süngerimsi veya sert doku, ısıl iletkenlik, manyetiklik ve imalat özellikleri göz önüne alınarak DIN, ASTM ve TSE gibi standartlara göre hazırlanmaktadır. Metal protezlerin biyouyumluluğu, vücut içerisinde (invivo environment) korozyona uğramalarıyla ilgilidir. Biyouyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımı gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan; Titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve kobalt gibi metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür (Muhammad Yousaf, vd., 2023, Sudip Saha, vd., 2024). Metallerden kırık kemik parçalarının birleştirilmesinde; plaka ya da tek parça halinde kalça kemiği veya diz kapağı protezleri olarak, dişçilikte ise protez ve dolgu malzemesi olarak yararlanılır. Genel olarak kobalt esaslı alaşımlar yüksek aşınma direnci, yüksek sıcaklık direnci ve yüksek korozyon direncine sahip

malzemelerdir (Süleyman Hakan Tuna, vd.,2019). Kobalt esaslı alaşımların ilk medikal kullanımı; döküm yöntemiyle diş implantlarının elde edilmesi şeklinde olmuştur. Vücut içi ve vücut dışı yapılan birçok test, alaşımların biyouyumlu olduğunu ve cerrahi implantlar olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Biyouyumluluğu olan Co esaslı metalik alaşımların temelde iki tipi vardır. Bunlardan birincisi olan CoCr-Mo alaşımı dökümle şekillendirilir, ikincisi ise Co-Cr-Ni-Mo alaşımı olup sıcak haddelemeyle işlenir. Kobalt bazlı alaşımlar ağırlıkça %65 kobalt içerirler (Çataltepe Mahir, 2011, Daniel de Castro Girãoa, vd., 2020, Yanming Gan, vd., 2023). Molibden ince taneli bir yapı sağlayarak mekanik özellikleri iyileştirmektedir. Krom da, katı çözelti yaparak dayanımı artırır. Elastisite modülü paslanmaz çelikten daha büyüktür. Çekme mukavemeti ve korozyon direnci açısından CoCrMo ve NiCrMo alaşımlarının bir karşılaştırması **Çizelge 2.1**'de verilmiştir.

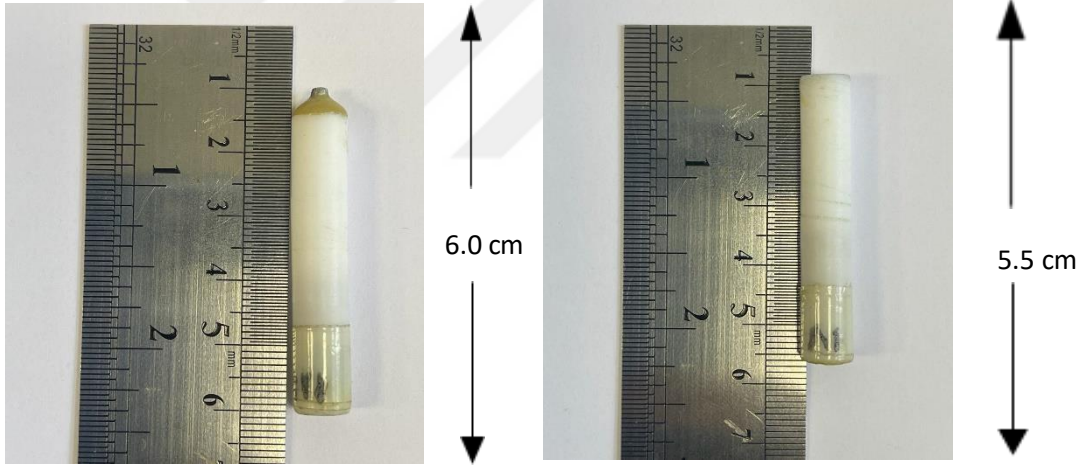
Çizelge 2.1 CoCrMo ve NiCrMo alaşımlarının bazı fiziksel özellikleri (ASTM International, 1990)

Özellikler	CoCrMo Alaşımı	NiCrMo Alaşımı
Çekme dayanımı	~900 MPa	~720 MPa
Akma dayanımı	~650 MPa	~280 MPa
Uzama	~8-12%	~28%
Korozyon Direnci	Biyolojik ortamlarda mükemmel; aşınmaya karşı dayanıklı.	Yüksek sıcaklıklarda aşınmaya karşı mükemmel.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Çalışma Elektrotların Hazırlanması

Dental NiCrMo ve CoCrMo alaşım malzemeleri bu tezde çalışma elektrotu olarak kullanıldı. Bu malzemeler korozyon hücresine yerleştirilmek üzere sırayla aynı çapta ve farklı uzunlukta (NiCrMo; 2 mm çap, uzunluk 6 mm, CoCrMo; 2 mm çap, 5.5 cm uzunluk) silindirik boyutlarda kesilerek çalışma elektrotları hazırlanmıştır. Daha sonra çalışma elektrotları, epoksi yapıştırıcı reçine yardımıyla 1 mm ve 4 mm çapında birer delik açılarak hazırlanan teflon tüp içerisine sıkı geçirilerek hazırlandı. Bu çalışma elektrotlarının üst kısmı cihazla bağlantısı sağlanacak şekilde alt kısmı ise deney çözeltisi ile temas edecek bir biçimde Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

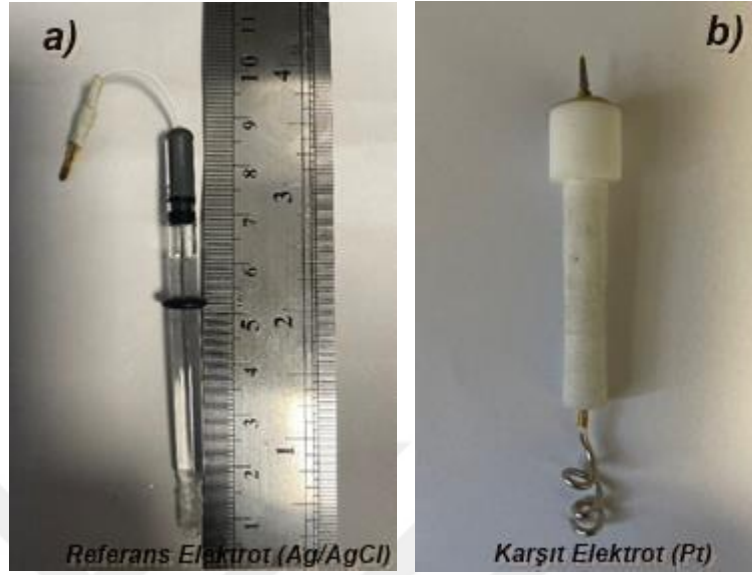


Şekil 3.1 Aynı çapta ve farklı uzunlukta dental NiCrMo (Çap: 2 mm, uzunluk 6.0 cm) ve CoCrMo alaşımlarının (Çap: 2 mm, uzunluk 5.5 cm) gösterimi

Malzemelerin üst kısmı 2 mm (USA, Metrik) vida açılarak RD-2 döner disk elektrot cihazına takılabilir hale getirildi. Elektrokimyasal testleri esnasında akım aktarımını engelleyecek herhangi bir dirence sahip olmayan bu döner disk elektrotun iletken tellerinden biri karşıt elektrota (Pt) diğeri referans elektrota (Ag/AgCl) bağlantısı çok sıkı geçirilerek elektrotlar elektrokimyasal sisteme bağlantısı sağlandı. Malzemelerin alt kısmı ise düz ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olması açısından bazı yüzey ön işlemleri yapılmalıdır. Bunun için tüm deneylerden önce elektrot yüzeyi hafif nemlendirilip zımparalama işlemi sırayla 1000, 1200 ve 2000 kalınlıktaki SiC zımparalar kullanılarak yüzey temizlendi. Malzeme yüzeyleri düz ve pürüzsüz olana dek zımparalama işlemleri tekrar edildi. Ardından malzemelerin çözeltiyle temas eden alt kısmı 0.15 M HCl çözeltisinde belirlenen 20 dakika (1200 sn) süre boyunca daldırma yöntemiyle yüzey ön işlemi yapıldı. Son olarak elektrotlar çift distile ($\sim 1.5 \times 10^{-6}$ Simens) su ile iyice yıkanarak hazır hale getirildi.

3.2 Yardımcı Elektrotlar

Elektrokimyasal sistemde yardımcı elektrotlar referans elektrot (Ag/AgCl, BASi, $E^{\circ} = 0.222$ V) ve karşıt (Pt) elektrotlardır. Yardımcı elektrotların standart potansiyelleri belli olup daldırılan çözeltinin derişiminden etkilenmeyen elektrotlardır. Bu tezde referans olarak kullanılan elektrot, gümüş elektrodun standart koşullarda (1 molar konsantrasyon, 25°C sıcaklık, 1 atmosfer basınç) doygun klor ($4M Cl^{-}$) iyonlarıyla hazırlanan ve sabit potansiyelli bir elektrottur. Diğeri yardımcı elektrot olarak da sipiral platin elektrot olup **Şekil 3.3**'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Yardımcı elektrotlar a) Klor iyonları ile doygun (4M, BASi) hale getirilmiş gümüş- gümüş (Ag/AgCl) referans ve b) Karşıt elektrotlarının gösterimi

Dental NiCrMo ve CoCrMo alaşım malzemeleri için diğer korozyon parametreleri meydana getirilen üçlü elektrot yardımıyla elektrokimyasal hücre kuruldu. Elektrokimyasal deney süreci hazırlanan üçlü elektrot sistemi yardımıyla çalışma çözeltisine daldırılıp gerçekleştirildi. Üçlü elektrot sistemi üzerinden elektrokimyasal yöntemlerin uygulanması ve bu yöntemlerden elde edilecek grafik görüntülerinin alınabilmesi amacıyla elektrokimyasal sistem kurulmalıdır.

3.3 Elektrokimyasal Sistemin Kurulması

Elektrokimyasal sistem laboratuvar ortamında kurulan cihazlardan oluşmaktadır. Deneyler, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı'nda Elektrokimya ve Korozyon Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi. Deney sistemi bilgisayar tabanlı olup üç farklı cihazdan oluşmaktadır. Bunlar elektrokimyasal deneylerin gerçekleştirildiği Potansiyostat/Galvanostat CHI 660 B modeli **Şekil 3.3A**'da, korozyon hücresinin bağlı olduğu döner disk elektrot (RD-2) **Şekil 3.3B**'de, sıcaklık sabitleyici

PolyScience 9106 model termostat ise **Şekil 3.3C**'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Laboratuvar ortamında kurulan elektrokimyasal deney sistemi A) CHI 660 B Potansiyostat/Galvanostat B) RD-2 Döner Disk Elektrot C) PolyScience Termostat, Model 9106, USA

Elektrokimyasal sistemde gerçekleştirilen yöntemler, sırayla potansiyelin zamanla değişimi (OCP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve akım-potansiyel (TAFEL) eğrilerinden alınan bilgilerin ve verilerin aktarıldığı masa üstü bir bilgisayardan oluşmaktadır. Burada sistemin birbiriyle bağlantısını 220 volt çıkışlı elektrik yardımıyla laboratuvar ortamında bağlanarak hazır hale getirilmiştir.

3.4 Elektrokimyasal Korozyon Hücresi

Elektrokimyasal korozyon hücresi, sıcaklık sabitleyici ($37 \pm 0.1^\circ\text{C}$) olması amacıyla çift cidarlı cam kap ile sarılı ve içinde yaklaşık 80 ml sıvı alabilen 45/40 mm çapında silindirik ağzı açık bir camdan oluşmaktadır (Yanardağ, T, 2011). Bu hücrede deney çözeltisi ilave edilmiş ve üç farklı elektrot daldırılmıştır. Korozyon hücresi üçlü elektrot sisteminden oluşmaktadır. Çalışma çözeltileri bu hücreye konularak üçlü elektrot sistemi yardımıyla bir elektrokimyasal hücre kuruldu. Üçlü elektrot sistemi sırayla “Referans Elektrot” olarak gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl), “Karşıt Elektrot” olarak platin (Pt) ve “Çalışma

Elektrodu” olarak dental NiCrMo ve CoCrMo alaşımları ayrı ayrı kullanıldı. Korozyon hücresi ve içerisinde bulunan üç farklı elektrot gösterimi **Şekil 3.4**’de verilmiştir.



Şekil 3.4 Korozyon Hücresi a) Referans Elektrot (Ag/AgCl) b) Çalışma Elektrodu (NiCrMo, CoCrMo, c) Karşıt Elektrot (Pt)

Korozyon hücresinde, elektrot yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonları izlemek ve veri toplamak amacıyla elektrokimyasal sistem döner disk elektroda bağlanmıştır. Her deneyde, potansiyel değişimi (OCP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve akım-potansiyel (TAFEL) yöntemleriyle NiCrMo ve CoCrMo alaşımlarının eğrileri alınmıştır. Deneylerin doğruluğu ve güvenilirliği için her bir deney en az üç kez tekrarlanarak ortalaması alınmıştır.

3.5 Stern-Geary Eşitliği

Akım-potansiyel (TAFEL) eğrilerinden doğrudan okunan korozyon hızı (ikor TAFEL) ve bu eğrilerin anodik (β_a), katodik (β_k) eğimleri ile polarizasyon dirençlerini (R_p), M. Stern ve A. L. Geary (S-G) eşitliğinde yerine yazılarak da korozyon hızları hesaplanmıştır.

$$i_{kor}(S - G) = \left[\frac{1}{2.303 \left(\frac{1}{\beta_a} + 1/|\beta_k| \right)} \right] \cdot \frac{1}{R_p} \quad \text{Eşitlik - 2}$$

Bu eşitlikte, β_a ve β_k sırasıyla anodik ve katodik eğimleri, R_p ise polarizasyon direncini göstermektedir. Hesaplanan korozyon hızları **Tablo-1** ve **Tablo-2**'de verilecektir.

3.6 Çalışma Çözeltilerinin Hazırlanması

3.6.1 Yapay ağız ortamının hazırlanması

Yapay ağız ortamını simüle etmek amacıyla öncelikle ağız asitlik (pH 5.35 Fusiyama) derecesine uygun olan fosfat tamponu laboratuvar sıcaklığında stok çözeltisi hazırlandı. Fosfat tamponu, sodyum hidrojen fosfat dihidrat (20 g/L, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bir miktar çift distile su içerisinde önce çözüldü ve üzerine derişik fosforik asit (7.4 mL/L, H_3PO_4) ilave edilip çift distile su ile tamamlandı. Bu çözelti 24 saat boyunca 37°C sıcaklıkta su banyosunda bekletilerek yapay ağız ortamı hazırlandı. Çalışma çözeltilerinin tümü bu fosfat tamponu kullanılarak hazırlandı. Tüm elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmak üzere yapay tükürük, sodyum florür (%1 NaF) ve sitrik asit çalışma çözeltileri fosfat tamponu ile hazırlandı.

3.6.2 Sodyum florür (NaF) çözeltisinin hazırlanması

Flor iyonları genellikle diş sağlığını korumak amacıyla diş macunları ve ağız gargaralarında kullanılır. Ancak, aşırı miktarda flor alımı hem diş sağlığına hem de implantlara zarar verebilir. İmplant kullanan bireylerde bu durum daha da ciddidir. Çünkü ağızda meydana gelen tahribatlar sonucunda ortamına geçen ağır metal iyonlarının

miktarını anlamak açısından flor iyonları çözeltisi hazırlanmıştır. Flor iyonları, literatürde en çok kullanılan derişimi %1’lik sodyum florür (10,0 g/L NaF) çözeltisi tercih edildi. Flor iyonları, her iki dental malzeme için hem flor hem sitrik asit ile birlikte derişimler hazırlandı. Hazırlanan flor ve sitrik asit çözeltileri önceden sıcaklığı sabit hale getirilmiş su banyosunda (37°C) muhafaza edildi.

3.6.3 Hidroklorik asit (HCl) çözeltisinin hazırlanması

Elektrokimyasal deneyler öncesinde elektrotların yüzeyini temizlemek amacıyla alkoller, zayıf asitler veya kuvvetli asitlerin düşük derişim çözeltileri kullanılabilir. Bu tezde düşük derişimde hidroklorik asit çözeltisi (0.15M HCl, 12,5 ml/L, %37 saflıkta, Sigma) çözeltisi kullanıldı. Yüzey ön işlemleri çeşitli kalınlıklarda 1000, 1200 ve 2000 SiC zımparalardan geçirildikten sonra saf su ile iyice yıkanıp kurutulduktan sonra hidroklorik asit çözeltisinde belirlenen kısa bir süreliğine (20 saniye) daldırma işlemi yapılmıştır.

3.6.4 Sitrik Asit (CA) çözeltilerinin hazırlanması

Sitrik asit monohidrat (CA, $H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$, 210,14 g/mol) organik bir asit olup üç proton içerir. Sitrik asit, ağız yoluyla alınan çeşitli gıdalarda bulunur. Özellikle turunçgiller, limonlar ve diğer bazı meyveler sitrik asit içerir. Ayrıca, bazı işlenmiş gıdalarda ve içeceklerde de sitrik asit bulunabilir. Çünkü bu madde gıdalarda asidifikasyon, koruyucu madde veya antioksidan olarak kullanılır. Sitrik asit derişimi arttıkça implantların korozyona karşı direnci düşer. Bu amaçla en düşük ve en yüksek sitrik asit (CA) derişimleri hazırlandı. Bu derişimler sırayla 1mM (0.21014 g/L), 10mM (2.1014 g/L) ve 50mM (10.507 g/L) olup önceden hazırlanan fosfat tamponunda (pH 5.35) çözünerek yapay ağız ortamı hazırlandı.

3.6.5 Üre çözeltilerinin hazırlanması

Üre ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$), fizyolojik önemi bulunan bir bileşiktir. Karbonik asidin diamidi olan üre aynı zamanda karbamik asidin de amidi olduğundan karbamid adı ile de bilinir. Üre az miktarda ter, süt ve gözyaşında da bulunur. Yetişkin bir insan günde 25-30 gram üreyi idrarla atar. Tükürükte bulunan üre, amino asitler ve karbondioksitten sentezlenen organik azotlu bir maddedir. Tükürükteki normal seviyeler 12-70 mg/dl (3-10 mmol/L) arasındadır. Bazı oral mikroplar (üreolitik bakteriler), amonyak ve karbon dioksit üretmek için üreaz enzimi yoluyla tükürük ve diyet üresini hidrolize eder, böylece artan alkalın pH'ın gelişmesini kolaylaştırır. Bu üreolitik pH tepkisi, plak sıvısındaki kalsiyum fosfatın doygunluk derecesini artırarak diş taşı oluşumunu destekler. Yaptığımız çalışmada en düşük ve en yüksek üre derişimleri hazırlandı. Bu derişimler sırayla 1mM (0.06006 g/L), 10mM (0.6006 g/L) ve 50mM (3.003 g/L) olup önceden hazırlanan fosfat tamponunda (pH 5.35) çözünerek yapay ağız ortamı hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler 37°C sıcaklığa ayarlanmış su banyosunda muhafaza edilmiştir. Hazırlanan çözeltiler diğer tüm çözeltileri gibi 37°C sıcaklığa ayarlanmış su banyosunda muhafaza edilmiştir.

3.6.6 Yapay tükürük çözeltisinin hazırlanması

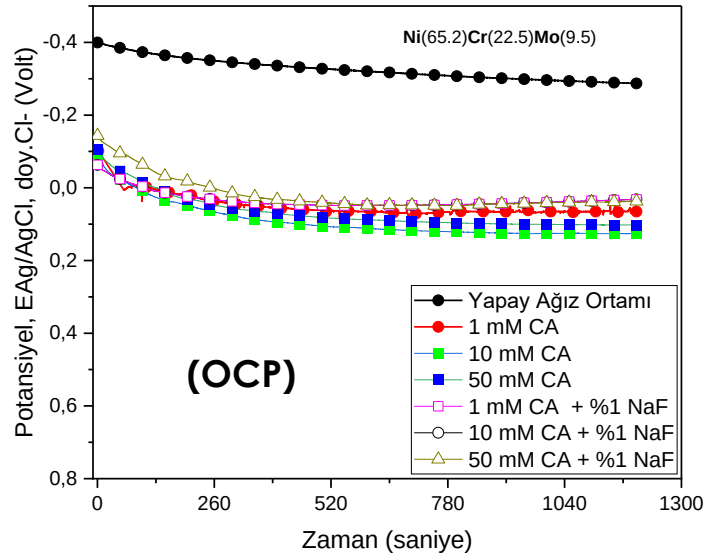
Yapay tükürük çözeltisi laboratuvar ortamında hazırlandı. Bu çözelti, ağızdaki doğal tükürüğe benzer bir ortam meydana getirmek için simüle edilerek tasarlanmıştır. Yapay tükürük belli bir amaca yönelik araştırmalarda bileşenlerinin çalışılmak istenen asit derecesine göre oranları değişebilir. Bu tezde kullanılan yapay tükürük bileşenleri sırayla 0.4 g/L KCl, 0.4 g/L NaCl, 0.795 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.690 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.005 g/L $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 1.0 g/L üre alınarak fosfat tamponu pH 5.35'de hazırlanmıştır (Kedici, S.P vd., 1998, X-Z. Xin vd.,2014). Yapay tükürük çözeltisi hazırlanır hazırlanmaz su banyosunda 37°C sıcaklığına ulaşır ulaşmaz hemen deney ortamına alındı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 NiCrMo Alaşımının Sitrik Asit (CA) ve %1NaF Ortamındaki Deneyleri

4.1.1 Potansiyel-zaman (OCP) eğrileri

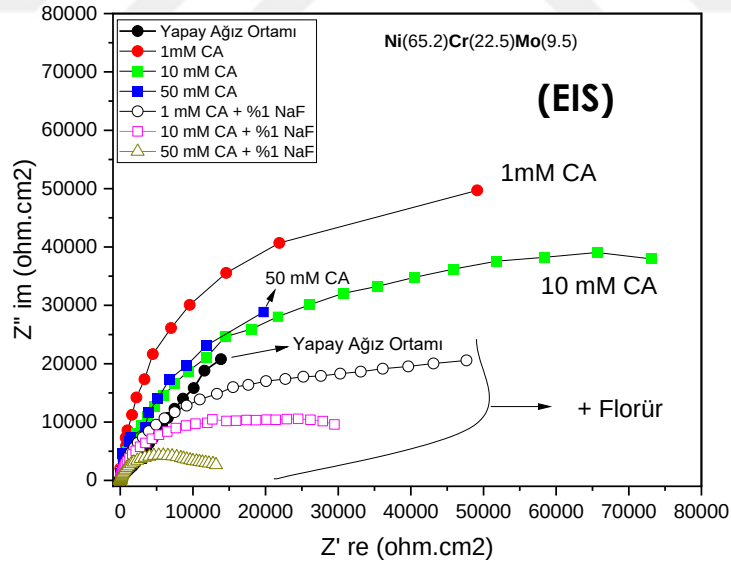
Potansiyelin zamanla değişimi (open circuit potential, OCP) yapay ağız ortamında, üç farklı sitrik asit (CA) derişiminde (1mM, 10mM, 50mM) alındı. Bu derişimlerin her birinde %1NaF (florür) ayrı ayrı ilave edilerek belirlenen 20 dakika sürede potansiyelin değişimi tüm ortamlar için izlendi. Potansiyel değişimindeki fark sabit hale gelmesi için bu süre tüm ortamlar için yeterli geldi. Yapay ağız ortamında CA ve florür olmayan ortamda -0.40 Volt değerinden yaklaşık -0.30 Volt değerine ortalama 100 mV anodik yönde bir değişim gözlemlendi. Diğer ortamlarda potansiyel yaklaşık -0.15 Volt'tan +0.10 Volt yönünde ortalama 250 mV daha pozitif yönde değiştiği **Şekil 4.1**'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 NiCrMo alaşıımının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM, 50mM sitrik asit (CA) ve %1NaF varken alınan potansiyel-zaman eğrileri

4.1.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri

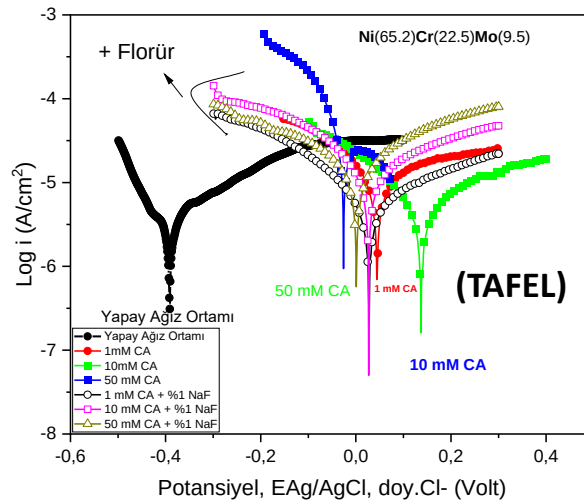
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi eğrileri, OCP eğrilerinden hemen sonra alınan ve malzeme yüzeyine akım vermeksizin elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen sanal ($R_{imaginer}$) ve gerçek (R_{reel}) direnç bilgisi alınabilen bir yöntemdir. Bu yöntemle yüzeyde meydana gelen çözelti/metal arayüzünde meydana gelen fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon sonucu direnç değişimini göstermektedir. Bu değişim eğrilerin konumu belirler. Bu konum eğrilerin yarım daire veya doğrusal olması yüzey mekanizması hakkında bilgi verir. Dental NiCrMo alaşımının 1mM, 10mM, 50mM sitrik asit ortamında empedans eğrileri alındı. Flor iyonlarının olmadığı sitrik asit derişimlerinde yarım daire eğriler elde edildi. Flor iyonlarının olduğu ortamlarda ise daha düşük çapta eğriler elde edildi. NiCrMo alaşımının 1mM, 10mM, 50mM sitrik asit ve %1NaF ortamındaki empedans eğrileri **Şekil 4.2**'de verilmiştir.



Şekil 4.2 NiCrMo alaşımının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM, 50mM sitrik asit (CA) ve %1NaF varken alınan empedans eğrileri

4.1.3 Akım-potansiyel (TAFEL) eğrileri

Akım-potansiyel eğrileri (TAFEL), bir elektrotun potansiyelinin değişimine karşılık gelen akım yoğunluğunun grafiğidir. TAFEL elektrokimyasal süreçlerin analizinde önemli bir araçtır ve özellikle yüzeydeki reaksiyonları ve korozyon süreçlerini anlamak için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, EIS eğrilerinden hemen sonra alınan korozyon parametrelerini en çok içeren eğrilerdir. Elektrot yüzeyinde potansiyel değişiminin nasıl bir eğilim gösterdiğini ve potansiyel değişimlerinin yüzeydeki reaksiyonlar üzerindeki etkilerini gösterir. Yüzeydeki potansiyelin değişmesi, yüzeydeki reaksiyonların hızını ve doğasını etkiler. Bu eğriler, NiCrMo alaşımının sitrik asit (CA) ve 1% NaF ortamlarında 37°C sıcaklıkta gerçekleştirildi. Yapay ağız ortamında korozyon potansiyeli (E_{kor}) -0.40 Volt iken, sitrik asit ve %1 NaF ortamlarında bu potansiyel yaklaşık 400 mV pozitif yöne kaymaktadır. Sitrik asitin 10mM derişiminde bu potansiyel 100 mV daha pozitif yöne kaymıştır. Yüzeydeki belirgin potansiyel değişimi metal/çözelti arasında bir değişimin olduğunu göstermektedir. NiCrMo alaşımı için 1mM, 10mM ve 50mM CA ortamlarında ve bu ortamlardaki %1NaF varlığında alınan akım-potansiyel eğrileri **Şekil 4.3**'te gösterilmiştir.

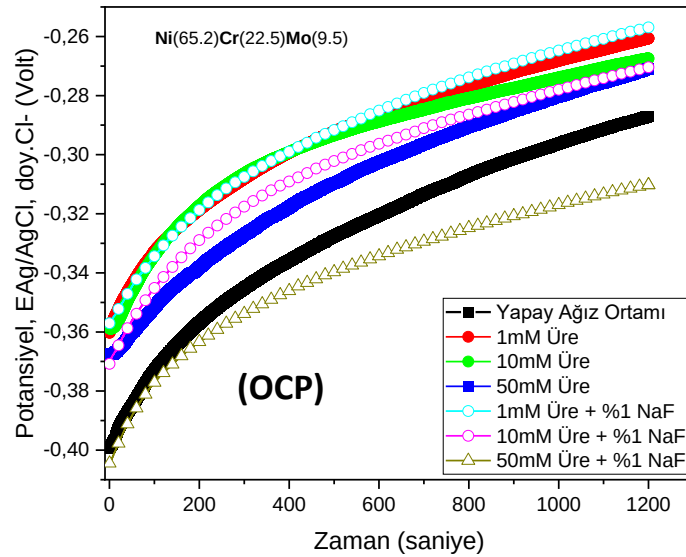


Şekil 4.3 NiCrMo alaşımının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM, 50mM sitrik asit (CA) ve %1NaF varken alınan akım-potansiyel eğrileri

4.2 NiCrMo Alaşımının Üre ve %1 NaF Ortamındaki Deneyleri

4.2.1 Potansiyel-zaman (OCP) eğrileri

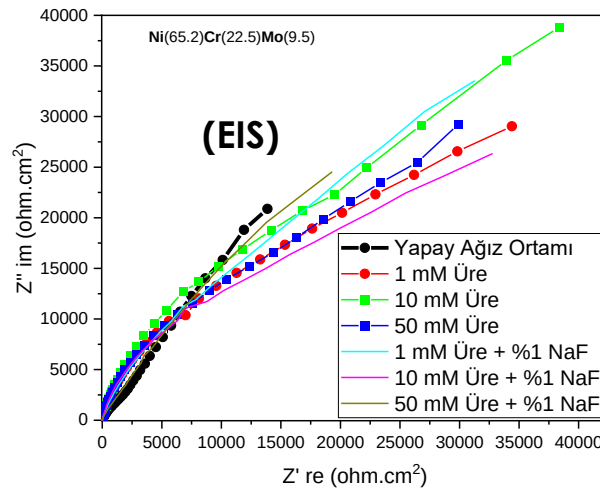
Elektrokimyasal deneylerden önce üre ve flor iyonlarının olduğu çalışma çözeltisine yüzey ön işlemleri yapılmış NiCrMo alaşımı daldırılarak yüzeyde oluşacak potansiyelin zamanla değişimi izlendi. Alaşımın 1mM, 10mM ve 50mM üre derişimlerinde ve bu derişimlere ayrı ayrı ilave edilen %1NaF ortamlarındaki potansiyellerinin zamanla değişimi sitrik asit ortamındaki gibi 20 dakika (1200 sn) sonunda sabit hale gelebildi. Potansiyeller -0.4V'tan başlayarak -0.26 Volta kadar bir değişim gösterdi. Tüm ortamlarda potansiyel negatif yöne doğru değişim gösterdi. Bu değişim yüzeyin açıldığını zamanla sabit hale gelmiştir. Potansiyel değişimin en az olduğu ortam flor iyonlarının olduğu 50mM üre derişimidir. Bu potansiyel -0.40V'tan -0.32 Volta doğru anodik yönde 80 mV kadar bir değişimdir. NiCrMo alaşımının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM ve 50mM üre derişimleri ve bu derişimlere %1NaF ilavesi sonucu OCP eğrileri Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4 NiCrMo alaşımının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM, 50mM üre ve %1NaF varken alınan potansiyel-zaman eğrileri

4.2.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri

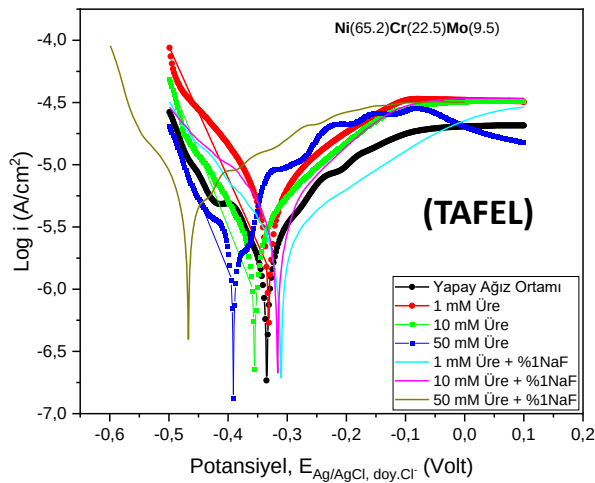
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) verileri, malzeme yüzeyindeki metal/çözelti ara yüzünde gerçekleşen mekanizmanın anlaşılmasında kritik bir rol oynar. Üre ve flor ortamlarının olmadığı yüzeydeki en düşük sanal ($\approx 20\text{kOhm.cm}^2$) ve gerçek ($\approx 13\text{kOhm.cm}^2$) dirençler elde edilirken en yüksek dirençlerin olduğu 10mM üre derişimde sırayla sanal ($\approx 40\text{kOhm.cm}^2$) ve gerçek ($\approx 37,5\text{kOhm.cm}^2$) elde edilmiştir. İletkenliğe sahip olduğunu ve yüzeydeki elektrokimyasal reaksiyonların hızlı gerçekleştiğini gösterir. Bu, yüzeydeki reaksiyonların daha az difüzyon kontrolüne sahip olabileceğini ve daha homojen bir aktif yüzey olabileceğini ima eder. 10 mM üre derişiminde ise yüksek dirençler, yüzey empedansının arttığını ve daha dirençli bir yüzey olduğunu gösterir. Üre derişimindeki artış, yüzeydeki reaksiyonların daha fazla difüzyon kontrollü olduğunu veya bir pasivasyon ya da adsorpsiyon sürecinin etkili olduğunu düşündürebilir. Bu durumda yüzeyde gerçekleşen difüzyon kontrollü bir reaksiyonun olduğu söylenebilir. NiCrMo alaışımının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM ve 50mM üre derişimleri ve bu derişimlere %1NaF ilavesi ile empedans eğrileri Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5 NiCrMo alaışımının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM, 50mM üre ve %1NaF varken alınan empedans eğrileri

4.2.3 Akım-potansiyel (TAFEL) eğrileri

Akım-potansiyel (TAFEL) eğrilerine göre florür iyonlarının etkisi, üre derişimlerinin varlığında daha belirgin hale gelmektedir. Bu, akımın potansiyel ile değişimlerinden anlaşılmaktadır. Potansiyeldeki en büyük değişim, 50mM üre ve %1 NaF (sodyum florür) içeren ortamda gözlemlenmiştir. Bu ortamda potansiyel, 50mM üre ortamında -0.40 Volt iken florür varlığında -0.330 Volt'a yani 70mM anodik yöne kaymıştır. Florür iyonlarının ve üre derişimlerinin, potansiyel üzerinde etkili olduğu ve bu etkinin özellikle belirli koşullarda daha belirgin hale geldiği söylenebilir. Florür iyonlarının bulunmadığı ortamlarda korozyon potansiyelinde belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Ayrıca, korozyon hızı ve korozyon direncinde de önemli bir fark ortaya çıkmamıştır. Florür iyonlarının etkisi, özellikle üre ortamında daha belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir. Florür iyonları, üre derişiminin etkisiyle potansiyeli değiştirmiş ve korozyon potansiyelinde belirgin bir kayma yaratmıştır. Bu etki, florür iyonlarının üre ortamında yüksek derişimde korozyon davranışını değiştirdiğini gösterir. NiCrMo alaşımı için 1mM, 10mM ve 50mM üre ortamlarında ve bu ortamlardaki %1 NaF varlığında TAFEL eğrileri Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

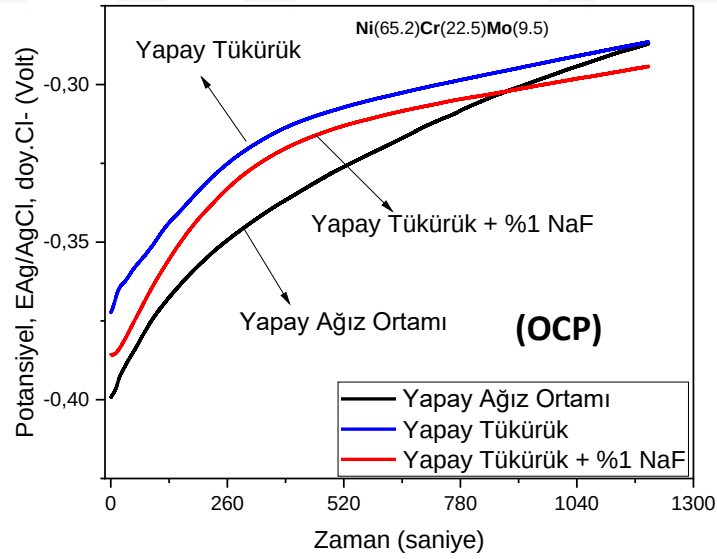


Şekil 4.6 NiCrMo alaşımının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM, 50mM üre ve %1NaF varken alınan akım-potansiyel eğrileri

4.3 NiCrMo alaşımının Yapay Tükürük ve %1NaF Ortamındaki Deney Sonuçları

4.3.1 Potansiyelin zamanla (OCP) değişimi

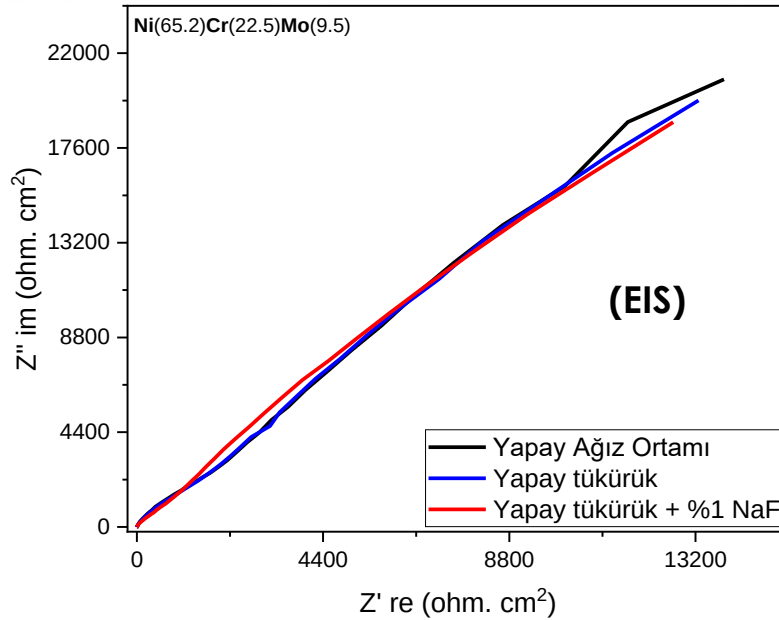
Potansiyelin zamanla değişimi, yapay tükürük ve florür iyonlarının varlığında 1200 saniyede (20 dakikada) sabit hale gelmiştir. NiCrMo alaşımında yapay tükürük ortamında hafif adsorpsiyon gözlenmiştir. Yapay tükürük ve florür ortamında potansiyel -0.40 Volt ile -0.30 Volt arasında değişmiştir, ancak florür ortamında potansiyel değişimi daha az olmuştur. Bunun nedeni, florürün yapay tükürük ortamında daha az agresif olmasıdır. NiCrMo alaşımı için potansiyel, anodik yönde değişmiş ve diğer ortamlarda olduğu gibi 20 dakika içinde sabitlenmiştir. Yapay tükürük ve %1 NaF içeren florür ortamındaki OCP Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 NiCrMo alaşımı için yapay ağız ortamında yapay tükürük ve %1 NaF varken alınan potansiyel-zaman eğrileri

4.3.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri

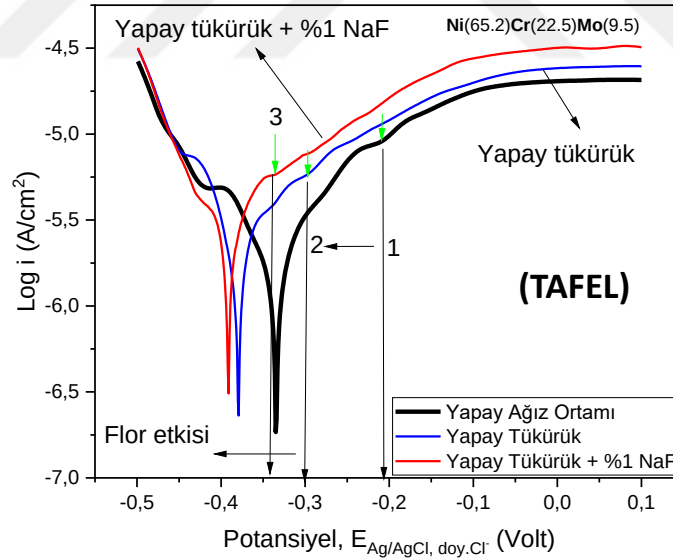
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri yapay ağız ortamında yapay tükürük ve florür (%1NaF) ortamında alındı. Empedans eğrilerine göre yapay tükürük ortamında dirençler birbirine çok yakın elde edilmiştir. Eğrilerden yola çıkarak sanal direnç (Z''_{im}) yaklaşık 22kohm.cm^2 ve gerçek direnç (Z'_{re}) ise yaklaşık 13.2kohm.cm^2 olarak belirlendi. Bu dirençlerden anlaşılaçağı üzere difüzyon kontrollü bir reaksiyon metal/çözelti arasında gerçekleşmiştir. Yapay tükürük ve florür iyonlarının olduğı ortamda yüzeyde benzer reaksiyonun yürüdüğü söylenebilir. Yüzeyde çözünür korozyon türleri bu reaksiyona sebep olmuştur. Bu türler yapay tükürük ortamında bulunan metal tuzlardır. NiCrMo alaşımı için yapay tükürük ortamında ve florür iyonu (%1 NaF) ilavesi sonucu yapay ağız ortamındaki EIS eğrileri **Şekil 4.8**'de verilmiştir.



Şekil 4.8 NiCrMo alaşımı için yapay ağız ortamında yapay tükürük ve %1 NaF varken alınan potansiyel- zaman değişimi

4.3.3 Akım-potansiyel (Tafel) eğrileri

Akım-potansiyel eğrileri, elektrot sulu ortamdan çıkarılmadan hemen sonra elde edilmiştir. Yapay tükürük ve florür iyonları ortamında, OCP ölçümlerindeki negatif değişim akım-potansiyel eğrileriyle doğrulanmıştır. Florür iyonlarının yüzeyi savunmasız hale getirmesi, korozyon potansiyelinin negatif yönde kaymasına neden olmuştur. Bu durum, florürlerin alaşım yüzeyindeki koruyucu özellikleri zayıflatarak korozyonu teşvik ettiğini göstermektedir. Yapay tükürük ortamında başlangıçta -0.20 Volt olarak kaydedilen akım, -0.30 Volt ve florür iyonlarının varlığında -0.35 Volt'a kaymıştır. Bu bulgular, florür iyonlarının etkisiyle belirgin bir indirgenme pikini göstermektedir. NiCrMo alaşımına ait TAFEL eğrileri Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. NiCrMo alaşımı için yapay ağız ortamında yapay tükürük ve %1 NaF varken alınan akım potansiyel eğrileri

Elektrokimyasal yöntemlerle yapılan bu çalışma, NiCrMo alaşımının farklı ortamlardaki korozyon davranışını incelemeyi amaçlamaktadır. Sitrik asit, üre ve yapay tükürükteki florür

iyonlarının etkileri detaylı olarak araştırılmıştır. Deney öncesi ve sonrası pH ölçümleri, çözeltilerin asitlik ve bazlık karakterlerini belirlemede önemli rol oynamıştır. Bu pH değerleri, potansiyel değişimi, empedans ve akım-potansiyel eğrilerinin yorumlanmasında kritik bir faktördür. **Çizelge 4.1**'de yer alan korozyon parametreleri ve pH ölçümleri arasındaki ilişki, çözeltilerin korozyon davranışını daha iyi anlamamıza yardımcı olacaktır.

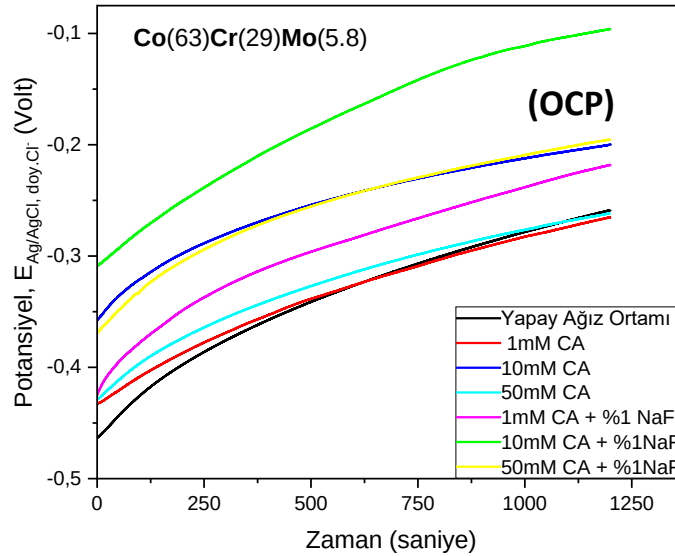
Çizelge 4.1 NiCrMo alaşımı için 1mM, 10mM ve 50mM sitrik asit (CA), 1mM, 10mM ve 50mM üre ve yapay tükürük (YT) ortamlarında ilave edilen %1 NaF iyonları varlığında akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

NiCrMo mM, 1×10^{-3} mol/L	pH (Önce)	pH (Sonra)	E_{kor} (Volt)	$-\beta_k$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p ($k\Omega \cdot cm^2$)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	
							Tafel	S-G
Yapay Ağız Ortamı	5.35	5.46	-0.390	51	201	81	0.22	0.20
1 mM CA	5.35	5.38	0.044	173	413	27.4	1.94	1.93
10 mM CA	2.58	2.59	0.112	154	232	78.7	0.48	0.51
50 mM CA	4.44	4.46	0.097	183	792	23.5	2.75	2.76
1 mM CA + %1 NaF	5.53	5.55	0.028	150	264	76	0.55	0.54
10 mM CA + %1 NaF	4.81	4.83	0.027	152	130	85.3	0.44	0.551
50 mM CA + %1 NaF	4.49	4.47	0.001	246	214	18.3	2.70	2.72
1 mM Üre	5.17	5.22	-0.377	664	523	106	0.21	1.20
10 mM Üre	5.65	5.68	-0.343	183	248	179	1.43	0.25
50 mM Üre	5.49	5.52	-0.436	530	156	79	0.94	0.66
1 mM Üre + %1 NaF	5.73	5.74	-0.346	294	206	81.4	0.93	0.65
10 mM Üre + %1 NaF	5.98	5.99	-0.346	294	206	32.7	1.78	1.75
50 mM Üre + %1 NaF	5.53	5.51	-0.367	163	132	34.5	1.83	0.92
YT	5.12	5.14	-0.380	60	262	65	0.17	0.23
YT + %1 NaF	5.41	5.42	-0.391	65	267	24	0.18	0.30

4.4 CoCrMo alaşımının Sitrik Asit (CA) ve %1NaF Ortamındaki Deneyler

4.4.1 Potansiyelin zamanla (OCP) değişimi

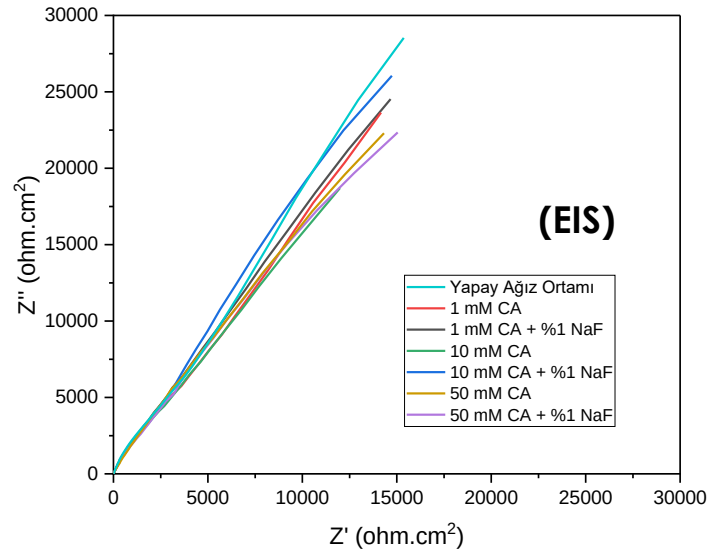
Potansiyelin zamanla değişimi hem CA hem de florür ortamında belirlenen 20 dakika süre ile izlendi. Bu süre zarfında CoCrMo alaşımının potansiyel değişimi tüm ortamlarda negatif yönde bir değişim gösterdi. Diğer alaşımda negatif yönde bir değişim varken bu alaşımda pozitif yönde bir değişim gözlemlendi. Bunun sebebi yüzeyde oksit oluşumunun diğer alaşıma göre daha kısa sürede olduğundandır. Bu eğrilerden anlaşılacağı üzere OCP potansiyeli, diğer ortamlara göre yaklaşık -0.450 Volt dan yani daha negatiften başlayarak pozitif yönde değiştiği görünmektedir. Potansiyelin en belirgin olduğu derişim sitrik asitin 10mM derişiminde elde edildi. Bu değişim yüzeyde nikel, krom ve molibden metal iyonlarının oksit oluşturması sonucu olabilir. Kobalt alaşımının 1mM, 10mM ve 50mM CA ve %1NaF ortamındaki OCP eğrileri **şekil 4.10**'da verilmiştir.



şekil 4.10 CoCrMo alaşımının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM, 50mM CA ve %1NaF varken alınan Potansiyel - zaman eğrileri

4.4.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri

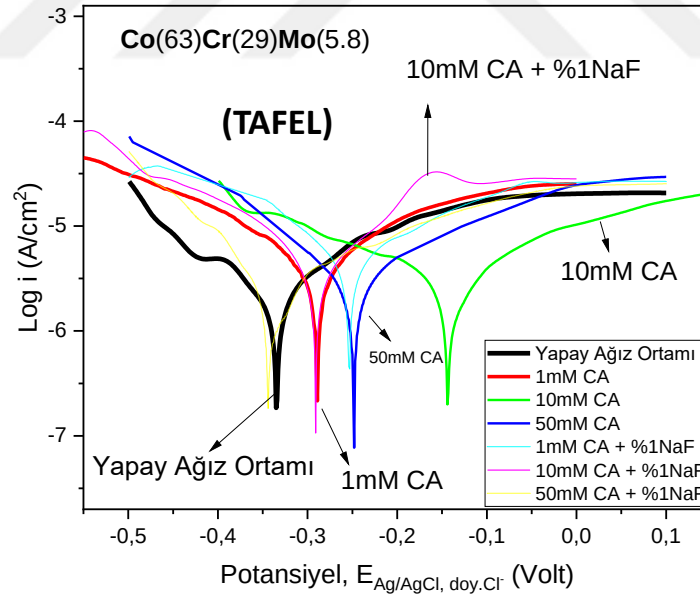
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri üre ve florür ortamlarında diğer alaşımda olduğu frekans aralığında ayrı ayrı alındı. Yapay ağız ortamında sanal direnç yaklaşık 30 kohm.cm² ve gerçek direnç ise yaklaşık 15 kohm.cm² olarak belirlendi. Üre ve florür ortamlarında gerçek direnç pek değişmezken sanal direnç değişim gösterdi. Bunun sebebi ise yüzeyde oluşan üre ve florür gibi korozyon türlerinin yüzeyde oluşturduğu direnci kırmasından kaynaklanmıştır. Ayrıca, üre ve flor ortamlarında metal/çözelti ara yüzündeki elektrokimyasal reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğunu ve daha hızlı gerçekleştiğini gösterir. Bu durum, yüzeyde daha homojen bir aktif yüzey olduğu söylenebilir. Sitrik asitin 50mM derişiminde diğer ortamlara göre daha düşük direnç elde edilmiştir. CoCrMo alaşımasının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM ve 50mM üre derişimleri ve bu derişimlere %1NaF ilavesi ile empedans eğrileri **Şekil 4.11**'de verilmiştir.



Şekil 4.11 NiCrMo alaşımasının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM, 50mM CA ve %1NaF varken alınan empedans eğrileri

4.4.3 Akım-potansiyel (TAFEL) eğrileri

Akım-potansiyel eğrileri, yapay ağız ortamında sitrik asit (CA) ve florür (%1 NaF) iyonları varlığında alınmıştır. 50mM CA + %1 NaF ortamı dışında, diğer ortamlarda denge potansiyeli (E_{kor}) pozitif yöne kaymıştır. Bu kayma, yüzeyde korozyonla oluşan bileşik türlerini (metal oksitler, hidroksitler) belirler. Özellikle, 10mM CA derişiminde potansiyel -0.335 Volt'tan -0.145 Volt'a, 190mV anodik yöne kaymıştır. 10mM CA + %1 NaF ortamında ise -0.175 Volt potansiyelde bir yükseltgenme piki oluşmuş ve akım geçişi artmıştır. Bu durum, florür iyonlarının koruyucu katmanı tahrip ederek daha fazla akım geçişine izin verdiğini göstermektedir. CoCrMo alaşımı için CA ve florür iyonları varlığında potansiyel değişimi Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

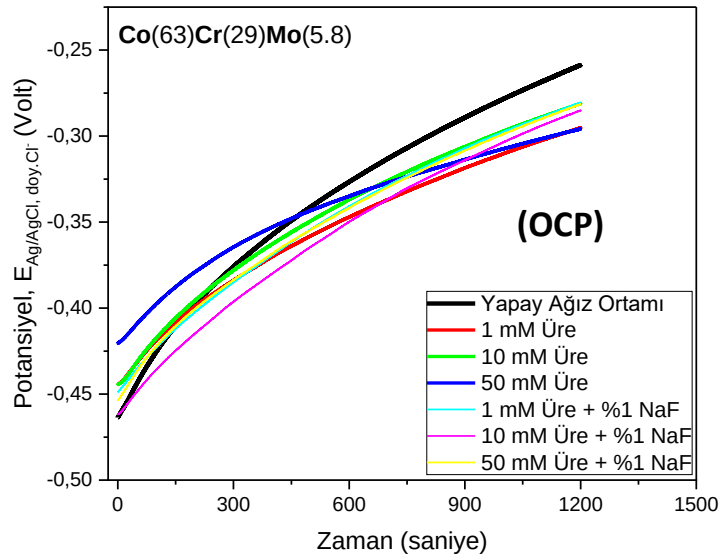


Şekil 4.12 CoCrMo alaşımının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM, 50mM CA ve %1NaF varken alınan potansiyel-zaman eğrileri

4.5 CoCrMo alaşımının Üre Ortamında (CA) Elde Edilen Sonuçlar

4.5.1 Potansiyelin zamanla (OCP) değişimi

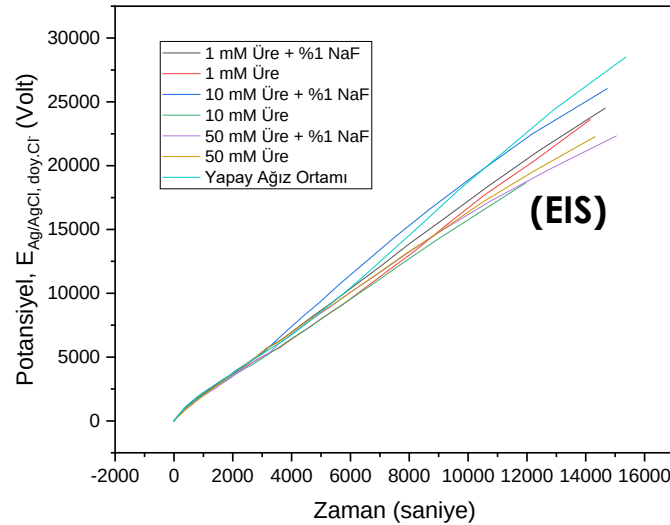
Potansiyelin zamanla değişimi hem üre hem de florür ortamında yine belirlenen 20 dakika süre ile izlendi. Bu süre zarfında CoCrMo alaşımının potansiyel değişimi tüm ortamlarda yine negatif yönde bir değişim gösterdi. Diğer alaşımda negatif yönde bir değişim varken bu alaşımda pozitif yönde bir değişim gözlemlendi. Bunun sebebi yüzeyde oksit oluşumunun diğer alaşıma göre daha kısa sürede olduğundandır. Bu eğrilerden anlaşılacağı üzere OCP potansiyeli, diğer ortamlara göre yaklaşık -0.475 Volt dan başlayarak yaklaşık -0.250 Volt'a kadar bir değişim gösterdi. Potansiyel değişimi yapay ağız ortamı hariç diğer ortamlarla kıyaslandığında yüzeyde ya iyonlarıyla dengede ya da nikel, krom ve molibden metal iyonlarının oksit oluşturması sonucu meydana gelmiştir. Kobalt alaşımının 1mM, 10mM ve 50mM üre özeltileleriyle ilave edilen %1NaF ortamında potansiyelin zamanla değişimi şekil 4.13'da verilmiştir.



şekil 4.13 CoCrMo alaşımının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM, 50mM üre ve %1NaF varken alınan potansiyel-zaman eğrileri

4.5.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri

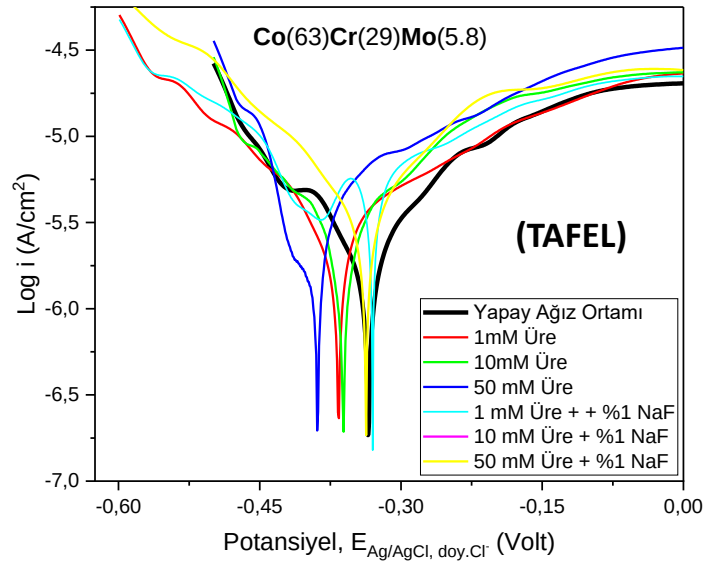
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri, üre ve florür ortamlarında diğer alaşımda olduğu aynı frekans aralığında her bir ortam için ayrı ayrı alındı. Yapay ağız ortamında sanal direnç yaklaşık $27,5 \text{ kohm.cm}^2$ ve gerçek dirençler (15 kohm.cm^2) diğer alaşıma göre daha fazla ancak 15 kohm.cm^2 'yi yalnızca 10 mM üre + $1\% \text{ NaF}$ ortamı dışında geçmemiştir. Üre ve florür ortamlarında yüzey diğer alaşıma göre daha dirençli olduğu söylenebilir. Yüzeyde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların yük transferinden ziyade difüzyon kontrollü olduğunu ve daha hızlı gerçekleştiği empedans grafiklerinden anlaşılmaktadır. Bu durum, yüzeyde homojen ve aynı zamanda daha aktif yüzey söz konusudur. CoCrMo alaşımının yapay ağız ortamında 1 mM , 10 mM ve 50 mM üre ve bu derişimlere $1\% \text{ NaF}$ ilavesi sonucu alınan EIS eğrileri Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14 CoCrMo alaşımının yapay ağız ortamında 1 mM , 10 mM , 50 mM üre ve $1\% \text{ NaF}$ varken alınan empedans eğrileri

4.5.3 Akım-potansiyel (Tafel) eğrileri

Akım-potansiyel eğrileri, üre ve florür iyonları ortamında elde edildi. Bu eğrilerden elde edilen korozyon potansiyeli OCP eğrileri ile uyumludur. Yapay ağız ortamında katodik eğride -0.4125 Volt'ta bir indirgenme piki görüldü. Bu pik 10mM ürede -0.375 Volt ile daha fazla belirgin olduğu söylenebilir. Üre ve florür ortamlarında korozyon hızı artmıştır. Bundan dolayı florür iyonları, korozyon hızını ($i_{kor}=1.61\mu A/cm^2$) daha çok 10mM üre ortamında elde edilmiştir. Flor iyonlarının olduğu Bunun sebebi ise 10mM üre ortamında pH daha fazla (pH 5.90) ölçülmüştür. Yapay ağız ortamında ölçülen pH 5.46 iken 10mM üre +%1 NaF ortamında çözeltinin bazik (pH 5.90'a) yöne kayması korozyonu florür iyonlarının varlığında göstermesi florürün yüzeyde oluşan oksit filmlerin tahrip olmasına sebebiyet verdiği anlaşılmaktadır. CoCrMo alaşımı için yapay tükürük ortamında üre ve florür iyonu (%1 NaF) varlığında TAFEL eğrileri Şekil 4.15'de verilmiştir.

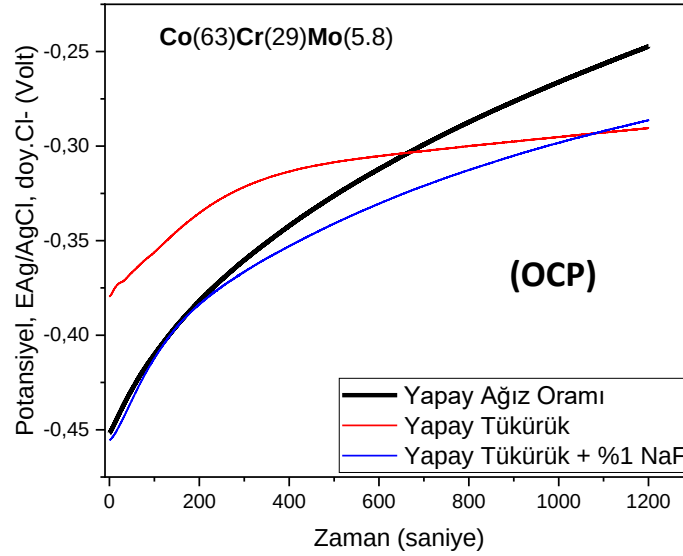


Şekil 4.15 CoCrMo alaşımının yapay ağız ortamında 1mM, 10mM, 50mM üre ve %1NaF varken alınan potansiyel-zaman eğrileri

4.6 CoCrMo alaşımının Yapay Tükürük ve %1NaF Ortamındaki Deneyleri

4.6.1 Potansiyelin zamanla (OCP) değişimi

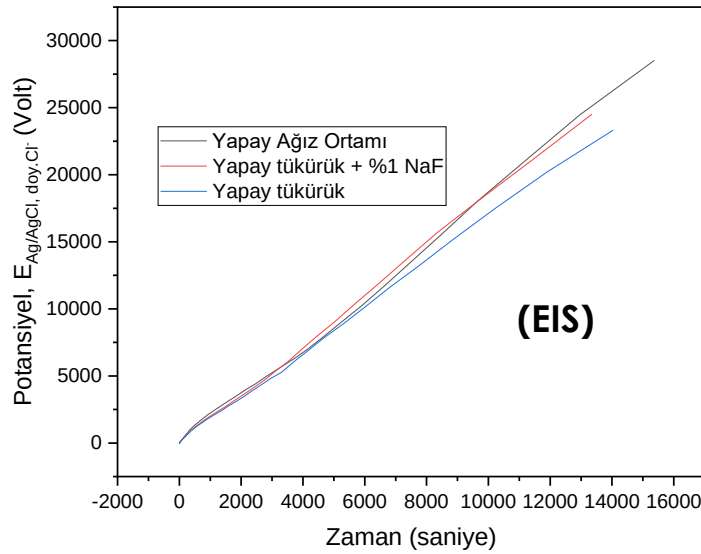
Potansiyelin zamanla değişimi, bu alaşımda da yapay tükürük ve florür iyonlarının varlığında 20 dakika içinde sabitlenmiştir. Yapay ağız ortamında potansiyel -0.450 Volt'tan başlayarak -0.250 Volt'a kadar 200mV pozitif yöne kaymıştır. Yapay tükürük ve florür ortamlarında bu değişim daha az olmuştur. Yapay tükürükte potansiyel -0.375 Volt'tan -0.30 Volt'a (75mV), florür iyonlarının varlığında ise -0.450 Volt'tan -0.300 Volt'a (150mV) kaymıştır. Bu değişimler, yüzeyde korozyon türlerinin oluştuğunu gösterir. Bu türlerin çözünürlüğü ise empedans ve akım-potansiyel eğrilerinden anlaşılacaktır. CoCrMo alaşımı için OCP, **şekil 4.16**'da gösterilmiştir.



şekil 4.16 CoCrMo alaşımı için yapay ağız ortamında yapay tükürük ve %1 NaF varlığında alınan potansiyel-zaman eğrileri

4.6.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri

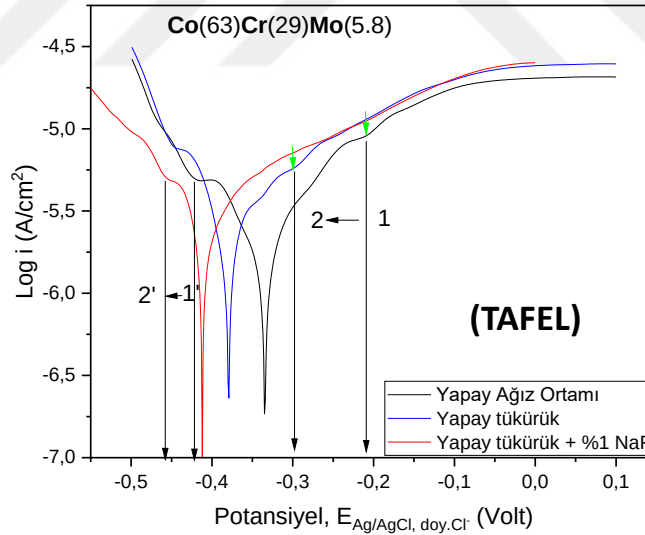
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri yapay ağız ortamında yapay tükürük ve florür (%1NaF) ortamında alındı. Empedans eğrilerine göre yapay tükürük ortamında dirençler birbirine çok yakın elde edilmiştir. Eğrilerden yola çıkarak sanal direnç (Z''_{im}) yaklaşık 30kohm.cm^2 ve gerçek direnç (Z'_{re}) yaklaşık 15kohm.cm^2 olarak belirlendi. Bu dirençlerden anlaşılacağı sanal direncin daha fazla olmasından difüzyon kontrollü bir reaksiyon metal/çözelti ara yüzünde gerçekleşmiştir. Yapay ağız ortamında, yapay tükürük ve florür iyonlarının olduğu ortamda yüzeyde benzer reaksiyonun yürüdüğü söylenebilir. Yüzeyde çözünür korozyon türleri sanal ve gerçek dirençlerin farklılaşmasına sebep olmuştur. Bu farklılaşma yapay tükürük ortamında bulunan metal tuzlarından kaynaklanmıştır. CoCrMo alaşımı için yapay ağız ortamında, yapay tükürük ve florür iyonu (%1 NaF) ilavesi sonucu çözeltilerinin EIS eğrileri **Şekil 4.17**'de verilmiştir.



Şekil 4.17 CoCrMo alaşımı için yapay ağız ortamında yapay tükürük ve %1 NaF varlığında alınan empedans eğrileri

4.6.3 Akım-potansiyel (Tafel) eğrileri

Akım-potansiyel eğrileri, bu çalışmada NiCrMo alaşımının korozyon davranışını anlamak için önemli bir araç olmuştur. Yapay ağız ortamında, katodik eğride -0.420 Volt ve -0.20 Volt potansiyellerde belirgin indirgenme pikleri gözlemlenmiştir, bu da alaşımın redoks tepkimeleri geçirdiğini gösterir. Yapay tükürükte bu piklerin belirgin olmaması, florür iyonlarının etkisini anlamak açısından önemlidir. Florür iyonlarının varlığında anodik eğride -0.450 Volt'ta belirginleşen pik, florürlerin alaşım üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Bu piklerin anodik eğride kaybolması, florür iyonlarının korozif etkiyi azaltabileceğini düşündürmektedir. CoCrMo alaşımı için de benzer deneyler yapılmış ve Tafel eğrileri florür iyonlarının korozyon potansiyelini nasıl değiştirdiğini **Şekil 4.18**'de göstermiştir.



Şekil 4.18 CoCrMo alaşımı için yapay ağız ortamında yapay tükürük ve %1 NaF varlığındaki akım- potansiyel eğrileri

Elektrokimyasal yöntemlerle yapılan bu çalışma, CoCrMo alaşımının farklı ortamlardaki korozyon davranışını incelemeyi amaçlamaktadır.

Özellikle sitrik asit, üre ve yapay tükürükteki florür iyonlarının etkileri detaylı olarak araştırılmıştır. Deney öncesi ve sonrası pH ölçümleri, çözeltilerin asitlik ve bazlık karakterlerini belirlemede önemli rol oynamaktadır. Bu pH değerleri, potansiyel değişimi, empedans ve akım-potansiyel eğrilerinin yorumlanmasında kritik bir faktördür. Çizelge 4.2’de yer alan korozyon parametrelerinin yanında pH ölçümleri arasındaki ilişkiyi incelemek, çözeltilerin korozyon davranışını anlamamıza ve verilerin yorumlanmasına yardımcı olacaktır.

Çizelge 4.2 CoCrMo alaşımı için 1mM, 10mM ve 50mM sitrik asit (CA), 1mM, 10mM ve 50mM üre ve yapay tükürük (YT) ortamlarında ilave edilen %1 NaF iyonları varlığında akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

CoCrMo mM, 1×10^{-3} mol/L	pH (Önce)	pH (Sonra)	E_{kor} (Volt)	$-\beta_k$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p ($k\Omega.cm^2$)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	
							Tafel	S-G
Yapay Ağız Ortamı	5.35	5.46	-0.335	93.6	180	173	0.15	0.16
1 mM CA	5.23	5.27	-0.290	151	192	80	0.46	0.45
10 mM CA	3.01	3.08	-0.145	220	194	159	0.27	0.28
50 mM CA	2.22	2.28	-0.250	93	191	130	0.20	0.21
1 mM CA + %1 NaF	5.27	5.33	-0.290	165.5	108	74	0.37	0.38
10 mM CA + %1 NaF	5.23	5.24	-0.255	165	170	53	1.26	0.68
50 mM CA + %1 NaF	4.45	4.44	-0.345	88.5	195	167	0.15	0.16
1 mM Üre	5.19	5.22	-0.366	141	223	132	0.28	0.29
10 mM Üre	5.55	5.58	-0.361	78	146	146	0.16	0.15
50 mM Üre	5.38	5.40	-0.390	68	262	115	0.21	0.20
1 mM Üre + %1 NaF	5.42	5.44	-0.330	88.5	238	36.2	0.77	0.77
10 mM Üre + %1 NaF	5.86	5.90	-0.275	143	172	41	1.61	0.83
50 mM Üre + %1 NaF	5.57	5.53	-0.338	131	166	52.6	0.40	0.42
YT	4.96	4.97	-0.370	64	195	96	0.20	0.22
YT + %1 NaF	5.36	5.38	-0.412	145	228	60	0.63	0.64

5. SONUÇLAR

- Elde edilen sonuçlara göre, tüm ortamlarda her iki malzeme için açık devre potansiyeli (E_{OCP}) 20 dakika sonunda dengeye gelmiştir.
- CA ve üre derişimleri arttıkça polarizasyon direnci düştü. Buna bağlı korozyon hızı da artmıştır.
- Ni-alaşımı üzerinde CA da metal/çözelti ara yüzünde yük transfer kontrollü bir reaksiyon yürürken üre ve yapay tükürük ortamında difüzyon kontrollü yürümüştür.
- Yüzeyde oluşan korozyon ürünü pozitif yüklü bileşikler daha çözünür oldukları anlaşılmıştır.
- Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Eğrilerine göre, CA ortamında flor iyonlarının agresifliği Ni-alaşımında daha fazla ortaya çıkmıştır. Çünkü direnci daha fazla düşürmüştür.
- Akım –potansiyel eğrilerine göre CA ve üre ortamlarında flor varken NiCrMo alaşım malzemesinin korozyon potansiyeli (E_{kor}) -0.4V dan yaklaşık sıfır volta doğru 400mV pozitif yöne kayarken yalnızca 10 mM CA da 100mV daha fazla pozitif yöne kaydı. Sonuç olarak yüzeyde adsorplanmanın olduğunu ancak florün agresif rolünden dolayı korozyonu önlemek için yeterli gelmediği anlaşılmaktadır.
- Tüm deneylerden önce sırasıyla yapılan yüzey ön işlemlerinin denge potansiyelini ve korozyon potansiyelini değiştirmesi literatür çalışmaları ile uyumludur.
- CoCrMo alaşımı ile yapılan elektrokimyasal deneyler sonrasında sitrik asit derişimi arttıkça asitlik değeri (pH) azalmıştır. Bu değer, sırayla yapay ağız ortamı (pH 5,46) > 1mM CA (pH 5,27) > 10mM CA (pH 3,08) > 50mM CA (pH 2,28) şeklinde azalmıştır. Bu azalma florür iyonları varlığında da kendini göstermiştir. Denge potansiyeli ise yapay ağız ortamında -0,335Volt’tan daha pozitif yöne (-0.250 Volt) kaymıştır. Sonuç olarak sitrik asit derişimleri varlığında daha asidik ortamlarda yüzeyde pozitif yükler meydana gelerek korozyon direnci düşmüş ve buna bağlı olarak korozyon hızları arttırmıştır. Florür iyonları, pH değerini en çok arttırdığı ortam 10mM üre derişimi olmuş ve buna bağlı olarak korozyon direnci oldukça düşmüştür. Bu alaşımı kullanan bireylerde florür iyonlarından ziyade limonlu yiyecekleri aşırı tüketmeleri durumunda ağız ortamına ağır metal iyonlarının geçişi söz konusudur.
- Yapay tükürük ortamında CoCrMo alaşımı ile yapılan elektrokimyasal deneylerden sonra flor

iyonları ortamı bazik yöne kaydırarak (pH 4,97'den pH 5,38'e) korozyon direncini 96kohm.cm²'dan 60 kohm.cm²'a düşürmüş ve buna bağlı olarak da korozyon hızı (0.20 µA/cm² den 0.63µA/cm²'a) artmıştır. Sonuç olarak yapay tükürük ortamında florür iyonları ortamı bazik yöne kaydırarak korozyonu hızlandırmıştır.

- Bu sonuçlar, florür iyonlarının alaşımın korozyon davranışını değiştirdiği ve bu etkileşimin, özellikle dental uygulamalarda, önemli sonuçlar doğurabileceği anlamına gelmektedir. Gelecekteki çalışmalar, bu etkileşimlerin daha derinlemesine incelenmesi ve korozyon kontrol stratejilerinin geliştirilmesi için temel bir zemin oluşturacaktır.
- Deneysel süreçte, potansiyel-zaman eğrileri alındıktan sonra, alaşımlar çalışma çözeltilerinden çıkarılmadan empedans eğrileri elde edilmiştir. Aynı şekilde akım-potansiyel eğrilerinden sonra da alaşımlar çalışma çözeltilerinden çıkarılmadan elde edildi. Bu durum, elektrot yüzeyinde florür iyonlarının metal iyonlarla etkileşimini koruyarak, deneysel verilerin bütünlüğünü ve korozyon potansiyelinin daha güvenilir bir şekilde elde etme olanağını tanımlamıştır.

KAYNAKLAR

- Alexandra Banu, Cristina Juganaru, and Maria Marcu. 2017. Electrochemical and corrosion behavior of two chromium dental alloys in artificial bioenvironments. UPB, Manufacturing Engineering Department, 112, 03001, Splaiul Independentei, Romania.
- ASM International, Özellikler ve Seçim: Demir, Çelik ve Yüksek Performanslı Alaşımlar (10. Baskı, Cilt 1, Sayfa 252). ASM International Yayınları, 1990.
- B. Henriques, D. Soares, F.S. Silva. 2012. Microstructure, hardness, corrosion resistance and porcelain shear bond strength comparison between cast and hot pressed CoCrMo alloy for metal–ceramic dental restorations. *Journal of The Mechanical Behavior of Bio Medical Materials* 12; 83 – 92
- Baran, İ. ve Nalçacı, R. 2007. Diş hekimliğinde kullanılan materyaller ve alerjik reaksiyonlar. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, Suppl.: 2, Y"l: 2007, Sayfa: 26-32*
- Daniel de Castro Girãoa, Miloslav Béreša, André Luiz Jardimib, Rubens Maciel Filhob, Cleiton Carvalho Silvaa, Abner de Siervoc, Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, Walney Silva Araújo. 2020. An assessment of biomedical CoCrMo alloy fabricated by direct metal laser sintering technique for implant applications. *Materials Science & Engineering C*, 107; 110305.
- Daniela Covaciu Romonți, Georgeta Voicu, Mariana Prodana. 2015. Electrochemical Behavior of Coated and Uncoated Nonprecious CoCr and NiCr Alloys in Artificial and Natural Saliva. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10; 6935 – 6945.
- Da Silva, C. G., I.C.P. Margarit-Mattos, O.R. Mattos, H. Perrot, B. Tribollet, V. Vivier. 2009. *Corrosion Science*, 51; pp. 151–158
- Gemma Herranz, Cristina Berges, Juan Alfonso Naranjo, Cristina García, Ignacio Garrido. 2020. Mechanical performance, corrosion and tribological evaluation of a Co–Cr–Mo alloy processed by MIM for biomedical applications. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 105; 103706.
- Hae Ri Kim, Seong-Ho Jang, Young Kyung Kim, Jun Sik Son, Bong Ki Min, Kyo-Han Kim and Tae-Yub Kwon. 2016. Microstructures and Mechanical Properties of Co-Cr Dental Alloys Fabricated by Three CAD/CAM-Based Processing Techniques. *Materials*, 9; 596.
- Hiyasad AS, Darmani H. 2005. The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. *J Prosthet Dent*, 93; 158-163

- Jacobs, JJ. and Gilbert , JL. and Urbani , RM. 1988. Corrosion of metal orthopaedic implants. J Bone Joint Surg, Am 80; 268-82.
- Jenkins, GN. 1978. Saliva, in: The Physiology and Biochemestru of the Mouth. 4th Edition,Blackwell Scientific Publications, 284 359
- Kazancıoğlu H.O, Kılıç S. 2014. Atatürk Üniv. Di Hek. Fak. Derg, 8 Yıl; Sayfa: 82-87
- Kedici, SP., Aksüt, A. and Kılıçarslan, MA. and Bayramoğlu, G. 1998. Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. Journal of Oral Rehabilitation, 25; 800-8.
- L. Reclaru, R.E. Unger, C.J. Kirkpatrick, C. Susz, P.-Y. Eschler, M.-H. Zuercher, I. Antoniac, H. Lüthy, Ni–Cr based dental alloys; Ni release, corrosion and biological evaluation, Materials Science and Engineering: C, Volume 32, Issue 6, 2012, Pages 1452-1460.
- Maria Kassapidou, Lars Hjalmarsson a,c,d, Carina B. Johansson , Petra Hammarström Johansson , Else Morisbak , Ann Wennerberg, Victoria Franke Stenport. 2020. Cobalt– chromium alloys fabricated with four different techniques: Ion release, toxicity of released elements and surface roughness. Dental materials, 36; e352–e36.
- Mahir Çataltepe Doktora Tezi, Farklı konsantrasyonlardaki beyazlatma ajanlarının protez yapımında kullanılan dental alaşımlarda metal korozyonu üzerine etkilerinin incelenmesi, 2011.
- Muhammad Yousaf, Muhammad Yousaf, Muhammad Salim Mansha, Muhammad Salim Mansha, Muhammad Abrar, Sumera Afsheen, Irfan Ahmed, Abeer A. AlObaid, Basheer
- M. Al-Maswari. 2023. Improved Corrosion Resistance and Cytotoxicity of Nickel-based alloy using Novel Plasma processing technique. Research Square.
- M. Metikos-Hukovic, R. Babic. 2007. Passivation and corrosion behaviours of cobalt and cobalt– chromium–molybdenum alloy. Corrosion Science, 49; 3570–3579.
- Reclaru, L. and Meyer, JM. 1994. Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys. J Dent, 22; 159-68.
- Rok Zupancic, DDM, MS, Andraz Legat, PhD, and Nenad Funduk, DDM, PhD. 2006. Tensile strength and corrosion resistance of brazed and laser-welded cobalt–chromium alloy joints. Dent Mater, 22:138-45.
- Sedat Gueler, Michael Schymura, Alfons Fischer. 2015. Austenitic high interstitial steels vs. CoCrMo – Comparison of fatigue behavior. International Journal of Fatigue,

75; 145–152.

- Sudip Saha, Manikanta Grandhi, Kommineni Uday Venkat Kiran, Zhichao Liu, Sougata Roy, Investigating the effect of select alloying elements in additively manufactured Co-Cr alloy for dental prosthetics, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 329, (2024),118434.
- Süleyman Hakan Tuna, Gürel Pekkan. 2019. Artık Co-Cr Alaşım Kullanımının Döküm Restorasyonlarının Korozyon Dirençleri Üzerine Etkisi. *SdÜ Sağlık Bilimleri Dergisi*, Cilt 10; Sayı 3.
- Tuncel, B. ve Nagaş, E. ve Çekiç, I. ve Çiftçi, Y. 2008. Metal esaslı endodontik postun korozyon ürünlerinin dişeti üzerine etkisi. *Hacettepe Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 32, 30-4.
- Van Noort R. 1987. Titanium: The Implant Mater of Today. *J Material Science*, 22; 3801-11.
- Yanming Gan, Minghui Zhou, Cheng Ji, Gonghao Huang, Yan Chen b,c, Lan Li, Tingting Huang, Yanjin Lu, Jinxin Lin. 2023. Tailoring the tribology property and corrosion resistance of selective laser melted CoCrMo alloys by varying copper content. *Materials & Design*, 228; 111869.
- Yanardağ, T. 2011. Çinko ve çinko alaşımların korozyonunun inorganik ve organik maddelerle önlenmesi. *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 22 -27, Ankara.
- Zonglian Huang, Bo Wang, Fei Liu, Min Song, Song Ni, Shaojun Liu. 2023. Microstructure evolution, martensite transformation and mechanical properties of heat treated Co-Cr-Mo- W alloys by selective laser melting. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 113; 106170.
- Xin Huang, Ke Zhou, Qizhe Ye, Zening Wang, Lijie Qiao, Yanjing Su, Yu Yan. 2022. Crevice corrosion behaviors of CoCrMo alloy and stainless steel 316L artificial joint materials in physiological saline. *Corrosion Science*, 197; 110075.
- Xiaojuan Liana, Hongzhi Cuia, Quanzhi Wanga, Xiaojie Songa, Xin Yanga, Zhongyu Cui. 2022. Corrosion and mechanical behavior of amorphous-nanocrystalline NiCrMo coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 927; 167010.
- X-Z. Xin, J. Chen, N. Xiang, Y. Gong b, B. Wei. 2014. Surface characteristics and corrosion properties of selective laser melted Co–Cr dental alloy after porcelain firing. *Dental materials*, 30; 263–270.