

T.C.
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
KESİN RAPORU

Proje Başlığı: Ağartma İşleminin Temel Metal Alaşımı Üzerindeki Etkisinin İn Vitro Değerlendirilmesi

Proje Yürütücüsünün İsmi: Prof. Dr. A. Kevser AYDIN

Proje Numarası: 2005- 08- 02- 065

Başlama Tarihi: 28.02.2005

Bitiş Tarihi: 28.08.2007

Rapor Tarihi: 28.08.2007

Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri

Ankara - 2007

I. PROJENİN TÜRKÇE VE İNGİLİZCE ADI VE ÖZETLERİ

ÖZET

Ağartma İşleminin Temel Metal Alaşımı Üzerindeki Etkisinin İn Vitro Değerlendirilmesi

Çalışmamızda, ısıl işlem uygulanmış bir temel metal alaşımının korozyon davranışı ve element salınımı üzerinde, % 10 luk hidrojen peroksit (HP) ve % 10 luk karbamid peroksit (KP) ağartma solüsyonlarının etkilerinin in vitro olarak incelenmesi amaçlandı.

Sabit protez uygulamalarında kullanılan bir Ni-Cr alaşımından siklik polarizasyon testi için silindir şeklinde 60 örnek (çap 4 mm, yükseklik 25 mm); statik daldırma (element salınımı, ES) testi için disk şeklinde 108 örnek (çap 4 mm, kalınlık 10 mm) mum eritme tekniği ile döküldü. Dökümden önce, kütle bileşimini belirlemek amacıyla alaşım çekirdeği X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF) ve enerji dağılımlı spektrometre (EDS) ile incelendi. Porselen fırınlama simülasyonu için yansıtılan sıcaklık uygulama işlemleri ve polisaj şu şekilde yapıldı; 1. Grup (kontrol grubu): döküm ve cila (ısıl işlemin olmadığı döküm sonrası statü); 2. Grup: döküm, 950 °C de 5 dk. süre ile fırınlama ve cila (ortalama değer üzerinden fırınlama yapılmış statü); 3. Grup: döküm, metal-porselen sistemlerine ait siklus şeklinde fırınlama (porselen uygulanmadan) ve cila (siklus tipi fırınlama yapılmış statü). Temizlik ve dezenfeksiyon için standart işlemler uygulandı. Deneylerden önce her gruptan elektrokimyasal korozyon testleri için 10'ar ve ES testleri için 15' er örnek, alaşım yüzeylerindeki labil elementlerin uzaklaştırılması için % 0.9 luk salin'de bekletildi (ön işlem statüsü). Farklı deney gruplarının, 37 °C de ve oksijen varlığında, pH' ı 6.5 olan ağartma maddelerinde (% 10 HP, % 10 KP solüsyonları) korozyon davranışını değerlendirmek için siklik potansiyodinamik polarizasyon testleri yapıldı ve örneklerin korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) belirlendi (n=5). Örneklerin oksit tabakası bozulma potansiyelleri (E_{br}) ve pasif bölgeleri grafiksel olarak yorumlandı. Alaşımın çukurcuk korozyonuna yatkınlığını belirlemek için korozyon eğrilerindeki histerezis oluşumu değerlendirildi. Ek olarak, aynı eğrilerden yararlanılarak örneklerin korozyon oranları (mpy) da hesaplandı. Salınan toplam kütle miktarı, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometri ile ölçüldü. Deney gruplarındaki

örnekler ($n = 5$) 1, 15 ve 30 günlük periyodlar ile günde 8 saat olmak üzere ağartma solüsyonlarına maruz bırakıldı. ES, ağartma öncesi haftada (% 0.9 salin; ön işlemin etkisi için); ağartma döneminde ve ağartma sona erdikten sonraki ayda [0.1 M fosfat tampon solüsyonu (PBS), ağartma işleminin ES üzerindeki etkisinin devamlılığı için] ölçüldü. Kontrol gruplarına 0.1 M PBS (pH= 6.5) uygulandı. Ağartma ve kontrol solüsyonları hergün yenilendi. SP testi için gruplar arası E_{corr} ve I_{corr} değerlerinin; ES testi için salınan toplam kütle miktarının (30 günlük intervalde) karşılaştırılmasında, varyanslar homojen olarak dağılım gösterdiğinde tek yönlü ANOVA testinden yararlanıldı. Fark olduğu gözlenen gruplarda, bu farkın hangi grup ve/veya gruplardan kaynaklandığını belirlemek için Dunnett T3 testi uygulandı ($\alpha= 0.05$). Varyansların homojen dağılım göstermediği gruplarda, istatistik analizler için Kruskal-Wallis testinden yararlanıldı ($\alpha= 0.05$). Ağartma sırasında (ilk 30 günlük interval) ve ağartma sonrasında (ikinci 30 günlük interval) Ni, Cr ve Mo elementlerinin salınım miktarları, ortalama değerler üzerinden karşılaştırıldı. Her iki test grubu için yüzey morfolojisi ve bileşime ilişkin inceleme EDS bağlantılı bir tarama elektron mikroskobu (SEM/EDS) ile yapıldı. Alaşım yüzeylerinde (oksit tabakasında) mevcut olan elemental unsurları belirlemek ve bunların kimyasal statülerini teşhis etmek amacıyla X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) spektrumlarından yararlanıldı. Siklik polarizasyon ve element salınımı testleri arasındaki korelasyonu istatistiksel [Pearson korelasyon katsayısı kullanılan Basit Doğrusal Regresyon ve Korelasyon Analizi, ($\alpha= 0.01$)] olarak değerlendirmek için iki veri grubu (korozyon parametreleri ve total kütle kaybı) kullanıldı. Sadece ön işlem sonrası KP uygulanmış test grupları için korelasyon belirlenmesi sebebiyle, iki farklı yöntemden elde edilen bulgular ayrı ayrı değerlendirildi.

SP testine ait sonuçlarımız Ni-Cr alaşımının HP ve KP elektrolitlerinde korozyona uğradığını; HP nin KP ye oranla daha koroziv olduğunu; tüm test gruplarının aktiften pasife geçiş özelliği sergilediğini; siklus tipi fırınlama statüsünün (3. grup) HP ve KP elektrolitleri için korozyona en yatkın olduğunu; korozyon oranlarının (mpy) tüm gruplarda I_{corr} değerleri ile uyumlu olduğunu; özellikle ağızda metal porselen restorasyonlar bulunduğu ağartma için % 10 KP nin tercih edilmesi gerektiğini; ağartma öncesi ön işlem uygulamasının (salin-HP ve salin-KP statüleri) HP ve KP maddeleri arasında korozyon parametreleri için farklı sonuçlar verdiğini; fırınlama simülasyonu için ortalama bir sıcaklık değerinin, siklus tipi fırınlama simülasyonu için yeterli olmadığını; oksit tabakasının güçlendirilmesinde Cr ve Mo in yanı sıra Si, Nb ve özellikle Ce un da etkili olduğunu: testler sonrası pasif tabaka yüzeyinin genellikle Cr_2O_3 ,

NiO ve MoO₃ içerdiğini göstermiştir. ES (statik daldırma) testine ait sonuçlarımız ağartma uygulamasında Ni-Cr alaşımında ES oluştuğunu; HP uygulamasındaki element salınımının KP uygulamasındakine oranla daha yüksek olduğunu; KP ve HP (genellikle) uygulamalarındaki element salınımının, salın sonrası KP (salin-KP) ve salın sonrası HP (salin-HP) uygulamalarındakine oranla daha yüksek olduğunu; ağartma sonrası element salınımının devam ettiğini ve önceden HP uygulanmış gruplarda element salınımının KP uygulanmış olanlara oranla daha yüksek olduğunu; element salınımının ısıtma işlemi uygulanmamış grupta (1. grup), fırınlama uygulanmış olanlardakine (2. ve 3. grup) oranla daha fazla olduğunu; en yüksek miktarda salınan elementin genellikle Ni olduğunu; salınan iyon miktarının, kabul edilebilir üst alım seviyesinin (eşik değeri) altında kaldığını; element salınımındaki artışın zamana bağlı olduğunu; oksit tabakasının güçlendirilmesinde Cr ve Mo in yanı sıra Si, Nb ve özellikle Ce un da etkili olduğunu; testler sonrası pasif tabaka yüzeyinin genellikle Cr₂O₃, NiO ve MoO₃ içerdiğini göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Ağartma maddeleri, ısıtma işlemi, korozyon/element salınımı, Ni-Cr alaşımı, XPS.

SUMMARY

In Vitro Evaluation of the Effect of Bleaching on Base Metal Alloy

The aim of this in vitro study was to investigate the corrosion and elemental release behaviors of a heat-treated base metal alloy exposed to % 10 hydrogen peroxide (HP) and % 10 carbamide peroxide (CP) bleaching agents.

60 cylinder shaped (4 mm in diameter x 25 mm in height) specimens for cyclic polarization test and 108 disk shaped (4 mm in diameter x 10 mm in thick) specimens for static immersion (elemental release, ER) test were produced from a Ni-Cr alloy suitable for fixed prosthodontics using the lost wax casting process. Prior to casting, alloy ingot was examined using X-ray fluorescence spectrometer (XRF) and energy dispersive spectrometer (EDS) to determine bulk composition. For each test group, specimens were divided into 3 groups randomly. Heat treatment procedures to simulate porcelain firing and polishing were carried out as described below; Group 1 (control group): casting and polishing (without any heat treatment/cast state); Group 2: casting, firing at 950 °C for 5 minutes and polishing (fired/mean value state); Group 3: casting, firing with full cycles of porcelain fused to metal (PFM) systems (without applying any porcelain) and polishing (fired/cycle state). A standard cleaning and disinfecting procedure was applied. Before electrochemical and ER measurements, 10 and 15 specimens of each groups respectively, were exposed to % 0.9 saline solution in order to remove the labil elements which may present on the alloy surfaces (preconditioning state). Cyclic potentiodynamic polarization tests were used to evaluate the corrosion behavior of different groups in aerated bleaching agents (% 10 HP and % 10 CP) with pH 6.5 at 37 °C and the E_{corr} and I_{corr} values of specimens were determined (n=5). The oxide layer breakdown potentials (E_{br}) of the specimens and passive regions were estimated graphically. Hysteresis in the corrosion curves was used to characterize alloy susceptibility to pitting corrosion. Additionally, the corrosion rates (mpy) were also evaluated by means of the mentioned curves. Total mass released into the solutions were measured by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. The test groups (n=5) were exposed to the bleaching agents for 8 hours a day for periods of 1,15 and 30 days. Element released was measured in the week before the exposure (% 0.9 salin solution, for the effect of preconditioning); during the exposure and in the month after the exposure [0.1 M phosphate

buffered solution (PBS), for the effect of interaction on ER]. Control groups were kept in 0.1 M PBS (pH= 6.5). The bleaching solutions and control solutions were renewed everyday. In comparison the differences between the bleaching agents and the test groups according to the corrosion parameters (E_{corr} and I_{corr} values) and the total mass loss (for period of 30 days), analysis of variance (ANOVA) test ($\alpha = 0.05$) was used if the variance was homogenous. When differences were detected, Dunnett T3 multiple range comparison tests ($\alpha = 0.05$) were used to identify statistical differences between the groups within a specific condition. If the variance for a corrosion parameter and/or the total mass loss was not homogenous, Kruskal-Wallis test ($\alpha = 0.05$) were performed to determine differences between the groups and between the test conditions. During static immersion test, concentrations of the individual elements (Ni, Cr and Mo) released from the test groups during exposure (first 30 days) and in the month after the exposure (second 30 days) were compared according to mean values. A scanning electron microscope (SEM) accompanied by EDS (SEM/EDS) was used to analyse the morphology and composition of the alloy specimens. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) survey spectra were used to determine the elemental components present on the alloy surfaces (oxide layer) and to help identify their chemical states. The two measurements (for corrosion parameters and total mass loss) were used to statistically test [the Linear Regression and Correlation Analysis with Pearson correlation coefficient ($\alpha = 0.01$)] the correlation between cyclic polarization and ER tests. Because the correlation was proved for only CP test groups after preconditioning, the findings obtained from the two different methods were evaluated separately.

Our results belonging to cyclic polarization test showed that Ni-Cr alloy corroded in both HP and CP electrolytes; HP was more corrosive than CP; all test groups presented active-passive transition behavior; fired/cycled state (group 3) exhibited the highest corrosion tendency for HP and CP electrolytes; the corrosion rates (mpy) were proportional to I_{corr} values for all groups; % 10 CP should be preferred for bleaching, particularly if the patient has PFM restorations; bleaching treatment after preconditioning with saline solution (salin-HP and salin-CP states) exhibited different results for corrosion parameters between HP and CP agents; a mean heat value for firing simulation was not sufficient for full cycles of PFM simulation; Si, Nb and especially Ce improved the passive film characterization as well Cr and Mo; the surface of the passive film contained generally Cr_2O_3 , NiO and MoO_3 after treatments. Our results belonging to static immersion test showed that ER occurred in Ni-Cr

alloy during bleaching; ER in HP treatment was higher than those of CP treatment; ER in CP and HP (generally) treatments was higher than those of salin-CP and salin-HP treatments; ER continued after bleaching and ER in HP treatment (in groups previously treated with HP) was higher than those of CP treatment; ER was higher in as-cast state (group 1) than the fired conditions (group 2 and 3) for HP and CP treatments. Element released in highest amounts was generally Ni; the increase in ER was time-dependent; the amount of ion released remained below the upper tolerable intake level (threshold); a mean heat value for firing simulation was not sufficient for full cycles of PFM simulation; Si, Nb and especially Ce improved the passive film characterization as well Cr and Mo; the surface of the passive film contained generally Cr_2O_3 , NiO and MoO_3 after treatments.

Key Words: Bleaching agents, corrosion/elemental release, heat treatment, Ni-Cr alloy, XPS.

II. AMAÇ VE KAPSAM

Diş hekimine gelen hastaların birçoğunun beklentisi, genellikle fonksiyondan daha çok estetik ağırlıklıdır. Estetik beklentiler ise, diş formlarından ziyade “renk faktörü” üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yazılı ve görsel basının da etkisiyle hastalar protetik tedavilerin her türünde, belli bir aşamada, açık renk dişler istemektedirler. Bunun yanı sıra, hastada renklenmiş dişler mevcut olduğunda estetik sorun ve beklentinin boyutu daha da derinleşmektedir. Diş hekimliğinde, gelişen yeni teknikler arasında tanıtılan ağartma tedavileri gerek koyu renk olan dişlerde gerekse çeşitli etkenlerle sonradan meydana gelen renklenmelerde uygulanabilecek koruyucu bir yaklaşım olarak bilinmektedir. Ağartma işleminde kimyasal maddeler kullanılması sebebiyle, bu ajanların biyolojik uyumluluk riskinin yanı sıra, ağızda mevcut olan restorasyonlar üzerindeki etkilerinin de doğru bir şekilde tanımlanması gereklidir.

Alaşımalar

Günümüzde diş hekimliğinde diğer restoratif materyallerin yanında, altın yaprak ve platin yaprak gibi saf metal uygulamaları kısmen geçerliliklerini korusalar da, alaşımlar hala önemli bir kullanım alanına sahiptirler (Wataha ve Messer, 2004). Alaşım, 2 veya daha fazla metalin ya da bir veya daha fazla metal ile bir non- metalin birleşip kaynaşması ile oluşan bir metalik yapıdır (Wataha, 2002a). Protetik tedavilerde saf metallere göre alaşımlar kullanılmaktadır, çünkü saf metaller fonksiyon esnasında gereken yeterli fiziksel özelliklere sahip değildir. Örneğin saf altının çekme dayanıklılığı 105 MPa iken, ağırlıkça % 10 oranında bakır ilavesi ile bu değer 395 MPa'ya yükselir (Wataha ve Messer, 2004).

Diş hekimliğinde metalurjik özellikler göz ardı edilseler de, doğru alaşım seçimini etkileyen birçok metalurjik faktör mevcuttur (Wataha, 2002a).

Çekirdek (nükleus): Metal eriyiği soğurken atom demetleri, çekirdek adı verilen katı bir yapı oluşturmak üzere bir araya gelirler (O'Brien, 2002; Wataha, 2002a). Bu çekirdekler sistemin enerjisi uygunsa kristallerin (grenlerin) içine doğru büyüyeceklerdir (O'Brien, 2002).

Tane (gren): Sudan oluşan buz kristallerinde olduğu gibi, küçük bir çekirdek etrafında katılaştıran alaşım kristaline tane denir. Bir alaşım eriyik halden soğumaya geçtiğinde bu kristaller, birbirleri ile “tane sınırları” olarak adlandırılan bölgelerde karşılaşmaya kadar büyürler (Craig ve ark., 2004; Wataha ve Messer, 2004). Taneler ve boyutları alaşımın klinik özelliklerini etkiler (Wataha, 2002a). Tane büyüklüğünün azaltılması bükülme streslerini yükseltip sünekliği (çekilebilirliği) artırarak alaşımın sonuç direncini kuvvetlendirebilir (O’Brien, 2002). Tanelerin büyüklüğü katılaştıran alaşımın soğuma oranı, tane inceltici özel elementlerin varlığı, dökümden sonra ısıl işlem uygulanması ve alaşımın kompozisyonu gibi faktörlerden etkilenir (Wataha, 2002a, Wataha ve Messer, 2004). İridyum ve rutenyum altın esaslı alaşımlara sıklıkla katılan tane inceltici elementlerdir (Wataha, 2002a; Craig ve ark., 2004). Dental alaşımlar için önerilen tane büyüklüğü $\leq 30 \mu\text{m}$ ’dir (O’Brien, 2002). Temel metal alaşımları genellikle daha büyük taneler içerirler ve bu tür alaşımlarda iridyum gibi tane inceltici elementler kullanılamaz (Craig ve ark., 2004).

Faz yapısı: Bir alaşım oluşturmak üzere metaller ve non- metaller karıştırıldığında, birbirleri içinde değişik derecelerde çözünürlük özelliğine sahip olurlar. Elementlerin birbiri içinde erimesi (çözünmesi), alkolün su içinde çözünmesi ile aynı şekilde özetlenebilir (Wataha ve Messer, 2004). Alaşımı oluşturan unsurların çoğu tek bir bileşen içinde çözünüyorsa, alaşım tek fazlı olarak tanımlanır. Bir veya daha fazla komponent tek bir bileşen içinde çözünmüyorsa, alaşımın katı hal formu içinde birbirinden farklı kompozisyonlara sahip 2 veya daha fazla faz oluşur; bu durumda alaşım çok fazlı olarak tanımlanır (Wataha, 2002a; Wataha ve Messer, 2004). Faz yapısı alaşımın korozyon, direnç ve pürüzlendirilme özelliklerini etkiler (Wataha, 2002a). Tek fazlı alaşımlar çok fazlı olanlara göre daha düşük korozyon oranlarına sahiptir (Wataha, 2001), çünkü çok fazlı olanlarda farklı kompozisyonların mikroskobik bölgeleri arasında galvanik etkiler oluşur (Wataha, 2002a). Bununla birlikte çok fazlı alaşımlar, her fazın genellikle farklı bir oranda pürüzlendirilme özelliği sebebiyle simantasyon işlemi öncesi asitle pürüzlendirilebilir (Wataha, 2002a), ek olarak tek fazlı alaşımlara göre belirgin olarak daha dirençlidir (Wataha, 2002a; Wataha ve Messer, 2004). Tek fazlı alaşımlar laboratuvarında daha kolay işlenebilir ve daha kararlı fiziksel özelliklere sahiptirler (Wataha, 2002a). Tipik bir Ni- esaslı alaşım 8- 10 farklı metale ve birbirinden farklı 3 veya 4 faza sahiptir. Alaşımın faz yapısının çıplak gözle fark edilmesi mümkün değildir (Wataha ve Messer, 2004).

Alaşımların Önemli Özellikleri

Bütün döküm alaşımları öncelikle biyoyumlu olmalı, fonksiyonel ve yapısal olarak uzun süreli kullanılabilmeleri için yeterli fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmalıdırlar (Anusavice ve Cascone, 2003).

- 1- Biyoyumlu olmalı, bünyesinden ağız ortamına zararlı madde salınımı yapmamalıdır.
- 2- Korozyon ve lekelenmeye karşı dirençli olmalıdır.
- 3- Estetik olmalıdır.
- 4- Metal- seramik restorasyonlar için, alaşımın termal genleşme katsayısı kullanılacak porselen ile son derece uyumlu olmalı ve alaşım yüksek sıcaklık derecelerini tolere edebilmelidir.
- 5- Net dökümler elde edilebilmesi için erime derecesi düşük olmalıdır.
- 6- Dökümden sonra elde edilen restorasyonun hasta ağızında tam olarak adaptasyonu için, soğuma esnasında büzülme göstermemelidir (Anusavice ve Cascone, 2003).
- 7- Ağız içinde meydana gelebilecek baskı, gerilme, bükülme gibi kuvvetlere karşı direnç göstermelidir. Bütün dental döküm alaşımlarının baskı dirençleri klinik performans açısından yeterli derecede yüksektir; bununla birlikte çekme direnci alaşımlar arasında değişkenlik gösterir (Wataha ve Messer, 2004). Çok üniteli bir köprü restorasyonunun gövde bölümleri gibi yüksek risk bölgelerinde, alaşımların kırılmasını önlemek için 300 MPa'nın üzerinde bir çekme direnci gereklidir (Wataha, 2002b). Pratikte çekme direncinin ölçülmesinin zor olması sebebiyle, birçok üretici alaşımların bükülme direncinden bahseder. Gerilme esnasındaki bükülme direnci, bir alaşımın belirli bir stres altındaki uzama yüzdesi olarak adlandırılan daimi deformasyonudur (Wataha, 2002a). Deformasyonun miktarı "sapma (ofset)" olarak tanımlanır. Örneğin % 0.2'lik bir sapma ile 750 MPa bükülme direncine sahip bir alaşım; 750 MPa kuvvet altında % 0.2'lik bir deformasyon gösteriyor demektir (Craig ve ark., 2004).
- 8- Karşıt dişler ve restorasyonlar karşısında aşınmaya direnç gösterecek fakat mine ve porselen gibi diğer materyaller üzerinde aşındırıcı etki oluşturmayacak sertlikte olmalıdır. Pratikte, Vickers sertlik değeri 125 kg/mm² 'nin altında olan alaşımlar aşınmaya yatkındır ve sertliği mineden (340 kg/mm²) daha büyük olan alaşımlar ise mevcut dişlerde aşındırıcı etki gösterebilirler (Wataha, 2002b).
- 9- Hem sabit hem de hareketli bölümlü protez yapımına olanak sağlamalıdır.

- 10- Final restorasyonda en küçük detayları bile başarıyla elde edebilmek amacıyla dökülebilirlik özelliği yeterli seviyede olmalıdır.
- 11- İstenilen şekilde parlatılabilmelidir.
- 12- Porselen bağlanmasına olanak vermelidir.
- 13- Ekonomik olmalıdır (Anusavice ve Cascone, 2003; Wataha ve Messer, 2004).

Alaşımı Oluşturan Elementlerin Rolü

Alüminyum (Al): Nikel esaslı alaşımların erime derecelerini düşürmek için eklenir. Alaşımı sertleştiren bir elementtir ve oksit oluşmasında rolü vardır. Metal seramik restorasyonlarda kobalt- krom alaşımları kullanıldığında alüminyum, rezin esaslı tutucular (Maryland köprüler) için mikromekanik retansiyon sağlamak üzere alaşım yüzeyinden asitle pürüzlendirme işlemi ile uzaklaştırılabilen elementlerden biridir (Naylor, 1992).

Berilyum (Be): Nikel esaslı alaşımların erime derecelerini düşürür, dökülebilirliği ve parlatılabilirliği artırır, alaşımı sertleştirir ve oksit oluşumunun kontrolüne yardımcı olur. Bir nikel- krom- berilyum alaşımı asitle pürüzlendirildiğinde yapıdan Ni- Be fazı uzaklaşır (Naylor, 1992; Leinfelder, 1997; O'Brien, 2002). Berilyum içerikli alaşımlarla çalışan teknisyenler ve bu tür alaşımlar kullanılan hastalar için biyolojik riskler söz konusudur (Wataha, 2000; Anusavice ve Cascone, 2003).

Bor (B): Deokside edicidir. Nikel esaslı alaşımlarda, sertliği arttırıcı bir elementtir ve erimiş haldeki alaşımın yüzey gerilimini düşürerek dökülebilirliği artırır. Bor ayrıca sünekliğin azaltılmasında da rol oynar (Naylor, 1992).

Krom (Cr): Nikel ve kobalt esaslı alaşımlarda pasivasyon sağlayarak korozyon direncine katkıda bulunan ve sertliği arttırıcı bir elementtir (Naylor, 1992).

Kobalt (Co): Bazı yüksek palladyum içeren alaşımlarda alaşımın termal genişleme katsayısını yükseltmek için kullanılır (Naylor, 1992).

Bakır (Cu): Sertliği ve direnci yükseltici, alaşımın erime oranını düşürücü bir rol alır. Porselen bağlantısı için gereken oksit oluşumuna yardım eder (Naylor, 1992; Van Noort, 2002; Craig

ve ark., 2004). Alaşıma % 16'dan fazla eklenirse lekelenmeye yatkınlık oluşturur (Van Noort, 2002).

Galyum (Ga): Gümüş içermeyen porselen alaşımlarında, gümüşün eksikliği sebebiyle düşen termal genişleme katsayısını dengelemek için kullanılır (Naylor, 1992).

Altın (Au): Yüksek bir korozyon ve lekelenme direnci sağlar, alaşımin erime derecesini düşürür. Alaşımin şekillendirilebilirliğini, parlatılabilirliğini, yoğunluğunu ve maliyetini artırır. Alaşıma sarı bir renk verir fakat bu renk palladyum ve gümüş gibi beyaz metallerin ilavesiyle dengelenir (Naylor, 1992; Craig ve ark. 2004).

İndiyum (In): Altın esaslı metal seramik alaşımlarında; oksit yapısından istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılmasında rol alır, erime derecesini ve yoğunluğu azaltır, akışkanlığı artırır ve yapıyı kuvvetlendirici bir etkisi vardır. Altın içermeyen alaşımlara ise porselen bağlantısı için gereken oksit oluşumuna yardımcı olması amacıyla eklenir. Yüksek gümüş içeren alaşımlarda lekelenme direncini yükseltir (Naylor, 1992).

İridyum (Ir): Mekanik özellikleri güçlendirmek ve lekelenme direnci sağlamak amacıyla altın ve palladyum esaslı alaşımlarda, tane inceltici olarak görev alır. Soy bir metaldir (Naylor, 1992).

Demir (Fe): Bazı altın esaslı alaşımlar ve temel metal alaşımlarında sertliği arttırmak ve oksit oluşumunu sağlamak için eklenir (Naylor, 1992).

Manganez (Mn): Nikel ve kobalt esaslı alaşımlarda oksit yapısından istenmeyen bileşenleri uzaklaştırıcı ve yapıyı kuvvetlendirici bir elementtir (Naylor, 1992).

Molibden (Mo): Nikel esaslı alaşımlarda korozyon direncini artırır, oksit oluşumunda ve alaşımin termal genişleme katsayısının düzenlenmesinde etkilidir (Naylor, 1992; Anusavice ve Cascone, 2003).

Nikel (Ni): Termal genişleme katsayısının altıninkine yakın olması ve korozyona direnç sağlaması sebebiyle porselen alaşımlarında temel bir bileşen olarak seçilmiştir. Bununla

birlikte, nikel hassasiyet oluşturucu ve karsinojen olarak bilinmektedir (Naylor, 1992; O'Brien, 2002).

Palladyum (Pd): Altın esaslı alaşımlara direnci, sertliği, korozyon ve lekelenme direncini arttırmak amacıyla eklenir (Naylor, 1992; Van Noort, 2002; Craig ve ark., 2004). Alaşımın erime derecesini yükseltir ve bükülme direncini artırır. Hidrojen, oksijen ve karbona yüksek afinitesi vardır. Oldukça yüksek bir beyaz renk verici etkiye sahiptir; % 90 altın ve sadece % 10 palladyum içeren bir alaşım beyaz renkte görünür (Naylor, 1992).

Platin (Pt): Alaşımın direncini, erime derecesini, sertliğini, korozyon, lekelenme ve bükülme dirençlerini artırır. Alaşıma beyaz renk verir (Naylor, 1992; Van Noort, 2002; Craig ve ark., 2004).

Rutenyum (Ru): Mekanik özellikleri güçlendirmek ve lekelenme direnci sağlamak amacıyla altın ve palladyum esaslı alaşımlarda, tane saflaştırıcı olarak görev alır. Soy bir metaldir (Naylor, 1992).

Silisyum (Si): Erime esnasında diğer elementlerin oksidasyonunu sağlamak için, oksit yapısından istenmeyen bileşenleri uzaklaştırıcı bir ajandır (Naylor, 1992).

Gümüş (Ag): Altın ve palladyum esaslı alaşımlarda erime derecesini düşürür, akışkanlığı artırır ve termal genleşme katsayısının kontrolüne yardım eder. Altyapı olarak gümüş içerikli alaşımlar kullanıldığında bazı porselenlerde sarı, kahverengi veya gri renklenmelere neden olabilir. Oksijene yüksek afinitesi sebebiyle döküm porozitelerine yol açabilir. Altın ve gümüş esaslı alaşımlara çinko veya indiyum ilavesiyle gümüşün oksijen absorpsiyonu kontrol edilir. Sülfür varlığında korozyona ve lekelenmeye maruz kalır (Naylor, 1992; O'Brien, 2002; Van Noort, 2002; Craig ve ark., 2004).

Kalay (Sn): Alaşımın erime derecesini düşüren ve sertliğini arttıran bir metaldir. Altın ve palladyum esaslı alaşımlarda porselen bağlantısı için gereken oksit oluşumunda rol alır (Naylor, 1992).

Titanyum (Ti): Erime derecesini düşürür, dökülebilirliği ve sertliği artırır. Yüksek sıcaklık derecelerinde oksit oluşumunda etkilidir (Naylor, 1992; O'Brien, 2002; Craig ve ark., 2004).

Çinko (Zn): Erime derecesini düşürmeye yardımcı olur ve döküm işlemi esnasında alaşımın okside olmasını önler (Naylor, 1992; Van Noort, 2002; Craig ve ark., 2004). Dökülebilirliği arttırır (Naylor, 1992).

Alaşımın Sınıflandırılması:

Alaşımın sınıflandırılmasında birçok sistem mevcuttur. Her sınıflama yöntemi farklı esaslara dayanır. Bazı sınıflamalar fonksiyonu (sertlik derecelerini), bazıları ise kullanım alanlarını, renk ve/ veya alaşım bileşimlerini esas almaktadır. Literatürde sıklıkla rastlanan sınıflamalar şunlardır:

1- Fonksiyona dayalı alaşım sınıflandırması: Bu sınıflama temel metal alaşımları kullanılmaya başlanmadan önce, altın esaslı alaşımların Vickers sertlik değerlerine, yani mekanik özelliklerine göre 4 kategoride değerlendirildiği sınıflama sistemidir .

Tip I: Yumuşak

Tip II: Orta

Tip III: Sert

Tip IV: Ekstra sert (Naylor, 1992; Leinfelder, 1997; O'Brien, 2002; Van Noort, 2002; Anusavice ve Cascone, 2003).

2- Kullanım alanına dayalı alaşım sınıflandırması: Altın esaslı alaşımların klinik uygulama alanlarını esas alan sınıflama sistemidir.

Tip I ve Tip II: İnley alaşımları

Tip III: Kron ve köprü alaşımları

Tip IV: Hareketli bölümlü protez altyapıları için kullanılan alaşımlar (Anusavice ve Cascone, 2003).

3- Renk ve bileşime dayalı alaşım sınıflandırması: Dökümden sonra alaşımın aldığı renk ve alaşım içindeki ana elementlerin esas alındığı sınıflama sistemidir.

Sarı altın alaşımları: % 60'tan daha fazla altın içeren, sarı renkli alaşımlar

Beyaz altın alaşımları: % 50'den daha fazla altın içeren, beyaz renkli alaşımlar

Düşük altın alaşımları: % 60'tan daha az (genellikle % 42- 55) altın içeren, sarı renkli alaşımlar

Yüksek palladyum alaşımları: Ana bileşen olarak palladyum, % 2 altın ve sınırlı miktarda bakır veya kobalt içeren, beyaz renkli alaşımlar

Gümüş- palladyum alaşımları: % 55- 71 gümüş, lekelenmeyi önlemek ve kıymetliliği arttırmak için % 25- 27 palladyum ve bazen az miktarlarda bakır veya altın içeren, beyaz renkli alaşımlar

Palladyum- gümüş alaşımları: Ana bileşen olarak palladyum ve yaklaşık % 40'a kadar gümüş içeren, beyaz renkli alaşımlar (Naylor, 1992).

4- Amerikan Diş Hekimliği Cemiyeti (American Dental Association, ADA) sınıflaması: Bileşimi (soy metal oranını) esas alarak ADA tarafından kabul edilen alaşım sınıflama sistemi:

Yüksek kıymetli alaşımlar: Ağırlıkça en az % 60 soy metal ve en az % 40 altın içermek zorunda olan alaşımlar

Kıymetli alaşımlar: Ağırlıkça en az % 25 soy metal içermek zorunda olan alaşımlar (altın oranı için sınır belirtilmemiştir)

Temel metal alaşımları: % 25'ten daha az soy metal içeren alaşımlar (Naylor, 1992; Leinfelder, 1997; O'Brien, 2002; Van Noort, 2002; Wataha, 2002a; Anusavice ve Cascone, 2003).

5- Metal- seramik sistemleri için bileşimi esas alan alternatif alaşım sınıflaması: ADA tarafından kabul edilen sınıflamadaki kısıtlılık sebebiyle, metal- seramik restorasyonlarda kullanılan alaşımlar için geliştirilen ve kompozisyonu esas alan sınıflama şeklidir.

Metal Porselen Alaşımları

A) Temel metal alaşımları

Ni- Cr- Be

Ni- Cr

Co- Cr

Ti ve Ti alaşımları

B) Kıymetli alaşımlar

Palladyum esaslı olanlar

Pd- Ag

Pd- Cu

Pd- Co

Altın esaslı olanlar

Au- Pt- Pd

Au- Pd

Au- Pd- Ag (Naylor, 1992; O'Brien, 2002).

Temel Metal Alaşımaları:

ADA sınıflamasına göre ağırlıkça % 25'ten daha az oranda kıymetli metal içeren (Wataha, 2002a) veya ağırlıkça % 75'ten daha fazla oranda temel metal (kıymetsiz metal) içeren alaşımlardır (Anusavice ve Cascone, 2003). Ancak pratik kullanımda bu alaşımlar, kıymetli metal içermemektedirler (Wataha, 2002a).

Bu alaşımların bileşiminde ADA'nın 14 numaralı spesifikasyonuna ve Uluslararası Standartlar Organizasyonu'nun (International Organization for Standardization, ISO) 6871 no'lu standardına göre, krom oranı ağırlıkça % 20'nin altında; krom, kobalt ve nikelin toplam oranları ise ağırlıkça % 85'in altında olamaz. Bu spesifikasyon alaşımın uzama yüzdesi (% 1.5), bükülme dayanıklılığı (500 MPa) ve elastik modülünün (170 GPa) de minimum sınırları hakkında bilgi vermektedir. Bu spesifikasyonun önemli bir özelliği de, test yöntemlerinin standardizasyonunu mümkün hale getirmesidir; böylece araştırma sonuçları farklı çalışmalar ile daha sağlıklı bir şekilde karşılaştırılabilir (Wataha, 2002c).

Bütün dental döküm alaşımları içinde, en karmaşık yapıda olanlar temel metal alaşımlarıdır. Oldukça düşük miktarda kıymetli elementler de içerebilirler fakat yapılarında esas olarak nikel, kobalt veya titanyum; bunlara ek olarak molibden, krom, alüminyum, vanadyum, demir, karbon, berilyum, manganez, galyum, seryum ve silisyum gibi elementlerden 6 veya 8 metal daha bulunur (Anusavice ve Cascone, 2003). Titanyum kıymetli veya temel bir metal olmamasına rağmen, sınıflamalarda temel metal alaşım grubu içinde yer almaktadır. Diş hekimliğinde Ti genellikle saf olarak kullanılmaz, Ti- Al- V alaşımı şeklinde kullanılmaktadır. Üstün biyolojik uyumluluk, yeterli fiziksel ve mekanik özellikler ve üstün bir korozyon direnci sergilemesine rağmen, Ti alaşımlarının dökülebilmeleri oldukça güçtür. Çok yüksek bir döküm sıcaklığı (yaklaşık 2000 °C) gerektirmeleri, çok hızlı bir şekilde okside olmaları ve revetman materyalleri ile etkileşime girmeleri en önemli dezavantajlarıdır. Ti

alaşımından restorasyon elde edilme zorluğu, bu alaşımların kullanım sıklığı üzerinde olumsuz etkiler oluşturmuştur (O'Brien, 2002).

Bu gruptaki alaşımlar oldukça yüksek bükülme direnci ve sertlik özelliklerine sahip olmalarına rağmen, nispeten düşük yoğunluk gösterirler. Buna bağlı olarak döküm, bitirme ve parlatma işlemleri zordur ve özel teknik ve ekipman gerektirirler (O'Brien, 2002; Craig ve ark., 2004). Ek olarak klinik çalışmalar esnasında, bu gruptaki alaşımlar ile elde edilen restorasyonlar üzerinde oklüzal uyumlamalar yapmak çok güçtür (O'Brien, 2002). Bütün alaşım sistemleri içinde en ekonomik grubu oluşturmaları popülerliklerini arttırsa da, özellikle nikel ve berilyuma bağlı toksik problemler ve aşırı duyarlılık reaksiyonlarının oluşabilmesi, biyouyumlulukları hakkındaki soru işaretlerini daima güncel tutmaktadır (Craig ve ark., 2004).

Daha önce bahsedilmiş olan, alaşımı oluşturan elementlerin alaşımlar üzerindeki etkilerine ek olarak, bazı elementlerin temel metal alaşımları için rolü iyi bilinmelidir. Bu alaşımların korozyon ve lekelenme dirençleri esas olarak krom ile sağlanır. Cr içeriği % 30'un üzerine çıktığında döküm işlemi zorlaşır. İçerik % 30'a ulaştığında sigma (σ) fazı olarak bilinen kırılğan bir faz oluştuğu için temel metal alaşımlarının yapısındaki Cr oranı % 28- 29'u aşmamalıdır (Wataha, 2002c). Genel olarak alaşımın geriye kalan yüzdesi kobalt veya nikel ile sağlanır. Kobalt elastik modülü, sertliği ve direnci nikel göre daha fazla artırır (Baran, 2002).

Kobalt esaslı alaşımların sertliğini arttırmanın bir yolu da karbon içeriğini yükseltmektir. C oranındaki yaklaşık % 0.2'lik bir değişim alaşımın diş hekimliğinde kullanılabilir olma özelliğini yitirmesine yol açar. Örneğin C oranı alaşım için belirtilen miktarın % 0.2'si kadar arttığında alaşım çok sert ve kırılğan olacaktır; % 0.2'si kadar azaltıldığında ise alaşımın bükülme direnci ve nihai direnci çok azalacaktır ve her 2 koşulda da alaşım, diş hekimliği için uygun olmayacaktır. Alaşımı oluşturan hemen hemen bütün elementler (Cr, Si, Mo, Co ve Ni) karbon ile etkileşerek karbidleri oluşturur ve bu yeni oluşum, alaşımın özelliğini değiştirir. Karbidler, mikroyapıda devamlılık göstermeyen adacıklar halinde ve esas yapıdan bağımsız olarak yer alırlar ve mikroyapı üzerinde olumsuz etki gösterirler (Baran, 2002).

Nikel esaslı alaşımlardaki alüminyum, Ni- Al bileşiği (Ni_3Al) oluşmasına neden olur. Bu bileşik alaşımın bükülme direncini ve nihai direncini belirgin olarak artırır. Yapıda bulunan

% 3- 6 oranındaki Mo, alaşımın direncine ve oksit formasyonuna katkıda bulunur. Yapıya % 1- 2 kadar Be ilavesi, erime oranını yaklaşık 100 °C kadar düşürür. Korozyon olayı da öncelikle Ni- Be fazında meydana gelir ve salınan Be miktarı, alaşımın ana yapısındaki % 1- 2'lik oranı aşar (Baran, 2002; Wataha 2002d).

Silisyum ve manganez, akışkanlığı ve dökülebilirliği artırır. Döküm işlemi vakum ortamı veya argon varlığı gibi kontrollü bir atmosferde yapılmazsa, yapıda azot oluşumu kaçınılmazdır ve böylece alaşımın kırılma miktarı artar (Baran, 2002).

Temel metal alaşımları 4 grupta incelenebilir (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Temel metal alaşımları (Wataha ve Messer, 2004).

Alaşım tipi	Erime aralığı (°C)	Renk	Faz yapısı	Elastik modül (statik koşullarda, GPa)	Vickers sertlik değeri (kg/ mm ²)	Bükülme direnci (gerilme altında, MPa)
Ni- Cr- Be	1160- 1270	Beyaz	Çok fazlı	192	350	325
Ni- Cr	1330- 1390	Beyaz	Çok fazlı	159	350	310
Ni- yüksek Cr	1250- 1310	Beyaz	Çok fazlı	205	205	180
Co- Cr	1215- 1300	Beyaz	Çok fazlı	155	155	390

İlk 3 grup içerik ve birçok fiziksel özellik bakımından birbirlerine çok yakın olmakla beraber korozyon özellikleri bakımından farklıdırlar. Bu alaşımlar eser miktarda C (ağırlıkça % 0.1) içerebilirler veya karbonsuz olarak da üretilebilirler. Genellikle sabit restorasyonlar için hazırlananlarda C içeriği mevcut değilken bölümlü protez altyapısı için kullanıldıklarında bükülme direnci ve sertliği artırması için yapıya C ilave edilir (Baran, 2002). Bu gruptaki bütün alaşımlar tam metal kron veya metal- porselen restorasyonlar için kullanılırlar (Wataha ve Messer, 2004).

Ni esaslı alaşımlar, bütün dental döküm alaşımları arasında en yüksek elastik modüle sahiptir; bu özellik alaşımın fleksibilesini belirli bir dereceye kadar azaltır. Bu nedenle Ni esaslı

alaşımlardan elde edilerek ağıza simante edilen restorasyonların çıkartılmaları, aynı ebatlarda kıymetli metal alaşımlarından hazırlanan restorasyonlara göre oldukça güçtür (O'Brien, 2002).

Bu gruptaki Ni esaslı alaşımların yapılarında Be bulunabilir (Ni- Cr- Be alaşımı) veya bulunmayabilir (Ni- Cr alaşımı); ek olarak ağırlıkça yaklaşık % 14 krom içerirler (Wataha, 2002d). Be ilavesi ile alaşımın laboratuvardaki döküm işlemi kolaylaşmakla birlikte, Ni- Cr- Be alaşımları Ni- Cr alaşımlarına göre çok daha fazla korozyona uğrar (Bumgardner ve Lucas, 1993; Wataha ve Lockwood, 1998). Bu alaşımlardan asidik bir ortamda 30 dk'lık sürede salınan Ni miktarının, nötral bir ortamda 1 yılda salınan miktardan daha fazla olduğu belirtilmiştir (Wataha ve ark., 1998).

Ni- yüksek Cr alaşım tipi, ağırlıkça % 20'nin üzerinde Cr içerir ve bu grubun korozyona karşı en dirençli alaşımıdır (Wataha ve Messer, 2004). Kıymetli metal içermedikleri için temel metal alaşımları, korozyon dirençlerini diğer kimyasal özellikleri yoluyla sağlarlar. Gözle görülemeyen, ince bir kromoksit tabakası, alaşım yüzeyini pasive eden, yüzeyi bütünüyle örten ve geçirgen olmayan bir film yapısı sağlar. Bu tabaka çok ince olduğu için yüzey parlaklığı üzerinde olumsuz bir etki oluşturmaz (O'Brien, 2002).

Bir alaşımda bulunması gereken özellikler dikkate alındığında; mevcut olan hiçbir alaşım türünün bütün koşulları aynı anda sağlayamayacağı bilinmelidir (Anusavice ve Cascone, 2003). Kullanılacak olan temel metal alaşımının seçimi aşamasında dökülebilirlik, biyouyumluluk, lekelenme ve korozyon direnci, porselen tarafından metal renginin maskelenebilmesi, sertlik, lehim yapılabilmesi, bükülme direnci, elastik modül ve ekonomik uygunluk gibi birçok değişik faktör etkili olabilmektedir (O'Brien, 2002; Wataha, 2002a; Wataha, 2002b; Anusavice ve Cascone, 2003; Craig ve ark., 2004; Wataha ve Messer, 2004). Aşağıda sıralanan kriterler alaşım seçimi için yardımcı olabilir:

- Diğer özellikler uygun değilse, alaşım sadece ekonomik olduğu için seçilmemelidir.
- Mümkünse çok fazlı alaşımlar yerine tek fazlı olanlar tercih edilmelidir.
- Uzun dönem klinik performansı hakkında bilimsel verileri olan alaşımlar seçilmelidir.
- Alaşımın bütün bileşenleri hakkında bilgi sahibi olunmalı ve daha önceden hastada duyarlılık oluşturduğu bilinen metallerin yer aldığı bileşimlerden sakınılmalıdır.
- Element salınımı ve korozyon oluşma potansiyeli yönünden daha önceden testleri yapılmış olan alaşımlar seçilmelidir (Wataha, 2002a).

Restorasyon yapıldığında dental alaşımların dişler ve çevre dokular ile uzun süreli temasları nedeniyle, bütün bu kriterler arasında en önemli olanlarının biyolojik uyumluluk ve korozyon direnci olduğu görülmektedir (O'Brien, 2002; Wataha, 2002a; Wataha, 2002b; Anusavice ve Cascone, 2003; Craig ve ark., 2004; Wataha ve Messer, 2004).

Bir alaşımın biyoyumluluğu öncelikle korozyona olan yatkınlığı ile ilişkilidir. Bir alaşım çok fazla korozyona uğruyorsa, ağız ortamına fazla miktarlarda element salınımı gerçekleştirecek ve bu elementlerin ağız dokuları ile reaksiyona girme ihtimalleri artacaktır. Bu reaksiyonlar tat alma bozuklukları, irritasyonlar veya alerjik reaksiyonlar olabilir. Bileşimden bağımsız olarak, bütün alaşımlar ağız ortamına belirli miktarlarda element salınımı yaparlar. Temel metal alaşımlarına oranla kıymetli alaşımlardan daha az miktarlarda element salınımı olduğu bilinmektedir (Craig ve ark., 2004).

Biyoyumluluk:

Bir materyalin vücuttaki bütün uygulamalarında uygun bir biyolojik cevap oluşturma yeteneğidir. Bu tanımlamaya göre hiçbir materyal, her koşulda biyolojik olarak uygun kabul edilmeyebilir. Örneğin, bir tam kron uygulaması için uygun sayılan bir materyal, dental implant uygulaması için uyumlu kabul edilmeyebilir. Bu nedenle biyoyumluluk tanımlaması mevcut koşullara göre değişim gösterebilir. (Wataha, 2002e). Biyolojik cevap kişiye, materyale ve materyalden beklenen fonksiyona göre değişebilen bir durumdur. Herhangi bir materyalin biyoyumlu kabul edilebilmesi için bu 3 faktörün birbiri ile uyumlu olması gerekmektedir (Wataha, 2001).

Materyallerin biyoyumluluklarını belirlemek için 3 ana prensip geçerlidir;

- a) Materyaller biyolojik olarak inert (diğer maddeler ile kimyasal olarak birleşmeyen) değildir. Bir materyal canlılığını sürdüren dokular arasına yerleştirildiğinde, o maddenin çevresinde karmaşık biyolojik etkileşimler oluşur ve bu etkileşimler değişik tiplerde biyolojik cevaplar ile sonuçlanır. İntert bir materyalde bu etkileşimler görülmez.
- b) Biyoyumluluk dinamik bir olaydır; çünkü hastalıklar ve/veya yaşlanma ile vücut, korozyon ve/veya yorulma ile materyaller, oklüzyon koşullarındaki değişimler ve/veya beslenme ile materyal üzerine gelen kuvvetlerde değişimler görülebilir.
- c) Biyoyumluluk materyalin ve onu çevreleyen ortamın bir özelliğidir (Wataha, 2001).

Dental materyallere karşı 4 tip biyolojik cevap gelişebilir;

a) Toksikite: Biyolojik cevaplar arasında en erken görülebilen cevaptır. Materyaller vücuda bazı maddelerin salınmasına neden olabilirler ve salınan bu maddeler yeterli miktarlara ulaştığında toksisite reaksiyonları oluşabilir.

b) İnflamasyon: Hastanın immün sisteminin aktivasyonu ile ilişkilidir. Toksikite veya alerji nedeniyle de gelişebilir. Sıklıkla toksik cevaptan hemen önce gelişir. Histolojik olarak nötrofil, monosit ve lenfositler gibi inflamatuvar hücre infiltrasyonu ile karakterizedir.

c) Alerji: Bir materyal vücut tarafından yabancı cisim olarak değerlendirildiğinde meydana gelir. T ve B lenfositleri, monositler veya makrofajlar sorumludur. Aşırı duyarlılık reaksiyonları, alerjik cevabın bir türüdür.

d) Mutajenik reaksiyonlar: Materyali oluşturan bileşenlerin DNA'nın çift sarmallı yapısında değişimler meydana getirdiği biyolojik cevap türüdür (Wataha, 2003).

Biyolojik cevaplar lokal veya sistemik olarak ortaya çıkabilirler (Wataha, 2003).

Alaşımın biyouyumluluğu, güncel bir konudur. Ağız ortamında uzun sürelerle bulunmaları ve çevre dokularla etkileşim oluşturabilmeleri sebebiyle bütün alaşım tipleri için biyolojik uyumluluk konusu dikkatle incelenmelidir. Her ne kadar temel metal alaşımına göre kıymetli alaşımın biyolojik olarak uyumlu kabul edilseler de, bütün alaşımın değişik miktarlarda element salınımı yaptıkları bilinmektedir; bu nedenle pratikte hiçbir alaşım tam olarak biyouyumlu kabul edilememektedir. Bir alaşımın güvenli kabul edilebilmesi için sistemik ve lokal toksisiteleri hakkında yeterli verilere ihtiyaç vardır. Ek olarak diğer biyolojik cevap türleri hakkında da detaylı bir inceleme yapılması gerekliliği unutulmamalıdır (Craig ve ark., 2004).

Alaşımın sistemik toksisiteleri ile ilgili esaslar;

- Alaşımından salınan metaller genellikle ağız ortamında sınırlı kalırlar. Sıklıkla barsak epiteli yardımıyla atılırlar veya dişetinde lokalize olarak kalırlar. Amalgamdaki Hg gibi buharlaşmadıkları için akciğerler gibi hayati dokulara ulaşmazlar.

- Metallerin biyolojik etkileri, vücut içine ulaşım yolları (inhalasyon, diffüzyon, intravenöz ulaşım vs) ile ilişkilidir.

- Vücuda giren metaller çevre dokular veya organlara dağılım gösterebilirler (Wataha, 2000).

Alaşımların lokal toksisiteleri ile ilgili esaslar;

- Döküm alaşımının hemen etrafında lokal bir mikroçevre mevcuttur. Örneğın döküm bir restorasyon dişeti, dişeti oluğu ve dişeti sıvısı ile direkt olarak ilişkidedir ve restorasyondan salınan elementler, dişeti oluğunda birikim gösterebilirler.
- Metal iyonları lokal toksisite gelişmesine neden olabilirler.
- Ağız içinde kalma süreleri arttıkça, toksisite riski artar. Çünkü alaşımlardan salınan elementler aslında çok küçük miktarlar ile ifade edilir ancak birikici etkiler söz konusudur; dolayısıyla uzun dönemde lokal toksisite gelişebilir (Wataha, 2000).

Alaşımların alerjik etkileri ile ilgili esaslar;

- Alerji gelişebilmesi için alaşımdan en az bir element salınımı gerçekteşmelidir. Dental alaşımlara bağlı olarak, korozyon ve element salınımı olmaksızın gelişen bir alerjinin rapor edildiği hiçbir çalışma yoktur.
- Metal iyonları kendi başlarına alerjen olamazlar. Ağızda mevcut olan moleküllere bağlanarak kısmen bir hapten rolü oynarlar ve moleküllerin yabancı cisim olarak algılanmasına neden olurlar. Proteinler, nükleik asitler veya karbonhidratlar gibi birçok moleküle bağlanabilme yetenekleri sayesinde oldukça yüksek bir alerjen potansiyeline sahip olurlar.
- Alerji ve toksik reaksiyonların birbirlerinden ayrılabilmeleri oldukça güçtür. Genellikle alerjik cevaplar doza bağlı olarak gelişir, toksik reaksiyonlar ise çok küçük dozlarla bile ortaya çıkabilirler.
- Metallerle karşı gelişen aşırı duyarlılık reaksiyonları için yapılan deri testlerinin güvenilirliği tartışmalıdır (Wataha, 2000).

Alaşımların mutajenik ve/ veya karsinojenik etkileri ile ilgili esaslar;

- Mutajenite ve karsinojenite birbirinden farklı 2 durumdur. Mutajenite DNA'nın çift sarmal yapısında meydana gelen bir değişimi (mutasyon) tanımlar. Karsinojenite ise DNA'da meydana gelen bu değişime bağlı olarak gelişen kontrolsüz hücre büyümesi ve çoğalmasını tanımlamaktadır. Karsinojenite birçok mutasyonun meydana gelmesinden kaynaklanır. Ancak bütün mutajenler, karsinojen olmayabilirler. Salınan metaller direkt olarak DNA üzerinde

etkili olmazlar, mutajenik etkileri iyonizasyon esnasında oluşabilen serbest radikallerden kaynaklanır.

- Mutajenite veya karsinojenite meydana gelebilmesi için alaşımlardan element salınması şarttır.

- Dental döküm alaşımlarını oluşturan elementlerin karsinojenik aktiviteleri ile ilgili yeterli bilgi mevcut değildir (Wataha, 2000).

Biyoyumluluğun Belirlenmesi

Bir materyalin biyoyumluluğu 3 tip biyolojik test ile incelenir:

1) İn vitro testler: Vücut dışında oluşturulan bir test düzeneğinde kullanılan hücre kültürü ortamında yapılırlar. Bu test yöntemleri çok çeşitlilik gösterse de genellikle incelenecek materyal, direkt olarak hücre kültürü ortamına yerleştirilir. Materyalin kültür içinde bulunan hücreler üzerindeki etkisi genellikle hücre sayısı, büyüme oranı, metabolik fonksiyon veya diğer hücresel fonksiyonların ölçülmesi yoluyla belirlenir. İn vitro testler kontrol edilebilir olma, tekrarlanabilme, hızlı sonuç alınabilme, nispeten ekonomik olabilme ve kolay uygulanabilme gibi avantajlara sahiptirler. Ancak elde edilen sonuçların, klinik uygulamalar açısından sadece tahmin boyutunda kalması en önemli dezavantajlarıdır (Wataha, 2001; Wataha, 2002e; Wataha, 2003; Craig ve ark., 2004). İn vitro test türleri şunlardır;

- Sitotoksikite testleri
- Hücre metabolizması ve hücre fonksiyonu için testler (DNA analizleri)
- İndirekt testler
- Hücre fonksiyon testleri (immün analizler)
- Mutajenezis analizleri (Wataha, 2002e).

2) Hayvan deneyleri: Genellikle memeli hayvanlar kullanılır. Elde edilen sonuçlar in vitro testlere göre daha kapsamlıdır ve klinik koşullarla daha ilişkilidir. Ancak hayvan deneylerinde değişkenlerin kontrol edilebilmesi çok güçtür. Örneğin, farklı çiğneme alışkanlıkları, farklı beslenme koşulları, farklı büyüme özellikleri gibi durumlar elde edilen biyolojik cevap üzerinde de bazı değişimler oluşturabilmektedir. Ek olarak zaman gerektirmeleri, ekonomik olmamaları ve uygulama esnasında etik sorunlar oluşturmaları nedeniyle daha az tercih edilirler (Wataha, 2001; Wataha, 2002e; Wataha, 2003; Craig ve ark., 2004). Hayvan deneylerinde şu incelemeler yapılır;

- Müköz membran irritasyon testi
- Deri hassasiyeti testi
- İmplantasyon testleri (Wataha, 2002e).

3) Kullanım testleri: Temel olarak bir materyalin klinik olarak denenmesini ifade etmektedir. Bu testler gönüllüler üzerinde, seçilen periyotta materyalin takip edildiği testlerdir. Kullanım testleri biyoyumluluk hakkında doğruya en yakın sonuçların elde edilebildiği tek test türüdür. Ancak pahalı olmaları, zaman gerektirmeleri, klinik dışına çıkıldığında gönüllülerin kontrol edilebilme güçlüğüne bağlı olarak sonuçlarda oluşabilecek farklılıklar ve en önemlisi etik ve yasal problemler oluşturmaları gibi dezavantajları nedeniyle hemen hemen terk edilmişlerdir (Wataha, 2001; Wataha, 2002e; Wataha, 2003; Craig ve ark., 2004). Kullanım testleri şunlardır;

- Pulpa irritasyon testleri
- Kemik içi implant testi
- Mukoza ve gingival kullanım testleri (Wataha, 2002e).

Daha önce de belirtildiği gibi, bir alaşımın biyolojik cevaplar oluşturabilmesi için ya korozyona uğraması ya da ağız ortamına element salınımı yapması gerekmektedir. Salınan elementlere karşı oluşan biyolojik cevap elementin cinsi, salınım miktarı, salınan elementler ile dokuların etkileşimde bulunabildikleri süre gibi birçok değişik faktöre bağlıdır (Wataha, 2000). Alaşımdan salınan elementler bileşimde belirtilen yüzdelerle orantılı olmayabilir (Wataha ve Malcolm, 1996). Örneğin atomik olarak % 50 altın içerebilen bir tek fazlı kıymetli alaşımdan meydana gelen toplam salınım miktarının sadece % 2'si altındır. Öte yandan bu alaşım içinde atomik olarak % 32 oranında bulunan bakırın toplam salınım miktarındaki yüzdesi 85'tir (Wataha, 2000). Bu fenomen seçici çözünme olarak adlandırılır çünkü bazı elementler alaşımdan öncelikli olarak salınacaktır. Seçici çözünme olayı 2 elementten oluşan alaşımlarda, düşük altınlı alaşımlarda, yüksek altınlı alaşımlarda ve altınsız alaşımlarda görülür. Element salınımının miktarı ile ilgili olarak kütle içeriğinin bir ön tahmin oluşturamaması sebebiyle çalışmalar, alaşımların yüzey terkipleri üzerine yönelmiştir. Yüzey terkipleri alaşımın kütle içeriğinden farklı olabilir (Wataha ve Malcolm, 1996). Alaşımlardan salınan elementler ile ilgili birçok tespit yapılmıştır, buna göre;

- Multipl faz yapısı sıklıkla alaşımdan element salınımını arttıracaktır.
- Bazı elementler yüksek bir salınım yatkınlığı (labilite) özelliğine sahiptir.

- Alışımı çevreleyen ortamdaki bazı koşullar salınımı etkileyecektir (Geis- Gerstorfer ve ark., 1991; Bumgardner ve Lucas, 1993; Wataha, 2000). Alışimlardan element salınımına neden olan faktörler şu şekilde sıralanabilir:

a) Asitler: Dental plağın düşük pH değeri ve değişik asitli besinlere maruz kalma sebebiyle temel metal alışimlarında element salınımının arttığı gösterilmiştir (Geis- Gerstorfer ve ark., 1991; Wataha ve ark., 2003).

b) Yapay çiğneme koşulları ve proteinlerin, değişik alışım tiplerinde element salınımını arttırdığı gösterilmiştir (Wataha ve ark., 2001; Wataha ve ark., 2003).

c) Özellikle temel metal alışimlarında, diş macunu ile veya macunsuz fırçalama yapılmasının element salınımını arttırdığı (özellikle macunlu fırçalamada) gösterilmiştir (Wataha ve ark., 1999a; Wataha ve ark., 2003).

Alışimlardan salınan elementlerden bazıları biyolojik fonksiyonlar için son derece gerekli olan ve gün içinde belirli bir dozda alınması gereken temel maddelerdir (López- Alías ve ark., 2006). Kabul edilebilir en üst alım seviyesi (eşik değeri), gıdalardan ve/veya diğer ek kaynaklardan alınan ve birçok bireyin sağlığı üzerinde herhangi bir yan etki oluşturmaksızın güvenle sindirilebilen maksimum madde miktarıdır (Institute of Medicine of the National Academies, 2007). Nikel esaslı alışimlardan salınan elementler için eşik değerler Tablo 2.2 'de gösterilmiştir. Toksik reaksiyonlar doza bağlıdır ve etkiler esas olarak alışimdan salınan elementin yapısı ile ilişkilidir. Bazı toksik etkiler eşik değerin üzerinde bir doz ile ilk kez karşılaşıldığında, bazıları ise tekrarlayan küçük dozlara maruz kalma ile gelişebilir. Tekrarlayan küçük dozlar birikerek eşik değerin üzerine çıktığında toksik cevap gelişebilecektir (Setcos ve ark., 2006). Protetik restorasyonlar, eşik değerin altında kalması gereken iyon miktarlarını artırıcı, potansiyel bir kaynak olarak değerlendirilir (López- Alías ve ark., 2006).

Tablo 2.2. Ni, Cr ve Mo için günlük eşik değerler (Institute of Medicine of the National Academies, 2007).

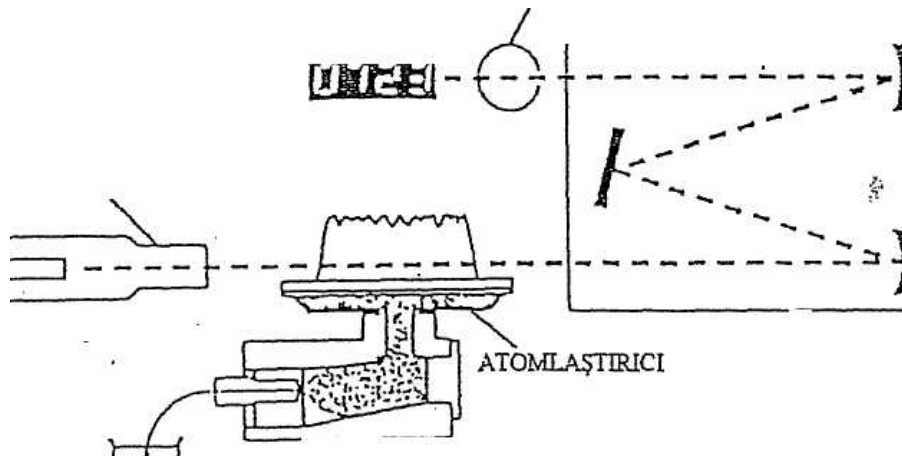
Elementler	Eşik değeri (µg/gün)
Ni	1000
Cr	Tespit edilememiştir
Mo	2000

Korozyon etkisi ile metal alaşımlarından salınan elementler ayrı ayrı tespit edilebilmektedir. Bu tespit, ortamda serbest kalmış elementlerin ayrıştırılması ve miktarlarının ölçümü prensibine dayanır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) bu amaçla sıklıkla kullanılan, hassas bir analiz yöntemidir (Gündüz, 1990).

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS):

AAS; bir elementin önce nötral hale gelmesi, sonra buhar haline gelmesi ve daha sonra da bir kaynaktan gelen ışık demeti ile karşılaşması prensibine göre çalışmaktadır (Gündüz, 1990). Bu yöntemin esası, metal tuzunun ısı ile buhar haline geldiği sırada içerisinden geçen elektromanyetik ışığı absorbe etmesine dayanmaktadır (Tulus ve İmre, 1989; Gündüz, 1990; Aydın, 1992).

Işık kaynağı olarak en çok, her element için ayrı ayrı yapılmış olan hollow (oyuk) katot lambası kullanılmaktadır (Şekil 2.1). Katot lambası düşük basınçla doldurulmuş azot, argon veya helyum gibi inert bir gaz içerir. Lambaya 600 V üzerinde bir gerilim uygulandığında, anot ve katot arasında bir şarj oluşur ve içerideki gaz iyonlaşır. Bu iyonlar katottaki metal atomlarına çarparak, onları bir üst enerji seviyesine çıkarır. Atomlar tekrar normal enerji seviyelerine inerken, ışıma meydana getirirler (Gündüz, 1990; Aydın, 1992).



Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon spektrometre şeması (Aydın, 1992).

Atomlaştırıcı kısım çözelti halindeki elementin buhar haline getirilip, atomizasyonunun sağlandığı bölümdür. Bu bölümde yapılan ısıl işlem sırasında elementi bileşik formunda içeren çözelti;

- Alevli AAS cihazında sis halinde, yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülerek atomize edilir.
- Grafit fırınlı AAS cihazında ise karbon numune kabına konarak, elektrik arkıyla yüksek sıcaklıkta atomize edilir (Gündüz, 1990; Aydın, 1992).

Atomizasyon sırasında çözeltilerde bulunan ve ölçülecek element atomlarının maksimum absorpsiyon gösterdiği spesifik dalga boyundaki ışık gönderilir (Gündüz, 1990; Aydın, 1992).

Optik sistem, ısıtma işlemi sonucunda alevden çıkan ışınları bir mercekle vasıtasıyla monokromatöre göndermektedir. Monokromatörlerin düz ve küresel aynaları, metal için karakteristik olan, istenen dalga boyundaki ışığı, diğer ışıklardan ayırarak dedektöre gönderir (Tulus ve İmre, 1989; Gündüz, 1990; Aydın, 1992).

Dedektörler, ışık şeklindeki bir sinyali, elektriksel sinyale dönüştürürler. Bu amaçla genellikle fotomultiplier tüpler kullanılmaktadır. Daha sonra bu elektriksel sinyal amplifiye edilerek, bir ölçüm veya kaydedici bölüme gönderilir. Sonuçlar galvanometre, ampermetre veya dijital bir yazıcı sistemi ile kaydedilmektedir (Tulus ve İmre, 1989; Gündüz, 1990; Aydın, 1992).

Korozyon:

Alaşımın korozyon davranışları, biyouyumluluklarının belirlenmesi aşamasında önemli bir özelliktir. Bu nedenle korozyon mekanizması hakkında bazı temel bilgilerin bilinmesi gereklidir (Al- Hity ve ark., 2006). Alaşım içindeki elementler iyonize olduğu zaman korozyon meydana gelir. Böylece alaşım içinde başlangıçta elektrik yükü olmayan (nötr) elementler elektronlarını kaybederler ve ortama salınırlarken pozitif yüklü iyonlar haline dönüşürler (Wataha, 2000). Korozyon çok çeşitli biçimlerde tanımlanır:

- 1) Metal ve alaşımların çevrenin çeşitli etkileriyle, kimyasal ya da elektrokimyasal değişme ya da fiziksel çözünme sonucu aşınması,
- 2) Bir maddenin çevresi ile verdiği tepkimelerle bozunma ya da parçalanması,
- 3) Doğrudan mekanik olmayan etkenlerle maddenin parçalanması,
- 4) Oksitli minerallerden metal elde edilmesinin ters işlemi (Üneri, 1998).

Metaller buldukları ortam ile çözünme veya kimyasal bileşenlerin oluşmasıyla sonuçlanan kimyasal ve/ veya elektrokimyasal reaksiyonlara girebilirler (Anusavice ve Brantley, 2003). Kimyasal reaksiyonlar, metal ve alaşımlarının oksijen içeren ortamlarda oksitlenmesidir. Altın ve çok az sayıdaki soy metaller dışındaki bütün metaller, oksijen ile etkileşime girerek, yüzeylerinde ince bir tabaka oluşumuna yol açarlar. Metal yüzeyinde meydana gelen ince tabakanın herhangi bir nedenle hasar görmesi nedeniyle korozyon prosesi başlayabileceği için kimyasal reaksiyonlara, kuru korozyon adı da verilir (Van- Noort, 2002; Anusavice ve Brantley, 2003). Oksit tabakası şu koşullarda hasar görebilir;

- İnce tabaka stabil değilse çatlamaya veya bölgesel olarak yüzeyden uzaklaşmaya yatkın olur; dolayısıyla bu bölgelerden iyon kaybı gerçekleşebilir.
- Özellikle dental alaşımlar gibi bazı metallerde bu ince tabaka, oksidasyon fırınlaması denilen ısı işlemler yardımıyla oluşabilir. Sıcaklık yeterli derecede yüksek ise, oksitler oluşmaz buharlaşabilirler ve böylece bu tabaka, kısmen veya tamamen ortadan kalkabilir (Van- Noort, 2002).

Elektrokimyasal reaksiyonlar (ıslak korozyon) ise nötral, asidik veya alkali olabilen sulu ortamlarda, metal iyonlarının salınmasıdır (Van- Noort, 2002; Anusavice ve Brantley, 2003). Korozyon mekanizması esas olarak elektrokimyasaldır (Canay ve Öktemer, 1992).

Kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan kimyasal bileşikler (korozyon ürünleri) ilerleyen periyotlarda, metal yüzeyinde oluşmuş olan hasarı hızlandırabilir, geciktirebilir veya hiçbir etki oluşturmayabilirler. Oldukça yaygın olarak kullanılan metallerin birçoğu, normal şartlar altında korozyon ürünlerine karşı hemen hemen hiçbir koruma sergileyemezler. Elemental statü için tam olarak güvenli olan bazı metaller, biyouyumluluk yönünden oldukça zararlı iyonlara veya bileşiklere dönüşebilirler ve korozyonun erken dönemlerinde tam olarak tanımlanamayabilirler (Anusavice ve Brantley, 2003).

Hem kimyasal hem de elektrokimyasal olayların meydana gelebildiği ağız ortamı korozyon açısından oldukça elverişli koşullar yaratabilir. Nem, devamlı değişebilen sıcaklık koşulları, diş fırçalama, çiğneme, dental plak, mikroorganizmalar, alınan gıdalar ve bunlara bağlı olarak gelişen geniş bir pH aralığı, aslında normal bir ağız ortamındaki olasılıklar olmasına rağmen, korozyon oluşumu için uygun zemin hazırlayan faktörlerdir (Canay ve Öktemer, 1992; Kedici ve ark., 1998; Gil ve ark., 1999; Bayramoğlu ve ark., 2000; Anusavice ve Brantley, 2003; Matasa, 2003). Klorid iyonlarının (Cl^-) korozyon direnci oluşturan pasiflik özelliğini bozma yeteneğine sahip olduğu bilinmektedir. Tükürük, yaklaşık 500 mg/ L oranında Cl^- iyonu ve

korozyonu arttırıcı etki oluşturduğu bilinen sülfürlü bileşikler içerir. Ek olarak 2 saatlik bir solunum esnasında alınan yaklaşık 1 m³ hava içinde, 2.3 mg kadar sülfürdioksit bulunur (Matasa, 2003).

Ağız koşullarında meydana gelen korozyon dinamik bir süreçtir (Canay ve Öktemer, 1992). Ancak bir korozyon olayının ilerleyebilmesi için bazı koşulların bir araya gelmesi gerekir. Bunlar şöyle özetlenebilir:

- 1) Anot ve katot bölgeleri olmalıdır.
- 2) Anot ve katot arasında potansiyel farkı olmalıdır.
- 3) Anot ve katodu birleştiren elektronik iletken (örneğin elektrolit) bir yol bulunmalıdır (Üneri, 1998).

Metal ve alaşımlarının korozyon dirençlerini birbirleri ile karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Bu amaçla birçok farklı anlatım biçimi kullanılsa da, bilimsel anlamda en sık kullanılan yöntem, korozyon sebebiyle meydana gelen kütle azalmasının, birim zaman (yıl) için birim yüzey başına değişiminin (mil per year, mpy) belirtildiği yöntemdir. Mil olarak korozyon hızı, koroziv ortama bırakılan metalin kütle azalmasından şu bağıntı yardımıyla kolayca hesaplanır;

$$mpy = \frac{534W}{DAT}$$

Bu formülde,

W = kütle azalması, mg

A = örneğin yüzeyi, inç kare

D = örneğin yoğunluğu, g/cm³

T = süre, saat

Yılda mil olarak verilen korozyon hızı, şu bağıntı ile metrik sisteme çevrilir.

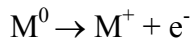
$$mpy = 0.0254 \frac{mm}{yıl} = 25.4 \frac{\mu m}{yıl} \text{ (Üneri,1998).}$$

Korozyon Türleri:

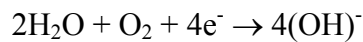
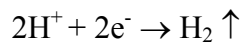
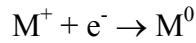
1) Kimyasal Korozyon: Elektrolit olmaksızın gerçekleşebilen oksidasyon, halojenizasyon ve sülfürizasyon reaksiyonlarıdır (Anusavice ve Brantley, 2003).

2) Elektrokimyasal Korozyon: Bir anot, bir katot ve bir elektrolitten oluşan basit bir hücre (pil), elektrokimyasal korozyonun en basit anlatım şeklidir. İki elektrot arasındaki voltaj ve akımın ölçülmesi amacıyla bir aparat, korozyon hücresine bağlanır. Örneğin; amalgam bir restorasyon anot, altın bir restorasyon katot ve tükürük de elektrolit olarak bu tür bir hücre oluşturabilirler (Anusavice ve Brantley, 2003).

Anot, bir yüzeyde serbest elektronların üretimi ile pozitif iyonların oluştuğu (oksidasyon-yükseltgenme reaksiyonu) bölge ya da yüzeydir. Bu reaksiyon şu şekilde tanımlanabilir;



Katot bölgesinde ise, anotta üretilen serbest elektronların harcanacağı bir indirgenme (redüksiyon) reaksiyonu gerçekleşmek zorundadır. Çevreye bağlı olarak da birçok farklı reaksiyon söz konusudur. Örneğin, metal iyonları metal atomlarını oluşturmak üzere elektrolitten uzaklaşabilir, hidrojen iyonları hidrojen gazına dönüşebilir veya hidroksil iyonları oluşabilir (Anusavice ve Brantley, 2003):



Elektrolit anottan katoda doğru iyon taşınmasını sağlar. Korozyonun devamlılığı için anotta yükseltgenme reaksiyonu ile oluşturulan elektronlar, katottaki indirgenme reaksiyonunda harcanarak denge sağlanmalıdır (Anusavice ve Brantley, 2003).

Dental alaşımların elektrokimyasal korozyonu konusundaki esaslardan biri, metallerin elektromotor kuvveti serileridir. Bu seriler standart elektrot potansiyeli değerlerine göre metalleri sınıflamaya yarar, böylece sudaki çözünme yatkınlıklarına göre metaller sıralanırlar (Standart elektrot potansiyeli, bir elektrotun kendi iyonlarını taşıyan bir çözelti içine daldırılması halinde ölçülen potansiyeldir). Bu sıralamada negatif değerden pozitif değere doğru

gidildikçe metalin soy olma derecesi artar (Anusavice ve Brantley, 2003). Hidrojen iyonunun standart elektrot potansiyeli sıfırdır. Metalin korozyona eğilimi bu skalaya göre yorumlanır. Hidrojene göre daha negatif olan elementler korozyona daha yatkın (reaktif) metallerdir (Üneri, 1998).

Birçok elektrokimyasal korozyon türü mevcuttur;

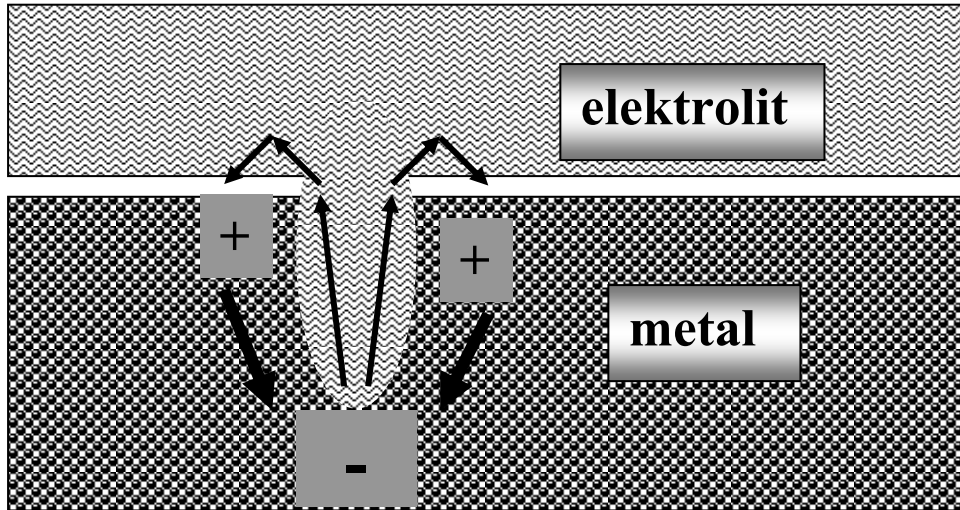
a) Benzer olmayan metaller (galvanik korozyon): Farklı yapıdaki 2 metalin direkt teması söz konusudur. Ancak fiziksel temas olmasa bile galvanik akım oluşabilir. Tükürük elektrolit olarak rol oynar, sert ve yumuşak dokular ise devreyi tamamlar (Anusavice ve Brantley, 2003; Matasa, 2003).

b) Heterojen yüzey bileşimi: Alaşımın mikroyapısına bağlıdır. Yaygın olarak kullanılan dental alaşımlar 3'ten fazla element içerirler ve heterojen yüzey bileşimine neden olan karmaşık mikroyapılar içerebilirler. Bu durum, korozyon direnci açısından çok fazlı alaşımların tek fazlı alaşımlara göre neden daha olumsuz özellik gösterdiğini açıklamaktadır. Örneğin, 2 fazlı bir alaşım elektrolite daldırıldığında, daha düşük elektrot potansiyeline sahip olan faz etkilenecek ve korozyon başlayacaktır. Ancak tek fazlı ve homojen bir yapı sergileyen alaşımlarda bile, taneler ve tane sınırları arasındaki farktan dolayı korozyon oluşabilir. Tane sınırları anot, tanelerin içi katot olarak davranır ve tane sınırlarında korozyon görülür. Lehim bölgeleri (alaşım- lehim bölgesinin homojen olmaması sebebiyle) ve alaşımdaki safsızlıklar da korozyona neden olabilir (Anusavice ve Brantley, 2003).

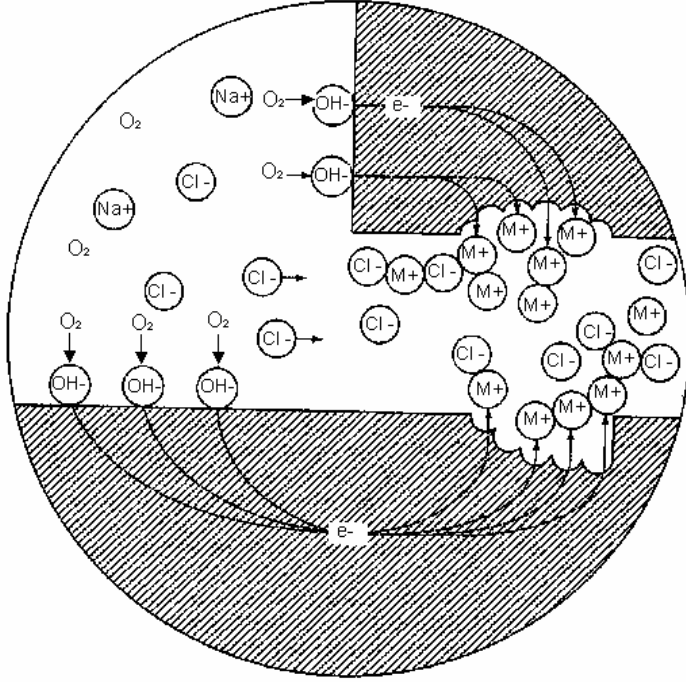
c) Gerilim korozyonu: Metalin koroziv bir ortamla ilişkide olduğunda gösterdiği yorulma nedeniyle gerilim ve korozyon oluşabilir. Örneğin bölümlü protezlerin yerleştirilip çıkartılmaları esnasında bazı alaşım tiplerinde tane sınırlarında gerilim oluşabilir. Alaşım yüzeyinde çukurluk ve çukurcuklar gibi yüzey düzensizlikleri varsa yorulma, alaşımın normal elastik limitinin daha alt seviyelerinden başlar ve korozyon hızlanır (Anusavice ve Brantley, 2003).

d) Konsantrasyon hücresi korozyonu: Elektrolitlerde veya elektrolitin bileşiminde değişiklikler olduğunda oluşan korozyon tipidir. Örneğin oral hijyen zayıfsa, interproksimal bölgelerde sıklıkla gıda artığı birikir. Bu debris, tükürük tarafından oklüzal yüzeylerde oluşturulan elektrolitten farklı formda, 2. bir elektrolit oluşturur. Sonuçta, özellikle debrislerin

altında kalan alaşım yüzeylerinde elektrokimyasal korozyon görülecektir. Aynı restorasyonun farklı bölgeleri arasında oksijen konsantrasyonundaki değişimler de benzer etkiler oluşturabilir. Çıkıntı ve çukurcuk gibi düzensizlikler de olaya katkıda bulunur. Yüzeydeki çukurcukların debris veya mürin ile kaplı olan derin kısımlarında, oksijen azdır. Dolayısıyla çukurun dibi anot, köşeleri ise katot olarak rol oynar (Şekil 2.2). Çukurun derin kısımlarındaki metal atomları iyonlaşır ve elektrolite geçer, böylece çukur giderek derinleşir (çukurlaşma, çukurcuk, pitting korozyonu). Olay çok hızlı gerçekleşir. Bu sebeple restorasyonlar çok iyi parlatılmalıdır. Konsantrasyon hücresi korozyonunun önemli bir kategorisi de aralık (crevice) korozyonudur (Şekil 2.3). Bu tip korozyonda, protezlerde mevcut olan yarıklarda veya diş ile restorasyon arasındaki marjinlerde birikebilecek gıda veya debrisye bağlı olarak, elektrolit bileşiminde veya oksijen konsantrasyonundaki değişimler, yukarıda anlatılan şekilde iyon salımına neden olur (Anusavice ve Brantley, 2003; Matasa, 2003).



Şekil 2.2. Çukurlaşma ile oluşan bir korozyon hücresi. Çukurun dibi anot, çukur ağzındaki yüzeyler katot görevi görmektedir (Anusavice ve Brantley, 2003).



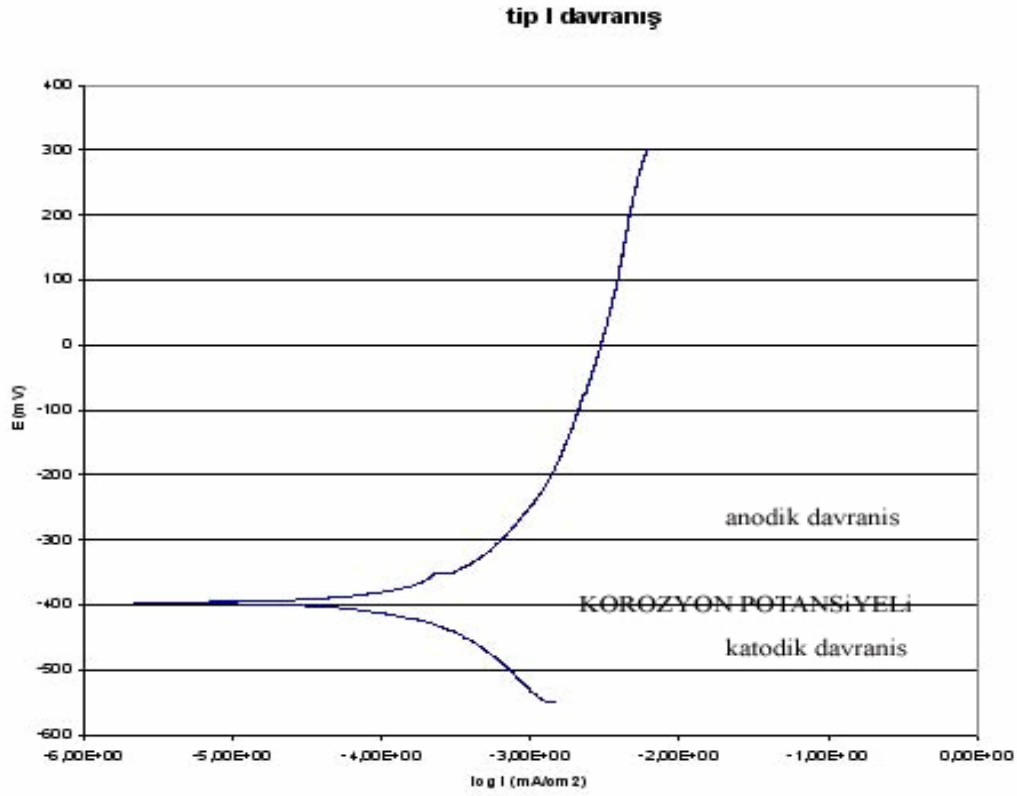
Şekil 2.3. Aralık korozyonu (crevice corrosion) (Üneri, 1998).

Korozyon, bölgesel (lokal) ve homojen korozyon olarak da 2'ye ayrılabilir. Homojen korozyon, bütün alaşım yüzeyi boyunca gerçekleşir. Bölgesel korozyonda metalin bazı bölümleri korozyondan korunur. Bunlardan ilki, metalin kendi yapısal özelliği ile ilgili olarak korozyona karşı bağışıklık (immunity) gösterdiği bölgelerdir (katodik koruma bölgesi). Diğeri ise metalin oksitinin oluştuğu bölgelerdir (pasiflik bölgesi). Oksit tabakası, gözenekli bir yapıda ve yüzeyi tamamen örtmüyorsa metali kısmen korur ve çukurlaşma (çukurcuk) korozyonu oluşur (Üneri, 1998).

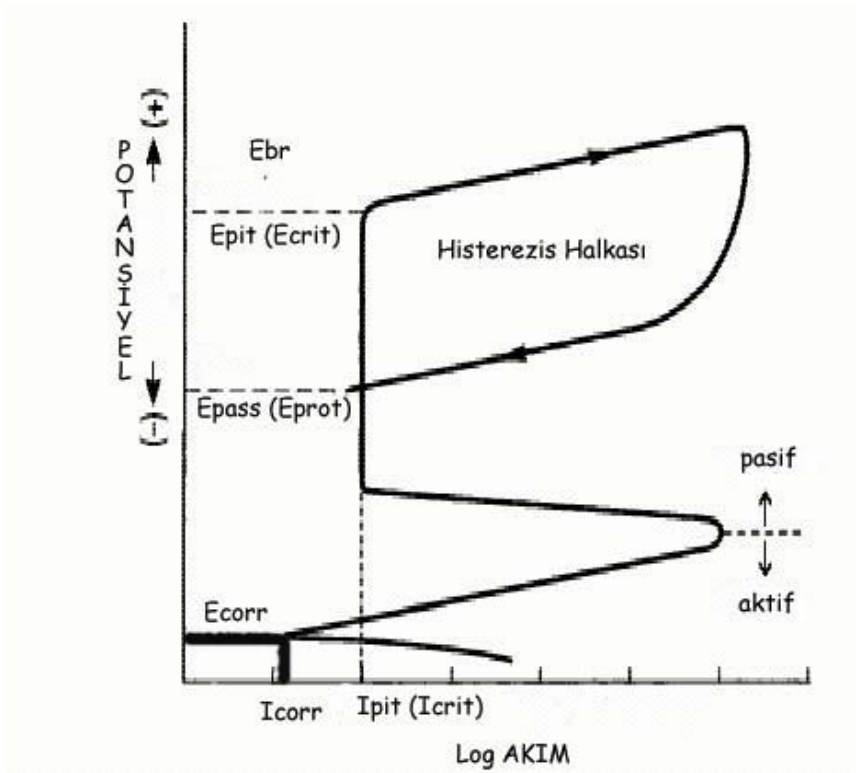
Metaller çözelti içinde 2 tür davranış sergilerler;

1) Tip 1: Korozyon veya anodik akım, potansiyelle birlikte monotonik olarak artar. Yani korozyon potansiyeli artışı, korozyon hızını artırır. Şekil 2.4, Tip 1 davranışı şematize etmektedir (Üneri, 1998).

2) Tip 2: Anodik akım başlangıçta potansiyelle birlikte yükselir (aktif davranış), sonra küçük sabit bir değere kadar düşer (pasif davranış) ve son olarak tekrar yükselir (transpasif davranış). Şekil 2.5, Tip 2 davranışı şematize etmektedir. Bu şeklin detaylarına "korozyonun değerlendirilmesi" bölümünde 'potansiyodinamik polarizasyon diyagramı' olarak yer verilmiştir.



Şekil 2.4. Tip 1 davranış (Üneri, 1998).



Şekil 2.5. Tip 2 davranış (Potansiyodinamik polarizasyon diyagramı. Huang, 2002).

Aynı alaşım bir çözeltilde Tip 1, başka bir çözeltilde Tip 2 davranış gösterebilir (Üneri, 1998).

Korozyonun Değerlendirilmesi:

Korozyon birçok yöntemle ölçülebilir . Bu konuda alaşım yüzeyi görsel olarak incelenerek, salınan elementlerin indirekt olarak elektron akımlarının ölçülmesi ya da salınan elementlerin direkt olarak spektroskopik yöntemlerle ölçülmesi gibi çok sayıda elektrokimyasal test uygulanabilir. Bu testler;

- 1) Potansiyostatik testler (element salınımı testleri)
- 2) Potansiyodinamik (elektrokimyasal) testlerdir (Wataha, 2000).

Potansiyostatik yöntemde, bir elektrodun potansiyeli sabit tutularak buna karşı gelen akım yoğunluğu belirlenir. Potansiyodinamik yöntemde ise, elektrodun potansiyeli düzgün aralıklarla değiştirilirken, buna karşı gelen akım yoğunluğu değeri belirlenir (Türkiye Korozyon Topluluğu, 2007).

Biyouyumluluk açısından korozyon ölçümünde en uygun yol, hangi elementlerin salındığını ve salınan elementlerin miktarını belirlemektir. (Wataha, 2000). Bu amaçla kullanılan element salınımı testlerinde (potansiyostatik yöntem), salınan element miktarları için solüsyonda cm^2 başına düşen iyon miktarı değerlendirilir. Elektrokimyasal teknikler (potansiyodinamik yöntem) ise korozyon oranını (I_{corr} , A/ cm^2) veya polarizasyon direncini (R_p , $\text{k}\Omega\text{cm}^2$) değerlendirirler (Al- Hity ve ark., 2006).

Dental alaşımların in vitro korozyon davranışını incelemek için sıklıkla potansiyodinamik polarizasyon testleri kullanılır. Bu testler için 3 elektroda ihtiyaç vardır;

- Alaşımdan hazırlanan deney (alışma) elektrodu
- Elektrokimyasal hücreyi tamamlamak için kullanılan karşıt (zıt) elektrot (genellikle platin)
- Referans elektrot (genellikle doymuş kalomel veya doymuş Ag/ AgCl elektrot) (Anusavice ve Brantley, 2003).

Kalomel elektrot, potansiyeli sabit kalan ve referans elektrot olarak kullanılan bir yarı hücredir. Esas olarak civa ,civa klorür ve doygun potasyum klorür çözeltilisinden oluşur. Potansiyeli, hidrojen elektrota göre 0,2415 Volt'dur (Türkiye Korozyon Topluluğu, 2007).

Araştırmalarda uygun bir klor iyonu konsantrasyonundaki salin solüsyonu, Fusayama solüsyonu, Ringers solüsyonu veya ağız ortamını ya da vücut sıvılarını taklit etmek üzere hazırlanmış diğer kimyasal ortamlar gibi birçok elektrolit kullanılmıştır. Potansiyostat; çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyeli, nispeten yüksek bir negatif değerden nispeten yüksek bir pozitif değere (genellikle -1000 mV'tan +1000 mV'a) kadar yavaş bir şekilde değiştirir. 1mV/ s değerindeki tipik bir tarama hızı için; tüm aralık (1000 mV ~ +1000 mV) 1 saatten daha kısa bir sürede tamamlanacak şekilde taranır ve eğri, başlangıç negatif potansiyeline geri döner (siklik polarizasyon). Bununla birlikte dış kaynaklı bir akım olmadan, referans elektroda karşılık alایشının açık devre potansiyelinin (open circuit potential, OCP, E_{corr}) tarama başlatılmadan önce stabilizasyonunun sağlanması gerekmektedir (Anusavice ve Brantley, 2003).

Şekil 2.5, aktif- pasif geçiş gösteren bir dental alaşımın in vitro korozyon davranışı için çizilen şematik bir potansiyodinamik polarizasyon diyagramıdır. Düşey eksen, referans elektroda karşı elde edilen ve lineer skala ile genellikle mV veya V birimleri ile ifade edilen alaşım potansiyelini, yatay eksen ise logaritmik skala ile genellikle $\mu A/ cm^2$ veya mA/ cm^2 birimleri ile ifade edilen akım yoğunluğunu göstermektedir. OCP'nin olduğu bölgeye göre diyagramın daha alt ve daha üst bölümleri sırasıyla alaşımın katodik ve anodik polarizasyon eğrileridir. Bu eğriler, bütün elektrokimyasal olayların özetini simgeler. Çok düşük akım yoğunluğunda bu eğrilere çizilen teğetlerin kesişimi korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) olarak tanımlanır. Yatay eksenin logaritmik skala ile ifade edilmesi nedeniyle, diyagramdaki akım yoğunluğu değerinin sıfırı göstermesi mümkün değildir. Polarizasyon eğrisinin S şeklinde olduğu ve E_{corr} değerinin üzerine doğru artan potansiyel (aktif bölge) ile, örnekteki anodik akım ilk olarak yükselir ve sonra alaşım yüzeyinde pasif filmin olduğu ilk pasif potansiyelde (E_{pp}), daha düşük bir değere doğru azalmaya başlar. Yüzey filminin oluşmasından sonra, artan voltaj ile birlikte (pasif bölgenin üst kısmı) akım yoğunluğunda minimal bir değişim veya film için bozulma (breakdown) potansiyeline (E_{br}) gelene kadar küçük bir artış vardır. Daha sonra transpasif bölgede potansiyelin daha da artması ile akım yoğunluğu hızlı bir şekilde yükselir (Anusavice ve Brantley, 2003).

Aynı elektrolitler ve aynı tarama koşulları kullanıldığında 2 dental alaşımın in vitro korozyon dirençlerinin karşılaştırılmasında bu diyagramlar kullanılabilir. Elektrokimyasal olarak daha aktif bir alaşımın korozyon potansiyeli (E_{corr}) daha düşük; aktif anodik bölgedeki bu potansiyel değerinde akım yoğunluğu (I_{corr}) değeri daha yüksek olacaktır. Paslanmaz çelik ve

titanyum gibi kendiliğinden pasif yüzey filmleri meydana getiren dental alaşımlarda, yüksek bir E_{br} değeri görülür (Anusavice ve Brantley, 2003).

Potansiyodinamik polarizasyon diyagramındaki korozyonla ilgili parametreler ve spesifik bölgeler şu şekilde özetlenebilir:

OCP (açık devre potansiyeli): Devreden hiç akım geçmezken ölçülen potansiyel değeridir.

E_{corr} (korozyon potansiyeli): Korozyona uğramakta olan bir metalin potansiyelidir. Bu potansiyele OCP veya denge potansiyeli de denir.

I_{corr} (akım yoğunluğu): Diyagramda E_{corr} değerine karşılık gelen akım yoğunluğu değeridir.

E_{pass} (E_{prot} , E_{pp} , pasifleşme potansiyeli): Aktif pasif davranış gösteren bir metalin maksimum akım yoğunluğuna karşı gelen potansiyeldir. Bu potansiyel pozitif yönde arttırılırsa metal hızla pasifleşir.

I_{pass} : Diyagramda E_{pass} değerine karşılık gelen akım yoğunluğu değeridir.

E_{pit} (E_{crit} , çukurlaşma, kritik korozyon potansiyeli): Aktif-pasif davranış gösteren bir metalde çukurlaşma korozyonunun başlamış olduğu minimum potansiyel değeridir.

I_{pit} (I_{crit}): Aktif- pasif davranış gösteren bir metalin aktif bölgesinde gözlenen maksimum korozyon hızıdır. Bu akıma karşı gelen potansiyele kritik potansiyel (E_{crit}) denir (Türkiye Korozyon Topluluğu, 2007).

E_{br} (pasif film için bozulma potansiyeli): Oluşan pasif filmin bozulmaya başladığı potansiyel değeridir (Roach ve ark., 2000; Huang, 2002; Anusavice ve Brantley, 2003; Türkiye Korozyon Topluluğu, 2007). Bazı alaşımlarda, oksit tabakası bir kez hasara uğradığında yeniden pasivasyon sağlanmanın güç olması sebebiyle, E_{br} değerinin yüksek olması tercih edilir (Bumgardner ve Lucas, 1993).

Histerezis: Potansiyodinamik polarizasyon diyagramında ileri ve geri taramalar arasında oluşabilen halkaya denir. Metalin çukurcuk ve aralık korozyonuna yatkınlığı hakkında fikir verir. Histerezis halkası daha geniş olan bir metal, bu tip korozyonlara daha yatkındır (Roach ve ark, 2000).

Pasif alan (pasif bölge): Potansiyodinamik polarizasyon diyagramında E_{pass} ve E_{br} değerleri arasında kalan ve eğri üzerinde yer alan bölümdür. Pasif alanın geniş olması korozyon açısından olumlu bir özelliktir (Roach ve ark., 2000).

Korozyon oranı (mpy): Korozyon sebebiyle meydana gelen kütle azalmasının, birim zaman (yıl) için birim yüzey başına değişimi (mil per year, mpy) hakkında bilgi verir ve daha önce belirtilen formüle göre hesaplanır (Üneri, 1998).

Korozyon çalışmalarını takiben, örnek yüzeylerinde meydana gelmiş olan değişikliklerin tespit edilmesi amacıyla birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu amaçla sıklıkla kullanılan tarama elektron mikroskopi (scanning electron microscopy, SEM) ve/ veya SEM bağlantılı enerji dağılımlı X- ışınları mikroanalizlerinin (energy dispersive spectroscopy, EDS, EDX, EDAX, EDXA) yanı sıra son yıllarda tarama elektrokimyasal mikroskopi (scanning electrochemical microscopy, SECM) yöntemi de kullanılmaktadır. SECM, alaşım yüzeylerinde akım transfer reaksiyonlarının meydana geldiği mikroeletrokimyasal bölgeleri görüntüleyebilir (Anusavice ve Brantley, 2003).

Biyomateryaller ile temas eden dokularda yüzey bileşimine ve yüzeyde meydana gelen değişikliklere karşı duyarlılık reaksiyonları gelişebildiğinin gösterilmesi sebebiyle, araştırmalarda yüzey analiz yöntemleri rutin olarak kullanılır hale gelmiştir (Powers ve Sakaguchi, 2006). Yüzey analizi yapmak amacıyla kullanılan diğer 3 yöntem şunlardır:

X- ışınları fotoemisyon spektroskopisi (X- ray photoemission spectroscopy): X- ışınlarının örneğin derin kısımlarına penetre olması sebebiyle, çok küçük miktarlardaki yüzey kontaminasyonlarına oldukça duyarlıdır. Çalışılacak örneğe X- ışını (foton) bombardımanı yapılır ve yüzey atomları tarafından elektron saçılması gerçekleştirilir. Saçılan elektronlar enerji seviyelerine göre analiz edilir ve bir spektrum elde edilir (Powers ve Sakaguchi, 2006).

Auger elektron spektroskopisi (Auger electron spectroscopy, AES): Elementlerin derinlik profiline göre konsantrasyonları elde edilebilir. AES, örnek yüzeyinin X- ışınlarından ziyade elektronlarla bombardıman edilmesini ve saçılan sekonder elektronların ölçülmesini içerir. Aynı zamanda, püskürtme (sputtering) adı verilen bir iyon bombardımanı işlemi yoluyla yüzey aşındırılır ve derinliğin bir fonksiyonu olarak elemental analiz elde edilir (Powers ve Sakaguchi, 2006).

X- ışınları fotoelektron spektroskopisi (X- ray photoelectron spectroscopy, XPS): Bu yönteme kimyasal analizler için elektron spektroskopisi (electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA) adı da verilir. Bir materyal içinde var olan elementlerin deneysel formülünün, kimyasal ve elektronik statülerinin sayısal değerlerle ölçülebildiği spektroskopik bir yöntemdir (Watts ve Wolstenholve, 2003). Esas olarak 1900'lü yılların başında Einstein tarafından tanımlanmış olan fotoelektrik olay prensibine dayanır. Buna göre; bir elektromagnetik dalga, metal üzerine düşürüldüğünde metalden elektron koparır. Fotoelektrik

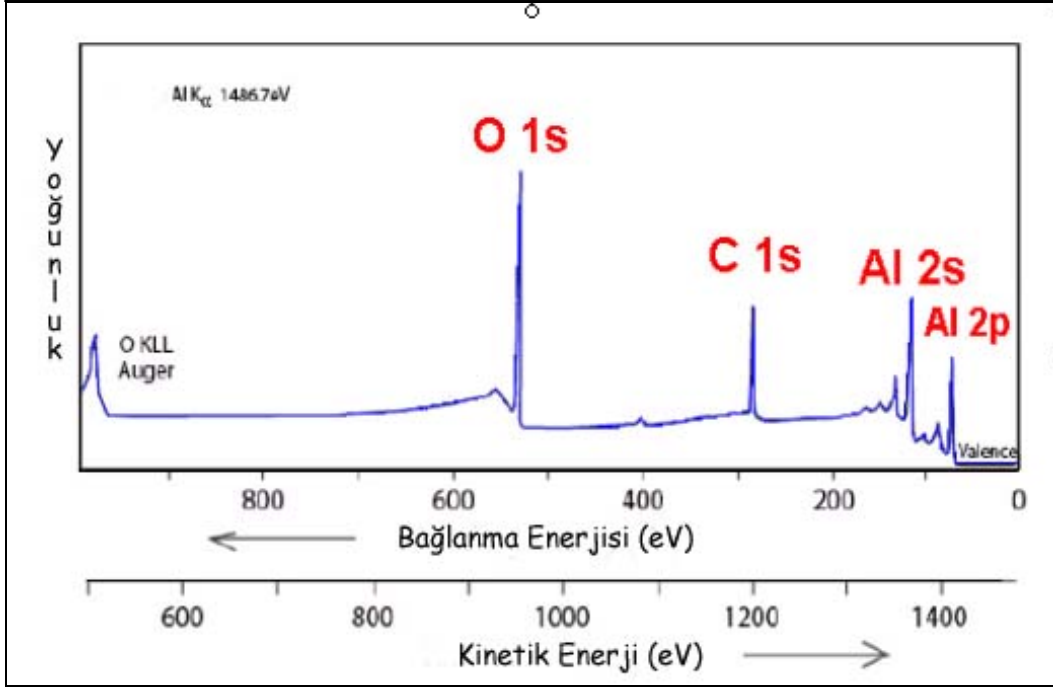
olay, ışığın doğasında var olan, ışığın parçacık özelliğini ortaya koyan deneylerden biridir. Işığın metal yüzeyinden elektron koparabilmesi için, frekansının belirli bir değerden daha büyük olması gerekir. Metal üzerine gönderilen ışığın enerjisinin bir kısmı elektronları yüzeyden koparmaya harcanırken, geri kalan kısmı kopan elektronların kinetik enerjisinde kullanılır (Wagner ve ark., 1978; Vickerman, 1997). XPS spektrumu (tayfi), incelenen materyalin 1- 10 nm'lik üst yüzeyinden saçılan elektron miktarının ve kinetik enerjilerinin ölçülmesi yoluyla elde edilir (Watts ve Wolstenholve, 2003).

XPS biyomateryaller, gıda bileşenleri, katalizörler, seramikler, fiberler, camlar, metaller, mineraller ve polimerler gibi bütün katı cisim tiplerinin yüzey analizinde kullanılabilir (Vickerman, 1997).

XPS, periyodik tabloda atom numarası 3 (lityum) ve 103 (lavrensiyum) arasında olan bütün elementleri tespit edebilir. Atom numarası 1 olan hidrojen ve 2 olan helyum ise ölçüm aralığının dışında kalmaktadır. Birçok element için ölçüm limiti 'binde bir ünite' (parts per thousand, PPt) düzeyindedir (Watts ve Wolstenholve, 2003).

XPS için sıklıkla kullanılan foton enerjileri; 20- 200 μm 'lik küçük bir alana yüksek oranda odaklanmış monokromatik alüminyum K alfa ($\text{Al K}\alpha$) X- ışınları veya 10- 30 mm'lik geniş bir alana odaklanmış olan non- monokromatik (akromatik veya polikromatik) magnezyum K alfa ($\text{Mg K}\alpha$) X- ışınlarıdır. İncelenecek elementlere göre X- ışını enerjileri seçilmektedir (Vickerman, 1997; Watts ve Wolstenholve, 2003).

Tipik bir XPS spektrumu tespit edilen elektron sayısı (Y- eksen) ve tespit edilen elektronların bağlanma enerjilerinin (binding energy, BE; X- eksen) gösterildiği bir çizimdir. Bu çizimde, analiz edilen materyalin içinde ve/ veya yüzeyinde mevcut olan her elementin direkt olarak tanımlanabilmesini sağlayan, karakteristik bir bağlanma enerjisi seviyesinde yer alan XPS pikleri izlenir. Bu pikler, atom içindeki elektronların yapılanması (örneğin 1S, 2S, 2p, 3d vs.) ile uyumluluk gösterir (Şekil 2.6). Her pik içinde tespit edilen elektronların sayısı, bu bölgede saçılan element miktarı ile direkt olarak ilişkilidir. Bu sayıyı atomik yüzdeye çevirmek için, ham XPS sinyalleri özel bilgisayar programları yardımıyla çeşitli hesaplama işlemlerinden geçirilirler (Vickerman, 1997; Watts ve Wolstenholve, 2003).



Şekil 2.6. XPS spektrumu (Watts ve Wolstenholve, 2003).

Bağlanma enerjileri şu formülle hesaplanır;

$$E_{\text{bağlanma}} = E_{\text{foton}} - E_{\text{kinetik}} - \phi$$

$E_{\text{bağlanma}}$ = Atom içindeki bir elektron yapısı yörüngesinden saçılan elektronun enerjisi

E_{foton} = Kullanılan X- ışını fotonlarının enerjisi

E_{kinetik} = Saçılan elektronun kinetik enerjisi (cihaz tarafından ölçülür)

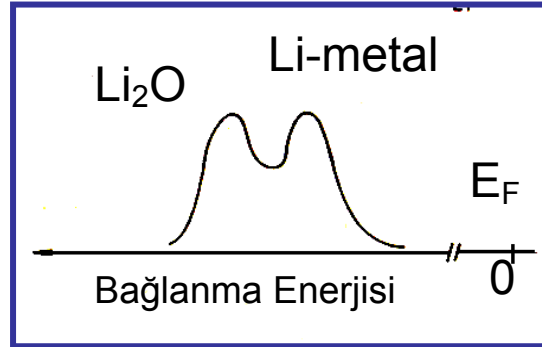
ϕ = Materyalin çalışma fonksiyonu.

Bu şekilde elde edilen BE, incelenen materyalde tespit edilen elementlerin deneysel formülü, kimyasal ve/ veya elektronik statüsünün ya da kontaminasyonların belirlenmesinde kullanılır (Vickerman, 1997; Watts ve Wolstenholve, 2003).

Materyalde tespit edilen atom elemental statüsünde değilse (örneğin kimyasal bileşikler oluşturmuş veya iyon halinde), elektronların bağlanma enerjileri de değişecektir. BE'deki bu değişime kimyasal kayma (chemical shift) denilmektedir (Şekil 2.7). Gerçek (kaymamış) BE şu koşullarda görülür;

- Elektronun oksidasyon statüsü
- Fiziksel ve kimyasal çevrenin değişmediği durumlar.

Daha fazla oksit oluşması, BE değerini de yükseltecektir (Wagner ve ark., 1978; Vickerman, 1997; Watts ve Wolstenholve, 2003).



Şekil 2.7. Kimyasal kayma (Watts ve Wolstenholve, 2003).

XPS, argon gazı yardımıyla, püskürtme (sputtering) adı verilen bir iyon bombardımanı yapılarak derinlik profili çalışmalarına da olanak sağlar. XPS analizi ile yüzeyde genel bir tarama (widescan) yapmak yoluyla bütün elementlerin miktarları; yüksek çözünürlük özelliğinde olan detaylı bir tarama (narrow scan) yapmak yoluyla ise kimyasal statü farklılıkları görülebilir. Genel ve detaylı taramaların her biri 1- 10 dk sürerken, 4-5 elementi incelemek için yapılacak bir derinlik profili çalışması 1- 4 saat gerektirmektedir (Vickerman, 1997; Watts ve Wolstenholve, 2003).

Diş Hekimliğinde Ağartma (Bleaching):

Diş hekimliğindeki teknolojik gelişmeler, diş dokularının sağlığının ve bütünlüğünün korunması için yeni yöntemleri beraberinde getirmiştir. Ağız sağlığının en önemli göstergelerinden biri de doğal bütünlüğü korunmuş olan beyaz dişlerdir. Ağızdaki dokulara zarar vermeksizin doğal diş renklerinin değiştirilebilmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda ağartma işlemi, güvenilir bir tedavi seçeneği olarak tanıtılmıştır (Haywood, 1992; Lopes ve ark., 2002).

Ağartma, çeşitli sebeplerle renklenmiş dişlerin çeşitli kimyasal maddeler yardımıyla ağartılması işlemidir (Yavuzylmaz ve ark., 2003). Ağartma uygulamaları için kullanılan bazı terimler şunlardır:

Home bleaching (mouthguard bleaching, nightguard vital bleaching, NGVB): Düşük konsantrasyonda (% 10-15) etken maddenin (jel) kullanıldığı ve hekim denetiminde, hasta tarafından evde uygulanan ağartma yöntemidir.

Ofis bleaching: Yüksek konsantrasyonda (% 30- 35) etken maddenin (jel) kullanıldığı ve hekim tarafından klinikte uygulanan ağartma yöntemidir (Haywood, 1991).

Power- bleaching (güçlü ağartma): Yüksek konsantrasyonda (% 35 veya 50'lik) hidrojen peroksitin kullanıldığı ve hekim tarafından klinikte kısa süre (30 dk.) ile uygulanan ağartma yöntemidir. Elde edilen sonucun 'home bleaching' ile kalıcı hale getirilmesi istenir (Alaçam, 2000). Nakamura ve arkadaşlarına göre (2001) ise 'power- bleaching', % 35'lik hidrojen peroksit ve bunu aktive etmek için güçlü bir ışık kaynağı kullanılarak ve ağartma süresinin kısaltıldığı bir ofis tekniğidir.

Ağartma tedavisinin endikasyonları:

- 1- Fluorozis renklenmeleri
- 2- Şiddetli olmayan tetrasiklin renklenmeleri
- 3- Mine dekalsifikasyon ve demineralizasyonuna bağlı renklenmeler
- 4- Uzun süre çay, kahve, tütün kullanımına bağlı oluşan renklenmeler
- 5- Yaşlanmaya bağlı renklenmeler
- 6- Doğal diş renklerinden memnun olmayan hastalar
- 7- Travma veya endodontik tedavi sonrası oluşan renklenmeler (Alaçam, 2000).

Ağartma tedavisinin kontrendikasyonları:

- 1- Minede herhangi bir çatlak, defekt veya kırık mevcudiyeti
- 2- Çalışma sırasında uyum gösteremeyecek hastalar
- 3- Duyarlı dişler
- 4- Geniş pulpaya sahip dişler
- 5- Renklenmenin derin dentin dokularına ulaştığı çok koyu dişler
- 6- Çok yaşlı, sabırsız veya beklentisi çok fazla olan hastalar (Alaçam, 2000).

Ağartma tedavisinin avantajları:

- 1- Birçok hasta için ekonomiktir.
- 2- Beyazlatmanın başarılması için diş dokusu kaybı gerekmez.
- 3- Restoratif tedavi gibi radikal bir tedavi gerektirmez.

- 4- Ağartılmış olan bir dişte, restoratif materyallerde söz konusu olan çatlama, kırılma gibi problemlere rastlanmaz.
- 5- Home bleaching'te, klinikte geçen süre oldukça kısaldır ki bu durum, bir çok hasta için önemli bir avantajdır.
- 6- Minimal travma ile, minede büyük bir hasara neden olmaksızın estetik bir sonuç alınabilir (Goldstein ve Garber, 1995).

Ağartma tedavisinin dezavantajları:

- 1- Ağartmanın etkisi restoratif materyallerdeki kadar uzun ömürlü değildir. Özellikle çay, kahve ve sigara tüketiminin önüne geçilemediğinde, etkinlik süresi kısaldır.
 - 2- Yöntem olarak ofis bleaching tercih edildiğinde randevu sayısı fazladır.
 - 3- Şiddetli tetrasiklin renklenmesi gibi ciddi vakalarda ağartma tedavisi yeterli değildir. Fakat yine de bir kez denenmeli ve restoratif tedavi, bir miktar ağartılmış olan dişler üzerine uygulanmalıdır.
 - 4- Ağartma maddeleri "gülümsemeyi düzelten" ürünler olarak tavsiye edilir. Fakat geniş yüzeyli amalgamlar varsa, ağartmadan sonra bu alanlar daha göze çarpar hale gelecektir. Bu durumda amalgamlar değiştirilmelidir.
- Mine kaybı dışındaki tüm dezavantajların göz ardı edilebileceği ifade edilmektedir (Goldstein ve Garber, 1995).

Ağartma maddeleri ve ağartma mekanizması:

Ağartmanın esası, renksiz yapıların renklenmelerine neden olan bileşiklerin oksidasyon veya redüksiyon yolu ile değiştirilmesidir. Oksidasyon maddeleri, etken maddenin moleküler yapısını değiştirerek etki ederler (Alaçam, 2000).

- 1- Hidrojen peroksit (H_2O_2): Ağartmada en çok kullanılan madde hidrojen peroksitin (HP) sudaki % 30- 35'lik solüsyonudur (superoxol). HP'nin eterdeki % 25'lik solüsyonu (pirozon) da benzer etkiler taşır. Ancak bulantı verici bir kokusu vardır ve şişenin kapağı açılınca stabilitesini kaybeder. Her iki solüsyon da kuvvetli okside edici özellik taşır (Alaçam, 2000).

Konsantre HP solüsyonu koyu renkli cam veya plastik kapaklı şişelerde saklanır. Buzdolabında saklanması çabuk bozulmasını engeller. Sıcak ortam spontan oksijen çıkışına neden olmaktadır. Kolay okside olabilen maddelerle temasta bulunmamalıdır. Solüsyonun

etkinliği, superoxol içeren godeye % 3'lük HP'den bir damla damlatılarak anlaşılır. Oluşan köpürme, % 35'lik HP'nin hala etkili olduğunu gösterir (Alaçam, 2000).

HP mine ve dentinin organik matriksi içine diffüze olur. Mine yüzeyine uygulanan hidrojen peroksitin mekanik ve kimyasal temizleyici etkisi, mine yüzeyindeki 5- 7 µm'lik mesafede yerleşmiş renklendirici maddelere etki edebilmektedir. Ağartma işlemi minenin inorganik tuzları arasında kalan boşluklara okside edici maddenin penetre olması ve organik materyal ile reaksiyona girmesi sonucunda gerçekleşir (Alaçam, 2000).

HP pek çok çözücüde özellikle de suda serbest radikal çıkartma yeteneğine sahiptir. Bu serbest radikaller HO₂. (perhidroksil) ve O. (oksijen)'dir. Perhidroksil en kuvvetli serbest radikaldir. Perhidroksil oluşumunu arttırmak için en uygun pH 9.5- 10.8'dir. Bu pH seviyesinde diğer seviyelere oranla daha fazla ağartma etkisi oluşmaktadır (Alaçam, 2000). Normalde asidik olan hidrojen peroksit pH'ını alkali seviyeye yükseltmek için, solüsyona sodyum hidroksit eklenebilir (Nakamura ve ark., 2001).

Radikaller oldukça elektrofilik ve hareketli yapıdadır. Stabilitelyi sağlamak için diğer moleküllere yapışır ve diğer radikaller ortaya çıkar. Renk açma yeteneklerinin esası bu maddenin, konjugasyon özelliği olan organik moleküllerle etkileşimi sırasında moleküllerin absorpsiyon enerjisini değiştirmeleridir. Bu olay sonunda bileşiğin absorpsiyon spektrumunda daha kısa dalga boyuna kayma görölür ki bu *renksiz bileşiğ* demektir (Alaçam, 2000).

Ağızda bulunabilen dekompozisyon enzimleri, reaksiyonu hiç serbest radikal oluşmayacak şekilde değiştirerek, hidrojen peroksitin ağartma özelliğini ortadan kaldıracabilir. Bu enzimler vücudun oksijen toksisitesine karşı savunma sisteminin önemli bir parçasıdır. Bu nedenle ağartma maddesi uygulanırken, dişlerin kuru ve debristen arındırılmış olmaları gerekir (Alaçam, 2000).

Ağartma işlemi sırasında ileri derecede pigmentasyonlu karbon halkalı bileşiğler açılarak, daha açık renkli zincirlere dönüştürölürler. Örneğin karbon çift bağlı bileşiğler genellikle sarı renktedirler ve alkol benzeri hidroksil gruplarına dönüştürölüklerinde renksiz hale gelirler. Bu işlem, materyal tümüyle ağarana kadar devam eder (Alaçam, 2000).

Ağartmaya devam edildikçe ortamda sadece hidrofilik renksiz yapıların kaldığı bir noktaya ulaşılır. Bu, materyalin *saturasyon noktası*'dır. Ağartma bu noktada yavaşlar. Ağartmaya devam edilirse proteinlerin karbon bağları ve diğer karbon içeren materyaller yıkılmaya başlar. Hidroksil grupları içeren bileşikler çoğunlukla renksizdirler. Bu gruplar bölünmeye başlarlar. Materyal çok daha ufak parçalara ayrılır. Geriye kalan materyalin çok hızlı bir şekilde karbondioksit ve suya dönüşmesi ile birlikte minedeki madde kaybı da hızlanır (Alaçam, 2000).

Ağartma işleminin en son aşaması mine yapısının bozulması ve kaybıdır. Bu yüzden hekim durma noktasını bilmeli ve işlemi bu noktada veya daha öncesinde bitirebilmelidir. Çünkü daha ileri tedaviyle madde kaybı sonucu oluşan matlaşma ve artmış porozite, ağartma ile kazandığımız sonucu geriye çevirir. Optimal ağartma, maksimum beyazlığı sağlar. Bununla beraber aşırı ağartma (*over-bleaching*) beyazlık sağlamaksızın diş minesini bozar (Alaçam, 2000).

2- Karbamid peroksit ($\text{CNH}_2\text{CO.NH}_2$): Üre hidrojen peroksit olarak da bilinir. Karbamid peroksit (KP) % 3- 15'lik konsantrasyonlarda bulunur. Dental ağartmada % 10- 15'lik konsantrasyonları kullanılır. (Alaçam, 2000). % 10'luk KP solüsyonu önceki yıllarda, pamukçuk, protez irritasyonları ve dental müdahaleler sonrasında oluşan minör irritasyonların tedavisinde de kullanılmıştır (Haywood ve Heymann, 1991).

KP stabil olmayan bir bileşiktir, doku veya tükürükle temasında hemen bileşenlerine ayrışır. % 10- 15'lik KP solüsyonu % 3- 5'lik HP ve yaklaşık % 7- 10'luk üreye ayrışır. Oluşan HP oksijen ve suya, üre de amonyak ve karbondioksite dönüşür (Haywood ve Heymann, 1991).

KP'li ürünler karbopol içerirler veya gliserin bazlıdır. Karbopol dokuya yapışmayı, bağlanmayı arttıran ve yavaş oksijen salınımına neden olan bir maddedir. Karbopol içermeyen ürünlerde oksijen salınımı hızlıdır. Hızlı oksijen salan sistemler 1 saatten daha az sürede maksimum oksijen salarlar, oysaki yavaş oksijen salan sistemler bu etkilerini 2-3 saat sürdürürler, bu nedenle etkinlikleri daha fazladır (Caughman ve ark., 1999).

KP saç boyama tableti (peroksit tablet) olarak piyasada mevcuttur. Bu tabletlerden her biri 1gr. ağırlığındadır ve saf karbamid peroksittir. 1000 ml. gliserin içine 14 tane tablet eklenip

havanda dövülerek, klinik şartlarında da ağartma jeli hazırlanabilir. Bu solüsyon çalkalanmadan, kapaklı bir şişede ve karanlıkta saklanmalıdır (Alaçam, 2000).

KP tedavisinin kök çürüğüne yatkın hastalarda ve fluor tedavisinin başarılı olmadığı durumlarda kök çürüğünü engellediği bildirilmektedir (Alaçam, 2000).

3- Sodyum perborat: Devital ağartma tekniklerinde kullanılan bu ürün toz halinde bulunur. Taze olduğunda % 95 perborat ve % 9.9 oksijen içerir. Kuru olduğunda stabildir. Asit ortamda, ılık havada veya suyla sodyum metaborat, hidrojen peroksit ve serbest oksijen haline döner. Hidrojen peroksit solüsyonlarından daha kolay kontrol edilir ve güvenlidir (Alaçam, 2000).

Sodyum perkarbonat: Okside ederek ağartma yapabilmesinden dolayı sodyum perkarbonat, sodyum perborata karşı önemli bir alternatif olarak düşünülür. Kaneko ve arkadaşları (2000), yapay olarak renklendirdikleri 20 diş üzerinde yaptıkları çalışmada % 30'luk hidrojen peroksit + sodyum perborat , distile su + sodyum perkarbonat ve % 30'luk HP + sodyum perkarbonat karışımlarının ağartma etkinliklerini incelemişler ve şu sonuçlara ulaşmışlardır; % 30'luk HP + sodyum perborat karışımı en iyi sonucu verirken diğer ikisi arasında belirgin bir fark bulamamışlardır. Buna bağlı olarak sodyum perkarbonatı hidrojen peroksitle karıştırmaya gerek olmaksızın kullanılabilir, güvenli bir devital ağartma ajanı olarak kabul etmişlerdir.

Ağartmayı etkileyen faktörler:

- 1- Yüze temizliği: Eklentiler polisaj yapılarak uzaklaştırılır.
- 2- Hidrojen peroksit konsantrasyonu: Konsantrasyon ne kadar yüksek olursa oksidasyon işleminin etkisi de o kadar artar. En yüksek konsantrasyon % 35'tir, fakat bu orandaki hidrojen peroksit jel haline getirildiğinde konsantrasyon % 25'e düşer.
- 3- Sıcaklık: Her 10°C lik sıcaklık artışı, reaksiyonun hızını iki katına çıkarır. Hastanın rahatsızlık duymadığı en yüksek sıcaklık, en etkili seviyedir.
- 4- pH: Hidrojen peroksitin uzun süre saklanabilmesi için asidik bir pH sağlanmalıdır. Hidrojen peroksitin maksimum oksidasyon etkinliği gösterdiği pH aralığı 9.5- 10.8 arasındır. Bu seviye, aynı süre içerisinde daha düşük bir pH seviyesinde elde edilen sonuçtan en az % 50 daha iyi sonuç elde edilmesini sağlar.
- 5- Süre: Ağartmanın etkisi uygulama süresine direkt olarak bağlıdır. Bir düzeye kadar daha uzun süreli uygulamalar, daha fazla beyazlaşma sağlamaktadır.

6- Yalıtım: Hidrojen peroksit uygulanırken ortamın yalıtılmasının, ağartmanın etkinliğini arttırdığı gösterilmiştir (Alaçam, 2000).

Ağartma Tedavilerinin Sınıflaması:

A) Devital Ağartma Teknikleri

- 1- Walking Bleach Tekniği (Uzun Süreli Ağartma Tekniği)
- 2- Termokatalitik Teknik
- 3- Inside/ Outside Teknik

B) Vital Ağartma Teknikleri

- 1- Mikroabrazyon Tekniği (Asit / Abrazyon Tekniği)
- 2- McInnes Tekniği
- 3- Termokatalitik Teknik (% 35'lik HP ve Isı Uygulaması)
- 4- Termofotokatalitik Teknik (% 35'lik HP, Isı ve Işık Uygulaması)
- 5- Laser ile ağartma
- 6- Jel Teknikleri (Haywood, 1991; Goldstein ve Garber, 1995; Alaçam, 2000).

Jel Teknikleri:

Jel teknikleri kullanılan aktif madde konsantrasyonuna göre ikiye ayrılır.

A- Ofis bleaching: Yüksek konsantrasyonda ağartma maddesi içeren jel, hekim tarafından klinikte uygulanır. Jeldeki aktif madde ya % 30-35'lik HP veya % 35'lik KP'dir. % 35'lik KP ayrıştığında % 10'luk HP oluşur ve daha az bir kostik etkisi vardır (Haywood, 1991).

İşlem sırasında jel, 2 mm. kalınlıkta ve 30 dk süreyle dişlere uygulanır. İstenen beyazlık sağlanana kadar 2-3 gün arayla işlem tekrarlanır. Tedavi bitiminde fluor uygulanır (Alaçam, 2000). Tablo 2.3'te ofis bleaching jelleri görülmektedir.

Tablo2.3. Ofis bleaching jelleri (Haywood ve Heymann, 1991).

Ofis bleaching jelleri; % 35'lik KP Jel	Quickstart
% 35'lik HP Jel	Starbrite Accel Denta- Lite Plus Superoxol (solüsyon)

Bu yöntem 'home bleaching' ile birlikte uygulandığında (kombine teknik) tedavi süresi kılalacak, etkinliği ise artacaktır (Alaçam, 2000).

B- Home bleaching (NGVB): Düşük konsantrasyonda aktif madde içeren jel, evde hasta tarafından gece plağı (ağartma kaşığı, bleaching tray) yardımıyla uygulanır. Jeldeki aktif madde ya % 10'luk HP veya % 10- 15'lik KP'dir (Haywood, 1991). Tablo 2.4'te home bleaching jelleri görölmektedir.

Matis ve arkadaşlarının (2000) % 10'luk ve % 15'lik karbamid peroksitin ağartıcı etkilerini karşılaştırmak için yaptıkları in vivo çalışmada, 4 hafta sonunda % 15'lik KP kullanan hastaların dişleri belirgin olarak daha beyazken, 6 hafta sonunda bu fark ortadan kalkmıştır. Bu sonuca göre % 15 KP içeren maddelerin kısa süre, % 10 KP içerenlerin ise uzun süreli kullanımlarının gerektiği bildirilmiştir.

NGVB; diş renklerinden memnun olmayan hastalarda, şiddetli olmayan tetrasiklin renklenmelerinde, ortodontik tedavi sonrası oluşan braket renklenmelerinde, yaşlanmayla oluşan renklenmelerde, çay, kahve, sigara ve diğer kromojenik gıdalarla oluşan renklenmelerde ve genellikle estetik nedenlerle üst çeneye yapılan porselen restorasyonlar ile alt dişlerin renk uyumunu sağlayabilmek amacıyla kullanılabilir. Fluorozisten kaynaklanan kahverengi beneklerde etkili iken beyaz beneklere etkili olamamaktadır (Haywood, 1992). Bu tekniğin orta dereceli olan sarı ve kahverengi tüm intrensek ve ekstrensek renklenmeler için uygun olduğu (Heymann, 1997) , devital dişler için de uygulanabileceği ifade edilmiştir (Caughman ve ark., 1999).

Tablo 2.4. ‘Home bleaching’ jelleri (Haywood ve Heymann, 1991).

% 10’luk HP Jel	Peroxyl Brite Smile Natural White
% 10’luk KP Jel (Karbopollü- yavaş oksijen salınımı)	Proxigel Dentl- brite Rembrandt lighten* Ultra- lite Opalescence*
% 10’luk KP Jel (Karbopolsüz- hızlı oksijen salınımı)	Gly- Oxide White & Brite Denta- Lite
% 15’lik KP Jel	Nu- Smile

* : Amerikan Diş Hekimliği Derneği (ADA)’nin kabul ettiği NGVB jelleri

Uygulama basamakları şu şekildedir;

- Hastadan irreversibl hidrokolloid ölçü maddesi ile ölçü alınır.
- Elde edilen model üzerine vakumla, şeffaf akrilikten bir plak hazırlanır. Eğer plak rezervuarlı hazırlanacaksa, öncelikle modelde, ağartılacak dişlerin (veya tüm dişlerin) fasial veya lingual yüzeylerine ışıkla sertleşen kompozit yerleştirilir.
- Jellerin bulunduğu tüpler, hekim tarafından belirlenen süre için kullanıma yetecek kadar (genellikle 1 haftalık, 1-2 şırınga) hastaya verilir.
- Hasta geceleri dişlerini fırçaladıktan sonra, önerilen miktarda (diş boşluklarını 2/3 dolduracak şekilde) jeli plağa yerleştirir ve yatmadan önce plağı takar.
- Sabahları plağı su ile iyice yıkar ve dişlerini fırçalar.
- Tedavi süresince çay, kahve, sigara kullanımı sınırlanmalıdır (Goldstein ve Garber, 1995).

NGVB bazı firmalar tarafından gece (6-8 saat) kullanım yönünde önerilirken, bazı firmalar ise gündüzleri 2 saat kullanım 2 saat dinlenme periyotları şeklinde (günlük 4-8 saat) kullanımını savunurlar. Gece ve gündüz kullanım arasındaki fark, ajanların karbopol içerip içermemesinden kaynaklanır. Gündüzleri kullanılan NGVB maddeleri karbopol içermez.

Karbopol sayesinde ajan daha koyu ve yapışkan bir form alır ve oksijen salınımı yavaşlar. Gece kullanım daha uzun bir tedavi süresi sağladığından daha iyi sonuç verir. Ayrıca uykuda tükürük azalması nedeniyle maksimum yarar elde edilir (Haywood, 1997).

NGVB ile ilgili en önemli konulardan biri de hazırlanan gece plağının tasarımıdır. Plak, kullanılacak maddenin akıcılığına ve lekenin lokalizasyonuna göre rezervuarlı, rezervuarsız, gingival marjin bölgesinde kıvrımlı (scalloped) veya kıvrımsız (non-scalloped) olarak hazırlanabilir. Visköz ve yapışkan jeller kullanıldığında plak rezervuarlı; akıcı jeller tercih edildiyse rezervuarsız hazırlanmalıdır. Plağa verilen gingival marjin kıvrımları, minimal yumuşak doku teması sağlayacak bir tasarımıdır ve özellikle yapışkan ve koyu kıvamlı jeller kullanılacaksa tercih edilmelidir. Ancak renklenmenin kronun gingival bölgesinde olması halinde veya dişlerin herhangi bir sebeple lingualden/palatinalden ağartılması gerekli ise kıvrım yapılmamalıdır. Buna rağmen gingival irritasyon şikayeti olursa daha sonra kıvrımlar özel bir makasla oluşturulabilir. Lingual bölgede yapılacak kıvrımlar dili rahatsız edebilir ve tad almada problemlere neden olabilir. Mandibuler arkta oklüzal çatışmalar nedeniyle rezervuar, dili rahatsız etmesi nedeniyle de gingival marjin kıvrımı yapılmaz (Haywood, 1997; Caughman ve ark., 1999). Bir veya birkaç dişin ağartılması için bu yöntem kullanılacaksa plak, tedavi edilmeyecek dişleri dışarıda bırakacak şekilde pencereci olarak da hazırlanabilir (Goldstein ve Garber, 1995).

NGVB uygulama süresi renklenmenin türüyle ilişkilidir. Üretici firmalar tarafından tedavi süresi genellikle 2 hafta olarak belirtilse de, özellikle tedavi hekimin kontrolü dışında seyrettiği için, hastalara bu sürenin 2- 6 hafta olabileceği söylenmelidir (Haywood, 1997; Caughman ve ark., 1999).

Haywood ve Parker (1999), tetrasiklin renklenmesi nedeniyle maksiller ön 6 dişine porselen laminate yapılmış, dişlerinin gri görünümünden rahatsız olan ve protezlerini değiştirmek istemeyen bir hastada, alternatif bir yöntemle, laminate'leri çıkarmadan % 10'luk karbamid peroksit ile NGVB uygulamasını dişlerin lingual yüzeylerinde yapmışlardır. 9 aylık tedavi sonrasında renk, C3'ten D2- C1 arası bir renge dönmüştür. Bu olguda alınan sonuç, laminate'ler simante edildikten sonra meydana gelebilecek nüks konusundaki çekinceleri gidermiştir.

Elde edilen renk değişiminin ömrü 1- 3 yıldır. Nüks görüldüğünde genel kural olarak başlangıç tedavisinde geçen her hafta için sadece 1-2 günlük tedavi gerekir (Caughman ve ark., 1999). Haywood ve Leonard (1998), üst santral dişinde kahverengi bir renklenme bulunan bir hastada 4 haftalık NGVB sonrası lekenin tamamen kaybolduğunu, 1- 3 ve 7 yıllık kontroller sonunda nüks görülmediğini bildirmiş ve bu yöntemi “daimi sonuç alınabilecek” bir tedavi şekli olarak kabul etmişlerdir.

Christensen (2002), ‘home bleaching’ başarılı olmadığında veya sadece birkaç diş için ağartma tedavisi gerektiğinde, klinikte uygulanan tekniklerin tercih edilebileceğini ifade etmektedir.

Güvenilirlik:

Ağartma ajanlarının yarısı 1 saat içinde hasta tarafından yutulmaktadır. Çok fazla kullanımları laksatif etki oluşturabilir (Heymann, 1997). Bilinen bir sakınca olmamasına rağmen hamilelerde ve emziren kadınlarda yeterli veri olmaması sebebiyle önerilmezler (Haywood, 1997).

Yumuşak dokular üzerinde daha sıklıkla NGVB plağının sebep olduğu minör ülserasyonlar ve irritasyonlar görülebilir. Tedavi süresince hastada geçici bir tad alma bozukluğu gelişebilir. Yan etkilerinden ziyade karbamid peroksitin, inflame gingival dokular üzerinde terapötik etkisi olduğu, anaerobik bakteriler üzerinde antimikrobiyal etkisi sebebiyle de çürük önleyici karakterde olduğu belirtilmiştir (Haywood, 1997; Heymann, 1997). Bununla beraber % 10’luk karbamid peroksitin dişeti epitelinin bazal ve parabazal tabakalarında proliferatif aktivitede artışa sebep olduğu gösterilmiştir (Filho ve ark., 2002).

Hidrojen peroksitin serbest radikaller oluşturduğu ve bu radikallerin karsinogenezin değişik aşamalarında yer aldığı bilinmektedir (Alaçam, 2000). Hidrojen peroksit yüksek konsantrasyonlarda DNA’yı tahrip edecek kadar mutajeniktir ve proteinleri denatüre etme özelliğine sahiptir. Bu olumsuz etkilerine karşı vücudun kendi savunma sistemleri de vardır. Yoğun miktarlardaki hidrojen peroksitine karşı ağızdaki en etkili savunma mekanizması, tükürük içerisindeki peroksidaz enzimidir (Alaçam, 2000). Tedavinin en son seansında katalaz uygulamak peroksitleri inaktive ederken, kalsiyum hidroksit tozu kullanmak da pH’ı nötralize edecektir (Carrillo ve ark., 1998).

Ağartma tedavisinin en önemli yan etkilerinden biri de, diş hassasiyetidir. Hassasiyetin nedeni mine ve dentinden kolaylıkla pulpaya geçebilen hidrojen peroksit ve ürenin, dentin sıvısı aracılığıyla direkt olarak pulpal dokulara zarar vermesidir. Bu zarar reversibldir (Haywood ve ark., 2001). Hassasiyeti gidermek amacıyla hastalara potasyum nitratlı jeller, gargaralar veya diş macunları (Sensodyne) kullanılabilir (Haywood ve Parker, 1999). Potasyum nitrat, mine ve dentinden hızlı bir şekilde pulpaya ulaşır, zarar görmüş sinir lifleri üzerinde analjezik veya anestezi bir etki yapar ve hassasiyet oluşturabilecek yeni uyarıları engeller (Haywood ve ark., 2001). Görücü ve Gürkan (1997) ağartma öncesi var olan hassasiyet için ağartma plağının içinde fluor jel uygulanmasını, daha sonra ağartma tedavisi yapılmasını önermişlerdir. Fluor, dentin tübüleri aracılığıyla pulpaya ulaşır ve burada dentin sıvısının hareketliliğini azaltarak hassasiyeti engeller. Potasyum nitrat ve fluor kombine olarak da uygulanabilir (Haywood ve ark., 2001). Jorgensen ve Carroll (2002), ağartma tedavisi sırasında oluşan hassasiyet ile daha önceden mevcut olan gingival çekilme arasında bir ilişki olduğunu belirtmişler, ayrıca ağartma tedavisi sırasında hastaların daha sık ve kuvvetli bir şekilde diş fırçalamaya başladıklarına, bunun da hassasiyeti arttırdığına dikkat çekmişlerdir.

NGVB için dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta, plağın oklüzyonla uyumlu olmasıdır. Aksi halde uzun süreli kullanımlarda temporomandibular rahatsızlıklar gelişebilir (Haywood, 1992).

% 10'dan daha yüksek konsantrasyonlarda HP yutulması toksisiteye neden olabilir. Akut toksisitenin en önemli bulguları şiddetli karın ağrısı, solunumun azalması, ağızda köpürme, bilinç kaybı, ateş ve karaciğer hasarıdır (Alaçam, 2000).

Ağartmanın Diş Dokuları Üzerine Etkileri:

Ağartma maddelerinin mine üzerindeki etkileri hakkında değişik görüşler söz konusudur. Yüksek konsantrasyonda HP uygulanan mine yüzeyinde, değişiklikler olduğu gösterilmiştir. Ağartma maddeleri diş minesinin kırılma dayanıklılığını ve abrazyona direncini azaltır (Heymann, 1997). % 35'lik HP ile ağartılmış mine yüzeyinin morfolojisindeki değişimlerin nedeni, asit solüsyonlarına maruz kalma ve peroksitin içerdiği düşük pH olabilir (Cavalli ve ark., 2001). Haywood ve Heymann (1991), asit etching yapılmasının mineyi zayıflattığını ve 5.2- 5.8'lik pH değerlerinin minede demineralizasyon sürecini başlattığını belirtmişlerdir.

Titley ve arkadaşları (1998), fosforik asiti takiben uygulanan % 35'lik hidrojen peroksitin yüzeyde porozite artışına neden olduğunu bildirmişler, bunun düşük pH'lı asite, peroksit veya her ikisinin sinerjistik etkisine bağlı olabileceğini ifade etmişlerdir. Mikroabrazyon yönteminin ise florür içeriği bakımından zengin olan minenin uzaklaşmasına yol açtığı, bunun sonucu olarak uzun dönemde dişlerde sararmaya neden olabileceği ileri sürülmüştür (Haywood ve Leonard, 1998).

NGVB uygulaması için kullanılan karbamid peroksitin pH'ı nötrale yakındır. Karbamid peroksitin yıkımıyla oluşan hidrojen peroksit miktarı da, klinikte uygulanan tekniklere göre daha düşüktür. KP içeren ağartma ajanlarının, minenin yüzeyel ve derin tabakalarının mineral içeriğini ve organik fazını etkilediği ileri sürülmüştür. Bunun sonucunda minenin mikrosertliğinde oluşan azalma, mineral kaybı ile açıklanmıştır (Cavalli ve ark., 2001). Potocnik ve arkadaşları (2000), % 10'luk KP'nin minenin mikrosertliğini etkilemediğini, fakat SEM çalışmasında çürüğün başlangıç evrelerine benzeyen lokal değişiklikler gözlemlediklerini belirtmişlerdir.

% 30'luk hidrojen peroksitin karbamid peroksitten daha ciddi mine yüzey değişikliklerine neden olduğu ifade edilmiştir (Cavalli ve ark., 2001).

Farklı konsantrasyonlarda KP içeren ağartma ajanlarının mine üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmalarda, minede farklı derecelerde porozite artışı ve mine prizmalarında açılmalar gözlemlenmiştir (Ersöz ve Özyurt, 1998), bu etkilerin konsantrasyon artışı ile arttığına dikkat çekilerek ağartma işleminin düşük konsantrasyonda KP içeren ajanlarla yapılması önerilmiştir (Oltu ve Gürkan, 1997; Ersöz ve Özyurt, 1998; Oltu ve Gürkan, 2000). Haywood (1997), minedeki bu değişimlerin bazı yiyecek ve içeceklerin etkilerinden daha kötü olmadığını belirtmiştir.

Ağartma ajanlarının (HP, HCl ve eter), SEM ile mine üzerine etkilerini ve ağartılmış mineye topikal florür uygulanmasının etkinliğini araştıran Bilgin ve arkadaşları (2003), ağartma uygulanan minede şiddetli morfolojik değişimler olduğunu ve ağartma sonrası florür uygulamanın bu özellik üzerinde olumlu etki yapabileceğini belirtmişlerdir.

Covington ve arkadaşları (1991), karbamid peroksitin diş yapıları üzerine etkilerini inceledikleri bir çalışmada mine ve dentinin yapısal kompozisyonunda dikkate değer bir

değişme bulamazlarken, benzer bir çalışma yapan Hunsaker ve arkadaşları (1990) dentinde smear tabakasının uzaklaştığını bildirmişlerdir. Doğan ve arkadaşları (2001), devital dişlerde hidrojen peroksitin kullanım süresine bağlı olarak dentinin yüzey morfolojisinde, dentin tübüllerini genişleterek ve tübüllerde çatlaklar meydana getirerek değişimlere neden olabileceğini, bu nedenle dikkatli kullanımının gerektiğini belirtmişlerdir.

Bu maddelerin pulpa üzerindeki etkileri reversibldır (Haywood, 1992). Dişlerde geçici olarak bir pulpa hassasiyeti oluşabilir ki bu durum ağartma ajanlarından daha çok, dişte olması muhtemel çatlaklar, uyumsuz restorasyonlar veya tekniğe bağlı olarak kullanılan ısı ve ışık nedeniyle gelişir (Haywood, 1997). Karbamid peroksitin; mevcut kompozit restorasyonlardan pulpa odasına penetrasyonunun değerlendirildiği bir çalışmada, konsantrasyon artışının pulpaya penetrasyonu arttırdığı gözlenmiş fakat pulpada hasar oluşturabilecek peroksit konsantrasyonu hakkında yeterli araştırma olmadığı belirtilmiştir (Gökay ve ark., 2000). Haywood (1992) ise, HP konsantrasyonu arttıkça pulpa hasarının artacağını, ancak bunun geçici olduğunu bildirmiştir. Heymann (1997), karbamid peroksitin hidrojen peroksit göre daha az düzeyde pulpaya penetre olduğunu belirtmiştir.

Ağartmanın Restoratif Materyaller Üzerine Etkileri:

Kao ve arkadaşları (1991) NGVB ajanlarının kompozit, porselen ve cam iyonomer simanın rengi üzerine etkilerini inceledikleri bir çalışmada 3 materyal arasında en belirgin renk değişikliğini cam iyonomer simanda, en az değişikliği ise porselende bulmuşlardır. Monaghan ve arkadaşları (1991) değişik marka kompozitler ve NGVB ajanları ile yaptıkları çalışmada hiçbir kompozit türünde belirgin bir renk değişimine rastlamamışlardır. Sonuçlar, ağızda daha önceden bulunan kompozit restorasyonlarda sızıntı nedeniyle renklenme söz konusu ise, ağartma tedavisi ile bunun giderilemeyeceğini ve restorasyonların yenilenmesi gerektiğini ortaya koymuştur (Haywood, 1997).

Ağartma ajanlarının porselen, amalgam ve altın restoratif materyallerinin renginde ve yapılarında herhangi bir değişikliğe neden olmadığı Haywood (1992) tarafından bildirilmiştir.

% 30'luk HP'nin mikrodolduruculu kompozit rezinde, rezinden zengin polimer matriksi bozma yeteneğinde olduğuna, bu nedenle ağartma öncesi hastada bu tip restorasyonlar varsa farklı bir solüsyonun tercih edilmesi gerektiğine Cullen ve arkadaşları (1993) işaret etmişlerdir. Yaptıkları çalışma ile % 30'luk HP'de bir hafta süreyle bırakılan

mikrodolduruculu kompozitlerin çekme direncinde belirgin bir azalma olduğunu, hibrit tip ve posterior tip kompozit rezinlerin çekme direncinde ise kontrol grubuna göre bir fark olmadığını, aynı kompozit türlerine % 10'luk KP uyguladıklarında çekme direnci değerlerinin kontrol grubuna göre hiçbir türde farklılık göstermediğini rapor etmişlerdir.

Barkhardar ve arkadaşları (1997), Walking Bleach Tekniği ile ağartılmış dişlere uygulanan kompozit rezinlerin mikrosızıntısını incelemişler ve ağartma süresi ile mikrosızıntı arasında pozitif bir ilişki olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, devital ağartmada meydana gelen nükslerin de mikrosızıntı ile açıklanabileceğini ifade etmişlerdir.

Robinson ve arkadaşları (1997), % 10'luk karbamid peroksitin akrilik geçici restorasyonlar üzerindeki etkilerini incelemişler ve restorasyonlarda turuncu bir renk değişimi olduğunu ifade etmişlerdir.

Cam iyonomer ve çinkofosfat simanlar ağartma ajanları uygulandığında çözünürlüğe eğilim göstermekte (Heymann, 1997), rezin simanlar ise etkilenmemektedir (Alaçam, 2000).

% 10'luk KP uygulamasında aseton esaslı adeziv (All- Bond) kullanımı ile kompozitlerin bağlanma direncindeki azalmanın, alkol esaslı adezive (Optibond) göre daha belirgin olduğu Sung ve arkadaşları (1999) tarafından rapor edilmiştir.

Cavalli ve arkadaşları (2001) ağartılmış mineye kompozit rezinin bağlanma direncini in vitro olarak incelemiş, % 10, % 16 ve % 20'lik KP jeller ile ağartılan mineye kompozitin bağlanma direncinde belirgin düşüş olmakla beraber bu değerlerin, tedavi bittikten sonraki 3. haftada ağartılmamış mineye yaklaştığını, konsantrasyon değişikliğinin ise bir etkisinin olmadığını ifade etmişlerdir.

Oksijen, rezin bazlı materyallerin polimerizasyonunu inhibe eder. Lai ve arkadaşları (2002) bir anti- oksidanın bonding öncesi kullanımı ile bağlanma direncindeki problemlerin çözülebileceği hipotezi ile yaptıkları çalışmada, sodyum askorbat kullanımının etkili olduğunu, ancak ağartma ajanının okside edici özelliğini olumsuz yönde etkileyerek tedavi süresini uzattığını belirtmişlerdir. Bu ise klinik olarak tercih edilmeyebilir. Sodyum askorbat, ağartma tedavisinin en az 1/3 'ü süre ile uygulandığında etkili olabilmektedir (Lai ve ark., 2001).

Altınöz ve arkadaşlarının (2002) % 15'lik KP içeren bir ağartma ajanının kompozit rezin ve bağlayıcı ajanların kimyasal yapıları üzerine olan etkilerini inceledikleri bir çalışmada, süreden bağımsız olarak hibrit tip kompozit (Clearfil AP- X) ve kullanılan iki bağlayıcı ajanın (Clearfil Liner Bond 2V ve 3M Single Bond) kimyasal yapılarının stabil olduğu, bir bağlayıcı ajanda (Optibond Solo) ise kimyasal yapının kısmen bozulduğu bulgulanmıştır.

Ağartma ajanlarının estetik restoratif materyallerin mikrosertliği üzerindeki etkilerinin incelendiği bir çalışmada, % 16'lık KP, karbopollü ve karbopolsüz olmak üzere % 10'luk KP içeren iki NGVB maddesi ile mikrodolduruculu kompozit rezin, rezin modifiye cam iyonomer siman (RMCIS) ve feldspatik porselen kullanılmış ve şu sonuçlara ulaşılmıştır. Her iki tip ağartma ajanı feldspatik porselenin mikrosertliğini SiO₂ miktarındaki azalma sebebiyle azaltmış, RMCIS mikrosertliğini ise arttırmıştır. Kompozit rezin için % 16'lık karbamid peroksit içeren ajan mikrosertliği artırırken, diğerleri azaltmıştır (Türker ve Bişkin, 2002).

% 30- 35 HP içeren ağartıcıların kompozit restorasyonların yüzeyinde etki oluşturmadığı profilometrik bir çalışmayla gösterilmiştir (Wattanapayungkul ve Yap, 2003). SEM analizi yapan bazı çalışmalarda ise % 10- 16 KP (% 3.6- 5.76 HP) ağartma jellerinin, mikrodolduruculu ve hibrit kompozit rezinlerin yüzey pürüzlülüğünü çok az ama istatistiksel olarak önemli bulunan bir şekilde arttırdığı ifade edilmiştir (Çehrelî ve ark., 2003; Türker ve Bişkin, 2003).

Ağartma ajanlarının feldspatik porselen üzerinde etkisinin incelendiği çok az çalışma (Türker ve Bişkin, 2002 ve 2003) vardır. Çalışmalarda günde 8 saat süreyle 30 gün boyunca uygulanan % 10- 16 KP jellerinin, test edilen porselen materyallerinin yüzey sertliğini hafifçe azalttığı belirtilmiştir. Schemehorn ve arkadaşları (2004) ise, % 6'lık HP'nin altın alaşımı, amalgam, feldspatik porselen ve bir hibrit rezin kompozit üzerindeki etkisini SEM ile değerlendirmişler ve test edilen materyallerin yüzey morfolojileri üzerinde belirgin bir değişime neden olmadığını bulgulamışlardır.

Butler ve arkadaşları (2004), % 10 KP'nin feldspatik porselen, düşük ısı porseleni ve alüminus porselen üzerindeki etkilerini inceledikleri çalışmada, her 3 porselen türünde de değişik derecelerde yüzey pürüzlülüğü oluştuğunu bildirmişlerdir.

Konu ile İlgili Yapılan Çalışmalar:

Geis- Gerstorfer ve arkadaşları (1991), 0.1 mol/ L laktik asit ve 0.1 mol/ L NaCl (sodyumklorid) solüsyonunda, 35 günlük bir sürede 4 NiCrMo ve 4 CoCrMo alaşımında madde kaybını belirlemek amacıyla AAS yöntemi kullanarak yaptıkları çalışmada; NiCrMo alaşımlarında 0.54- 3.261, CoCrMo alaşımlarında 0.43- 34.9 µg/ cm² arasında madde kaybı olduğunu belirlemişlerdir.

Bumgardner ve Lucas (1993), yüksek ve düşük Cr içeriklerine sahip, Be içeren veya içermeyen 4 Ni- Cr alaşımı ile elektrolit olarak tuz oranı dengelenmiş bir hücre kültürü ortamını kullandıkları ve potansiyodinamik polarizasyon testi uyguladıkları çalışmada, testlerden sonra örnek yüzeylerini Auger elektron spektroskopisi ile değerlendirmişlerdir. Çalışma sonunda Be içermeyen ve yüksek Cr içeriğine sahip Ni- Cr alaşımının, diğerlerine göre olumlu bir korozyon davranışı sergilediği belirtilmiştir.

Wataha ve Malcolm (1996) altın içermeyen, düşük ve yüksek altınlı alaşımlarda yüzey terkihi ile element salınımı arasındaki ilişkiyi ve biyolojik ortam dolayısıyla yüzey terkihinin hangi derinliğe kadar etkilendiğini belirlemeyi amaçlamışlardır. Hücre kültürü ortamına bırakılmadan önce ve bu ortamda belirli bir süre (8 ve 96 saat) bekletildikten sonra alaşım yüzeyleri SEM ve XPS ile incelenmiştir. Ek olarak, hücre kültürü ortamına geçen elementler AAS ile ölçülmüş ve araştırma sonunda en düşük element salınımının, yüksek altınlı alaşımın en stabil olan yüzey terkihiinde belirlediği bulgulanmıştır.

Rotstein ve arkadaşları (1997), 14 ve 28 günlük sürelerle pH değerleri 6.5 olan % 10 KP ve % 10 HP uygulamasını takiben amalgamda meydana gelen morfolojik değişiklikleri SEM; Hg, Ag, Sn ve Cu elementlerinin yüzey oranlarındaki değişimleri EDAX ile incelemişlerdir. Kontrol olarak 0.1 M PBS (pH = 6.5) kullanılan çalışmada, elementlerde meydana gelen değişimlerin (Hg ve Ag için artma, diğerleri için azalma yönünde) 28 gün sonunda 14 günlük periyoda oranla daha önemli olmak üzere, zamanla ilişkili olduğunu bulgulanmışlardır. Ağartma (% 10 HP ve % 10 KP) uygulanan örneklerde, muhtemelen koruyucu oksit filminin ağartma maddeleri yoluyla uzaklaşması sebebiyle, yüzeyin kontrol gruplarına oranla daha düzensiz bulunduğu ve granüler tabakada görülebilir bir azalma olduğu rapor edilmiştir.

Wataha ve Lockwood (1998), aralarında Ni- Cr alaşımının (atomik olarak % 69.8 Ni, % 15.5 Cr, % 10.8 Be, % 2.8 Mo ve eser miktarda B) da bulunduğu 8 döküm alaşımı ve 3 saf metalden (Cu, Ni, Pd) in vitro hücre kültürü ortamına (pH = 7.2) element salınımını 10 ayı

aşan bir sürede AAS ile 30 günlük periyotlarla değerlendirmişler, çalışma sonunda salınımın 10 ay boyunca devam ettiğini ve toplam süre sonunda açığa çıkan Ni miktarının Ni- Cr alaşımı için yaklaşık $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, saf Ni için ise $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ olduğunu belirtmişlerdir.

Wataha ve arkadaşları (1998) aralarında Ni- Cr alaşımının da bulunduğu ve porselen fırınlama işleminin taklit edildiği (950°C , 10 dk. ısıtma) 3 tip alaşımı öncelikle hücre kültürü ortamında 7 gün süre ile bekletmiş (1. hafta sonuçları), farklı pH ve içerikteki test solüsyonlarını kısa (30 dk.) ve gerektiğinde uzun süre (4 saat) uygulamış ve sonra örnekleri yeni bir hücre kültürü ortamında 7 gün bekletmişlerdir (2. hafta sonuçları). Bu sonuçlara göre Ni esaslı alaşımdan element salınımı için test solüsyonundaki pH değerinin içerikten daha etkili olduğu; gerek asidik ortamın (pH 1 veya 4) uygulandığı dönemde; gerekse asidik ortam uygulandıktan sonraki hafta periyodunda fazla miktarda Ni salınımı olduğu, asidik ortamda bekletme süresinin uzatılması durumunda element salınımının önemli oranda arttığı belirlenmiştir.

Gil ve arkadaşları (1999), aralarında Ni- Cr alaşımı da bulunan 6 alaşımın yapay tükürük (pH= 6.7) ortamında korozyon davranışını 250 dk.'lık sürede elektrokimyasal korozyon testi, iyon salınımını toplam 120 saatlik dönemde AAS ile karşılaştırarak kimyasal terkinin korozyon davranışı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Korozyon testi öncesi örneklerin mikroyapısı optik mikroskop, korozyon testi sonrası çukurlaşan alanlar SEM ve korozyona yatkın alanların kimyasal terkinin EDAX ile değerlendirilmiştir. Ni- Cr alaşımında önemli seviyede korozyon olduğu ve test örnekleri arasında en çok miktarda iyon salınımının Ni- Cr alaşımında olduğu bulgulanmıştır.

Aralarında Ni- Cr alaşımının da bulunduğu 8 tip döküm alaşımı ve biyolojik ortamlarda 168 saatlik bekletme süresi ile daha önceki çalışmalarına (Nelson ve ark., 1999b) yakın bir araştırma yaparak benzer bulgular elde eden Nelson ve arkadaşları (1999a), araştırma sonuçlarını Wataha ve Lockwood (1998)'un 10 aylık dönemde hücre kültürü ortamında gerçekleştirdikleri araştırma bulguları ile karşılaştırmışlardır. Ni- Cr alaşımı için en fazla element salınımı (toplam salınım) öncelikle salin ve sonra salin / BSA (salin/ sığır serum albumini, bovine serum albumin) solüsyonunda gözlenmiş ve bu değerlerin 10 aylık sürede elde edilenden daha yüksek olduğuna işaret edilmiştir. Araştırma sonunda, ağız dokularının elementlere maruz kalmasını azaltmak için, ağıza uygulama öncesi metal restorasyonlara "element salınımını hızlandırma işleminin" (ön işlem) yapılması önerilmiştir.

Döküm alaşımlarının sitotoksosite testi öncesi biyolojik bir solüsyonda bekletilerek ve kolay salınan (labil) elementlerin çıkışının kolaylaştırılacağı ve/veya hızlandırılacağı (ön işlem) ve dolayısıyla asıl değerlendirmeye ilişkin test sonuçlarının değişebileceği varsayımından hareket eden Nelson ve arkadaşları (1999b), 3 farklı solüsyonun 6 tip döküm alaşımında element salınımı ve sitotoksosite üzerindeki etkisini değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Bu çalışmada döküm alaşımları, standart in vitro sitotoksosite testi öncesi biyolojik solüsyonlarda (salin solüsyonu, salin / BSA solüsyonu ve hücre kültürü ortamı) bırakılmış, belirli bir süre sonunda solüsyonlara geçen elementler AAS ile ölçülmüş ve ikinci bir 72 saatlik süre ile sitotoksosite değerlendirmesi yapılmıştır. Biyolojik solüsyonların hepsi eşdeğer sonuçlar vermemekle beraber, 72 saat süre ile ön işlem yapılmasının alaşım sitotoksitesini azalttığı bulgulanmış ve böyle bir işlemin, labil elementlerin uzaklaşması ile daha uzun sürede yapılmış test sonucunun yansıtılmasında yararlı olabileceği ifade edilmiştir.

Wataha ve arkadaşları (1999b), aralarında Ni- Cr alaşımının da bulunduğu 8 tip alaşım ve 3 saf metalin (Pd, Ni, Cu) uzun dönem sitotoksitesini inceledikleri çalışmada; test örneklerini biyolojik bir ortamda (hücre kültürü ortamı) 10 ay süre ile bekletme sonrası element salınımı ve sitotoksositeyi incelemişlerdir. Belirtilmiş olan 10 aylık bekleme süresi sonunda alaşımlarda kütle kaybının $5-50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Ni- Cr alaşımı için $< 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) arasında olduğu, sitotoksitenin genellikle azaldığı, kütle kaybı ile sitotoksosite arasında bağlantı olmadığı bulgulanmıştır. Ni- Cr alaşımının, sitotoksik etki yönünden belirgin değişim olmayan grupta yer aldığı, başlangıçta sitotoksik olan Ni metalinin test süresi sonunda daha az toksik değerler verdiği belirtilmiştir. Her alaşım için spesifik olan yüzeyin, biyolojik ortamda bekleme sonrası muhtemelen belirli bir derinliğe kadar kalıcı olarak değişmiş olabileceği ifade edilmiştir. Araştırma sonucunda kısa süreli sitotoksosite testlerinin, bu alaşımların uzun süreli sitotoksitesini değerlendirmek için yeterli olamayacağı açıklanmıştır.

Benatti ve arkadaşları (2000), bir Ni- Cr alaşımı ve Cu- Al esaslı iki alaşımın in vitro ve in vivo korozyon davranışını değerlendirmeyi amaçlamışlar ve test örneklerini in vitro test için 3 farklı korozyon solüsyonunda (yapay tükürük, % 0.9 NaCl solüsyonu ve % 1 sodyum sülfid solüsyonu) bekletmiş; in vivo test için de hastaların tam protezlerine yerleştirmişlerdir. Bir ve üç ay olarak belirlenen test süreleri sonunda Ni- Cr alaşımının hem in vivo hem de in vitro

koşullarda korozyona çok iyi direnç gösterdiği, Cu- Al alaşımlarının ise kendiliğinden temizlenemeyen bölgelerde önemli derecede korozyona uğradıkları bulunmuştur.

Roach ve arkadaşları (2000), metal destekli porselen restorasyon çalışmalarında uygulanan fırınlama işlemlerinin Ni- Cr alaşımlarının korozyon davranışına etkisini incelemiştir. Farklı miktarlarda Cr ve Mo içeren altı tip Ni- Cr alaşımında iki test grubu (1. grup: döküm sonrası cila işlemi yapılanlar, 2. grup: porselen fırınlama simülasyonu sonrası cila işlemi tekrarlananlar) oluşturan araştırmacılar, siklik polarizasyon testi (elektrokimyasal impedans analizörü) ile koroziv ortamda (pH = 4.6, NaHCO₃'ü uzaklaştırılmış, NaCl eklenmiş yapay tükürük) elektrokimyasal korozyon davranışını, XPS ile yüzey kimyasını değerlendirmişlerdir. % 14- 22 Cr ve % 9- 17 Mo içeren alaşımlarda, 2. gruptaki işlemler sonrası, yüzey oksitlerindeki Cr ve Mo miktarlarında azalmaya bağlı olarak korozyon oranlarında artış olduğu belirlenmiştir.

Rotstein ve arkadaşları (2000a), 24 saat süre ile % 10, % 20, % 30 ve % 40'lık KP (pH'ları 6.5) uygulanan amalgamdan civa salınımı üzerine, vernik (Copalite) ile yapılan yüzey kaplama işleminin koruyucu etkisini MAS- 50D Civa Analiz Sistemi ile incelemişler; kaplanmamış örneklerde tüm konsantrasyonlar için civa salınımında önemli artış olduğunu ve salınım miktarının direkt olarak KP konsantrasyonuna bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Rotstein ve arkadaşları (2000b), % 10'luk KP (pH = 6.5) uygulamasını takiben 4 farklı amalgamdan civa salınımını MAS 50D Civa Analiz Sistemi ile incelemişler, % 10 KP uygulamasının civa salınımında artışa neden olduğunu ve salınan miktarların markalar arasında farklılık gösterebileceğini belirtmişlerdir.

Akpınar (2001), 6 temel metal ve 2 soy metal alaşımlarından element salınımını ve sitotoksik etkileri değerlendirmiş, temel metal alaşımlarından soy metal alaşımlarına göre daha fazla element salınımı olduğunu, salınan miktarlar ile hücrel etkilerde bir paralellik olduğunu, soy metal içeriği arttıkça hücrel cevabın azaldığını ve alaşımın daha biyoyumlu hale geldiğini belirlemiştir.

Wataha ve arkadaşları (2001) tarafından, aralarında NiCr alaşımı da bulunan 8 tip döküm alaşımında element salınımını etkilemede proteinlerin rolünü belirlemek amacıyla düzenlenen

araştırmada sırasıyla protein içermeyen (salin solüsyonu), tek tip protein içeren (salin / BSA solüsyonu) ve proteinlerin yanısıra daha küçük molekülü yapılar da içeren (hücre kültürü ortamı) 3 biyolojik solüsyonda 7 gün süre ile bırakılan test örneklerinde AAS ile element salınımı ölçülmüştür. Nikelin salinde en çok, hücre kültürü ortamında en az salındığı bulgulanmıştır.

Canay ve arkadaşları (2002) % 10'luk KP solüsyonunun sabit protez döküm alaşımları (2 soy, 1 Ni- Cr ve 1 Co- Cr) ve amalgamın elektrokimyasal korozyonu üzerindeki etkisini "potansiyodinamik anodik polarizasyon tekniği" ile, polarizasyon sonrası korozyona uğrayan örneklerin yüzey morfolojisini SEM ile incelemişlerdir. En yüksek korozyon değerleri polisaj yapılmamış amalgam ve Ni- Cr alaşım örneklerinde, en düşük korozyon değerleri ise kıymetli metal alaşım örneklerinde bulgulanmıştır. Araştırma sonunda, yüksek korozyon akım yoğunluğu sebebiyle Ni- Cr alaşımlarında, ağartma maddesi uygulandığında korozyon olabileceği belirtilmiştir.

Hegedús ve arkadaşları (2002), NiCr alaşımı (Wiron 99) ile 3 farklı seramik sistemine (Vision, Vita VMK 95, Carat) ait opak porseleni arasındaki yüzeyi farklı fırınlama koşulları altında kesitsel analitik transmisyon elektron mikroskopi (CTEM) tekniği ile incelemişlerdir. Opak uygulamasını (1. ve 2. opak tabakası), ilk fırınlama koşulunda firmanın önerdiği sürelerle sadık kalarak; 2. fırınlama koşulunda ise önerilen süreleri 10 dk.'ya uzatarak yapmışlardır. Çalışma sonunda. bütün sistemler için gerek normal fırınlama koşullarında ve gerekse fırınlama sürelerinin arttırılması durumunda, fırınlama işleminin erken döneminde nanokristalin bir Cr₂O₃ tabakası (yaklaşık 50 nm. tane büyüklüğünde) ve amorf yapıda silisyumoksit inklüzyonlar oluştuğunu bulgulamışlardır.

Ni- Cr- Mo döküm alaşımlarının asidik yapay tükürükteki korozyon davranışı üzerinde bileşimin etkisini belirlemek amacıyla 6 farklı Ni- Cr- Mo alaşımında korozyon davranışı siklik potansiyodinamik ve potansiyostatik testler ile değerlendirilmiş ve bu testlerden sonra sırasıyla optik mikroskop ile yüzey morfolojisi, XPS ve AES ile yüzey kimya analizleri yapılmıştır (Huang, 2002). Test alaşımlarında korozyon direncinin yüzeyde Ni(OH)₂, NiO, Cr₂O₃ ve MoO₃ içeren pasif tabaka oluşumu ile ilgili olduğu belirtilmiştir. Diğerlerine oranla daha yüksek Cr ve Mo içeren alaşımların, pasif tabakalarında yüksek Cr ve Mo bulunması sebebiyle çukurlaşma korozyonuna dirençli oldukları bulgulanmıştır.

Tüfekçi ve arkadaşları (2002), siklus şeklinde ısıtma işlemi uygulanmış 2 Pd- esaslı alaşımdan NaCl içeren laktik asit ortamında element salınımını ICP- MS yöntemi ile 7, 70 ve, 700 saatlik sürelerle incelemişler ve zamanla orantılı olarak salınımın arttığını bulgulamışlardır.

Parlatılmış ve kumlanmış 6 temel (3 Ni- Cr ve 3 Co- Cr) ve 2 soy metal alaşımından hücre kültürü ortamına (pH = 7.4) element salınımını değerlendiren Akpınar ve arkadaşları (2003) temel metal alaşımından soy metal alaşımlarına, kumlanmış alaşımlardan ise parlatılmış olanlara oranla daha fazla miktarda element salınımı olduğunu belirlemişlerdir.

Huang (2003), önceki çalışmasında (Huang, 2002) kullandığı aynı alaşımlarda, asidik yapay tükürükte pasif tabakanın yüzey özelliğini, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyel bozulma testi ile incelemiştir. Bu çalışmada da XPS ve AES ile yüzey kimya analizleri yapılmış ve 2002'deki araştırmadaki bulgulara (Huang, 2002) benzer sonuçlar alınmıştır.

Farklı konsantrasyonlarda HP, KP ve florid içeren yapay tükürükte kıymetsiz alaşımların (Ni- Cr = Wiron 99, Wirolloy; Co- Cr = Wironit) korozyon davranışını elektrokimyasal teknik (potansiyodinamik ve impedans ölçümleri kullanan) ile inceleyen Ameer ve arkadaşları (2004), yüzey morfolojilerini SEM ile değerlendirmişlerdir. Araştırma sonucunda, ağartma maddelerinin katodik polarizasyon üzerinde büyük etkiye sahip olduğu, korozyon üzerinde HP'nin KP'ye oranla daha etkili olduğu ve bu tür solüsyonlar için test alaşımları arasında Wiron 99'un en yüksek korozyon direncine sahip olduğu bulgulanmıştır. Her iki solüsyonda konsantrasyon artışına bağlı olarak sırasıyla E_{corr} , I_{corr} ve korozyon oranında artış gözlenmiştir.

Rotstein ve arkadaşları (2004); 1, 4, 7, 10 ve 13 günlük sürelerle 2 farklı pH (4.5 ve 6.5) değerine sahip % 10'luk KP uygulanan amalgamdan civa salınımı üzerine yüzey polisajı ve yaşlandırma (6 ay) işlemlerinin etkisini incelemişler; % 10 KP uygulaması ile PBS kontrol grubuna oranla civa salınımının önemli oranda arttığını bulgulamışlardır. Araştırma sonunda civa salınımının gerek zamana gerekse pH'a bağlı olduğu, yaşlandırılmış amalgamda yeni örneklerle oranla önemli seviyede daha fazla olduğu, cilasız amalgamda ise cilalı örneklerle oranla daha yüksek oranda gerçekleştiği ortaya konmuştur.

Beş temel metal alaşımında (3 Ni- Cr, 1 Co- Cr, 1 Cu- esaslı olmak üzere) yeniden döküm işleminin alaşım terkbine bağlı olarak element salınımı ve sitotoksisite üzerindeki etkisini inceleyen Al- Hiyasat ve Darmani (2005), hücre kültürü ortamında 3 gün süre ile bekletilen örneklerde ICP- AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer) yöntemi ile element salınımını belirlemişlerdir. Yeniden döküm işleminin alaşımların hepsinde sitotoksisiteyi ve bunlardan salınan element miktarlarını önemli ölçüde arttırdığı bulgulanmıştır. Yeniden dökümden en çok etkilenen Cu ve Fe elementlerini Co ve Al'un izlediği, Ni'in en az etkilendiği, Mo salınımının bu olaya çok bağlı olmadığı, Cr'un ise tespit limitlerinin altında kaldığı ifade edilmiştir.

Venugopalan ve Messer (2005), berilyumsuz % 20.95 Cr içeren ve berilyumlu % 12.27 Cr içeren 2 Ni- Cr alaşımının farklı biyolojik özellikler eklenmiş hücre kültürü ortamlarında potansiyodinamik sıklık polarizasyon yöntemi ile korozyon davranışlarını değerlendirmişler; her farklı ortamda her 2 alaşımda da değişik derecelerde korozyon olduğunu bulgulanmışlardır. Yüksek Cr içeren alaşımda 1.17×10^{-3} mpy; düşük Cr içerende ise 6.33×10^{-3} mpy korozyon oranı olduğunu ifade etmişlerdir.

Al- Hity ve arkadaşları (2006), içlerinde Ni- Cr alaşımı da bulunan 2 temel metal, 2 kıymetli metal ve 2 yüksek kıymetli metal alaşımı üzerinde elektrokimyasal testler (Mansfeld yöntemi ile polarizasyon direnci değerlendirmesi) ve 7 gün süre ile statik daldırma testleri yapmışlardır. Elektrolit olarak pH'ı 2.3 ± 0.01 olan Fusayama yapay tükürüğünün kullanıldığı çalışmada örneklere ısı işlem uygulanmıştır. Çalışma sonunda Ni- Cr alaşımında E_{corr} için 29 ± 19 mV değeri elde edilmiş, I_{corr} değerinin diğer gruplara göre daha yüksek ve E_{br} değerinin ise en düşük değerde olduğu belirtilmiştir. Statik daldırma testleri sonunda toplam kütle kaybının ($1.72 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) % 74'ünün Ni ($1.28 \pm 0.012 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) olduğu, bunu Mo ($0.26 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) ve Cr'un ($0.076 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) takip ettiği ifade edilmiştir.

Johnson ve arkadaşları (2006), iki metal seramik alaşımında [Pd- Ag ve Ni- Cr (Wiron 99)], dört farklı uygulama sonrası [revetmandan çıkarılan alaşıma kum püskürtme, yüzey düzleştirme sonrası kum püskürtme, oksidasyon fırınlaması, 1. opak fırınlaması (vakum altında 3 dk. $930 \text{ }^\circ\text{C}$)] yüzey terkbini EDS, yüzey terkbindeki değişimleri XPS ile incelemişlerdir. Oksidasyon aşamasından sonra Ni- Cr alaşımında Cr ve Mn'in yüzeyde görüldüğü, elementlerin ve çeşitli formlardaki oksitlerin yüzeyi örttüğü belirlenmiştir.

Farklı oranlarda Cr içeren 2 Ni- esaslı döküm alaşımında, porselen fırınlamasını taklit etmek için uygulanan ısı işlem öncesi ve sonrası mikroyapı, korozyon davranışı ve hücre kültürü cevabını inceleyen Wylie ve arkadaşları (2006), korozyon davranışını, 2 farklı pH değerindeki (5 ve 2.5) yapay tükürük içinde elektrokimyasal ölçümlerle değerlendirmişlerdir. Çalışmada, Cr miktarı düşük alaşımda korozyon direnci daha düşük bulunmuştur. Cr miktarı yüksek alaşımın üstün korozyon direnci göstermesinin, alaşımın mikroyapısında Cr elementinin daha muntazam dağılımı ile ilgili olduğu bulgulanmıştır.

AMAÇ:

Çok aktif kimyasal maddeler olan ağartma maddelerinin dental materyaller üzerindeki etkisinin daha çok restoratif dolgu maddeleri alanında yoğunlaştığı, bu tür maddelerin alaşımlar üzerindeki etkilerinin az sayıdaki çalışmalarda ele alındığı belirlenmiştir. Özellikle ‘home bleaching’ türündeki ağartma uygulamalarında, taşıyıcı kaşık içindeki kimyasal maddelerin ağızda mevcut olabilecek metal restorasyonlara (tam kron veya metal yüzeyi geniş olan metal- porselen kronlar) da temas etme riski vardır. Asidik veya okside edici ağartma maddelerinin alaşım yüzeylerini kimyasal olarak modifiye etme risklerinden söz edilmektedir. Alaşımın korozyon davranışının değişmesi ve buna bağlı olarak element salınımında artış olması, biyouyumluluk bakış açısından istenilmeyen özelliklerdir. Ni- Cr alaşımlarının ağız ortamındaki korozyon direncinin, yüzey oksit tabakası oluşumu ile ilgili olduğu bilinmektedir. Alaşımların korozyon özelliklerinin incelendiği çalışmalarda yüzey oksit tabakasında XPS analizlerine de önemli yer verilmekte ve oksit tabakasındaki yüzey bileşiminin kütle bileşiminden önemli olduğu belirtilmektedir. Ni- Cr alaşımlarına siklus tipi porselen fırınlaması ile ilgili ısı işlem uygulamalarında, yüzey oksitlerinin bileşim ve/ veya dağılımlarının ve böylece bu grup alaşımların korozyon/ element salınımı özelliklerinin etkilenebileceği ileri sürülmektedir. İlgili literatürde, porselen fırınlama işleminin yansıtılması için alaşımlara ortalama bir değer üzerinden ısı işlem uygulanabileceği belirtilmektedir. ‘Ön işlem’ olarak tanımlanabilecek bir uygulamada, simantasyon öncesi bu tür metalik restorasyonların biyolojik bir solüsyonda bekletilmesi sayesinde labil elementlerin uzaklaşabileceği ifade edilmektedir. İki farklı ısı işlem prosedürü ile birlikte farklı ağartma maddeleri uygulandığında temel metal alaşımının korozyon/ element salınımı davranışının farklı analiz sistemleri ile değerlendirildiği bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Bu araştırmada, gerek ortalama bir değer üzerinden ve gerekse siklus tipi porselen fırınlama simülasyonu ile ısıl işlem uygulanmış bir temel metal alaşımında korozyon davranışı ve element salınımı üzerinde 2 farklı ağartma maddesinin (% 10 HP ve % 10 KP solüsyonlarının, pH = 6.5) etkilerinin siklik polarizasyon testi, element salınımı testi, SEM/ EDS ve oksit tabakasında XPS analizleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Araştırma protokolü içinde; deney grupları testler öncesi biyolojik bir ortamda (salin solüsyonu) bekletilerek ‘ön işlem’in korozyon/ element salınımı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Element salınımına ilişkin testler tamamlandıktan sonra deney grupları belirli bir süre biyolojik ortamı taklit eden bir solüsyona (fosfat tampon solüsyonu) alınmak suretiyle, önceki işlemlerin element salınımının devamlılığı üzerindeki etkinliği de incelenmiştir.

III. MATERYAL VE YÖNTEM

Ağartma işleminin temel metal alaşımı üzerindeki etkisini, in vivo ortamı taklit edecek şekilde hazırlanmış in vitro deney koşullarında değerlendirmeyi amaçlayan çalışmamız; Ankara

Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Araştırma Laboratuvarı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Laboratuvarı ve Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü Kimya Eğitimi Anabilim Dalı Elektrokimya Laboratuvarı'nda yürütülmüştür. Örneklerden element salınımı analizleri Gülhane Askeri Tıp Akademisi Eczacılık Bilimleri Merkezi Farmasötik Toksikoloji Anabilim Dalı'nda yapılmıştır. Alaşım örneklerinin yüzey morfoloji/ bileşim incelemeleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde, bileşimindeki elementlerin kantitatif analizleri Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Analitik Kimya Laboratuvarları'nda, yüzey kimyası ve derinlik profili analizleri ise Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı AR- GE Eğitim Ölçme Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

Alaşım Örneklerinin Hazırlanması

Örneklerin Elde Edilmesi Ve Deney Gruplarının Oluşturulması

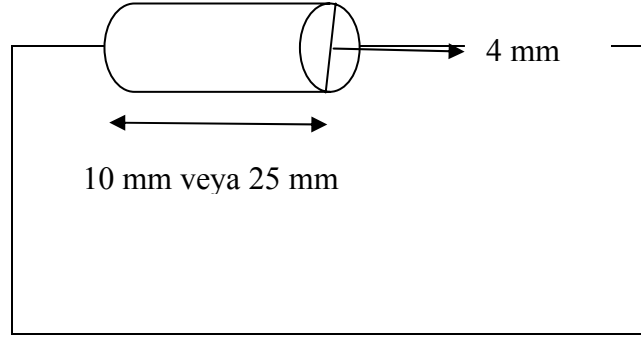
Çalışmamızda, sabit bölümlü protezlerde metal destekli porselen uygulamaları için önerilen ve bileşimindeki element oranları Tablo 3.2 'de gösterilen bir nikel esaslı temel metal alaşımı (Wiron 99[®], Bego, Bremen, Almanya) kullanılmıştır.

Fabrikasyon olarak standart bir çapa sahip olan sert mum bloklardan (Protek Reels of Wax Pattern wp hard, green 4.0 mm, Bredent, Witzighausen, Almanya);

- Element salınımı testleri için 10 mm yüksekliğinde ve 4 mm çapında (kısa örnek- 108 adet),
- Elektrokimyasal korozyon testleri için 25 mm yüksekliğinde ve 4 mm çapında (uzun örnek- 60 adet) silindir şeklinde mum modeller hazırlanmıştır (Şekil 3.1).

Mum örnekler fosfat bağlı bir revetman (Bellavest[®], Bego, Bremen, Almanya) kullanılarak seramik manşetlere alınmıştır. İndüksiyonlu bir döküm makinesinde (Ducatron Serie 3, Ugin'dentaire, Seyssins, Fransa) mum eritme tekniği ile döküm işlemi gerçekleştirilerek örnekler elde edilmiştir. Döküm, bitirme ve polisaj işlemlerinde üretici firma önerilerine uyulmuştur. Dökümden sonra manşetten çıkarılan örnekler üzerindeki revetman artıklarını uzaklaştırmak için yüzeylere 250 µm partikül büyüklüğünde Al₂O₃ (3- 4 bar) ile uygulanan

öncül kumlama işlemi sonrası taşlar ve ince grenli frezler yardımıyla bilinen tesviye işlemleri tamamlanmıştır.



Şekil 3.1. Örnek

şekli.

Her iki test grubundaki (element salınımı ve elektrokimyasal korozyon testleri) örnekler, her biri 36 kısa ve 20 uzun örnek içeren ve özellikleri aşağıda açıklanan 3 deney grubuna ayrılmıştır:

1. GRUP (Isıl işlem uygulanmayan grup): Klinik uygulamalardaki tam kronları simgeleyen bu grupta, örnekler basınçlı buhar ile temizlik işlemi uygulandıktan sonra, klinik olarak kabul edilebilir bir parlaklık seviyesine ulaşılan kadar şu şekilde polisaj işlemi yapılmıştır:

- Al_2O_3 (50 μm) ile ince kumlama
- Parlaticı- pürüzlendirici bir pat (Perlablast[®], Bego, Bremen, Almanya) ile polisaj
- Lastik parlaticılar (kalından inceye doğru) ile polisaj
- Cila pastası ile final polisaj (Bego).

2. GRUP (Ortalama bir sıcaklık değeri ile ısıl işlem uygulanan grup): Tesviye işleminden sonra örnekler 5 dk. süre ile 950 °C sıcaklıkta tutulmuştur. Bu değer, porselen fırınlama işlemleri esnasında uygulanan toplam sıcaklık değerinin ortalama olarak yansıtıldığı bir değerdir (Wataha ve ark., 1998). Örneklerin oda sıcaklığında kendi kendine soğumaları beklendikten sonra, basınçlı buhar ile temizlik işlemi ve ardından yukarıda anlatılmış olan polisaj işlemi uygulanmıştır.

3. GRUP (Siklus şeklinde porselen fırınlama simülasyonu ile ısıl işlem uygulanan grup): Tesviye işleminden sonra örnekler, porselen fırınında (Programat[®] X1, Ivoclar Vivadent,

Schaan, Lihtenştayn Prenslığı), alaşımı üreten firmanın önerdiği porselen markalarından birine (Vita VMK 95[®], Vident, California, Amerika) ait olan fırınlama sıcaklıklarına (Tablo 3.1) tabi tutulmuştur. Bu fırınlama siklusundan sonra örnekler basınçlı buharla temizlenmiştir.

Alaşımı üreten firma (Bego) tarafından oksidasyon fırınlaması uygulaması bir zorunluluk olarak bildirilmediği için, örneklere bu aşamaya ait sıcaklık yansıtılmamıştır.

Tablo 3.1. Seçilen porselen markasına (Vita VMK 95[®]) ait fırınlama siklusu (Vident, 2007).

Aşama	Ön ısıtma (kurutma) (°C)	Fırının kapanma süresi (dk.)	Sıcaklık artma oranı (°C/ dk)	Final sıcaklık (°C)	Final sıcaklıkta tutulma süresi (dk.)	Vakumun devreye girmesi (°C)
1. OPAK	600	2	95	950	1	600
2. OPAK	600	2	95	930	1	600
1. DENTİN	600	6	55	930	1	600
2. DENTİN	600	6	55	930	1	600
GLAZE	600	4	95	900	1	-

Porselen uygulanmaksızın gerçekleştirilen fırınlama simülasyonunun her aşamasını takiben örneklerin oda sıcaklığında kendi kendine soğuması beklendikten ve siklus tamamlandıktan sonra, basınçlı buharla temizlik ve ardından yukarıda anlatılmış olan polisaj işlemi uygulanmıştır.

Polisaj aşamasında kullanılan lastik diskler, standardizasyon sağlayabilmek amacıyla 10 örnekte bir yenilenmiştir. Her 3 deney grubu için de, polisaj işlemlerinden sonra bütün örnekler basınçlı buhar yardımıyla temizlenmiştir.

Örneklerin Dezenfeksiyonu

Polisaj bileşenlerini uzaklaştırmak ve testlerin uygulanması esnasında bakteriyel kontaminasyon riskini önlemek amacıyla bütün örneklere aşağıdaki gibi standart bir dezenfeksiyon işlemi uygulanmıştır:

- % 2'lik glutaraldehit solüsyonu içinde yumuşak bir fırça yardımıyla fırçalama
- Distile su ile 2 x 5 dk. durulama
- % 70'lik izopropil alkolde 10 dk. ultrasonik temizlik
- % 70'lik izopropil alkolde 20 dk. bekletme
- Alkolü uzaklaştırmak için distile su ile 2 x 5 dk. yıkama (Wataha ve ark., 1998; Wataha ve Lockwood, 1998; Wataha ve ark., 2001).

Testlerden Önce Alaşım Örnekleri Üzerinde Yapılan Analizler

Gerek element salınımı ve gerekse elektrokimyasal korozyon testleri öncesi gerçekleştirilen ve her 2 test grubu için de ortak olan bu analizler, farklı deney grupları için kontrol özelliği taşımaktadır.

1) Alaşım bileşimini oluşturan ve üretici firma tarafından belirtilen element yüzdelerini kontrol etmek amacıyla;

- Döküm işleminden önce, 2 alaşım çekirdeğinin (ingot) en dış yüzeyi ve daha iç tabakası, SEM bağlantılı bir EDS ile incelenmiştir (Tablo 3.2).

- Bir alaşım çekirdeğinde ve dökümden sonra tesviye işlemi yapılmış ancak parlatılmamış olan örneklerde X- ışınları floresans tekniği (x- ray fluorescence spectrometer, XRF) ile elemental analiz yapılmıştır (Tablo 3.2).

2) Isıl işlem görmemiş, ortalama bir değer ile ısıl işlem görmüş ve siklus şeklinde ısıl işlem görmüş deney gruplarının yüzey morfolojileri SEM / EDS ile incelenmiştir.

3) SEM / EDS analizi sonrası alaşım çekirdeği ve deney gruplarına ait örneklerde yüzey kimyası ve derinlik profili analizleri XPS ile yapılmıştır.

Deney Solüsyonlarının Hazırlanması: Deney solüsyonları element salınımı ve elektrokimyasal korozyon testleri için aynı şekilde hazırlanmıştır.

Çalışmamızda home bleaching prosedürleri için en sık kullanılan ağartma ajanları (% 10'luk hidrojen peroksit ve % 10'luk karbamid peroksit) ve pH değeri (pH = 6.5) seçilmiştir. Rutin uygulamada bu ajanlar jel formunda bulunmalarına rağmen, ticari ürünler arasında mevcut olabilecek bileşim, kalınlık, pH ve bozulma ürünleri gibi farklılıkları gidermek amacıyla bu çalışmada ağartma ajanları solüsyon olarak şu şekilde hazırlanmıştır;

% 10'luk HP: 0.1 M fosfat tampon solüsyonu (phosphate buffer solution, PBS) içinde % 30'luk HP seyreltilmiştir (pH = 6.5).

% 10'luk KP: 0.1 M PBS içinde karbamid peroksit tozu (urea hydrogen peroxide, Sigma-Aldrich, St. Louis, Amerika) eritilmiştir (pH = 6.5) (Rotstein ve ark., 1997; 2000a; 2000b ve 2004).

Tablo 3.2. Wiron 99'un bileşimindeki elementler; üretici firma bilgileri ile değişik analizlerden elde edilen sonuçların karşılaştırılmalı özeti.

Elementler Firma verileri ve analizler	Ni	Cr	Mo	Si	Nb	Fe	Ce
Üretici Firma (wt %)	65.0	22.5	9.5	1.0	1.0	0.5	0.5
Üretici Firma (at %)	65.2	25.5	6	2	0.6	0.5	0.2
EDS (dış yüzey, at %)	63.50	24.85	8.93	2.72	Ø	Ø	Ø
EDS (iç yüzey, at %)	64.19	24.70	9.89	1.21	Ø	Ø	Ø
XRF (çekirdek, wt %)	61.7	22.1	8.6	2	0.9	0.2	Ø
XRF (dökülmüş örnek, wt %)	62	24.2	11.04	4.2	0.6	1.3	0.2

Ø Tespit edilmemiş.

wt %; ağırlıkça yüzde, at %; atomik yüzde.

Tablo 3.2'de gösterilen elementlere ek olarak üretici firma tarafından alaşımın ağırlıkça maksimum % 0.02 oranında C içerdiği de bildirilmektedir.

Element Salınımı (ES) İncelemesi

Element salınımı testleri, ağız ortamını test koşullarına yansıtılabilmek amacıyla, 37 °C’de % 5 CO₂’li % 97 nemlilik oranı sağlayan bir açık sistem inkübatöründe yürütülmüştür. Testler için 25 ml kapasiteli, ölçekli, kapaklı ve steril silindirik pleksiglas tüpler kullanılmıştır. Kısa örneklerin kullanıldığı bu aşamada, daha önce 3 deney grubuna bölünmüş olan örnekler, Tablo 3.3 ve Tablo 3.4’te gösterilen şekilde düzenlenmiştir.

Bu testlerde kullanılan solüsyonlar:

- Deney solüsyonları (% 10 HP ve % 10 KP, pH = 6.5)
- Kontrol grupları için biyolojik ortamı taklit eden 0.1 M PBS (pH = 6.5)

Testlerden önce, seçilen örneklere labil elementlerinin uzaklaştırılması amacıyla % 0.9’luk salin solüsyonu (pH = 6.5) uygulanmıştır.

Tablo 3.3. Deney grupları için ölçüm periyotları ve örnek sayıları.

Ölçüm periyotları	ÖN İŞLEM (-)			ÖN İŞLEM (+)		
	1. Grup	2. Grup	3. Grup	1. Grup	2. Grup	3. Grup
1. gün	7	7	7	5	5	5
15. gün	7	7	7	5	5	5
30. gün	7*	7*	7*	5	5	5
60. gün	5	5	5	5	5	5

* 30. günden sonra ön işlem görmemiş her deney grubundan 2’şer örnek SEM / EDS ile incelenmek üzere gruplardan ayrılmıştır (n = 5, solüsyonlar; % 10 HP ve % 10 KP).

Tablo 3.4. Kontrol grupları için ölçüm periyotları ve örnek sayıları.

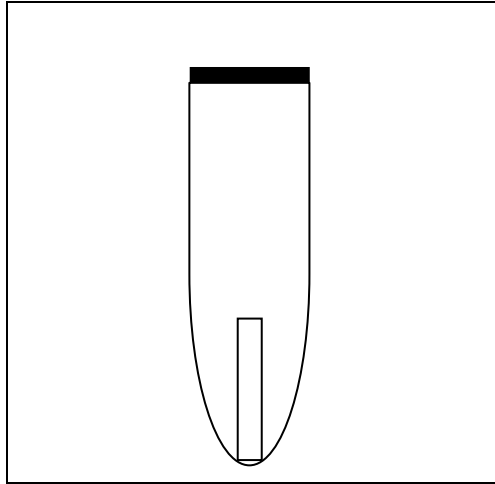
Ölçüm periyotları	ÖN İŞLEM (-)			ÖN İŞLEM (+)		
	1. Grup	2. Grup	3. Grup	1. Grup	2. Grup	3. Grup
1. gün	5	5	5	5	5	5
15. gün	5	5	5	5	5	5
30. gün	5	5	5	5	5	5

n = 5, solüsyon 0.1M PBS.

Labil Elementlerin Uzaklaştırılması (Ön İşlem Uygulaması)

Alaşımardan kolaylıkla salınabilen (labil) elementlerin uzaklaştırılmasını ve element salınımını hızlandırmayı (Nelson ve ark., 1999a ve b) amaçlayan ön işlem uygulaması için 3 deney grubundan 15 örnek (n = 5) kullanılmıştır.

- Dezenfeksiyonu takiben kurutulmuş olan örnekler, 2.5 mL % 0.9'luk salin solüsyonu (pH = 6.5) konulmuş tüplere steril bir presel yardımıyla tek tek yerleştirilmiştir. Örneklerin uzun aksları yer düzlemine dik olacak şekilde konulmuş, böylece örnek tüp yüzeyine tamamen temas etmemiş fakat küçük bir dayanak bölgesi teması sağlanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Deney tüpü içindeki örneğin konumu.

- ISO tarafından (ISO, 1997) direkt veya indirekt sitotoksosite testleri için belirlenen “alaşım yüzey alanı / daldırma sıvısı hacmi” oranı 0.5- 6.0 cm² / mL’ dir. 4 mm çap ve 10 mm yüksekliğe sahip kısa örneklerin her birinin toplam yüzey alanı 1.5072 cm²’dir. Bu çalışmada

alaşım yüzey alanı / daldırma sıvısı hacmi = 0.60288 cm² / mL 'lik bir değerle, ISO tarafından belirlenen aralıkta yer almıştır.

- Buharlaşmayı önlemek için tüpler, ağızları sıkıca kapatıldıktan sonra inkübatöre konulmuş ve 1 hafta süre ile bekletilmiştir. Bekleme süresi boyunca, salınım sürecini hızlandırmak, solüsyonu homojenize etmek ve örnek için yeni bir temas yüzeyi oluşturmak için tüpler günde 2 kez çalkalanmıştır (Al- Hity ve ark., 2006).

- Periyot tamamlandıktan sonra örnekler tüplerden çıkartılmış ve solüsyonlar AAS ile analiz edilmiştir.

ES Testi (Statik Daldırma Testi)

'Home bleaching' uygulamaları kapsamında ağartma ajanı uygulama süresinin günde 6-8 saat olması ve deneylerde klinik koşulları taklit etmenin amaçlanması sebebiyle, deney gruplarında (Tablo 3.3) HP ve KP günlük 8 saat olarak uygulanmıştır. Ağartma uygulaması tamamlandıktan sonra günün geriye kalan 16 saatlik bölümünde ise örnekler, biyolojik ortamı taklit eden muhafaza ortamında (PBS) bekletilmiştir. Toplam 1 aylık süre ile ağartma ajanlarının ES üzerine etkileri değişik ölçüm periyotlarında (1. gün, 15. gün, 30. gün) değerlendirilmiştir; kontrol grupları ise bir günlük sürenin tamamında PBS'de bırakılmıştır (Tablo 3.4). Toplam süre tamamlandıktan sonra ise örnekler 30 gün süre ile biyolojik bir ortama (PBS) alınmak suretiyle, önceden ağartma uygulanmasına bağlı olarak gelişen etkilenme potansiyeli belirlenmiştir (Tablo 3.3). Bütün test periyodu boyunca örnekler inkübatörde muhafaza edilmiştir.

- Deney ve kontrol gruplarını oluşturan örnekler, hergün aynı saatte ve her seferinde aynı tüpten başlayıp aynı sırayı takip edecek şekilde, her grup için farklı bir steril presel yardımıyla 2.5 mL'lik ilgili solüsyonu içeren steril tüplere yerleştirilmiş ve tüpler, kapakları sıkıca kapatıldıktan sonra inkübatöre konulmuştur.

- Alaşım yüzey alanı / daldırma sıvısı hacmi = 0.60288 cm² / mL' dir.

- Deney gruplarında günde 8 saatlik ağartma maddesi uygulama süresi tamamlandıktan sonra, ilk tüpten başlayarak ve aynı sırayı takip etmek suretiyle, her örnek distile suda yıkanıp, daha

önceden hazırlanan 2.5 mL PBS içeren steril tüplere alınmıştır. Tüplerin kapakları kapatılmış ve inkübatörde 16 saat bekletilerek bir günlük sürenin tamamlanması sağlanmıştır.

- Deney gruplarında bu işlemler 30 gün süre ile tekrarlanmıştır. Birinci gün (8 saat, 1. ölçüm periyodu), 15. gün (2. ölçüm periyodu) ve 30. gün (3. ölçüm periyodu) sonrası deney solüsyonları (n = 5) AAS ile incelenmiştir. Toplam salınım miktarlarının doğru olarak tespit edilebilmesi için 15 ve 30 günlük AAS analizleri, ara günler süresince biriktirilen deney solüsyonlarında yapılmıştır (Tablo 3.3).

- 30 günlük periyot tamamlandıktan sonra deney gruplarına ait örnekler, 2.5 mL 0.1 M PBS içeren tüplere alınmıştır ve kapakları kapatılan tüpler, inkübatöre konulmuştur. Günlük solüsyon değişimi yapılmadan ikinci bir 30 günlük süre (60. gün) tamamlanmıştır. Örnekler tüplerden çıkartıldıktan sonra solüsyonlar AAS ile incelenmiştir (Tablo 3.3).

- 24 saatin tamamını PBS'de tamamlayan kontrol gruplarında ise, deney gruplarında bahsedilen şekilde günlük solüsyon değişimi yapılmıştır. Birinci gün (24 saat), 15. gün ve 30. günlerden sonra solüsyonlar AAS ile incelenmiştir. Onbeş ve 30 günlük AAS analizleri, ara günler süresince biriktirilen deney solüsyonlarında yapılmıştır (Tablo 3.4).

- AAS ölçüm periyotları tamamlanincaya kadar geçen ara günlerde, sıvı kaybını önlemek amacıyla tüpler, kapakları kapatılıp kenarları bantlanmış şekilde – 20 °C 'de buzlukta saklanmıştır.

- Örnek içermeyen % 10 HP, % 10 KP, 0.1 M PBS ve % 0.9 salin solüsyonları da negatif kontrol grupları olarak AAS ile incelenmişlerdir.

ES Analizi

Ni, Cr ve Mo elementlerinin salınım analizleri grafit fırınlı AAS (30/40 model, Varian Techtron Pty Ltd., Victoria, Avustralya) ile yapılmıştır. AAS cihazının, her element için belirli bir ölçüm aralığı vardır. Bu nedenle ticari olarak 1000 µg/ mL konsantrasyonda stok halinde mevcut olan her elemente ait solüsyondan (Sigma- Aldrich, St. Louis, Amerika), elemente ait ölçüm aralığındaki konsantrasyonlarda standart solüsyonlar hazırlanıp cihaza okutularak, cihaz kalibre edilmiştir ve her element için kalibrasyon grafiği çizdirilmiştir.

Deneme ölçümleri sonucu, analiz yapılan solüsyondaki element konsantrasyonunun ölçüm aralığı dışında olduğu görüldüğünde, % 1 'lik nitrik asitle uygun dilüsyon yapılarak solüsyon, ölçüme hazır duruma getirilmiştir. Element için spesifik olan maksimum dalga boyundaki ışık, uygun lamba akımı ile gönderilmiştir ve solüsyonlardaki element konsantrasyonları kaydedilmiştir. Alınan sonuçlar, gerekli olduğunda kullanılan dilüsyon faktörü ile çarpılarak solüsyondaki gerçek element konsantrasyonu ng/ mL cinsinden tespit edilmiştir.

AAS cihazı ile her gruba ait 5'er solüsyon ve örnek içermeyen negatif kontrol grupları incelenmiştir. Her solüsyon için ölçümler 5 'er kez tekrarlanmıştır, negatif kontroller için elde edilen değerler çıkartıldıktan sonra ortalamaları alınmıştır. Negatif kontrol gruplarının daha altındaki element konsantrasyonları sıfır kabul edilmiştir. AAS ölçümleri ile elde edilen ve her element için alaşım yüzeyinin her santimetrekaresinden salınan toplam kütle miktarları aşağıdaki formül kullanılarak $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ cinsinden ifade edilmiştir.

$$\frac{SH \times (DSEK) - (NKEK)}{YA}$$

Bu formülde,

SH = solüsyon hacmi

DSEK = her deney solüsyonundaki element konsantrasyonu

NKEK = negatif kontroller içindeki ortalama element konsantrasyonu

YA = örneğin yüzey alanını ifade etmektedir (Efeoğlu ve ark., 2006).

ES Testi Sonrası Alaşım Örnekleri Üzerinde Yapılan Analizler

1) Alaşım örneklerinin yüzey morfolojilerini ve bileşimlerini incelemek amacıyla, 30. günden sonra ön işlem görmemiş, % 10 HP ve % 10 KP uygulanmış olan deney gruplarında SEM / EDS analizi yapılmıştır.

2) SEM / EDS analizi sonrası alaşım örneklerinin yüzey kimyası ve derinlik profillerini incelemek amacıyla; 30. günden sonra ön işlem görmemiş, % 10 HP ve KP uygulanmış, 1., 2., ve 3. gruplara ait örneklerde XPS analizi yapılmıştır.

Elektrokimyasal Korozyon İncelemesi

Elektrokimyasal Korozyon Testi (Siklik Polarizasyon Testi)

- Dökülmüş ve fırınlanmış koşullardaki Ni- Cr alaşımının ağartma ajanları içindeki elektrokimyasal davranışını belirlemek amacıyla, bilgisayar destekli bir potansiyostat (Gamry PCI4/ 750TM Potentiostat; Gamry Instruments Inc., Warminster, Amerika) yardımıyla potansiyodinamik siklik polarizasyon (SP) testi uygulanmıştır.

- SP testi öncesi, dezenfekte edilmiş ve kurutulmuş, 4 mm çap ve 25 mm yüksekliğe sahip uzun örneklerin 30 tanesi (her gruptan 10 'ar örnek), % 0.9 'luk salinde 1 hafta süre ile ön işleme tabi tutulmuştur. Uzun örneklerin toplam yüzey alanı 3.3912 cm² olduğu için, ön işlem solüsyonu 5 mL kullanılarak yüzey alanı / solüsyon hacmi oranının 0.678 cm² / mL 'lik bir değerle ISO sınırları (ISO, 1997) içinde kalması sağlanmıştır. Bu uygulamaya ait diğer ayrıntılar, daha önce kısa örnekler için anlatılmış olan kapsamda (ön işlem uygulaması) tamamlanmıştır.

- Bir ağartma ajanı için 5 örnek içeren 6 grup oluşturulmuştur (Tablo 3.5).

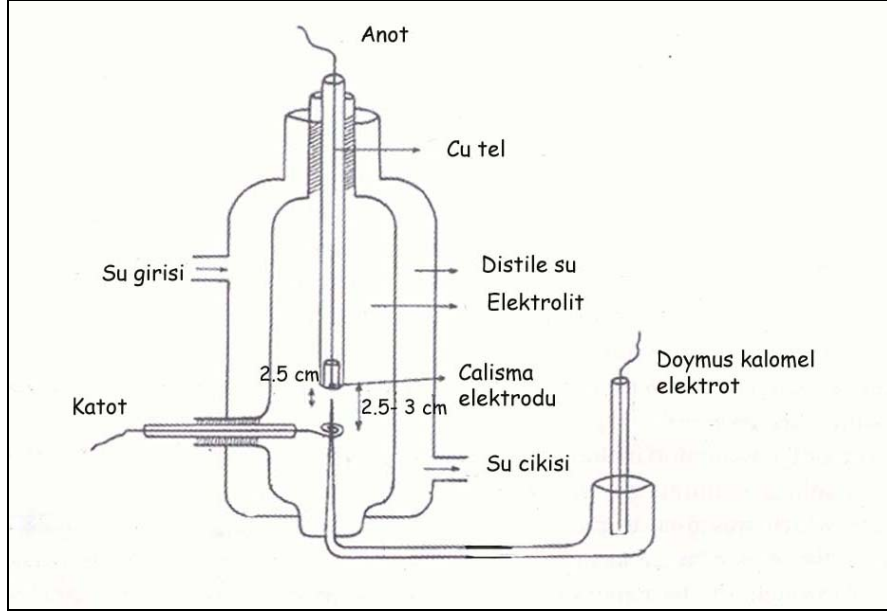
Tablo 3.5. SP testinde kullanılan elektrolitler, deney grupları ve örnek sayıları.

Elektrolit	ÖN İŞLEM (-)			ÖN İŞLEM (+)		
	1. Grup	2. Grup	3. Grup	1. Grup	2. Grup	3. Grup
% 10 HP	5	5	5	5	5	5
% 10 KP	5	5	5	5	5	5

n = 5.

- Elektrolit olarak, % 10 HP ve % 10 KP (50'şer mL) kullanılmıştır. Elektrolit her ölçümde yenilenmiştir.

- Polarizasyon testi konvansiyonel 3 elektrotlu bir cam hücre içinde yapılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Korozyon hücresinin şematik görünümü.

- Ağız ortamını taklit etmek amacıyla SP testi, 37 ± 1 °C sıcaklıkta ve oksijen varlığında yürütülmüştür. Sıcaklığı sabit tutmak amacıyla cam hücrenin dış bölmesindeki su dolaşımının sıcaklığı 37 ± 1 °C 'ye ayarlanmıştır.

- Çalışma elektrodunun hazırlanması: Ön işlem tamamlandıktan sonra, iletkenliği sağlamak amacıyla bütün uzun örneklerin çap yüzeylerinden birine bakır tel lehimlenmiştir. Lehim işleminden sonra örnekler, lehimlenmemiş olan çap yüzeyleri açıkta kalacak şekilde, 20 cm uzunluğunda ve 12 mm çapında cam tüpler içinde, metil metakrilat rezin içine gömülmüştür. Böylece örneklerin 0.1256 cm^2 'lik bir yüzey alanı SP testine tabi tutulmuştur.

- SP testinde, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) ve karşıt elektrot olarak da platin plaka kullanılmıştır. Bu 2 elektrot cam hücrede, kendilerine ait bölmelere yerleştirilmiştir.

- Her polarizasyon ölçümü öncesinde çalışma elektrotu 240, 400, 800, 1000 ve 1200 gritlik zımpara kağıtları ile aşındırılıp 2 kez distile edilmiş su ile yıkanmıştır. Yüzey $1 \mu\text{m}$ 'lik elmas toz (Diamond Micron Powder M0-2, China- superabrasives, Hunan, Çin) ile parlatılmıştır ve tekrar 2 kez distile edilmiş su ile yıkanmıştır.

- Elektrolitin sıcaklığı 37 °C 'ye ulaştığında çalışma elektrodu, hücrenin elektrot tutucu bölmesine ve karşıt elektroda mümkün olduğunca yakın bir konumda yerleştirilmiştir. Elektrotların potansiyostat ile bağlantıları yapılmıştır.

- Test süresince elektrolit, magnetik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

- SP testinden önce, bütün örnekler için kararlı bir açık devre potansiyeline (E_{corr} , E_{ocp}) ulaşıncaya kadar 1 saat süre ile beklenmiştir.

- Ardından SP testi, SCE'ye göre ölçülen E_{corr} değerinin 100 mV daha altından başlatılmıştır. Ölçüm (tarama) anodik doğrultuda, 1mV/s 'lik tarama hızı ile, E_{corr} değerinin 1000 mV üzerine kadar sürdürülmüştür. Bu değere ulaşıncaya tarama, örneklerin E_{corr} değerine doğru ters yöne çevrilmiştir. Bu ölçüm, her örnek için 5'er kez tekrarlanmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır.

- Bu ölçümlerden, bir bilgisayar yazılımı (Gamry EChem Analyst DC105™ Corrosion Techniques Software; Gamry Instruments Inc., Warminster, Amerika) yardımıyla anodik Tafel bölgesi hesaplamaları yapılarak açık devre potansiyelleri (E_{corr}) ve akım yoğunlukları (I_{corr}) belirlenmiştir.

- Potansiyodinamik polarizasyon diyagramlarında oksit tabakasının bozulma potansiyelleri (E_{br}), örneklerin pasivasyon potansiyelleri (E_{pass}) ve pasif bölgeleri grafiksel olarak yorumlanmıştır. Polarizasyon eğrilerinde oluşan histerezis bölgeleri, alaşımın çukurcuk korozyonuna yatkınlığını belirlemek için kullanılmıştır. Korozyon eğrilerinden yararlanılarak örneklerin korozyon oranları (mpy) da hesaplanmıştır.

SP Testi Sonrası Alaşım Örnekleri Üzerinde Yapılan Analizler

1) Alaşım örneklerinin yüzey morfolojilerini ve bileşimlerini incelemek amacıyla, % 10 HP ve % 10 KP içinde ön işlem yapılmadan SP testi uygulanmış olan deney gruplarında SEM / EDS analizi yapılmıştır.

2) SEM / EDS analizi sonrası alaşım örneklerinin yüzey kimyası ve derinlik profillerini incelemek amacıyla; ön işlem görmemiş % 10 HP ve % 10 KP içinde SP testi uygulanmış deney gruplarında XPS analizi yapılmıştır.

Örneklerde Yapılan Analizler:

Testlerden önce alaşımı üreten firmanın belirttiği element oranlarını kontrol etmek amacıyla alaşım çekirdeğinde (ingot) ve dökümden sonra tesviye işlemi yapılmış ancak parlatılmamış olan örneklerde XRF (RIX 3000, Rigaku Industrial Co., Yamaguchi City, Japonya) ile elemental analiz yapılmıştır (Johnson ve ark., 2006). XRF, bir örneği X- ışını demetleri ile ışınlayarak, örnek içindeki elementleri tanımlamaya yarayan karakteristik sekonder X- ışınlarını uyarır. Bu sekonder X- ışınlarının dalgaboyları ve yoğunluklarının hesaplanması ile kalitatif ve kantitatif analizler yapılabilmesine olanak sağlar. Periyodik tabloda berilyumdan uranyuma kadar olan elementleri, katı, toz, cam veya sıvı halde tanıyabilir.

Testlerden önce ve sonra örneklerde bileşim analizi ve morfoloji incelemesi için tarama elektron mikroskobu (SEM, Jeol JSM- 6400, Tokyo, Japonya) bağlantılı bir enerji dağılımlı X- ray mikroanalizi (EDS, Thermo Noran, NORAN System Six- NSS300, Middleton, Amerika) kullanılmıştır. SEM/ EDS analizleri her gruptan 2 örnek üzerinde (Diaz- Arnold ve ark., 1996; Wataha ve Malcolm, 1996); 750, 1500 ve bazı örneklerde 100 büyültme ve 20 kV değerle gerçekleştirilmiştir.

Testlerden önce ve sonra SEM / EDS analizi sonrası kontrol ve deney gruplarına ait birer örnekte (Vanzillotta ve ark., 2006), yüzey kimyası ve derinlik profili analizleri yapmak için kullanılan XPS (Specs ESCA, Berlin, Almanya) yönteminde; 300 W uyarılma potansiyelinde non- monokromatik Mg K α ışını kaynağı, örnek yüzeyinde 4 x 7 mm²'lik bir alanda 0- 1100 arasındaki BE değerlerini taramak suretiyle kullanılmıştır. BE değerlerinin tespitinde C-C bağı (284.5 eV) referans alınmıştır. Her örnek için öncelikle genel bir tarama (wide scan) ve ardından yüksek çözünürlük özelliğinde olan detaylı bir tarama (narrow scan) ile XPS spektrumları elde edildikten sonra derinlik profili analizlerine geçilmiştir. Derinlik profilinin belirlenebilmesi amacıyla argon gazı yardımıyla örnek yüzeylerine iyon bombardımanı yapılmış ve her bir örnek için 120 s aralıklarla toplam 3480 s olmak üzere, 30 aşamalı bir aşındırma (etching) serisi gerçekleştirilmiştir. Analizler sonunda elde edilen değerler, bir bilgisayar programı yazılımı (SpecsLab software) yardımıyla hesaplanmıştır.

İstatistiksel Analizler

Grup içi ve gruplar arası verilerin dağılımlarının normal olup olmadığını tespit etmek amacıyla non- parametrik bir test olan Kolmogorov- Smirnov Z testi uygulanmıştır. Bu test sonucunda bütün gruplardan elde edilen verilerin normal dağılım gösterdiği görülmüştür.

Varyanslar homojen olarak dağılım gösterdiğinde, SP testinde gruplar arası korozyon potansiyeli ve akım yoğunluğu; ES testinde toplam kütle kaybı (salınım) değerlerinin karşılaştırılması tek yönlü ANOVA testi ile gerçekleştirilmiştir. Fark olduğu gözlenen gruplarda, bu farkın hangi grup ve/ veya gruplardan kaynaklandığını tespit etmek için Dunnett T3 testi yapılmıştır ($\alpha = 0.05$).

Varyansların homojen dağılım göstermediği gruplarda ise, istatistiksel analizler için Kruskal-Wallis testi kullanılmıştır ($\alpha = 0.05$).

SP ve ES testleri sonucunda elde edilen verilerin birbirleri ile uyumluluğunun gösterilebilmesi amacıyla Pearson korelasyon katsayısının (r) kullanıldığı, Basit Doğrusal Regresyon ve Korelasyon Analizi ($\alpha = 0.01$) yapılmıştır (Özdamar, 2004).

Veri analizlerinin hepsi istatistiksel bir yazılım programı (SPSS 11.0) kullanılarak yapılmıştır.

IV. ANALİZ VE BULGULAR

Elektrokimyasal Korozyon (SP) Testi Bulguları:

Ön işlem uygulanarak ve uygulanmaksızın, % 10 HP ve % 10 KP solüsyonları içinde SP testi uygulanan, dökülmüş ve fırınlanmış koşullardaki örneklerden elde edilen değerler Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de gösterilmiştir. Anlatım planı içinde,

- deney grupları farklı ağartma maddesi (elektrolit) uygulamalarında korozyon oluşma potansiyeli açısından,
- ağartma solüsyonları farklı deney gruplarında korozyon oluşturma potansiyeli açısından korozyon parametrelerine (E_{corr} ve I_{corr} değerlerine) göre ve büyükten küçüğe doğru sıralanmış olarak verilmişlerdir.

Tablo 4.1. Korozyon potansiyeli (E_{corr}) verilerine göre deney gruplarından elde edilen ortalama değerler (mV).

	Ön işlem yok		Ön işlem var	
	HP	KP	Salin- HP	Salin- KP
1. GRUP	256.2 (35.975)	204 (62.37)	19.964 (5.931)	181.2 (1.789)
2. GRUP	254.2 (32.2)	159.2 (44.76)	11.956 (3.373)	163.6 (13.594)
3. GRUP	237.6 (27.26)	141.2 (25.43)	15.920 (4.136)	264.2 (1.095)

n = 5. Parantez içlerinde Standart Sapma miktarları verilmiştir.

Tablo 4.2. Akım yoğunluğu (I_{corr}) verilerine göre deney gruplarından elde edilen ortalama değerler ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

	Ön işlem yok		Ön işlem var	
	HP	KP	Salin- HP	Salin- KP
1. GRUP	0.1626 (0.012)	0.05662 (0.0101)	0.2302 (0.0116)	0.03672 (0.0019)
2. GRUP	0.0638 (0.0017)	0.05626 (0.0256)	0.1900 (0.0629)	0.05200 (0.0032)
3. GRUP	0.3708 (0.044)	0.04912 (0.0173)	0.1894 (0.0228)	0.01398 (0.0001)

n= 5. Parantez içlerinde Standart Sapma miktarları verilmiştir.

Kullanılan Elektrolite Göre Isıl İşlem Uygulanmasının Etkisi

Elektrolit Olarak HP Kullanılması

Ön İşlem Yapılmadan SP Testi Uygulanan Gruplar (SP/ HP Uygulaması)

Elektrolit olarak HP kullanıldığında deney grupları; E_{corr} değerleri için $1>2>3$ şeklinde ve I_{corr} değerleri için $3>1>2$ şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2). Porselen fırınlama siklusunun tamamen yansıtıldığı grupta (grup 3), diğer 2 gruba oranla korozyon potansiyeli (azalma) ve akım yoğunluğundaki (artma) değişim istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). Isıl işlem uygulanmayan gruba (grup 1) göre ortalama bir sıcaklık değeri ile ısıtılma uygulanan grup (grup 2) için elde edilen akım yoğunluğu değeri belirgin bir değişim (azalma) göstermiş olsa da, I_{corr} değerleri arasındaki bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($\alpha = 0.05$). Ek olarak, her 2 korozyon parametresi değerleri için de grup 1-3 ve 2-3 arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.3, $\alpha = 0.05$).

Tablo 4.3. SP/ HP uygulamasının, korozyon parametreleri (E_{corr} ve I_{corr}) için deney grupları arasında oluşturduğu farklar.

	GRUPLAR		p Değeri
	E_{corr}	1	2
		3*	0.050
2		1	0.951
		3*	0.047
3		1*	0.050
		2*	0.047

	GRUPLAR		p Değeri
	I_{corr}	1	2
		3*	0.023
2		1	0.285
		3*	0.047
3		1*	0.023
		2*	0.047

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Ön İşlem Yapıldıktan Sonra SP Testi Uygulanan Gruplar (SP/ Salin- HP Uygulaması)

% 0.9 salin ile 1 hafta süre ile ön işlem yapılmasını takiben gerçekleştirilen SP testinde, elektrolit olarak HP kullanıldığında gruplar; E_{corr} değerleri için 1>3>2 şeklinde ve I_{corr} değerleri için 1>2>3 şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2). Tüm gruplar arası E_{corr} değerleri için bulunan farklar istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Elde edilen I_{corr} verilerine göre, porselen fırınlama siklusunun tamamen yansıtıldığı grup (3. grup) için yüzeyden geçen akımın, kontrol grubuna (1. grup) oranla gösterdiği azalma, istatistiksel olarak önemli; ortalama bir sıcaklık değeri ile ısıl işlem uygulanmasının (grup 2) gerek kontrol grubuna (grup 1) ve gerekse 3. gruba oranla akım yoğunluğu üzerinde meydana getirdiği değişim önemli bulunmamıştır (Tablo 4.4, $\alpha = 0.05$).

Tablo 4.4. SP/ Salin- HP uygulamasının, korozyon parametreleri (E_{corr} ve I_{corr}) için deney grupları arasında oluşturduğu farklar.

	GRUPLAR		p Değeri
	E_{corr}	1	2
		3	0.545
2		1	0.098
		3	0.332
3		1	0.545
		2	0.332

	GRUPLAR		p Değeri
	I_{corr}	1	2
		3*	0.033
2		1	0.487
		3	1.000
3		1*	0.033
		2	1.000

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Elektrolit Olarak KP Kullanılması

Ön İşlem Yapılmadan SP Testi Uygulanan Gruplar (SP/ KP Uygulaması)

Elektrolit olarak KP kullanıldığında gruplar; E_{corr} değerleri için 1>2>3 şeklinde ve I_{corr} değerleri için 1>2>3 şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2). Her 3 gruba ait örnekler için elde edilen korozyon potansiyeli ve akım yoğunluğu verileri arasında değişimler meydana gelmiş olsa da, her iki parametre için de deney grupları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır (4.5, $\alpha = 0.05$).

Tablo 4.5. SP/ KP uygulamasının, korozyon parametreleri (E_{corr} ve I_{corr}) için deney grupları arasında oluşturduğu farklar.

	GRUPLAR		p Değeri
	E_{corr}	1	2
		3	0.216
2		1	0.514
		3	0.819
3		1	0.216
		2	0.819

	GRUPLAR		p Değeri
	I_{corr}	1	2
		3	0.791
2		1	1.000
		3	0.936
3		1	0.791
		2	0.936

Ön İşlem Yapıldıktan Sonra SP Testi Uygulanan Gruplar (SP/ Salin- KP Uygulaması)

% 0.9 salin ile 1 hafta süre ile ön işlem yapılmasını takiben gerçekleştirilen SP testinde, elektrolit olarak KP kullanıldığında gruplar; E_{corr} değerleri için $3>1>2$ şeklinde ve I_{corr} değerleri için $2>1>3$ şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2). Ortalama bir değerle ısıtma işlem uygulamasının (2. grup) kontrol grubuna (1. grup) göre korozyon potansiyelinde oluşturduğu azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmazken, grup 1-3 ve grup 2-3 arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). Kontrol grubuna oranla, tek bir ısıtma işlem görmüş örneklerde (grup 2) I_{corr} değeri artış göstermişken, tekrarlanan ısıtma işlem uygulanması sonrası (grup 3) yüzeyden geçen akım yoğunluğu azalma göstermiştir ($\alpha = 0.05$). Fırınlanmış koşuldaki örnekler için, fırınlama sayısının artması akım yoğunluğunda dikkat çekici bir azalmaya sebep olmuştur ($\alpha = 0.05$). Akım yoğunluğu verilerinde her 3 grup arasında görülen değişim (grup 1-2, 1-3 ve 2-3) istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.6, $\alpha = 0.05$).

Tablo 4.6. SP/ Salin- KP uygulamasının, korozyon parametreleri (E_{corr} ve I_{corr}) için deney grupları arasında oluşturduğu farklar.

	GRUPLAR		p Değeri
	E_{corr}	1	2
		3*	0.000
2		1	0.107
		3*	0.000
3		1*	0.000
		2*	0.000

	GRUPLAR		p Değeri
	I_{corr}	1	2*
		3*	0.000
2		1*	0.000
		3*	0.000
3		1*	0.000
		2*	0.000

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Kullanılan Elektrolitin Etkisi

Isıl İşlem Görmemiş Örnekler (1. Grup)

a) E_{corr} değerleri için farklı uygulamalar HP > KP > Salin-KP > Salin-HP şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.1).

- HP ve KP uygulamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($\alpha = 0.05$).
- Salin ile ön işlem uygulamasını takiben HP uygulamasının (Salin-HP), ön işlem yapılmayan ve HP uygulanan örnekler göre korozyon potansiyelinde sebep olduğu dikkat çekici azalma (yaklaşık 12 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- Salin ile ön işlem uygulamasını takiben KP uygulaması (Salin-KP) ile ön işlem yapılmaksızın KP uygulaması yapılması arasında E_{corr} değeri için elde edilen fark (azalma), istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($\alpha = 0.05$).
- Salin-HP uygulaması yapılan örneklerin korozyon potansiyellerinde, Salin-KP uygulaması yapılan örnekler oranla gözlenen azalma (yaklaşık 9 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.7, $\alpha = 0.05$).

b) I_{corr} değerleri için farklı uygulamalar Salin-HP > HP > KP > Salin-KP şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.2).

- HP ve KP uygulamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($\alpha = 0.05$).

- Salin-HP uygulaması yapılması, HP uygulamasına göre yüzeyden geçen akımda artışa sebep olmuş, fakat bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($\alpha = 0.05$).
- Salin-KP uygulaması, KP'nin tek başına uygulandığı koşula göre yüzeyden geçen akımda istatistiksel olarak önemli bir azalmaya sebep olmuştur ($\alpha = 0.05$).
- Salin-KP uygulaması yapılan örneklerle oranla, salin- HP uygulaması yapılan örneklerin yüzeylerinde meydana gelen akım yoğunluğundaki artış (yaklaşık 6 kat) istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.7, $\alpha = 0.05$).

Tablo 4.7. 1. Grup örneklerde korozyon parametreleri (E_{corr} ve I_{corr}) için farklı uygulamalar arasında oluşan farklar.

	SOLÜSYONLAR		p Değeri
	1. GRUP E_{corr}	HP	S-HP*
		KP	0.455
		S-KP*	0.000
S-HP		HP*	0.000
		KP*	0.011
		S-KP*	0.000
KP		HP	0.455
		S-HP*	0.011
		S-KP	0.938
S-KP		HP*	0.000
		S-HP*	0.000
		KP	0.938

	SOLÜSYONLAR		p Değeri
	1. GRUP I_{corr}	HP	S-HP
		KP	0.370
		S-KP	0.254
S-HP		HP	0.715
		KP*	0.000
		S-KP*	0.000
KP		HP	0.370
		S-HP*	0.000
		S-KP*	0.046
S-KP		HP	0.254
		S-HP*	0.000
		KP*	0.046

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Ortalama Bir Sıcaklık Değeri İle Isıl İşlem Uygulanan Örnekler (2. Grup)

a) E_{corr} değerleri için farklı uygulamalar $HP > Salin-KP > KP > Salin-HP$ şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.1).

- HP uygulamasının, KP uygulamasına oranla korozyon potansiyelini yaklaşık 1.5 kat arttırması, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).

- Salin-HP uygulaması yapıldığında, HP uygulamasına göre korozyon potansiyelindeki azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).

- Salin-KP uygulamasının, KP'nin tek başına uygulandığı koşula göre E_{corr} değerinde oluşturduğu artış, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. ($\alpha = 0.05$).

- Salin-HP uygulaması koşulunda, Salin-KP uygulamasına göre E_{corr} değerinde görülen azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.8, $\alpha = 0.05$).

b) I_{corr} değerleri için farklı uygulamalar $Salin-HP > HP > KP > Salin-KP$ şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.2).

- HP ve KP uygulamaları arasındaki fark, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($\alpha = 0.05$).

- Salin-HP uygulaması yapılması, HP uygulamasına göre yüzeyden geçen akımda istatistiksel olarak önemli bir artışa (yaklaşık 3 kat) sebep olmuştur ($\alpha = 0.05$).

- Salin-KP uygulaması ve KP'nin tek başına uygulandığı koşullar arasında I_{corr} değeri açısından önemli bir değişim görülmemiştir ($\alpha = 0.05$).

- Salin-HP uygulaması yapılan örneklerin yüzeylerinde meydana gelen akım yoğunluğu, Salin-KP uygulaması yapılan örneklerdekine göre istatistiksel olarak önemli bir artışa (yaklaşık 3 kat) sebep olmuştur (Tablo 4.8, $\alpha = 0.05$).

Tablo 4.8. 2. Grup örneklerde korozyon parametreleri (E_{corr} ve I_{corr}) için farklı uygulamalar arasında oluşan farklar.

	SOLÜSYONLAR		p Değeri
	2. GRUP E_{corr}	HP	S-HP*
		KP*	0.036
		S-KP*	0.000
S-HP		HP*	0.000
		KP*	0.008
		S-KP*	0.000
KP		HP*	0.036
		S-HP*	0.008
		S-KP	1.000
S-KP		HP*	0.000
		S-HP*	0.000
		KP	1.000

	SOLÜSYONLAR		p Değeri
	2. GRUP I_{corr}	HP	S-HP*
		KP	0.994
		S-KP	0.738
S-HP		HP*	0.039
		KP*	0.029
		S-KP*	0.034
KP		HP	0.994
		S-HP*	0.029
		S-KP	0.999
S-KP		HP	0.738
		S-HP*	0.034
		KP	0.999

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Porselen Fırınlama Siklusunun Tamamen Yansıtıldığı Örnekler (3. Grup)

a) E_{corr} değerleri için farklı uygulamalar Salin-KP > HP > KP > Salin-HP şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.1).

- HP uygulamasında, KP uygulamasına oranla korozyon potansiyelinde görülen artış, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).

- Salin-HP uygulaması yapılması, HP uygulamasına göre korozyon potansiyelinde azalmaya yol açmış ve bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).

- Salin-KP uygulaması, KP'nin tek başına uygulandığı koşula göre E_{corr} değerinde istatistiksel olarak önemli bir artışa sebep olmuştur ($\alpha = 0.05$).

- Salin-HP uygulaması koşulunda, Salin-KP uygulamasına göre E_{corr} değerinde görülen azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.9, $\alpha = 0.05$).

b) I_{corr} değerleri için farklı uygulamalar HP > Salin-HP > KP > Salin-KP şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.2).

- HP ve KP uygulamaları arasındaki fark, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($\alpha = 0.05$).

- Salin-HP uygulaması yapılması, HP uygulamasına göre yüzeyden geçen akımda azalmaya sebep olmuş, fakat bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($\alpha = 0.05$).

- Salin-KP uygulaması, KP'nin tek başına uygulandığı koşula göre I_{corr} değerinde istatistiksel olarak önemli bir azalmaya sebep olmuştur ($\alpha = 0.05$).

- Salin-HP uygulaması yapılan örneklerin yüzeylerinde meydana gelen akım yoğunluğu, Salin-KP uygulaması yapılan örneklerdekine oranla istatistiksel olarak önemli bir artışa (yaklaşık 14 kat) sebep olmuştur (Tablo 4.9, $\alpha = 0.05$).

Tablo 4.9. 3. Grup örneklerde korozyon parametreleri (E_{corr} ve I_{corr}) için farklı uygulamalar arasında oluşan farklar.

	SOLÜSYONLAR		p Değeri
	3. GRUP E_{corr}	HP	S-HP*
		KP*	0.002
		S-KP*	0.027
S-HP		HP*	0.000
		KP*	0.001
		S-KP*	0.000
KP		HP*	0.002
		S-HP*	0.001
		S-KP*	0.002
S-KP		HP*	0.027
		S-HP*	0.000
		KP*	0.002

	SOLÜSYONLAR		p Değeri
	3. GRUP I_{corr}	HP	S-HP
		KP	0.105
		S-KP	0.077
S-HP		HP	0.426
		KP*	0.000
		S-KP*	0.000
KP		HP	0.105
		S-HP*	0.000
		S-KP*	0.044
S-KP		HP	0.077
		S-HP*	0.000
		KP*	0.044

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Korozyon Oranları:

Korozyon sebebiyle meydana gelen kütle azalmasının, birim zaman (yıl) için birim yüzey başına değişiminin (mil per year, mpy) belirtildiği formüle göre hesaplanan ve farklı uygulamalarda deney gruplarına göre değişen korozyon hızına (oranına) ilişkin değerler Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10. Farklı uygulamalarda deney gruplarından elde edilen korozyon oranları (mpy x 10⁻⁴).

	HP	Salin-HP	KP	Salin- KP
1. Grup	27.98	182.05	4.68	3.57
2. Grup	27.12	144.27	4.40	4.06
3. Grup	39.54	139.20	4.15	2.76
SIRALAMA	3>1>2	1>2>3	1>2>3	2>1>3

Potansiyodinamik Polarizasyon Diyagramlarının Yorumlanması:

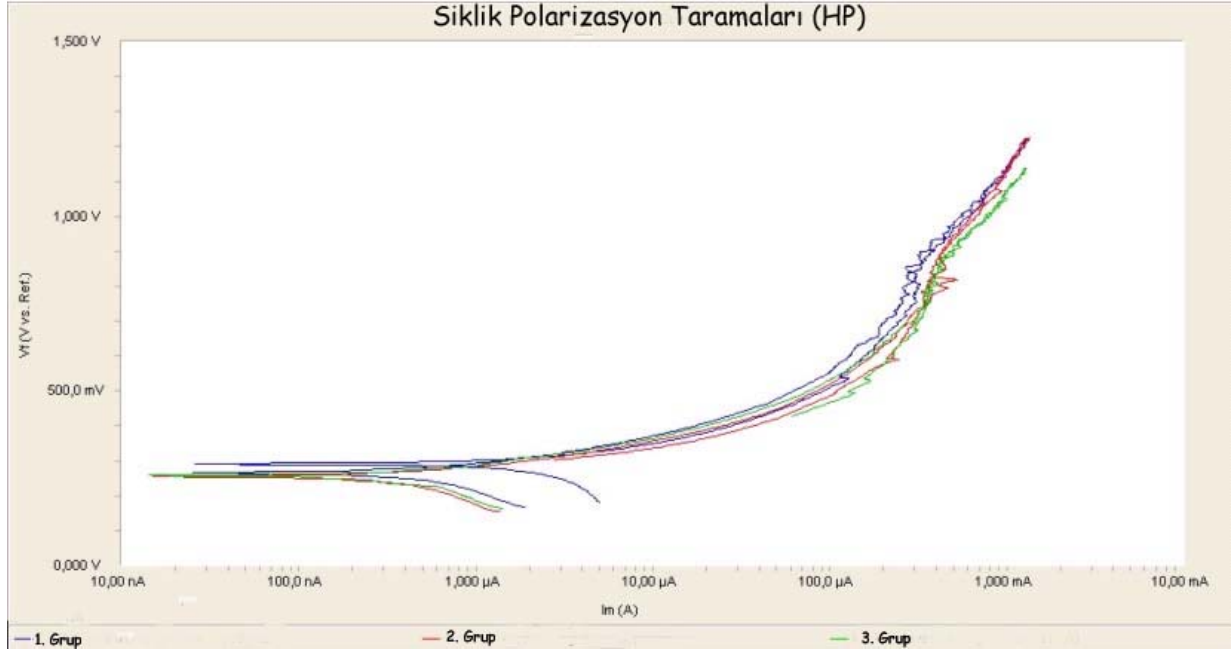
HP Uygulaması:

Ön İşlem Yapılmadan SP Testi Yapılan Gruplar:

HP uygulanmış örneklerin pasifleşme potansiyeli (E_{pass}) değerlerine göre deney grupları, büyükten küçüğe doğru 3>2>1 şeklinde sıralanmışlardır. Bu sıralanma diyagramlarda E_{pass} değerlerine karşılık gelen pasif akım yoğunluğu (I_{pass}) ve E_{corr} bulguları ile de uyum göstermiştir. Ek olarak pasif alan genişlikleri 1. grupta en fazla iken, 3. grupta en azdır.

Pasif filmin bozulma potansiyeli (E_{br}) değerlerine göre deney grupları, büyükten küçüğe doğru 3>1>2 şeklinde sıralanmışlardır.

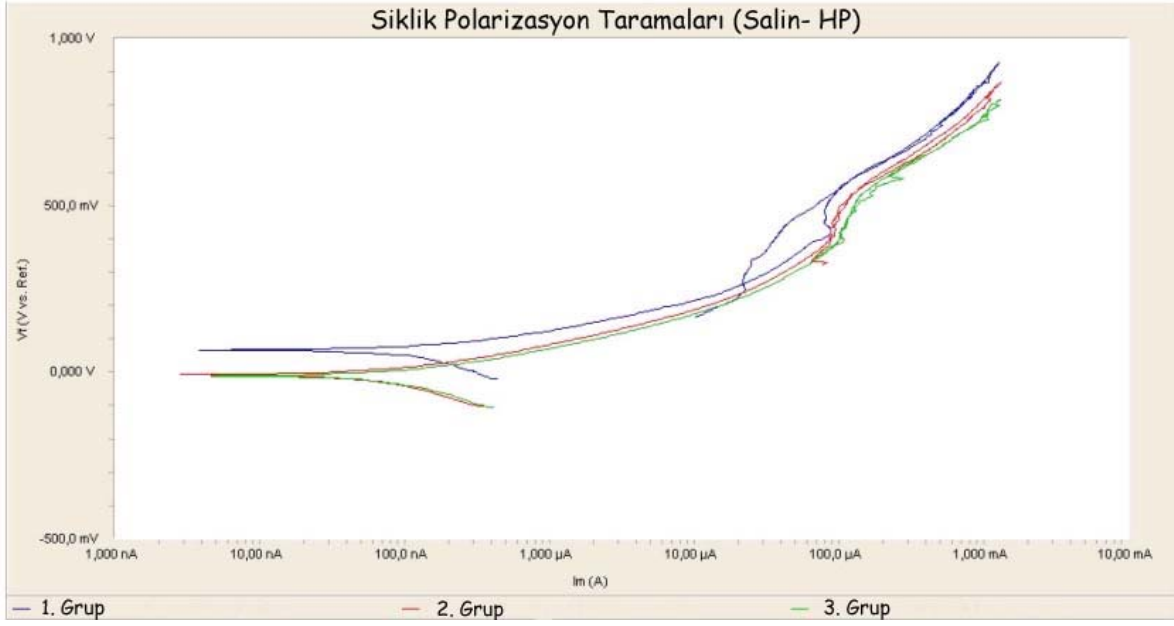
Her 3 grupta da histerezis halkaları hiç oluşmamıştır veya çok küçüktür (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. HP elektroliti içinde elde edilen, 3 gruba ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Ön İşlem Sonrası SP Testi Yapılan Gruplar:

Ön işlemten sonra HP uygulanmış örneklerin E_{pass} değerlerine göre deney grupları, büyükten küçüğe doğru $1 \geq 3 \geq 2$ şeklinde sıralanmışlardır. Bu sıralanma I_{pass} ve E_{corr} bulguları ile de uyum göstermiştir. E_{br} değerlerine göre deney grupları, büyükten küçüğe doğru $3 \geq 2 > 1$ şeklinde sıralanmışlardır. Pasif alan, her 3 grupta da hemen hemen aynı genişliktedir. İkinci grupta çok küçük olarak izlenen histerezis halkası, diğer gruplarda görülmemiştir (Şekil 4.2).

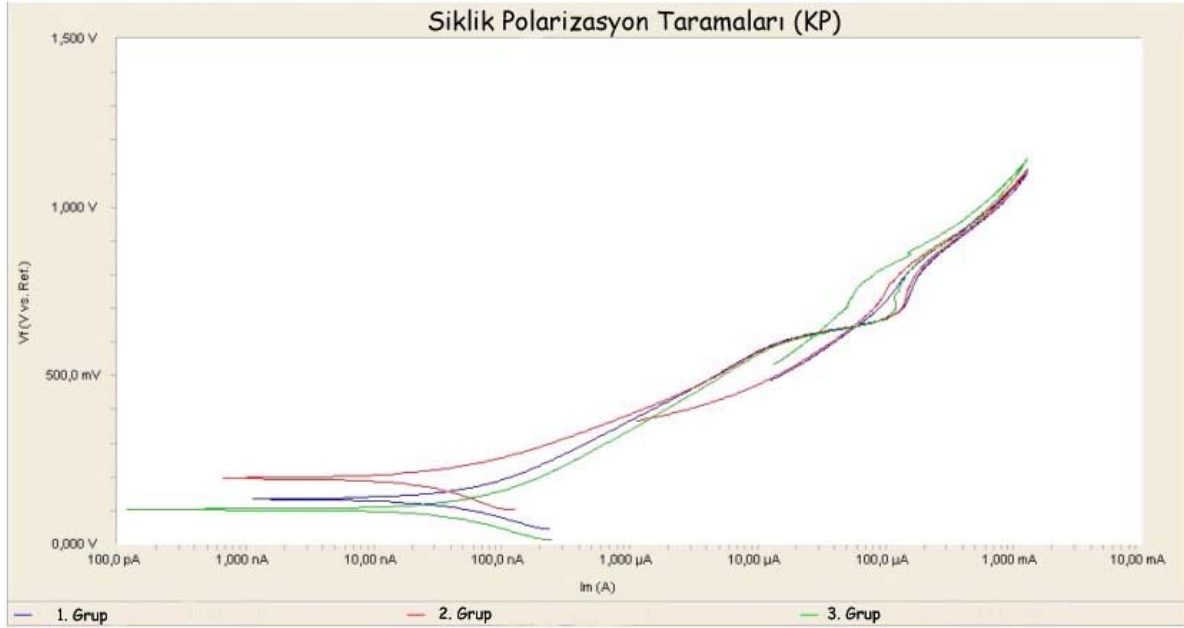


Şekil 4.2. Salinle ön işlem yapıldıktan sonra HP elektroliti içinde elde edilen, 3 gruba ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

KP Uygulaması:

Ön İşlem Yapılmadan SP Testi Yapılan Gruplar:

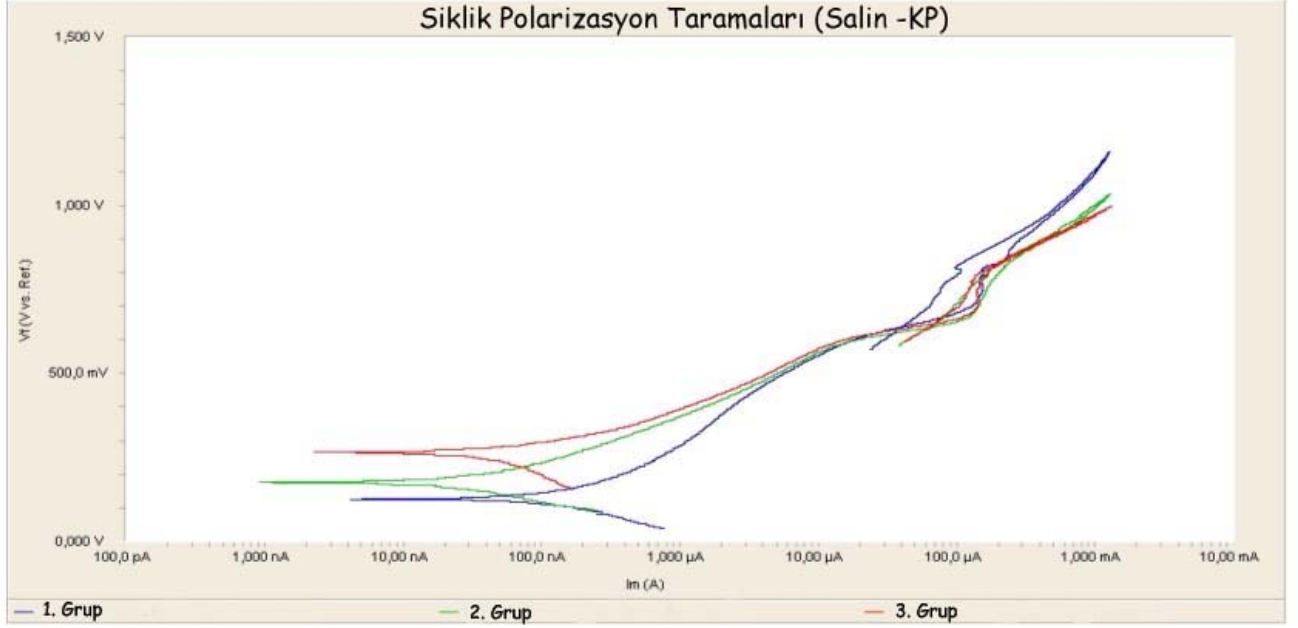
KP uygulanmış örneklerin E_{pass} değerlerine göre deney grupları, büyükten küçüğe doğru $1 > 2 > 3$ şeklinde sıralanmışlardır. Bu sıralanma I_{pass} ve E_{corr} bulguları ile de uyum göstermiştir. E_{br} değerlerine göre deney grupları, büyükten küçüğe doğru $3 \geq 1 > 2$ şeklinde sıralanmışlardır. Pasif alan bölgeleri 3. grupta en geniştir; bunu 2. ve 1. gruplar takip etmiştir. Her 3 grupta da büyük histerezis halkaları oluşmuştur (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. KP elektroliti içinde elde edilen, 3 gruba ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Ön İşlem Sonrası SP Testi Yapılan Gruplar:

Ön işlem sonrası KP uygulanmış örneklerin E_{pass} değerlerine göre deney grupları, büyükten küçüğe doğru $1 > 2 > 3$ şeklinde sıralanmışlardır. Bu sıralanma I_{pass} bulguları ile uyum göstermiştir. E_{br} değerlerine göre deney grupları, büyükten küçüğe doğru $2 > 3 > 1$ şeklinde sıralanmışlardır. Pasif alan bölgeleri 2. grupta en geniş, 1. grupta ise en dar şekilde oluşmuştur. Her 3 grupta da büyük histerezis halkaları görülmüştür (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Salinle ön işlem yapıldıktan sonra KP elektroliti içinde elde edilen, 3 gruba ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Bir metalin farklı elektrolitler içinde farklı davranışlar gösterebilmesi nedeniyle, korozyon davranışı hakkında yorum yaparken, o elektrolit içinde oluşan korozyon potansiyeli değerinden ziyade, örnek yüzeyinde meydana gelen akım yoğunluğu değeri daha ön plana çıkmaktadır (Anusavice ve Brantley, 2003). Bu sebeple aşağıda özetlenmiş olan bulgular için E_{corr} ve I_{corr} değerlerinin ortak olarak yorumlanmasında, daha çok I_{corr} değeri verileri esas alınmıştır. İstatistiksel olarak önemli bulunan gruplar hakkında yorum yapılırken p değerinden, istatistiksel olarak önemli bulunmayan gruplar hakkında yorum yapılırken ise ortalama değerlerden yararlanılmıştır. I_{corr} verilerine göre değerlendirme aşamasında korozyon oranı (mpy) verilerine de (Ameer ve ark., 2004) yer verilmiştir.

Elektrokimyasal korozyon analizlerinden elde edilen veriler şu şekilde özetlenebilir;

1) Aynı elektrolit ortamında farklı deney gruplarından elde edilen korozyon parametreleri değerlerine göre grup ortalamaları esas alındığında (ısıtıl işlemin etkisi) deney grupları şu şekilde sıralanırlar (Tablo 4.11 ve Tablo 4.12);

a) E_{corr} değerleri açısından değerlendirme

Tablo 4.11. Aynı solüsyonda farklı gruplar için E_{corr} (mV) değeri ortalamaları (ısıtıl işlemin etkisi).

	HP	Salin-HP	KP	Salin- KP
I	1. GRUP (256.2)	1. GRUP (19.964)	1. GRUP (204.0)	3. GRUP (264.2)
II	2. GRUP (254.2)	3. GRUP (15.920)	2. GRUP (159.2)	1. GRUP (181.2)
III	3. GRUP (237.6)	2. GRUP (11.956)	3. GRUP (141.2)	2. GRUP (163.6)
	1>2>3	1>3>2	1>2>3	3>1>2

Ön işlem uygulanmaksızın yapılan SP testlerinde kullanılan her 2 elektrolit (HP ve KP) için de gruplar 1>2>3 şeklinde sıralanma göstermiştir. Buna göre 1. gruplar korozyona en dirençli, 3. gruplar ise korozyona en yatkın gruplar olarak ifade edilebilir.

Ön işlem yapılan gruplarda ise, her 2 test elektroliti için de 2. gruplardan en düşük E_{corr} değerleri elde edilmiştir. Salin- HP uygulamasında 1. grup en yüksek değeri sergilemiş olsa da gruplar arası önemli bir fark bulunmaması sebebiyle (Tablo 4.4, $\alpha = 0.05$), Salin- KP uygulamasındaki sıralama esas alınarak, ön işlem uygulaması için 3. grubun korozyona en dirençli grup olduğu kabul edilebilir (Tablo 4.11).

b) I_{corr} ve korozyon oranı değerleri açısından değerlendirme

Ön işlem yapılan grupların her ikisinde de, 3. gruplardan elde edilen akım yoğunluğu değerinin en düşük değerde bulunması sebebiyle, bu grup korozyona en dirençli gruptur (Tablo 4.12). Salin- HP uygulamasında 1. ve 2. gruplar arası elde edilen değerler arasında önemli bir fark bulunmaması (Tablo 4.4, $\alpha = 0.05$) sebebiyle ön işlem sonrası ağırtma uygulamasında korozyona en yatkın grup, Salin- KP uygulamasında (Tablo 4.2, Tablo 4.6, $\alpha = 0.05$) en yüksek akım değerini oluşturmuş olan 2. gruptur. Bu veriler E_{corr} (Tablo 4.11) ve korozyon oranı (Tablo 4.10) değerleri ile de örtüşmektedir.

Tablo 4.12. Aynı solüsyonda farklı gruplar için I_{corr} ($\mu A/ cm^2$) değeri ortalamaları (ısıtıl işlemin etkisi).

	HP	Salin- HP	KP	Salin- KP
I	3. GRUP (0.3708)	1. GRUP (0.2302)	1. GRUP (0.05662)	2. GRUP (0.05200)
II	1. GRUP (0.1626)	2. GRUP (0.1900)	2. GRUP (0.05626)	1. GRUP (0.03672)
III	2. GRUP (0.0638)	3. GRUP (0.1894)	3. GRUP (0.04912)	3. GRUP (0.01398)
	3>1>2	1>2>3	1>2>3	2>1>3

Ön işlem yapılmayan gruplar arasında, KP uygulamalarında önemli bir fark bulunmamıştır (Tablo 4.5). KP uygulamaları için sonuç değerlendirme yapılırken, ortalamaları arasında daha büyük değişim görülen E_{corr} değerlerinden yararlanılmıştır. Buna göre E_{corr} değerleri en düşük olan 3. grup korozyona en yatkındır. HP uygulamaları içinde en yüksek akım yoğunluğu oluşturan 3. grup, korozyona en yatkın gruptur (Tablo 4.2) ve bu bilgi E_{corr} sonuçları ile de örtüşmektedir. HP uygulaması için 2. grup ise korozyona karşı en dirençli gruptur (Tablo 4.12).

2) Farklı elektrolit ortamında aynı test gruplarından elde edilen korozyon parametreleri değerlerine göre grup ortalamaları esas alındığında (korozyon oluşturma özellikleri açısından elektrolitin etkisi) deney grupları şu şekilde sıralanırlar (Tablo 4.13a ve Tablo 4.13b);

a) E_{corr} değerleri açısından değerlendirme

Her 3 grup için de ön işlem yapılmaksızın uygulandıklarında, HP elektroliti KP solüsyonuna göre ve ön işlem sonrası uygulamalarda ise KP elektroliti HP'ye göre daha yüksek E_{corr} değerleri oluşturmuştur (sırasıyla HP>KP ve S- KP>S- HP). Her 3 grup için de, en düşük E_{corr} değerlerinin elde edilmesine S- HP uygulaması yol açmıştır (Tablo 4.13a).

Tablo 4.13a. Aynı grupta farklı solüsyonlar için E_{corr} (mV) değeri ortalamaları (farklı uygulamaların korozyon oluşturma etkisi).

	1. GRUP	2. GRUP	3. GRUP
I	HP (256.2)	HP (254.2)	Salin- KP (264.2)
II	KP (204)	Salin- KP (163.6)	HP (237.6)
III	Salin- KP (181.2)	KP (159.2)	KP (141.2)
IV	Salin- HP (19.964)	Salin- HP (11.956)	Salin- HP (15.920)

b) I_{corr} ve korozyon oranı değerleri açısından değerlendirme

Korozyon oranı değerleri, I_{corr} değerleri ile örtüşmektedir (Tablo 4.10). Korozyon oranları bulgularına göre gruplar için farklı uygulamalar büyükten küçüğe doğru sıralandığında, 1. ve 2. gruplar için sıralamanın Tablo 4.13b ile örtüştüğü, 3. grup için ise HP ve Salin- HP sıralarının yer değiştirdiği görülmüştür.

Her 3 grup için de ön işlem yapılmaksızın veya ön işlemi takiben uygulanan HP elektroliti KP solüsyonuna göre daha yüksek I_{corr} değerleri oluşturmuştur (sırasıyla HP>KP ve S- HP>S- KP). Her 3 grup için de, en düşük I_{corr} değerlerinin elde edilmesine S- KP uygulaması yol açmıştır (Tablo 4.13b).

Tablo 4.13b. Aynı grupta farklı solüsyonlar için I_{corr} ($\mu A/ cm^2$) değeri ortalamaları (farklı uygulamaların korozyon oluşturma etkisi).

	1. GRUP	2. GRUP	3. GRUP
I	Salin- HP (0.2302)	Salin- HP (0.1900)	HP (0.3708)
II	HP (0.1626)	HP (0.0638)	Salin- HP (0.1894)
III	KP (0.05662)	KP (0.05626)	KP (0.04912)
IV	Salin- KP (0.03672)	Salin- KP (0.05200)	Salin- KP (0.01398)

Element Salınımı (ES) Testi Bulguları:

Ön işlem uygulanarak ve uygulanmaksızın 0.1 M PBS (pozitif kontrol), % 10 HP ve % 10 KP içinde ES testi uygulanan, dökülmüş ve fırınlanmış koşullardaki örneklerden elde edilen değerler Tablo 4.15, Tablo 4.16 ve Tablo 4.17’de gösterilmiştir. Salınım miktarları 3 element (Ni, Cr ve Mo) için ayrı ayrı ölçülerek elde edilmiş olmasına rağmen, istatistiksel kısıtlamalar nedeniyle bu elementlerin salınımlarına ilişkin değişimler grafikler yardımıyla gösterilmiş, karşılaştırma ve değerlendirmelerde toplam kütle salınım değerleri esas alınmıştır. Anlatım planı içinde;

- deney gruplarını karşılaştırma aşamasında aynı uygulama için zaman periyotlarının oluşturduğu farklar dikkate alınarak,
- farklı uygulamaları birbirleri ile karşılaştırma aşamasında ise 30. gün sonuçları üzerinden deney gruplarının oluşturduğu farklar dikkate alınarak grup ortalama değerleri toplam kütle salınım miktarlarına göre büyükten küçüğe sıralanmış olarak verilmiştir.

Tablo 4.14 salin solüsyonu içinde ‘ön işlem uygulaması’ sonucu toplam kütle salınımı değerlerini, Tablo 4.18 ise deney grupları için HP, Salin- HP, KP ve Salin- KP uygulamaları sonrası 0.1 M PBS içinde ikinci 30 günlük sürede meydana gelen toplam kütle salınımı değerlerini göstermektedir.

Tablo 4.14. Salin solüsyonu içinde ön işlem uygulaması sonucu deney gruplarından elde edilen toplam kütle salınımı ortalama değerleri ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

1. Grup	2. Grup	3. Grup
13.105 (1.052)	9.215 (0.38)	4.385 (0.53)

n = 5. Parantez içlerinde Standart Sapma miktarları verilmiştir.

Tablo 4.15. Ön işlem yapılmadan ve ön işlem sonrası 0.1 M PBS içinde pozitif kontrol grupları için elde edilen toplam kütle salınımı ortalama değerleri ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

	PBS			Salin- PBS		
	1. Grup	2. Grup	3. Grup	1. Grup	2. Grup	3. Grup
1. GÜN	2.222 (0.32)	3.997 (0.67)	9.066 (0.93)	8.635 (2.62)	0.094 (0.06)	3.944 (0.49)
15. GÜN	3.543 (0.16)	8.277 (0.28)	11.794 (0.50)	13.787 (2.67)	3.918 (0.67)	10.175 (2.97)
30. GÜN	4.884 (0.20)	12.843 (1.07)	14.543 (0.35)	18.355 (1.82)	10.175 (0.62)	16.627 (2.20)

n = 5. Parantez içlerinde Standart Sapma miktarları verilmiştir.

Tablo 4.16. Ön işlem yapılmadan ve ön işlem sonrası % 10 HP solüsyonunda deney gruplarından elde edilen toplam kütle salınımı ortalama değerleri ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

	HP			Salin- HP		
	1. Grup	2. Grup	3. Grup	1. Grup	2. Grup	3. Grup
1. Ölçüm Periyodu	28.494 (2.55)	33.514 (3.37)	28.305 (5.441)	24.527 (2.45)	30.236 (4.22)	15.407 (5.12)
2. Ölçüm Periyodu (1. +2. Ölçüm Periyodu)	99.093 (14.64)	73.951 (5.38)	83.843 (20.74)	66.125 (1.53)	84.560 (7.59)	51.014 (2.03)
3. Ölçüm Periyodu (1. +2. +3. Ölçüm Periyodu)	171.198 (13.31)	105.245 (2.24)	136.292 (12.72)	107.013 (3.14)	129.904 (6.39)	77.239 (3.56)

n = 5. Parantez içlerinde Standart Sapma miktarları verilmiştir.

Tablo 4.17. Ön işlem yapılmadan ve ön işlem sonrası % 10 KP solüsyonunda deney gruplarından elde edilen toplam kütle salınımı ortalama değerleri ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

	KP			Salin- KP		
	1. Grup	2. Grup	3. Grup	1. Grup	2. Grup	3. Grup
1. Ölçüm Periyodu	18.131 (0.96)	14.140 (2.10)	7.246 (1.42)	7.100 (2.00)	2.124 (0.95)	6.225 (0.79)
2. Ölçüm Periyodu	40.047 (1.56)	24.273 (2.50)	23.559 (2.33)	20.218 (1.14)	12.121 (0.18)	32.324 (0.91)
3. Ölçüm Periyodu	59.704 (1.30)	31.665 (0.38)	36.803 (3.29)	28.606 (3.38)	19.746 (1.43)	50.71 (1.92)

n = 5. Parantez içlerinde Standart Sapma miktarları verilmiştir.

Tablo 4.18. Deney grupları için 0.1 M PBS içinde ikinci 30 günlük sürede meydana gelen toplam kütle salınımı ortalama değerleri ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

	HP	Salin- HP	KP	Salin- KP
1. Grup	2.915 (1.87)	1.284 (0.58)	1.675 (0.82)	0.575 (0.12)
2. Grup	0.539 (0.23)	0.324 (0.01)	0.091 (0.11)	0
3. Grup	2.200 (0.42)	0.842 (0.34)	0.007 (0.01)	0.890 (0.56)

n = 5. Parantez içlerinde Standart Sapma miktarları verilmiştir.

Ön işlem uygulamasının etkisi

Ön işlem uygulaması sonucu gruplar toplam kütle salınımı değerleri yönünden, 1>2>3 şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.14). Grup 1 için elde edilen değer grup 2 için elde edilen değerden yaklaşık 1.5 kat, grup 3 için elde edilen değerden ise yaklaşık 3 kat fazla bulunmuştur. Grup 3'e oranla grup 2, yaklaşık 2 kat daha fazla element salınımı gerçekleştirdi. Bütün gruplar arası toplam kütle salınımları için elde edilen farklar (Tablo 4.19) istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). Tablo 4.20'de deney gruplarından salınan element miktarları görülmektedir. Buna göre bütün deney gruplarında Ni salınımı en yüksek, Cr salınımı ise en düşük miktarda gerçekleşmiştir.

Tablo 4.19. Ön işlem uygulamasının deney grupları arasında oluşturduğu farklar.

Gruplar	p değeri
1 2*	0.001
3*	0.000
2 3*	0.000

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Tablo 4.20. Ön işlem uygulaması sonrası deney gruplarından salınan element miktarları ortalamaları ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

	1. Grup	2. Grup	3. Grup
Cr	0.063	0.397	0.520
Ni	10.008	7.437	2.225
Mo	3.034	1.381	1.640
TOPLAM	13.105	9.215	4.385

Farklı uygulamalarda zaman periyotlarının ve ısı işlemin etkisi

PBS uygulaması (pozitif kontrol grupları)

Ön işlem yapılmadan ES testi uygulanan gruplar (AAS/ PBS uygulaması)

Daldırma solüsyonu olarak PBS kullanıldığında gruplar;

- 1. gün için 3>2>1,
- 15. gün için 3>2>1,
- 30. gün için 3>2>1 şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.15).

Bütün ölçüm periyotları için gruplar arasında ve aynı grup için bütün ölçüm periyotları arasında elde edilen bütün farklar (Tablo 4.21) istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). Tablo 4.15'te (ve takip eden Tablo 4.16 ve Tablo 4.17'de) gösterilen ölçüm periyotlarındaki değerler şu şekilde hesaplanmıştır. Örneğin PBS/ 1. grup için,

15. gün değeri = 1. ölçüm periyodu + 2. ölçüm periyodu değerleri,

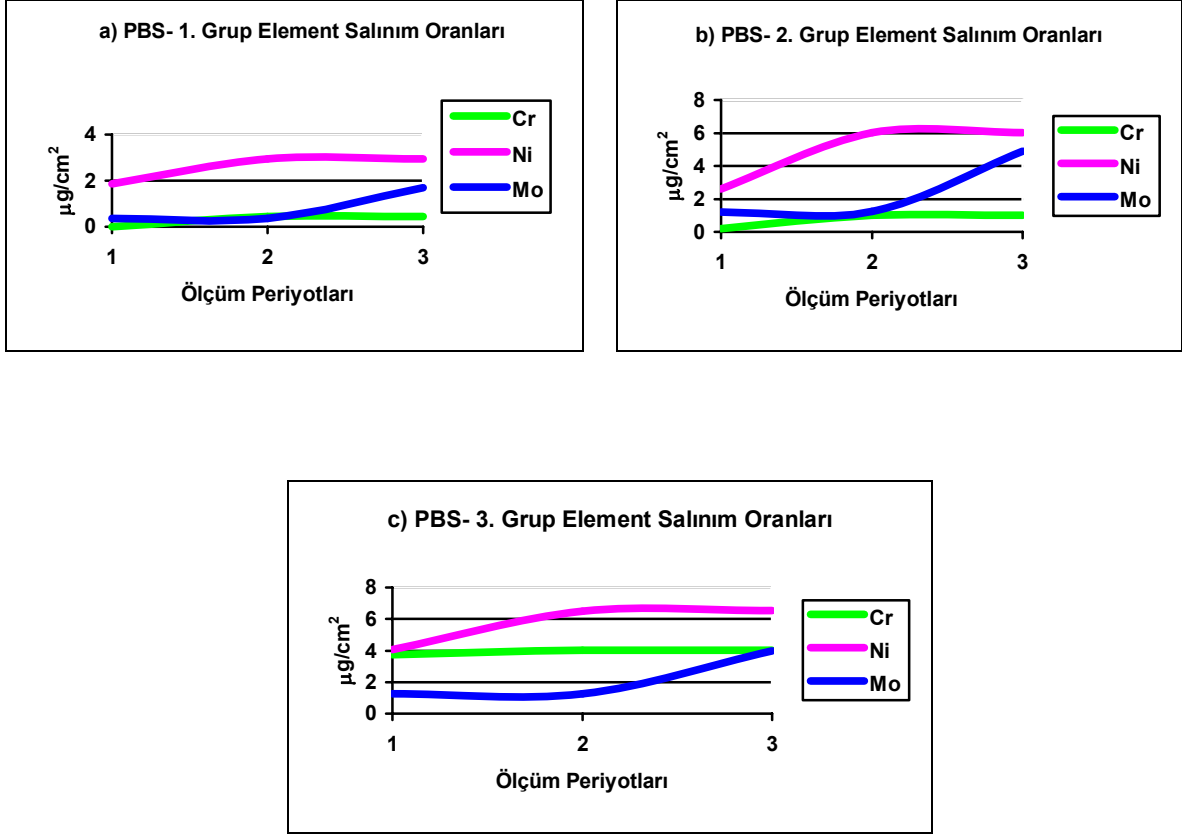
30. gün değeri = 1. ölçüm periyodu + 2. ölçüm periyodu + 3. ölçüm periyodu değerleri şeklindedir.

Tablo 4.21. PBS uygulamasının deney grupları ve periyotlar arasında oluşturduğu farklar.

Periyotlar (gün)	Gruplar	p değeri	Gruplar	Periyotlar (gün)	p değeri
1. GÜN	1 2*	0.006	1. GRUP	1 15*	0.000
	3*	0.000		30*	0.000
	2 3*	0.000		15 30*	0.001
15. GÜN	1 2*	0.000	2. GRUP	1 15*	0.006
	3*	0.006		30*	0.000
	2 3*	0.002		15 30*	0.002
30. GÜN	1 2*	0.006	3. GRUP	1 15*	0.000
	3*	0.000		30*	0.000
	2 3*	0.043		15 30*	0.000

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Şekil 4.5 a, b ve c'de sırasıyla ilk, ikinci ve üçüncü gruplara ait; Ni, Cr ve Mo elementlerinin zamana (ölçüm periyotlarına) bağlı olarak değişen ES eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.5. a, b, c. PBS uygulamasına ait element salınım eğrileri.

Grafiklerde de görüldüğü gibi PBS uygulamasında tüm deney gruplarında en fazla miktarda salınan element nikel olmuştur. İlk 2 grup için Cr elementi en düşük salınım oranı göstermişken, 3. grupta Mo elementi en düşük salınımı yapmıştır. Bütün gruplarda eğriler, zamana bağlı olarak element salınımında artış olduğunu göstermiştir (Şekil 4.5 a, b ve c).

Ön işlem sonrası ES testi uygulanan gruplar (AAS/ Salin- PBS uygulaması)

Salin- PBS uygulaması yapıldığında gruplar;

- 1. gün için 1>3>2,
- 15. gün için 1>3>2,
- 30. gün için 1>3>2 şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.15).

İlk ölçüm periyodu (1. gün) için, bütün gruplar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). Grup 2 için elde edilen ES miktarları her 3 zaman periyodunda da diğer gruplara göre oldukça düşük bulunmuştur. Her 3 ölçüm periyodunda da, 1. grupta salınım miktarının, 2. ve 3. gruplara oranla daha fazla olduğu görülmüştür. Son 2 ölçüm periyodunda, bütün gruplar arasında oluşan farklar istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

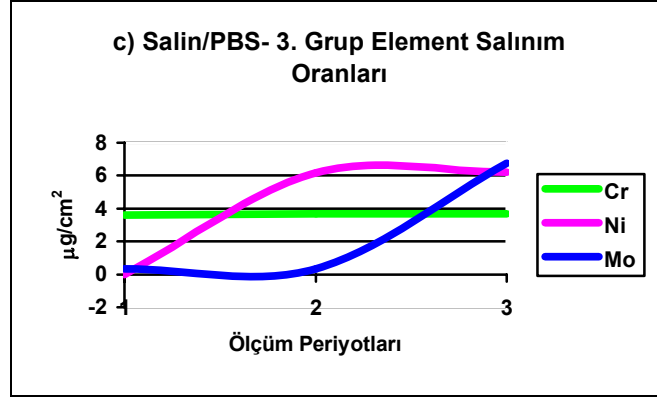
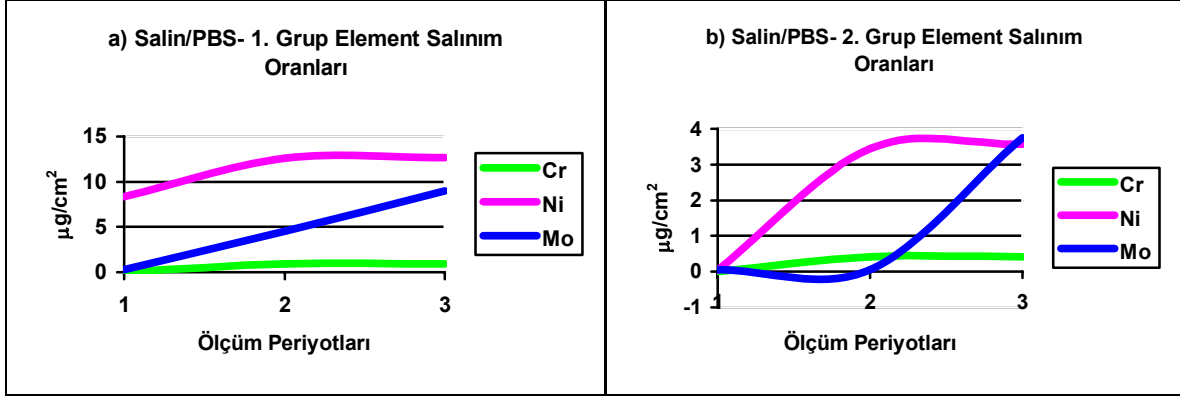
Ancak her 3 grup için de, zamana bağlı olarak değişen salınım miktarları istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.22, $\alpha = 0.05$).

Tablo 4.22. Salin- PBS uygulamasının deney grupları ve periyotlar arasında oluşturduğu farklar.

Periyotlar (gün)	Gruplar	p değeri	Gruplar	Periyotlar (gün)	p değeri
1. GÜN	1 2*	0.005	1. GRUP	1 15*	0.012
	3*	0.038		30*	0.008
	2 3*	0.000		15 30*	0.001
15. GÜN	1 2	0.657	2. GRUP	1 15*	0.002
	3	0.904		30*	0.000
	2 3	0.331		15 30*	0.002
30. GÜN	1 2	0.773	3. GRUP	1 15*	0.023
	3	0.421		30*	0.017
	2 3	0.133		15 30*	0.001

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Şekil 4.6 a, b ve c’de sırasıyla ilk, ikinci ve üçüncü gruplara ait; Ni, Cr ve Mo elementlerinin zamana (ölçüm periyotlarına) bağlı olarak değişen ES eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.6. a, b, c. Salin- PBS uygulamasına ait element salınım eğrileri.

Salin- PBS uygulamasında her 3 grupta da Cr salınımı zamana bağlı olarak sabit bir değerde ilerlemiştir. Ni salınımları 1. ve 2. periyotlar arasında artarak ilerlemiş ve sonra sabit bir değere ulaşarak devam etmiştir. Mo salınımları 1. grupta zamana bağlı olarak artmıştır; 2. ve 3. grupta ise önce sabit bir değerle ve daha sonra doğrusal olarak artan bir şekilde salınım yapmıştır. Ölçüm periyotları sonunda bütün gruplar için Cr salınımı en düşük seviyede kalmıştır. İlk grupta Ni salınımı her 3 periyotta da en yüksek değeri sergilerken, 2. ve 3. gruptaki son periyotlarda Mo salınımı en yüksek değeri sergilemiştir (Şekil 4.6 a, b ve c).

HP uygulaması

Ön işlem yapılmadan ES testi uygulanan gruplar (AAS/ HP uygulaması)

HP uygulaması yapıldığında gruplar;

- 1. gün için $2 > 1 > 3$,
- 15. gün için $1 > 3 > 2$,
- 30. gün için $1 > 3 > 2$ şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.16).

İlk ölçüm periyodu için, 1. ve 3. gruplara ait örneklerde hemen hemen aynı miktarda; 2. grup örneklerinde ise bu gruplara göre daha fazla miktarda salınım görülmesine rağmen aradaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Onbeşinci gün ölçümünde grup 1- 2, 30. gün ölçümünde ise grup 1-2 ve grup 2-3 arasında oluşan farklar (Tablo 4.23) istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). İlk gruba ait örneklerde ES zamana bağlı olarak artış göstermiştir. Diğer 2 gruba ait örneklerde ise ES, 1. günden sonra artarak, 15. günden sonra azalarak devam etmiştir. Her 3 grup için periyotlar arasında salınım miktarları yönünden oluşan farklar (Tablo 4.23) istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).

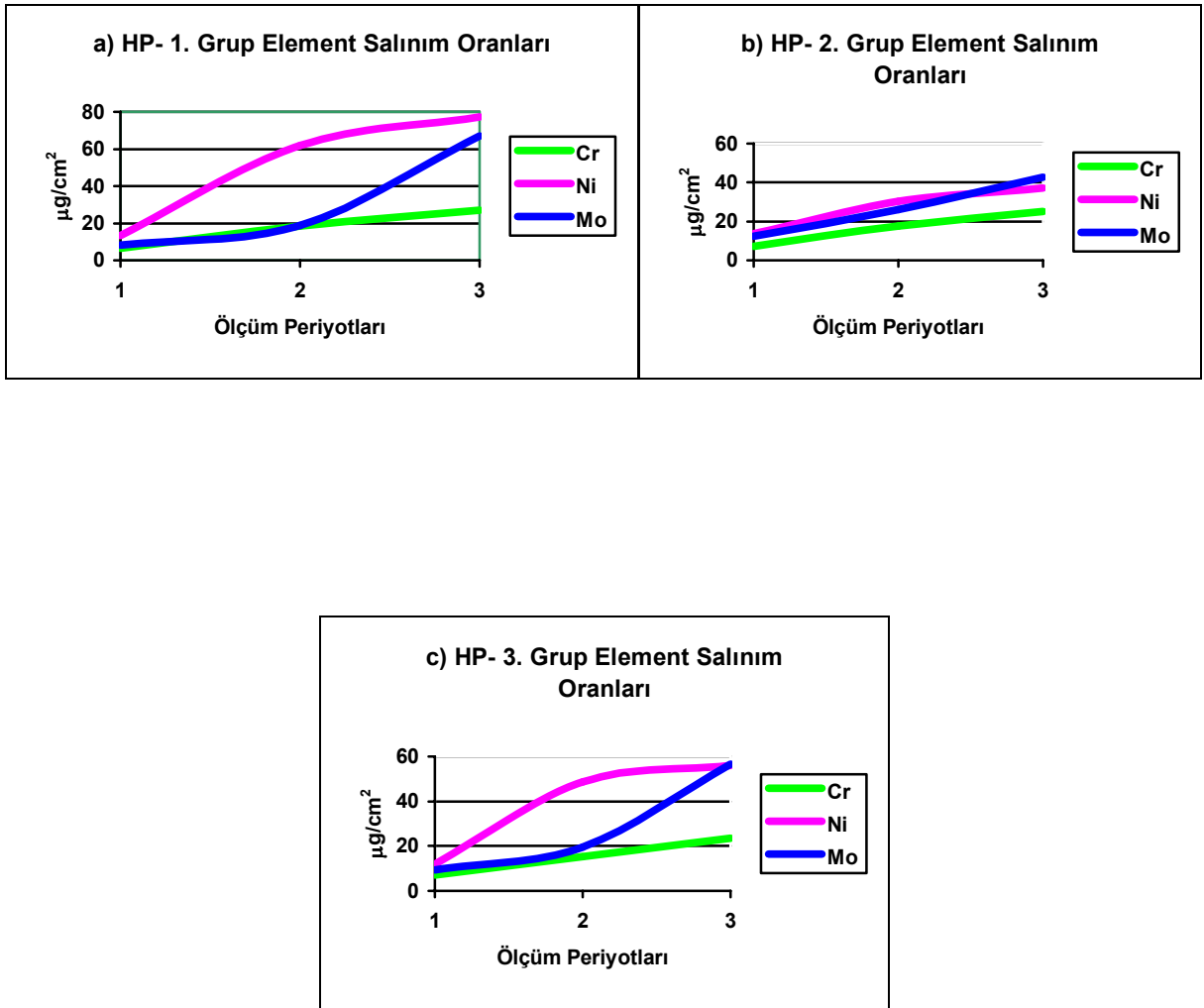
Tablo 4.23. HP uygulamasının deney grupları ve periyotlar arasında oluşturduğu farklar.

Periyotlar (gün)	Gruplar	p değeri	Gruplar	Periyotlar (gün)	p değeri
1. GÜN	1 2	0.084	1. GRUP	1 15*	0.003
	3	1.000		30*	0.039
	2 3	0.276		15 30*	0.011
15. GÜN	1 2*	0.019	2. GRUP	1 15*	0.026
	3	0.502		30*	0.009
	2 3	0.404		15 30*	0.034
30. GÜN	1 2*	0.005	3. GRUP	1 15*	0.027
	3	0.117		30*	0.010
	2 3*	0.049		15 30*	0.021

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Şekil 4.7 a, b ve c’de sırasıyla ilk, ikinci ve üçüncü gruplara ait; Ni, Cr ve Mo elementlerinin zamana (ölçüm periyotlarına) bağlı olarak değişen ES eğrileri görülmektedir. Bütün gruplarda

her 3 elementin de salınım eğrileri zamanla artış göstermiştir. İlk grupta bütün periyotlar boyunca Ni salınımı en yüksek seviyede seyretmiş, bunu Mo ve Cr izlemiştir. Ni, 2. periyoda kadar doğrusal bir artış grafiği sergilemiş, daha sonra sabit bir değere ulaşarak salınımını sürdürmüştür. Mo ise bunun tam tersi olarak, 2. periyoda kadar sabit bir değerle salınmış, daha sonra doğrusal bir artış sergilemiştir (Şekil 4.7 a). Diğer 2 grup için (2. ve 3. gruplar) 3. periyotlarda Mo salınımı, ilk 2 periyotta en yüksek salınım oranını gösteren Ni elementini aşmıştır (Şekil 4.7 b ve c).



Şekil 4.7. a, b, c. HP uygulamasına ait element salınım eğrileri.

HP uygulamasını takiben, 2. bir 30 günlük süre ile PBS içinde bırakılan örneklerdeki salınım miktarları Tablo 4.18’de görülmektedir. Bütün gruplarda, element salınımı oldukça azalma göstermiş ve gruplar 1>3>2 şeklinde sıralanmıştır. Bu ölçüm periyodu için grup 2- 3 dışında, salınım miktarları yönünden diğer gruplar arasında oluşan farklar istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır (Tablo 4.24).

Tablo 4.24. HP uygulamasından sonra 30 gün süreyle PBS’te bırakılan deney grupları arasında oluşan farklar.

	Gruplar	p değeri
60. GÜN	1 2	0.115
	3	0.795
	2 3*	0.001

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Ön işlem yapıldıktan sonra ES testi uygulanan gruplar (AAS/ Salin- HP uygulaması)

Salin- HP uygulaması yapıldığında gruplar;

- 1. gün için 3>1>2,
- 15. gün için 2>1>3,
- 30. gün için 2>1>3 şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.16).

İlk gün için elde edilen değerler 3. grupta diğer 2 gruba oranla daha az ES olduğunu göstermiştir ve 3. grup ile her 2 deney grubu (grup 1 ve 2) arasında oluşan farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). Onbeşinci günde bütün gruplar arasında; 30. günde ise grup 1-3 ve grup 2-3 arasında oluşan farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). Her 3 grup için de periyotlar arasında salınım miktarları yönünden oluşan farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.25, $\alpha = 0.05$).

Tablo 4.25. Salin- HP uygulamasının deney grupları ve periyotlar arasında oluşturduğu farklar.

Periyotlar (gün)	Gruplar	p değeri	Gruplar	Periyotlar (gün)	p değeri
1. GÜN	1 2	0.098	1. GRUP	1 15*	0.013
	3*	0.033		30*	0.014
	2 3*	0.003		15 30*	0.010
15. GÜN	1 2*	0.047	2. GRUP	1 15*	0.006
	3*	0.003		30*	0.009
	2 3*	0.011		15 30*	0.017
30. GÜN	1 2	0.472	3. GRUP	1 15*	0.031
	3*	0.000		30*	0.006
	2 3*	0.003		15 30*	0.006

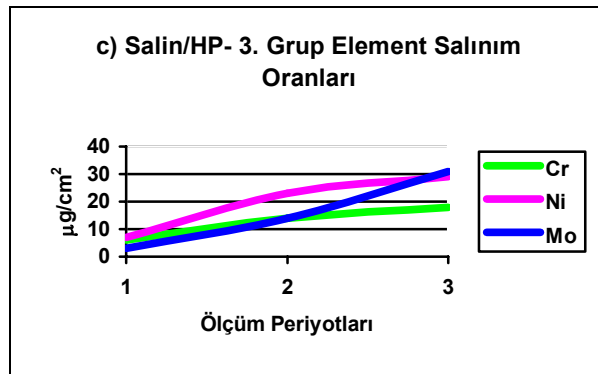
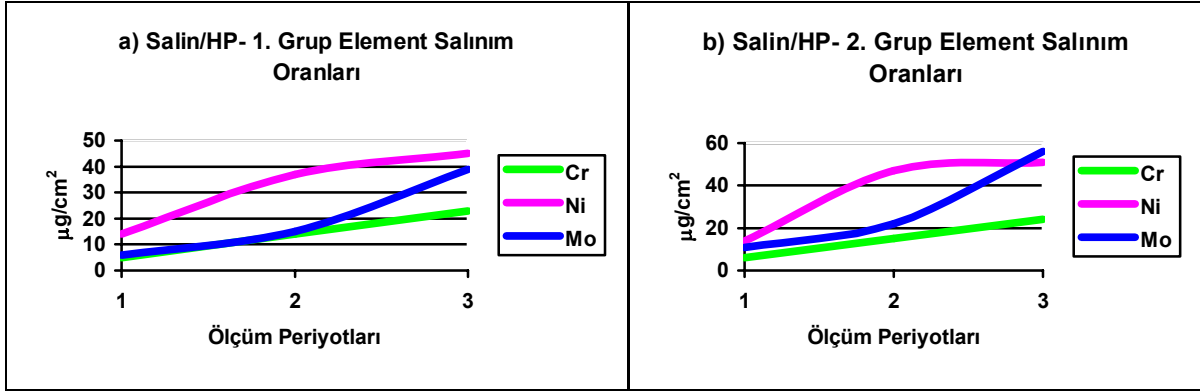
*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Şekil 4.8 a, b ve c’de sırasıyla ilk, ikinci ve üçüncü gruplara ait; Ni, Cr ve Mo elementlerinin zamana (ölçüm periyotlarına) bağlı olarak değişen ES eğrileri görülmektedir. Bütün gruplarda her 3 elementin de salınım eğrileri zamanla artış göstermiştir ve Cr salınımı en az miktarda gerçekleşmiştir. İlk grupta bütün periyotlar boyunca Ni salınımı en yüksek seviyede seyretmiş, 2. ve 3. gruplarda ise 3. periyotlarda Mo salınımı, ilk 2 periyotta en yüksek salınım oranını gösteren Ni elementini aşmıştır (Şekil 4.8 a, b ve c).

Salin- HP uygulamasını takiben, 2. bir 30 günlük süre ile PBS içinde bırakılan örneklerdeki salınım miktarları Tablo 4.18’de görülmektedir. Bütün gruplarda, element salınımı oldukça azalma göstermiş ve gruplar 1>3>2 şeklinde sıralanmıştır. Bütün gruplar arasında 60. gün salınım miktarları arasında oluşan farklar istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır (Tablo 4.26).

Tablo 4.26. Salin- HP uygulamasından sonra 30 gün süreyle PBS'te bırakılan deney grupları arasında oluşan farklar.

	Gruplar	p değeri
60. GÜN	1 2	0.054
	3	0.437
	2 3	0.069



Şekil 4.8. a, b, c. Salin- HP uygulamasına ait element salınım eğrileri.

KP uygulaması

Ön işlem yapılmadan ES testi uygulanan gruplar (AAS/ KP uygulaması)

KP uygulaması yapıldığında gruplar;

- 1. gün için 1>2>3,
- 15. gün için 1>2>3,
- 30. gün için 1>3>2 şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.17).

Bütün ölçüm periyotları için gruplar arasında ve aynı grup için bütün zaman periyotları arasında elde edilen bütün farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.27, $\alpha = 0.05$).

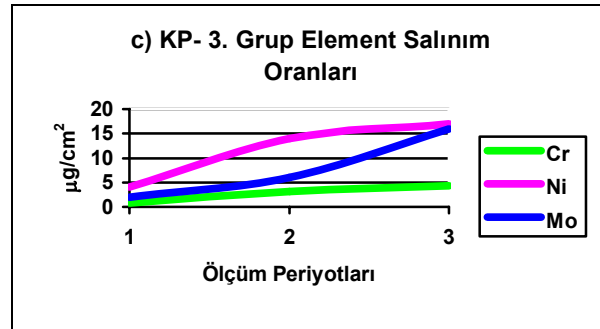
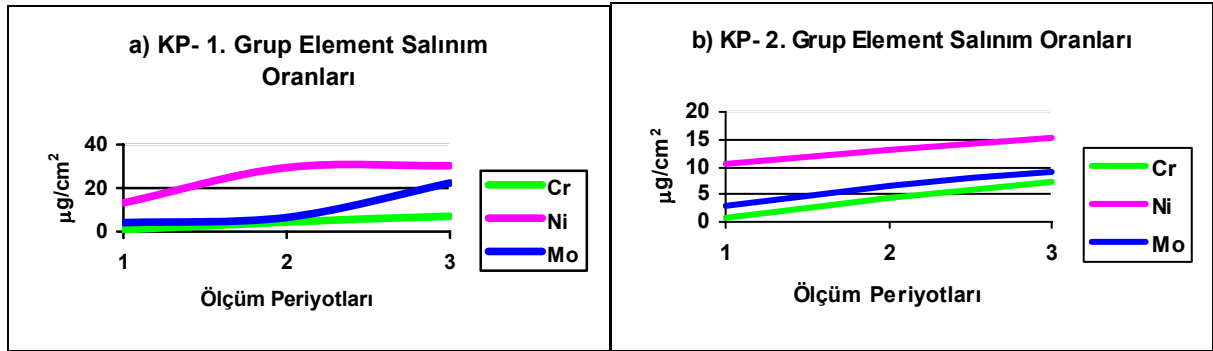
Tablo 4.27. KP uygulamasının deney grupları ve periyotlar arasında oluşturduğu farklar.

Periyotlar (gün)	Gruplar	p değeri	Gruplar	Periyotlar (gün)	p değeri
1. GÜN	1 2*	0.025	1. GRUP	1 15*	0.019
	3*	0.000		30*	0.008
	2 3*	0.001		15 30*	0.017
15. GÜN	1 2*	0.000	2. GRUP	1 15*	0.003
	3*	0.008		30*	0.003
	2 3*	0.011		15 30*	0.012
30. GÜN	1 2*	0.000	3. GRUP	1 15*	0.009
	3*	0.024		30*	0.001
	2 3*	0.040		15 30*	0.011

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Şekil 4.9 a, b ve c'de sırasıyla ilk, ikinci ve üçüncü gruplara ait; Ni, Cr ve Mo elementlerinin zamana (ölçüm periyotlarına) bağlı olarak değişen ES eğrileri görülmektedir. Bütün deney

gruplarında Ni salınımı en yüksek, Cr salınımı ise en düşük miktarda gerçekleşmiştir. Ancak salınım periyotları tamamlandığında, 2. grupta Cr salınımı Mo salınımına, 3. grupta ise Mo salınımı Ni salınımına oldukça yaklaşmakla beraber, elementler için salınım oranları arasındaki sıralama değişmemiştir (Şekil 4.9 a, b ve c).



Şekil 4.9. a, b, c. KP uygulamasına ait element salınım eğrileri.

KP uygulamasını takiben, 2. bir 30 günlük süre ile PBS içinde bırakılan örneklerdeki salınım miktarları Tablo 4.18’de görülmektedir. Bütün gruplarda, element salınımı oldukça azalma göstermiş ve gruplar 1>2>3 şeklinde sıralanmıştır. Grup 2-3 dışındaki, bütün gruplar için 60. gün salınım miktarları arasında oluşan farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.28, $\alpha = 0.05$).

Tablo 4.28. KP uygulamasından sonra 30 gün süreyle PBS'te bırakılan deney grupları arasında oluşan farklar.

	Gruplar	p değeri
60. GÜN	1 2*	0.030
	3*	0.026
	2 3	0.381

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Ön işlem yapıldıktan sonra ES testi uygulanan gruplar (AAS/ Salin- KP uygulaması)

Salin- KP uygulaması yapıldığında gruplar;

- 1. gün için $1 > 3 > 2$,
- 15. gün için $3 > 1 > 2$,
- 30. gün için $3 > 1 > 2$ şeklinde sıralanma göstermiştir (Tablo 4.17).

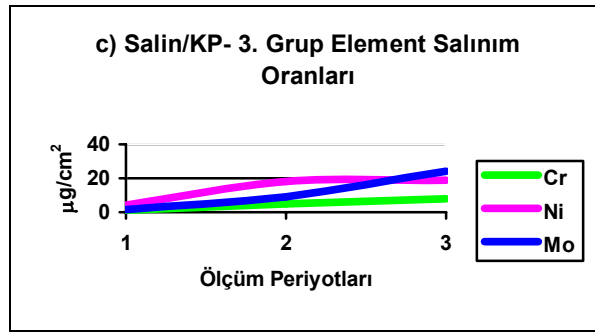
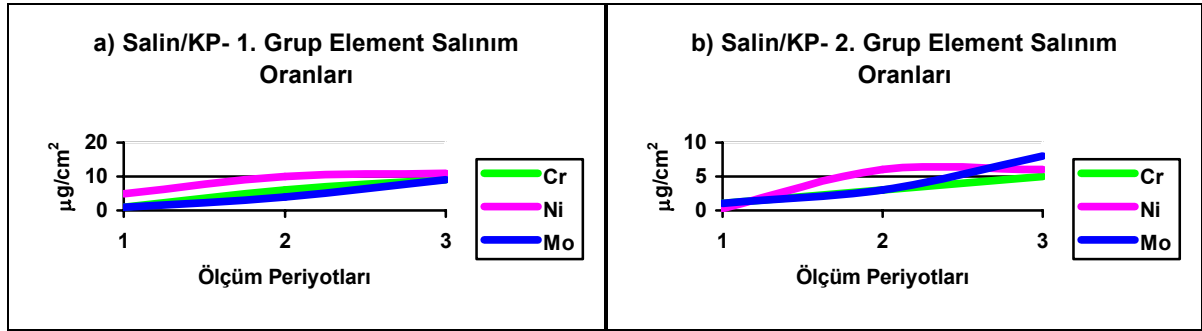
Birinci gün sonunda ES miktarı 2. grup için en düşük değeri sergilemiştir. Birinci ve 3. gruplarda ise birbirine yakın miktarlarda ES gerçekleşmiştir. Grup 1-3 arasında fark istatistiksel olarak önemli bulunmazken; grup 1- 2 ve grup 2-3 arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). Onbeşinci günde bütün gruplar arasında meydana gelen farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). Otuzuncu günde ise grup 1-2 dışındaki gruplarda oluşan farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). Her 3 gruptaki ES miktarları da, önce artarak daha sonra ise azalarak devam etmiştir ve aynı grup için bütün ölçüm periyotları arasında elde edilen bütün farklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.29, $\alpha = 0.05$).

Tablo 4.29. Salin- KP uygulamasının deney grupları ve periyotlar arasında oluşturduğu farklar.

Periyotlar (gün)	Gruplar	p değeri	Gruplar	Periyotlar (gün)	p değeri
1. GÜN	1 2*	0.008	1. GRUP	1 15*	0.013
	3	0.752		30*	0.009
	2 3*	0.000		15 30*	0.041
15. GÜN	1 2*	0.009	2. GRUP	1 15*	0.007
	3*	0.000		30*	0.003
	2 3*	0.000		15 30*	0.031
30. GÜN	1 2	0.951	3. GRUP	1 15*	0.006
	3*	0.003		30*	0.000
	2 3*	0.000		15 30*	0.009

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Şekil 4.10 a, b ve c’de sırasıyla ilk, ikinci ve üçüncü gruplara ait; Ni, Cr ve Mo elementlerinin zamana (ölçüm periyotlarına) bağlı olarak değişen ES eğrileri görülmektedir. Bütün gruplarda Cr, Ni ve Mo elementlerinin salınım eğrileri zamana bağlı olarak artış göstermiştir. İlk grupta en düşük salınımı yapan element başlangıçta Cr, 2. periyotta Mo ve en son periyotta Mo ile çok yakın değerler göstermekle beraber tekrar Cr olmuştur; en yüksek salınım ise her 3 periyotta da Ni elementinde görülmüştür (Şekil 4.10 a). Diğer 2 grupta (2. ve 3. gruplar) Cr salınımı her 3 periyotta da en düşük miktarda gerçekleşmiştir. Başlangıçta Ni salınımları en yüksek miktarda iken, periyotlar tamamlandığında her 2 grupta da Mo salınımı Ni miktarını aşmıştır (Şekil 4.10 b ve c).



Şekil 4.10. a, b, c. Salin- KP uygulamasına ait element salınım eğrileri.

Salin- KP uygulamasını takiben, 2. bir 30 günlük süre ile PBS içinde bırakılan örneklerdeki salınım miktarları Tablo 4.18’de görülmektedir. Bütün gruplarda, element salınımı oldukça azalma göstermiş ve gruplar $3>1>2$ şeklinde sıralanmıştır. Grup 2 için bu uygulamadaki salınan elementler deteksiyon limitlerinin dışında kalmıştır. Grup 1- 2 dışındaki, diğer gruplar arasında 60. gün salınım miktarları için oluşan farklar (Tablo 4.30) istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır ($\alpha = 0.05$).

Tablo 4.30. Salin- KP uygulamasından sonra 30 gün süreyle PBS'te bırakılan deney grupları arasında oluşan farklar.

	Gruplar		p değeri
60. GÜN	1	2*	0.001
		3	0.585
	2	3	0.062

*Gruplar arasında istatistiksel olarak önem gösteren farklar belirlenmiştir.

Kullanılan solüsyonun etkisi

İstatistiksel analizlerin güvenilirliğinin sağlanabilmesi açısından karşılaştırmalar, 30. gün verileri (Tablo 4.31) üzerinden yapılmıştır (Tablo 4.32). Tablo 4.31'de farklı uygulamalara bağlı olarak deney gruplarından elde edilen ES miktarları görülmektedir. İkinci 30 günlük PBS uygulamaları ve pozitif kontrol grupları için elde edilen değerler Tablo 4.33'te gösterilmiştir.

İlk 30 günlük periyot

Tablo 4.31. Farklı uygulamalara bağlı olarak deney gruplarından elde edilen (30. gün sonuçları) ES ortalama değerleri ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

	PBS	Salin- PBS	HP	Salin- HP	KP	Salin- KP
1. Grup	4.884	18.355	171.198	107.013	59.704	28.606
2. Grup	12.842	10.175	105.245	129.904	31.665	19.746
3. Grup	14.543	16.627	136.292	77.239	36.803	50.71

Tablo 4.32. Farklı solüsyon uygulamalarına (ilk 30 gün) göre istatistiksel önem gösteren deney grupları.

	PBS	Salin- PBS	Salin- HP	KP
HP	# * †		# *	# * †
Salin- HP		# * †		
KP	# * †			
Salin- KP		* †	# * †	#
PBS		Fark yok.		

1. Grup için; * 2. Grup için; † 3. Grup için istatistiksel fark belirlenmiştir.

Isıl işlem görmemiş örnekler (1. Grup)

- PBS uygulamasına göre Salin- PBS uygulaması sonucu ES miktarında meydana gelen artış (yaklaşık 3.5 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.
- HP uygulamasına göre Salin- HP uygulandığında element salınımindaki azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- Salin- KP uygulaması, KP'nin direkt uygulandığı koşula göre ES miktarını yaklaşık 2 kat azaltmıştır. Oluşan bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- HP uygulaması pozitif kontrol grubuna (PBS) göre, ES miktarını yaklaşık 35 kat arttırmıştır ve bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). Salin- HP uygulaması sonucu Salin- PBS uygulamasına göre ES miktarında meydana gelen artış (yaklaşık 6 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- PBS uygulamasına göre KP uygulandığında element salınımlarında gözlenen artış, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$); Salin- KP ile Salin- PBS uygulamaları arasında ise Salin- KP için beliren artış, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.
- HP uygulamasına göre KP uygulandığında oluşan azalma (yaklaşık 3 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- Salin- HP uygulaması, Salin- KP uygulamasına göre element salınımlarını yaklaşık 4 kat arttırmıştır; oluşan bu fark, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.31 ve Tablo 4.32, $\alpha = 0.05$).

Ortalama bir sıcaklık değeri ile ısı işlem uygulanan örnekler (2. Grup)

- PBS uygulamasına göre Salin- PBS uygulaması sonucu ES miktarında meydana gelen azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

- b) HP uygulaması ile Salin- HP uygulaması arasında oluşan fark (artma), istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- c) Salin- KP uygulaması, KP'nin direkt uygulandığı koşula göre ES miktarını yaklaşık 1.5 kat azaltmasına rağmen, oluşan bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.
- d) HP uygulaması pozitif kontrol grubuna (PBS) göre, ES miktarını yaklaşık 8 kat arttırmıştır ve bu fark, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). Salin- HP uygulaması sonucu Salin- PBS uygulamasına göre ES miktarında meydana gelen artış (yaklaşık 16 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- e) KP ile PBS ve Salin- KP ile Salin- PBS uygulamaları arasında oluşan farklar, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- f) HP uygulamasına göre KP uygulandığında oluşan azalma (yaklaşık 3 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- g) Salin- HP uygulaması, Salin- KP uygulamasına göre element salınımını yaklaşık 7 kat arttırmıştır; oluşan bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.31 ve Tablo 4.32, $\alpha = 0.05$).

Porselen fırınlama siklusunun tamamen yansıtıldığı örnekler (3. Grup)

- a) PBS uygulamasına göre Salin- PBS uygulaması sonucu ES miktarında meydana gelen artma (yaklaşık 1.5 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.
- b) HP uygulaması ile Salin- HP uygulaması arasında oluşan fark (azalma), istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.
- c) Salin- KP uygulaması, KP'nin direkt uygulandığı koşula göre ES miktarını arttırmasına rağmen, oluşan bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.
- d) HP uygulaması pozitif kontrol grubuna (PBS) göre, ES miktarını yaklaşık 9.5 kat arttırmıştır ve bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$). Salin- HP uygulaması sonucu Salin- PBS uygulamasına göre ES miktarında meydana gelen artış (yaklaşık 8 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- e) KP ile PBS ve Salin- KP ile Salin- PBS uygulamaları arasında oluşan farklar, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- f) HP uygulamasına göre KP uygulandığında oluşan azalma (yaklaşık 4 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- g) Salin- HP uygulaması, Salin- KP uygulamasına göre element salınımını arttırmıştır; oluşan bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur (Tablo 4.31 ve Tablo 4.32, $\alpha = 0.05$).

İkinci 30 günlük periyot (PBS içinde)

Bu periyot için elde edilen değerlerin karşılaştırılmasında kullanılacak olan pozitif kontrol grupları, ilk 30 gün için kullanılanla aynıdır. Çünkü bu periyot ikinci 30 gün olarak ifade edilse de deney solüsyonlarının uygulanmasından sonraki aşamada, ilk 30 günlük periyodun verilerinden bağımsız olarak yeni değerler elde edilerek hesaplamalar yapılmıştır (Tablo 4.33).

Tablo 4.33. Pozitif kontrol grupları ve ikinci 30 günlük PBS uygulamaları için elde edilen ES ortalama değerleri ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

	PBS	Salin- PBS	HP	Salin- HP	KP	Salin- KP
1. Grup	4.884	18.355	2.915	1.284	1.675	0.575
2. Grup	12.843	10.175	0.539	0.324	0.091	0
3. Grup	14.543	16.627	2.200	0.842	0.007	0.890

İkinci 30 gün için farklı solüsyon uygulamalarına göre istatistiksel önem gösteren deney grupları, Tablo 4.34'te görülmektedir.

Tablo 4.34. Farklı solüsyon uygulamalarına (ikinci 30 gün) göre istatistiksel önem gösteren deney grupları.

	PBS	Salin- PBS	Salin- HP	KP
HP			†	†
Salin- HP		* †		
KP	* †			
Salin- KP		* †		
PBS				

* 2. Grup için; † 3. Grup için istatistiksel fark belirlenmiştir.

Isıl işlem görmemiş örnekler (1. Grup)

a) PBS uygulamasına göre Salin- PBS uygulaması sonucu ES miktarında meydana gelen artış (yaklaşık 3.5 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

b) HP uygulamasına göre Salin- HP uygulandığında element salınımındaki azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

c) Salin- KP uygulaması, KP'nin direkt uygulandığı koşula göre ES miktarını yaklaşık 3 kat azaltmıştır. Oluşan bu fark, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

d) HP uygulaması pozitif kontrol grubuna (PBS) göre, ES miktarını yaklaşık 2 kat azaltmıştır, fakat bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır; Salin- HP uygulaması sonucu Salin- PBS uygulamasına göre ES miktarında meydana gelen azalma (yaklaşık 14 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

e) PBS uygulamasına göre KP uygulandığında element salınımında gözlenen yaklaşık 3 kat azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır; Salin- KP ile Salin- PBS uygulamaları arasında ise Salin- PBS için beliren artış (yaklaşık 32 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

f) HP uygulamasına göre KP uygulandığında oluşan azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

g) Salin- HP uygulaması, Salin- KP uygulamasına göre element salınımını arttırmıştır; oluşan bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır (Tablo 4.33 ve Tablo 4.34).

Ortalama bir sıcaklık değeri ile ısı işlem uygulanan örnekler (2. Grup)

a) PBS uygulamasına göre Salin- PBS uygulaması sonucu ES miktarında meydana gelen azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

b) HP uygulamasına göre Salin- HP uygulandığında element salınımındaki azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

c) Salin- KP uygulaması, KP'nin direkt uygulandığı koşula göre ES miktarını azaltmıştır. Oluşan bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

d) HP uygulaması pozitif kontrol grubuna (PBS) göre, ES miktarını yaklaşık 7 kat azaltmıştır, fakat bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır; Salin- HP uygulaması sonucu Salin- PBS uygulamasına göre ES miktarında meydana gelen azalma (yaklaşık 24 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).

e) PBS uygulamasına göre KP uygulandığında element salınımında gözlenen azalma istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$); Salin- KP ile Salin- PBS uygulamaları arasında ise Salin- PBS için beliren artış, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).

f) HP uygulamasına göre KP uygulandığında oluşan azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.

g) Salin- HP uygulaması, Salin- KP uygulamasına göre element salınımını yaklaşık 2 kat arttırmıştır; oluşan bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır (Tablo 4.33 ve Tablo 4.34).

Porselen fırınlama siklusunun tamamen yansıtıldığı örnekler (3. Grup)

- a) PBS uygulamasına göre Salin- PBS uygulaması sonucu ES miktarında meydana gelen artış, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.
- b) HP uygulamasına göre Salin- HP uygulandığında element salınımindaki yaklaşık 3 kat azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- c) Salin- KP uygulaması, KP'nin direkt uygulandığı koşula göre ES miktarını arttırmıştır. Oluşan bu fark, istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır.
- d) HP uygulaması pozitif kontrol grubuna (PBS) göre, ES miktarını yaklaşık 2 kat azaltmıştır, fakat bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır; Salin- HP uygulaması sonucu Salin- PBS uygulamasına göre ES miktarında meydana gelen azalma (yaklaşık 20 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- e) PBS uygulamasına göre KP uygulandığında element salınımlarında gözlenen azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$); Salin- KP ile Salin- PBS uygulamaları arasında ise Salin- PBS için belirgin artış (yaklaşık 19 kat), istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- f) HP uygulamasına göre KP uygulandığında oluşan azalma, istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($\alpha = 0.05$).
- g) Salin- HP uygulaması, Salin- KP uygulamasına göre element salınımlarını azaltmıştır; oluşan bu fark istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır (Tablo 4.33 ve Tablo 4.34).

Ağız koşullarında bir metalin korozyon davranışı ve biyolojik yönden uyumluluğu hakkında yorum yapılması aşamasında, o metalden salınan elementlerin miktarları gündeme gelmektedir. Daha az ES yapan metal hem korozyon davranışı hem de biyoyumluluk açısından daha olumludur. Aşağıda özetlenmiş olan AAS bulgularında gruplar, ES miktarlarına göre sıralanarak yorumlanmıştır. İstatistiksel olarak önemli bulunan gruplar hakkında yorum yaparken p değerinden, istatistiksel olarak önemli bulunmayan gruplar hakkında yorum yaparken ise ortalama değerlerden yararlanılmıştır.

ES analizlerinden elde edilen veriler şu şekilde özetlenebilir;

1) Ön işlem uygulaması sonucu deney grupları toplam kütle salınımı değerleri yönünden 1>2>3 şeklinde sıralanmışlardır (Tablo 4.14).

2) Aynı elektrolit ortamında farklı deney gruplarından ve farklı zaman periyotları için elde edilen ES miktarlarına göre grup ortalamaları esas alındığında aşağıdaki değerlendirmeler yapılmıştır.

a) Farklı ölçüm periyotları açısından değerlendirme (zamanın etkisi):

Bütün uygulamalarda (PBS, Salin- PBS, HP, Salin- HP, KP ve Salin- KP) bütün deney grupları için (grup 1, 2 ve 3) ilk 30 günlük 3 ölçüm periyodu (1. gün, 15. gün ve 30. gün) şu şekilde sıralanmıştır;

$$30. \text{ gün} > 15. \text{ gün} > 1. \text{ gün}$$

Buna göre, solüsyon tipinden bağımsız olarak ES zamanla orantılı olarak artış göstermiştir (Tablo 4.15, Tablo 4.16 ve Tablo 4.17).

b) Farklı deney grupları açısından değerlendirme (ısı işlemin etkisi):

PBS, Salin- PBS, HP, Salin- HP, KP ve Salin- KP uygulamalarının ilk 30 günlük 3 ölçüm periyodu (1. gün, 15. gün ve 30. gün) esas alındığında deney gruplarının toplam kütle salınımlarına ilişkin ortalama değerleri Tablo 4.35'te sıralanmıştır.

Tablo 4.35. Farklı uygulamalar ve ölçüm periyotları için deney gruplarının toplam kütle salınım ortalama değerlerinin büyükten küçüğe doğru sıralanması.

Uygulama	PBS	Salin- PBS	HP	Salin- HP	KP	Salin- KP
----------	-----	------------	----	-----------	----	-----------

Periyot		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
Sıralama	I	3	3	3	1	1	1	2	1	1	2	2	2	1	1	1	1	3	3
		g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
	II	2	2	2	3	3	3	1	3	3	1	1	1	2	2	3	3	1	1
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
	III	1	1	1	2	2	2	3	2	2	3	3	3	3	3	2	2	2	2
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g

- PBS uygulamasında her 3 ölçüm periyodu için de siklus şeklinde ısıtma işlemi uygulanan örneklerde en fazla, ısıtma işlemi uygulanmayan örneklerde en az ES görülmüştür. Başka bir ifadeyle korozyona en yatkın olan grup 3. grup, en dirençli olan ise 1. gruptur.

- Salin- PBS uygulamasında her 3 ölçüm periyodu için de ısıtma işlemi uygulanmayan örneklerde en fazla, ortalama bir değerle ısıtma işlemi uygulanan örneklerde en az ES görülmüştür.

- HP uygulamasında ilk ölçüm periyodunda gruplar arasında belirgin fark istatistiksel olarak önemli olmadığı için; ısıtma işlemi uygulanmayan örneklerde en fazla, ortalama bir değerle ısıtma işlemi uygulanan örneklerde en az ES olduğu söylenebilir.

- Salin- HP uygulamasında her 3 ölçüm periyodu için de ortalama bir değerle ısıtma işlemi uygulanan örneklerde en fazla, tekrarlanan ısıtma işlemi uygulanan örneklerde en az ES görülmüştür.

- KP uygulamasında ısıtma işlemi uygulanmayan örneklerde en fazla, siklus şeklinde ısıtma işlemi uygulanan örneklerde en az ES görülmüştür.

- Salin- KP uygulaması için, ilk ölçüm periyodunda 1. ile 3. gruplar arasında belirgin fark istatistiksel olarak önemli olmadığı için; siklus şeklinde ısıtma işlemi uygulanan örneklerde en fazla, ortalama bir değerle ısıtma işlemi uygulanan örneklerde en az ES olduğu söylenebilir.

İkinci 30 günlük ölçüm periyodunda ise gruplar şu şekilde sıralanmışlardır (Tablo 4.18);

HP için: $1 > 3 > 2$

KP için: $1 > 2 > 3$

Salin- HP için: $1 > 3 > 2$

Salin- KP için: $3 > 1 > 2$

Bu ölçüm periyodunda (ikinci 30 gün) hiçbir uygulamada gruplar arasında istatistiksel bir fark oluşmadığı için, sonuçların yorumlanması aşamasında Salin- KP uygulamasında 1 ve 3. grup arasındaki ES miktarındaki küçük fark dikkate alınmamıştır.

Ön işlem yapılmayan uygulamalar için deney gruplarındaki sıralanmanın ilk 30 günlük değerlendirme sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

3) Farklı elektrolit ortamlarında aynı deney gruplarından elde edilen ES miktarlarına (30. gün) göre grup ortalamaları esas alındığında (ES oluşturma özellikleri açısından elektrolitin etkisi) deney grupları aşağıdaki gibi sıralanmıştır;

İstatistiksel analizler 30. gün verileri üzerinden yapıldığı için yorumlar, bu periyot esas alınarak yapılmıştır (Tablo 4.36, Şekil 4.11 a, b ve c). Şekil 4.11’de ilk 2 ölçüm periyodu için ortalama değerler esas alınmıştır.

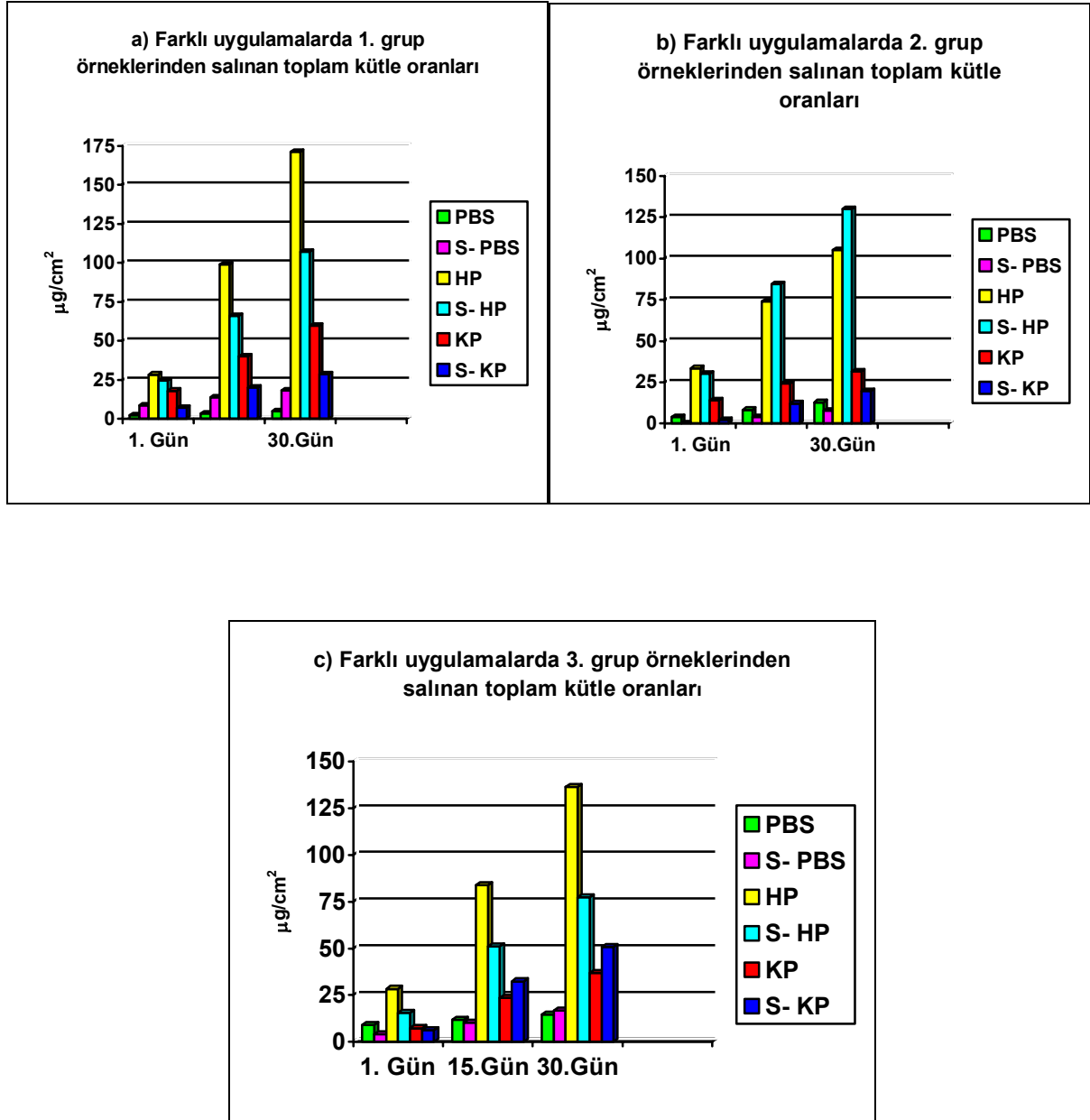
Tablo 4.36. Deney gruplarına göre farklı uygulamalar (30. gün) için toplam salınım ortalama değerlerinin büyükten küçüğe doğru sıralanması.

	1. GRUP	2. GRUP	3. GRUP
I	HP	Salin- HP	HP
II	Salin- HP	HP	Salin- HP
III	KP	KP	Salin- KP
IV	Salin- KP	Salin- KP	KP
V	Salin- PBS	PBS	Salin- PBS
VI	PBS	Salin- PBS	PBS

Buna göre;

- Ağartma ajanı uygulamaları ön işlemde bağımsız olarak, ES miktarlarını arttırmıştır.
- Her 3 grup için de PBS ile Salin- PBS uygulamaları arasında istatistiksel olarak fark olmaması sebebiyle ön işlem sonrası PBS uygulamasının genellikle ES miktarını arttırdığı söylenebilir.
- HP uygulaması Salin- HP uygulamasına göre ES miktarını genellikle arttırmıştır.
- KP uygulaması ile Salin- KP uygulaması arasında 3. grupta istatistiksel bir fark bulunmaması (Tablo 4.32) sebebiyle KP uygulamasının daha fazla element salınımına neden olduğu ifade edilebilir.

- HP uygulaması KP'ye göre, Salin- HP uygulaması ise Salin- KP'ye göre ES miktarını arttırmıştır. Bu bilgilere göre HP solüsyonunun ön işlemden bağımsız olarak, KP solüsyonundan daha fazla korozyon oluşturma özelliğine sahip olduğu söylenebilir (Tablo 4.36, Şekil 4.11 a, b ve c).



Şekil 4.11. a, b, c. ES miktarlarına göre, her deney grubu için farklı uygulamaların etkisi.

Deney gruplarında, ilk 30 günlük periyotlar tamamlandıktan sonra ikinci bir 30 gün süre ile uygulanan 0.1 M PBS içindeki salınım miktarları Tablo 4.37'de gösterilmiştir.

Tablo 4.37. İlk 30 günlük test periyodu sonrası, ikinci 30 günlük periyotta PBS'te elde edilen toplam kütle salınımı ortalama değerlerine göre önceden uygulanmış farklı solüsyonların etkisi.

	1. GRUP	2. GRUP	3. GRUP
I	HP	HP	HP
II	KP	Salin- HP	Salin- KP
III	Salin- HP	KP	Salin- HP
IV	Salin- KP	Salin- KP	KP

Buna göre,

HP uygulamalarından sonra ön işlemden bağımsız olarak örnekler biyolojik ortamı taklit eden bir solüsyona alındığında oluşan ES, KP uygulamalarındakine göre daha fazla bulunmuştur (Tablo 4.34 ve Tablo 4.37).

SP ve ES testleri arasında uyum analizi:

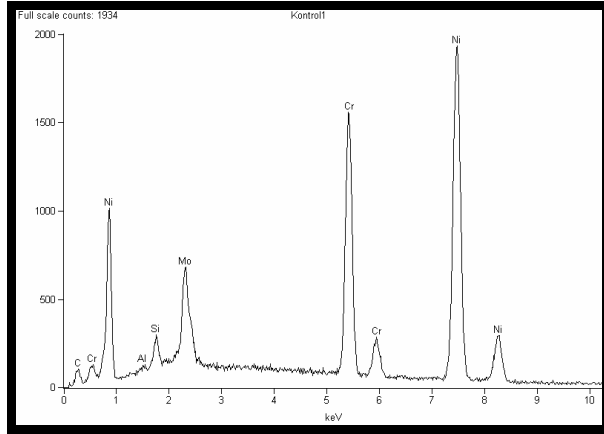
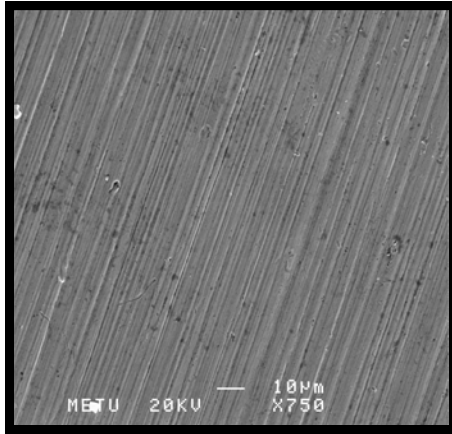
SP gruplarından ve ES gruplarından elde edilen verilerin birbirleri ile uyumlu olup olmadıklarını tespit etmek amacıyla Pearson korelasyon katsayısının (r) kullanıldığı, Basit Doğrusal Regresyon ve Korelasyon Analizi ($\alpha = 0.01$) (Özdamar, 2004) sonucunda sadece ön işlemden sonra uygulanan KP elektroliti içinde SP ve ES testlerine tabi tutulan gruplar (SP/ Salin- KP ile AAS/ Salin- KP) arasında istatistiksel ve sayısal bir korelasyonun bulunduğu ($\alpha = 0.01$), diğer gruplarda ise bulunmadığı bulgulanmıştır. Bu sebeple, bulguların yorumlanması aşamasında SP ve ES grupları ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

SEM/ EDS Bulguları:

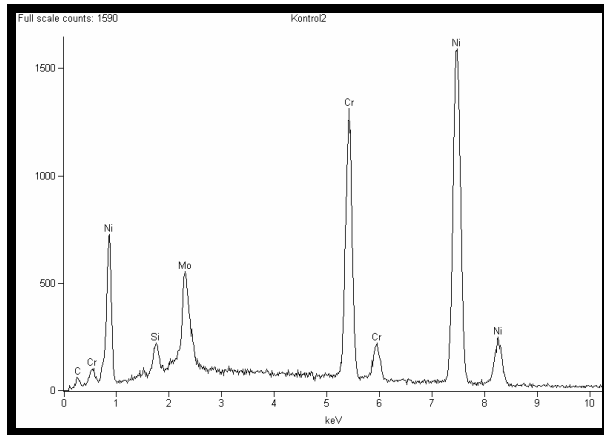
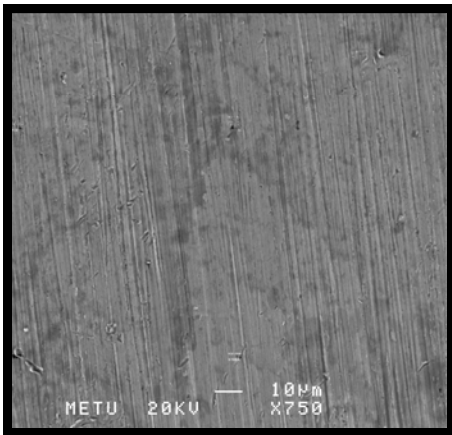
Testlerden önce kontrol gruplarında, ön işlem yapılmadan gerçekleştirilen SP ve ES testleri (30. gün) sonrası ise deney gruplarında yapılmış olan SEM ve EDS analizlerinin sonuçları şu şekildedir:

Testlerden Önce Yapılan SEM/ EDS Analizleri:

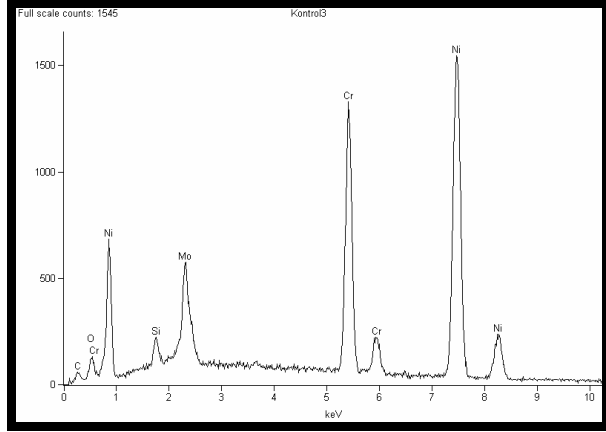
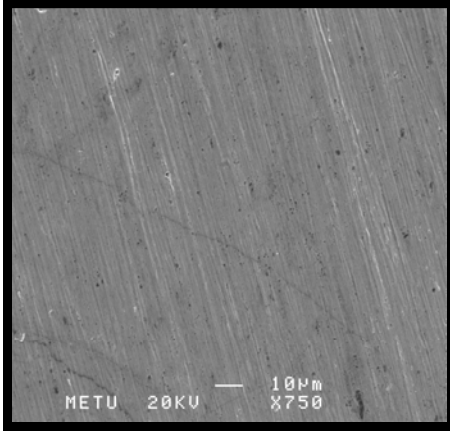
Testlerden önce yapılan SEM/ EDS analizlerinden elde edilen görüntüler ve grafikler Resim 4.1-4.3 ve Şekil 4.12- 4.14'te yer almıştır.



Resim 4.1 ve Şekil 4.12. Birinci gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).



Resim 4.2 ve Şekil 4.13. İkinci gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).



Resim 4.3 ve Şekil 4.14. Üçüncü gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).

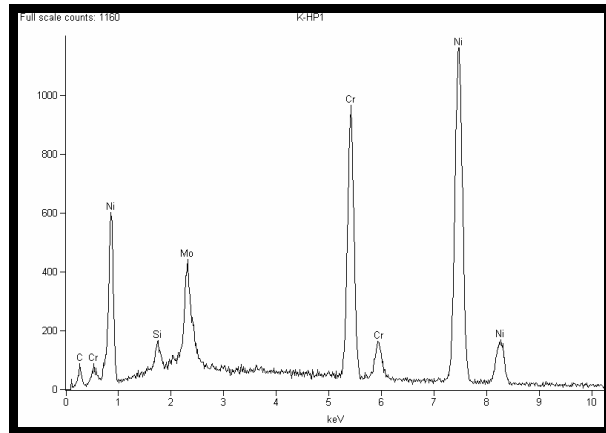
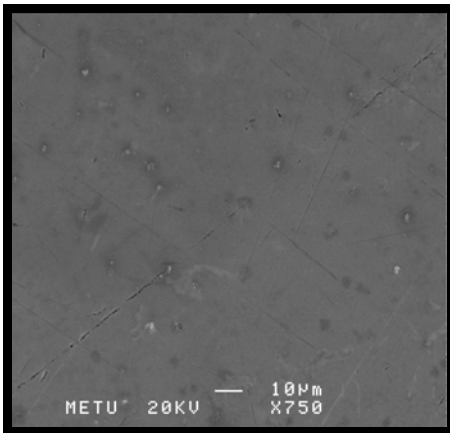
Testlerden önce kontrol gruplarından alınan SEM görüntüleri, 3 grubun da hemen hemen benzer özellikte yüzey yapısı sergilediğini göstermiştir. Bütün örnek yüzeylerinde polisaj izlerinin oldukça belirgin olduğu görülmüştür.

Testlerden Sonra Yapılan SEM/ EDS Analizleri:

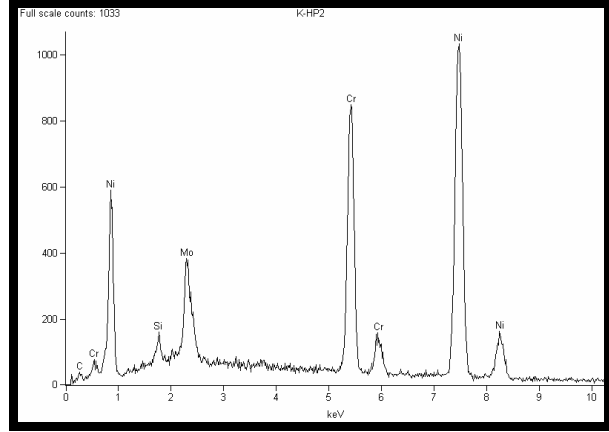
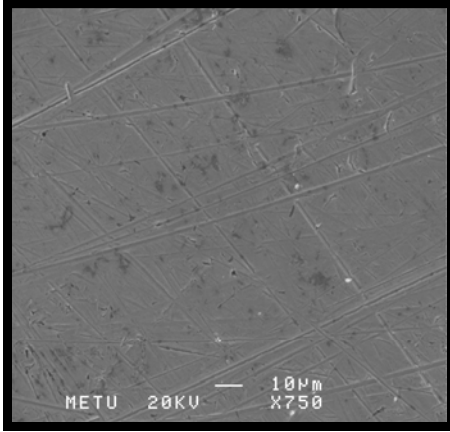
SP testleri sonrası analizler:

HP Uygulaması:

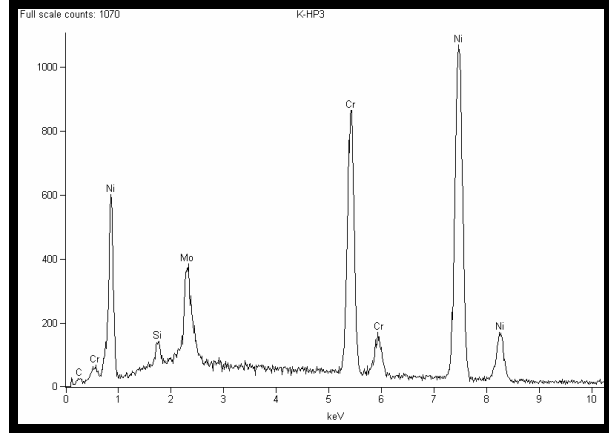
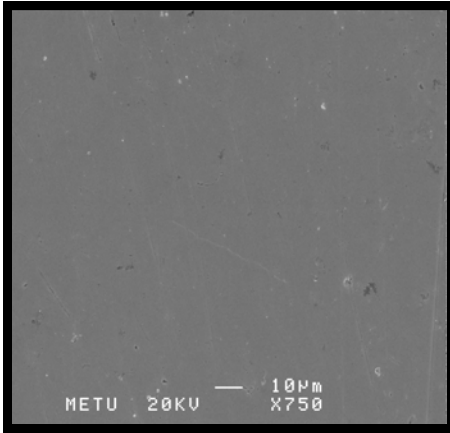
Testlerden önce yapılan SEM/ EDS analizlerinden elde edilen görüntüler ve grafikler Resim 4.4-4.6 ve Şekil 4.15- 4.17’de yer almıştır.



Resim 4.4 ve Şekil 4.15. SP/ HP uygulamasındaki 1. gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).



Resim 4.5 ve Şekil 4.16. SP/ HP uygulamasındaki 2. gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).



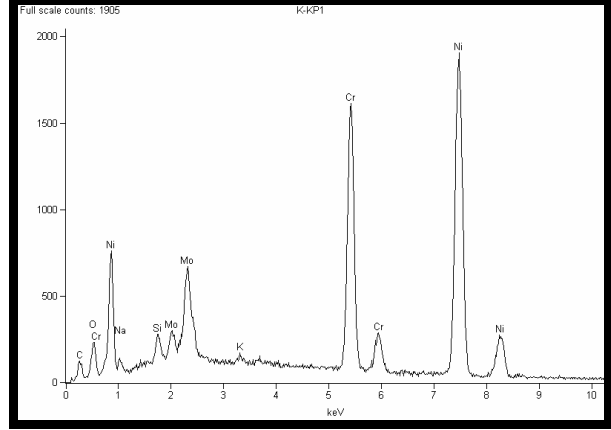
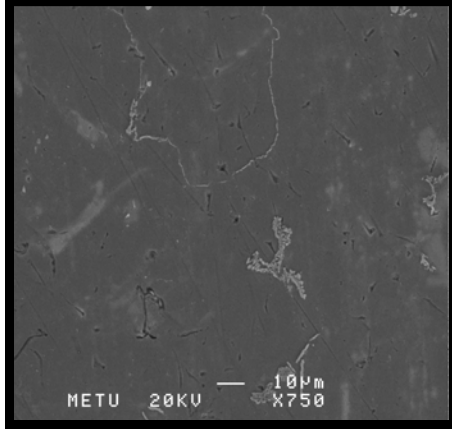
Resim 4.6 ve Şekil 4.17. SP/ HP uygulamasındaki 3. gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).

HP elektroliti içinde SP testi yapılan örneklerde en fazla yüzey erozyonu 3. grupta (Resim 4.6), en azı ise 2. grupta (Resim 4.5) görülmüştür. Kontrol grubu örneklerinde izlenen polisaj izleri (Resim 4.1- 4.3) SP/ HP uygulamasından sonra hemen hemen kaybolmuştur.

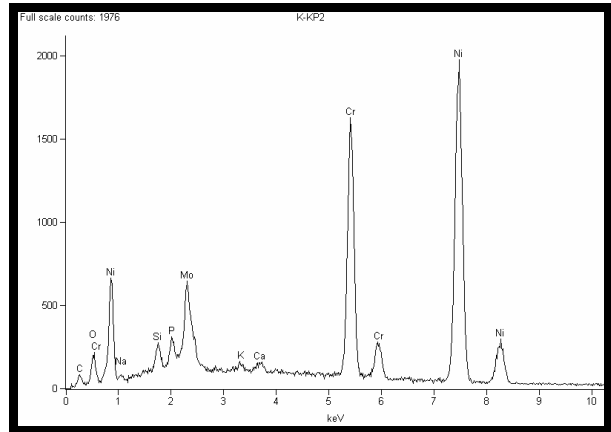
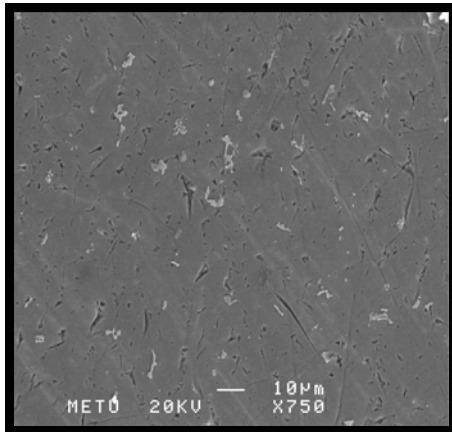
KP Uygulaması:

KP elektroliti içinde SP testi yapılan her 3 gruba ait örneklerde de, kontrol gruplarında görülen polisaj izleri (Resim 4.1- 4.3) kaybolmuştur. Yüzey erozyonu en fazla 1. grupta gerçekleşmiştir (Resim 4.7); 2. ve 3. gruplara ait örnekler benzer özellikler sergileseler de 2. gruba ait örnekteki (Resim 4.8) polisaj izleri, 3. gruba (Resim 4.9) oranla daha belirgindir.

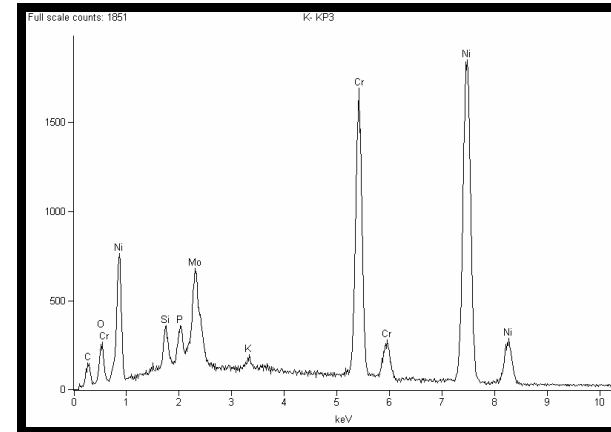
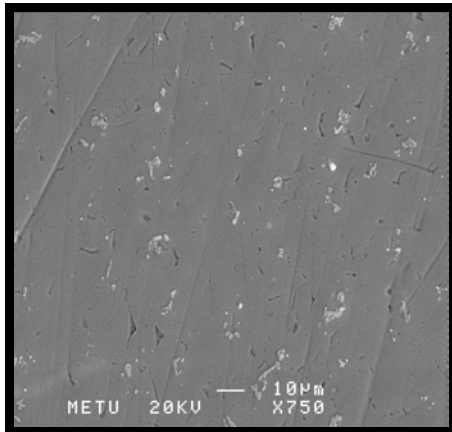
Birinci grupta selektif çözünme bölgeleri görülmüştür; diğer 2 grupta ise daha homojen bir korozyon gerçekleşmiştir. SP/ HP uygulaması yapılan örnekler (Resim 4.4- 4.6) ile karşılaştırıldığında her 3 grubun da daha az yüzey erozyonu sergilediği görülmüştür.



Resim 4.7 ve Şekil 4.18. SP/ KP uygulamasındaki 1. gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).



Resim 4.8 ve Şekil 4.19. SP/ KP uygulamasındaki 2. gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).

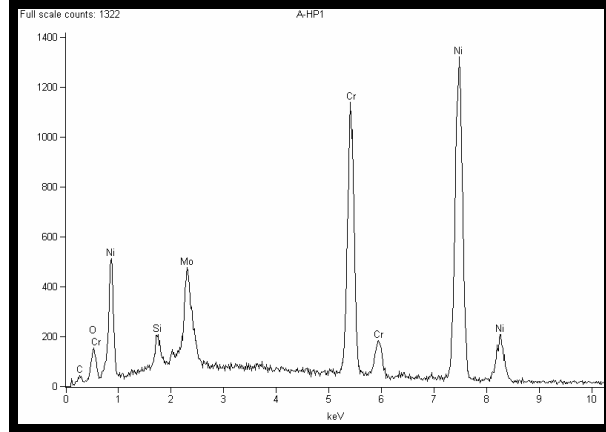
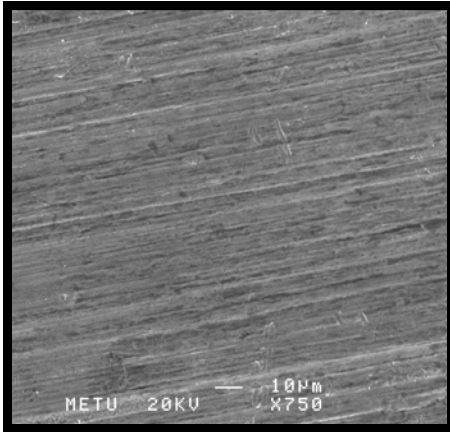


Resim 4.9 ve Şekil 4.20. SP/ KP uygulamasındaki 3. gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).

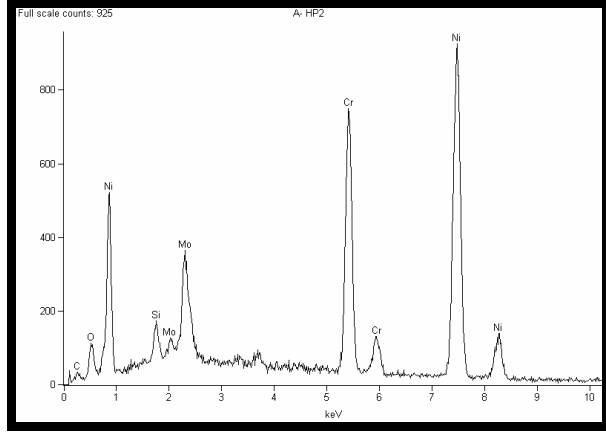
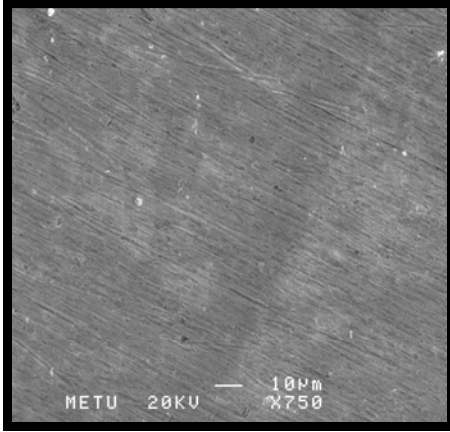
ES Testleri Sonrası Analizler:

HP Uygulaması:

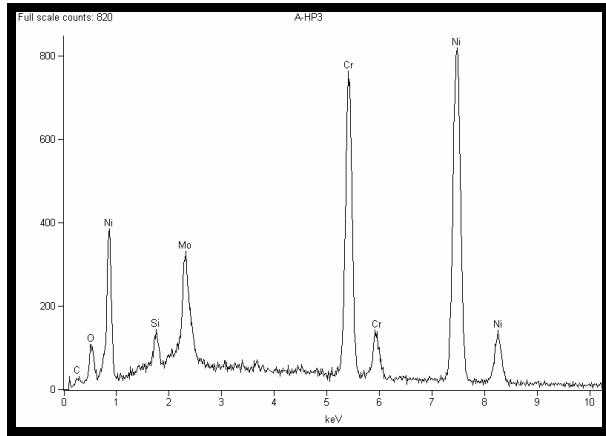
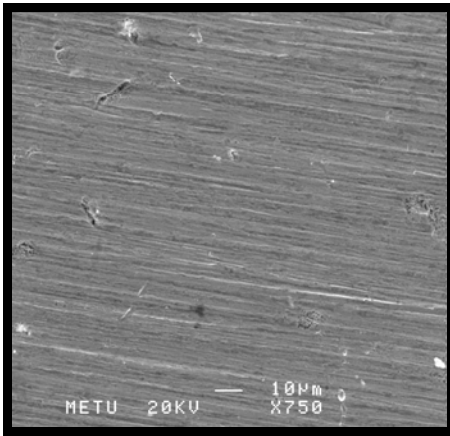
HP elektroliti içinde ES testi yapılan 1. ve 3. grup örneklerinde çok az miktarda yüzey erozyonu görülmekle beraber yüzeyler (Resim 4.10 ve Resim 4.12), kontrol grupları ile benzer özellikler sergilemiştir. İkinci gruba ait örnek yüzeyinde ise kontrol grubuna oranla belirgin bir şekilde farklılık belirmiştir (Resim 4.11). Birinci ve 3. gruplarda daha homojen bir korozyon özelliği görülürken, 2. grupta polisaj izlerinin oldukça az belirgin hale gelmesi ve seçici çözünme bölgelerinin varlığı dikkat çekmiştir. Resim 4.13'te 2. grup örneğine ait farklı bir büyültme oranı ile alınmış SEM görüntüsü, HP uygulamasının, ortalama bir değerle fırınlama işlemi yapılmış örneğin oksit tabakası üzerinde, çok sayıda seçici çözünme bölgesi oluşturmak yoluyla oluşturduğu olumsuz etkiyi daha net bir şekilde ortaya koymuştur.



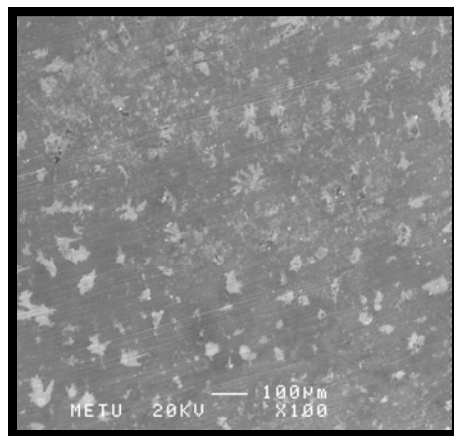
Resim 4.10 ve Şekil 4.21. AAS/ HP uygulamasındaki 1. gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).



Resim 4.11 ve Şekil 4.22. AAS/HP uygulamasındaki 2. gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).



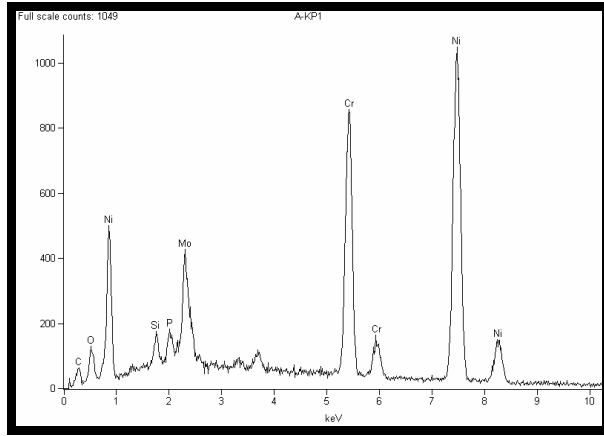
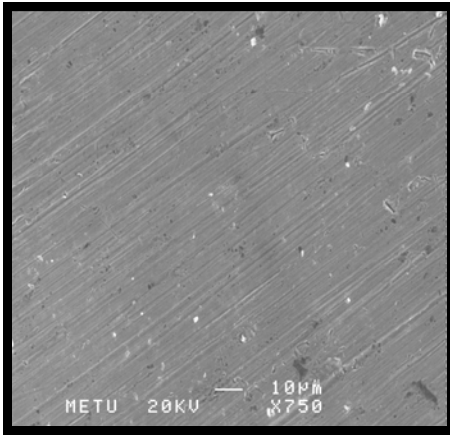
Resim 4.12 ve Şekil 4.23. AAS/ HP uygulamasındaki 3. gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).



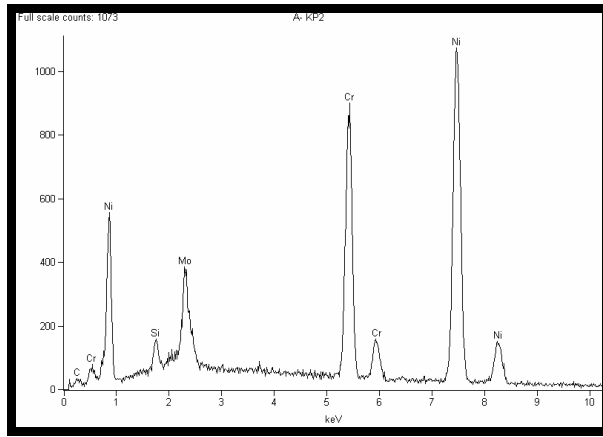
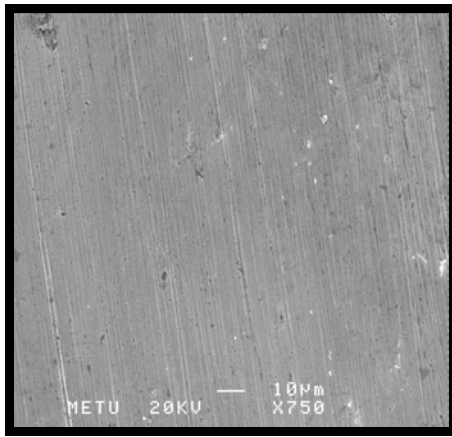
Resim 4.13. AAS/ HP uygulamasındaki 2. gruba ait SEM analizi (x100).

KP Uygulaması:

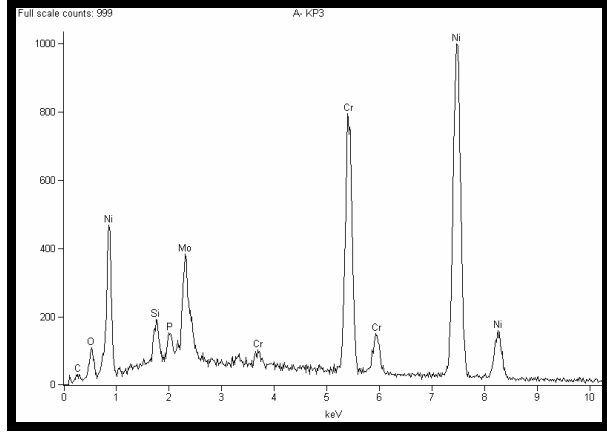
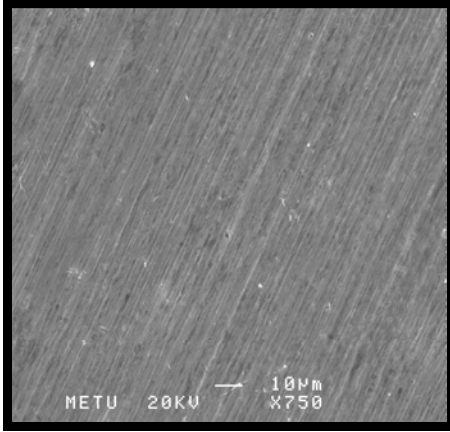
KP elektroliti içinde ES testi yapılan her 3 grupta da yüzeyler (Resim 4.14- Resim 4.16), kontrol grupları ile benzer özellikler sergilemiştir; ancak 1. gruba ait örnekte yüzeydeki polisaj izleri diğer 2 gruba oranla biraz daha silik hale gelmiştir. AAS/ HP (Resim 4.10- 4.13) uygulamalarına göre, her 3 grup için de yüzey erozyonu oldukça düşüktür.



Resim 4.14 ve Şekil 4.24. AAS/ KP uygulamasındaki 1. gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).



Resim 4.15 ve Şekil 4.25. AAS/ KP uygulamasındaki 2. gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).



Resim 4.16 ve Şekil 4.26. AAS/ KP uygulamasındaki 3. gruba ait SEM/ EDS analizi (x750).

Şekil 4.12- 4.26 arası EDS analizleri alaşımın (kütle) bileşimine ait değerleri göstermiştir (at %).

XPS Analizi Bulguları

Alaşım yüzeyinde mevcut elemental bileşenleri belirlemek ve onların kimyasal statülerini tanımlamak amacıyla gerçekleştirilen XPS analizlerinde, örnek yüzeylerinde öncelikle genel bir tarama (wide scan) ve ardından yüksek çözünürlük özelliğinde olan detaylı bir tarama (narrow scan) ile XPS spektrumları elde edildikten sonra derinlik profili analizlerine geçilmiştir. Örneğin O 1S piki, alaşım yüzeyleri üzerinde metal oksitlerin (ve varsa hidroksitlerin) varlığını işaret eden geniş asimetric bir şekil sergilemiştir. Oksijenin kimyasal statüsü detaylı tarama ile incelenmiş ve yüzeydeki elementlerin çoğunun farklı formlarda oksitler oluşturma yeteneğinde olduğu bulunmuştur.

Analizler sonucunda Ni, Cr, Mo, O ve yapıdaki eser elementlerin varlığı, örneğin yüzeyinde ve daha derin tabakalarında gösterilmiştir. Bu elementlerin kimyasal statüleri bağlanma enerjileri (BE) yardımıyla; konsantrasyonları ise genel ve detaylı taramalar esnasında elde edilen spektrumlardaki pik yükseklikleri ve o statünün aşındırma aşamalarındaki görülme sıklığından faydalanılarak yorumlanmıştır.

Her spesifik pik yüksekliğine ait bağlanma enerjilerinin, elementin hangi kimyasal statüsüne ait olduğunun belirlenmesi aşamasında; XPS verilerinin değerlendirilmesi için kullanılabilen bir analiz tablosundan (www.lasurface.com) yararlanılmıştır. Aşağıda, çalışmamız esnasında tespit edilen elementler ve o elementlere ait kimyasal statülerin karşılık geldiği BE değerleri verilmiştir:

Ni ⁰ → 852.6 eV	Cr ⁰ → 574.2 eV	Mo ⁰ → 227.7 eV
NiO → 853.8 eV	Cr ⁺³ → 577 eV	Mo ⁺⁴ → 229.3 eV
Ni ₂ O ₃ → 855.7 eV	Cr ₂ O ₃ → 575.7 eV	MoO ₃ → 233.1 eV
Ni(OH) ₂ → 855.6 eV	CrO ₃ → 577.9 eV	Mo ₂ O ₅ → 231.6 eV
Ni ₂ Si → 852.8 eV	CrO ₂ → 575.9 eV	MoO ₂ → 229.1 eV
Si ⁰ → 99.8 eV	Fe ⁰ → 706.5 eV	Nb ⁰ → 201.9 eV
SiO ₂ → 103.0 eV	Fe ₂ O ₃ → 709.8 eV	Nb ₂ O ₅ → 203.5 eV
O-Si → 531.9 eV	FeO → 710 eV	NbO → 203.5 eV
Ce ⁰ → 883.7 eV	Al ⁰ → 72.9 eV	NbO ₂ → 205.5 eV
CeO ₂ → 882.1 eV	Al ₂ O ₃ → 75.6 eV	FeOOH → 710.7 eV

CeAl₂ → 883.3 eV

Al(OH)₃ → 75.6 eV

CrOOH → 576.8 eV

Al- O-C → 283.5 eV

Al₃Ni → 853.55 eV

Testlerden önce yapılan XPS analizleri:

Tablo 4.38 ve Tablo 4.39’da kontrol grupları için elde edilen XPS sonuçları (sırasıyla oksit türleri ve element miktarları, at %) görülmektedir.

Tablo 4.38. Kontrol grupları için XPS analizi sonucunda tespit edilen oksit türleri.

	NiO	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
İngot	+	+	-	+	-
1. Grup	+	+	+	-	+
2. Grup	+	+	+	+	+
3. Grup	+	+	+	+	+

Tablo 4.39. Kontrol grupları için XPS elemental analiz sonuçları (at %).

	Ni _{2p}	Cr _{2p}	Mo _{3d}	Si _{2p}	O _{1s}
İngot	44.742	18.4	4.139	5.959	25.649
1. Grup	33.788	7.297	1.954	0	26.414
2. Grup	22.75	6.177	1.985	11.072	25.922
3. Grup	14.001	5.568	1.245	3.336	18.060

- Alaşım çekirdeği (ingot) analizi:

Yüzey, Cr ve Ni oksitlerinin (Cr₂O₃ ve NiO) karışımı şeklindedir. Cr 2p bölgesinde elde edilen BE değerleri Cr₂O₃ ve metalik Cr⁰ varlığını göstermiştir. Genel ve detaylı taramaların analizi sonucunda metalik Cr⁰ miktarının Cr₂O₃’ten daha yüksek olduğu bulunmuştur. Metalik Ni⁰ de, NiO formundan daha fazla miktarda bulunmuştur, ek olarak birkaç aşındırma aşamasında Ni(OH)₂ ile uyumlu BE tespit edilmiştir. Her 2 element için de 5. aşamadan sonra O ile bağ oluşturdıklarına ilişkin bir veri bulunamamıştır. Mo için elde edilen BE değeri (227.7 eV), metalik Mo⁰ ile uyumludur, yüzeyden itibaren son aşındırmaya kadar oksit

formuna rastlanmamıştır. SiO₂ bütün XPS analizi boyunca küçük pikler şeklinde görülmüştür (Tablo 4.38 ve Tablo 4.39).

- 1. Gruba ait örneğin analizi:

Yüzey Cr, Ni, Mo ve Al oksitlerinin (Cr₂O₃, NiO, MoO₃ ve Al₂O₃) karışımı şeklindedir. Alaşım çekirdeğinden farklı olarak 10- 12. aşamalara kadar oksit formlarına rastlanmıştır ve oksit statüsünün daha fazla olduğu bulgulanmıştır. Mo 3d piki, metalik Mo⁰'a ek olarak, daha az miktarda MoO₃ varlığını işaret etmiştir. Yüzeyde ve yüzeye yakın birkaç tabakada tespit edilen Al₂O₃, bitirme aşamaları esnasında uygulanan kumlama işleminden kaynaklanmıştır (Tablo 4.38 ve Tablo 4.39).

- 2. Gruba ait örneğin analizi:

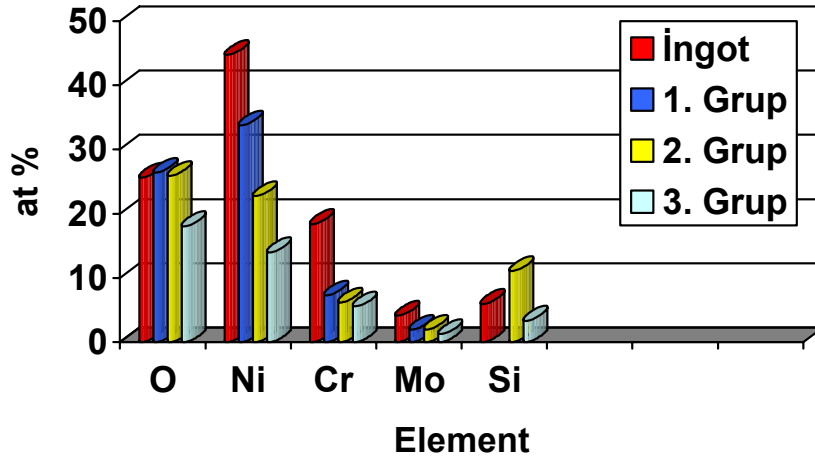
Yüzey, Tablo 4.38'de görülen oksitlerin bir karışımı şeklindedir ve 14. aşamadaki derinliğe kadar bu oksitlere rastlanmıştır. Alaşım çekirdeği ve 1. gruptan farklı olarak, oksit yapısında nikelin ve molibdenin katkıları oldukça düşük olmuştur. Tablo 4.39'da rakamsal olarak 1. grup ile yakın bir Mo yüzdesi görülse de, Mo 3d pikinde, oksit formundan ziyade metalik Mo⁰ olduğu belirlenmiştir. Metalik Ni⁰ miktarı, NiO ve Ni₂O₃ formunda tespit edilmiş oksitlerinden oldukça yüksektir. SiO₂'ye ek olarak bazı aşındırma aşamalarında Si⁰ varlığına da rastlanmıştır. Benzer şekilde Al⁰'ın da varlığını gösteren BE değerine rastlanmıştır (Tablo 4.39).

- 3. Gruba ait örneğin analizi:

Yüzey oksit tabakası NiO, Cr₂O₃, MoO₃, Al₂O₃ ve SiO₂ 'den oluşmuştur. Cr ve Ni oksitlerine 10., Mo oksitine 2. ve Al oksitine ise 18. aşamaya kadarki derinliklerde rastlanmıştır. Bütün derinlik profili çalışması esnasında Si oksitleri ve bazı aşamalarda da Si⁰ görülmüştür. Önceki gruplardan farklı olarak bazı aşamalarda O 1S pikinde Al(OH)₃ ile uyumlu BE değeri sergileyen sapsmalar tespit edilmiştir (Tablo 4.38 ve Tablo 4.39).

Kontrol grubuna ait örnekler için elde edilen XPS verileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.27'de verilmiştir.

Kontrol gruplarında XPS analizi



Şekil 4.27. Kontrol grupları için elde edilen karşılaştırmalı XPS verileri.

Testlerden sonra yapılan XPS analizleri:

SP testi (ön işlem uygulanmamış), element salınımı testi (ön işlem uygulanmamış 30 günlük periyoda ait) ve SEM/ EDS analizi sonrası yüzey kimyası ve derinlik profilleri için elde edilen XPS sonuçları:

SP testi sonrası XPS analizleri

HP uygulaması sonrası XPS analizleri:

Tablo 4.40 ve Tablo 4.41’de HP uygulanmış SP grupları (SP/ HP uygulaması) için elde edilen XPS sonuçları (sırasıyla oksit türleri ve element miktarları, at %) görülmektedir.

Tablo 4.40. SP/ HP grupları için XPS analizi sonucunda tespit edilen oksit türleri.

	NiO	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	CeO ₂	Fe ₂ O ₃
1. Grup	+	+	+	+	+	+	+	+
2. Grup	+	+	+	+	-	+	+	+
3. Grup	-	+	+	+	-	+	+	+

Tablo 4.41. SP/ HP grupları için XPS elemental analiz sonuçları (at %).

	Ni _{2p}	Cr _{2p}	Mo _{3d}	Si _{2p}	O _{1s}	Nb _{3d}	Ce _{3d}	Fe _{2p}
1. Grup	6.487	2.849	2.232	7.519	23.053	0.40	2.227	0.020
2. Grup	14.028	5.401	4.984	15.701	27.883	0.058	6.108	0.720
3. Grup	3.819	6.728	2.121	5.856	65.270	0.048	0.199	0.028

- 1. Gruba ait örneğin analizi:

Yüzey oksit tabakası NiO, Cr₂O₃, MoO₃, SiO₂, Al₂O₃, Nb₂O₅, CeO₂ ve Fe₂O₃ kombinasyonu şeklindedir (Tablo 4.40). Yüzeyden itibaren bütün aşındırma aşamalarında Ni 2p pikinde NiO ve Ni⁰ bir arada tespit edilmiştir. Cr, Mo, Si, Ce ve Fe tüm aşamalarda sadece oksit formlarında görülmüşlerdir ve hiçbirinin elemental statüleriyle ilişkili BE değerlerine rastlanmamıştır. O pikleri SiO₂ ve Al₂O₃ için referans olan O 1S bölgesine doğru hafif bir sapma göstermiştir. Ek olarak SiO₂ varlığını işaret eden, Si 2p piki de mevcuttur. Bunların yanısıra O 1S pikinde ilk 3 aşındırma tabakasında FeOOH ve Al(OH)₃ ile uyumlu sapmalar da görülmüştür. Ce 3d pikinde tüm aşamalar boyunca mevcut olan CeO₂'e ek olarak, 2. aşamadan itibaren 12. aşamaya kadar CeAl₂ ile uyumlu BE değerleri de tespit edilmiştir, 7. aşamadan itibaren ise metalik Ce⁰ da yapıya katılmıştır. Kontrol grubu (1. grup) ile karşılaştırıldığında O oranı fazla bir değişim göstermezken; Ni ve Cr oranları azalmış, Mo oranı artmıştır (Tablo 4.39 ve Tablo 4.41). Kontrol grubu örneğinde mevcut olmayan seryumun (at % 2.227) oksit oluşumuna katkısı fark edilmiştir.

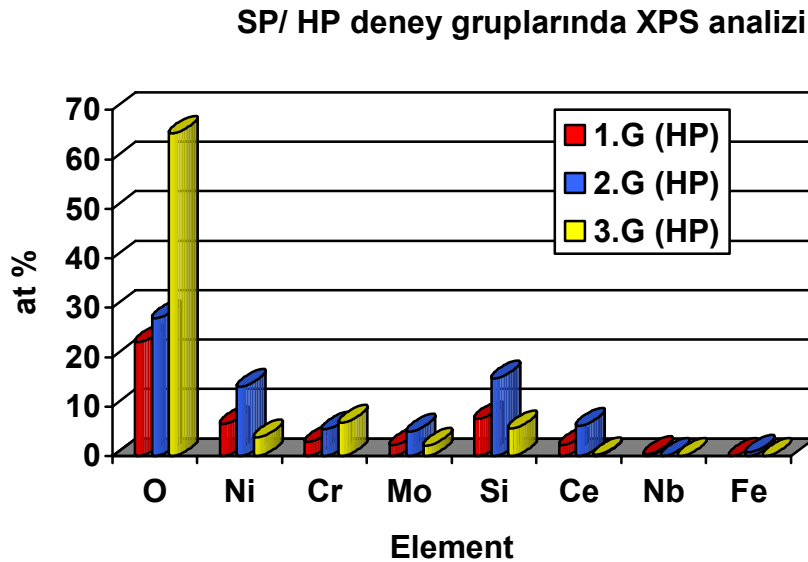
- 2. Gruba ait örneğin analizi:

Yüzey oksit tabakasında Tablo 4.40'ta görülen oksitlere ek olarak Ni₂O₃, NbO, NbO₂ ve FeO de mevcuttur. Ni 2p pikinde bütün aşamalar boyunca Ni⁰ ve NiO izlenmekte iken, 19. aşındırma aşamasından itibaren Ni₂O₃ ile uyumlu BE değeri de saptanmıştır. Mo 3d, Cr 2p, Si 2p, Ce 3d ve Fe 2p piklerinde tüm aşamalar boyunca görülen oksit formlarına ek olarak sırasıyla metalik Mo⁰, Cr⁰, Si⁰, Ce⁰ ve Fe⁰ de bulunmuştur. O 1S pikinde FeO, Al₂O₃ ve Ni(OH)₂ ile uyumlu sapmalar tespit edilmiştir. 1. grup ile kıyaslandığında Nb dışındaki bütün elementlerin konsantrasyonlarında artış izlenmiştir (Tablo 4.41). Kontrol grubu (2. grup) ile karşılaştırıldığında, Mo ve Si dışındaki bütün element oranları azalma göstermiştir. Bu azalma özellikle Ni ve Si için oldukça belirgin olmuştur (Tablo 4.39 ve Tablo 4.41).

- 3. Gruba ait örneğin analizi:

Yüzey, Cr, Mo, Si, Ce, Nb ve Fe oksitlerinin karışımı şeklindedir (Tablo 4.40). Ni 2p pikinde bütün aşamalar boyunca sadece Ni⁰ ile uyumlu BE değeri tespit edilmiş olması ve oksit statüsündeki varlığı ile ilgili bir kanıt olmaması oldukça dikkat çekicidir. Mo 3d, Si 2p ve Fe 2p piklerinde tüm aşamalar boyunca görülen oksit formlarına ek olarak sırasıyla metalik Mo⁰, Si⁰ ve Fe⁰ de bulunmuştur. Cr 2p pikinde 18. aşamaya kadar sadece Cr₂O₃ ile uyumlu BE değeri, bu aşamadan 30. aşamaya kadar ise Cr⁰ ile uyumlu BE değeri saptanmıştır. O 1S pikinde FeO ile uyumlu bir sapma mevcuttur. Ce 3d piki azalmıştır veya tespiti zordur, ancak CeO₂ ile uyumlu BE değeri tespit edilmiştir. Birinci gruba kıyaslandığında Cr ve O miktarlarında yaklaşık 3'er kat artış, diğer tüm elementlerin miktarlarında azalma belirlenmiştir. Mo hemen hemen değişiklik göstermemiştir. İkinci gruba kıyaslandığında ise Ni, Mo ve Si miktarlarındaki azalma; Cr ve özellikle O miktarlarındaki artma dikkat çekicidir (Tablo 4.41). Kontrol grubuna (3. grup) göre ise Ni dışındaki bütün element konsantrasyonları artış göstermiştir (Tablo 4.39 ve Tablo 4.41).

SP/ HP deney grubuna ait örnekler için elde edilen XPS verileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28. SP/ HP deney grupları için elde edilen karşılaştırmalı XPS verileri.

KP uygulaması sonrası XPS analizleri:

Tablo 4.42 ve Tablo 4.43'te KP uygulanmış SP grupları (SP/ KP uygulaması) için elde edilen XPS sonuçları (sırasıyla oksit türleri ve element miktarları, at %) görülmektedir.

Tablo 4.42. SP/ KP grupları için XPS analizi sonucunda tespit edilen oksit türleri.

	NiO	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	CeO ₂	Fe ₂ O ₃
1. Grup	+	+	+	+	+	+	+	+
2. Grup	+	+	+	+	-	-	+	+
3. Grup	+	+	+	+	-	+	+	+

Tablo 4.43. SP/ KP grupları için XPS elemental analiz sonuçları (at %).

	Ni _{2p}	Cr _{2p}	Mo _{3d}	Si _{2p}	O _{1s}	Nb _{3d}	Ce _{3d}	Fe _{2p}
1. Grup	0.254	1.495	5.869	6.203	62.381	0.040	0.105	0.195
2. Grup	7.339	7.162	2.369	10.321	54.946	0.412	2.710	0.056
3. Grup	7.194	12.442	1.165	5.402	90.898	0.254	0.780	0.550

- 1. Gruba ait örneğin analizi:

Yüzey, Tablo 4.40'ta görülen bütün oksitlerin karışımı şeklindedir (Tablo 4.42). Ni tüm aşamalarda sadece oksit formunda görülmüştür ve elemental statusuyla ilişkili BE değerine rastlanmamıştır. Molibden için elde edilen miktarın (at % 5.869) büyük çoğunluğunu metalik Mo⁰ oluşturmakla birlikte, bütün XPS analizi boyunca oksit formuna da rastlanmıştır. Cr 2p pikinde bütün aşamalar boyunca Cr₂O₃ ve Cr⁺³ ile uyumlu BE değerleri tespit edilmiş, ek olarak ilk 7 aşamada CrOOH ve Cr(OH)₃'in mevcut olduğu görülmüştür. Nb 3d pikinde Nb₂O₅ bütün aşamalar boyunca, NbO₂ ilk 10 aşamada ve Nb⁰ ise son 20 aşamada saptanmıştır. Si 2p ve Ce 3d piklerinde oksit formlarına ek olarak 2. aşamadan itibaren sırasıyla Si⁰ ve Ce⁰ ile uyumlu BE değerleri belirlenmiştir. Kontrol grubu (1. grup) ile kıyaslandığında bütün elementlerde görülen artış veya azalmalardaki büyük fark dikkat çekicidir. Ni (~ 30 kat) ve Cr (~ 5 kat) azalma; Mo (~ 2.5 kat), Si (~ 6 kat) ve O (~ 2.5 kat) artma göstermiştir (Tablo 4.39 ve Tablo 4.43). SP/ HP uygulamasına ait 1. grup ile karşılaştırıldığında O ve Mo dışındaki bütün elementlerin oranlarının dikkat çekici bir şekilde azaldığı görülmüştür (Tablo 4.41 ve Tablo 4.43).

- 2. Gruba ait örneğin analizi:

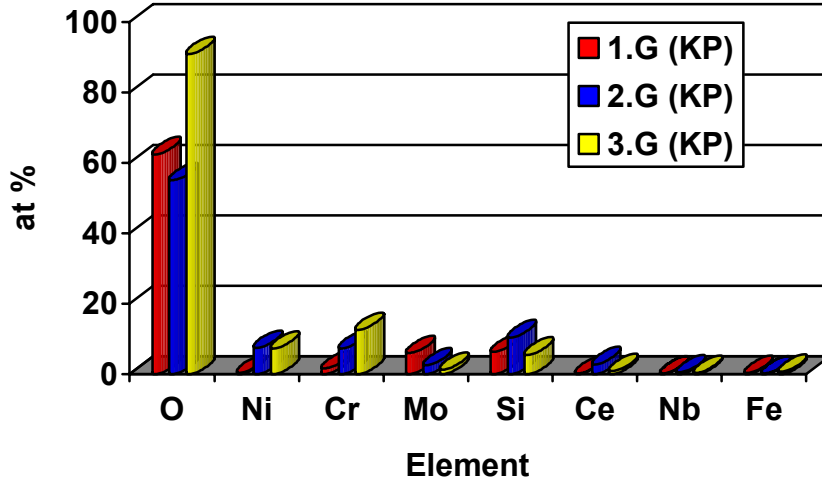
Yüzey oksit tabakasında Tablo 4.42'de görülen oksitlere ek olarak NbO ve CrO₃ de yer almıştır. Ni, Cr, Si ve Nb bütün aşamalar boyunca sadece oksit formlarındadır, elemental statüdeki varlıkları ile ilgili bir kanıt yoktur. Ni 2p pikinde Al₃Ni ile uyumlu sapsmalar görülmüştür. Fe 2p ve Ce 3d pikleri azalmıştır veya tespiti zordur, ancak Fe₂O₃ ve CeO₂ ile uyumlu BE değerleri tespit edilmiştir. Birinci gruba göre Ni, Cr ve Si oranları artmış; Mo ve O oranları azalmıştır (Tablo 4.43). Kontrol grubu (2. grup) ile kıyaslandığında O oranındaki artış, daha fazla oksit oluştuğunu; Cr, Ni ve Mo oranlarındaki değişimler ise oluşan oksit tabakasının bileşiminde Cr ve Mo elementlerinin katkısının nikelden daha fazla olduğunu göstermiştir (Tablo 4.39 ve Tablo 4.43). SP/ HP uygulamasına ait 2. grup ile karşılaştırıldığında Cr ve O dışındaki bütün elementlerin konsantrasyonlarında değişik derecelerde azalmalar görülmüştür (Tablo 4.41 ve Tablo 4.43).

- 3. Gruba ait örneğin analizi:

Yüzey oksit tabakasında NiO, Cr₂O₃, MoO₃, SiO₂, Nb₂O₅, CeO₂ ve Fe₂O₃ mevcuttur (Tablo 4.42). Bunlara ek olarak Ni 2p pikinde sadece en dış yüzey tabakasında Ni(OH)₂, Cr 2p pikinde bütün aşamalar boyunca CrO₃ ve ilk 6 aşamada Cr(OH)₃, Mo 3d pikinde ilk 5 aşamada MoO₂, Nb 3d pikinde ilk 6 aşamada NbO ve NbO₂ ile uyum gösteren BE değerleri saptanmıştır. Cr 2p bölgesinde oksit formlarının yanısıra Cr⁰ ve Cr⁺³ iyonlarına da rastlanmıştır. Oluşan CrO₃ miktarı Cr₂O₃ miktarından belirgin olarak daha fazladır. Mo 3d bölgesinde ise oksitlerine ek olarak ilk 5 aşamada Mo⁺⁴ ve bütün aşamalarda Mo⁰ iyonları da görülmüştür. Si, Ce ve Fe tüm aşamalarda hem oksit statüleri hem de elemental statüleri ile ilişkili BE değerleri sergilemişlerdir. Birinci ve ikinci gruplara göre Ni, Cr ve O miktarları oldukça artış göstermiş; Mo ve Si miktarlarında azalma olmuştur (Tablo 4.43). Kontrol grubu (3. grup) ile kıyaslandığında Mo ve özellikle Ni dışındaki bütün elementlerin oranlarında değişik derecelerde artış görülmüştür (Tablo 4.39 ve Tablo 4.43). SP/ HP uygulamasına ait 3. grup ile karşılaştırıldığında Mo konsantrasyonunun azaldığı; Ni, Cr ve O konsantrasyonlarının arttığı, Si konsantrasyonunun ise fazla değişiklik göstermediği belirlenmiştir (Tablo 4.41 ve Tablo 4.43).

SP/ KP deney grubuna ait örnekler için elde edilen XPS verileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.29'da verilmiştir.

SP-KP deney gruplarında XPS analizi



Şekil 4.29. SP/ KP deney grupları için elde edilen karşılaştırmalı XPS verileri.

Element salınımı testi sonrası yapılan XPS analizleri

HP uygulaması sonrası XPS analizleri:

Tablo 4.44 ve Tablo 4.45'te HP uygulanmış AAS grupları (AAS/ HP uygulaması) için elde edilen XPS sonuçları (sırasıyla oksit türleri ve element miktarları, at %) görülmektedir.

Tablo 4.44. AAS/ HP grupları için XPS analizi sonucunda tespit edilen oksit türleri.

	NiO	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	CeO ₂	Fe ₂ O ₃
1. Grup	+	+	+	+	+	-	+	+
2. Grup	+	+	+	+	-	-	+	+
3. Grup	+	+	+	+	+	+	+	+

Tablo 4.45. AAS/ HP grupları için XPS elemental analiz sonuçları (at %).

	Ni _{2p}	Cr _{2p}	Mo _{3d}	Si _{2p}	O _{1s}	Nb _{3d}	Ce _{3d}	Fe _{2p}
1. Grup	2.796	8.048	4.096	5.676	66.795	0.019	8.346	0.172
2. Grup	4.658	6.962	1.997	7.996	72.799	0.021	0.039	0.304
3. Grup	4.493	10.259	2.094	8.324	67.768	0.015	0.015	0.195

- 1. Gruba ait örneğin analizi:

Yüzey oksit tabakasında Tablo 4.44'te görülen oksitlere ek olarak Ni_2O_3 , Mo_2O_5 , CrO_2 , CrO_3 ve NbO_2 tespit edilmiştir. İlk 12 aşamada Ni 2p pikinde; Ni^0 , NiO ve Ni_2Si varlığı görülmüşken, bu aşamadan sonra nikel elemental statüde mevcuttur. Kontrol gruplarının aksine Cr ve Mo oksitleri bütün aşamalarda görülmüştür. Cr ve Si bütün aşamalar boyunca sadece oksit formlarında izlenmiştir, elemental statüdeki varlıkları ile ilgili bir kanıt bulunmamıştır. Molibden için elde edilen miktarın (at % 4.096) büyük çoğunluğunu metalik Mo^0 oluşturmakla birlikte, bütün XPS analizi boyunca oksit formlarına da rastlanmıştır. Nb 3d ve Ce 3d pikleri, bütün aşamalar boyunca sadece sırasıyla NbO_2 ve CeO_2 formu ile uyumlu BE değerleri sergilemiştir, elemental statüdeki BE'leri ile ilgili bir kanıt bulunmamıştır. Fe 2p piki azalmıştır veya tespiti zordur, ancak Fe_2O_3 ile uyumlu BE değeri tespit edilmiştir. Alaşım çekirdeği ve kontrol grubu (1.grup) ile karşılaştırıldığında oksit formlarının aşındırma aşamaları boyunca mevcut olması ve elementlerin konsantrasyonlarındaki değişimler dikkat çekicidir. Kontrol grubuna oranla Ni'de yaklaşık 12 kat azalma meydana gelirken; Cr ve Mo dikkat çekici bir şekilde artış göstermiştir. Kontrol grubundan farklı olarak Si ve özellikle Ce (% 8.346) tespit edilmiştir. Daha çok oksit oluştuğu için O'de artış oluşmuştur (Tablo 4.39 ve Tablo 4.45).

- 2. Gruba ait örneğin analizi:

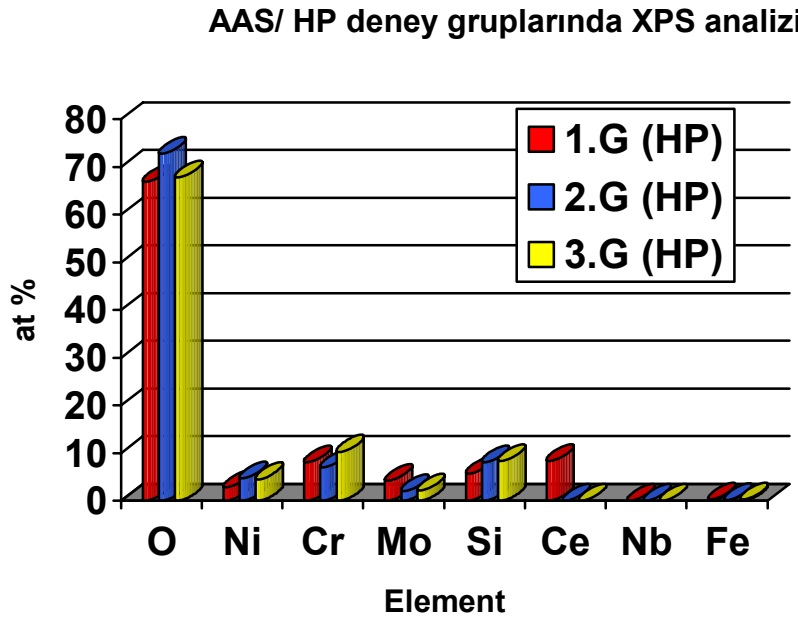
Yüzey oksit tabakasında NiO, Cr_2O_3 , MoO_3 , SiO_2 , NbO_2 , CeO_2 ve Fe_2O_3 mevcuttur (Tablo 4.44). Bunlara ek olarak oksijen O-Si (SiC) bağı da oluşturmuştur. Oksit oluşumuna sadece ilk 7 aşamada görülen NiO'nin katkısı oldukça düşüktür. Ni, oksit formundan ziyade metalik Ni^0 ve Ni_2Si şeklinde tespit edilmiştir. Bütün aşamalar boyunca görülen Cr_2O_3 'e Cr^{+3} iyonu eşlik etmiştir. Mo 3d pikinde, MoO_3 formuna oranla daha fazla konsantrasyonda Mo^0 ve Mo^{+4} bulunmuştur. Kontrol grubuna (2. grup) oranla Ni konsantrasyonu yaklaşık 5 kat azalmıştır. Cr ve Mo konsantrasyonları fazla değişim göstermezken, O konsantrasyonu yaklaşık 3 kat artmıştır (Tablo 4.39 ve Tablo 4.45). İlk gruba oranla ise Ni, Si ve O konsantrasyonlarında artma, diğer elementlere ait konsantrasyonlarda ise azalma görülmüştür (Tablo 4.45). Ek olarak oksit bileşenlerindeki farklılık da dikkat çekicidir.

- 3. Gruba ait örneğin analizi:

Yüzey oksit tabakasında NiO, MoO_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CeO_2 ve Fe_2O_3 'e (Tablo 4.44) ek olarak Ni_2O_3 , CrO_3 ve NbO da görülmüştür. NiO ilk 4 aşamada ve Ni_2O_3 ilk 2 aşamada mevcutken, daha sonraki aşamalarda metalik Ni^0 tespit edilmiştir. Cr, Si, Ce ve Fe

tüm aşamalarda sadece oksit formlarında görülmüşlerdir ve hiçbirinin elemental statüleriyle ilişkili BE değerine rastlanmamıştır. Nb 3d pikinde Nb⁰ ile uyum gösteren BE değeri elde edilmiştir. Fe 2p ve Ce 3d pikleri azalmıştır veya tespiti zordur, ancak Fe₂O₃ ve CeO₂ ile uyumlu BE'leri tespit edilmiştir. Kontrol grubuna (grup 3) oranla Ni konsantrasyonu yaklaşık 3 kat azalmıştır; Cr, Mo ve Si yaklaşık 2'şer kat, O ise yaklaşık 4 kat artış göstermiştir (Tablo 4.39 ve Tablo 4.45). AAS/ HP uygulamasındaki 1. gruba oranla Mo hariç bütün elementlerde değişik derecelerde artış; 2. gruba oranla ise O dışındaki elementlerde artış olduğu, Ni için ise hemen hemen hiç değişim olmadığı görülmüştür (Tablo 4.45).

AAS/ HP deney grubuna ait örnekler için elde edilen XPS verileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. AAS/ HP deney grupları için elde edilen karşılaştırmalı XPS verileri.

KP uygulaması sonrası XPS analizleri:

Tablo 4.46 ve Tablo 4.47'de KP uygulanmış AAS grupları (AAS/ KP uygulaması) için elde edilen XPS sonuçları (sırasıyla oksit türleri ve element miktarları, at %) görülmektedir.

Tablo 4.46. AAS- KP grupları için XPS analizi sonucunda tespit edilen oksit türleri.

	NiO	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	CeO ₂	Fe ₂ O ₃
1. Grup	+	+	+	+	-	+	+	+
2. Grup	+	+	+	+	-	+	+	+
3. Grup	+	+	+	+	-	+	+	+

Tablo 4.47. AAS/ KP grupları için XPS elemental analiz sonuçları (at %).

	Ni _{2p}	Cr _{2p}	Mo _{3d}	Si _{2p}	O _{1s}	Nb _{3d}	Ce _{3d}	Fe _{2p}
1. Grup	0.377	1.495	5.728	6.203	62.381	0.025	0.105	0.195
2. Grup	20.723	21.783	8.472	21.684	77.951	0.001	1.406	0.577
3. Grup	7.794	6.230	4.866	6.385	70.559	0.043	0.053	0.303

- 1. Gruba ait örneğin analizi:

Yüzey oksit tabakasında NiO, Cr₂O₃, MoO₃, SiO₂, Nb₂O₅, CeO₂ ve Fe₂O₃ mevcuttur (Tablo 4.46). Ni 2p pikinde sadece en üst yüzey tabakasında NiO görülmüşken, bu aşamadan sonra nikel elemental statüde mevcuttur. Bütün aşamalar boyunca görülen Cr₂O₃'e, Cr⁺³ iyonu eşlik etmiştir. Mo 3d pikinde, MoO₃ formuna göre daha fazla konsantrasyonda Mo⁰ bulunmuştur. Si, Ce, Nb ve Fe tüm aşamalarda sadece oksit formlarında görülmüşlerdir ve hiçbirinin elemental statüleriyle ilişkili BE değerlerine rastlanmamıştır. Kontrol grubuna (1. grup) oranla Ni konsantrasyonu yaklaşık 90 kat ve Cr konsantrasyonu yaklaşık 4 kat azalmıştır; Mo konsantrasyonu ise bir miktar artış göstermiştir. Ancak O konsantrasyonunda görülen yaklaşık 2 kat artış, kontrol grubuna göre daha fazla oksit oluştuğunu göstermiştir (Tablo 4.39 ve Tablo 4.47). AAS/ HP uygulamasındaki grup 1'e oranla Ni, Cr ve Ce konsantrasyonlarında belirgin şekilde azalma; Mo ve Si konsantrasyonlarında ise biraz artma izlenmiştir. Ancak O konsantrasyonunda meydana gelen küçük değişim, oksit miktarlarından ziyade, oksit yapısını oluşturan bileşenlerde farklılık olduğuna işaret etmektedir. Başka bir deyişle, AAS/ HP uygulamasındaki 1. grupta oluşan oksit tabakasında Ni, Cr ve Ce oksitlerinin oranı daha fazla bulunmuştur (Tablo 4.45 ve Tablo 4.47).

- 2. Gruba ait örneğin analizi:

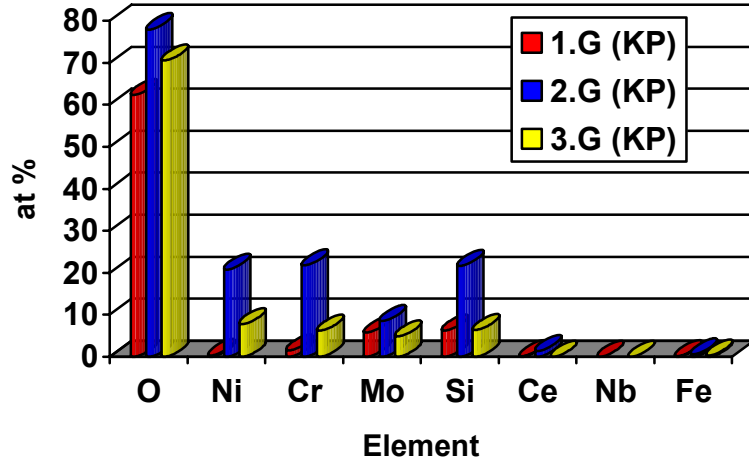
Yüzey oksit tabakası 1. grup ile benzer yapıdadır (Tablo 4.46). Ni, Cr, Mo, Si, Nb, Ce ve Fe pikleri genellikle 1. grupla aynı özellikleri göstermiştir. Mo ve Si pik yüksekliklerinde, en dış yüzey tabakasından sonra (2. aşındırma aşamasından itibaren) dikkat çekici bir azalma izlenmiştir. Ek olarak Si 2p ve Nb 3d piklerinde oksit formlarına ek olarak, 2. aşamadan itibaren sırasıyla Si⁰ ve Nb⁰ ile uyumlu BE değerleri belirlenmiştir. Oksijen konsantrasyonu 1. grupla kıyaslandığında belirgin değişim göstermemekle birlikte, oksit yapısındaki Ni, Cr, Mo, Si ve Ce oksitlerinin konsantrasyonlarındaki artış oldukça dikkat çekicidir. Kontrol grubuna (grup 2) oranla Ni konsantrasyonu az bir miktar azalmış; Cr (~ 3 kat), Mo (~ 4 kat), Si (~ 2 kat) ve O (~ 3 kat) konsantrasyonları ise artmıştır (Tablo 4.39 ve Tablo 4.47). AAS/ HP uygulamasına ait 2. grupla karşılaştırıldığında O konsantrasyonunda belirgin bir değişim olmasa da Ni, Cr, Mo, Si ve Ce konsantrasyonlarındaki artış, oksit yapısında bu elementlere ait oksitlerin katkısının daha fazla olduğunu göstermiştir (Tablo 4.45 ve Tablo 4.47).

- 3. Gruba ait örneğin analizi:

Yüzey oksit tabakası ve özellikleri, konsantrasyonları dışında tamamen 1. grup ile örtüşmektedir (Tablo 4.46). 1. gruba oranla Mo ve Ce dışındaki bütün elementlerin miktarlarında artış görülmüştür; 2. gruba oranla ise Nb dışındaki bütün elementlerin miktarları azalmıştır (Tablo 4.47). Kontrol grubuna oranla (grup 3) Ni konsantrasyonu oldukça azalmış, diğer elementlerin konsantrasyonları artmıştır. Özellikle O konsantrasyonunda görülen büyük artış, KP uygulanmış ve tekrarlanan fırınlama işlemine maruz bırakılmış bu AAS test grubunda, daha fazla oksit oluştuğuna işaret etmektedir (Tablo 4.39 ve Tablo 4.47). AAS/ HP uygulamasındaki 3. grupla karşılaştırıldığında Ni ve Mo oranlarında yaklaşık 2'şer kat artış; Cr ve Si oranlarında ise azalma olduğu görülmüştür. O miktarında saptanan farklılıklar (artış), miktarından ziyade oksit bileşenleri arasında farklılık olduğunu göstermiştir (Tablo 4.45 ve Tablo 4.47).

AAS/ KP deney grubuna ait örnekler için elde edilen XPS verileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.31'de verilmiştir.

AAS- KP deney gruplarında XPS analizi



Şekil 4.31. AAS/ KP deney grupları için elde edilen karşılaştırmalı XPS verileri.

V. SONUÇ VE ÖNERİLER

Protetik diş tedavilerinin birçok türünde ekonomik olmaları sebebiyle temel metal alaşımları kullanılmaktadır. Mekanik açıdan olumlu özellikler sergilemelerine rağmen, bu alaşımların biyolojik açıdan taşıdıkları riskler hala incelenmektedir. Dental uygulamalar için alaşım seçimi aşamasında etkili olan faktörlerin en önemlileri, alaşımın biyolojik uyumluluğu ve ağız koşullarında meydana gelebilecek korozyon/element salınımı olayına karşı direnç gösterebilmesidir. Bu konuda kütle bileşimindeki Cr ve Mo miktarlarının önemli olduğu (Bumgardner ve Lucas, 1993), ancak yüzey terkininin kütle bileşiminden farklı olabileceği bilinmektedir (Mülders ve ark., 1996; Wataha ve Malcolm, 1996). Alaşımlar, ağız ortamındaki korozyon dirençlerini yüzey oksitleri ile sağlarlar. Konu ile ilgili literatürde farklı fırınlama koşullarının oksit tabakası üzerinde etkili olabileceği (Hegedús ve ark., 2002) ve metal-porselen sistemlerinde uygulanan fırınlama işlemleri sırasında ulaşılan sıcaklıkların, oksit tabakasının bileşimini değiştirmek suretiyle alaşımın korozyon davranışını ve doku cevabını etkileyebileceği (Roach ve ark., 2000) belirtilmektedir. Pasif filmin doğru tanımlanması, biyoyumluluk incelemelerinde önemli bir aşamadır. Oksit formunda olan pasif film zarar görürse, komşu ve sistemik yapılara geçen metal iyonları ve/veya korozyon ürünlerinde artış olabilmektedir (Huang, 2003). Bu çalışmada farklı ağartma ajanları ve ısıl işlemin etkisi dolayısıyla korozyon davranışı incelenen Wiron 99 alaşımında, bütün grupların aktiften pasife geçiş özelliği sergilediği, bir başka ifade ile test edilen bütün örnek yüzeylerinde pasivasyon sağlayan bir oksit tabakası oluştuğu bulgulanmıştır.

Çalışmamızda kullanılan ağartma ajanları aynı konsantrasyonlara sahip (% 10) 2 farklı kimyasal madde (HP ve KP) gibi görünse de, % 10- 15'lik KP solüsyonunun % 3- 5'lik HP ve yaklaşık % 7- 10'luk üreye ayrıştığı bilinmektedir (Haywood ve Heymann, 1991). Ağartma işlemi için kullanılan ajanlar içerik ve konsantrasyonlar açısından farklılıklar göstermekle beraber son yıllarda gelinen noktada, çevre dokularında oluşabilecek zararın en aza indirilmesi için, düşük konsantrasyonlu ajanların kullanılması ön plana çıkmış bulunmaktadır (Haywood ve Heymann, 1991; Haywood, 1992; Lopes ve ark., 2002). Ağartma maddelerine ilişkin çalışmaların daha ziyade bu ürünlerin sitotoksitesisi, diş dokuları, kompozit, porselen, amalgam ve altın restorasyonlar üzerindeki etkileri üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir (Haywood, 1992; Rotstein ve ark., 1997; Lopes ve ark., 2002; Steinberg ve ark., 2003).

Çok aktif kimyasal maddeler olan ağartma maddelerinin alayım yüzeyinde değişikliklere yol açabileceği belirtilmiştir (Rotstein ve ark., 2000a ve b, Canay ve ark., 2002). Ağartma işlemi uygulamaları sırasında hasta ağzında, temel metal alayımlarından hazırlanmış restorasyonlar bulunabilir. Rutin olarak ön dişlere uygulanmakla beraber ağartma maddelerinin, metal restorasyonlara temas etmesi ve bu alayım yüzeylerinde element salınımını arttırması mümkündür.

Ülkemizde kullanım alanı bulan ve farklı şekillerde ısıt işlem simülasyonu yapılan bir temel metal alayımının, 'home bleaching (NGVB)' tedavileri esnasında sıklıkla kullanılan 2 farklı ağartma maddesi uygulamasında korozyon/ element salınımı özelliğini araştıran kapsamlı bir çalışma bulunmaması göz önünde bulundurularak bu konudaki eksikliğin giderilmesi amacıyla planlanan bu araştırmada; Ni- Cr alayımının korozyon davranışı siklik polarizasyon testi ve iyon salınımı yatkınlığı element salınımı (ES) testleri ile incelenmiştir. Korozyon parametreleri ve toplam kütle salınım (30. gün) değerleri üzerinden yapılan istatistiksel değerlendirme sonuçları, ayrıca alayım yüzey oksitlerindeki değişimleri incelediğimiz XPS analizleri ve yüzey morfoloji/ bileşim analizine yönelik SEM/ EDS analizleri ile de karşılaştırılmıştır.

Testlerden önce yapılan XPS analizleri, kontrol gruplarının her 3'ünde de oksit tabakasında Cr_2O_3 , NiO ve MoO_3 bulunduğunu göstermiştir. Bu bulgumuz, Ni- Cr alayımında oksidasyon fırınlanmasından sonra gerek metalik statüdeki elementlerin gerekse çeşitli formlardaki oksitlerin yüzeyi örttüğünü belirten Johnson ve arkadaşlarının (2006) sonuçlarını desteklemektedir. İkinci grupta Mo miktarı, özellikle 3. gruptakinden daha fazladır; birinci gruptaki değere yakın olmakla beraber oksit formundan ziyade metalik Mo^0 formunda olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, oksit fırınlanmasının Wiron 99 alayımı için bir zorunluluk olmadığına ilişkin bilgiyi destekler niteliktedir. Üçüncü grupta ise ilk 2 gruba oranla oldukça düşük olan O ve Ni miktarları, tekrarlanan fırınlama işlemlerinin oksit tabakası üzerindeki olumsuz etkisine işaret etmektedir.

Elektrokimyasal korozyon çalışmalarımız sonucunda, % 10 HP solüsyonunun, istatistiksel olarak önemli farklılıklara yol açacak şekilde temel metal alayımı üzerinde korozyon oluşmasına neden olduğu belirlenmiştir. SP/ HP uygulaması için 3. grup korozyona en yatkın gruptur. HP elektroliti içinde SP testi yapılan örneklerde SEM analizi sonucunda en fazla yüzey erozyonu 3. grupta görülmüş ve bu durum I_{corr} verileriyle de uyum göstermiştir. Ek

olarak en yüksek korozyon oranı sergileyen 3. grubun % 10 HP'den en olumsuz şekilde etkilendiği ortaya çıkmıştır. HP uygulanmış örneklerin pasif alan genişlikleri 1. grupta en fazla iken, 3. grupta en azdır. Oksijen miktarının yanı sıra Cr miktarının da diğer 2 gruba oranla yüksek olmasına rağmen 3. grupta, Mo, Si ve Ce gibi elementlerin daha düşük miktarları ve özellikle sadece metalik Ni⁰ ile uyumlu BE değeri elde edilirken nikelin oksit statüsüyle ilgili kanıt bulunmaması, bu grubun korozyona daha yatkın olmasındaki etkili faktörler olabilir. İkinci grupta elde edilen Ni, Cr, Mo, Si ve özellikle Ce değerlerinin 1. gruba oranla belirgin olarak daha yüksek olması, üretici firma tarafından önerilmese de 'degassing' aşamasının, böyle bir uygulama sırasında oksit tabakası üzerindeki olumlu etkisinin bir kanıtı niteliğindedir ve I_{corr} değerleri arasında oluşan farkı açıklamaktadır.

Siklik polarizasyon testleri sonucunda, % 10 KP solüsyonunun da, temel metal alaşımı üzerinde korozyon oluşmasına neden olduğu belirlenmiştir. Bu grubun değerlendirilmesi aşamasında, geleneksel korozyon parametrelerine (I_{corr} ve korozyon oranı/mpy) oranla, ortalamaları arasında daha büyük değişim görülen E_{corr} değerlerinden de yararlanılmıştır; buna göre 3. grubun korozyona en yatkın grup olduğu ifade edilebilir. XPS analizi verilerine göre 3. grupta, HP uygulamasında olduğu gibi, diğer deney gruplarına oranla Cr ve oksijen miktarları daha yüksek olmasına rağmen Mo ve Si miktarları daha düşük bulunduğu için, oksit tabakasında bu elementlerin de etkili olduğu düşünülmektedir. Hem KP hem de HP uygulamalarında siklus şeklinde ısıl işlem uygulanmasının korozyonu arttırdığını ortaya koyan bulgumuz; metal altyapı üzerinde porselen yapının oluşturulması için uygulanan fırınlama işlemleri esnasında ulaşılan sıcaklıkların, alaşımın korozyon davranışının ve doku cevabının değişebilmesine sebep olacak şekilde, alaşım üzerindeki oksit tabakasının bileşimini değiştirebileceğine ilişkin literatür raporunu (Roach ve ark., 2000) destekler niteliktedir.

SP/ HP ile SP/ KP uygulamaları arasında her 3 grup için de elde edilen I_{corr} ve korozyon oranı (mpy) değerleri, KP solüsyonunun HP'ye göre daha düşük derecede korozyon oluşturma özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. KP uygulamasında HP ye oranla gerek daha az yüzey erozyonu olduğunu bulgulayan SEM/EDS analiz sonuçları ve gerekse daha fazla oksit oluştuğunu gösteren XPS analiz sonuçları da bu bulguyu desteklemiştir. Çalışmamızda elde edilen korozyon parametreleri, kullanılan elektrolitlerin korozyon üzerindeki etkisi yönünden birlikte değerlendirildiğinde; ön işlem yapılmasından bağımsız olarak, % 10 HP'nin % 10 KP'ye göre daha koroziv bir elektrolit olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar, ES

miktarı/korozyon oranının ağartma maddesinin konsantrasyonundaki artışa bağlı olduğuna ilişkin literatürdeki açıklama ve raporları (Rotstein ve ark., 2000a; Ameer ve ark., 2004) destekler niteliktedir.

Araştırma protokolü içinde, deney grupları testler öncesi biyolojik bir ortamda bekletilerek ‘ön işlem’in korozyon/ES üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Alaşımlardan kolaylıkla salınabilen (labil) elementlerin uzaklaştırılmasını ve element salınımını hızlandırmayı amaçlayan ön işlem uygulamasına ilişkin önceki çalışmalarda (Nelson ve ark, 1999a ve b) salının Ni- Cr alaşımı için en fazla element salınımına yol açtığı belirtilmesi sebebiyle, çalışmamızda bu solüsyon tercih edilmiştir. Elde edilen değerler, ön işlemden sonra HP uygulandığında (Salin-HP uygulaması), direkt uygulandığı statüye oranla korozyonun arttığını göstermektedir. HP uygulamalarından (HP ve Salin-HP) farklı olarak, KP uygulamaları (KP ve Salin-KP) arasında ön işlem yapılması korozyon davranışı üzerinde olumlu etki yapmıştır. Biyolojik ortamda bekletme sonrası farklı ağartma maddesi uygulamalarından Salin-KP uygulamasına ilişkin bu bulgumuz, ağız dokularının elementlere maruz kalmasını azaltmak için, ağıza uygulama öncesi metal restorasyonlara “ön işlem” yapılması önerisini (Nelson ve ark., 1999a) destekler niteliktedir. Bu nedenle ağızda eski restorasyonlar mevcut olduğunda ağartma ajanı olarak KP’nin, daha güvenle seçilebileceği ifade edilebilir.

SP/ Salin-KP ve SP/ Salin-HP uygulamalarında 3. grup korozyona en dirençli, 2. grup ise en yatkın grup olarak bulunmuştur. Ön işlem uygulamasında 2. ve 3. gruplarda direkt HP ve KP uygulamalarına göre ortaya çıkan bu farklılık, farklı şekillerde ısı işlem görmüş ve önceden salinle temas etmiş yüzeylerin, her 2 ağartma ajanı ile farklı şekillerde etkileşim göstermesinden kaynaklanmış olabilir.

Ağartma uygulamalarında bir temel metal alaşımının korozyon özelliğinin incelenmesinde esas aldığımız parametrelere bağlı olarak elde ettiğimiz bulguların istatistiksel olarak değerlendirilmesi, böyle bir işlem sırasında temel metal alaşımının korozyona uğradığını ortaya çıkartmıştır. Korozyonla ilgili parametrelere göre HP solüsyonu KP solüsyonuna oranla daha fazla miktarda korozyon oluşturma özelliğine sahip bulunmuştur. HP’nin korozyon oluşturma etkinliğinin KP’ye oranla daha kuvvetli olduğunu ve her 2 ağartma solüsyonu için siklus tipi ısı işlem uygulanan alaşım yüzeylerinin ısı işlem uygulanmamış veya ortalama bir değer ile ısı işlem uygulanan alaşım yüzeylerine oranla daha olumsuz

yönde etkilendiğini saptadığımız elektrokimyasal korozyon analizi bulgularımız ile SEM/EDS ve XPS analizi bulgularımızın genellikle uyumlu olması, elde edilen sonuçların birbirini destekler ve tamamlar nitelikte olduğunu göstermiştir.

Salin solüsyonu içinde 7 gün süreyle yapılan ‘ön işlem uygulaması’ sonucu 1. grup örneklerde en fazla, 3. grup örneklerde en az oranda ES gerçekleştiği belirlenmiştir. Pozitif kontrol gruplarında (PBS uygulamaları) ısıtma işlemi uygulaması ve ısıtmanın tekrarlanması sonucunda ES’de artış olmuştur. Ağartma ajanı uygulamaları (ön işlem uygulandığında ve uygulanmadığında) kontrol grubuna (PBS) oranla deney periodu süresince ES’ni arttırmıştır. Ön işlemden bağımsız olarak % 10 HP solüsyonunun, % 10 KP’ye göre ES özelliği bakımından daha aktif bir ajan olduğu bulgulanmıştır.

Literatürde ES çalışmalarının genellikle sitotoksitesite değerlendirilmesi ile birlikte yürütüldüğü görülmektedir. Uzun süreli ES ve sitotoksitesiteyi değerlendirmek yönünden 1 aydan daha kısa süreli testlerin, ES oranlarındaki değişim nedeniyle yeterli olmadığı belirtilmesi (Wataha ve ark., 1999a; Wataha ve ark., 1999b) sebebiyle, çalışmamızda 3 farklı ölçüm periyodu (1. gün, 15. gün ve 30. gün) kullanılmasına rağmen istatistiksel analizler ve yorumlar 30. gün sonunda alınan sonuçlar üzerinden yapılmıştır.

HP ortamında gelişen ES’nin KP ortamındaki ES’na oranla daha fazla olduğunu saptadığımız AAS bulgularımız ile SEM/EDS ve XPS analizi bulguları birbirlerini destekler niteliktedir. AAS/HP uygulamasında fırınlama yapılmasının ES miktarını azalttığı belirlenmiştir. XPS analizinde 2. grupta O miktarının biraz daha fazla olduğu, 3. grupta oksit tabakasında en fazla Cr_2O_3 bulunduğu belirlenmiştir. 3. grupta diğer gruplardan farklı olarak Nb_2O_5 bulunması da dikkat çekici bulunmuştur. Bu gruptaki Nb_2O_5 varlığı, fizyolojik solüsyonlardaki düşük çözünürlükleri sebebiyle Nb yüzey oksitlerinin, korozyon direncinin artırılmasında etkili olabileceğine ilişkin bulguyu (Roach ve ark., 2000) destekler niteliktedir. AAS /HP uygulaması yapılan 2. grubun SEM/EDS analiziyle görülen seçici çözünme bölgelerinin varlığı, XPS analizi kapsamında diğer gruplarla karşılaştırıldığında daha düşük olan Cr ve Mo miktarı ile ilişkilendirilmiştir.

AAS/ KP uygulaması AAS/HP uygulaması ile kıyaslandığında gruplar arasındaki sıralama değişmemekle beraber, bütün gruplar için salınan toplam kütle miktarlarının oldukça düşük olması, % 10 KP içindeki düşük (% 3) HP konsantrasyonuna bağlı olabilir. Her iki uygulama

için de birinci grup örneklerde diğer gruplara oranla daha fazla ES olduğunu ortaya koyan AAS verilerini SEM/EDS analiz sonuçları da desteklemiştir. Üçüncü grupta 1. gruba oranla Ni ve Cr oranları daha yüksek bulunmuştur. 2. gruptaki Cr, Ni, Mo, Si ve Ce miktarları diğer 2 gruptan belirgin olarak yüksektir. Gruplar arasında O miktarları yönünden çok büyük fark olmadığını ortaya koyan XPS analiz verileri, 2. gruptaki olumlu özellik üzerinde oksit miktarından ziyade oksit bileşiminin etkili olduğuna işaret etmektedir.

AAS/ Salin-HP uygulamasında en fazla ES, ortalama değerle ısıtılma işlemi yansıtılan grupta, en az ES ise siklus şeklinde ısıtılma işlemi yansıtılan grupta görülmüştür. AAS/ KP uygulamasında en az salınım yapan 3. grup (ilk iki ölçüm periyodu verilerine göre), ön işlemden sonra KP uygulandığında (Salin-KP uygulaması) en fazla miktarda ES gerçekleştirmiştir. Salin-KP uygulamasında Salin-HP uygulamalarına göre her 3 grup için de ES miktarlarının belirgin olarak daha düşük olduğu görülmektedir.

Ön işlem uygulanmamış örneklerde % 10 KP solüsyonunun, ön işlemin yansıtıldığı koşula (Salin-KP uygulaması) göre ES'ni arttırdığı belirlenmiştir. % 10 HP ise ön işlem uygulanan koşula (Salin-HP uygulaması) göre ES'ni genellikle arttırıcı bir etki oluşturmuştur.

ES'ne ilişkin testler tamamlandıktan sonra, deney grupları belirli bir süre biyolojik ortamı taklit eden bir solüsyona (fosfat tampon solüsyonu, PBS) alınmak suretiyle, önceki uygulamaların ES'nin devamlılığı üzerindeki etkinliği de değerlendirilmiştir. Ağartma maddelerinin test periyotları süresince uygulanmasını takiben, 2. bir aylık süre ile PBS'de bırakılan gruplarda ES'nin oldukça azalmakla beraber devam ettiği belirlenmiştir. Bu bulgu, etkinin test periyodundan sonraki aşamada da devam ettiğini belirten çalışma (Wataha ve ark., 1998; Wataha ve ark., 2003) sonuçları ile uyumludur. Bu periyot için de, ön işlemden bağımsız olarak HP uygulamalarının KP'ye göre daha fazla ES gerçekleşmesine neden olduğu bulgulanmıştır.

Çalışmada seçilen sıcaklıklar, ortalama bir sıcaklık değeri ve porselen fırınlama işlemlerini yansıtan tam bir siklus uygulaması şeklindedir. Beş dakika süreyle uygulanan 950 °C'lik ortalama sıcaklık değeri, Wataha ve arkadaşlarının (2003) yaptığı çalışma ile uyumludur. Çalışmamızda ortalama bir değerle (2. grup) ve siklus şeklinde (3. grup) ısıtılma işlemi uygulanan grupların korozyon davranışlarında ve toplam kütle salınımlarında farklılık olduğunun belirlenmesi sebebiyle; bu tür araştırmalarda porselen fırınlama işleminin simüle edilmesi

amacıyla, sadece ortalama bir sıcaklık değerinin yansıtılmasının yeterli olmayacağı net olarak ortaya konulmuştur.

Salınan elementler açısından sonuçlar bir bütün olarak değerlendirildiğinde, 30 gün sonunda bütün uygulamalar için dökülmüş statüdeki örneklerde (1. grup) Ni salınımının en fazla olduğu belirlenmiştir. Genellikle bütün gruplarda Ni salınım eğrileri, salınımın zamanla stabil hale geldiğini işaret eden düzleşme göstermiştir. Fırınlanmış statüdeki örneklerde (2. ve 3. gruplar) ise genellikle Mo salınımının en fazla olduğu; her 3 örnek grubu için de, bazı gruplarda molibdene yaklaşmakla beraber Cr salınımının en düşük seviyede olduğu bulgulanmıştır. Elde ettiğimiz bu sonuç, literatürdeki diğer çalışmalarla (Akpınar, 2001; Akpınar ve ark., 2003; Al- Hity ve ark., 2006) uyumludur. Bu ortak bulgular, element salınımının elementin alaşımdaki ağırlık yüzdesi ile orantılı olmadığı (Wataha ve Malcolm, 1996) ve bu olayın elementin salınımına yatkınlığına bağlı olduğu (Geis- Gerstorfer ve ark., 1991; Bumgardner ve Lucas, 1993; Wataha, 2000) yargısını destekler niteliktedir. Toplam kütle salınım değerleri açısından, ES'nin zamanla artış gösterdiği ve bunun bütün deney koşulları için geçerli olduğu ortaya çıkmıştır.

Alaşımlardan element salınımının miktarı önemlidir, çünkü bu alaşımlardan hazırlanan restorasyonlar ağızda uzun süre ile kullanılırlar (Wataha ve Lockwood, 1998). Salınan bu elementler yeterli konsantrasyonlara ulaşırlarsa toksik, alerjik, inflamatuvar veya mutajenik reaksiyonlara sebep olabilirler (Wataha ve ark., 1995). Çalışmamızda tüm uygulamalar için elde edilen salınım miktarlarının, Tablo 2.2'de görülen eşik değerleri aşmadığı belirlenmiştir. Bu bulgu, çalışmaları sonucunda meydana gelen ES miktarlarının eşik değerlerin çok altında olduğunu belirleyen diğer çalışmalarla (Akpınar, 2001; Akpınar ve ark., 2003; Efeoğlu ve ark., 2006; López- Alías ve ark., 2006) uyumludur.

Farklı şekillerde ısıl işlem uygulanmış Ni- Cr alaşımının korozyon davranışı ve ES üzerinde, iki farklı ağartma maddesinin (% 10 HP ve % 10 KP solüsyonları) etkisinin değerlendirilmesini amaçladığımız çalışmamızda; ısıl işlem uygulanmamış (1. grup), ortalama bir değer üzerinden ısıl işlem uygulanmış (2. grup) ve siklus tipi porselen fırınlama simülasyonu ile ısıl işlem uygulanmış (3. grup) 3 deney grubundaki örneklerde korozyon davranışı SP, iyon salınımı ES testi, yüzey morfolojisi ve bileşim analizi SEM/ EDS ve yüzey oksit tabakası XPS ile değerlendirilmiştir. Ek olarak, testler öncesi uygulanan ön işlemin deney gruplarındaki korozyon/element salınımı üzerindeki etkisi; ES testleri

tamamlandıktan sonra biyolojik bir ortama alınan gruplarda, önceki işlemlerin ES'nin devamlılığı üzerindeki etkinliği incelenmiştir. Elde edilen sonuç ve öneriler (gerek iki test yöntemi için ayrı ayrı ve gerekse her iki yöntem için ortak olmak üzere) aşağıda özet olarak verilmiştir.

Siklik polarizasyon testi:

- 1) HP ve KP uygulamalarında Ni- Cr alaşımı korozyona uğramıştır.
- 2) HP ve KP uygulamalarında 3. grup korozyona en yatkındır.
- 3) Ön işlem uygulaması, 2 ağartma ajanı için farklı sonuçların elde edilmesine sebep olmuştur.
- 4) Salin-HP ve Salin-KP uygulamalarında 2. grup korozyona en yatkın, 3. grup en dirençlidir.
- 5) Ön işlemden bağımsız olarak HP, KP'den daha korozivdir.
- 6) Ön işlem sonrası HP uygulaması (Salin-HP), direkt uygulandığı koşula oranla korozyonu arttırmıştır.
- 7) Direkt KP uygulaması, ön işlem sonrası uygulandığı koşula (Salin-KP) göre korozyonu arttırmıştır.
- 8) Önceden farklı ısıl işlemler uygulanan ve ağartma solüsyonları içinde korozyon davranışı incelenen bütün grupların aktiften pasife geçiş özelliği sergilediği görülmüştür. Bu deney protokolünde, Ni- Cr alaşımından elde edilen bütün grupların yüzeylerinde pasivasyonu sağlayan bir oksit tabakası oluşmuştur.
- 9) SP testinde farklı birçok korozyon parametresi değerlendirilmiş olmakla beraber, bir alaşımın farklı elektrolitlerde farklı davranışlar sergilemesi sebebiyle, korozyona yatkınlığın belirlenmesinde, yüzeyde oluşan I_{corr} değerleri ile genellikle uyum gösteren korozyon oranları (mpy), sonuçların değerlendirilmesinde korozyon akım yoğunluğu kadar belirleyici olmuştur.
- 10) Açıkta kalan metal yüzey alanları geniş metal destekli porselen restorasyon bulunan ağızlara 'ağartma' uygulamalarında, HP'ye oranla daha düşük aktif madde konsantrasyonuna sahip olan ve çalışmamızda, daha düşük korozyon oluşturduğu bulgularan KP tercih edilmelidir.

ES testi:

- 1) Ağartma uygulamaları Ni- Cr alaşımından ES'na yol açmıştır.
- 2) Ön işlem uygulaması sonucu dökülmüş statüdeki örneklerde (1. grup) en fazla, siklus tipi ısıl işlem uygulanan örneklerde (3. grup) en az ES olmuştur.
- 3) Solüsyon tipinden bağımsız olarak ES, zamanla orantılı olarak artmıştır.

4) 30 günlük deney periyodu sonunda:

a) HP ve KP uygulamalarında dökülmüş koşuldaki örneklerden (1. grup), fırınlanmış koşuldakilere (2. ve 3. gruplar) göre daha fazla element salınmıştır.

b) Ön işlemten bağımsız olarak HP, KP'ye göre ES'nı arttırmıştır.

c) Salin-KP uygulamasında, KP'nin direkt uygulandığı koşula göre ES azalmıştır.

d) Salin-HP uygulamasında, HP'nin direkt uygulandığı koşula göre genellikle ES azalmıştır.

5) Etkinin devamlılığının incelendiği ikinci 30 günlük periyot sonunda,

a) Ağartma sonrası periyotta da ES devam etmiştir.

b) Ön işlemten bağımsız olarak HP uygulamalarından sonra devam eden ES, KP'ye göre daha fazladır.

c) HP uygulamasından sonra devam eden ES, Salin-HP koşuluna göre daha fazladır.

d) KP uygulamasından sonra devam eden ES, Salin-KP koşuluna göre genellikle daha fazla olmuştur.

e) Genellikle ısıl işlem görmemiş gruplarda (1. grup) devam eden ES; fırınlanmış gruplardakine (2. ve 3. gruplar) göre daha fazladır. Ortalama değer uygulandığında (2. grup) ise bu salınım miktarı genellikle (KP dışındaki uygulamalarda) en düşük seviyededir.

6) Hem 30 hem de 60 günlük periyotlar için bütün gruplarda en fazla salınan element genellikle nikel olmuştur.

7) Bütün gruplarda salınan element miktarları, alaşımın kütle bileşimindeki yüzdeleri ile orantılı bulunmamıştır.

8) Bütün gruplarda meydana gelen ES, kabul edilebilir üst alınımlar seviyesinin (eşik değer) altında kalmıştır.

9) Biyolojik risklerin değerlendirildiği çalışmalarda, test periyotları tamamlandıktan sonra, etkinin ne şekilde devam ettiğinin tespit edilmesinin önemi ortaya çıkmıştır.

Her iki test için ortak sonuçlar:

1) Testler sonrası bütün örnek yüzeylerinde genellikle Cr_2O_3 , NiO ve MoO_3 bulunduğu gösterilmiştir.

2) Alaşımın kütle bileşiminde bulunan minör elementlerin etkisi az sayıdaki çalışmalarda değerlendirilmiştir. Çalışmamızda bu elementlerin oksit yapısına ve dolayısıyla korozyon/ES davranışına katkıları da gösterilmiştir.

3) Oksit tabakasının güçlendirilmesinde Cr ve Mo elementlerinin yanısıra özellikle Ce olmak üzere, Si ve Nb'un da etkili olduğu belirlenmiştir.

4) Alaşımı üreten firma tarafından oksit fırınlaması (degassing) aşamasının zorunlu olmadığı belirtilmiş olmakla beraber, bu test koşullarında böyle bir ısıl işlemin korozyon/ES davranışı üzerinde genellikle olumlu etki gösterdiği belirlenmiştir.

5) Porselen fırınlama simülasyonu için ortalama bir sıcaklık değeri kullanılması, rutin pratikte alaşımlara siklus tipinde uygulanan porselen fırınlama işlemini yansıtmakta yeterli bulunmamıştır.

6) Ağızda eski restorasyonlar bulunduğu anda ağartma maddesi olarak KP tercih edilmelidir.

7) Metalik restorasyon bulunan ağızlara NGVB uygulamasında, ağartma maddesinin metal yüzeylere temasından kaçınılması gerekmektedir.

Ağartma uygulaması sırasında, özellikle porselen fırınlama işlemi dolayısıyla ısıl işlem gören restorasyonların varlığında, böyle bir metal yüzeyi ile kimyasal maddenin etkileşmesi, yüzey oksitlerini ve korozyon özelliklerini değiştirebilir. Alaşımın korozyon davranışındaki değişiklikler ESni ve sonuçta lokal ve/ veya sistemik doku cevaplarını etkileyebilir. Bu test protokolü kapsamında, ağız koşullarının daha iyi yansıtılabildiği ortamlarda farklı pH değerlerinin, farklı alaşım tiplerinin, farklı ağartma ajanı konsantrasyonlarının ve test öncesi farklı yaşlandırma sürelerinin incelenmesi gereklidir. Ağartma tedavisinde rutin olarak kullanılan jel tipi uygulamaların (ticari ürünlerin), sonuçları değiştirebileceği gözardı edilmemelidir. Birden fazla değişkenin incelendiği bu tür deneysel çalışmalarda, analiz için tek bir yöntem yerine konuyla ilişkili birden çok analiz ve değerlendirme yönteminin kullanılması, sonuçların daha sağlıklı olarak yorumlanmasına yardımcı olacaktır. Metal yüzeyi geniş olan yeni restorasyonların ağıza simante edilmeden önce, biyolojik bir ortamda minimum 1 hafta süre ile bekletilmeleri, korozyon/ ES riskinin azaltılması yönünden yararlı olabilir. Ağartma uygulamasında zamana bağlı olarak ESnda artış olduğunun belirlenmesi sebebiyle bu tür uygulamalar sırasında, gerek günlük 8 saatlik sürenin gerekse toplam tedavi süresinin uzatılmaması önem taşımaktadır. Bu tür klinik uygulamalarda korozyon/ ES riskinin azaltılması, alaşım yüzeyi- ağartma maddesi temasının önlenmesi ile mümkündür. Konuya ilişkin olarak hastaların yeterince bilgilendirilmesi ve onların uyum yeteneği de korozyon/ES riskinin azaltılmasında en etkili faktörlerdir.

VI- KAYNAKLAR

- AKPINAR, G. G. (2001). Dental döküm alaşımlarından element salınımı ve sitotoksik etkilerinin hücre kültüründe değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniv. Sağlık Bilimleri Enstitüsü.
- AKPINAR, G. G., CAN, G., AYDIN, A., SAYAL, A. (2003). Dental döküm alaşımlarından hücre kültürü ortamında element salınımı. *A. Ü. Diş Hek. Fak. Derg.*, **30**: 149- 158.
- AL- HITY, R. R., KAPPERT, H. F., VIENNOT, S., DALARD, F., GROSGOGEAT, B. (2006). Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated ?. *Dent. Mater.*, [doi:10.1016/j.dental.2006.06.008](https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.008) .
- AL- HIYASAT, A. S., DARMANI, H. (2005). The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. *J. Prosthet. Dent.*, **93**: 158- 163.
- ALAÇAM, T. (2000). Endodonti. “2. Baskı”, Ankara: Şafak Matbaacılık San. Tic. Ltd. Şti., Bölüm 23.
- ALTINÖZ, C. H., ÇOBANKARA, F. K., BAŞBOZKURT, N., ÖZER, F., TABAKÇI, M. (2002). % 15’lik karbamid peroksit içeren bir ağartma ajanının kompozit rezin ve bağlayıcı ajanların kimyasal yapısı üzerine olan etkisinin infrared spektrometre ile değerlendirilmesi. *Hacettepe Diş Hek. Fak. Derg.*, **26**: 2- 6.
- AMEER, M. A., KHAMIS, E., AL- MOTLAQ, M. (2004). Electrochemical behavior of non- precious dental alloys in bleaching agents. *Electrochim. Acta*, **50**: 141- 148.
- ANUSAVICE, K. J., BRANTLEY, W. A. (2003). Physical properties of dental materials. In: *Phillips’ Science of Dental Materials*, Ed.: K. J. Anusavice. “11th Ed.”, St. Louis: Saunders, p.: 41- 69.
- ANUSAVICE, K. J., CASCONI, P. (2003). Dental casting and soldering alloys. In: *Phillips’ Science of Dental Materials*, Ed.: K. J. Anusavice. “11th Ed.”, St. Louis: Saunders, p.: 565- 617.
- AYDIN, A. (1992). Değişik örneklerde alüminyum düzeylerinin toksikolojik açıdan incelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Gülhane Askeri Tıp Akademisi Eczacılık Bilimleri Merkez Başkanlığı Farmasotik Toksikoloji Anabilim Dalı Başkanlığı.
- BARAN, G. R. (2002). Cast and wrought base metal alloys. In: *Restorative Dental Materials*, Ed.: R. G. Craig, J. M. Powers. “11th Ed.”, St. Louis: Mosby, p.:479- 494.
- BARKHORDAR, R. A., KEMPLER, D., PLESH, O. (1997). Effect of nonvital tooth bleaching on microleakage of resin composite restorations. *Quintessence Int.*, **28**: 341- 344.
- BAYRAMOĞLU, G., ALEMDAROĞLU, T., KEDİCİ, S., AKSÜT, A. A. (2000). The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. *J. Oral Rehabil.*, **27**: 563- 575.
- BEGO. (2007). Working instructions for Wiron 99. Erişim: [http://www.bego.com/pdf/arb/e/50226_a_e.pdf]. Erişim Tarihi: 20.06.2007.
- BENATTI, O. F. M., MIRANDA Jr, W. G., MUENCH A. (2000). In vitro and in vivo corrosion evaluation of nickel- chromium- and copper- aluminum- based alloys. *J. Prosthet Dent.*, **84**: 360- 363.
- BİLGİN, Z., ÖZEN, B., ŞAROĞLU, I. (2003). Ağartma ajanları ve fluor uygulamasının ağartılmış mineye etkilerinin SEM ile değerlendirilmesi. *A. Ü. Diş Hek. Fak. Derg.*, **30**: 229- 236.
- BUMGARDNER, J. D., LUCAS, L. C. (1993). Surface analysis of nickel- chromium dental alloys. *Dent. Mater.*, **9**: 252- 259.
- BUTLER, C. J., MASRI, R., DRISCOLL, C. F., THOMPSON, G. A., RUNYAN, D. A., VON FRAUNHOFER, J. A. (2004). Effect of fluoride and 10% carbamide peroxide on the surface roughness of low- fusing and ultra low- fusing porcelain. *J. Prosthet. Dent.*, **92**: 179- 183.

- CANAY, Ş., ÇEHRELİ, M. C., BİLGİÇ, S. (2002). In vitro evaluation of the effect of a current bleaching agent on the electrochemical corrosion of dental alloys. *J. Oral Rehabil.*, **29**: 1014- 1019.
- CANAY, Ş., ÖKTEMER, M. (1992). In vitro corrosion behavior of 13 prosthodontic alloys. *Quintessence Int.*, **23**: 279- 287.
- CARRILLO, A., TREVINO, M. V. A., HAYWOOD, V. B. (1998). Simultaneous bleaching of vital teeth and an open- chamber nonvital tooth with 10 % carbamide peroxide. *Quintessence Int.*, **29**: 643- 648.
- CAUGHMAN, W. F., FRAZIER, K. B., HAYWOOD, V. B. (1999). Carbamide peroxide whitening of nonvital single discolored teeth: Case reports. *Quintessence Int.*, **30**: 155- 161.
- CAVALLI, V., REIS, A. F., GIANNINI, M., AMBROSANO, G. M. B. (2001). The effect of elapsed time following bleaching on enamel bond strength of resin composite. *Oper. Dent.*, **26**: 597- 602.
- CHRISTENSEN, G. J. (2002). The tooth whitening revolution. *J. Am. Dent. Assoc.*, **133**: 1277- 1279.
- COVINGTON, J. S., FRIEND, G. W., JONES, J. E. (1991). Carbamide peroxide tooth bleaching: deep enamel and dentin compositional changes [abstract 2433]. *J. Dent. Res.*, **70**: 570.
- CRAIG, R. G., POWERS, J. M., WATAHA, J. C. (2004). Dental Materials Properties and Manipulation. "8th Ed.", St. Louis: Mosby, Chapters 11, 14.
- CULLEN, D. R., NELSON, J. A., SANDRIK, J. L. (1993). Peroxide bleaches: Effect on tensile strength of composite resins. *J. Prosthet. Dent.*, **69**: 247- 249.
- ÇEHRELİ, Z. C., YAZICI, R., GARCIA- GODOY, F. (2003). Effect of home- use bleaching gels on fluoride releasing restorative materials. *Oper. Dent.*, **28**: 605- 609.
- DIAZ- ARNOLD, A. M., KELLER, J. C., WIGHTMAN, J. P., WILLIAMS, V. D. (1996). Bond strength and surface characterization of a Ni- Cr- Be alloy. *Dent. Mater.*, **12**: 58- 63.
- DOĞAN, H., ÇELİK, H., ÖZÇELİK, B., ŞENEL, S. (2001). Devital ağartma maddelerinin dentin tübül morfolojisine etkilerinin tarama elektron mikroskobu ile incelenmesi. *Hacettepe Diş Hek. Fak. Derg.*, **25**: 8- 12.
- EFEOĞLU, N., OZTURK, B., COKER, C., COTERT, S., BULBUL, M. (2006). In vitro release of elements from prosthodontic base metal alloys: effect of protein- containing biologic environments. *Int. J. Prosthodont.*, **19**: 250- 252.
- ERSÖZ, E., ÖZYURT, P. (1998). Karbamid peroksit içeren farklı ağartma ajanlarının mine yüzeyine olan etkisi: SEM çalışması. *T. Klin. Dişhek. Bil. Derg.*, **4**: 180- 186.
- FILHO, L. C. C., COSTA, C. C., SORIA, M. L., TAGA, R. (2002). Effect of home bleaching and smoking on marginal gingival epithelium proliferation: a histologic study in women. *J. Oral Pathol. Med.*, **31**: 473- 480.
- GEIS- GERSTORFER, J., SAUER, K- H., PÄSSLER, K. (1991). Ion release from Ni- Cr- Mo and Co- Cr- Mo casting alloys. *Int. J. Prosthodont.*, **4**: 152- 158.
- GIL, F. J., SÁNCHEZ, L. A., ESPÍAS, A., PLANELL, J. A. (1999). In vitro corrosion behaviour and metallic ion release of different prosthodontic alloys. *Int. Dent. J.*, **49**: 361- 367.
- GOLDSTEIN, R. E., GARBER, D. A. (1995). Complete Dental Bleaching. Chicago: Quintessence Publishing Co., Inc., p.: 5- 55.
- GÖKAY, O., TUNÇBİLEK, M., ERTAN, R. (2000). Penetration of the pulp chamber by carbamide peroxide bleaching agents on teeth restored with a composite resin. *J. Oral Rehabil.*, **27**: 428- 431.

- GÖRÜCÜ, J., GÜRGAN, S. (1997). Duyarlılığın giderilmesi, ağartma tekniği ve kompozit rezinin kombine uygulanması (olgu bildirimi). *Hacettepe Diş Hek. Fak. Derg.*, **21**: 30- 32.
- GÜNDÜZ, T. (1990). Instrumental Analiz. "1. Baskı", Ankara: Bilge Yayıncılık, s.: 317- 326.
- HAYWOOD, V. B. (1991). Nightguard vital bleaching: how safe is it? *Quintessence Int.*, **22**: 515- 523.
- HAYWOOD, V. B. (1992). History, safety and effectiveness of current bleaching techniques and applications of the nightguard vital bleaching technique. *Quintessence Int.*, **23**: 471- 488.
- HAYWOOD, V. B. (1997). Nightguard vital bleaching: current concepts and research. *J. Am. Dent. Assoc.*, **128 (suppl)**: 19S- 25S.
- HAYWOOD, V. B., CAUGHMAN, W. F., FRAZIER, K. B., MYERS, M. L. (2001). Tray delivery of potassium nitrate- fluoride to reduce bleaching sensitivity. *Quintessence Int.*, **32**: 105- 109.
- HAYWOOD, V. B., HEYMANN, H. O. (1991). Nightguard vital bleaching: how safe is it?. *Quintessence Int.*, **22**: 515- 523.
- HAYWOOD, V. B., LEONARD, R. H. (1998). Nightguard vital bleaching removes brown discoloration for 7 years: A case report. *Quintessence Int.*, **29**: 450- 451.
- HAYWOOD, V. B., PARKER, H. M. (1999). Nightguard vital bleaching beneath existing porcelain veneers: A case report. *Quintessence Int.*, **30**: 743- 747.
- HEGEDÚS, C., DARÓCZI, L., KÖKÉNYESI, V., BEKE, D. L. (2002). Comparative microstructural study of the diffusion zone between NiCr alloy and different dental ceramics. *J. Dent. Res.*, **81**: 334- 337.
- HEYMANN, H. O. (1997). Nonrestorative treatment of discolored teeth: reports from an International Symposium. *J. Am. Dent. Assoc.*, **128**: 710- 711.
- HUANG, H. -H. (2002). Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni- Cr- Mo dental casting alloys. *J. Biomed. Mater. Res.*, **60**: 458- 465.
- HUANG, H. -H. (2003). Surface characterization of passive film on NiCr- based dental casting alloys. *Biomaterials*, **24**: 1575- 1582.
- HUNSAKER, K. J., CHRISTENSEN, G. J., CHRISTENSEN, R. P. (1990). Tooth bleaching chemicals- influence on teeth and restorations [abstract 1558]. *J. Dent. Res.*, **69**: 303.
- INSTITUTE OF MEDICINE OF THE NATIONAL ACADEMIES (2007). Dietary Reference Intake Tables: Elements Table. Erişim: [<http://www.iom.edu/Object.File/Master/7/294>]. Erişim Tarihi: 20.05.2007.
- INTERNATIONAL STANDARDS ORGANISATION. (1997). ISO 10993- 5. *Biological evaluation of medical devices: Part 5: Tests for cytotoxicity: in vitro methods*.
- JOHNSON, T., VAN NOORT, R., STOKES, C. W. (2006). Surface analysis of porcelain fused to metal systems. *Dent. Mater.*, **22**: 330- 337.
- JORGENSEN, M. G., CARROLL, W. B. (2002). Incidence of tooth sensitivity after home whitening treatment. *J. Am. Dent. Assoc.*, **133**: 1076- 1082.
- KANEKO, J., INOUE, S., KAWAKAMI, S., SANO, H. (2000). Bleaching effect of sodium percarbonate on discolored pulpless teeth in vitro. *J. Endod.*, **26**: 25- 28.
- KAO, E.C., PENG, P., JOHNSTON, W. M. (1991). Color changes of teeth and restorative materials exposed to bleaching [abstract 2436]. *J. Dent. Res.*, **70**: 570.
- KEDİCİ, S. P., AKSÜT, A. A., KILIÇARSLAN, M. A., BAYRAMOĞLU, G., GÖKDEMİR, K. (1998). Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. *J. Oral Rehabil.*, **25**: 800- 808.

- LAI, S. C. N., MAK, Y. F., CHEUNG, G. S. P., OSORIO, R., CARVALHO, R. M., PASHLEY, D. H. (2001). Reversal of compromised bonding to oxidized etched dentin. *J. Dent. Res.*, **80**: 1919- 1924.
- LAI, S. C. N., TAY, F. R., CHEUNG, G. S. P., MAK, Y. F., CARVALHO, R. M., WEI, S. H. Y., TOLEDANO, M., OSORIO, R., PASHLEY, D. H. (2002). Reversal of compromised bonding in bleached enamel. *J. Dent. Res.*, **81**: 477- 481.
- LEINFELDER, K. F. (1997). An evaluation of casting alloys used for restorative procedures. *J. Am. Dent. Assoc.*, **128**: 37- 45.
- LOPES, G. C., BONISSONI, L., BARATIERI, L. N., VIEIRA, L. C. C., MONTEIRO, S. (2002). Effect of bleaching agents on the hardness and morphology of enamel. *J. Esthet. Restor. Dent.*, **14**: 24- 30.
- LÓPEZ- ALÍAS, J. F., MARTINEZ- GOMIS, J., PERAÍRE, M. (2006). Ion release from dental casting alloys as assessed by a continuous flow system: Nutritional and toxicological implications. *Dent. Mater.*, **22**: 832- 837.
- MATASA, C. G. (2003). Characteristics of used orthodontic brackets. In.: *Dental Materials In Vivo: Aging and Related Phenomena*. Ed.: G., Eliades, T., Eliades, W. A., Brantley, D. C., Watts. Hong Kong: Quintessence Publishing Co., Inc., Chapter 9.
- MATIS, B. A., MOUSA, H. N., COCHRAN, M. A., ECKERT, G. J. (2000). Clinical evaluation of bleaching agents of different concentrations. *Quintessence Int.*, **31**: 303- 310.
- MONAGHAN, P., LEE, E., LAUTENSCHLAGER, E. P. (1991). At home, vital bleaching effects on composite resin color [abstract 2435]. *J. Dent. Res.*, **70**: 570.
- MÜLDERS, C., DARWISH, M., HOLZE, R. (1996). The influence of alloy composition and casting procedure upon the corrosion behaviour of dental alloys: an *in vitro* study. *J Oral Rehabil.*, **23**: 825- 831.
- NAKAMURA, T., SAITO, O., KO, T., MARUYAMA, T. (2001). The effects of polishing and bleaching on the colour of discoloured teeth in vivo. *J. Oral Rehabil.*, **28**: 1080- 1084.
- NAYLOR, W. P. (1992). Metal Ceramic Technology. Illinois: Quintessence Publishing Co., Inc., Chapter 3.
- NELSON, S. K., WATAHA, J. C., LOCKWOOD, P. E. (1999a). Accelerated toxicity testing of casting alloys and reduction of intraoral release of elements. *J. Prosthet. Dent.*, **81**: 715- 720.
- NELSON, S. K., WATAHA, J. C., NEME, A- M. L., CIBIRKA, R. M., LOCKWOOD, P. E. (1999b). Cytotoxicity of dental casting alloys pretreated with biologic solutions. *J. Prosthet. Dent.*, **81**: 591- 596.
- O'BRIEN, W. J. (2002). Dental Materials and Their Selection. "3rd Ed.", Chicago: Quintessence Publishing Co., Inc., Chapters 11, 13, 14, 16.
- OLTU, Ü., GÜRGAN, S. (1997). Farklı konsantrasyonlardaki karbamid peroksit ağartma ajanlarının mine yüzeyine etkilerinin pürüzlülük, sertlik ve yüzey görünümü yönünden incelenmesi. *Hacettepe Diş Hek. Fak. Derg.*, **21**: 18- 23.
- OLTU, Ü., GÜRGAN, S. (2000). Effects of three concentrations of carbamide peroxide on the structure of enamel. *J. Oral Rehabil.*, **27**: 332- 340.
- ÖZDAMAR, K. (2004). Paket Programlar ile İstatistiksel Veri Analizi. "5. Baskı", Eskişehir: Kaan Kitabevi, Bölüm 11, 12, 15,16.
- POTOCNIK, I., KOSECI L., GASPERSIC, D. (2000). Effect of 10 % carbamide peroxide bleaching gel on enamel microhardness, microstructure and mineral content. *J. Endod.*, **26**: 203- 206.
- POWERS, J. M., SAKAGUCHI, R. L. (2006). Craig's Restorative Dental Materials. "12th Ed.", St. Louis: Mosby, p.: 14- 15.

- ROACH, M. D., WOLAN, J. T., PARSELL, D. E., BUMGARDNER, J. D. (2000). Use of x- ray photoelectron spectroscopy and cyclic polarization to evaluate the corrosion behavior of six nickel- chromium alloys before and after porcelain- fused- to- metal firing. *J. Prosthet. Dent.*, **84**: 623- 634.
- ROBINSON, F. G., HAYWOOD, V. B., MYERS, M. (1997). Effect of 10 percent carbamide peroxide on color of provisional restoration materials. *J. Am. Dent. Assoc.*, **128**: 727- 731.
- ROTSTEIN, I., AVRON, Y., SHEMESH, H., DOGAN, H., MOR, C., STEINBERG, D. (2004). Factors affecting mercury release from dental amalgam exposed to carbamide peroxide bleaching agent. *Am. J. Dent.*, **17**: 347- 350.
- ROTSTEIN, I., DOGAN, H., AVRON, Y., SHEMESH, H., MOR, C., STEINBERG, D. (2000a). Protective effect of Copalite surface coating on mercury release from dental amalgam following treatment with carbamide peroxide. *Endod. Dent. Traumatol.*, **16**: 107- 110.
- ROTSTEIN, I., DOGAN, H., AVRON, Y., SHEMESH, H., STEINBERG, D. (2000b). Mercury release from dental amalgam after treatment with 10% carbamide peroxide in vitro. *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod.*, **89**: 216- 219.
- ROTSTEIN, I., MOR, C., ARWAZ, J. R. (1997). Changes in surface levels of mercury, silver, tin, and copper of dental amalgam treated with carbamide peroxide and hydrogen peroxide in vitro. *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod.*, **83**: 506- 509.
- SCHEMEHORN, B., GONZÁLEZ- CABEZAS, C., ANDREW, J. (2004). A SEM evaluation of a 6% hydrogen peroxide tooth whitening gel on dental materials in vitro. *Dent. Mater.*, **32**: 35- 39.
- SETCOS, J. C., BABAEI- MAHANI, A., SILVIO, L. D., MJOR, I. A., WILSON, N. H. F. (2006). The safety of nickel containing dental alloys. *Dent. Mater.*, **22**: 1163- 1168.
- STEINBERG, D., BLANK, O., ROTSTEIN, I. (2003). Influence of dental biofilm on release of mercury from amalgam exposed to carbamide peroxide. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, **67B**: 627- 631.
- SUNG, E. C., CHAN, M., MITO, R., CAPUTO, A. A. (1999). Effect of carbamide peroxide bleaching on the shear bond strength of composite to dental bonding agent enhanced enamel. *J. Prosthet. Dent.*, **82**: 595- 599.
- TITLEY, K., TORNECK, C. D., SMITH, D. C. (1998). The effect of concentrated hydrogen peroxide solutions on the surface morphology of human enamel. *J. Endod.*, **14**: 69- 74.
- TULUS, M. R., İMRE, S. (1989). Analitik Kimya. İstanbul: Gençlik Basımevi, s.: 320- 321.
- TÜFEKÇİ, E., MITCHELL, J. D., OLESİK, J. W., BRANTLEY, W.A., PAPAZOĞLOU, E., MONAGHAN, P. (2002). Inductively coupled plasma- mass spectroscopy measurements of elemental release from 2 high- palladium dental casting alloys into a corrosion testing medium. *J Prosthet Dent.*, **87**: 80- 85.
- TÜRKER, Ş. B., BİŞKİN, T. (2002). The effect of bleaching agents on the microhardness of dental aesthetic restorative materials. *J. Oral Rehabil.*, **29**: 657- 661.
- TÜRKER, Ş. B., BİSKİN, T. (2003). Effect of three bleaching agents on the surface properties of three different esthetic restorative materials. *J. Prosthet. Dent.*, **89**: 466- 473.
- TÜRKİYE KOROZYON TOPLULUĞU. (2007). Terimler sözlüğü. Erişim: [<http://www.korozyon.org/article.php?story=20040302212630280>]. Erişim Tarihi: 01.06.2007.
- ÜNERİ, S. (1998). Korozyon ve Önlenmesi. “2. Baskı”, Ankara: Poyraz Ofset. s.: 1- 218.
- VAN NOORT, R. (2002). Introduction to Dental Materials. “2nd Ed.”, St. Louis: Mosby, Chapters 1.9, 3.3.
- VANZILLOTTA, P. S., SADER, M. S., BASTOS, I. N., SOARES, G. A. (2006). Improvement of in vitro titanium bioactivity by three different surface treatments. *Dent. Mater.*, **22**: 275- 282.

- VENUGOPALAN, R., MESSER, R. L. W. (2005). The effect of a microcarrier suspension cell culture system on polarization measurements from Ni- Cr dental casting alloys. *Dent. Mater.*, **21**: 993- 998.
- VICKERMAN, J. C. (1997). Surface Analysis “ The Principal Techniques”. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., Chapter 3.
- VIDENT. (2007). Vita VMK 95 metal ceramics. Erişim: [http://www.novodental.co.in/pdf/Vita%20VMK95%20+3DMaster.pdf]. Erişim Tarihi: 20.06.2007.
- WAGNER, C. D., RIGGS, W. M., DAVIS, L. E., MOULDER, J. F., MUILENBERG, G. E. (1978). Handbook of X- ray Photoelectron Spectroscopy. Minnesota: Perkin- Elmer Co., 1- 417.
- WATAHA, J. C. (2000). Biocompatibility of dental casting alloys: A review. *J. Prosthet. Dent.*, **83**: 223- 234.
- WATAHA, J. C. (2001). Principles of biocompatibility for dental practitioners. *J. Prosthet. Dent.*, **86**: 203- 209.
- WATAHA, J. C. (2002a). Alloys for prosthodontic restorations. *J. Prosthet. Dent.*, **87**: 351- 363.
- WATAHA, J. C. (2002b). Nature of metals and alloys. In: *Restorative Dental Materials*, Ed.: R. G. Craig, J. M. Powers. “11th Ed.”, St. Louis: Mosby, p.: 163- 180.
- WATAHA, J. C. (2002c). Noble dental alloys and solders. In: *Restorative Dental Materials*, Ed.: R. G. Craig, J. M. Powers. “11th Ed.”, St. Louis: Mosby, p.: 450- 472.
- WATAHA, J. C. (2002d). Casting and soldering procedures. In: *Restorative Dental Materials*, Ed.: R. G. Craig, J. M. Powers. “11th Ed.”, St. Louis: Mosby, p.: 332- 340.
- WATAHA, J. C. (2002e). Biocompatibility of dental materials. In: *Restorative Dental Materials*, Ed.: R. G. Craig, J. M. Powers. “11th Ed.”, St. Louis: Mosby, p.: 125- 158.
- WATAHA, J. C. (2003). Biocompatibility of dental materials. In: *Phillips’ Science of Dental Materials*, Ed.: K. J. Anusavice. “11th Ed.”, St. Louis: Saunders, p.: 171- 201.
- WATAHA, J. C., LOCKWOOD, P. E. (1998). Release of elements from dental casting alloys into cell- culture medium over 10 months. *Dent. Mater.*, **14**: 158- 163.
- WATAHA, J. C., LOCKWOOD, P. E., KHAJOTIA S. S., TURNER, R. (1998). Effect of pH on element release from dental casting alloys. *J. Prosthet. Dent.*, **80**: 691- 698.
- WATAHA, J. C., LOCKWOOD, P. E., METTENBURG, D., BOUILLAGUET, S. (2003). Toothbrushing causes elemental release from dental casting alloys over extended intervals. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, **65B**: 180- 185.
- WATAHA, J. C., LOCKWOOD, P. E., NELSON, S. K. (1999a). Initial versus subsequent release of elements from dental casting alloys. *J. Oral Rehabil.*, **26**: 798- 803.
- WATAHA, J. C., LOCKWOOD, P. E., NELSON, S. K., BOUILLAGUET, S. (1999b). Long- term cytotoxicity of dental casting alloys. *Int. J. Prosthodont.*, **12**: 242- 248.
- WATAHA, J. C., MALCOLM, C. T. (1996). Effect of alloy surface composition on release of elements from dental casting alloys. *J. Oral Rehabil.*, **23**: 583- 589.
- WATAHA, J. C., MALCOLM, C. T., HANKS, C. T. (1995). Correlation between cytotoxicity and the elements released by dental casting alloys. *Int. J. Prosthodont.*, **8**: 9- 14.
- WATAHA, J. C., MESSER, R. L. (2004). Casting alloys. *Dent. Clin. North Am.*, **48**: 499- 512.
- WATAHA, J. C., NELSON, S. K., LOCKWOOD, P. E. (2001). Elemental release from dental casting alloys into biological media with and without protein. *Dent. Mater.*, **17**: 409- 414.

- WATTANAPAYUNGKUL, P., YAP, A. U. J. (2003). Effects of in- Office bleaching products on surface finish of tooth- colored restorations. *Oper. Dent.*, **28**: 15- 19.
- WATTS, J. F., WOLSTENHOLVE, J. (2003). An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., Chapters 1, 3.
- WYLIE, C. M., SHELTON, R. M., FLEMING, G. J. P., DAVENPORT, A. J. (2006). Corrosion of nickel- based casting alloys. *Dent Mater.*, [doi:10.1016/j.dental.2006.06.011](https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.06.011) .
- YAVUZYILMAZ, H., ULUSOY, M. M., KEDİCİ, P. S., KANSU, G. (2003). Protetik Diş Tedavisi Terimler Sözlüğü. Ankara: Özyurt Matbaacılık. s.: 10, 32, 36, 109, 112, 126, 129, 131, 304, 305.