

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
DİŞ HEKİMLİĞİ FAKÜLTESİ
ORTODONTİ ANABİLİM DALI

**MODİFİYE EDİLMİŞ Nİ-Tİ ARK TELLERİNİN YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

UZMANLIK TEZİ
Hakkı YILMAZ

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Fundagül BİLGİÇ

HATAY - 2017

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
DİŞ HEKİMLİĞİ FAKÜLTESİ
ORTODONTİ ANABİLİM DALI

**MODİFİYE EDİLMİŞ Nİ-Tİ ARK TELLERİNİN YÜZEY
ÖZELLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

UZMANLIK TEZİ
Hakkı YILMAZ

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Fundagül BİLGİÇ

Bu tez, Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 16572 nolu proje olarak desteklenmiştir.

HATAY - 2017

TEŞEKKÜR

Uzmanlık eğitimim boyunca bilgi ve deneyimiyle bana her konuda yol gösteren, mesleki gelişimimde katkılarını esirgemeyen, desteğini her zaman yanımda hissettiğim çok kıymetli danışman hocam Mustafa Kemal Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Ortodonti Anabilim Dalı Başkanı Sayın Yrd. Doç. Dr. Fundagül BİLGİÇ'e,

Tez çalışmalarım sırasında bilgi, tecrübe ve zamanını benimle paylaşan, laboratuvar aşamalarımnda bana her türlü imkanı sağlayan, yorumlarıyla tezime katkı sağlayan Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a,

Uzmanlık eğitimimde ve çalışmalarımnda çok büyük katkısı olan, her türlü yardımını ve desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Eyüp Burak KÜÇÜK'e,

Çalışmalarım sırasında beni her zaman destekleyen değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Fatih SAKİN'e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Caner ÖZTÜRK'e

Laboratuvar aşamalarında emeği geçen Sayın İbrahim FİLAZİ'ye, Sayın Selvin TURGUT'a, Sayın Ali TOZAR'a, Sayın Atilla ÇEKİÇ'e ve Sayın Çağla SÜRMEİİÖĞLU'na,

Tez çalışmalarım sırasında verdikleri destekten dolayı tüm çalışma arkadaşlarıma,

Beni yetiştirerek bu günlere gelmemi sağlayan, sonsuz destek ve fedakarlıkları için sevgili anneme, babama ve kardeşime,

Sevgisi ve desteğiyle her zaman yanımda olan bana güç veren sevgili eşim İpek YILMAZ'a,

Sonsuz teşekkürler...

İÇİNDEKİLER

Kabul ve Onay	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
ÖZET	XII
ABSTRACT	XIV
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Modifiye Edilmiş Ni-Ti Ark Tellerinin Yüzey Özelliklerinin Değerlendirilmesi	2
2.1.1 Ortodontik Teller	2
2.1.1.1 Altın Alaşımı Teller	2
2.1.1.2 Paslanmaz Çelik Teller	2
2.1.1.3 Krom-Kobalt Teller (Elgiloy)	2
2.1.1.4 Nikel-Titanyum (NiTi) Teller	3
2.1.1.4.1 Süperelastik Olmayan Teller	4
2.1.1.4.2 Gerçek Şekil Hafızalı Teller	4
2.1.1.4.3 Süperelastik Teller	4
2.1.1.5 Beta-Titanyum Teller (Titanyum Molibden Alaşımı- TMA)	5
2.1.1.6 Estetik Teller	6
2.1.2 Elektrokimyasal Açından Korozyon	6
2.1.2.1 Korozyon	6
2.1.2.2 Korozyonun Elektrokimyasal Doğası	7
2.1.2.3 Yapı Malzemelerinin Seçimi	9
2.1.2.4 Korozyon Hızının Belirlenmesi	10
2.1.2.4.1 Elektrokimyasal Olmayan Yöntemler	10
2.1.2.4.2 Elektrokimyasal Yöntemler	11
2.1.2.4.2.1 Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi	11
2.1.2.4.2.2 Polarizasyon Direnci Yöntemi	12
2.1.2.4.2.3 Alternatif Akım Empedansı Yöntemi	13
2.1.2.5 Korozyonun Önlenmesi	14
2.1.2.5.1 Malzeme ile İlgili Önlemler	14
2.1.2.5.2 Ortam ile İlgili Önlemler	15

2.1.2.5.3	İnhibitörler	16
2.1.3	Yüzeylerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler	16
2.1.3.1	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	16
2.1.3.2	X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)	16
2.1.3.3	Nano-Mikro Mekanik Testler	19
2.1.3.3.1	Nano İndenter Cihazı Çalışma Prensipleri	20
2.1.3.3.2	Mikro Çizik (Scratch) Test Cihazı	21
2.1.3.3.3	Atomik Force Mikroskop (AFM)	22
2.1.3.3.4	Optik Mikroskop	22
2.1.4	Materyallerin Toksisiteleri	22
3.	GEREÇ ve YÖNTEM	24
3.1	Elektrotların Hazırlanması	24
3.2	Sentez (Elektrodepolama)	24
3.3	Korozif Ortam	25
3.4	Korozyon Testleri	25
3.4.1	AC Empedans Spektroskopik Ölçümleri	26
3.4.2	Tafel Ölçümleri	26
3.4.3	Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp})- Zaman (t) Takibi	26
3.5	Spektroskopik Analizler	27
3.6	Nano Mekanik Değerlendirmeler	27
3.7	İstatistiksel Analiz	27
4.	BULGULAR	28
4.1	Sentez	28
4.1.1	Kronopotansiyometri	28
4.2	Karakterizasyon	29
4.2.1	Kristalografik Yapı İncelemeleri	29
4.2.2	Nano Mekanik Değerlendirme	34
4.2.3	SEM Görüntüleri	36
4.3	Korozyon Testleri	44
4.3.1	Tafel Ölçümleri	44
4.3.2	Empedans Ölçümleri	46
5.	TARTIŞMA	55
6.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	60
7.	KAYNAKLAR	61
	ÖZGEÇMİŞ	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. HCl çözeltisi içinde Zn metalinin (a) ve Zn-Pt metallerinin (b) davranışı.....	8
Şekil 2.2. Su damlası altında korozyon oluşumu.....	9
Şekil 2.3. Tafel doğrularının ekstrapolasyonu ile korozyon hızının belirlenmesi.....	12
Şekil 2.4. Metal-çözelti ara yüzeyinde bir kondansatör yapısına benzetilen çift tabakanın yapısı (a) ve bu ara yüzeyin temsil ettiği düşünülen elektriksel eşdeğer devre (b).....	14
Şekil 2.5. Mustafa Kemal Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan XRD cihazı.....	17
Şekil 2.6. Mustafa Kemal Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan XRD cihazının görüntüsü.....	18
Şekil 2.7. XRD cihazının şematik yapısı.....	19
Şekil 2.8. Mustafa Kemal Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Nano İndenter cihazı.....	20
Şekil 2.9. Nano indenter cihazının iç yapısı.....	21
Şekil 4.1. NiTi elektrot yüzeyine NiTi, NiTiCr15, NiTiCr25 ve NiTiCr35 alaşım kaplamaların kronopotansiyometri ölçüm eğrileri.....	28
Şekil 4.2. NiTi elektrot yüzeyine NiTi, NiTiMo15, NiTiMo25 ve NiTiMo35 alaşım kaplamaların kronopotansiyometri ölçüm eğrileri.....	29
Şekil 4.3. Kaplanmamış Ni-Ti tele ait kırınım deseni grafiği.....	30
Şekil 4.4. Ni-Ti Kaplanmış Ni-Ti tele ait kırınım deseni grafiği.....	30
Şekil 4.5. Ni-Ti-Cr 15 kaplanmış tele ait kırınım deseni grafiği.....	31
Şekil 4.6. Ni-Ti-Cr 25 kaplanmış tele ait kırınım deseni grafiği.....	31
Şekil 4.7. Ni-Ti-Cr 35 kaplanmış tele ait kırınım deseni grafiği.....	32
Şekil 4.8. Ni-Ti-Mo 15 kaplanmış tele ait kırınım deseni grafiği.....	33
Şekil 4.9. Ni-Ti-Mo 25 kaplanmış tele ait kırınım deseni grafiği.....	33
Şekil 4.10. Ni-Ti-Mo 35 kaplanmış tele ait kırınım deseni grafiği.....	34
Şekil 4.11. Kaplanmamış Ni-Ti telin SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.12. Ni-Ti ile kaplanmış telin SEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.13. Ni-Ti-Cr 15 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.14. Ni-Ti-Cr 25 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri.....	40

Şekil 4.15. Ni-Ti-Cr 35 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.16. Ni-Ti-Mo 15 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.17. Ni-Ti-Mo 25 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri.....	43
Şekil 4.18. Ni-Ti-Mo 35 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.19. NiTi, NiTi/NiTi, NiTi/NiTiCr15, NiTi/NiTiCr25 ve NiTi/NiTiCr35 elektrotların tafel ölçüm eğrileri.....	45
Şekil 4.20. NiTi, NiTi/NiTi, NiTi/NiTiMo15, NiTi/NiTiMo25 ve NiTi/NiTiMo35 elektrotların tafel ölçüm eğrileri.....	46
Şekil 4.21. Çıplak NiTi elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4, 24 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	47
Şekil 4.22. NiTi/NiTi elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	48
Şekil 4.23. NiTi/NiTiCr15 elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	49
Şekil 4.24. NiTi/NiTiCr25 elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	49
Şekil 4.25. NiTi/NiTiCr35 elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	50
Şekil 4.26. NiTi/NiTiMo15 elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	51
Şekil 4.27. NiTi/NiTiMo25 elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	51
Şekil 4.28. NiTi/NiTiMo35 elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	52
Şekil 4.29. NiTi/NiTi, NiTi/NiTiCr15, NiTi/NiTiCr25 ve NiTi/NiTiCr35 elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	53
Şekil 4.30. NiTi/NiTi, NiTi/NiTiMo15, NiTi/NiTiMo25 and NiTi/NiTiMo35 elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Kullanılan kaplama banyolarının kimyasal içerikleri(g/dm ³).....	25
Çizelge 3.2. Yapay tükürüğün kimyasal bileşenleri.....	25
Çizelge 4.1. Sürtünme katsayılarının istatistiksel analizi sonucu elde edilen veriler.....	35
Çizelge 4.2. Sürtünme katsayılarının değerlendirilmesi sonucu elde edilen kutu grafikleri (box plots).....	35
Çizelge 4.3. Nano indenter ile değerlendirilen örneklerin sürtünme katsayıları.....	36



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AC	: Alternating Current (Alternatif Akım)
AFM	: Atomic Force Microscopy (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
Ag	: Gümüş
B	: Bor
Bis GMA	: Bisfenol Glisidil Metakrilat
C	: Karbon
⁰C	: Santigrat derece
C_{dl}	: Çift Tabaka Kapasitesi
Cl	: Klorür
cm	: Santimetre
cp-Ti	: Commercially Pure Titanium
Cr	: Krom
CrCl₃	: Krom (III) Klorür
Cu	: Bakır
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Tarama Kalorimetri)
E_{kor}	: Korozyon potansiyeli
E_{ocp}	: Open Circuit Potential (Açık Devre Potansiyeli)
H	: Hidrojen
H₃BO₃	: Borik Asit
HCl	: Hidrojen Klorür
i_{kor}	: Korozyon Akımı
K	: Potasyum
K₂HPO₄	: di-Potasyum Hidrojen Fosfat
KCl	: Potasyum Klorür
KSCN	: Potasyum Tiyosiyanat
mA	: Miliamper
min	: Dakika
mm	: Milimetre
µm	: Mikrometre

mN	: Milinewton
Mo	: Molibden
mV	: Milivolt
N	: Newton
Na	: Sodyum
Na₃C₆H₅O₇	: tri-Sodyum Sitrat
NaCl	: Sodyum Klorür
Na₂HPO₄	: di-Sodyum Hidrojen Fosfat
Na₂MoO₄	: Sodyum Molibdat
NaHCO₃	: Sodyum Bikarbonat
Ni	: Nikel
NiCl₂	: Nikel Klorür
NiSO₄	: Nikel (II) Sülfat
NiTi	: Nikel Titanyum
NiTiCr15	: 0,0015 Molar Krom Tuzu İçeren Kaplama Banyosu
NiTiCr25	: 0,0025 Molar Krom Tuzu İçeren Kaplama Banyosu
NiTiCr35	: 0,0035 Molar Krom Tuzu İçeren Kaplama Banyosu
NiTiMo15	: 0,0015 Molar Molibdat Tuzu İçeren Kaplama Banyosu
NiTiMo25	: 0,0025 Molar Molibdat Tuzu İçeren Kaplama Banyosu
NiTiMo35	: 0,0035 Molar Molibdat Tuzu İçeren Kaplama Banyosu
nm	: Nanometre
O	: Oksijen
OHP	: Dış Helmos Tabakası
P	: Fosfor
pH	: Power of Hydrogen (Hidrojenin Gücü)
Pt	: Platin
R	: Ohmik Direnç
R_p	: Polarizasyon Direnci
R_s	: Çözelti Direnci
S	: Kükürt
s	: Saniye

SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
t	: Zaman
TEDGMA	: Trietilenglikol Dimetakrilat
Ti	: Titanyum
Ti-6Al-4V	: Titanyum-6Alüminyum-4Vanadyum
TiO₂	: Titanyum Oksit Nanopartikülü
TMA	: Titanyum Molibden Alaşımı
UV	: Ultra Viyole
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı Yöntemi)
Z	: Empedans
Zn	: Çinko

ÖZET

Modifiye Edilmiş Ni-Ti Ark Tellerinin Yüzey Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Giriş ve Amaç: Ortodontik tedavide, tedavi sırasında ağız içinde çoğunluğu metal olan birçok malzemeden faydalanılmaktadır. Bu malzemelerin özellikleri, bir taraftan tedavi sırasında uygulanan mekanikleri etkileyebilirken, diğer taraftan ağız içinde korozyona uğrayıp iyon salınımına neden olabilirler. Bu çalışmanın amacı ortodontik tedavi sırasında kullandığımız NiTi ark tellerinin yüzey özelliklerinin modifiye edilerek sürtünme katsayılarındaki ve korozyon dirençlerindeki değişimlerin incelenmesidir.

Gereç ve Yöntem: Çalışmamızda toplam 16 adet 0,016 x 0,022 inç NiTi ark teli kullanıldı. Tellerin kaplanması için, Ni-Ti, 3 farklı derişimde molibdat tuzu içeren Ni-Ti-Mo ve yine 3 farklı derişimde krom tuzu içeren Ni-Ti-Cr kaplama banyoları hazırlandı. Oluşan yeni yüzeylerin SEM ile yüzey görüntüleri incelendi, X-ray ile kristalografik yapı belirlendi. Kaplanmış tellerin sürtünme katsayıları nano indenter ile değerlendirildi. Kaplanan teller 37,5 °C’de korozif ortam olarak hazırlanan yapay tükürük içinde bekletildi. Elektrokimyasal analiz cihazı ile impedans ölçümleri yapıldı. Açık devre potansiyelinde AC impedans spektroskopisi ölçümleri sırasıyla 4 saat, 7, 15, 30, 45 ve 60 gün sonra gerçekleştirildi.

Bulgular: Elde edilen örnekler korozyon ve sürtünme açısından değerlendirildiğinde kaplanmamış tele göre pozitif gelişmeler elde edildi. Korozyon açısından değerlendirildiğinde tüm kaplanmış tellerde kaplanmamış tele göre daha fazla korozyon direnci meydana gelmiştir [kaplanmamış NiTi (-447 mV), NiTi kaplanmış tel (-388 mV), NiTiMo15 (-328 mV), NiTiMo25 (-327 mV), NiTiMo35 (-427 mV), NiTiCr15 (-395 mV), NiTiCr25 (-366 mV), NiTiCr35 (-380 mV)]. Sürtünme açısından değerlendirdiğimizde ise NiTiMo15 (0,229157783) ve NiTiMo25 (0,238299674) kaplanmış tellerde, kaplanmamış NiTi tele (0,283697809) göre daha düşük sürtünme katsayıları tespit edildi.

Sonuç: Çalışmamızın sonuçları, NiTi tellerin yüzey özelliklerinin, elektrokimyasal yollarla geliştirilebildiğini göstermektedir. İncelenen tellerden NiTiMo25 ve NiTiMo15 ile kaplanmış olan tellerde korozyon performansı artarken ve sürtünme katsayısında düşüş

gözlendi. Uygulamış olduğumuz bu tür protokollerin daha kaliteli yüzeyler elde edilmesine yardımcı olduğunu söyleyebiliriz.

Anahtar Kelimeler: NiTi, Ark Teli, Korozyon, Sürtünme, Kaplama



ABSTRACT

Evaluation of Surface Properties of Modified Ni-Ti Arc Wire

Introduction and Aim: In orthodontic treatment, many materials which are mostly metal in the mouth are used during treatment. The properties of these materials can affect the mechanics applied during treatment, on the other hand they can cause corrosion and metal ion release to the mouth. The aim of this study is to examine the changes in the friction coefficients and corrosion resistances of the modified NiTi arch wires used during the orthodontic treatment.

Materials and Methods: The sample consisted of 16 NiTi arch wires (0.016 x 0.022 inches) were used in our study. Coating bathes involving Ni-Ti, Ni-Ti-Mo with 3 different concentration molybdate salt, Ni-Ti-Cr with 3 different concentration chromium salt were prepared for coating of the arch wires. Images of the new surfaces were analyzed by SEM and crystallographic structure was determined by X-ray. The coefficient of friction of coated wires was determined by nano-indentation. Coated wires were held in artificial saliva prepared as a corrosive condition at 37.5 °C. Impedance measurements were performed with an electrochemical analyzer. AC impedance spectroscopy measurements were performed after 4 hours, 7, 15, 30, 45 and 60 days respectively at open circuit potential.

Results: When the coated wires were evaluated in terms of corrosion and friction, positive developments were obtained compared to uncoated wire. In terms of corrosion, all coated wires showed more resistance than uncoated wire [uncoated NiTi (-447 mV), coated NiTi (-388 mV), NiTiMo15 (-328 mV), NiTiMo25 (-327 mV), NiTiMo35 (-427 mV), NiTiCr15 (-395 mV), NiTiCr25 (-366 mV), NiTiCr35 (-380 mV)]. The lower friction coefficient with NiTiMo15 (0,229157783) and NiTiMo25 (0,238299674) wires was observed than uncoated NiTi wire (0,283697809).

Conclusion: The results of our study have shown that the surface properties of NiTi wires can be improved by electrochemically. The wires coated with NiTiMo25 and NiTiMo15

showed excellent corrosion resistance and a reduction in the friction. Such protocols that we used should be helpful to provide better quality surfaces.

Key Words: NiTi, Arch Wire, Corrosion, Friction, Coating



1. GİRİŞ

Sabit apareylerle gerçekleştirilen ortodontik tedavi malokluzyonun 3 boyutlu düzeltilmesini sağlar. Diş hareketi için braketler aracılığıyla biyomekanik kuvvetler üreten ortodontik teller ortodonti pratiğinin merkezindedir.¹ Hareketli apareylerle yapılan tedaviyle kıyaslandığında, sabit ortodontik tedavi, tedavi zamanı ve tedavi sonuçları açısından üst düzey etkinlik ve tedavi uyumu sağlamaktadır.²

Ortodontik diş hareketinin etkinliği hem biyolojik hem mekanik değişkenlerden etkilenir. Sürtünme, kompleks olması ve diş hareketi için önemli olması nedeniyle en çok çalışılan konulardan biridir. Ortodontik diş hareketi, dişe uygulanan ortodontik kuvvet, statik sürtünmeden fazla olduğunda gerçekleşir.³ Braket tipi ve tel materyali⁴, telin yerleştirilme şekli⁵, yüzey özellikleri⁶, şekli ve boyutları³, ligatür tipi⁷ ve telin brakete bağlanma metodu⁸ gibi bazı fiziksel değişkenler de sürtünmenin miktarını etkiler. Kayan mekaniklerde sürtünmenin tamamen elimine edilmesi imkansızdır. Bu nedenle ortodontistler sürtünmeyi etkileyen faktörleri ve tedavinin değişik aşamalarındaki ihtiyaca göre bunu nasıl kontrol edebileceğini bilmelidir.³

Son yıllarda sürtünmenin azaltılması için self-ligating braketler³, slotun yüzeyi ve geometrisi modifiye edilmiş braketler^{3,9,10} ile spesifik ortodontik tellerin dış yüzeylerinin kaplanması¹¹, gevşek bağlanan çelik ligatür tellerinin kullanılması⁸ veya yeni bir dizayna sahip elastik ligatürlerin kullanılması¹² önerilmiştir.

Bir metal, enerjisini azaltmak için metalik yapıdan iyonik forma (oksidasyona) geçmeye yatkınsa, sulu bir ortam içinde bu metal termodinamik olarak kararlı değildir. Enerji değişiminin yönü bazı faktörlerden etkilenir. Bu faktörleri, metalin cinsi, yüzey morfolojisi, metalin bulunduğu ortam, farklı metaller arasındaki galvanik çift, çözelti bileşimi, pH ve sıcaklık olarak sıralayabiliriz. Oral kavitede de, kısmen nemli ortama da bağlı olarak elektrolitik ve elektrokimyasal korozyon meydana gelir.¹³ Korozyon, ağız içi sıcaklıkta meydana gelen büyük değişikliklere, pH'a, mikrobiyal ve tükürükle ilgili faktörlere bağlı olarak devam eden bir bozunma sürecidir.¹⁴ Eğer metal kararlı değilse aşınabilir ve metal iyonları sıvı içine salınır. Bu süreç kimyasal potansiyel sağlanana kadar veya iyon akışı engellenene kadar devam eder. Buna örnek olarak metalin sıvıyla temasını kesecek pasif bir film oluşumu iyonun oluşum hızını azaltabilir.¹⁵

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Modifiye Edilmiş Ni-Ti Ark Tellerinin Yüzey Özelliklerinin Değerlendirilmesi

2.1.1 Ortodontik Teller

Ortodontik tellerin özellikleri aşağıdaki gibi olmalıdır:

- 1) Yüksek akma dayanımı (yield strength)
- 2) Düşük sertlik (stiffness)
- 3) Korozyon direnci
- 4) Şekillenebilirlik
- 5) Yüksek çalışma aralığı
- 6) Düşük maliyet
- 7) Lehimleme ve puntolamaya uygunluk

2.1.1.1 Altın Alaşımı Teller

Aynı boyutlardaki paslanmaz çelik tellere göre daha az elastik deformasyon yeteneğine sahip olan bu teller günümüzde kullanılmamaktadır. Bu tellerin dezavantajları maliyetlerinin yüksek olmasıdır.

2.1.1.2 Paslanmaz Çelik Teller

Bu teller 18-8 paslanmaz çelikten üretilirler. Paslanmaz çelik alaşımları %70-75 demir, %18 krom, %8 nikel, %0,2 karbon ve molibden, manganez, bakır gibi alaşımlardan oluşmuştur. Korozyona karşı direnci krom oluşturur. Karbon sertliği artırır. Östenik fazdaki stabiliteyi arttırmak için ise nikel eklenmektedir. Paslanmaz çelik tellerin düşük maliyeti, mükemmel şekillenebilirliği, mekanik özelliklerinin iyi olması, puntolanabilir ve lehimlenebilir olmaları avantajları arasında sayılabilir.¹⁶

2.1.1.3 Krom-Kobalt Teller (Elgiloy)

Bu teller %40 kobalt, %20 krom, %15 nikel, %7 molibden ve %15-20 demir içermektedir.

Bu tel çok yumuşaktır ve kolaylıkla şekil verilebilir. Büküm yapıldıktan sonra ısıtılmalıdır. Elastik deformasyon yeteneği azdır. Isıl işlem yapıldıktan sonra paslanmaz çelik tellere yakın elastik deformasyon gösterirler. Puntolanabilme ve

lehimlenebilme özellikleri vardır. Krom-Kobalt tellerin aynı içeriğe sahip 4 farklı türü vardır. Üretim aşamasındaki farklılıklardan dolayı bu tellerin farklı elastisite özellikleri ve farklı mekanik özellikleri vardır.

- Mavi elgiloy: Yumuşaktır
- Sarı elgiloy: Kolaylıkla şekillendirilebilir
- Yeşil elgiloy: Yarı-elastik
- Kırmızı elgiloy: Elastik

Elgiloy tellerde ısıtma işlemi, teli 10 dakika fırınlıyarak ya da lehimleme makinasıyla yapmak mümkündür. 500 °C'de yapılacak bir ısıtma işlemle esneme dayanımının (yield strength) % 20-30 artması sağlanabilir.¹⁷

2.1.1.4 Nikel-Titanyum (NiTi) Teller

NiTi ark telleri, ortodontik tedavinin tamamlayıcı bir parçası haline gelmiştir. Bunun nedeni, bu tellerin düşük yükleme-defleksiyon oranlarının sağladığı uygun kuvvet miktarı ve bu kuvvetin kontrolünün daha iyi olmasıdır.¹⁷ Ortodontik tedavinin başlangıç aşamalarında kullanılan nikel titanyum teller, dişlerdeki çapraşıklık ve seviye bozukluklarının giderilmesi amacıyla kullanılırlar. Nikel titanyum teller seviyeleme aşamasında yapılan büküm ihtiyacını ortadan kaldırmıştır. Böylece bu teller hasta ile koltukta geçen süreyi de azaltmış olurlar. İçerik olarak %55 nikel, %45 titanyum bulundurulur.

Nikel titanyum teller düşük miktarda, devamlı kuvvet uygularlar. Elastikiyetleri fazla olduğu için plastik deformasyona dirençlidirler. Fakat lehimlenemez ve puntolanamazlar.¹⁶

Kusy tarafından yapılan bir sınıflandırmaya göre Ni-Ti tellerde 3 faz vardır.¹⁸⁻²²

- 1) Martensitik stabil: Stabil martensitik yapı gösterirler. Bu nedenle şekil hafızası ve süperelastikiyet göstermezler.
- 2) Martensitik aktif: Termoaktif olarak da isimlendirilir. Sıcaklığın artması martensitik fazın östenitik faza dönüşümüne neden olur.
- 3) Östenitik aktif: Pseudo-elastik davranış gösterirler. Bu alaşımlar, telin aktivasyonuna bağlı stres sonucu martensitik yapıya dönüşmesiyle oluşurlar.¹⁸⁻

NiTi tellerde görülen şekil hafızası özelliği, geri dönüşümlü olarak atomik seviyede meydana gelen martensitik – östenitik dönüşümler sayesinde.

Bu tellerin sınıflandırılması 3 kategoride olur:

1. Süperelastik olmayan
2. Gerçek şekil hafızalı
3. Süperelastik

2.1.1.4.1 Süperelastik Olmayan Teller

Bu tellerde, telin işlenmesi sırasında stabil martensitik yapı oluşur. Şekil hafızaları ve süperelastisite yoktur. Nitinol bu tellere örnek olarak verilebilir.

2.1.1.4.2 Gerçek Şekil Hafızalı Teller

Şekil hafızası, tele termoelastik özellik verilerek elde edilmiştir. Bu teller başlangıçta aktif martensitik yapıdadır. Ağız ortamına girdiklerinde buradaki ısıyla östenitik yapıya dönüşerek başlangıçtaki şekillerini alırlar. Neo sentalloy ve Cu-NiTi bu tellere örnek olarak verilebilir.

2.1.1.4.3 Süperelastik Teller

Süperelastik teller aktif östenitik formdadır. Stres altında martensitik faza dönüşürler. Süperelastik özellikleri, termoplastik şekil hafızası özelliği ile mekanik olarak benzerdir.

Ni-Ti tellerin dezavantajları şunlardır:

- Yüzey pürüzlülüğü: NiTi tellerin yüzey pürüzlülüğünün fazla olması braket ile tel arasındaki sürtünmenin fazla olmasına yol açmaktadır.
- Biyouyumluluk: Nikel salınımı nedeniyle biyouyumluluk problemleri vardır.
- Plastik deformasyona dirençli oldukları için bu tellerde büküm yapmak zordur.

NiTi tellerin mekanik özelliklerinin ve yapısal uygunluklarının değerlendirildiği çalışmaların çoğunda telin yapısının ve performansının belli yönlerini ortaya çıkarmak için esas olarak 3 yol kullanılmıştır.¹⁸⁻²² En çok kullanılan yöntem, ark teli segmentlerin çeşitli yükleme paternleriyle yapılan kantilever testi veya kavislerin defleksiyonundan oluşur. Bu yöntemle ilgili bir problem süperelastiklik olabilir. Materyallerin kristalografik yapıdaki elementlerinin gösterdiği özellikler, mekanik testlere de bağlı olarak, yükleme testlerine

farklı cevaplar verebilir. Ayrıca aynı kavis modellerinin farklı kristalografik yapılardan elde edilmiş olma ihtimalleri de vardır.

Diğer taraftan ark tellerinin XRD çalışmaları, bu tekniğin yakın-yüzey doğası gereği sınırlıdır. Bu teknikte 50 mikron penetrasyon derinliği gösterilir. Bu nedenle materyalin yüzey katmanları ile ilgili bilgi sağlar. Alternatif olarak diferansiyel tarama kalorimetri (DSC), esas olarak yapısal dönüşüm için entalpi'yi (toplu ısı) belirler ve materyalin kütlesiyle ilgili bilgi sağlayabilir.²²

İntraoral eskime, telleri morfolojik ve yapısal olarak değişime zorlanma olarak bilinir ve NiTi ark telinin yapısal bütünlüğünün bozulmasını, aşınmasını, krater oluşumunu ve artmış poröziteyi içerir.²³ Uygun araştırmalarda kullanılan analitik araçların kısıtlamaları dışında, bu tellerin ağız içindeki gerçek klinik performansları ve mekanik özellikleri ile ilgili bazı şüpheler vardır.²⁴ Farklı ark teli alaşımlarının tedavi sırasındaki diş hareketi miktarlarını değerlendiren çalışmalar süperelastik, nonsüperelastik NiTi teller ve çok sarımlı paslanmaz çelik teller arasında önemli bir fark olmadığını göstermiştir.²⁵ Son olarak, birçok süperelastik telin in vivo ortamda süperelastik özelliğinin ortaya çıkmadığı, veya en azından nonsüperelastik NiTi tellerden daha fazla avantajının olmadığı bulunmuştur. Bunun nedeni klinik şartlar altında aşırı yüksek kuvvetlerin görülmemesidir.²³

2.1.1.5 Beta-Titanyum Teller (Titanyum Molibden Alaşımı- TMA)

Bu alaşımlarda %77,8 titanyum, %11,3 molibden, %6,6 zirkonyum ve %4,3 kalay bulunur. Alaşımda bulunan zirkonyum ve kalay, sertlik ve dayanıklılığı arttırmaktadır. TMA tellerin avantajları şunlardır:

- Şekillendirilebilme özellikleri vardır.
- Ortodontist tarafından ısıl işlem yapılması önerilmez. Yapılmasına gerek yoktur.
- Nikel içermediklerinden biyouyumludurlar.
- Titanyum oksitten oluşan ince yüzey tabakası korozyona karşı direnç oluşturur.
- Puntolanabilirler.

Dezavantajı ise artmış yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak artan sürtünme katsayısıdır.¹⁶

2.1.1.6 Estetik Teller

Estetik amaçla üretilen bu teller aşağıdaki gibidir:

- Teflon ile kaplanan NiTi ve paslanmaz çelik teller
- Optiflex (ormco): Bu teller şeffaftır ve metal içermezler. Merkezlerinde silikon dioksit, orta tabakasında silikon rezin ve en dışında lekelenmeye karşı bir naylon tabaka bulunur. Yapılacak keskin bükümler, içerisindeki silika tabakada kırılmalara neden olabileceği için bu tellerde büküm önerilmez.
- Epoksi rezin kaplı NiTi ve paslanmaz çelik teller: Kaplanan metalik teller ağızda estetik görünüm sağlarlar. Bu tellerde görülen en büyük problem kaplamanın sıyrılması sonucu ortaya çıkan metal görüntüsüdür.
- Bis GMA ve TEDGMA'dan oluşan polimerik matriks içerisinde cam fiber içeriğine sahip teller de bulunmaktadır (simpliclear, biomers products).¹⁶

2.1.2 Elektrokimyasal Açından Korozyon

2.1.2.1 Korozyon

Korozyon çok farklı şekillerde tanımlanabilir. Bu tanımlar şöyledir:

- 1) Genel olarak maddelerin, özel olarak metal ve alaşımlarının çevrenin etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme ya da fiziksel çözünme sonucu aşınması,
- 2) Bir maddenin alaşımı ile verdiği tepkimelerle bozunma ya da parçalanması,
- 3) Doğrudan mekanik olmayan etkenlerle maddenin parçalanması
- 4) Oksitli minerallerden metal elde edilmesinin ters işlemi.²⁶

Korozyon olayında, çevrenin çok fazla değişiklik gösterebileceğini öncelikle belirtmek gerekir. Su, sulu ortamlar, atmosferik çevre ve değişik kimyasal maddelerden oluşan ortamlar bu çevrelere örnek olarak verilebilir.

Korozyona metal açısından bakılacak olursa, tüm metaller doğada cevher olarak adlandırılan sülfürleri ya da oksitleri halinde bulunurlar. Metallerin doğada bulundukları halleri en düşük enerji ve en yüksek düzensizliğe sahiptir. Yani metallerin doğada bulundukları halleri en kararlı halleridir. Cevherler birçok durumda işletme için yeterli zenginlikte olmayabilir. Yeterince zenginleştirilerek doğadan alınan cevherler işlenmek için yüksek fırınlarda eritilir. Alaşımlar, yeterince arıtılan bu malzemelere uygun katkı maddeleri eklenerek elde edilir.

Doğada düşük enerjili ve yüksek düzensizlikte olan bu malzemeler, hizmete sunulmaları aşamalarında yüksek enerjili ve düzenli bir hale sokulmuş olurlar. Metalik malzemeler de denetimsiz bırakıldıklarında doğadaki kararlı hallerine kendiliğinden dönmeye çalışırlar. Bu dönüş olayı da yine korozyon olarak tanımlanabilir. Yani, metalik malzemelerin çevreleri ile etkileşerek doğadaki ilkel ve kararlı hallerine dönmesi de korozyonun bir tanımıdır.²⁷

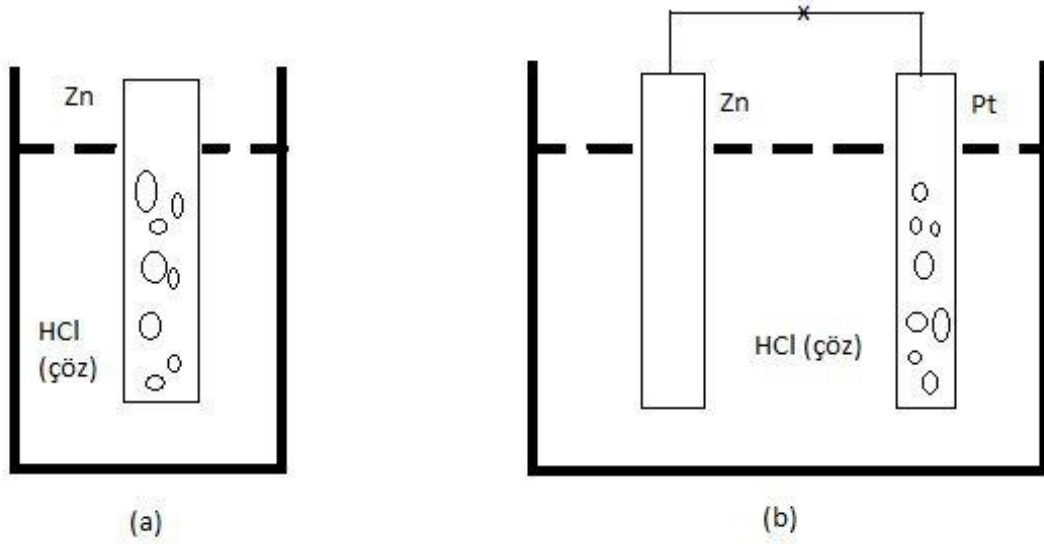
2.1.2.2 Korozyonun Elektrokimyasal Doğası

Korozyonun elektrokimyasal olarak daha iyi anlaşılabilmesi için, asitlerle kolayca tepkime verebilen çinko (Zn) gibi bir metalin asitli bir ortamdaki davranışı incelenebilir. HCl çözeltisine daldırılan bir Zn metali üzerindeki gaz çıkışı çok rahat bir şekilde görülebilir. Metal kısa süre içinde çözünür ve parçalanarak aşınmaya başlar. Yeterli süre beklendiğinde metalin tamamen çözünüp yok olduğu görülebilir. Burada metal iyonlaşarak çözünmüştür ve ortaya çıkan gaz hidrojendir (H₂).



Bu tepkimede görüldüğü gibi, metal metalik özelliğini kaybetmiş ve yükseltgenerek çözeltiye geçmiştir. Bu tepkimede serbest kalan iyonlar ise hidrojen iyonlarını indirgeyerek hidrojen gazını oluşturmuştur. Bu tepkime aynı zamanda, Zn metalinin anot, XH₂/H⁺'nin ise katot elektrot olduğu bir elektrokimyasal pil sisteminde yürüyen tepkime ile eşdeğerdir. Ancak katot görevini üstlenen ve üzerinde hidrojen indirgemesinin gerçekleştiği X metali, bir pil sisteminde bilinçli olarak seçilen ve Zn gibi çözünen bir metalden daha soy başka bir metaldir (Cu, Pt gibi). Burada ise metal üzerinde çözünmeye daha az eğilimli olan noktalardan hidrojen çıkışı gözlemlenmektedir. Bu noktalar çözünen ve daha çok safsızlıkların olduğu bölgelere göre daha düzgün örgülü ve daha saf bölgeler olmalıdır. Bu durumda çözünen metalin katodik özellik gösteren noktalarına göre daha soy olduğu bilinen bir metal ile galvanik olarak eşleme yapıldığında, gaz çıkışının bu soy metal üzerinde gerçekleşmesi beklenir. Aktif metalde ise çözünme beklenir. Örnek olarak asitli bir ortama daldırılan Zn metali ile Pt galvanik olarak eşlenirse Pt üzerinde gaz çıkışının gerçekleştiği rahatça görülebilir (Şekil 2.1). Ortaya çıkan son durum bir pili temsil etmektedir. Galvanik eşlemenin yapıldığı iletken bağlantı üzerinden elektronlar anottan katoda doğru taşınmaktadır. Pil sistemlerinde bu elektronların akışı, bağlantının oluşturulması ya da kesilmesi durumuna göre kontrollü bir şekilde yapılır. Fakat asit

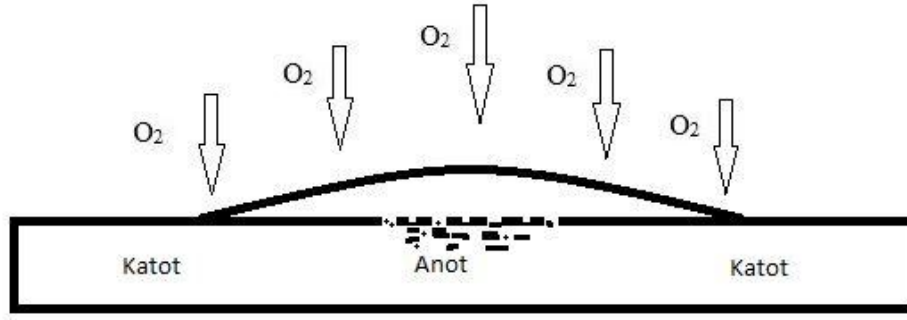
içerisinde çözünen bir metalde ya da korozyon olayında anotta oluşan elektronlar katodik bölgelere metalin içerisinden, kısa devre yolu ile geçiş yaptığı için elektron akımının kesilmesi ya da denetimi mümkün değildir.



Şekil 2.1. HCl çözeltisi içinde Zn metalinin (a) ve Zn-Pt metallerinin (b) davranışı

Yani korozyon için denetimsiz bir pil tepkimesi de denilebilir. Pil, bilinçli olarak elektrik enerjisi üretmek için oluşturulan bir elektrokimyasal sistemdir. Enerji üretilirken bir miktar madde kaybolmaktadır. Yani kimyasal enerjiden elektrik enerjisi üretilmektedir. Korozyon olayında ise kimyasal enerji kontrolsüz şekilde elektrik enerjisine dönüşür ve elektrik enerjisi üretilmeksizin madde kaybı meydana gelir.

Sulu ortamlarda bulunan bir metalin çözünmesi sudan kaynaklanan hidrojen iyonunun ve suda çözünen oksijenin indirgenmesi ile gerçekleşmektedir. Su damlası altında meydana gelen korozyonu daha iyi anlamak için metal yüzeyinde bir süre kalan su damlası düşünülebilir. Su damlasının altında korozyon, öncelikle suya daldırılan bir metalde olduğu gibi tüm yüzeyde görülür. Daha sonra damla içerisindeki oksijenin bitmesiyle atmosferden gelen oksijen su damlasının ince olan kenarlarında çözünerek metal yüzeyine ulaşır. Orta kısımlara ulaşması daha uzun süreceği için orta kısımlar anodik, kenar kısımlar katodik özellik gösterir ve orta kısımda korozyon görülür (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Su damlası altında korozyon oluşumu

Sulu ortamlarda elektron verme eğilimi olmayan metallerle bu indirgenme tepkimeleri beklenmemelidir. Bu tip metaller ise genel olarak soy metaller olarak adlandırılır.²⁷

2.1.2.3 Yapı Malzemelerinin Seçimi

Kullanılacak malzemelerin seçimi korozyonu da içine alan çeşitli etkenlere bağlıdır. Bugün modern endüstride kullanılan metaller, alaşımlar, plastikler, seramikler, camlar gibi birçok malzeme kullanılmaktadır. Tasarım mühendisinin üretim yapılırken uygun malzemeleri seçmesi çok önemlidir. Amaca yönelik malzeme seçiminde genel bir kural verilemez. Malzemelerin konuyla ilgili özellikleri göz önünde bulundurularak akla uygun karar verilir. Üretim kolaylığı, sağlanabilme, maliyet gibi etkenler düşünülerek karar verilirken, genellikle bunlardan en çok ekonomik faktörler son kararı belirler.

Bir malzemenin seçimini etkileyen faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Korozyon direnci
- Maliyet
- Sağlanabilirlik
- Görünüş
- Üretilebilirlik
- Dayanıklılık

Eğer söz konusu bir metal ise bu metalin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri düşünülmelidir. Metalin kullanılacağı yer mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerin

önemini belirler. Örneğin demir yolları için sertlik, aşınma direnci, elektrik iletiminde elektriksel iletkenlik çok önemlidir.

Diğer yandan birçok alanda metallerin görünüşlerinin daha iyi olması nedeniyle diğer metallere tercih edildiğini görebiliriz. Metallerin bu nedenlerden dolayı kullanıldıkları süre boyunca yansıtıcılıklarını ve parlaklıklarını korumaları beklenir.²⁶

2.1.2.4 Korozyon Hızının Belirlenmesi

2.1.2.4.1 Elektrokimyasal Olmayan Yöntemler

Doğrudan korozyon hızının ölçülmesi olanaksızdır ve korozyon hızını belirlemek için çalışan bir sistem üzerinde de çoğunlukla doğrudan deneysel bir çalışma yapılamaz. Korozyon hızı dolaylı yollardan belirlenebilir. Bunun için korozyonun oluşumunu ve nasıl devam ettiğini bilmek gerekir. Metal yüzeyinde düzgün dağılımlı bir korozyon görülüyorsa kütle kaybını belirlemek korozyon hızının belirlenmesinde yeterlidir. Kütle kaybının bulunması ile incelme hızı da elde edilebilir. Bunların yapılabilmesi için seçilecek metal örneğin ve korozif ortamın doğruluğuna, ayrıca gerçek koşulların da temsil edilmesine dikkat edilmelidir. Örneğin yüzey temizliğine ve tartılmasına, hem korozif ortama bırakılmadan önce hem de ortamdan alındıktan sonra özen gösterilmelidir.

Korozyon sonucu meydana gelen ve çoğunluğu oksitler olan korozyon ürünleri metal yüzeyinden uzaklaştırılmadığında korozyon hızı kütle artışı olarak ifade edilebilir. Çözelti analizleri de kütle kaybı ile belirlenen korozyon hızına benzer başka bir yoldur. Korozyon sonucu çözünen metal kütlesi, korozyon ürünleri şeklinde çözelti içinde bulunur. Ne kadar metalin çözüldüğü, çözünen metalin kütle olarak miktarı, bu korozyon ürünlerinin sağlıklı olarak analizlerinin yapılmasıyla mümkündür. Bu yol tercih edilecekse ortaya çıkan tüm korozyon ürünlerinin çözeltiye geçmesi ya da çözeltiye alınabilmesi gerekmektedir. Diğer yandan, çözeltide hangi korozyon ürünlerinin olabileceği, ortamın bileşimine ve metalik malzemeye bağlı olduğundan parametreler önceden belirlenmelidir. Yani bileşeni demir olan bir malzemenin korozyonunun değerlendirilmesinde çözeltide sadece demir analizi yaparak sonuca ulaşmak yeterli değildir. Bu malzemelerin saf metaller olmadığı ve içeriklerinde az ya da çok, bir miktar katkı olduğu unutulmamalıdır. Diğer taraftan korozyon hızı çözelti analizleriyle belirlenirken Faraday yasaları gereği sadece elektrokimyasal tepkimeye katılan metalik bileşiklere ait kayıplar yansıtılır. Fakat metalik malzemelerin üretimleri sırasında örgü aralarına sıkışan ve elektrokimyasal

tepkimelerde bulunmayan safsızlıklara ait kayıplar da vardır. Kütle kaybı belirleme ve çözelti analizi ile korozyon hızları tespit edilirken bu farklılıklar göz ardı edilmemelidir.

Kütle kaybı, metal üzerinde yerel olarak ilerleyen bir korozyon olayında kütle kaybı anlamlı değildir. Örneğin bir çukur korozyonunda çok büyük bir çukur oluşurken çok az bir kütle kaybı meydana gelebilir. Böyle bir durumda çukur derinliğinin ilerleme hızı korozyon hızı olarak verilmelidir. Burada en derin çukur, delinme hızı için verilmelidir. Çukur derinliği izlenirken mikroskopta metal yüzeyinden alınan kesitler incelenir ve derinliğin zaman içerisindeki değişimi takip edilir.

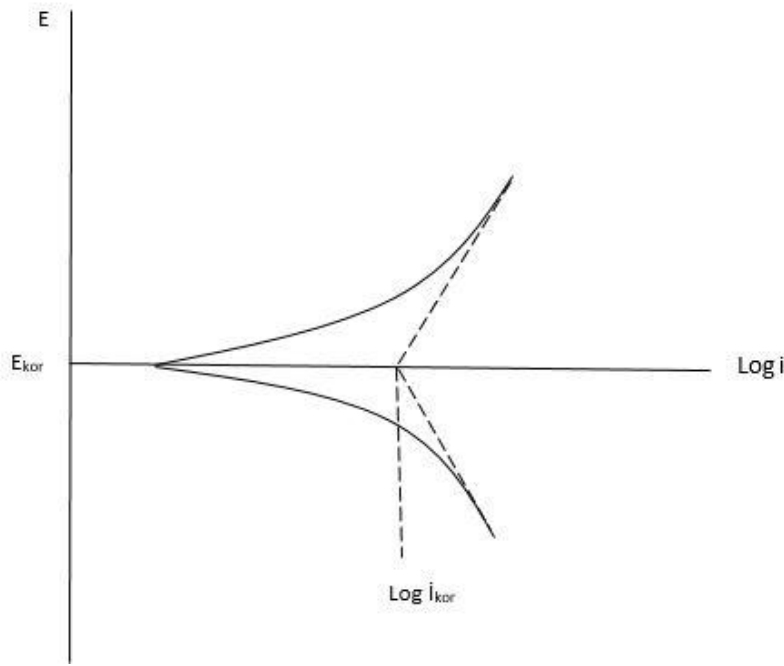
Korozyonun gerçekleştiği malzemeler belirli bir yük altında ve gerilimler korozyon üzerinde etkili olabilir. Böyle durumlarda korozyon hızını belirlemek yerine belirli bir hasarın oluşma süresi ya da uygulanabilecek maksimum gerilim belirlenebilir. Örnek olarak belirli bir gerilim uygulandığında malzemenin kırılma ya da çatlama süresi ya da malzemenin hasar görmesi için uygulanabilecek maksimum gerilim belirlenerek malzemenin korozyona karşı direnci belirlenmeye çalışılır. Genel olarak elektrokimyasal olmayan korozyon hızı belirleme yöntemleri olarak adlandırılan bu yöntemlerin sağlıklı sonuç verebilmesi için uygun örnekleme ve duyarlı ölçümler dışında örneklerin de korozyon ortamında uzun süre beklemesi gerekir. Uzun ölçümler yerine kısa sürede yapılabilen ölçümler ya da tahminler daha çok tercih edilen yollardır. Elektrokimyasal bir olay olan korozyonun hızının belirlenmesinde kullanılabilecek hızlandırılmış yöntemler genel olarak elektrokimyasal yöntemlerdir.

2.1.2.4.2 Elektrokimyasal Yöntemler

2.1.2.4.2.1 Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Aşırı polarize koşullar için yazılmış olan Tafel denklemi, aşırı gerilimin sıfıra taşınması ile korozyon potansiyelindeki koşullara ulaşır. Bu koşullarda Tafel denklemi ile elde edilen akım değeri korozyon akımıdır. Tafel denkleminde elde edilen akım değerinin akım yoğunluğu olarak ifade edilmesi ile korozyon hızı belirlenir. Tafel denklemleri birer doğru denklemleridir ve deneysel olarak çizilecek olurlarsa, korozyon potansiyeli dolayında (düşük aşırı gerilim altında) doğrusal olmadıkları görülür. Doğrusal bölgeye erişildikten sonra bu bölgenin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile korozyon akımı elde edilir ve daha sonra buna bağlı olarak korozyon hızı elde edilir. Korozyon hızının bu şekilde belirlenmesine kısaca Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi denir. Tafel doğrularının

ekstrapolasyonu ile korozyon akımının elde edilmesi işlemi sade bir şekilde, aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 2.3.). Sadece anodik veya katodik dallar için ekstrapolasyon yapılması ile iki doğrusal denklemin birlikte ekstrapolasyonu arasında fark yoktur. Doğrusal bölge, eğrilerin hangisinden elde edilebilirse onun ekstrapolasyonu korozyon hızının belirlenmesinde yeterlidir.



Şekil 2.3. Tafel doğrularının ekstrapolasyonu ile korozyon hızının belirlenmesi

2.1.2.4.2.2 Polarizasyon Direnci Yöntemi

Korozyon potansiyeli dolayında akım-potansiyel eğrilerinin anodik ve katodik dala ait katkıları birbirine yakındır. İki ayrı üstel fonksiyonun hemen hemen eşit katkıda bulunduğu bu bölgedeki toplam eğrinin doğrusal olduğu bölgeler çok küçük bir potansiyel aralığındadır. Polarizasyon eğrisinin doğrusal olduğu bu potansiyel aralık $\pm 5-7$ mV kadardır. Ortama ve metale bağlı olarak bu aralık $\pm 10-15$ mV'a kadar çıkabilmektedir. Korozyon hızı, doğrusal bölgede deneysel olarak belirlenecek birkaç akım ve potansiyel değeri yardımıyla tespit edilebilir. Bu yöntem kısaca polarizasyon direnci yöntemi olarak bilinir. Tafel doğrularının elde edilebildiği sistemlerde bu değerlerin incelenmesi daha gerçekçi olur.

2.1.2.4.2.3 Alternatif Akım Empedansı Yöntemi

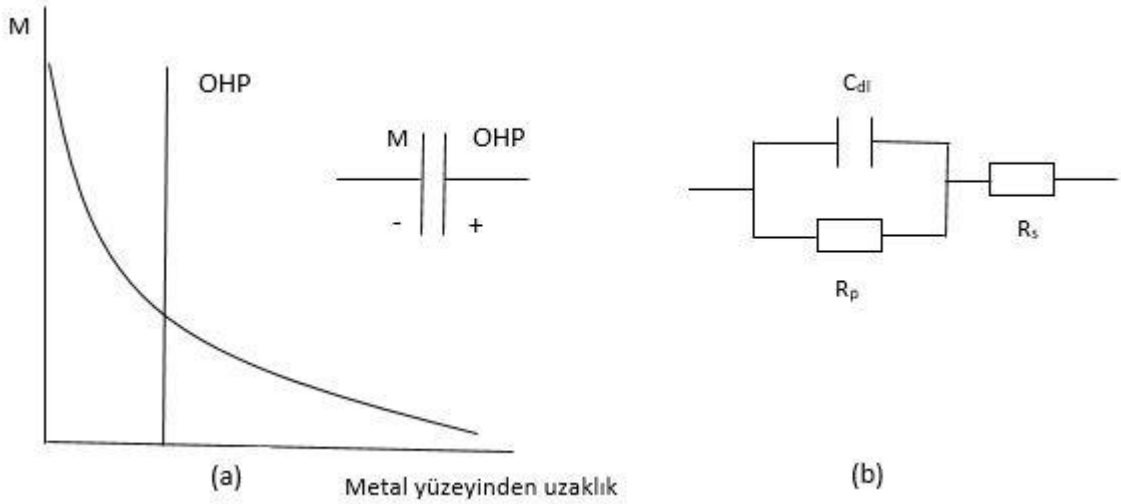
Korozyon hızı belirlenirken uygulanan yöntemlerin, metal yüzeyinin doğal yapısını değiştirmemesi gerekir. Bu nedenle elektrokimyasal olmayan yöntemlerle daha güvenilir sonuçlar elde edilebilir. Ancak elektrokimyasal yöntemlerle daha hızlı sonuçlar alınabildiği için bu yöntemlerin tercih edilmesi kaçınılmaz olmaktadır. Elektrokimyasal yöntemler arasında metalin yüzey yapısını en az değiştireceği düşünülen polarizasyon direnci yöntemi bile yüzeyin doğal yapısını bir miktar değiştirmektedir. Metal yüzeyinde absorplanmış iyonlar elektriksel bir alan oluşturmaktadır. Bu elektriksel alan bile yüzeyin elektriksel davranışlarını değiştirmektedir. Bu nedenlerle daha güvenli bir yöntem arayışı sürmüş ve sürmektedir.

Alternatif akım empedansı yöntemi son on yıldır uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntemde yüzeyin polarize edildiği koşullarda bile net bir Faradaik yük geçişinin olmadığı kabul edilir. Alternatif akım empedansı yönteminde metal yüzeyine alternatif potansiyel uygulanarak alternatif akım geçişi sağlanır. Yüzeyde belirli bir yönde polarizasyonun engellenmesi bu şekilde sürekli yön değiştiren akımla sağlanmaktadır. Böylece hem yüzeyde net bir akış gerçekleşmediği için yüzeyin yapısı değişmemekte hem de yüzey polarize olmaktadır. Tasarlanan elektronik devrenin empedansı, yüzeye uygulanan alternatif potansiyel ve buna cevap olarak alınan alternatif akım değerleri ile ölçülmektedir. Doğru akımın geçtiği bir elektronik devrenin direnci “ohmik direnci, R ” olarak adlandırılırken, alternatif akımın geçtiği bir devrenin direnci “empedans, Z ” olarak adlandırılır. Bu yöntem uygulanırken metal/çözelti ara yüzeyini temsil eden bir elektronik eşdeğer devrenin oluşturulması gerekir.

Metal çözelti ara yüzeyinde karşılıklı olarak bir yük birikimi olmaktadır. Yük birikiminin olduğu çift tabaka bölgesinin bir kapasitör gibi davrandığı ve bu kapasitenin C_{dl} (çift tabaka kapasitesi) olduğu kabul edilmiştir. Korozyon gerçekleşirken bir yük akışının olduğu da bir gerçektir ve burada korozyon potansiyelindeki metal polarize koşullardadır. Yük değişimini belirleyen polarize koşullardaki potansiyel/akım oranı da “polarizasyon direnci, R_p ” ile ifade edilmiştir. Doğal olarak akım geçen bir devrede direnç de olacağı düşünülerek “çözelti direnci, R_s ” eklenmiş ve elektronik eşdeğer devre tasarlanmıştır. Bu tasarım basit bir şekilde aşağıdaki şekilde açıklanmıştır (Şekil 2.4.).

Polarizasyon direnci korozyon hızını belirlerken aynı zamanda farklı çizimler yardımıyla yüzeydeki farklı direnç değerlerini ayrıştırmak da mümkündür. Yüzeyde farklı

direnç tabakaları bulunduğunda diyagram üzerinde bu dirençler farklı basamaklar halinde ortaya çıkmaktadır. Kalitatif olarak saptanan direnç değerleri ve yük miktarlarının kantitatif olarak belirlenmesi için bilgisayar programlarından yararlanılır.



Şekil 2.4. Metal-çözelti ara yüzeyinde bir kondansatör yapısına benzetilen çift tabakanın yapısı (a) ve bu ara yüzeyin temsil ettiği düşünülen elektriksel eşdeğer devre (b)

2.1.2.5 Korozyonun Önlenmesi

Korozyonun önlenmesi için birçok yöntem uygulanabilir. Burada korozyonun doğal bir olay olduğu unutulmamalıdır. Alınacak önlemlerle korozyon belirli ölçülerde yavaşlatılır, kaçınılmaz olarak ekonomik ölçülerde korozyona göz yumulur. Alınacak önlemlerin korozyonu tamamen durdurması söz konusu değildir. Gerçek anlamda korozyon durdurulmak istenirse ortaya çıkacak olan maliyet çok yüksek olur ve hiçbir kuruluş böyle bir maliyetin altına girmek istemez.

2.1.2.5.1 Malzeme ile İlgili Önlemler

Metaller farklı ortamlarda farklı davranışlar gösterdiği gibi, farklı metaller de aynı ortamda farklı davranışlar gösterebilirler. Korozyon önlemlerindeki ilk adım malzemenin kullanılacağı ortama uygun seçilmesidir. Kullanılan malzemelerin saf metaller olmayıp alaşımlar olduğu dikkate alındığında her metale özgü korozyon davranışlarının bilinmesinin yeterli olmadığı görülür. Bunun nedeni metallerin birlikte oldukları zaman gösterdikleri korozyon davranışları ile tek başlarına gösterdikleri korozyon davranışlarının

tamamen farklı olmasıdır. Genel davranışta belirleyici olan malzemenin temel bileşeni olan metaldir.

- **Malzeme seçimi:** Malzeme bileşimi bilinmeli, gerilim altındaki davranışları test edilmelidir. Malzeme içeriğinde bulunan bileşenlerin malzemeye kazandıracağı özellikler, bu özelliklerin nasıl değiştirildiği ve miktar ilişkileri bilinmelidir. Örneğin paslanmaz çeliğin içerisindeki Cr, Ni, Mo gibi katkıları ve bu katkıların miktarları, çeliğin davranışları üzerinde etkili olan temel bileşenlerdir. Malzemelerin kullanılacağı ortama ve koşullara göre korozyona karşı direnç oluşturan bileşenler üzerinde durulması gerekir.
- **Tasarım:** Korozyon açısından değerlendirilirken malzeme tasarımında dikkat edilecek pek çok değişken vardır. Ekonomik faktörler bunların başında gelir. En uygun tasarımla oluşacak maliyet korozyonun önlenmesiyle tekrar kazanılmalıdır. En uygun tasarım genellikle en ekonomik olanıdır. Fakat kullanım alanı sağlıklı ilgili ise burada ekonomisi ikinci planda kalmaktadır.

2.1.2.5.2 Ortam ile İlgili Önlemler

Ortamdaki korozyif bileşenlerin uzaklaştırılması ya da korozyif metallerin yüzeye ulaşmasının engellenmesi ortam ile ilgili alınacak önlemlerdendir. Her korozyif maddenin ortamdan uzaklaştırılması mümkün değildir.

Malzeme/Ortam ara yüzeyinde alınacak önlemler

Malzeme ile ortam arasındaki etkileşimi azaltmanın yollarından biri de yüzeyin kaplanması ya da boyanmasıdır. Boyama ile kaplamanın ortak yanı korunacak metali ortamdan ayırmalarıdır. Bunun gerçekleşmesi için boya ya da kaplama malzemesinin metal yüzeyi ile çok iyi bütünleşmesi gerekir. Yüzeyde bulunabilecek kir ve safsızlıklar kaplamanın başarısız olmasına neden olabilir. Kaplamanın ya da boyanın bozulması, soyulması o noktalardan başlayan yerel korozyonlara neden olabilir. Kaplama ya da boyama inorganik, organik ya da metalik esaslı olabilir. Uygulamada ilk ve en önemli basamak kaplanacak yüzeylerin işleme hazırlanmasıdır. Kaplamanın ortam ve metale uygun seçilmesi çok önemlidir, fakat iyi hazırlanmamış bir yüzeye uygulanacak kaplamanın başarılı olma şansı yoktur.

- **Yüzey hazırlama işlemleri:** Kapanacak metal yüzeyde bulunan kir, yağ ve oksitlerden temizlenmesi gerekir. Özellikle elektrokimyasal kaplama yapılırken bu

çok önemlidir. Bu işlemler organik ve inorganik maddelerin temizlenmesi için iki aşamada yapılır. Yağ giderme işlemi organik çözücülerle, genel olarak alkoller ya da triklor etilen gibi klorlu hidrokarbonlarla yapılır. Yağların giderilmesi, organik çözücü içine daldırma ya da organik çözücünün malzeme üzerine püskürtülmesi ile yapılabilir. Metal yüzeyindeki oksit birikintileri, çözünmeyen artıklar ve pasların giderilmesi için çeşitli mekanik işlemler uygulanabilir. Basınçlı hava, kumlama, tel fırça ile fırçalama bunlardan bazılarıdır. Kimyasal olarak temizleme işleminde ise hidroklorik asit, sülfirik asit ya da fosforik asit gibi asitler kullanılır.

- Kaplamalar: Metallerin yüzey kaplaması, yüzeylerinin dış ortamla ilişkisini kesmek için yapılır ve bunun için değişik yöntemler uygulanır. Kaplama malzemeleri metal, oksit ya da organik olabilir.

2.1.2.5.3 İnhibitörler

Korozyonu önleme yollarından biri de ortama inhibitör eklenmesidir. Metal ile ortam arasındaki ilişkinin kesilmesi ya da ortamda bulunan koroziv bileşenlerin ortamdan uzaklaştırması şeklinde etkilerini gösteren inhibitörler moleküler düzeyde bir film oluşumu ile bunu sağlarlar. Ortama eklenen kimyasal maddeler metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel alan etkisiyle metal yüzeyinde adsorplanır.²⁷

2.1.3 Yüzeylerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler

2.1.3.1 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopunda (SEM – Scanning Electron Microscopy) görüntü, örnek üzerine gönderilen elektron demetinin örnekten yansıması ve yansıyan sinyallerin algılanması ile meydana getirilir. Morfolojinin tanımlanmasında SEM oldukça faydalıdır.²⁸ Fakat SEM ile yüzeyin sadece morfolojik özellikleri hakkında detaylı bilgiye ulaşabiliriz. Kimyasal yapı hakkında bilgi veremezler.²⁹

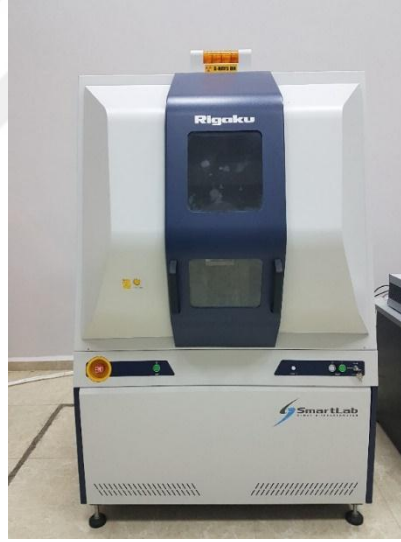
2.1.3.2 X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)

Katı cisimler kristal yapı ve amorf yapı olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Amorf katılarda (cam ve bazı polimerler gibi) atomların diziliminde uzun mesafeli bir düzenden değil kısa mesafeli bir düzenden söz edilebilir. Bu amorf yapılar camsı katılar olarak da

isimlendirilebilir. Kristal yapı ise, atomların ve moleküllerin üç boyutta, düzenli, uzun mesafeli ve tekrarlayan yapıda dizilmeleri ile meydana gelir.^{30,31}

Wilhelm Conrad Roentgen tarafından x-ışınlarının 1895 yılında keşfedilmesinden sonra, Max von Laue, 1912 yılında x-ışınlarının dalga özelliğine sahip olduğunu ve kristallerden kırınımına uğradığını kanıtlamıştır.^{31,32} Lawrence Bragg³¹ ise x-ışınlarının kristal içerisindeki atomlar tarafından kırınımını anlatan Bragg yasasını tanımlamıştır. Hem Laue hem de Bragg bu alanda yaptıkları çalışmalardan dolayı sırasıyla 1914 ve 1915 yıllarında Nobel ödülü almışlardır.³¹

XRD yöntemi (Şekil 2.5.), kompozitler, seramikler ve metaller gibi kristal yapıdaki materyallerin incelenmesi amacıyla kullanılan, zarar vermeyen, analitik bir yöntemdir. Bu yöntemle incelenen materyallerde, atomların dizilişi ve fazlarının belirlenmesi ile nicel faz analizi yapılabilir.^{31,33}



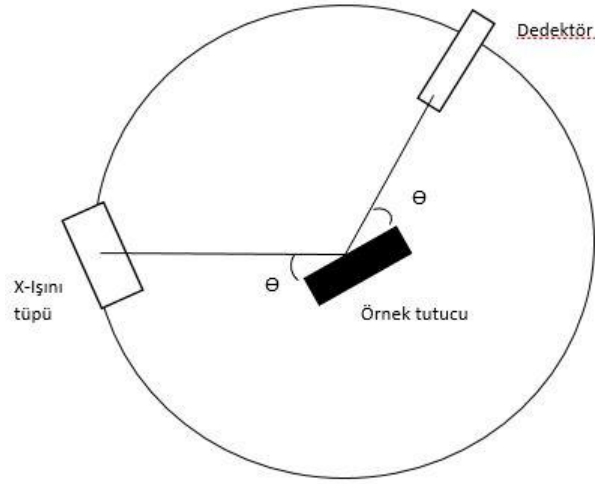
Şekil 2.5. Mustafa Kemal Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan XRD cihazı

Bu teknikte Θ açısıyla materyalin üzerine gelen x-ışını, kristal yüzeyine çarpar ve yine Θ açısıyla yansır. Yansıyan x-ışınları dedektör tarafından durdurulur ve kaydedilir. Yansıyan ışınların dağılımı ve yoğunluğu, materyalin yapısı tarafından belirlenen ve materyale özgü olan kırınım desenini oluşturur. Kristallerin kırınım deseninde birçok şiddetli pik bulunur. Bu piklerin yeri materyalin kristal yapısına bağlı olduğu için kristal yapı ile ilgili bilgi elde edilebilmektedir.³¹

XRD cihazı x-ışını kaynağı, örnek tutucu ve x-ışını dedektörü olmak üzere temel olarak üç kısımdan meydana gelir. XRD cihazının içine ait bir görüntü şekil 2.6.'da verilmiştir. Bu yapılar odaklama çemberi olarak adlandırılan çemberin çevresinde yer alır (Şekil 2.7.).³⁴



Şekil 2.6. Mustafa Kemal Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan XRD cihazının görüntüsü



Şekil 2.7. XRD cihazının şematik yapısı

2.1.3.3 Nano-Mikro Mekanik Testler

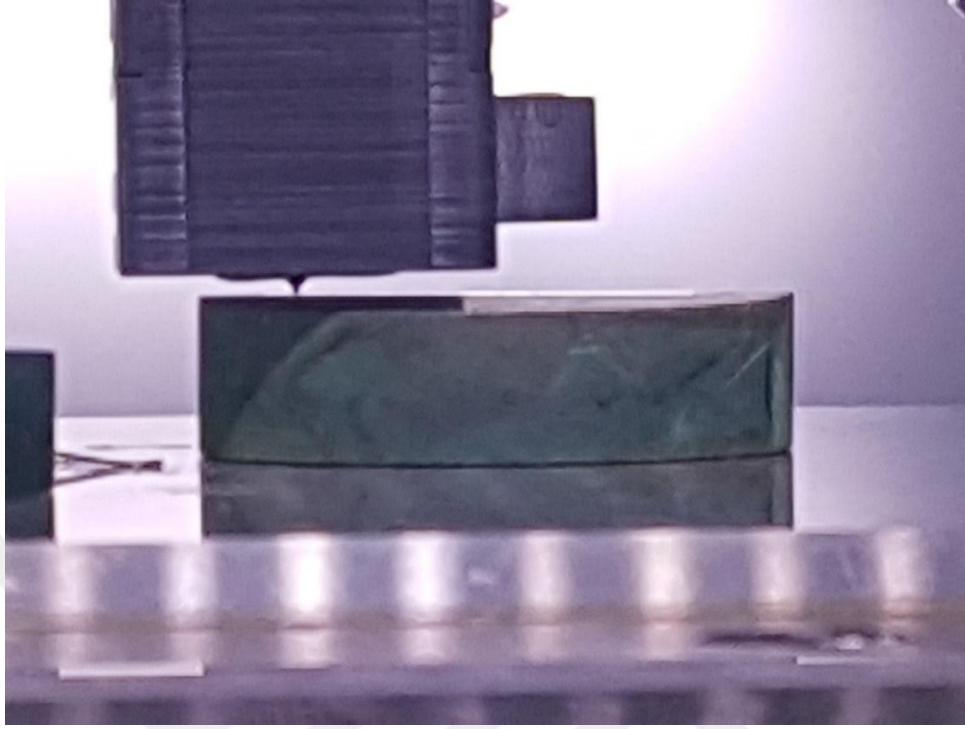
Nano ve mikro sertlik cihazında değişik malzemelerin ve bu malzemelerle elde edilen ince filmlerin mekanik özellikleri değerlendirilir. Malzemelerin sertliği, yumuşaklığı, kırılgenlığı, esnekliği, elastikiyet modülüsleri değerlendirilen özellikler arasında sayılabilir. Nano indentasyon testi, uygulanan kuvvete karşı malzemenin verdiği tepkinin mekanik özelliklerini belirlemede kullanılmaktadır. Bu tekniğin dayandığı nokta, uygulanan kuvvet ve indenter'ın penetrasyon derinliğine bağlı tüm yükleme ve geri yükleme boyunca yapılan sürekli kayıt prensibidir. Analizi yapılacak materyal üzerinde yer değişikliği yapılması ve farklı farklı işaretlenen bölgelerden ölçüm yapılması mümkündür. Nano indentasyon metodu, 1992 yılından beri küçük boyutlu materyallerin sertlik, esneklik gibi mekanik davranışlarının değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Mustafa Kemal Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Nano İndenter cihazı

2.1.3.3.1 Nano İndenter Cihazı Çalışma Prensipleri

Konik bir uca sahip olan cihaz ile numuneye bastırıldığında hem elastik hem de plastik deformasyonlar bir arada meydana gelir. Oluşan iz tamamen bu ucun şeklini almıştır. Fakat ilk boşaltma sırasında elastik toparlanma , temas şeklinde değişikliğe neden olur. Yüklemenin tekrar yapılmasıyla tamamen elastik deformasyonla iz yeniden indenter'ın şeklini alır.³⁵ Nano indenter cihazı ile 0,1 mN'a kadar düşük kuvvetlerde yük uygulayabilmektedir. Bu şekilde ince filmlerin mekanik özellikleri incelenebilmektedir. Aynı ölçüm içerisinde birden fazla geri yükleme yapılarak derinliğe bağlı mekanik özelliklerin değişimi değerlendirilebilmektedir. Nano indenter cihazı, nano ve mikro indentasyon ataçmanı, mikro çizik test cihazı, optik mikroskop ve atomik force mikroskopundan oluşmaktadır (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Nano indenter cihazının iç yapısı

Mikro indentasyon test cihazı ile 180 μm maksimum derinlikte 0.03-20 N aralığında Vickers tipi indenter kullanılarak ölçüm yapılmaktadır. Nano indenter ise 0,1 mN-400 mN aralığında maksimum 100 μm derinlikte Berkovich tipi indenter kullanarak ölçüm yapmaktadır.

Uygun indenter kullanılarak örnek yüzeyine dik olacak şekilde belirlenen maksimum değere kadar yük uygulanır. Uygulanan yük maksimum değerine ulaştıktan sonra tekrar dereceli olarak geri yükleme yapılır. Yükleme ve geri yükleme sonrası elde edilen yük (N)-derinlik (nm) eğrilerinin analizi yapılarak örneğin mekanik özellikleri belirlenir.

2.1.3.3.2 Mikro Çizik (Scratch) Test Cihazı

Scratch test cihazı, ince film ve kaplama yüzeylerinin deformasyon ve yapışma gibi mekanik özelliklerini belirlemek için kullanılır. Ayrıca altlık ve film sisteminin sürtünme ve yapışma kuvveti de karakterize edilebilir. Bu teknikte keskin bir uç kullanılarak malzemede kontrollü bir çizik oluşturulur. Kritik yük değerine ulaşıldığında kaplamada kırılmalar başlar. Kritik yükleme değeri ise yükleme koluna eklenmiş olan ses algılayıcı ve

optik mikroskop yardımıyla saptanır. Mikro çizik cihazı ile yüzeyde oluşturulan çiziklerin optik görüntülerinden derinlik, akustik ve sürtünme kuvveti ölçümleri analizi yapılabilmektedir. Mikro çizik test cihazı 30 mN - 25 N yükleme aralığında, 0,4'den 500 mm/min çizik hızına ulaşabilen, 1mm derinlikte maksimum 25 N maksimum sürtünme kuvvetinde 12 mm maksimum çizik uzunluğu meydana getirerek ölçüm alır.

2.1.3.3.3 Atomik Force Mikroskop (AFM)

Mekanik test cihazında bulunan AFM cihazı ile yüzey üzerinde yapılmış olan indentasyon izleri 3 boyutlu olarak görüntülenebilmektedir. Hassas yer belirleme özelliğiyle optik mikroskopta belirlenen noktalarda ölçümler yapılabilmektedir.

2.1.3.3.4 Optik Mikroskop

Optik mikroskop, temel olarak iki mercek sisteminden meydana gelir. Birinci sistemin (objektif) verdiği görüntü, ikinci bir sistemle (oküler) daha da büyütülür. Böylece, bir büyüteçle elde edilebilenden çok daha yüksek bir büyütme gücü sağlanır.³⁶

2.1.4 Materyallerin Toksisiteleri

Sitotoksisite, esasen metabolik yollarla veya hücre içi süreçlerle ilgilidir ve sekonder olarak hücre fonksiyonlarını etkilemektedir.³⁷ Bu açıdan bir dental materyal seçilirken, kompozisyonu hakkında önemli bilgilerin bilinmesi, alerjik özellikleri ve toksik etkilerinin bilinmesi önemlidir.³⁸ Ortodontik materyallerin de biyouyumluluğu ve potansiyel toksik etkili iyonları ile ilgili endişeler bulunmaktadır. Bu materyallerin biyouyumluluğu, oral mukoza ile uzun süre temasları ve potansiyel korozyonları nedeni ile kritik bir konudur.³⁹

Doku cevabı, korozyon parametrelerinden, iyon salınım profilinden ve metal iyon toksisitesinden etkilenebilir.⁴⁰ Tükürük korozi ajan olarak rol oynayabilir.⁴¹ İdeal olarak, potansiyel toksik etkiler dikkate alındığında, ortodontik materyallerin biyouyumluluğu klinik kullanımdan önce değerlendirilmelidir.⁴² Günlük alınan miktarlar krom için 0.2 mg'ı, nikel için 300 µg'ı, molibden için 0,5 mg'ı, manganez için 5 mg'ı, bakır için 3 mg'ı, demir için 18 mg'ı geçmemelidir. Diyet yoluyla alınan ortalama titanyum miktarı ise günlük 300-2000 µg kadardır.⁴³ Krom doğada yaygın olarak bulunur ve çeşitli endüstriyel süreçlerde kullanılır.⁴⁴ İnsanlar kroma solunumla, beslenmeyle veya dermal yollarla maruz

kalabilirler.⁴⁵ Krom'un sadece Cr(III) ve Cr(VI) değerlikli halleri, toksisitesi ve karsinojenitesi ile ilgili olarak biyolojik açıdan önemlidir.⁴⁶ Cr(VI), karsinojen olarak belirtilmiş ve kronik olarak maruz kalınması çeşitli kanser türlerinin insidansında artışla ilişkilendirilmiştir.^{47,48} Krom (VI) deriye ve hücre zarına kolayca penetre olur ve hücre içi proteinlerle krom (III)'e indirgenir. Hemoglobin veya proteinlerde sülfidril taşıyan amino asitlerle kompleksler oluşturur.⁴⁹ Krom (III) çok reaktif bir katyondur ve kendisinin kan dolaşımına girmesini engelleyen proteinlerle kolayca bağlanır.^{50,51} İnsülin için bir kofaktör olarak görev alır ve memelilerin beslenmesinde önemli bir elementtir.⁵² Krom (III)'ün biyolojik aktif formu bazen glukoz tolerans faktör olarak da belirtilir. Krom (VI), yüksek derecede toksik, karsinojenik ve DNA kırılmaları gibi DNA hasarlarına yol açabilir. Toksisitesinin, krom (VI)'nın krom (V/IV/III)'e hücrel olarak indirgenmesi sonucunda oluşan reaktif oksijen ürünleriyle ilgili olduğu düşünülmektedir.⁵³

Molibden hem hayvanlar hem bitkiler için esansiyel bir elementtir. Memelilerde, xantin oksidaz, sülfat oksidaz ve aldehit oksidaz gibi metalloflavo proteinlerin esas bileşenidir. Bitkilerde ise atmosferik nitrojenin bakteri tarafından tutulup protein sentezinin başlatılması için gereklidir. Gıda maddelerindeki ve özellikle bitkilerdeki molibden miktarları büyük oranda türlerine ve toprak karakteristiklerine bağlıdır.⁵⁴ Metal iyonlarının güvenli konsantrasyon aralıklarının verildiği bir çalışmada ise molibden iyonu için litrede 8.5 µg'ın herhangi bir toksisite yaratmayacağı belirtilmiştir.⁵⁵ Lyvers ve arkadaşlarının yaptığı, kalça implantlarını molibden içeren bir tabaka ile kapladıkları bir çalışmada ise molibden varlığının osteoblast büyümesini ve/ya da proliferasyonunu etkilemediği gösterilmiştir.⁵⁶ Bunların yanında daha önceki çalışmalarda molibden partiküllerinin antimikrobiyal, antioksidan ve antikanser etkileri gösterilmiştir.^{57,58}

3. GEREÇ - YÖNTEM

Çalışmamızda toplam 16 adet 0,016 x 0,022 inç NiTi ark teli (American Orthodontics, ABD) kullanıldı. Tellerin kaplanması için NiTi, 3 farklı derişimde molibdat tuzu içeren Ni-Ti-Mo ve yine 3 farklı derişimde krom tuzu içeren Ni-Ti-Cr kaplama banyoları hazırlandı. Hazırlanan her bir çözeltide kontrol amaçlı 2 farklı tel kaplandı. Oluşan yeni yüzeylerin SEM (JEOL 5500 / OXFORD Inca-X) ile yüzey görüntüleri incelendi, X-ray (RIGAKU Smartlab, Japan) ile kristalografik yapı belirlendi. Nano indenter (HYSITRON TI 950 TriboIndenter, Hysitron Inc., ABD) ile elde edilen her kaplanmış telin sürtünme katsayıları karşılaştırıldı. Kaplanan teller 37,5 °C’de korozif ortam olarak hazırlanan yapay tükürük içinde bekletildi. Elektrokimyasal analiz cihazı (CH Instruments 608C, Austin, ABD) ile empedans ölçümleri yapıldı ve galvanostat ile anodik polarizasyon eğrileri incelendi. Açık devre potansiyelinde AC empedans spektroskopisi ölçümleri sırasıyla 4 saat, 7, 15, 30, 45 ve 60 gün sonra gerçekleştirildi.

3.1 Elektrotların Hazırlanması

Ticari olarak sağlanan NiTi tel elektrotlar yüzey alanı belli olacak şekilde UV yalıtkan boya ile boyanarak elektrotlar oluşturuldu. Boya kurutulduktan sonra bu elektrotlar sırasıyla 1:1 oranında aseton/etanol karışımı ve saf su ile temizlendi.

3.2 Sentez (Elektrodepolama)

Ni-Ti, Ni-Ti-Mo ve Ni-Ti-Cr alaşım kaplamalar 5 mikrometre kalınlığında NiTi yüzeylerine tek hücreli üç elektrot sistemiyle kronopotansiyometri tekniği ile 0,94 mA akım 293 s uygulanarak kaplanmıştır. Karşı elektrot olarak bir platin levha (yüzey alanı: 0,50 cm²) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl (3M, KCl) elektrot kullanıldı. Alaşım kaplamalar için optimize edilmiş kaplama banyoları kullanıldı.⁵⁹ Kaplama banyolarının içerikleri aşağıdaki gibidir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kaplama banyolarının kimyasal içerikleri (g/dm³)⁵⁹

Banyolar	NiSO ₄	NiCl ₂	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	H ₃ BO ₃	TiO ₂ (nanopartikül)	Na ₂ MoO ₄	CrCl ₃
NiTi	1,29	0,27	0,12	0,48	0,025	-	-
NiTiMo15	1,2885	0,27	0,12	0,48	0,025	0,0015	-
NiTiMo25	1,2875	0,27	0,12	0,48	0,025	0,0025	-
NiTiMo35	1,2865	0,27	0,12	0,48	0,025	0,0035	-
NiTiCr15	1,2885	0,27	0,12	0,48	0,025	-	0,0015
NiTiCr25	1,2875	0,27	0,12	0,48	0,025	-	0,0025
NiTiCr35	1,2865	0,27	0,12	0,48	0,025	-	0,0035

3.3 Korozi Ortam

Kaplanmış tellerin bekletileceği korozi ortam için yapay tükürük hazırlandı.

Çizelge 3.2. Yapay tükürüğün kimyasal bileşenleri⁶⁰

Kullanılan kimyasal	Bileşim (g/dm ³)
K ₂ HPO ₄	0,20
KCl	1,20
KSCN	0,33
Na ₂ HPO ₄	0,26
NaCl	0,70
NaHCO ₃	1,50
Üre	1,50
Laktik Asit	pH 6,7 elde edilene kadar

3.4 Korozyon Testleri

Korozyon performansları, in-vitro çözeltisi içinde AC empedans spektroskopisi tekniği, tafel eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman analizleri değerlendirilerek belirlendi.

3.4.1 AC Empedans Spektroskopi Ölçümleri

a) Açık devre potansiyelinde AC empedans spektroskopi ölçümleri 4 saat, 7, 15, 30, 45 ve 60 gün sonra gerçekleştirildi. Nyquist diyagramı şeklinde verilecek ölçümler 10^5 ile 10^{-3} Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak 37,5 °C’de elde edildi.

- Ni-Ti elektrot,
- Ni-Ti kaplı Ni-Ti (Ni-Ti/Ni-Ti) elektrot,
- Üç farklı düşük molibdat derişimli Ni-Ti-Mo kaplı Ni-Ti (Ni-Ti/Ni-Ti-Mo) elektrot,
- Üç farklı düşük krom derişimli Ni-Ti-Cr kaplı Ni-Ti (Ni-Ti/Ni-Ti-Cr) elektrot için yapılan AC empedans spektroskopi ölçümleri karşılaştırılarak alaşım kaplamaların korozyon performansları belirlendi.

b) Ayrıca 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrilerinden

- Ni-Ti elektrot,
- Ni-Ti kaplı Ni-Ti (Ni-Ti/Ni-Ti) elektrot,
- Üç farklı düşük molibdat derişimli Ni-Ti-Mo kaplı Ni-Ti (Ni-Ti/Ni-Ti-Mo) elektrot,
- Üç farklı düşük krom derişimli Ni-Ti-Cr kaplı Ni-Ti (Ni-Ti/Ni-Ti-Cr) elektrotların, eşdeğer elektronik devreleri, simülasyon yöntemi ile belirlendi.

3.4.2 Tafel Ölçümleri

Korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren 60 gün sonra CH Instruments 608C cihazı ile ölçülen denge potansiyelinden (E_{kor}) başlayarak katodik ve anodik yönde 4 mV/s tarama hızı ile +1800 mV potansiyele kadar tarandı.

- Ni-Ti elektrot,
- Ni-Ti kaplı Ni-Ti (Ni-Ti/Ni-Ti) elektrot,
- Üç farklı düşük molibdat derişimli Ni-Ti-Mo kaplı Ni-Ti (Ni-Ti/Ni-Ti-Mo) elektrot,
- Üç farklı düşük krom derişimli Ni-Ti-Cr kaplı Ni-Ti (Ni-Ti/Ni-Ti-Cr) elektrot, için elde edilen tafel eğrilerinden alaşım kaplamaların korozyon performansları belirlendi.

3.4.3 Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp})- Zaman (t) Takibi

Korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren ilk yarım saat için bir dakikalık aralıklarla korozyon potansiyeli (E_{ocp}) takip edildi.

- Ni-Ti elektrot,
- Ni-Ti kaplı Ni-Ti (Ni-Ti/Ni-Ti) elektrot,

- Üç farklı düşük molibdat derişimli Ni-Ti-Mo kaplı Ni-Ti (Ni-Ti/Ni-Ti-Mo) elektrot,
- Üç farklı düşük krom derişimli Ni-Ti-Cr kaplı Ni-Ti (Ni-Ti/Ni-Ti-Cr) elektrot için elde edilen E_{ocp} -Zaman eğrilerinden elektrotların korozyon performansları hakkında bilgi edinildi.

3.5 Spektroskopik Analizler

Ni-Ti, Ni-Ti/Ni-Ti, Ni-Ti/Ni-Ti-Mo ve Ni-Ti/Ni-Ti-Cr alaşım kaplamaların morfolojisini belirlemek için X-ışını difraksiyon (XRD) metodu ile kaplamaların kristalografik yapısı belirlendi.

Ni-Ti, Ni-Ti/Ni-Ti, Ni-Ti/Ni-Ti-Mo ve Ni-Ti/Ni-Ti-Cr alaşım kaplamaların yüzey morfolojisi Scanning Electron Microscopy (SEM) vasıtası ile belirlendi. Çalışmamızda kaplanmış teller ve kaplanmamış kontrol grubundaki teller SEM ile incelenirken alüminyum blok üzerine yapıştırıcı bant yardımıyla sabitlenmiş ve 500, 1500, 3000 ve 5000 kez büyütülerek yüzeylere ait görüntüler alınmıştır.

3.6 Nano Mekanik Değerlendirmeler

Ni-Ti, Ni-Ti/Ni-Ti, Ni-Ti/Ni-Ti-Mo ve Ni-Ti/Ni-Ti-Cr alaşım kaplamalar hazırlandıktan sonra 1 santimetre boyutunda kesilerek nano indenter cihazında değerlendirilmiştir. Sürtünme katsayıları, 300 nanometre derinlikte, 15 saniye boyunca örnekler üzerinde çizik oluşturarak ölçülmüştür.

3.7 İstatistiksel Analiz

Çalışmamızın verilerinin istatistiksel değerlendirmesi, bir bilgisayar yazılımı (IBM SPSS Statistics version 21.0, IBM Corp, Armonk, New York, ABD) kullanılarak yapıldı. Sürtünme katsayı verilerinin dağılımı Shapiro-Wilks testi kullanılarak değerlendirildi ve normal dağılım göstermediği tespit edildi. Bu sebeple çalışmamızda sürtünme katsayı verileri non-parametrik testler olan Kruskal Wallis ve Mann Whitney U testleri ile $p < 0,05$ anlamlılık düzeyinde değerlendirildi.

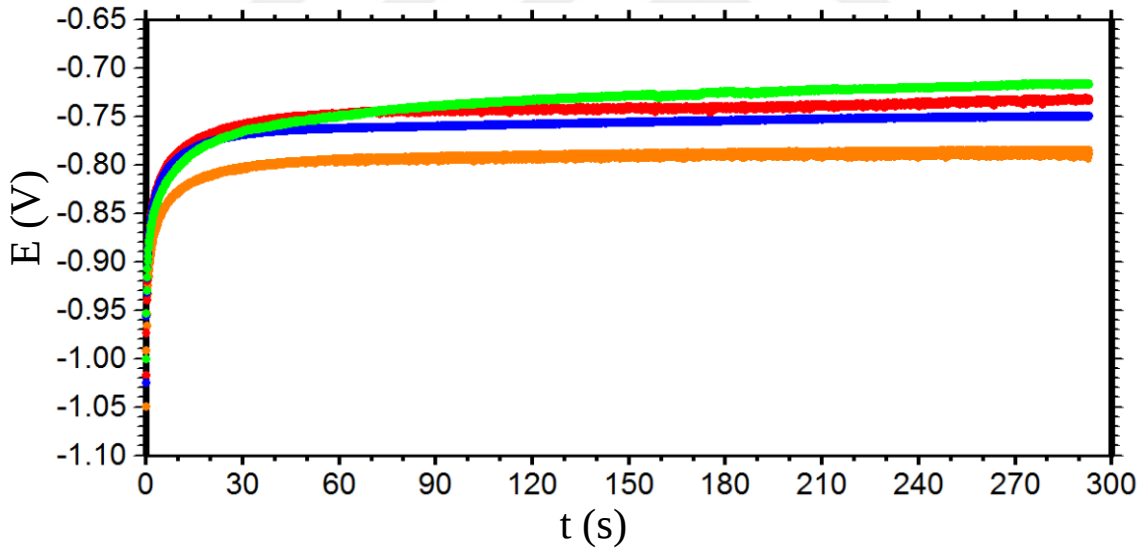
4. BULGULAR

4.1 Sentez

4.1.1 Kronopotansiyometri

Çalışmada kullanılan NiTi elektrot yüzeyine yüksek korozyon performansına sahip NiTi ve farklı krom içerikli NiTiCr alaşım kaplama elde etmek amacıyla içeriği çizelge 3.1’de verilen kaplama banyosunda kronopotansiyometrik teknik ile 0,94 mA akım 293 s uygulanarak yaklaşık 5 µm kalınlığında alaşım kaplamalar elde edilmiştir.

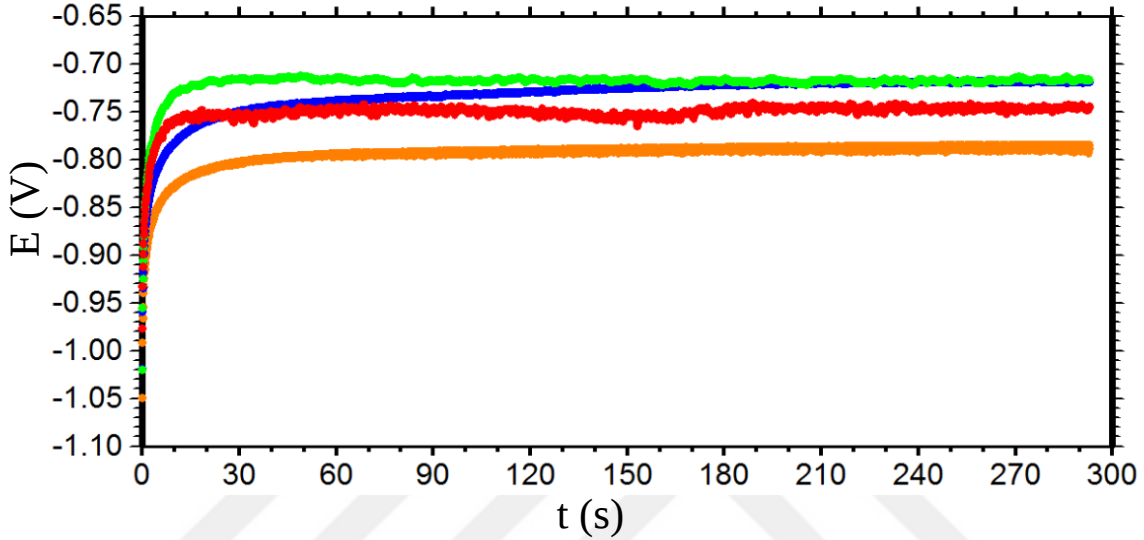
Şekil 4.1.’de kronopotansiyometrik teknik uygulanarak elde edilen elektrotların grafiklerine bakıldığında potansiyel değerlerinde en az salınımın NiTi alaşım kaplama olmasına rağmen geçen potansiyel değerlerin daha yüksek olduğu bulunmuştur. NiTi elektrot yüzeyinde elde edilen alaşım kaplamalardan NiTiCr25 için 293 saniye sonra en düşük potansiyel değerin geçtiği belirlenmiştir.



Şekil 4.1. NiTi elektrot yüzeyine NiTi, NiTiCr15, NiTiCr25 ve NiTiCr35 alaşım kaplamalarının kronopotansiyometri ölçüm eğrileri

NiTi elektrot yüzeyine yüksek korozyon performansına sahip NiTi ve farklı molibdenyum içerikli NiTiMo alaşım kaplama elde etmek amacıyla içeriği tablo 3.1’de verilen kaplama banyosunda kronopotansiyometrik teknik ile 0,94 mA akım 293 s uygulanarak yaklaşık 5 µm kalınlığında alaşım kaplamalar elde edilmiştir.

Şekil 4.2.'de kronopotansiyometrik teknik uygulanarak elde edilen elektrotların grafiklerine bakıldığında potansiyel değerlerinde en az salınımın NiTi alaşım kaplama için olup en yüksek katodik potansiyel değerlerin de bu elektrot için elde edildiği bulunmuştur. Molibdenyum içerikli alaşım kaplamalardan NiTiMo35 elektrot için en yüksek potansiyel değer elde edilmiştir.

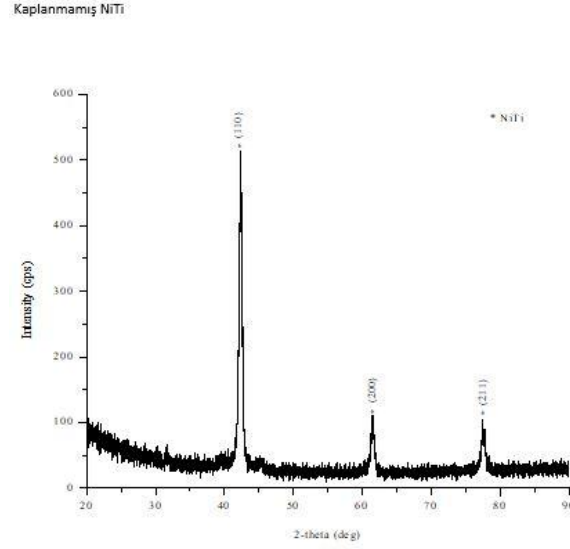


Şekil 4.2. NiTi elektrot yüzeyine NiTi, NiTiMo15, NiTiMo25 ve NiTiMo35 alaşım kaplamalarının kronopotansiyometri ölçüm eğrileri

4.2 Karakterizasyon

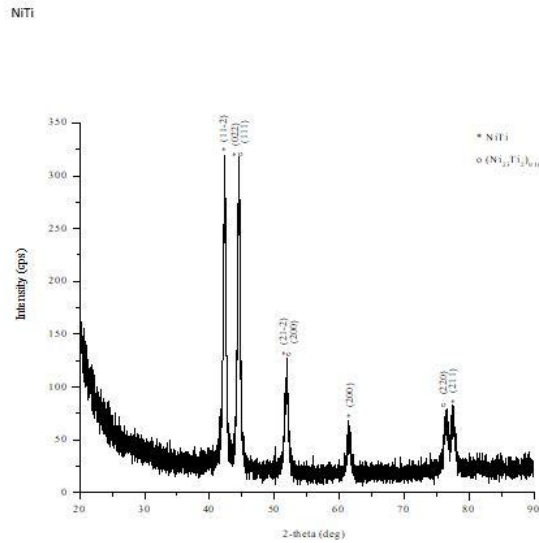
4.2.1 Kristalografik Yapı İncelemeleri

XRD sonuçları incelendiğinde şekil 4.3.'te kaplanmamış NiTi ark teline ait kırınım deseni grafiği görülmektedir. İki teta değerinde 42.31, 77.44 ve 61.45 derecelerdeki piklerin çok keskin ve şiddetli olduğu görülmektedir. Bu pik değerleri “The International Centre for Diffraction Data” (ICDD) 01-071-7598 kart numaralı veri tabanından alınmıştır. Bu bilgilere dayanarak kaplanmamış elektrotun kristal yapısını oluşturan NiTi'nin bu üç düzlemde baskın olduğu söylenebilir.



Şekil 4.3. Kaplanmamış NiTi tele ait kırınım deseni grafiği

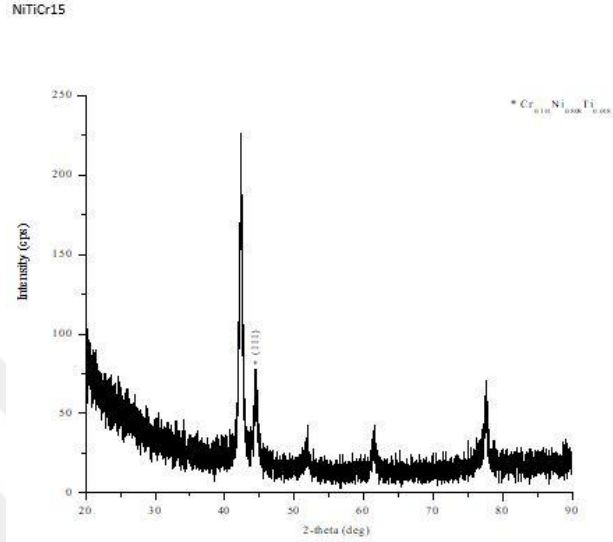
Şekil 4.4. 'de ise Ni-Ti ile kaplanmış NiTi ark teline ait kırınım deseni görülmektedir. İki teta değerinde kaplanmamış NiTi ark teli için gözlenen 42, 61 ve 77 derecelerdeki piklerden farklı olarak kaplanmış Ni-Ti kristalleri 44, 51 ve 76 derecelerdeki pikler gözlenmiştir. Bu pikler NiTi tel üzerine depolanmış olan Ni-Ti kristallerini göstermektedir.



Şekil 4.4. Ni-Ti Kaplanmış NiTi tele ait kırınım deseni grafiği

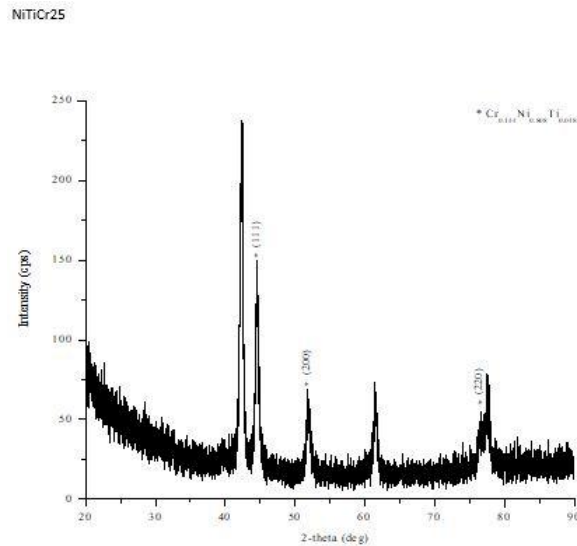
Şekil 4.5.'te ise Ni-Ti-Cr 15 ile kaplanmış NiTi ark teline ait kırınım deseni görülmektedir. İki teta değerinde kaplanmamış NiTi ark teli için gözlenen 42, 61 ve 77

derecelerdeki piklerden farklı olarak kaplanmış Ni-Ti-Cr kristalleri 44 ve 50 derecedeki piklerde gözlenmektedir. Bu pikler NiTi tel üzerine depolanmış olan Ni-Ti-Cr kristallerini göstermektedir.



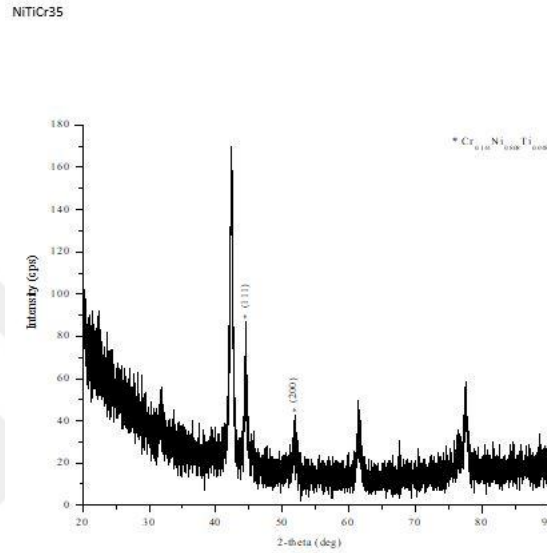
Şekil 4.5. Ni-Ti-Cr 15 kaplanmış tele ait kırınım deseni grafiği

Şekil 4.6.'da ise Ni-Ti-Cr 25 ile kaplanmış NiTi ark teline ait kırınım deseni görülmektedir. İki teta değerinde kaplanmamış NiTi ark teli için gözlenen 42, 61 ve 77 derecelerdeki piklerden farklı olarak kaplanmış Ni-Ti-Cr kristalleri 44 ve 51 derecedeki piklerde gözlenmektedir. Bu pikler NiTi tel üzerine depolanmış olan Ni-Ti-Cr kristallerini göstermektedir.



Şekil 4.6. Ni-Ti-Cr 25 kaplanmış tele ait kırınım deseni grafiği

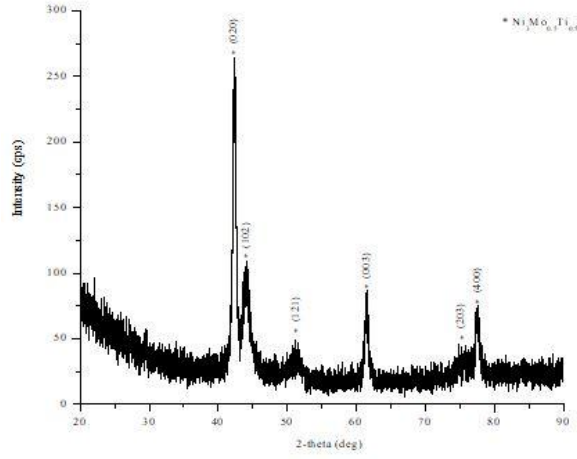
Şekil 4.7.'de ise Ni-Ti-Cr 35 ile kaplanmış NiTi ark teline ait kırınım deseni görülmektedir. İki teta değerinde kaplanmamış NiTi ark teli için gözlenen 42, 61 ve 77 derecelerdeki piklerden farklı olarak kaplanmış Ni-Ti-Cr kristalleri 44 ve 51 derecedeki piklerde gözlenmektedir. Bu pikler NiTi tel üzerine depolanmış olan Ni-Ti-Cr kristallerini göstermektedir.



Şekil 4.7. Ni-Ti-Cr 35 kaplanmış tele ait kırınım deseni grafiği

Şekil 4.8.'de ise Ni-Ti-Mo 15 ile kaplanmış NiTi ark teline ait kırınım deseni görülmektedir. İki teta değerinde kaplanmamış NiTi ark teli için gözlenen 42, 61 ve 77 derecelerdeki piklerden farklı olarak kaplanmış Ni-Ti-Mo kristalleri 43, 51 ve 75 derecedeki piklerde gözlenmektedir. Bu pikler NiTi tel üzerine depolanmış olan Ni-Ti-Mo kristallerini göstermektedir.

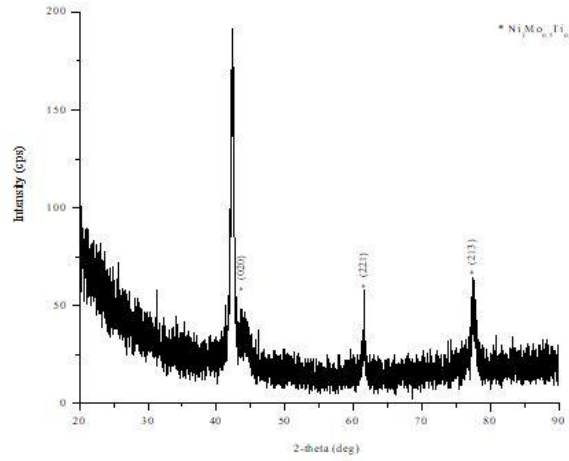
NiTiMo15



Şekil 4.8. Ni-Ti-Mo 15 kaplanmış tele ait kırınım deseni grafiği

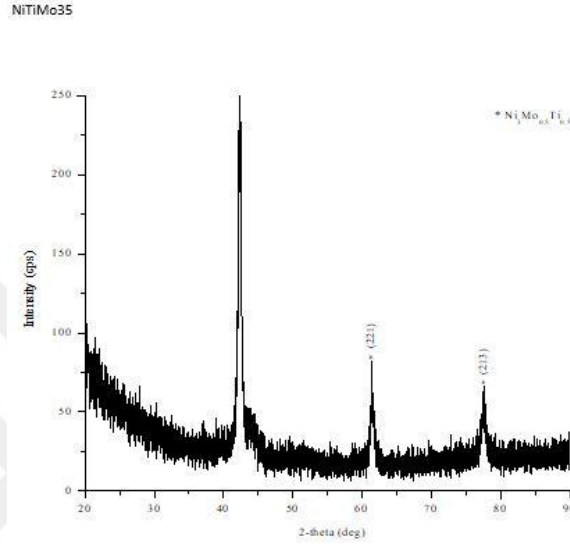
Şekil 4.9.'da ise Ni-Ti-Mo 25 ile kaplanmış NiTi ark teline ait kırınım deseni görülmektedir. İki teta değerinde kaplanmamış NiTi ark teli için gözlenen 42, 61 ve 77 derecelerdeki piklerden farklı olarak kaplanmış Ni-Ti-Mo kristalleri 44 derecedeki pikte gözlenmektedir. Bu pik NiTi tel üzerine depolanmış olan Ni-Ti-Mo kristallerini göstermektedir.

NiTiMo25



Şekil 4.9. Ni-Ti-Mo 25 kaplanmış tele ait kırınım deseni grafiği

Şekil 4.10. 'de ise Ni-Ti-Mo 35 ile kaplanmış NiTi ark teline ait kırınım deseni görülmektedir. İki teta değerinde kaplanmamış NiTi ark teli için gözlenen 42, 61 ve 77 derecelerdeki piklerden farklı olarak kaplanmış Ni-Ti-Mo kristalleri 61.5 ve 77.3 derecedeki piklerde gözlenmektedir. Bu pikler NiTi tel üzerine depolanmış olan Ni-Ti-Mo kristallerini göstermektedir.



Şekil 4.10. Ni-Ti-Mo 35 kaplanmış tele ait kırınım deseni grafiği

4.2.2 Nano Mekanik Değerlendirme

Hazırlanan örneklerin sürtünme katsayıları 300 nanometre (nm) derinlikte ortalama 15 saniye boyunca çizik oluşturularak ölçülmüştür. Elde edilen istatistiksel analiz sonuçlarına göre grupların sürtünme katsayıları arasındaki fark anlamlı bulunmuştur ($p < 0,05$). Örneklerin sürtünme katsayıları çizelge 4.3.'de verilmiştir. Elde edilen kaplamalar incelendiğinde NiTi kaplı (309), NiTiCr15 (530), NiTiCr25 (314) ve NiTiCr35 (395) kaplı tellerin tüm derişimlerinde sürtünmenin kontrol grubuna (288) göre arttığı görülmektedir.

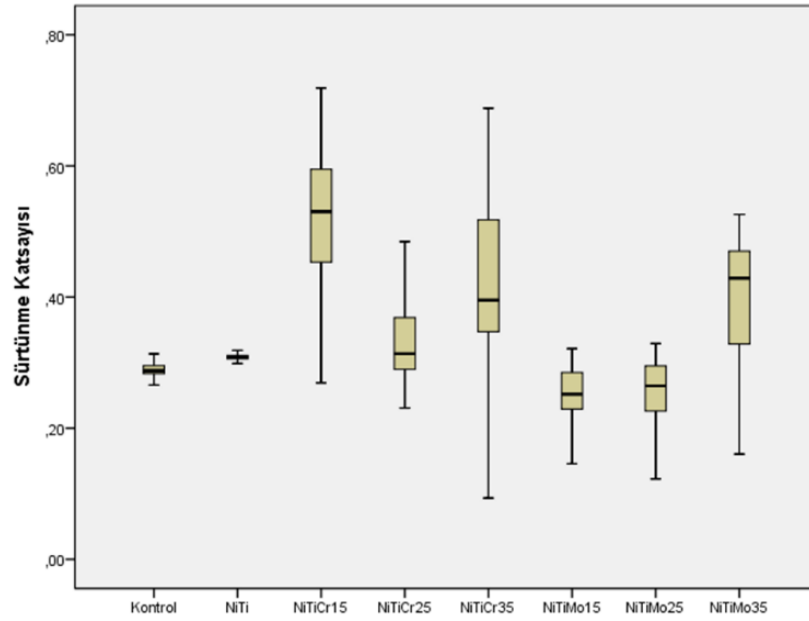
NiTiMo kaplı tellerde ise NiTiMo15 (252) ve NiTiMo25 (265) derişimlerinde sürtünmenin kaplanmamış kontrol grubuna (288) göre azaldığı görülürken, NiTiMo35 (429) derişiminde kontrol grubuna göre sürtünmenin arttığı görülmektedir. Tellerin tamamı karşılaştırıldığında ise NiTiMo15 (252) ve NiTiMo25 (265) kaplı teldeki sürtünmenin minimum olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. Sürtünme katsayılarının istatistiksel analizi sonucu elde edilen veriler ($P < 0,05$)

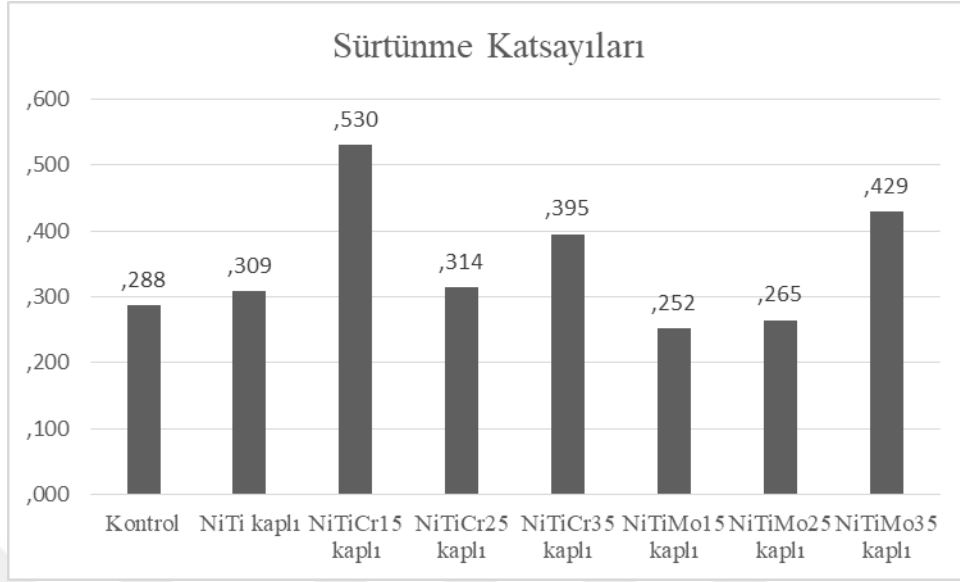
GRUPLAR

	Kontrol	NiTi	NiTiCr15	NiTiCr25	NiTiCr35	NiTiMo15	NiTiMo25	NiTiMo35
Mean	,290	,308	,515	,325	,420	,252	,257	,395
Median	,288	,309	,530	,314	,395	,252	,265	,429
Std. Deviation	,010	,004	,096	,049	,109	,039	,045	,089
Minimum	,266	,299	,269	,231	,093	,146	,123	,160
Maximum	,314	,319	,719	,485	,688	,321	,329	,526

Çizelge 4.2. Sürtünme katsayılarının değerlendirilmesi sonucu elde edilen kutu grafikleri (box plots)

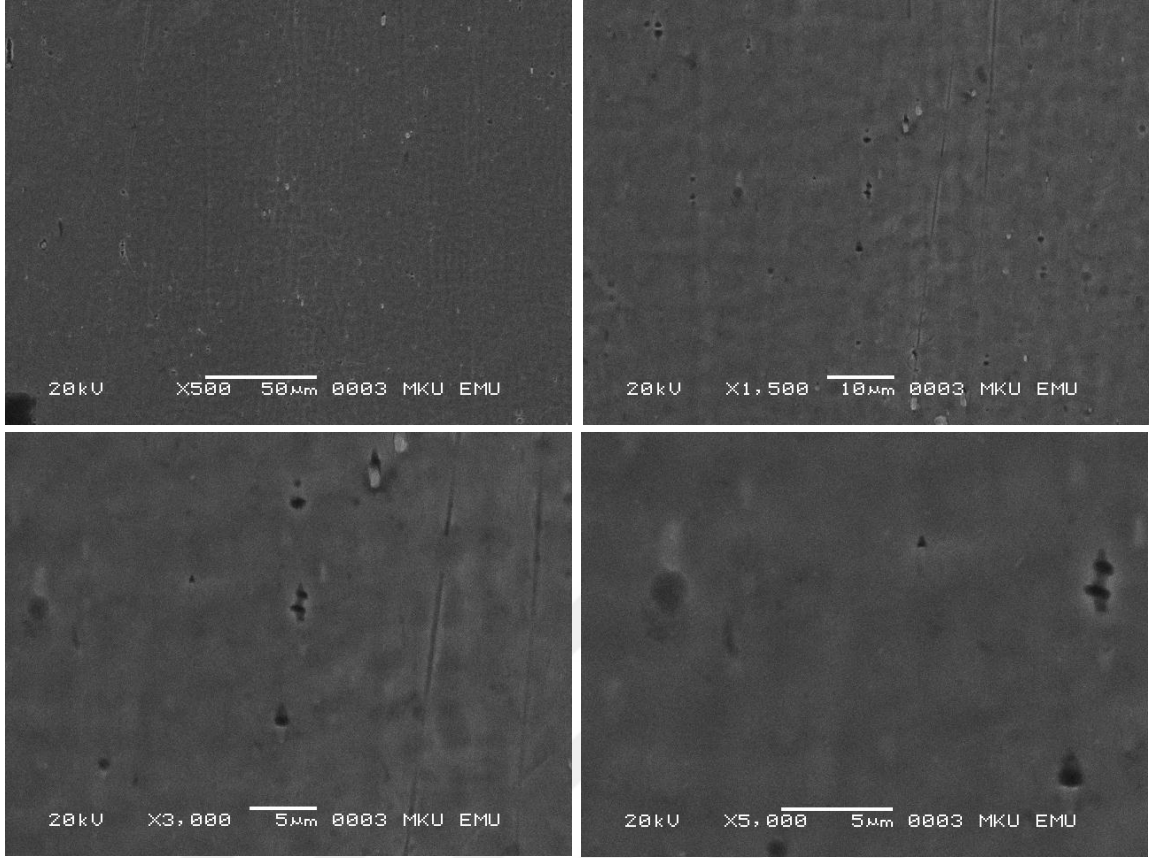


Çizelge 4.3. Nano indenter ile değerlendirilen örneklerin sürtünme katsayıları



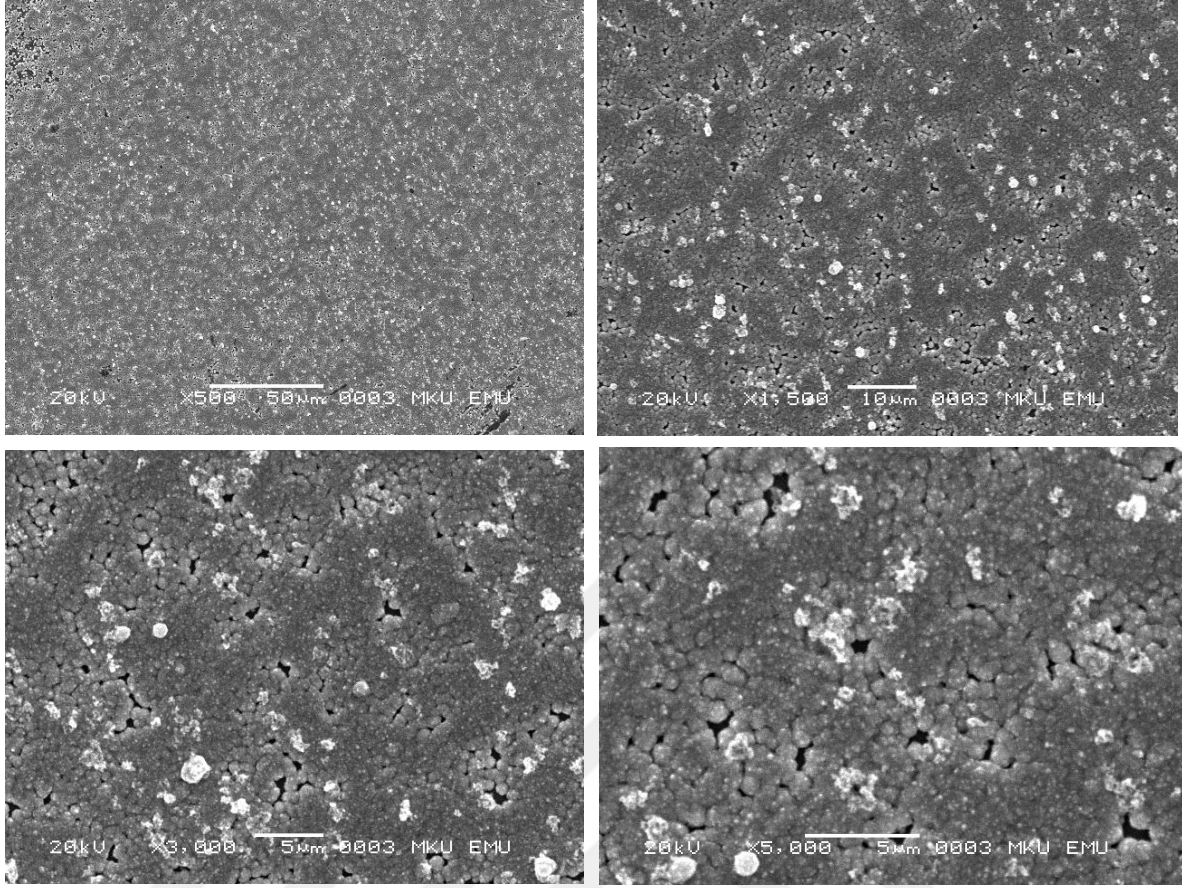
4.2.3 SEM Görüntüleri

Tüm örnekler SEM ile 500, 1500, 3000 ve 5000 kez büyütülerek görüntüleri alınmıştır. Hazırlanan örneklerden kaplanmamış Ni-Ti telin (Şekil 4.11.), Ni-Ti kaplanmış telin (Şekil 4.12.), Ni-Ti-Cr 15 kaplanmış telin (Şekil 4.13.), Ni-Ti-Cr 25 kaplanmış telin (Şekil 4.14.), Ni-Ti-Cr 35 kaplanmış telin (Şekil 4.15.), Ni-Ti-Mo 15 kaplanmış telin (Şekil 4.16.), Ni-Ti-Mo 25 kaplanmış telin (Şekil 4.17.), Ni-Ti-Mo 35 kaplanmış telin (Şekil 4.18.) SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.



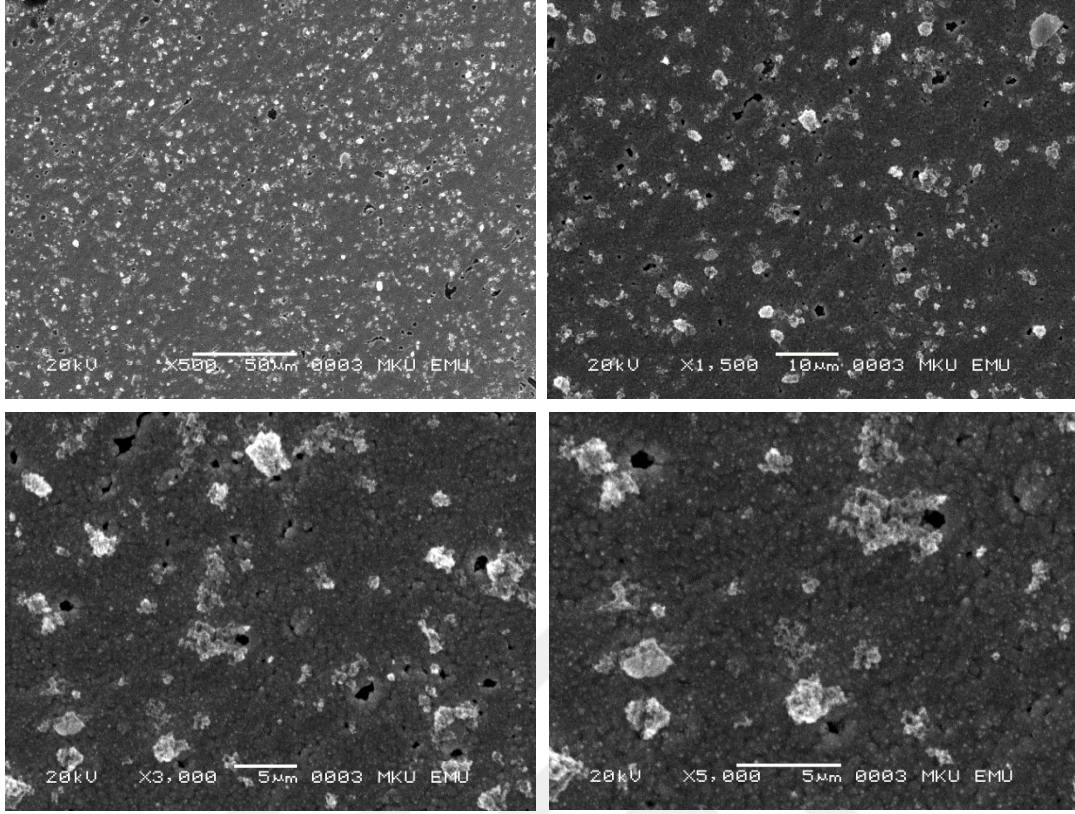
Şekil 4.11. Kaplanmamış NiTi telin SEM görüntüleri

Şekil 4.11.'de kaplanmamış metalin SEM görüntüleri görülmektedir. Bölge bölge çatlaklar olduğu, bu durumun büyütmeyle daha da belirginleştiği görülmektedir.



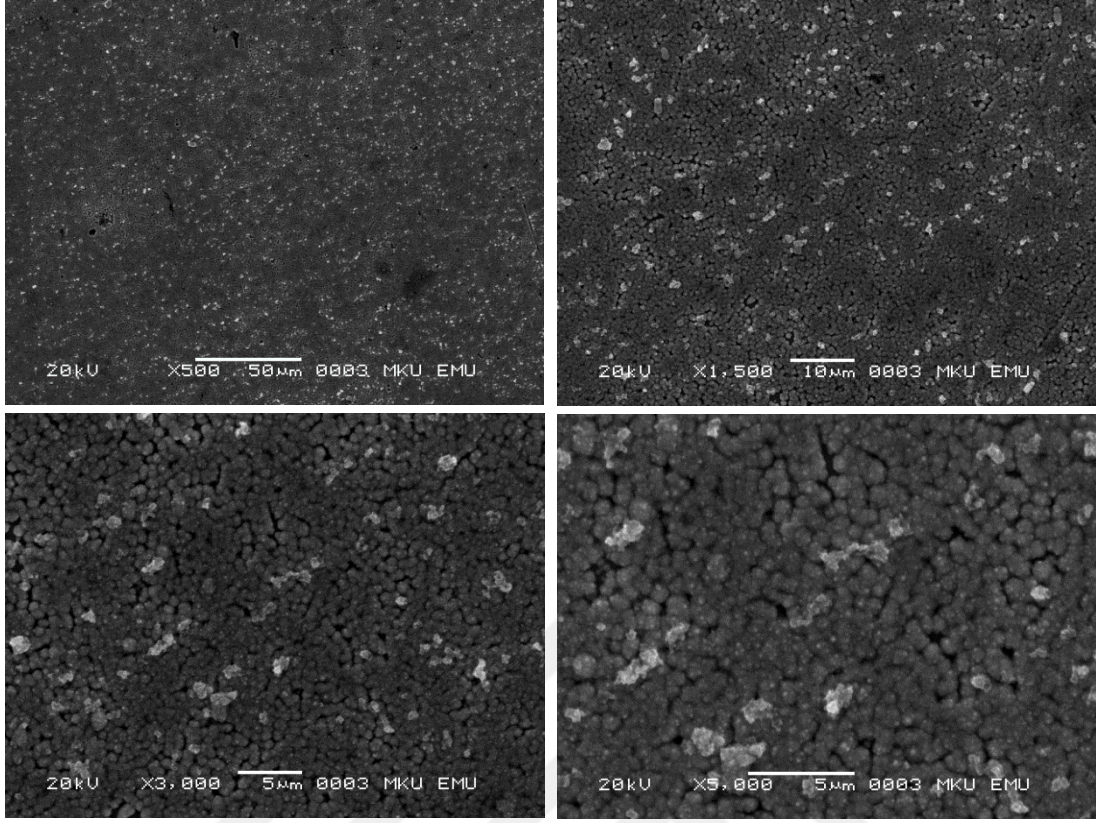
Şekil 4.12. Ni-Ti ile kaplanmış telin SEM görüntüleri

Şekil 4.12.'de Ni-Ti ile kaplanmış telin SEM görüntüleri görülmektedir. NiTi metal yüzeyine kaplanan NiTi alaşım kaplamanın yüzeye homojen dağıldığı ve yüzeydeki kaplamanın küresel tanecik yapısına sahip olduğu görülmüştür. Ancak yüzeydeki NiTi alaşım kaplamanın gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.



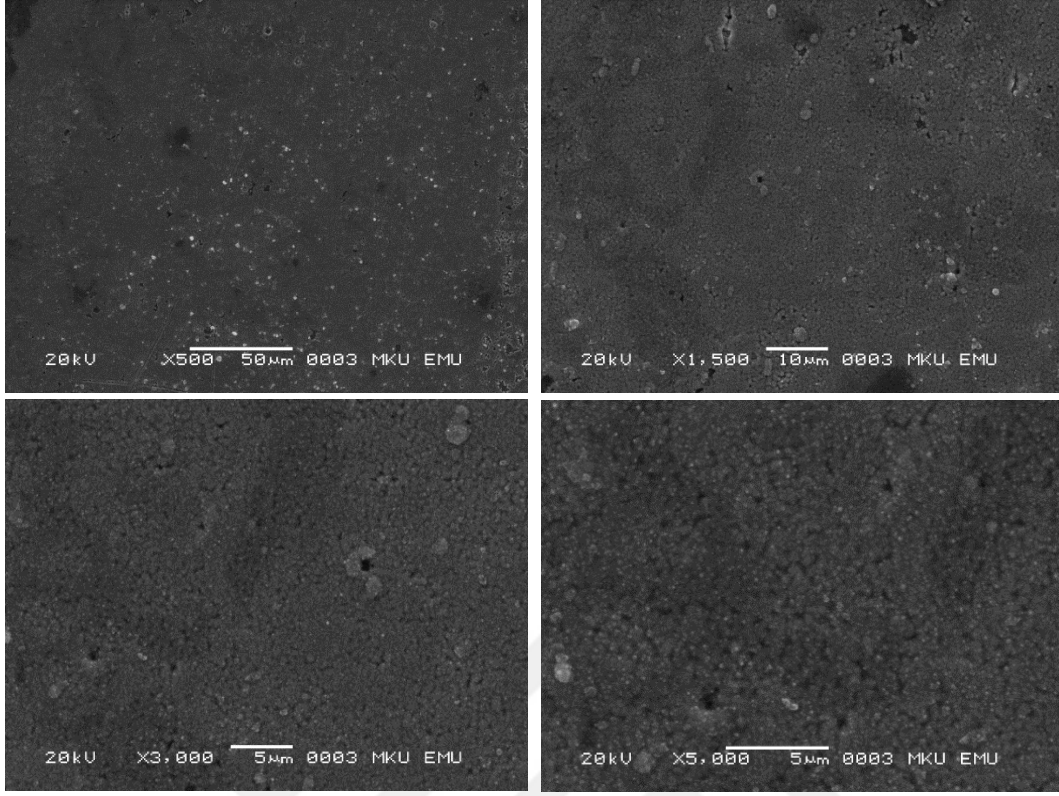
Şekil 4.13. Ni-Ti-Cr 15 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri

Şekil 4.13.'te Ni-Ti-Cr 15 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri görülmektedir. NiTi metal üzerine kaplanan NitiCr alaşım kaplamaların oldukça farklı olduğu tanecik yapısının küresel yapıdan çok piramidal yapıyı andırdığı görülmüştür. Kaplamada yer yer gözenekler görülmüş olup NiTi'den daha az gözenekli olduğu görülmüştür.



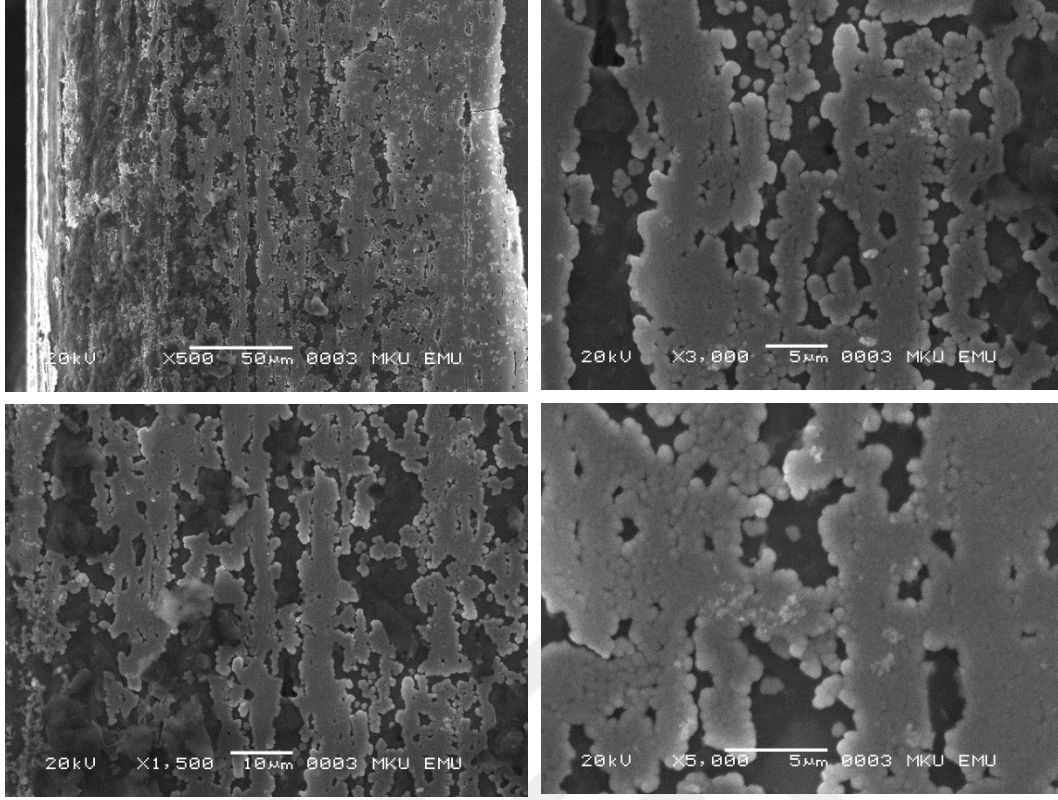
Şekil 4.14. Ni-Ti-Cr 25 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri

Şekil 4.14.'te Ni-Ti-Cr 25 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri görülmektedir. NiTiCr25 alaşım kaplamanın geometrik yapısının NiTiCr15'e göre oldukça farklı olduğu ve yüzeydeki kaplama boyutunun küçüldüğü gözlemlenmiştir. Bu durum NiTiCr25 alaşım kaplamanın elementel kompozisyonunun NiTiCr15'e göre farklı olduğunu göstermektedir.



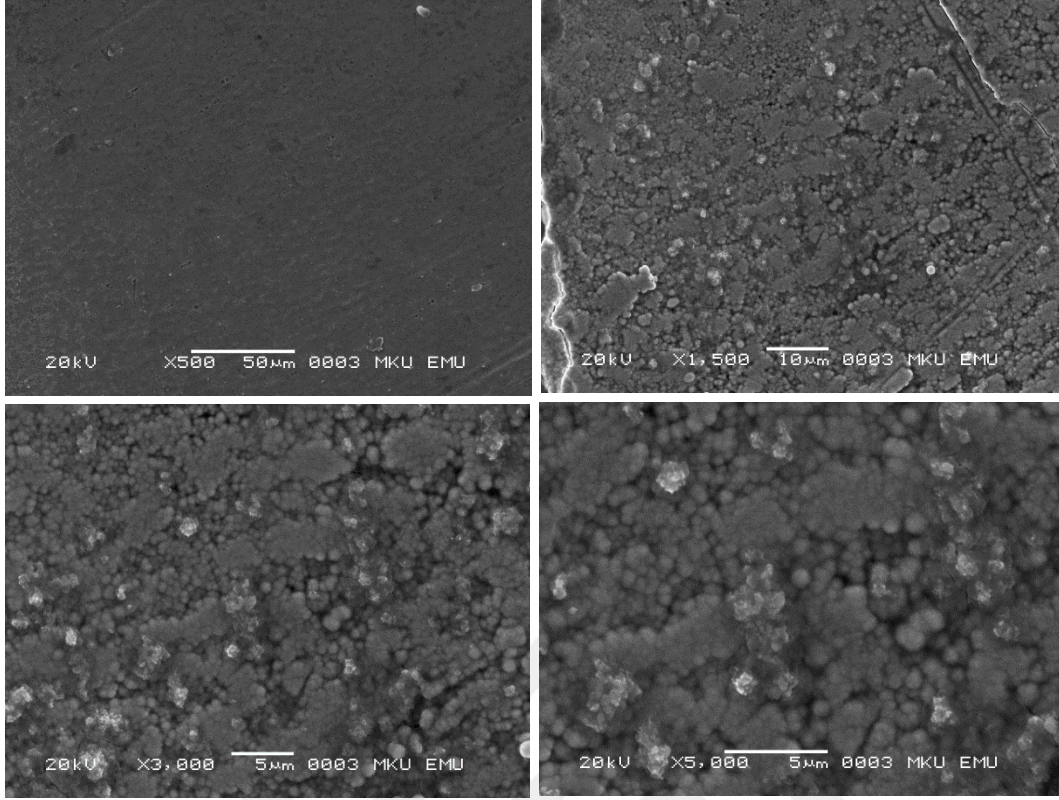
Şekil 4.15. Ni-Ti-Cr 35 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri

Şekil 4.15.'te Ni-Ti-Cr 35 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri görülmektedir. NiTiCr35 kaplamanın tanecik boyutunun NiTiCr15 ve NiTiCr25'e göre oldukça küçük olduğu, kristallerin istiflenmesinin daha fazla olduğu görülmüştür. Ancak mikro boyutlu gözeneklerin fazla olduğu tespit edilmiştir.



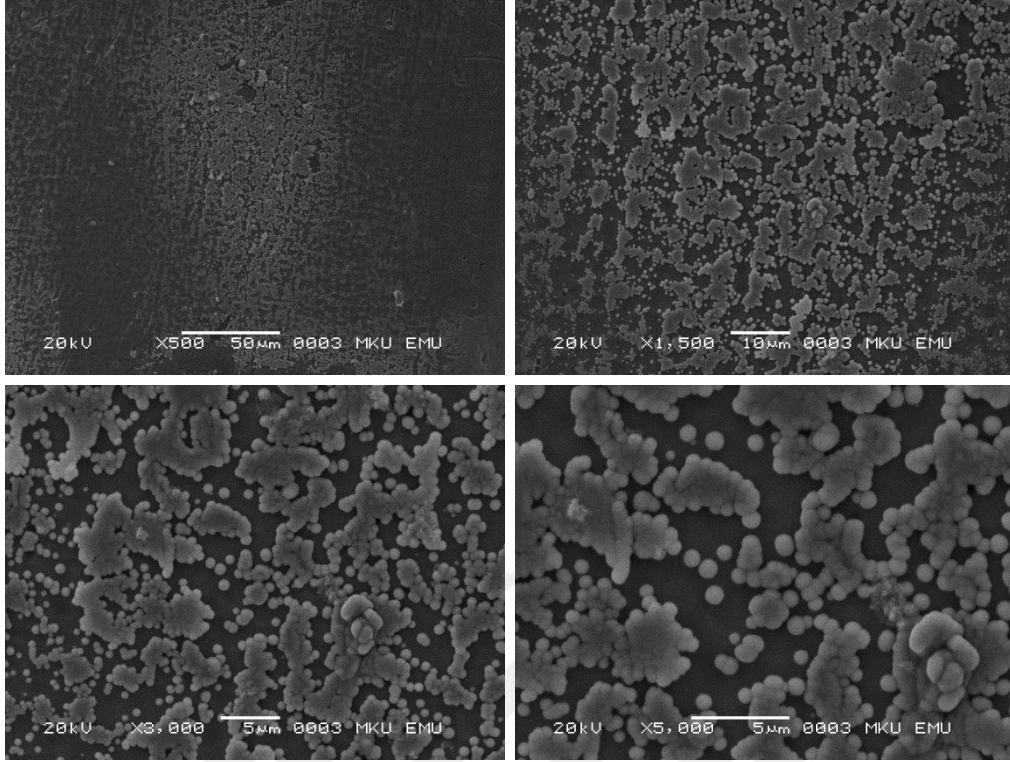
Şekil 4.16. Ni-Ti-Mo 15 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri

Şekil 4.16.'da Ni-Ti-Mo 15 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri görülmektedir. NiTiMo alaşım kaplamaların elektrot yüzeylerinin hem NiTi hem de NiTiCr alaşım kaplı elektrotlardan oldukça farklı olduğu gözlemlenmektedir. NiTiMo15 ile kaplı elektrotun yüzeyindeki kaplamanın homojen olmadığı, küresel yapıları bir alaşım kaplama olduğu ve yüzeyi tamamen kapatmadığı görülmüştür. Bu durum molibdenin yüzeyi kapatmada yeterli derişimde olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.17. Ni-Ti-Mo 25 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri

Şekil 4.17.'de Ni-Ti-Mo 25 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri görülmektedir. NiTiMo25 ile kaplanmış NiTi tellerin yüzeyinin karnabahar görünümlü bir yapı ile kapandığı ve yer yer alaşım kaplamada boşluklar olmasına rağmen yüzeyin homojen yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu Mo derişiminin alaşım kaplama için ideal olduğunu göstermekte olup, NiTiMo35 ile kaplı kaplamanın da (Şekil 4.18) NiTi elektrot yüzeyini tamamen kapatmamasından anlaşılmaktadır.

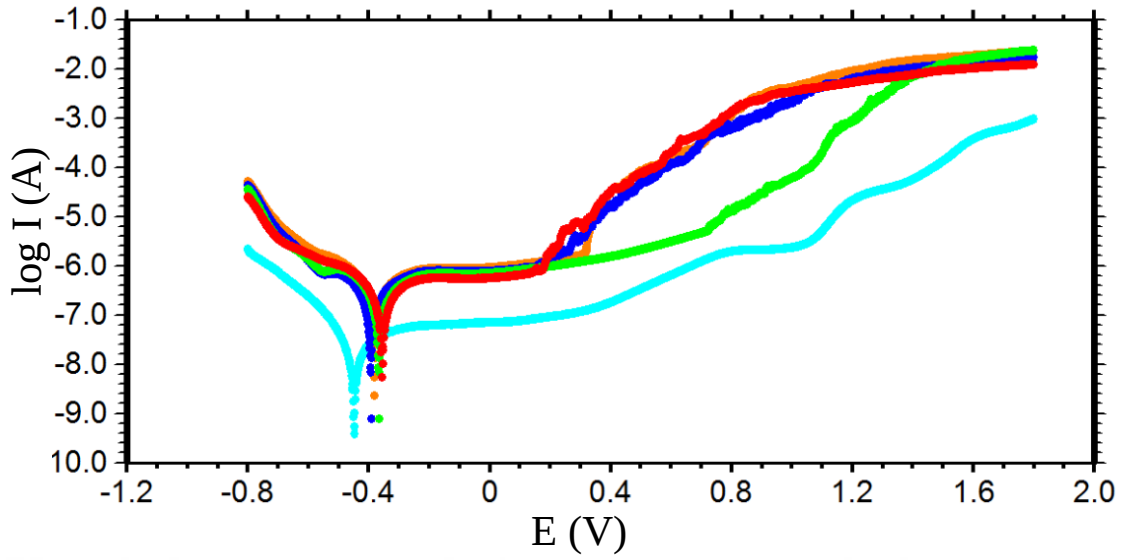


Şekil 4.18. Ni-Ti-Mo 35 ile kaplanmış telin SEM görüntüleri

4.3 Korozyon Testleri

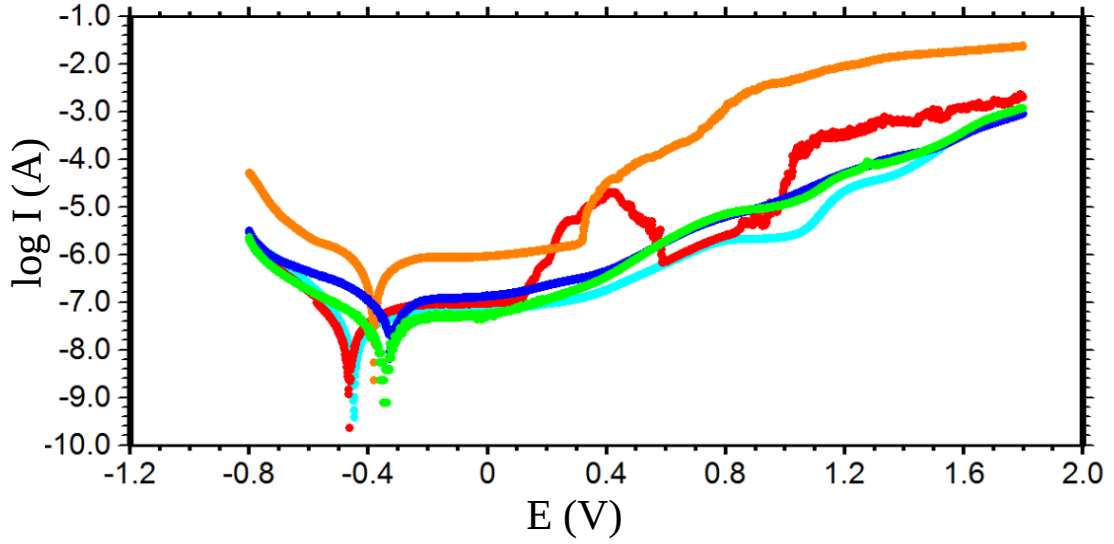
4.3.1 Tafel Ölçümleri

NiTi, NiTi/NiTi, NiTi/NiTiCr15, NiTi/NiTiCr25 ve NiTi/NiTiCr35 elektrotların korozyon ortam olarak seçilen yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 60 gün sonra elde edilen tafel eğrileri Şekil 4.19.'da verilmektedir. Şekil 4.19.'da alaşım kaplı NiTi/NiTi, NiTi/NiTiCr15, NiTi/NiTiCr25 ve NiTi/NiTiCr35 elektrotların korozyon potansiyel değerlerinin (E_{kor}), çıplak NiTi elektrodunkine göre daha pozitif tarafta olduğu görülmüştür. Çıplak NiTi elektrodun akım değerlerinin ise alaşım kaplı elektrotlara göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.19. NiTi , NiTi/NiTi , NiTi/NiTiCr15 , NiTi/NiTiCr25 ve NiTi/NiTiCr35 elektrotların tafel ölçüm eğrileri

NiTi , NiTi/NiTi , NiTi/NiTiMo15 , NiTi/NiTiMo25 ve NiTi/NiTiMo35 elektrotların korozif ortam olarak seçilen yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 60 gün sonra elde edilen tafel eğrileri Şekil 4.20.'de verilmektedir. Şekil 4.20'de NiTi/NiTiMo35 elektrodun korozyon potansiyeli değerine (E_{kor}) göre en negatif tarafta olduğu gözlenirken, NiTi/NiTiMo25 elektrodun E_{kor} değerinin ise en pozitif tarafta olduğu görülmüştür. Çıplak NiTi elektrodun akım değerlerinin ise alaşım kaplı elektrotlara göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. NiTi/NiTiMo25 elektrodun E_{kor} değerinin daha pozitif olması elektrot yüzeyinde aktif bölgelerin daha az olduğunu belirtmektedir. Aynı elektrodun en düşük akım değerlerine sahip olması yüzeydeki kaplamanın bariyer özellik taşıdığını ve korozif ortama karşı direnç gösterdiğini belirtmektedir.



Şekil 4.20. NiTi, NiTi/NiTi, NiTi/NiTiMo15, NiTi/NiTiMo25 ve NiTi/NiTiMo35 elektrotların tafel ölçüm eğrileri

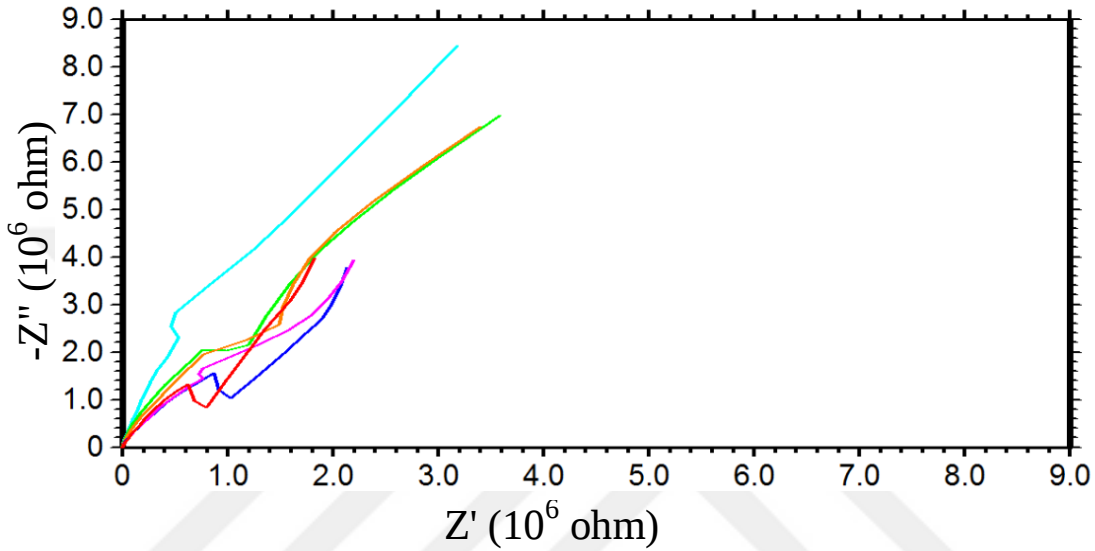
4.3.2 Empedans Ölçümleri

NiTi, NiTi/NiTi, NiTi/NiTiMo15, NiTi/NiTiMo25 ve NiTi/NiTiMo35 elektrotların korozif ortam olarak seçilen yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4, 24 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra 10^5 - 10^{-3} frekans aralığında 7 mV genlik uygulanarak Nyquist eğrileri elde edilmiştir.

Nyquist eğrilerinde elde edilen davranışlar metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım ile yüzey yapısını fazla değiştirmeden elde edilir. Metal/çözelti arayüzeyinde oluşan çift tabakadaki, çift tabaka kapasitansı ve metal ile çözelti derinliklerinde meydana gelen dirençlerin katkısı Nyquist eğrilerine yansımaktadır. NiTi ve alaşım kaplı NiTi elektrotlar korozif ortama daldırılması ile metal/çözelti arayüzeyinde elektrokimyasal bir çift tabaka oluşacaktır. Bu çift tabaka kondansatör modeline benzemekle birlikte, metal yüzeyinde elektronlar, çözelti tarafında ise iyonlar birikecektir. Yani elektrot yüzeyi elektronlar, çözelti tarafı ise iyonlar tarafından denetlenecektir. Öyleyse elektrot yüzeyinde olan her kararlı tabaka bir kapasitör oluşumuna neden olacaktır. Bu kapasitör oluşumu Nyquist eğrilerine direnç büyüklüğünü yansıtan bir kapasitif lup (kısmi yarım daireye benzer) olarak yansımaktadır.

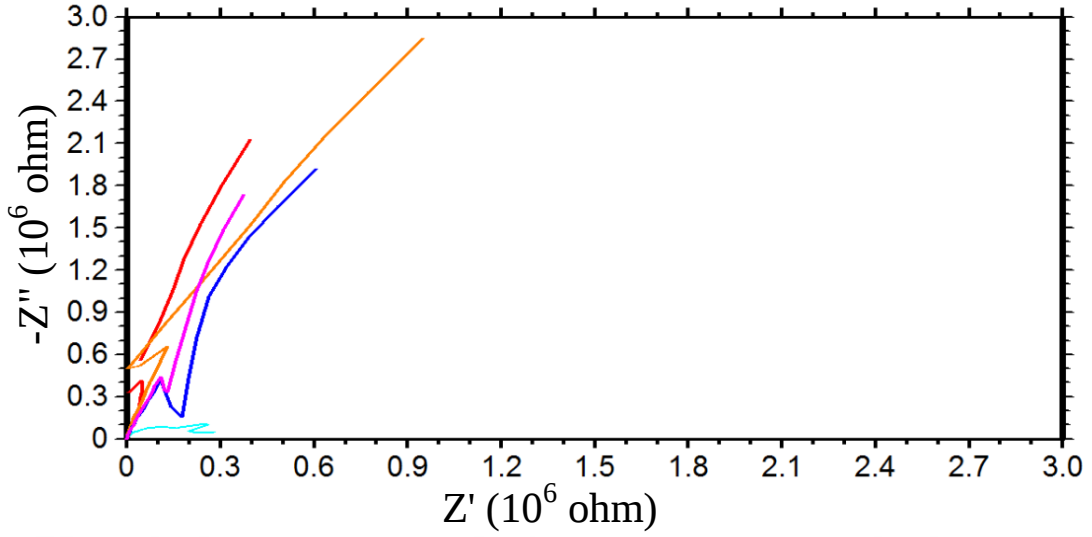
Çıplak NiTi elektrodun tekrarlanabilirliğini sağlamak amacıyla iki kez tekrarlanan verilerden yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4, 24 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen en yüksek polarizasyon direncine sahip Nyquist eğrileri şekil 4.21.'de

verilmektedir. Bu çalışma da NiTi elektrot yüzeyindeki kararlı oksit tabakası için bir direnç ve bu tabakanın gözeneklerini karşılayan metal/çözelti arayüzeyine karşılık gelişen direnç Nyquist eğrilerine yüksek ve düşük frekansa karşılık gelen bölgelerde gözlenmiştir. 4 saat sonra elde edilen eğride en yüksek olduğu gözlenen bu direncin değerinin zamanla azaldığı, 45 gün sonra tekrar arttığı gözlenmiştir.



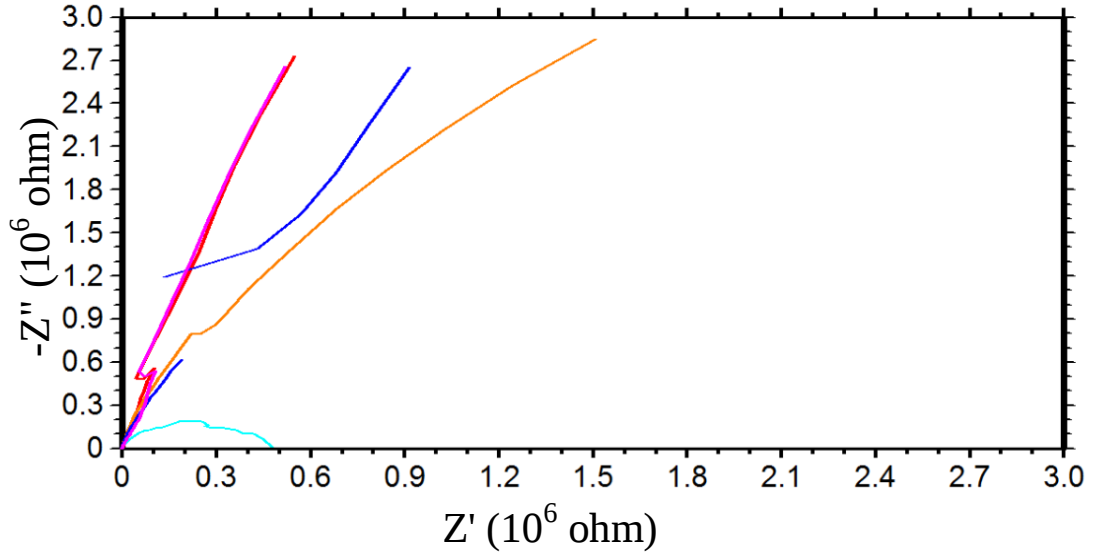
Şekil 4.21. Çıplak NiTi elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4, 24 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri

NiTi/NiTi elektrodun tekrarlanabilirliğini sağlamak amacıyla iki kez tekrarlanan veriler, yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen en yüksek polarizasyon direncine sahip Nyquist eğrileri şekil 4.22’de verilmektedir. Şekil 4.22.’de verilen NiTi yüzeyine sabit akımda NiTi kaplanan elektrodun 4 saat sonra elde edilen Nyquist eğrisinde yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan tek yarım daire gözlenmiştir. Bu elektrodun Nyquist eğrisinde yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine tek yarım dairenin uzanması tabakaların gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu yarım dairenin çapı polarizasyon direncini (R_p) vermektedir. Bu elektrodun direncinin zamanla arttığı gözlenmiş olup, en yüksek direncin 60 gün sonra olduğu düşük frekans bölgesindeki eğrinin eğiminin artmasından kaynaklanmaktadır.



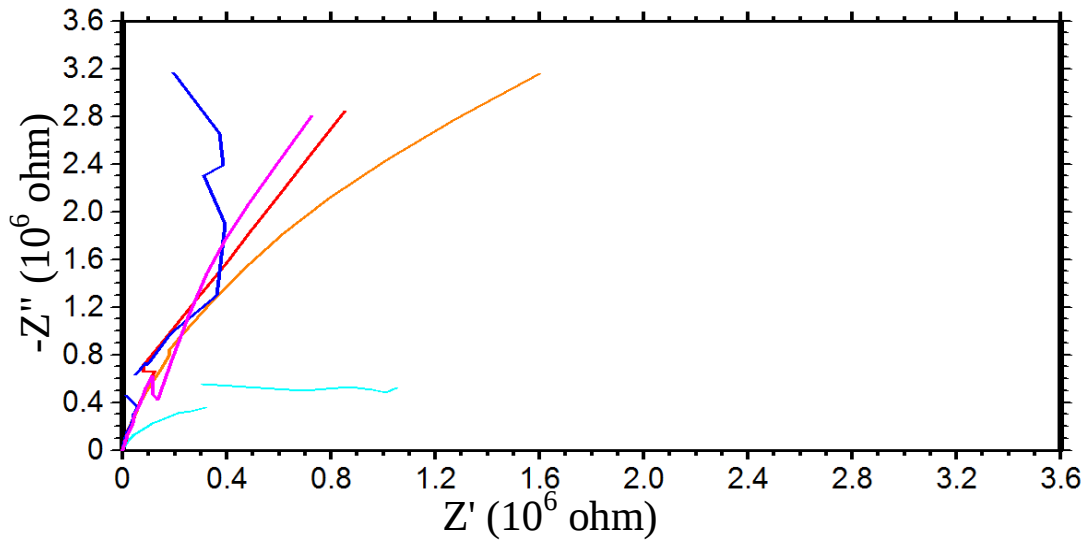
Şekil 4.22. NiTi/NiTi elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri

NiTi/NiTiCr15 elektrodun tekrarlanabilirliğini sağlamak amacıyla iki kez tekrarlanan veriler, yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen en yüksek polarizasyon direncine sahip Nyquist eğrileri şekil 4.23.'te verilmektedir. NiTi/NiTiCr15 elektrodun 4 saat sonra Nyquist eğrisinde yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan kısmi yarım dairenin büyüklüğü R_p direncine karşılık gelmektedir. İlerleyen sürelerde düşük frekans bölgesinde bir doğrusal kısmın ortaya çıktığı görülmüştür. Bu doğrusal kısmın eğiminin zamanla artması direncin arttığını göstermektedir.



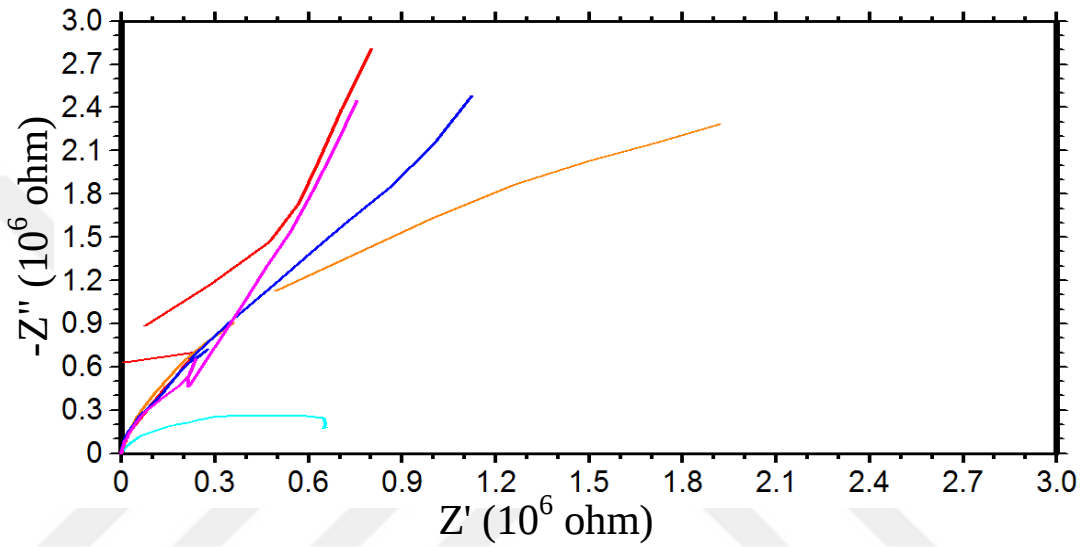
Şekil 4.23. NiTi/NiTiCr15 elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri

NiTi/NiTiCr25 elektrodun tekrarlanabilirliğini sağlamak amacıyla iki kez tekrarlanan veriler, yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen en yüksek polarizasyon direncine sahip Nyquist eğrileri Şekil 4.24.'de verilmektedir. 4 saat sonraki R_p 'ye karşılık gelen direncin büyüklüğü NiTi/NiTiCr15 elektrodun R_p değerine göre daha büyük olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan 7 gün ve sonraki belirli sürelerde elde edilen eğrilerde düşük frekans bölgesinde zamanla direncin arttığını gösteren bir doğrusal kısım gözlenmiştir.



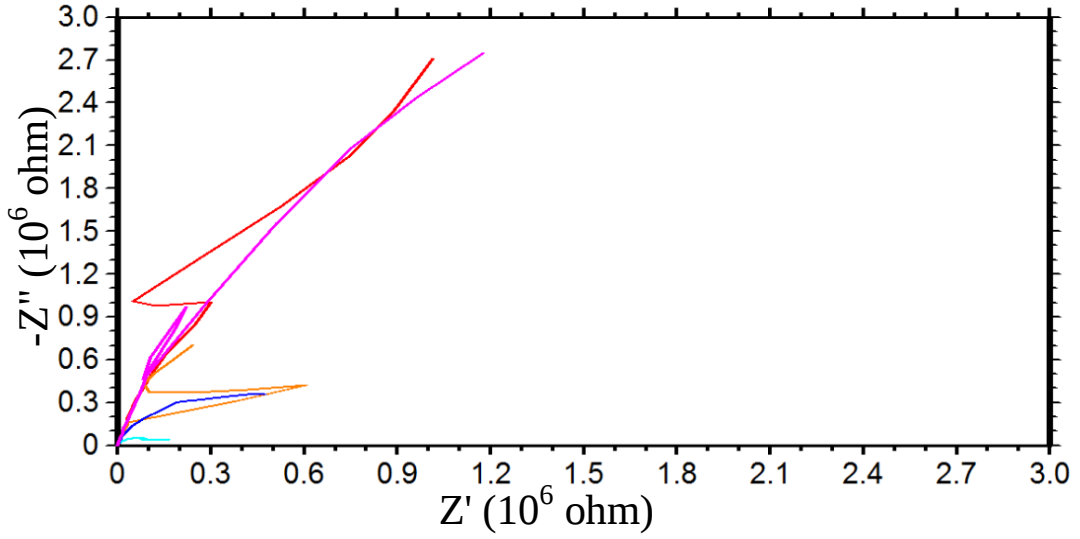
Şekil 4.24. NiTi/NiTiCr25 elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğriler

NiTi/NiTiCr35 elektrodun tekrarlanabilirliğini sağlamak amacıyla iki kez tekrarlanan veriler, yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen en yüksek polarizasyon direncine sahip Nyquist eğrileri şekil 4.25.'te verilmektedir. 4 saat sonraki R_p değerinin NiTi/NiTiCr25 elektrodun R_p değerine göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan düşük frekans bölgesindeki doğrusal kısmın eğiminin azaldığı direncin düştüğünü göstermektedir.



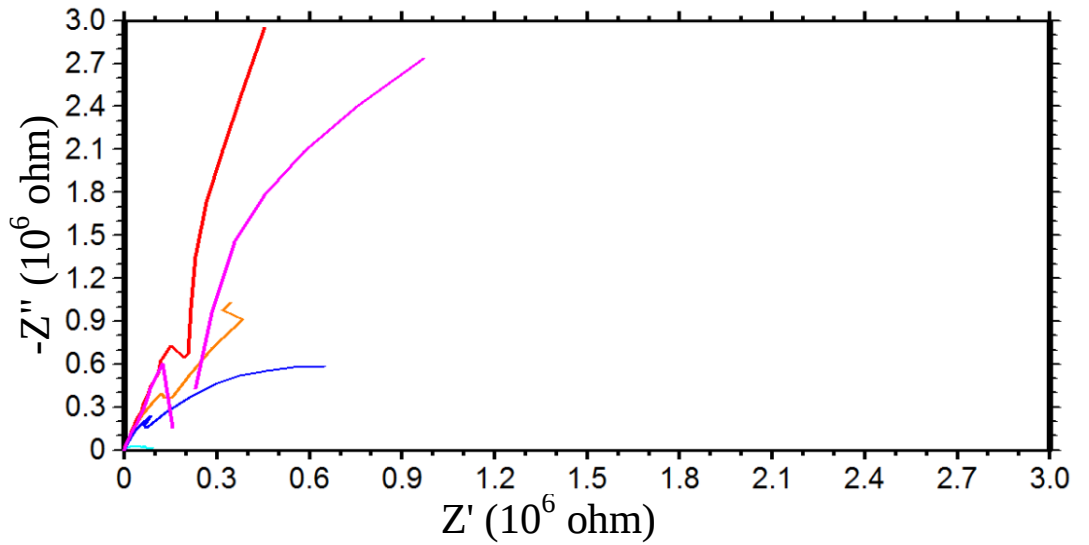
Şekil 4.25. NiTi/NiTiCr35 elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri

NiTi/NiTiMo15 elektrodun tekrarlanabilirliğini sağlamak amacıyla iki kez tekrarlanan veriler, yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4, 24 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen en yüksek polarizasyon direncine sahip Nyquist eğrileri şekil 4.26.'da verilmektedir. NiTi/NiTiMo15 elektrodun 4 saat sonra Nyquist eğrisinde yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan kısmi yarım dairenin büyüklüğü R_p direncine karşılık gelmekte olup, oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Ancak 60 gün sonra NiTi/NiTiMo15 elektrodun direncinin arttığı gözlenmiştir.



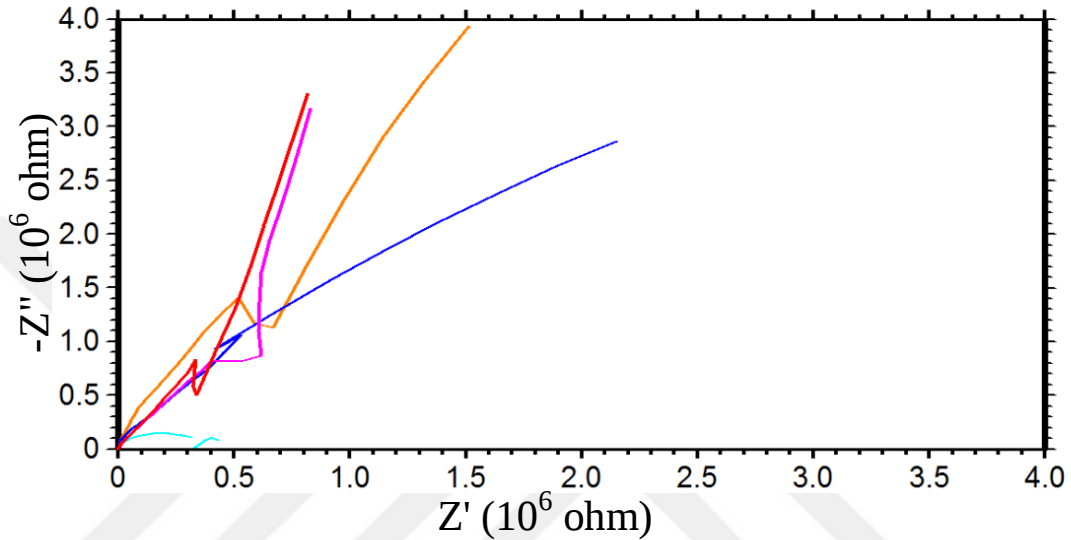
Şekil 4.26. NiTi/NiTiMo15 elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri

NiTi/NiTiMo25 elektrodun tekrarlanabilirliğini sağlamak amacıyla iki kez tekrarlanan veriler, yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4, 24 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen en yüksek polarizasyon direncine sahip Nyquist eğrileri Şekil 4.27.'de verilmektedir. NiTi/NiTiMo25 elektrodun 4 saat sonraki R_p değerinin NiTi/NiTiMo15 elektrodunkine göre düştüğü belirlenmiştir. İlerleyen sürelerde düşük frekans bölgesindeki doğrusal kısmın eğiminin arttığı görülmüştür.



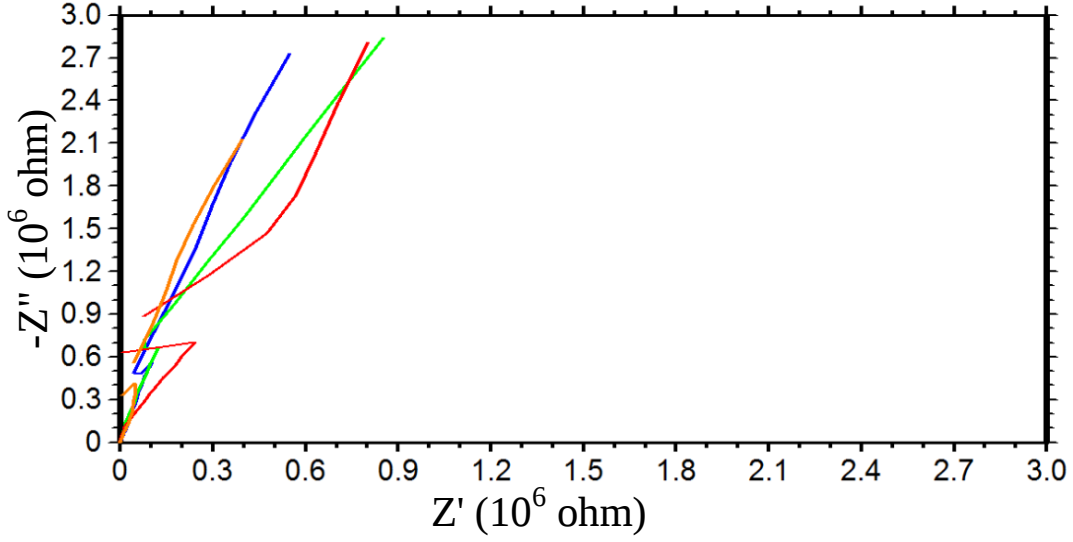
Şekil 4.27. NiTi/NiTiMo25 elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri

NiTi/NiTiMo35 elektrodun tekrarlanabilirliğini sağlamak amacıyla iki kez tekrarlanan veriler, yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4, 24 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen en yüksek polarizasyon direncine sahip Nyquist eğrileri şekil 4.28.'de verilmektedir. NiTi/NiTiMo35 elektrodun 4 saat sonraki R_p değerinin hem NiTi/NiTiMo15 hem de NiTi/NiTiMo25 elektrodunkinden daha büyük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.28. NiTi/NiTiMo35 elektrodun yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 4 saat, 7, 30, 45 ve 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri

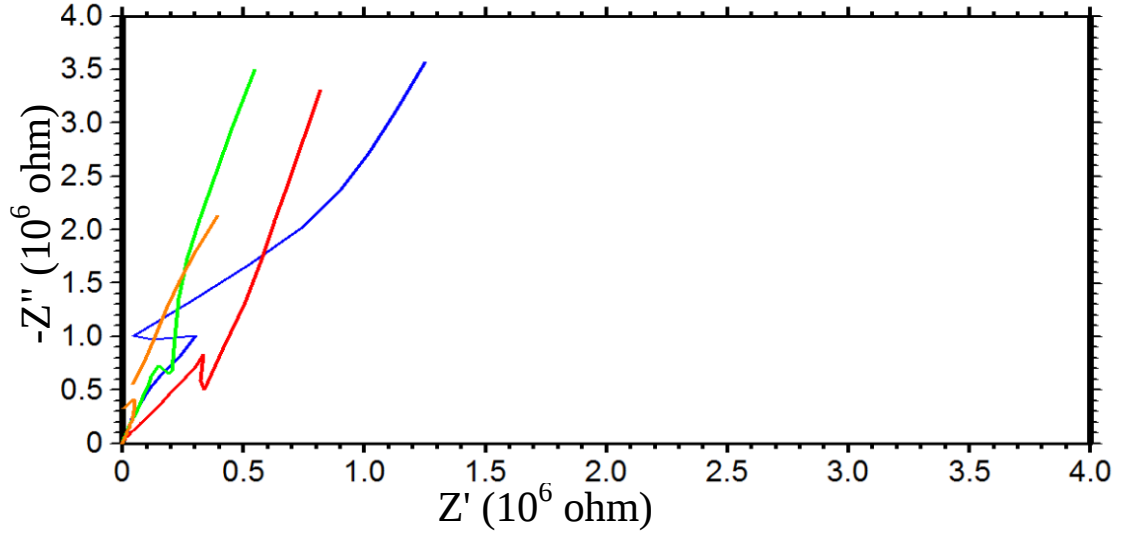
Uzun daldırma sürelerine dayanıklı kaplamayı belirlemek amacıyla NiTi/NiTi, NiTi/NiTiCr15, NiTi/NiTiCr25 and NiTi/NiTiCr35 elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri şekil 4.29.'da verilmektedir. Alaşım kaplı NiTi elektrotların Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde R_p direncine karşılık gelen yarı daire gözlenirken, düşük frekans bölgesinde Warburg empedansına karşılık gelen doğrusal bir kısım bulunmaktadır. Bu doğrusal kısmın eğiminin artması direncin arttığını göstermektedir. Bu durum, NiTi/NiTiCr15 elektrodun direncinin en yüksek olduğu doğrusal kısmın eğiminin en yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.29. NiTi/NiTi, NiTi/NiTiCr15, NiTi/NiTiCr25 ve NiTi/NiTiCr35 elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri

Uzun daldırma sürelerine dayanıklı kaplamayı belirlemek amacıyla NiTi/NiTi, NiTi/NiTiMo15, NiTi/NiTiMo25 ve NiTi/NiTiMo35 elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri şekil 4.30.'da verilmektedir. Alaşım kaplı NiTi elektrotların Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde R_p direncine karşılık gelen yarım daire gözlenirken, düşük frekans bölgesinde Warburg empedansına karşılık gelen doğrusal bir kısım bulunmaktadır. NiTi/NiTiMo25 elektrodun 60 gün sonunda en yüksek korozyon direncine sahip olduğu doğrusal kısmın eğiminin en büyük olmasından anlaşılmaktadır.

Farklı elementel içerikle kaplanan elektrotlardan, 60 gün sonunda en yüksek korozyon direncine sahip olanın NiTi/NiTiMo25 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.30. **NiTi/NiTi**, **NiTi/NiTiMo15**, **NiTi/NiTiMo25** and **NiTi/NiTiMo35** elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 60 gün sonra elde edilen Nyquist eğrileri

5. TARTIŞMA

Ortodontik ark tellerinin efektif ağız içi malzemeler olarak değerlendirilebilmeleri için yüksek dayanıklılık, düşük sertlik, yüksek esneklik, mükemmel sürtünme özellikleri ve korozyona direnç gibi özellikleri bulundurmaktadır.^{61,62}

Üreticilerden elde edilen ortodontik materyallerin fiziksel özellikleri geniş kapsamlı olarak yıllardır çalışılmaktadır.⁶³ Fakat ortodontik materyallerin tedavi sırasında ağız ortamındaki klinik performanslarıyla ilgili bilgiler de çok önemlidir. İntraoral ortamda değişen sıcaklık ve pH, bu materyallerde biyodegradasyona, bazı materyal özelliklerinde değişikliklere neden olabilir.⁶⁴ Bu durum materyallerin klinik performanslarını riske atabilir.⁶⁵

İn vitro anodik polarizasyon çalışmaları, uzun bir zaman periyodunda meydana gelen doğal korozyon olayını taklit etmektedir. Bu metotta, başlangıçta örneklerin bir elektrolite göre açık devre potansiyelleri belirlenir. Korozyon çalışmaları için yapay tükürük⁶⁶, salin⁶⁷ veya Ringer solüsyonu⁶⁸ yaygın olarak kullanılan elektrolitlerdir. Açık devre potansiyelleri, anodik polarizasyon taramasının başlangıcı için rehberlik etmektedir. Böylece materyaldeki korozyonun başlayabilmesi için gereken minimum potansiyel belirlenmiş olur.⁶⁹ En düşük potansiyelde bozulma görülen teller, grup içerisinde korozyona en meyilli tellerdir.

Çalışmamızda yüzey morfolojisi ve mikro yapıların analizi için Sun ve arkadaşlarının, Ni-Ti kaplı yüzeyleri değerlendirildikleri çalışmalarında kullandıkları gibi SEM ve XRD yöntemi kullanılmıştır.⁵⁹ Sürtünme kuvvetlerinin değerlendirilmesinde, “Universal Test Machine” yöntemi de uygulanabilmektedir.⁷⁰ Fakat biz çalışmamızda Li ve Bhushan’ın⁷¹ araştırmalarında tercih etmiş oldukları “nano indenter” metodunu kullanmayı tercih ettik. İnce bir filmin mekanik özelliklerini ölçmenin en basit yollarından biri, onu çok küçük ölçeklerde deforme etmektir. Keskin bir uca sahip olan nano indenter bunları uygulamak için uygun bir cihaz olduğu için⁷² çalışmamızda bu cihaz tercih edilmiştir.

Çalışmamızda kimyasal elementler seçilirken bu elementlerin biyoyumluluğuna dikkat edildi. Krom (VI), yüksek derecede toksik, karsinogenik ve DNA kırılmaları gibi DNA hasarlarına yol açtığı saptanırken, krom (III) için bu tür olumsuz etkilerden

bahsedilmemektedir. ⁵³ Molibdenin ise yapılan çalışmalarda herhangi bir karsinojenik etkisi görülmemiştir. ⁵⁶ Bu nedenle çalışmamızda krom (III) ve molibden tercih edilmiştir.

Kim ve Johnson tarafından daha önce yapılan bir çalışmada epoksi, nitrit ve konvansiyonel tellerin korozyon dirençleri değerlendirilmiştir. ⁷³ Buna göre epoksinin bozulma potansiyeli daha yüksek (1800 mV) bulunmuş. Fakat aynı çalışmada nitrit tellerle konvansiyonel NiTi teller arasında bir fark bulunamamıştır (ikiside 300 mV). Krishnan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada nitrit iyon ve rezin modifiye tellerin her ikisi de (sırasıyla 333 mV ve 346 mV) konvansiyonel tellerden (204 mV) daha yüksek bozulma potansiyeli göstermiştir. ⁷⁴ Bu her iki çalışmada da kullanılan tellerin farklı üreticiler tarafından üretilmiş olmasına dayandırılabilir. Yapılan bu çalışmanın sonuçlarında nitrit iyonlarıyla modifiye edilmiş tellerin artmış korozyon direnci Tan ve arkadaşlarının ⁷⁵ bulgularıyla benzerdir. Fakat Krishnan ve arkadaşlarının ⁷⁴ yaptığı çalışmada siyah oksit kaplı teller (526 mV) en yüksek antikoroziyon özellik göstermiştir. Bizim çalışmamızda da Krishnan ve arkadaşlarının çalışmasındakine benzer şekilde yüzeyleri modifiye edilmiş tellerin hepsi konvansiyonel telden daha fazla antikoroziyon özellik göstermiştir.

Şu an teflon, altın, epoksi resin gibi estetik materyallerin, tel yüzeylerinin modifikasyonu amacıyla kullanımında artan bir trend vardır. Dolayısıyla bunların korozyon performansları da değerlendirmeye değerdir. NiTi teller için uygun estetik kaplama materyalleri olarak nitelendirilen teflon (1181 mV) ve altın (872 mV) kaplamalar, yapılan bir çalışmada maksimum korozyon direnci göstermişlerdir. ⁷⁴ Teflon, yüzey SEM ve AFM görüntülerinde pürüzlü bir görüntü verse de, hala en yüksek bozulma potansiyeli değerine sahip olan materyaldir. Bu, antikoroziyon özelliklerin belirlenmesinde, yüzey pürüzlülük özelliklerinden çok, kaplama materyalinin tipinin belirleyici olması gerektiğinin kanıtıdır. ⁷⁴ Diğer taraftan rezin kaplı teller (345 mV), kontrol grubundaki konvansiyonel NiTi tellerden daha iyi performans göstermelerine rağmen, teflonun (1186 mV) ve altının (872 mV) bozulma değerlerini yakalayamamıştır. ⁷⁴ Çalışmamızda benzer şekilde NiTi ve farklı derişimlerde NiTiCr ve NiTiMo ile kaplı teller, kontrol grubundaki kaplanmamış tellere göre korozyona karşı daha dirençli bulunmuştur. Bizim çalışmamızda koroziyon ortam olarak yapay tükürük, kaplama malzemeleri olarak NiTi, NiTiCr ve NiTiMo, bu çalışmada ise Ringer's solüsyonu ve kaplama malzemeleri olarak teflon, altın ve rezin kullanılmasının sonuçların farklı olmasına neden olduğunu düşünüyoruz.

Ortodontik tellerdeki yüzey pürüzlülüğü sürtünme, korozyon ve estetik açılardan değerlendirilmiştir.⁷⁶ Altınla modifiye edilen teller korozyona karşı iyi bir direnç gösterebilirler de (872mV), SEM ve AFM’de pürüzsüz bir topografi gösterememişlerdir.⁷⁴ Bu orantısızlık nitrit iyonlarıyla kaplı teller için de geçerlidir. Nitrit iyonları ile kaplı tellerde yüzey pürüzlülüğü daha az iken (221 nm) bozulma potansiyeli değerlerinde daha iyi bulunamamıştır. Yüzey pürüzlülüğü ve bozulma potansiyeli değerleri arasındaki benzer orantısızlıklar oksit tabakası olan Black Diamond modifiye NiTi tellerde de gözlenmiştir. Baryum, karbon ve oksijen içeren bu grup en düşük yüzey pürüzlülüğüne sahiptir (74,12 nm), fakat daha yüksek bir bozulma potansiyeli değeri göstermemiştir. Benzer olarak teflon ve rezin modifiye tellerde bozulma potansiyeli değeriyle yüzey pürüzlülüğü arasında direkt bir ilişki kurulamamıştır.⁷⁴ Bizim çalışmamızda teller sürtünme ve korozyon açısından değerlendirildiğinde, kaplanarak korozyon direnci artırılmış tellerde sürtünme katsayılarının arttığı söylenebilir. NiTiMo15 ve NiTiMo25 kaplı teller bu durumun dışındadır. NiTiMo15 ve NiTiMo25 kaplı teller kontrol grubuyla karşılaştırıldığında korozyon dirençlerinin arttığı, sürtünme katsayısının ise azaldığı görülmektedir.

Huang ve arkadaşları⁶⁶ değişik markalarda NiTi telleri yüzey pürüzlülüğü ve korozyon direnci açısından değerlendirmişlerdir. Çalışmalarını yapay tükürükte, normal ve asidik pH’ta yapmışlardır. Yüzey pürüzlülüğünü AFM, korozyon direncini polarizasyon direnci yöntemiyle değerlendirmiştir. Huang değişik marka NiTi tellerin korozyon dirençlerinde farklılıklar olduğunu bildirmiş ve bu farklılıkları yüzey pürüzlülük değerlerine değil, üretim aşamasında oluşan streslere bağlamıştır.⁶⁶ Çalışmamızda ise kullanılan NiTi tellerin hepsi aynı marka olup, bu teller farklı tip ve oranlardaki alaşımlarla kaplanmıştır. Değişik korozyon dirençlerinin ortaya çıkmasını kaplamalardaki bu farklılığa bağlamaktayız.

Bravo ve arkadaşları⁶⁰ 2014 yılında NiTi ark tellerini poliamid ile kaplayarak sürtünme ve korozyon açısından değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada da statik ve dinamik sürtünme katsayılarının, polimer tellerde beta-Ti, cp-Ti, NiTi ve NiTi-Cu tellere göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmanın sonuçlarında hem statik hem dinamik olarak bakıldığında 2 farklı braket tipi için (Ti-6Al-4V ve 316 paslanmaz çelik braketler) polimer kaplı tellerde diğer 4 farklı (beta-Ti, cp-Ti, NiTi ve NiTi-Cu) ark teline göre daha az sürtünme tespit edilmiştir.⁶⁰

Aynı çalışmada yapılan korozyon testlerine göre normal NiTi tellerin bozulma potansiyeli değerleri 470 mV iken poliamid kaplı tellerin bozulma potansiyeli değerleri 870 mV olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, poliamid kaplanmış tellerde hem sürtünme hem korozyon açısından olumlu gelişmeler olduğunu gösteriyor.⁶⁰ Bizim çalışmamızda kullanılan NiTiMo15 ve NiTiMo25 kaplanmış tellerde de bu çalışmadaki gibi konvansiyonel tele göre hem korozyon hem de sürtünme açısından olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları⁷⁷ paslanmaz çelik ortodontik telleri, nano yapılı karbon filmlerle kaplamışlardır. Bu çalışmada kontrol grubuyla karşılaştırıldığında karbon kaplı tellerde daha pürüzsüz ve daha sert bir yüzey elde edilmiştir. Bu yüzeyin kinetik sürtünmeyi azalttığı gözlemlenmiştir. Zhang ve arkadaşları⁷⁷ korozyonun değerlendirilmesinde elektrokimyasal testlerden elde edilen Tafel eğrilerini kullanmışlardır. Tafel eğrilerinden elde ettikleri sonuçlara göre yapay tükürük içinde bekletilmiş karbon kaplı paslanmaz çelik tellerin korozyon miktarlarında önemli derecede düşüş tespit etmişlerdir.⁷⁷ Bu çalışmada korozyon, bizim çalışmamızda olduğu gibi tafel eğrilerinin değerlendirilmesiyle yapılmıştır. Çalışmada paslanmaz çelik teller nano yapılı karbon filmlerle kaplanırken bizim çalışmamızda NiTi teller, NiTi, NiTiCr ve NiTiMo ile kaplanmıştır. Bizim çalışmamızda da NiTiMo15 ve NiTiMo25 kaplı NiTi tellerde bu çalışmayla benzer şekilde hem korozyon direncinde artış hem sürtünmede azalma bulunurken, NiTi, NiTiCr15, NiTiCr25, NiTiCr35 ve NiTiMo35 kaplanmış tellerde sadece korozyon direncinde artış tespit edilmiştir.

Husmann ve arkadaşları⁷⁸ aynı üreticiden alınmış teller teflon ve polietilen ile kaplandığında sürtünme katsayısının, kaplanmış tellerde kaplanmamış tellere göre azaldığını bildirmişlerdir.⁷⁸ Ancak Profitt bu kaplamaları dayanıksız olarak tanımlamıştır.⁷⁹ Bizim çalışmamızda NiTi, NiTiCr15, NiTiCr25, NiTiCr35 ve NiTiMo35 ile kaplanmış teller konvansiyonel NiTi tel ile kıyaslandığında sürtünme katsayılarının arttığı görülürken, NiTiMo15 ve NiTiMo25 ile kaplanmış tellerin sürtünme katsayılarının konvansiyonel tele göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Bandeira ve arkadaşlarının⁷⁰ NiTi telleri epoksi rezin ile kaplayarak, kaplanmış tellere termal işlem uygulayarak ve asidik solüsyona daldırarak 3 grup oluşturduğu çalışmada bu telleri konvansiyonel NiTi ve polimerik tellerle kıyaslamıştır. Yapılan bu çalışmalarda kaplanmamış tellerle kıyaslandığında kaplanmış tellerin sürtünme kuvvetinde

bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir.⁷⁰ Çalışmamızda ise kaplanmış tellerin sürtünme katsayılarının konvansiyonel NiTi'den ve birbirlerinden farklılık gösterdiği tespit edilmiştir.

Çalışmamızda NiTi teller sitrat-sülfat içerikli banyolarda NiTi alaşımı ile kaplanmıştır. Ayrıca bu banyolara üçer farklı düşük derişimde Mo⁺⁶ ve Cr⁺³ tuzları eklenerek NiTi teller üzerinde NiTiCr ve NiTiMo alaşımları oluşturulmuştur. Elde edilen malzemelerin korozyon performansları 60 gün boyunca yapay tükürük içerisinde incelendiğinde alaşım kaplamaların, kaplanmamış elektroda göre daha iyi korozyondan korunma performansı sağladığı görülmüştür. Kaplanmamış NiTi telin korozyon potansiyeli -447 mV iken NiTi kaplanmış telin korozyon potansiyeli -388 mV olarak bulunmuştur. Düşük derişimde Mo⁺⁶ ve Cr⁺³ tuzları katkıları içeren banyolarda kaplanmış tellerin korozyon potansiyelleri ise NiTiMo15 (-328 mV), NiTiMo25 (-327 mV), NiTiMo35 (-427 mV) ve NiTiCr15 (-395 mV), NiTiCr25 (-366 mV), NiTiCr35 (-380 mV) olarak bulunmuştur. Çalışmamızda kullanılan malzemeler, tellerin metalik özelliklerini kaybetmeden ve ek pasifleştirici işlemlere gerek duyulmadan korozyondan korunma performansını arttırdığı için avantajlıdır. Elde edilen sonuçlara göre NiTiMo25 telinin en iyi korozyondan koruma performansına sahip olduğu bulunmuştur.

Diğer taraftan çalışmamızda nano indenter ile sürtünme katsayıları incelendiğinde NiTiMo15 ve NiTiMo25 ile kaplanan tellerin sürtünme katsayıları, kaplanmamış NiTi telden daha düşük iken NiTi, NiTiMo35, NiTiCr15, NiTiCr25, NiTiCr35 kaplı tellerin sürtünme katsayılarının kaplanmamış NiTi telden daha yüksek olduğu görülmektedir.

NiTiMo kaplanmış teller için hazırlanan kaplama banyolarındaki Mo içeriğindeki değişimlere göre kendi içinde sürtünme katsayıları incelendiğinde banyolarda artan Mo⁺⁶ tuzu miktarının sürtünmeyi arttırdığı gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri de bu durumu desteklemektedir.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Ni-Ti ark tellerinin yüzey özelliklerinin modifiye edilerek değerlendirildiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- 1) NiTi teller sitrat-sülfat içerikli banyolarda NiTi alaşımı ile, ayrıca bu banyolara üçer farklı düşük derişimde Mo^{+6} ve Cr^{+3} tuzları eklenerek oluşturulan banyolarda NiTiCr ve NiTiMo alaşımları ile 50 mA/cm^2 akım yoğunluğunda kronopotansiyometri tekniğiyle kaplanabilmiştir. Bu kaplamaların kalınlığı $5 \text{ }\mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.
- 2) Elde edilen kaplamalar kaplanmamış tel ile karşılaştırıldığında, alaşım kaplamaların, tellerin korozyon direncini arttırdığı görülmüştür. NiTiMo25 olarak kodlanan telin en iyi korozyon performansına sahip olduğu ve sürtünme katsayısının kaplanmamış NiTi tele göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.
- 3) En düşük sürtüne katsayısını ise NiTiMo15 göstermiştir.

Bu sonuçlara göre, yapılan çalışmada NiTi telin yüzey özelliklerinin elektrokimyasal yollarla geliştirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu geliştirme sonucunda tellerin mekanik ve kimyasal özelliklerinde herhangi bir fiziksel kayıp yaşanmadığı, hatta iyileşme sağlandığı söylenebilir.

7. KAYNAKLAR

1. **Iijima M, Muguruma T, Brantley W A, Mizoguchi I.** Comparisons of nanoindentation, 3-point bending, and tension tests for orthodontic wires. *Am J Orthod Dentofac Orthop.* **2011**; 140(1): 65–71.
2. **Tang E L, Wei S H.** Assessing treatment effectiveness of removable and fixed orthodontic appliances with the occlusal index. *Am J Orthod Dentofac Orthop.* **1990**; 98(6): 550–556.
3. **Redlich M, Mayer Y, Harari D, Lewinstein I.** In vitro study of frictional forces during sliding mechanics of ‘reduced-friction’ brackets. *Am J Orthod Dentofac Orthop.* **2003**; 124(1): 69–73.
4. **Kapila S, Angolkar P V, Duncanson M G, Nanda R S.** Evaluation of friction between edgewise stainless steel brackets and orthodontic wires of four alloys. *Am J Orthod Dentofac Orthop.* **1990**; 98(2): 117–126.
5. **Articolo L C, Kusy R P.** Influence of angulation on the resistance to sliding in fixed appliances. *Am J Orthod Dentofac Orthop.* **1999**; 115(1): 39–51.
6. **Fidalgo T K da S, Pithon M M, Maciel J V B, Bolognese A M.** Friction between different wire bracket combinations in artificial saliva: an in vitro evaluation. *J Appl Oral Sci.* **2011**; 19(1): 57–62.
7. **Griffiths H S, Sherriff M, Ireland A J.** Resistance to sliding with 3 types of elastomeric modules. *Am J Orthod Dentofac Orthop.* **2005**; 127(6): 670–675.
8. **Hain M, Dhopatkar A, Rock P.** The effect of ligation method on friction in sliding mechanics. *Am J Orthod Dentofac Orthop.* **2003**; 123(4): 416–422.
9. **Baccetti T, Franchi L, Camporesi M, Defraia E, Barbato E.** Forces Produced by Different Nonconventional Bracket or Ligature Systems during Alignment of Apically Displaced Teeth. *Angle Orthod.* **2009**; 79(3): 533–539.
10. **Castro R M et al.** Comparison of static friction with self-ligating, modified slot design and conventional brackets. *J Appl Oral Sci.* **2013**; 21(4): 314–319.
11. **Muguruma T, Iijima M, Brantley W A, Mizoguchi I.** Effects of a diamond-like carbon coating on the frictional properties of orthodontic wires. *Angle Orthod.* **2011**; 81(1): 141–148.
12. **Tecco S et al.** Evaluation of the friction of self-ligating and conventional bracket systems. *Eur J Dent.* **2011**; 5(3): 310–317.
13. **Philips RW.** *Science of Dental Materials.* 2nd Ed., Philadelphia, **1991**; 295.
14. **Locci P, Lilli C, Marinucci L, Al E.** In vitro cytotoxic effects of orthodontics appliances. *J Biomed Mater Res.* **2000**; 53(5): 560–567.
15. **Schwabe K.** *The passivity of metals.* Proc III Int Cong Met Corr Vol1, Moscow, **1969**, 52.
16. **Erverdi N.** *Çağdaş Ortodonti.* Quintessence Publishing Türkiye, İstanbul, **2017**, 214-217.
17. **Burstone C J.** Variable-modulus orthodontics. *Am J Orthod.* **1981**; 80(1): 1–16.
18. **Bourauel C, Scharold W, Jäger A, Eliades T.** Fatigue failure of as-received and retrieved NiTi orthodontic archwires. *Dent Mater.* **2008**; 24(8): 1095–1101.

19. **Iijima M, Ohno H, Kawashima I, Endo K, Mizoguchi I.** Mechanical behavior at different temperatures and stresses for superelastic nickel-titanium orthodontic wires having different transformation temperatures. *Dent Mater.* **2002**; 18(1): 88–93.
20. **Meling T R, Philos Ødegaard J, Odont.** The effect of temperature on the elastic responses to longitudinal torsion of rectangular nickel titanium archwires. *Angle Orthod.* **1998**; 68(4): 357–368.
21. **Meling T R, Ødegaard J.** The effect of short-term temperature changes on superelastic nickel-titanium archwires activated in orthodontic bending. *Am J Orthod Dentofac Orthop.* **2001**; 119(3): 263–273.
22. **Brantley W A, Eliades T.** *Instrumental techniques for study of orthodontic materials.* Stuttgart, Thieme, **2001**: 50-74.
23. **Graber T M, and R L Vanarsdall.** *Current principles and techniques. Orthodontics: Current Principles and Techniques.* 5th Ed., Elsevier/Mosby, Philadelphia, **2012**, 1030-1032.
24. **Segner D, Ibe D.** Properties of superelastic wires and their relevance to orthodontic treatment. *Eur J Orthod.* **1995**; 17(5): 395–402.
25. **Kula K, Phillips C, Gibilaro A, Proffit W R.** Effect of ion implantation of TMA archwires on the rate of orthodontic sliding space closure. *Am J Orthod Dentofac Orthop.* **1998**; 114(5): 577–80.
26. **ÜNERİ S.** *Korozyon ve Önlenmesi.* 3. Baskı, Korozyon Derneği, Ankara, **2011**, 1-2.
27. **ERBİL M.** *Korozyon İlkeler-Önlemler.* Korozyon Derneği, Ankara, **2012**, 5-275.
28. **Yañez M J, Barbosa S E.** Changes in particle area measurements due to SEM accelerating voltage and magnification. *Microsc Res Tech.* **2003**; 61(5): 463–468.
29. **Ergün G, Yenisey M.** Fiberle güçlendirilmiş kompozit (FGK) sabit protezlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) ile değerlendirilmesi ve içeriklerinin element analizlerinin (EDS) yapılması. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Dış Hekim. Fakültesi Derg.* **2006**; 7(2): 73–81.
30. **Suryanarayana C, Norton M G.** *X-Rays and Diffraction in X-Ray Diffraction.* Springer, US, **1998**, 3–19.
31. **He B B.** *Two-dimensional x-ray diffraction.* 1st Ed., New Jersey, Wiley, **2009**, 1-191.
32. **Chung F H, Smith D K.** *Industrial Applications of X-Ray Diffraction.* 1st Ed., Oxford, Taylor & Francis, **1999**, 3-10.
33. **Talik E, Babiarz-Zdyb R, Dziedzic A.** Chemical characterization of selected high copper dental amalgams using XPS and XRD techniques. *J Alloys Compd.* **2005**; 398(1-2): 276–282.
34. **Cullity B D, Stock S R.** *Elements of X-ray Diffraction.* 3th Edition, New Jersey, Pearson Education Limited, **2013**.
35. **Oliver W Pharr.** An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res.* **1992**; 7(6): 1564–1583.
36. **Şimşek H C.** Değişik Katarakt Tiplerinde Nano İndentasyon İle Ön Lens Kapsülünün Elastik Modülüs Özellikleri Ve Kapsül Morfolojisinin Değerlendirilmesi. Uzmanlık tezi, Başkent Üniversitesi, Ankara, **2014**.
37. **Freshney R I.** *Culture of animal cells : a manual of basic technique.* 5th Ed., Wiley-Liss, Hoboken, NJ, USA, **2005**.

38. **Locci P et al.** Biocompatibility of alloys used in orthodontics evaluated by cell culture tests. *J Biomed Mater. Res.* **2000**; 51(4), 561–568.
39. **Jacoby L S, Rodrigues Junior V da S, Campos M M, Macedo de Menezes L.** Cytotoxic outcomes of orthodontic bands with and without silver solder in different cell lineages. *Am J Orthod Dentofac Orthop.* **2017**; 151(5), 957–963.
40. **Williams D F.** On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials.* **2008**; 29(20), 2941–2953.
41. **Mikulewicz M, Wołowicz P, Loster B W, Chojnacka K.** Do soft drinks affect metal ions release from orthodontic appliances? *J Trace Elem Med Biol.* **2015**; 31, 74–77.
42. **Martín-Cameán A et al.** In vitro and in vivo evidence of the cytotoxic and genotoxic effects of metal ions released by orthodontic appliances: A review. *Environ Toxicol Pharmacol.* **2015**; 40(1), 86–113.
43. **American Association of Hip and Knee Surgeons (internet).** Available at: <http://www.aahks.org/>.
44. **Barceloux D G.** Chromium. *J Toxicol Clin.* **1999**; 37(2), 173–194.
45. **Shrivastava R, Upreti R, Seth P, Chaturvedi U.** Effects of chromium on the immune system. *FEMS Immunol Med Microbiol.* **2002**; 34(1), 1–7.
46. **Steinhagen D et al.** Effect of hexavalent carcinogenic chromium on carp *Cyprinus carpio* immune cells. *Dis Aquat Organ.* **2004**; 62(1-2), 155–161.
47. **Salnikow K, Zhitkovich A.** Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium. *Chem Res Toxicol.* **2008**; **21(1)**, 28–44.
48. **Costa M.** Toxicity and Carcinogenicity of Cr(VI) in Animal Models and Humans. *Crit Rev Toxicol.* **1997**; 27(5), 431–442.
49. **Langård S.** *Biological and environmental aspects of chromium.* Volume 5 1st Ed., Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, **1982**, 149-165.
50. **Polak L.** *Immunology of Chromium.* CRC Press, Florida, **1983**, 51-136.
51. **Zelikoff J, Thomas P.** *Immunotoxicology Of Environmental And Occupational Metals.* Taylor & Francis, London, **1998**, 63-93.
52. **Vincent J B.** Mechanisms of Chromium Action: Low-Molecular-Weight Chromium-Binding Substance. *J Am Coll Nutr.* **1999**; 18(1), 6–12.
53. **Ye J et al.** Role of reactive oxygen species and p53 in chromium(VI)-induced apoptosis. *J Biol Chem.* **1999**; 274(49), 34974–34980.
54. **Friberg L, Lener J.** *Handbook of the Toxicology.* Elsevier, New York, **1986**, 446-461.
55. **Mikulewicz M et al.** Mapping chemical elements on the surface of orthodontic appliance by SEM-EDX. *Med Sci Monit.* **2014**; 20, 860–865.
56. **Lyvers M et al.** Electrochemically induced tribolayer with molybdenum for hip implants: Tribocorrosion and biocompatibility study. *Thin Solid Films.* **2017**; 644, 82–91.
57. **Cortizo M C, de Mele M F L, Cortizo A M.** Metallic Dental Material Biocompatibility in Osteoblast like Cells: Correlation with Metal Ion Release. *Biol Trace Elem Res.* **2004**; 100(2), 151–168.

58. **Wataha J C, Malcolm C T, Hanks C T.** Correlation between cytotoxicity and the elements released by dental casting alloys. *Int J Prosthodont.* **1995**; 8(1), 9–14.
59. **Sun C, Wang Y, Su Q, Guo Z, Shi L.** The Tribological Property and Microstructure of Ni-Ti Coating Prepared by Electrodeposition and Heat Treatment. *Adv Mater Sci Eng.* **2016**; 2016: 1–6.
60. **Bravo L A, de Cabañes A G, Manero J M, Rúperez E, Gil F J.** NiTi superelastic orthodontic archwires with polyamide coating. *J Mater Sci Mater Med.* **2014**; 25(2): 555–560.
61. **Varela J C et al.** Mechanical properties of a new thermoplastic polymer orthodontic archwire. *Mater Sci Eng C.* **2014**; 42(1): 1–6.
62. **Rongo R et al.** Effects of intraoral aging on surface properties of coated nickel-titanium archwires. *Angle Orthod.* **2014**; 84(4): 665–672.
63. **Marques I S V, Araújo A M, Gurgel J A, Normando D.** Debris, Roughness and Friction of Stainless Steel Archwires Following Clinical Use. *Angle Orthod.* **2010**; 80(3): 521–527.
64. **Redlich M, Mayer Y, Harari D, Lewinstein I.** In vitro study of frictional forces during sliding mechanics of “reduced-friction” brackets. *Am J Orthod Dentofac Orthop.* **2003**; 124(1): 69–73.
65. **Eliades T, Bourauel C.** Intraoral aging of orthodontic materials: The picture we miss and its clinical relevance. *Am J Orthod Dentofac Orthop.* **2005**; 127(4): 403–412.
66. **Huang H-H.** Variation in corrosion resistance of nickel-titanium wires from different manufacturers. *Angle Orthod.* **2005**; 75(4): 661–665.
67. **Hunt N P, Cunningham S J, Golden C G, Sheriff M.** An investigation into the effects of polishing on surface hardness and corrosion of orthodontic archwires. *Angle Orthod.* **1999**; 69(5): 433–440.
68. **Montero-Ocampo C, Lopez H, Salinas Rodriguez A.** Effect of compressive straining on corrosion resistance of a shape memory(Ni-Ti alloy in ringer’s solution. *J Biomed Mater Res.* **1996**; 32(4): 583–591.
69. **Kao C-T, Huang T-H.** Variations in surface characteristics and corrosion behaviour of metal brackets and wires in different electrolyte solutions. *Eur J Orthod.* **2010**; 32(5): 555–560.
70. **Bandeira A M B, Santos M P A, Dos Pultini G, Elias C N, Da Costa M F.** Influence of thermal or chemical degradation on the frictional force of an experimental coated NiTi wire. *Angle Orthod.* **2011**; 81(3): 484–489.
71. **Li X, Bhushan B.** Micromechanical and tribological characterization of hard amorphous carbon coatings as thin as 5 nm for magnetic recording heads. *Wear.* **1998**; 220(1), 51–58.
72. **Pharr G M, Oliver W C.** Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation. *MRS Bull.* **1992**; 17(7), 28–33.
73. **Kim H, Johnson J W.** Corrosion of stainless steel, nickel-titanium, coated nickel-titanium, and titanium orthodontic wires. *Angle Orthod.* **1999**; 69(1): 39–44.
74. **Krishnan M et al.** Corrosion resistance of surface modified nickel titanium archwires. *Angle Orthod.* **2014**; 84(2): 358–367.
75. **Tan L, Dodd R A, Crone W C.** Corrosion and wear-corrosion behavior of NiTi modified by plasma source ion implantation. *Biomaterials.* **2003**; 24(22): 3931–3939.

76. **Widu F, Drescher D, Junker R, Bourauel C.** Corrosion and biocompatibility of orthodontic wires. *J Mater Sci Mater Med.* **1999**; 10(5): 275–281.
77. **Zhang H. et al.** Effects of nanostructured, diamondlike, carbon coating and nitrocarburizing on the frictional properties and biocompatibility of orthodontic stainless steel wires. *Angle Orthod.* **2016**; 86(5): 782–788.
78. **Husmann P, Bourauel C, Wessinger M, Jäger A.** The Frictional Behavior of Coated Guiding Archwires. *J Orofac Orthop. Fortschritte der Kieferorthopädie.* **2002**; 63(3): 199–211.
79. **Proffit W R.** *Contemporary orthodontics.* 3rd Ed., St Louis, Mosby, **2000**, Section 5.



ÖZGEÇMİŞ

