



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DIŞÇILIKTE KULLANILAN NiTi ALAŞIM TEL YÜZEYİNE CoCr ve
CoCrMo ALAŞIMLARIN KAPLANMASI ve KOROZYON
DİRENÇLERİNİN BELİRLENMESİ**

GAZİ ELSÜLEYMAN

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
ARALIK - 2022



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİŞÇİLİKTE KULLANILAN NiTi ALAŞIM TEL YÜZEYİNE CoCr ve
CoCrMo ALAŞIMLARIN KAPLANMASI ve KOROZYON
DİRENÇLERİNİN BELİRLENMESİ**

GAZİ ELSÜLEYMAN
ORCID:0000-0001-8251-3587

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Prof.Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
ORCID: 0000-0002-3657-8117

HATAY
ARALIK - 2022

T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİŞÇİLİKTE KULLANILAN NiTi ALAŞIM TEL YÜZEYİNE CoCr ve
CoCrMo ALAŞIMLARIN KAPLANMASI ve KOROZYON DİRENÇLERİNİN
BELİRLENMESİ**

**GAZİ ELSÜLEYMAN
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ danışmanlığında hazırlanan bu tez **19/12/2022** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
Başkan

Doç. Dr. Süleyman YALÇINKAYA
Üye

Doç. Dr. Abdurrahman AKDAĞ
Üye

Kod No: 1412

**Doç. Dr. Cengiz KARACA
Enstitü Müdürü**

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 20 YL 012

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

19/12/2022

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

GAZİ ELSÜLEYMAN

ÖZET

DIŞÇİLİKTE KULLANILAN NiTi ALAŞIM TEL YÜZEYİNE CoCr ve CoCrMo ALAŞIMLARIN KAPLANMASI ve KOROZYON DİRENÇLERİNİN BELİRLENMESİ

Endüstrinin birçok alanında kullanılan yükseltgenebilir metallerin zamanla aşınarak zarar görmesi metallerin korozyonunu dünya üzerinde en önemli problemlerden biri haline getirmiştir. Bu nedenle, bir yandan tribolojik ve korozyon özelliklerini geliştirmek için bir yandan da materyalin biyouyumluluğunu artırmak için birçok çalışma ve girişim gerçekleştirilmiştir. NiTi klorür içeren ortamlarda lokal korozyona karşı düşük direnç gösterir, düşük çukur potansiyeli değerlerine sahiptir ve uygun mekanik özelliklere rağmen, çok yüksek nikel içeriği endişeye neden olmaktadır.

Bu çalışmada, dışçilikte kullanılan NiTi tel yüzeyi kronopotansiyometri tekniği ile CoCr ve farklı Mo element katkılı CoCrMo alaşımlarla elektrokimyasal olarak kaplanmıştır. NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo elektrotların karakterizasyonları doğrusal taramalı voltametri (LSV) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo elektrotların korozyon performansları yapay tükürük çözeltisi içerisinde Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon ve açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo elektrotların yüzey ve yapı morfolojileri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) analizleri kullanılarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda CoCr ve CoCrMo alaşımların NiTi yüzeyinde uzun bekleme sürelerinde bile korozif ürünlere karşı etkin bir bariyer özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Ayrıca Mo elementinin etkili korozyon performansı için oldukça önemli olduğu gözlenmiştir.

2022, 50 sayfa

Anahtar kelimeler: korozyon, Nitinol (NiTi), yapay tükürük, CoCr, CoCrMo

ABSTRACT

THE COATING CoCr and CoCrMo ALLOYS to the SURFACE of NiTi ALLOY WIRE USED in DENTISTRY and DETERMINATION of CORROSION RESISTANCES

Corrosion of metals has become one of the most important problems in the world, as oxidizable metals used in many areas of industry are damaged over time. For this reason, many studies and attempts have been made to improve the tribological and corrosion properties on the one hand and to increase the biocompatibility of the material on the other. NiTi has low resistance to local corrosion in chloride-containing environments, has low pitting potential values, and despite favorable mechanical properties, the very high nickel content is cause for concern.

In this study, NiTi wire surface used in dentistry was electrochemically coated with CoCr and CoCrMo alloys with different Mo element additives by chronopotentiometry technique. The characterizations of NiTi/CoCr and NiTi/CoCrMo electrodes were performed by linear sweep voltammetry (LSV) technique. Corrosion performances of NiTi/CoCr and NiTi/CoCrMo electrodes were investigated in artificial saliva solution using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), anodic polarization and open circuit potential-time (E_{ocp} -t) techniques. The surface and structural morphologies of NiTi/CoCr and NiTi/CoCrMo electrodes were determined using scanning electron microscopy (SEM-EDX) analyses. As a result of the studies, it has been determined that CoCr and CoCrMo alloys show an effective barrier against corrosive products even at long residence times on the NiTi surface. It has also been observed that Mo element is very important for effective corrosion performance.

2022, 50 pages

Key words: corrosion, NiTiInol(NiTi), CoCr, CoCrMo, in-vitro

TEŞEKKÜR

Mesleki ve akademik hayatımda önemli kararlar almam gerektiğinde sürekli yanımda olan ve varlığı ile benim için önemli bir rol model oluşturan, gerek doktora tez konumunun belirlenmesinde gerek araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmalarına ışık tutan ve yardımını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi (HMKÜ) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na ve ayrıca çalışmamın gerçekleştirilmesinde emeği geçen Kimya bölümündeki tüm hocalarıma ve HMKÜ FBE Enstitüsü Müdürlüğü çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince, tüm laboratuvar çalışmalarında yapmış oldukları katkı ve yardımları nedeniyle İbrahim FİLAZİ ve Gülbin DALĞIÇ ÖZBAY'a çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen, güvenen ve daima yanımda olan canım aileme sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi	1
1.1.2. Korozyonun Oluşumu	2
1.1.3. Korozyon Çeşitleri	3
1.1.4. Korozyon Önleme Teknikleri	3
1.2. Kaplamalar	4
1.2.1. Metalik Kaplamalar	4
1.2.2. Alaşım Kaplamalar	5
1.2.3. Alaşımlar ve Önemli Özellikleri	6
1.2.4. Alaşımı Oluşturan Elementlerin Rolü	7
1.2.5. NiTi Alaşımı ve Özellikleri	8
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	9
3. MATERYAL ve YÖNTEM	15
3.1. Materyal	15
3.1.1. Elektrotlar	15
3.1.2. Kimyasal Malzemeler	15
3.1.3. Cihazlar	15
3.2. Yöntem	16
3.2.1. Alaşım Kaplama	16
3.2.2. Korozyon Testleri	17
3.2.2.1 Açık Devre Potansiyeli–Zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri	17
3.2.2.2 Tafel ölçümleri	17
3.2.2.3 Empedans Ölçümleri	17
3.2.3. Karakterizasyon Çalışmaları	18
3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX İncelemeleri	18
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	19
4.1. Alaşım Kaplama	19
4.1.1. Kronopotansiyometri Bulguları	19
4.1.2. Alaşım Kaplamaların Karakterizasyonu	20
4.1.3. Elektrotların Mikroskobik Karakterizasyonu	21
4.1.4. Elektrotların Korozyon Performanslarının Belirlenmesi	30
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. NiTi, NiTi/CoCr, NiTi/CoCrMo _{1,5} , NiTi/CoCrMo _{2,0} and NiTi/CoCrMo _{2,5} elektrotların EDX ölçümlerinden elde edilen yüzey elementel içeriği (%w/w)	30
Çizelge 4.2. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo _{1,5} (—), NiTi/CoCrMo _{2,0} (—) ve NiTi/CoCrMo _{2,5} (—) elektrotların Tafel ölçümlerinden elde edilen E _{kor} , I _{kor} ve korozyonun hızı.....	34

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1.	CoCr(●), CoCrMo _{1,5} (●), CoCrMo _{2,0} (●) ve CoCrMo _{2,5} (●) kaplamaların sitrat-sülfat banyosunda 1,5 mA akım şiddetinde elde edilen kronopotansiyometri eğrileri.....	19
Şekil 4.2.	NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo _{1,5} (—), NiTi/CoCrMo _{2,0} (—) ve NiTi/CoCrMo _{2,5} (—) elektrotların EDTA+Na ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde 5 mV/s tarama hızındaki LSV eğrileri.....	21
Şekil 4.3.	NiTi(a), NiTi/CoCr(b), NiTi/CoCrMo _{1,5} (c), NiTi/CoCrMo _{2,0} (d) ve NiTi/CoCrMo _{2,5} (e) elektrotların korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri.....	23
Şekil 4.4.	NiTi(a), NiTi/CoCr(b), NiTi/CoCrMo _{1,5} (c), NiTi/CoCrMo _{2,0} (d) ve NiTi/CoCrMo _{2,5} (e) elektrotların korozyon öncesi ve sonrası EDX görüntüleri.....	24
Şekil 4.5.	Çıplak NiTi elektrotun görünür EDX spektrumu ve yüzey elementel içeriği(%w/w).....	25
Şekil 4.6.	Kaplama sonrası NiTi/CoCr elektrotun görünür EDX spektrumu ve yüzey elementel içeriği(%w/w).....	26
Şekil 4.7.	Kaplama sonrası NiTi/CoCrMo _{1,5} elektrotun görünür EDX spektrumu ve yüzey elementel içeriği(%w/w)	27
Şekil 4.8.	Kaplama sonrası NiTi/CoCrMo _{2,0} elektrotun görünür EDX spektrumu ve yüzey elementel içeriği(%w/w)	28
Şekil 4.9.	Kaplama sonrası NiTi/CoCrMo _{2,5} elektrotun görünür EDX spektrumu ve yüzey elementel içeriği(%w/w)	29
Şekil 4.10.	NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo _{1,5} (—), NiTi/CoCrMo _{2,0} (—) ve NiTi/CoCrMo _{2,5} (—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan hemen sonra elde edilen açık devre potansiyel değişimleri.....	31
Şekil 4.11.	NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo _{1,5} (—), NiTi/CoCrMo _{2,0} (—) ve NiTi/CoCrMo _{2,5} (—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan belli süreler sonra elde edilen açık devre potansiyel değişimleri.....	32
Şekil 4.12.	NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo _{1,5} (—), NiTi/CoCrMo _{2,0} (—) ve NiTi/CoCrMo _{2,5} (—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 360 saat sonraki Tafel ölçümleri.....	32
Şekil 4.13.	NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo _{1,5} (—), NiTi/CoCrMo _{2,0} (—) ve NiTi/CoCrMo _{2,5} (—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 2 saat sonraki (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri.....	36

- Şekil 4.14. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo_{1,5}(—), NiTi/CoCrMo_{2,0}(—) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 96 saat sonraki (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri.....38
- Şekil 4.15. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo_{1,5}(—), NiTi/CoCrMo_{2,0}(—) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonraki (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri.....40
- Şekil 4.16. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo_{1,5}(—), NiTi/CoCrMo_{2,0}(—) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 240 saat sonraki (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri.....42
- Şekil 4.17. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo_{1,5}(—), NiTi/CoCrMo_{2,0}(—) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 360 saat sonraki (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri.....44

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

$^{\circ}\text{C}$	: Derece Celsius
μA	: Mikroamper
SS	: Paslanmaz Çelik (Stainless steel)
E_{kor}	: Korozyon Potansiyeli
I_{kor}	: Korozyon Akımı
R_p	: Polarizasyon Direnci
R_o	: Oksit Tabaka Direnci
R_d	: Difüz Tabaka Direnci
R_{kap}	: Kaplama Direnci
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
Ocp	: Açık Devre Potansiyeli
CR	: Korozyon Hızı (Corrosion Rate)

KISALTMALAR

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
GSMH	: Gayri Safi Milli Hasıla

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

1.1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi

Korozyon, yükseltgenebilir metal ve alaşımlarının çevrenin (çoğunlukla sulu, atmosfer, ağız içi, toprak altı ve gaz ortamları) etkisi ile elektrokimyasal ve kimyasal tepkimeler sonucu bozunmaları veya fiziksel değişime uğramalarıdır. Günlük yaşam, ev hayatı ve sanayide kullanılan metallerin büyük çoğunluğu doğal ortamda belli derecelerde korozyona uğrarlar. Elementler doğada en kararlı halde oldukları en yüksek düzensizlik ve en düşük enerjiye sahip sülfürleri ve oksitleri halinde bulunmaktadır. Oysa metaller, metalik yapıda kararlı olmamaları nedeniyle korozyona uğrayarak enerjilerinin azalması ile kararlı hale dönüşme eğilimi gösterirler. Dolayısıyla her türlü çevrenin etkisi ile düşük serbest entalpi değişimine bağlı olarak kendiliğinden yürüyen elektrokimyasal olaylar korozyona neden olur(Özyılmaz, 2004).

Yükseltgenebilir bir metalin kararlı iyonik bileşimini oluşturmak için çevresiyle tepkime gerçekleştirerek fazla enerjisini vermesi doğal bir olaydır. Ancak ekonomik olarak oldukça büyük zararlara neden olan bu doğal olay, emek ve enerji kayıplarını da beraberinde getirmektedir. Korozyon ile işçilik, enerji ve ürün kaybı, makina ve cihazların hasarı ile insan sağlığını tehdit eden sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Bunun yanında tesislerin servis dışı kalması gibi büyük ekonomik sonuçlar doğuracak durumlar da ortaya çıkmaktadır. Sanayileşmiş ülkeler başta olmak üzere her ülke için korozyon giderleri büyük ekonomik tutarları da beraberinde getirmektedir. Korozyonun yarattığı yıkıcı güç 1760'lı yıllarda Birleşik Krallık'a sadece birkaç çivi parası kadar zarar verirken, günümüzde ülkelerin GSMH'sına %3,5 ile %5 arasında yani milyarlarca birim paraya varan oranlarda zarar vermektedir (Uhlig, 1950; Koch ve ark., 2001, 2002; Üneri, 2011). 2013'te yapılan bir haberde Türkiye için bu kaybın sayısal karşılığının 75,6 milyar Amerikan Doları olduğu belirtilmiştir. Gelişmiş ülkelere biri olan Çin'de ise 2017'de yaklaşık 310 milyar değerinde Amerikan Doları olarak ifade edilmiştir (Hou ve ark., 2017). Dolayısıyla ülkelerin korozyonla mücadele için ortaya koydukları tutarlar korozyonun ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.

1.1.2. Korozyonun Oluşumu

Elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi ile bozunmaya uğrayan metallerin bu davranışları korozyon olarak bilinmektedir. Endüstri için vazgeçilmez olan demir, bakır gibi metaller bulundukları ortama bağlı olarak anodik bir tepkime ile çözünmekte ve çözeltiye geçerek, bir tuz veya oksit oluşturma eğilimi gösterirler. Gerçekte metallerin korozyonu yerel pil yapısını oluşturmakta olup galvanik bir olaydır. Bir elektrolitin bulunduğu bu galvanik hücre içerisine bir iletken ile bağlı iki farklı metal bırakıldığında bir galvanik pil oluşur ve pasif olan metal korunurken, daha aktif olan metal çözünerek çözeltiye geçecektir.

Üneri (1988)'ye göre, ancak bazı koşullar olduğu takdirde korozyon olayının meydana gelebileceği ifade edilmiştir. Bunları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür.

1. Katot ve anot bölgeleri oluşmalı.
2. Katot ve anot bölgeleri için potansiyel fark oluşmalı.
3. İletken bir metal ile anot ve katot birbirine bağlı olmalı.
4. Katot ve anodu oluşturan metallerin iyonlara sahip bir elektrolit çözeltide bulunması

Korozyonun mekanizması, çevrenin doğasına bakılmaksızın, gerçekte galvanik bir hücre olan elektriksel bir kuru pildeki gibi yürüyen elektrokimyasal bir olaydır. Dolayısıyla, katot ve anodu oluşturan iki elektrot iyonların bulunduğu bir elektrolit ortam içinde bulunmalıdır. Bu anot ve katot bölgeleri aynı metal yüzeyinde birbirinden farklı yerlerde olabileceği gibi, iki farklı metal de bu anot ve katot bölgeleri oluşturabilirler. Her iki durumda da anot ve katot bölgeleri arasında bir potansiyel fark oluşmalı ki elektronların akışı ile bir elektriksel iletim gerçekleşebilsin. Bu kapsamda anot olarak aktif olan metalin çözünmesi ile oluşan iyonlar çözeltiye doğru hareket ederken, oluşan elektronlar metal üzerinde kalarak anot bölgesinin negatif yüklenmesini sağlayacaklardır. Dolayısıyla anot bölgesinde ortaya çıkan elektronlar iletken tel yoluyla katot elektrota hareket ederler ve katot elektrot ile çözelti ara yüzeyine difüzlenen artı yüklü iyonların indirgenmesini sağlarlar. Yani bu gerçekleşen elektrokimyasal olaylar ile gerçekleşen korozyon anot ve katot bölgelerinin her ikisinde oluşan tepkimelerin birlikte yürümesi ile ilerlemektedir.

1.1.3. Korozyon Çeşitleri

Korozyon, metalik bir malzemenin metal özelliğini yitirmesidir. Böyle bir doğal olayın şu ya da bu tür korozyonla olduğu genelde anlamlı değildir. Ancak, denetim dışı gelişen bir korozyon olayını denetim altına alabilmenin yolu, olayın nasıl ya da neden olduğu konusunda bilgi sahibi olmayı gerektirir. Genel korozyon, galvanik veya metal çifti korozyonu, aralık, çukurcuk, taneler arası, erozyon ve atmosferik korozyon şeklinde sınıflandırmanın nedeni de budur (Erbil, 2012). Çeşitli ortamlarda çeşitli nedenlerle ve mekanizmalarla oluşan korozyon olayları birbirinden farklıdır.

1.1.4. Korozyon Önleme Teknikleri

Bir doğa olayı olan korozyon tamamen engellenemez olsa da gelişen teknolojik teknikler sayesinde hızı yavaşlatılabilmekte veya kullanılan metaller korunabilmektedir. Bu amaçla bilimsel araştırmalar bu metallerin yüzeyinde farklı türlerde katman oluşturma, akım veya potansiyel uygulama gibi farklı koruma teknikler geliştirmeye yönelik çalışmalardır. Bunlardan en etkilisi ve en ekonomisi katodik koruma tekniğidir. 1824 yılında gemilerin korunması amacıyla kullanılmaya başlayan katodik koruma tekniğinde korunacak metalin yerine EMK serisine göre daha aktif olan bir metal kurban edilmektedir. Elektrokimya biliminin gelişmesiyle beraber bu teknik kaplamalarda da kullanılmaya başlanmıştır. İyi bir kaplama ana metal üzerindeki korozyonu %99 oranında azaltabilmektedir. Çeşitli şekillerde uygulanan metalik kaplama yöntemleriyle kullanılacak metal yüzeyini korozyondan korumak için bir metal veya alaşım ile kaplanarak korunacak metalin bozunması minimuma indirilmektedir. Elektrodepolama (elektrokimyasal depolama olarak da bilinir) metallerin kaplanması için uygulanan tekniklerden birisidir. Elektrokimyasal kaplama sistemi, anot ve katot olarak adlandırılan iki metalin uygun bir elektrolit içerisine daldırılarak bir güç kaynağı yardımıyla elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştüğü bir olaydır. Elektrodepolama yöntemi, kaplanan metalin yüzey alanı, kaplama kalınlığı ve süresi ile kaplamanın istenilen özelliklerde elde edilmesine olanak sağlar. Ayrıca kaplama süresince metal yüzeyinde olası oksitlenme olayı uygulanan elektrokimyasal teknikler itibari ile fazla bir etki yaratmamaktadır. Bu teknik endüstriyel açıdan kolay

uygulanabilir ve sade düzenek ve donanım yapısına sahip olup, bütün iletken yüzeylere kaplama yapmak için düşük maliyetli yaygın elektrokimyasal tekniklerden biridir (Bagotsky, 2005; Üneri, 2011).

Bu teknikle yapılan metalik karakterli kaplamalar her ne kadar koruma sağlasa da uzun vadede metallerin karakteristik yapısı nedeniyle bu kaplamaların da etkili olması beklenemez. Kaçınılmaz olarak yüzeydeki kaplama bir gün tamamen aşınacak ve ana malzeme korozyona uğramaya devam edecektir. Özellikle etkili, ucuz ve kolay bir kaplama yapılmasını sağlayan çinko metalinin elektro depolamadaki yaygınlığı düşünüldüğünde çinkonun aşırı aktif yapısı bir süre sonra kaplamanın etkisiz kalmasına neden olacaktır (Sarıkaya, 2011). Bu durumun sürekli kontrolü ve kaplamanın yenilenmesi ise her ne kadar korozyondan kaynaklanan zararı azaltsa da yine de maliyetli bir işlemdir. Korozyon genellikle metal ile ortam arasında oluşan ara yüzeyde gerçekleşen elektrokimyasal bir olay olduğundan bu iki ortam arasındaki bağlantıyı kesmek korozyonu büyük ölçüde durdurabilmektedir (Üneri, 1979, 2011; Yalçın ve Gürü, 2010; Erbil, 2012). Bu yüzden kaplanan malzeme yüzeyleri endüstride çeşitli şekillerde (kromatlama, fosfatlama vb.) pasifize edilmektedir. Bu işlemler için gerekli olan çözeltiler ticari olduğundan maliyetleri oldukça yüksektir. Ayrıca bu işlemlerde kullanılan kimyasalların ve açığa çıkan reaksiyon ürünlerinin hem insan sağlığı hem de çevre açısından zararlı oldukları bilinmektedir. Özellikle, kromatlama işlemlerinde kullanılan ve oksitleri kararlı olduğundan malzemeyi korozyondan korumada oldukça etkili olan Cr (VI) iyonlarının kanserojen etkileri uzun yıllardan beri bilinmektedir. Daha az zararlı olan Cr (III) iyonları ise Cr (VI) iyonları kadar etkili koruma performansı gösterememektedir. Bu durum araştırmacıları krom iyonlarını barındırmayan yeni yöntemler bulmaya yönlendirmektedir (Winiarski ve ark., 2013; Kazimierczak ve ark., 2013)

1.2. Kaplamalar

1.2.1. Metalik Kaplamalar

Endüstride metal kaplama işlemi 20. yy'da sanayi devriminden sonra başlamıştır. Özellikle 20. yüzyılın ikinci yarısında çok hızlı bir gelişim gözlenmiş ve metal kaplama

üzerine çok yoğun bilimsel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal olarak metallerin birikimine yönelik birçok yöntem uygulanmaktadır. Elektrolitik kaplamalar bu teknikler arasından en çok kullanım alanı bulan ve seçilenidir. Metal veya metal olmayan bir yüzey üzerinde iletken tabakanın oluşturulması, yüzeyi korozyon veya dış etkenlerden korumak, dekoratif görünüm kazandırmak ve endüstriyel mühendislik amaçlı uygulanmaktadır (Saraç, 1995; Gezerman, 2007'den). Dolayısıyla metallerin yüzeyinde bir kaplamanın varlığına vesile olan bu üç amaçtan biri veya daha fazlası için gerçekleşen elektrokimyasal ve/veya kimyasal bir olaydır. Korozyondan koruma amacıyla uygulanan en yaygın kaplama kurban anot olarak da bilinen çinko kaplamadır. Çinko kaplanmış metallerin yüzeyinin pasifleştirilmesi korozyon performanslarının geliştirilmesinin yanında dekoratif görünüm sağlamak amacı da taşımaktadır. Nikel kaplama en bilinen dekoratif görünüm amaçlı kaplama olup, aynı zamanda korozyona karşı anodik koruma da sağlamaktadır. Endüstrinin birçok alanında kullanılmasına rağmen, Avrupa'da nikel kaplama nikel elementinin dermatolojik problemler yaratması nedeniyle yasaklanmıştır (Gezerman, 2007).

Elektrolitik metal kaplama iki şekilde gerçekleştirilmekte olup, birincisi katot elektrot yüzeyine bir elektrolit varlığında metal iyonlarının indirgenmesi ile gerçekleşmektedir. Anot olan metal levhanın yükseltgenmesi sonucu oluşan iyonlar elektrolite doğru difüzyon ve bu iyonlar katot elektrot yüzeyine çöktürülür (çözünen anotlu). İkincisi ise, platin metalinin anot olarak kullanıldığı ve kaplanacak metalin suda çözünabilir bir tuzu elektrolit içine ilave edilerek elektrokimyasal hücre oluşturulur (çözünmez platin gibi anot). Metal kaplama banyoları çözücü olarak su ve kaplanacak metalin çözünen tuzunun bulunduğu bir elektrolitten oluşmaktadır.

1.2.2. Alaşım Kaplamalar

Elektrolitik kaplama, kaplanacak metal iyonlarını içeren bir tuzun suda çözünmesi ile oluşturulan elektrolitten bir elektrik akımı ve/veya gerilim gibi elektriksel değişkenler kullanılarak uygulanan farklı elektriksel tekniklerle elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşmesi ile katot olarak kullanılan herhangi bir metal yüzeyine metal veya metallerin birikmesi temeline dayanan bir tekniktir. Alaşım kaplama, birkaç metalin iyonlarından oluşan elektrolitten elektrik enerjisi geçirildiğinde, kaplama

oluşturmak üzere metalik yapıya indirgenecek metal standart indirgenme potansiyeli en pozitif olan metaldir. Bu olay, enerji her zaman en kolay yolu takip eder' temel ilkesine dayanmaktadır. Bir metalin standart indirgenme potansiyeli ne kadar pozitif ise elektron alma isteği (indirgenme isteği) o kadar fazla olacaktır. Yani yüksek standart indirgenme potansiyeline (pasif metal) sahip bir metal, daha düşük standart indirgenme potansiyeline (aktif metal) sahip bir metal ile karşılaştırıldığında aktif metal çözünerek iyonik şekle dönüşecektir. Elektrokimyasal alaşım kaplama, gerçek alaşım oluşturmak için katı metal yüzeyine elektrolitte bulunan iki ya da daha fazla metal iyonlarının eşzamanlı olarak indirgenmesi ile gerçekleşecektir.

1.2.3. Alaşımlar ve Önemli Özellikleri

Alaşım iki veya daha fazla metalin birleşerek oluşturduğu kristal yapılardır. Endüstrinin birçok alanında kullanıldığı gibi günümüzde diş hekimliğinde restoratif amaçlı olarak da kullanılmaktadır. Dental amaçlarla kullanılan alaşımlar, genellikle eriyik halde birbirleri içinde çözülmüş iki veya daha fazla metalin birleşmesiyle oluşan kristal yapıdaki malzemelerdir. Bu alaşımların ekonomik ve mekanik açıdan olumlu özelliklere sahip olmasının yanında canlı doku arasındaki ilişkinin biyolojik uyum özelliklerini de göz önüne alma zorunluluğunu beraberinde getirmektedir. Ağız içerisinde varlığı kaçınılmaz olan korozyon ortamında metal alaşımlar okside olarak mekanik ve estetik bozukluklara uğramaktadırlar. Daha da önemlisi ağız dokuları ile temasta olan metal alaşımları korozyona uğrayarak uzun yıllar oluşan iyonlar sağlık açısından oldukça önemli olan biyolojik yan etki sorunlarını doğuracaktır. Bu yüzden uzun ömürlü bir diş restorasyonu için alaşım seçimi ve korozyona karşı performansı oldukça önemlidir. Ayrıca seçilen alaşımlar biyouyumlu olmalı, çözünen iyonlar insan sağlığı açısından toksik olmamalı, korozyona karşı dirençli ve estetik, bükülme, gerilme ve darbelere karşı dayanıklı ve lekelenmeye karşı dirençli olmalıdır. Bunun yanında protez yapımına uygun, parlatılabilmeli, porselen bağlanmasına olanak vermeli ve ekonomik olmalıdır (Ateş Göktepe, 2007'den; Tamam, 2008).

1.2.4. Alaşımı Oluşturan Elementlerin Rolü

Alaşımalar genellikle daha ekonomik olduğundan döküm şeklinde elde edilmektedir. Soy olmayan metal alaşımları dökmek, soy metal alaşımları dökmekten daha çok teknik hassasiyet gerektirir. Aynı zamanda soy metal alaşımları endüstrinin birçok alanında olduğu gibi dental uygulamalarda da korozyona ve lekelenmeye karşı oldukça dirençli ve doku uyumlu olmalarına karşı oldukça yüksek maliyetleri nedeniyle az tercih edilmektedirler. Yarı soy metal alaşımların içeriğinde yüksek miktarda altın, platin ya da paladyum gibi soy metaller bulunduğu için doku uyumlu aynı zamanda lekelenmeye ve korozyona karşı oldukça dirençlidir. Paslanma ve lekelenmeye karşı direnç özelliği kazandırmak için alaşımlara krom elementi katılmakta olup, alaşımdaki krom oranı ise % 20-30 olmalıdır. Diğer taraftan krom miktarının % 30'un üzerinde olması, dökümü zorlaştırırken, alaşımın kırılgenliğini de arttıracaktır. Krom elementinin % 20'nin altında olması durumunda alaşımın lekelenmeye ve dayanıklılığına karşı direnci azalacaktır. Endüstriyel alanda krom toksisitesi söz konusu olduğunda, septum nazi perforasyonları, pulmoner fibrozis, solunum sistemi irritasyonları, ve hatta akciğer kanseri bile ortaya çıkmaktadır. Ancak diş hekimliği bilimsel çalışmalar, ağız içi uygulamalarda böyle zararlı etkilere rastlanılmadığını belirtmiştir. Hücrelerdeki sitotoksik değişiklik ile kan konsantrasyonunun 10-100 ppm arasında olduğu tespit edilmiştir. Kobalt, alaşımın elastisitesini nikel göre daha fazla arttırdığından, alaşıma % 35-66 oranında ilave edilmektedir. Kobalt metali, alaşıma aynı zamanda dayanıklılık ve sertlik kazandırmaktadır. Kronik kobalt toksikasyonu sonucu, bireylerde hematolojik bozukluklar, hipertiroidi, dispne rahatsızlıkları ortaya çıkmakta iken, diş hekimliğinde kobaltın bu tür sistematik bir rahatsızlık yarattığına dair bilimsel yayın bulunmamaktadır. Nikel temelli alaşımlara molibden katkısı, korozyon direncini arttırmakla beraber, yüzeyde oksit oluşumu ile alaşımın termal genleşme katsayısının düzenlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Ateş Göktepe, 2007'den).

Yükseltgenebilir metallere elde edilen alaşımlar yapılarından dolayı korozif ortam olarak ağız içindeki biyokimyasallar ile kolayca tepkimeye girmekte ve elektrokimyasal korozyon ile deformasyona uğramaktadırlar. Ancak günümüz diş hekimliği pratiğinde temel metal alaşımların kullanılmasının nedeni ekonomik koşullardan kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan NiCr alaşımlarında, nikel karşı sistemik ve doku reaksiyonlarının gelişebilme olasılığı nedeniyle, CoCr alaşımlarının kullanımı

artmıştır. CoCr alaşımlarının korozyon direncinin NiCr alaşımlarına göre daha fazla olması bir başka tercih nedenidir. Literatürde, CoCr alaşımlardan elde edilen döküm alaşımların elektrokimyasal ve korozyon incelemeleri ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır (Tuna ve ark. 2019; Kansu ve ark. 1996; Reclaru ve ark. 2005; Ozyilmaz ve ark. 2016). Ancak bu alaşımların korozyon performanslarını inceleyen, hassas ve somut bilgi veren elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile yapılan araştırmalar oldukça sınırlıdır.

1.2.5. NiTi Alaşımı ve Özellikleri

NiTi alaşımları, şekil hafızası etkisi ve süper elastikliği nedeniyle son yıllarda büyük ilgi çekmekte ve bu alaşımın ortopedi ve ortodonti gibi tıbbi prosedürler için uygun olduğu belirtilmektedir. NiTi alaşımı, yükseltgenebilir metallerin oksidasyonundan farklı olarak canlı dokularınkine benzer belirli bir stres-gerinim özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun yanında NiTi alaşımı klorür içeren ortamlarda düşük çukurcuk (pitting) korozyonu ile yerel korozyona karşı zayıf direnç göstermesi ve uygun mekanik özelliklerine rağmen çok yüksek nikel içeriği sağlık açısından endişe yaratmaktadır. Çünkü metalik implantlarda kullanılan alaşımlardaki Ni içeriğinin %50'den fazla olması fizyolojik ortamda Ni metalinin korozyonunu kaçınılmaz hale getirmektedir. Bu nedenle NiTi alaşımın tribolojik ve korozyon özelliklerini iyileştirmeye, diğer yandan alaşımın biyouyumluluğunu geliştirmeye yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Yılmaz ve ark. 2021, Branzoi ve ark. 2010; Sui ve ark. 2006; Chrzanowski ve ark. 2008).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yamanoglu ve ark., (2019), bu çalışmada, metalurjik toz tekniği kullanılarak titanyum ve paslanmaz çelikten oluşan fonksiyonel olarak derecelendirilmiş bir malzeme üretmişlerdir. Ti6Al4V alaşım tozu altlık olarak bir grafit potaya yerleştirildi ve Ti6Al4V tozunun üzerine ince bir tabaka olarak paslanmaz çelik tozu ilave edildi. İki katman, tek eksenli bir sıcak pres kullanılarak yerinde konsolide edildi. Sinterleme işlemi 1050 °C'de 50 MPa'nın altında 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Basınç, tüm sinterleme işlemi boyunca korunmuştur. Sinterlemeden sonra 20 mm çapında ve 5 mm kalınlığında bir disk kompakt elde edildi. Numuneler metalografik olarak hazırlanmış ve antibakteriyel özellikleri değerlendirilmiştir. Ti6Al4V bileşeni ile 316L paslanmaz çelik tabaka arasında güçlü bir bağ gözlemlendi ve paslanmaz çelik yüzey üzerinde hiçbir bakteri gözlemlenmemiştir.

Tuna ve ark., (2019), Co-Cr alaşımlarının dökümü için % 50 artık alaşım (çupa) ve tamamen artık alaşım kullanılarak hazırlanan örneklerin korozyon dirençlerini değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada, EES testi, SEM görüntüleri ve iyon salınımı incelemeleri, % 50 artık alaşım katkılı Co-Cr alaşım örneklerin korozyon direncinin çok az miktarda düştüğü sonucunu ortaya koymuştur. Ancak önceden eritilmiş alaşım, yani % 100 artık (eski) alaşım ile hazırlanan döküm örneklerinin korozyon direncini bir miktar daha azaltmış ve korozyona karşı örneklerin hassasiyeti artmıştır. Sonuç olarak, yeni alaşım ilave edilmeden önceden eritilmiş artık alaşımın tekrar dökülerek kullanılması, alaşımın fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkilemekte olup, aynı zamanda vücutta lokal veya sistemik yan etkilerin ortaya çıkmasına neden olduğunu ifade etmişlerdir.

Şap ve ark., (2013), bu çalışmada döküm yöntemiyle üretilen Co-28Cr-6Mo alaşımın metalürjik özelliklerine mangan ve titanyum elementlerinin etkisi incelenmiştir. Co-28Cr-6Mo-0,7Mn-0,5Si-0,5C bileşimli alaşım ve bu alaşıma % 0,7-% 2,0 Ti ve %1,3 Mn ilaveli üç farklı alaşım döküm yöntemiyle üretilmiştir. Malzemelerin ergitilmesi için elektrik indüksiyon ergitme fırını ile normal atmosfer şartlarında ergitme işlemi gerçekleştirilmiş ve örnekler döküm şeklinde elde edilmiştir. Örneklerin mekanik özellikleri mikroyapı ve X-ışınları ile incelenmiştir. Sonuçlara göre, alaşımların dendritik bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. X-ışınları çalışmaları ise malzemelerde TiSi₂, Mn₁₅C₄, M₂₃C₆, vb. fazların meydana geldiğini göstermiştir.

Coşkun ve ark., (2018), Hidroksiapatit kaplı metalik biyomalzemelerin korozyon performansını modellemek için yapay sinir ağı (YSA) ve Gen ifadesi programlama (GEP) gibi yapay zeka (AI) uygulamaları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan modeller analiz edilmiş ve bir yanıt yüzey metodolojisi (RSM) çalışmasıyla karşılaştırılmıştır. CoCrMo implant malzemeleri üzerindeki hidroksiapatitin elektrokaplama parametreleri, modelleme çalışmasında bağımsız değişkenler olarak kullanılmıştır. AI modellerinde bağımlı değişken (çıkış verileri) olarak potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden hesaplanan korozyon potansiyeli değerleri kullanılmıştır. Biriktirme parametrelerinin hidroksiapatit kaplamaların yapay korozi ortamda korozyon performansı üzerindeki etkisi ANN ve GEP modelleri ile modellenmiştir. YSA modelleri, Çok Katmanlı Algı Topolojisi kullanılarak 3 giriş ve 1 çıkış değişkeni ile oluşturulmuştur. YSA ve GEP modellemesinde toplam 21 elektrokaplama ve korozyon deneyi kullanılmıştır. Hidroksiapatit kaplamaların korozyon performansı üzerinde biriktirme parametrelerinin etkisini modellemek için AI uygulamaları başarılı olmuştur. Her parametrenin bireysel etkisi istatistiksel olarak araştırılmıştır. Model sonuçlarına göre YSA modelinin tahmin kapasitesi ve etkinliği GEP ve RSM modellerine göre biraz daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Chen ve ark, (2007), nikel-krom alaşımlarını altınla kaplayıp, altın kaplama yapılan alaşımlar ile yapılmayan alaşımların korozyon direncini karşılaştırmışlardır. Sonuçlar, altın kaplanmış Ni-Cr alaşımların korozyona karşı daha dirençli olduğunu ortaya koymuştur.

Zou ve ark, (2010), CoCr alaşımları üzerinde TiN kaplama yöntemini deneyerek bakteriyel korozyon sonuçlarını rapor etmişlerdir. Bu çalışmaya göre CoCr alaşımlarında TiN kaplama yapılan örneklerde bakteriyel korozyon miktarı belirgin bir şekilde azalmıştır.

Vidal ve ark, (2009), bu araştırmanın amacı, uygulanan farklı potansiyellerde (alaşımın katodik, anodik ve transpasif elektrokimyasal alanlarına göre) ısıtılma işlemi olarak CoCrMo alaşımının elektrokimyasal davranışını karakterize etmektir. Simüle edilmiş vücut sıvısında üç farklı termal işlemten sonra CoCrMo alaşımını karakterize etmek için potansiyodinamik eğriler, farklı potansiyellerde potansiyostatik testler ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi metalografik çalışma ve elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır. Farklı uygulanan potansiyellerde üç ısıtılma işlem

altında CoCrMo alaşımı için aynı korozyon mekanizmaları gözlenmiştir, ancak metalik yüzeylerde meydana gelen korozyon reaksiyonlarının hızı bu ısıl işlemlere bağlıdır ve karbür oluşumlarının miktarı ile ilgilidir. Pasif potansiyellerdeki çalışmalar, pasif tabakanın özelliklerinin alaşımın mikro yapısına bağlı olduğunu ortaya koymuştur. EIS sonuçları, bovin serum çözeltisindeki pasif tabakanın direncinin, karbür çözünürlüğü ile arttığını göstermiştir.

Romonti ve ark, (2015), bu makale ile CoCr ve NiCr alaşımlarının nanohidroksiapatit ile kaplanmış ve kaplanmamış yapay ve doğal tkrkdeki elektrokimyasal davranışların araştırılmasına katkıda bulunmuştur. Ticari nanohidroksiapatit biriktirme için kullanılan prosedür daldırma kaplamadır. Elektrokimyasal lmler, zamanın ve polarizasyon eğrilerinin bir fonksiyonu olarak açık devre potansiyelinin (OCP) belirlenmesini içermektedir. Yüzey analizi için taramalı elektronik mikroskopi (SEM) ve X-Işınları kırınımı (XRD) teknikleri kullanılmıştır. Kaplanmış alaşımlardan kalsiyumun çözünmesi, endüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) ile değerlendirilmiştir. Kaplamaların koruyucu etkinliği her iki tükürük türünde de belirlenmiştir. CoCr alaşımının, NiCr alaşımı ile karşılaştırıldığında hem doğal hem de yapay tükürükte kaplanmış ve kaplanmamış numuneler için daha iyi bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğu bulunmuştur. Doğal tükürükte kaplanmış alaşımlardan kalsiyumun çözünmesi, NiCr için yaklaşık 30 saat ve CoCr için yaklaşık 48 saat sonra sabit bir duruma ulaşma eğilimine sahip olduğu tespit edilmiştir. Yapay tükürükte 168 saat sonra bile sabit bir durum eğilimi görülmemiştir.

Li ve ark, (2020), bu çalışmada, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yoluyla zwitter iyonik fosforilkolin birimleri (PC) ve noniyonik trimetoksisilil birimleri (TMS) içeren triblok kopolimerler sentezlenmiştir. Ayrıca, 2-metakriloiloksietil fosforilkolin (MPC) ve 3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat (TMSPMA) içeren rastgele kopolimerler, geleneksel serbest radikal polimerizasyonu yoluyla sentezlenmiştir. Ayrıca polimerler, kovalent sabitleme yoluyla biyomimetik zehirli boya kaplamaları oluşturmak için biyomedikal metal levhalar üzerinde hareketsizleştirilmiştir. Temas açısı (WCA) lmleri, trombosit yapışması ve fibrinojen denatürasyonunu içeren deneyler, triblok kopolimerlerden biri olan MePBMTM III örneğinin en iyi hemouyumluluk gösterdiği ve takip değerlendirmelerinde MePBMTM olarak

etiketlendiğini göstermiştir. Son olarak, kovalent fiksasyon yoluyla MePBMTM kaplaması üzerine vasküler endotelial büyüme faktörü (VEGF) eklenmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve kuvars kristal mikro terazisinin (QCM) sonuçları VEGF/triblok fosfolipid polimer kaplamanın başarılı bir şekilde üretildiğini doğrulamıştır. In vitro düz kas hücreleri (SMC'ler) kültürleri, VEGF/triblok fosfolipid polimer kaplamasının, SMC'lerin bağlanmasını ve çoğalmasını önemli ölçüde inhibe ettiğini ortaya çıkarmıştır. İn vitro endotel hücreleri (EC'ler) ve endotel progenitör hücreleri (EPC'ler) kültürleri ayrıca VEGF/triblok fosfolipid polimer kaplamanın yapışma ve çoğalmalarını etkili bir şekilde desteklediğini doğrulamıştır.

Türkan ve ark, (2006), tıbbi sınıf bir CoCrMo alaşımını, 550 °C'de 6 saat boyunca fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği vasıtasıyla TiN ile kaplamıştır. TiN tabakasının mikro yapısı ve kalınlığı, X-ışını kırınımı (XRD) ve kesitsel taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. CoCrMo substratı üzerindeki TiN kaplamaların yapışma gücü, ticari olarak temin edilebilen bir Tarama Çizik Test Cihazı ile incelenmiştir. Statik daldırma testi, atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) ve endüktif olarak eşleştirilmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) ile metal iyonlarının substrattan simüle edilmiş vücut sıvısında (SBF) çözünmesini önlemede TiN kaplamanın etkinliğini araştırmak için yapılmıştır. XRD sonuçları, PVD kaplı TiN filmlerin (111) tercih edilen yönelim sergilediğini gösterirken, SEM analizi, substrattan kaplama yüzeyine ulaşan sütunlu bir büyüme modu ile oldukça muntazam ve yoğun TiN kaplı tabaka (yaklaşık 3 µ m kalınlığında) olduğu gözlenmiştir. Çizilme testi sonuçları, TiN film ile CoCrMo substratı arasındaki yapışma kuvvetinin yeterli olduğunu göstermiştir. AAS ve ICP-OES sonuçları, TiN kaplamanın varlığının kobalt ve krom metal iyonlarının alt tabaka CoCrMo alaşımından salınmasını önlediğini, oysa kobaltın cilalanmış malzemedan tercihen çözündüğü gözlenmiştir. Parlatılmış malzemenin yüzeyinde kalsiyum fosfat çökmesi gözlenmiştir. Bu durum cilalanmış yüzeyin TiN kaplı substrat alaşımında bulunmayan bir biyoaktivite derecesine sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Chen ve ark, (2015), bu çalışma, metalik implant biyomateriyallerine odaklanmakta ve klinik uygulamalarında, salınan metal iyonlarının korozyon nedeniyle sistemik toksisitesi, tekrarlanan yükleme nedeniyle yapısal bileşenlerin yorulma bozulması ve hareket nedeniyle eklem değişimlerinin aşınması da dâhil olmak üzere

kritik sorunları belirleyip tartışmaktadır. Bunu paslanmaz çeliklerden, kobalt, titanyum ve magnezyum alaşımlarından ve ayrıca nikel-titanyum, gümüş, tantal ve zirkonyumdan oluşan şekil hafızalı alaşımlardan yapılan belirli metalik biyomalzemeler hakkında ayrıntılı incelemeler takip etmektedir. Her biri için biyouyumluluk ve mekanik bütünlüğü (özellikle korozyon yorgunluğu) etkileyen özellikler ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Son olarak, metalik implant biyomalzemeleri için en kritik zorluklar, en umut verici yaklaşımlar ve stratejiler vurgulanarak özetlenmiştir.

Jiang ve ark, (2016), darbeli elektrodpozisyon ile üretilen Ni-TiN nano kaplamaların sertliğini tahmin etmek için üç katmanlı bir geriye doğru yayılma (BP) modeli kullanmıştır. TiN partikül konsantrasyonu, akım yoğunluğu, darbe frekansı ve görev oranı gibi kaplama parametrelerinin Ni-TiN nanokaplamaların sertliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ni-TiN nano kaplamaların morfolojisi, yapısı ve sertliği, taramalı elektron mikroskobu, beyaz ışık girişim profilometrisi, yüksek çözünürlüklü iletim emisyon mikroskobu ve Rockwell sertlik testi kullanılarak doğrulanmıştır. Sonuçlar, Ni-TiN nano kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün yaklaşık 0,12 μm olduğunu göstermiştir. Ni-TiN nano kaplama üzerindeki ortalama Ni ve TiN tane boyutları sırasıyla 62 ve 30 nm'dir. Ni-TiN birikintilerinin en büyük sertliğine dayalı olarak Ni-TiN nanokaplamaların üretilmesi için optimum koşullar aşağıdaki gibidir: 8 g/L TiN partikül konsantrasyonu, 5 A/dm² akım yoğunluğu, 80 Hz darbe frekansı ve 0,7 oranlı olduğu belirlenmiştir. Yaklaşık %1,03'lük bir maksimum hata ile BP modelinin Ni-TiN nano kaplamaların sertliğinin etkili bir şekilde tahmin edebileceği sonucunu ortaya koymuştur.

Xia ve ark, (2017), Ni-TiN nano kaplamalar, jet darbeli elektrodpozisyon ile başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Jet hızının nanokaplamaların kesit kompozisyonu, mikroyapısı, mikrosertliği ve korozyon özellikleri üzerindeki etkisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu, mikrosertlik test cihazı ve elektrokimyasal tekniklerle incelenmiştir. Sonuçlar, 3 m/s jet hızında biriktirilen Ni-TiN nanokaplamaların, sırasıyla %54,5 ve %19,8 ortalama Ni ve Ti konsantrasyonları ile yüksek konsantrasyonda Ni ve Ti sergilediğini göstermiştir. 3 m/s'de hazırlanan Ni-TiN nanokaplamalarda Ni taneciklerinin ve TiN nanoparçacıklarının ortalama çapları sırasıyla 47,8 nm ve 30,5 nm olarak tespit edilmiştir. 1 m/s, 3 m/s ve 5 m/s'de biriktirilen nanokaplamalar, sırasıyla

95,431, 30,091 ve 58,454 nm yüzey kök-ortalama-kare pürüzlülük değeri göstermiş ve sırasıyla 789,5 ; 876,2 ve 849,9 HV maksimum mikrosertlik belirlenmiştir. 3 m/s'de elde edilen Ni-TiN nanokaplama, sırasıyla $1,02 \cdot 10^{-3}$ mA/cm² ve -0,551 V minimum I_{corr} ve E_{corr} değerleri göstererek çalışma için en iyi korozyon direnci tespit edilmiştir.

Branzoi ve ark, (2010), Nitinol alaşımının yüzeyini elmas benzeri karbon ile kaplayarak, korozyon direncini ve biyouyumluluğu iyileştirmek ve insan vücudunda toksik nikel iyonu salınımını önlemeyi amaçlamıştır. Elmas benzeri karbon (DLC) filmler, deşarj gazı olarak bir grafit ve argon kullanılarak DC magnetron püskürtme ile biriktirilmiştir. DLC kaplamaların elektrokimyasal özellikleri, 37 °C'de Fetal Bovine Serum (FBS) içinde potansiyodinamik polarizasyon testi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal tekniklerle araştırılmıştır. DLC kaplamaların yüzey analizi, X-Işını Kırınım (XRD), SEM ve Vickers mikrosertliği ile yapılmış ve DLC tabakasının kalınlığı interferometri tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Toplu çözeltide metalik iyon salınımı, endüktif eşleme plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS) ile incelenmiştir. Kaplamasız numunelerin çözeltideki metalik iyonların salınımı, DLC kaplı numuneler durumundan çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, DLC kaplı numunelerin korozyon direnci ve Vickers mikrosertliği, kaplanmamış numunelere kıyasla daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Manam ve ark, (2017), biyomedikal uygulamalardaki yüksek gereksinimler, eklem ve kemik ikamesi ve kemik zayıflıklarının iyileşmesi ve yenilenmesinde eşit olarak karşılanmamıştır. İnsan vücudu ile uyumluluk, reddedilmeden vücutta kullanım için dayanıklı olacak bazı önemli özelliklere sahip olması gereken biyomalzemelerin seçiminde ana ön koşuldur. Polimerler, seramikler ve kompozit malzemelerden yapılmış biyomalzemeler olmasına rağmen, bu makale özellikle biyouyumlu metaller üzerinde yoğunlaşmaktadır. Biyouyumluluk, yüksek korozyon ve aşınma direnci ve osseointegrasyon gibi biyomedikal uygulamalar için malzeme seçiminde dikkate alınması gereken hususları tartışmaktadır. Bu makale, paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları ve titanyum ve alaşımları olmak üzere üç ana biyouyumlu metal türünün uygulamalarını gözden geçirmektedir. Her alaşımın korozyon direnci odak noktasıdır. Biyouyumlu metallerin gelecekte daha fazla iyileştirme ve metal kullanımında devrim niteliğindeki yeni biyo-işlevselliklerle biyomalzeme olarak kullanılmaya devam edeceği beyan edilmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Elektrotlar

Deneyisel çalışmalar sırasında kullanılan elektrotlar aşağıdaki gibidir:

<u>Elektrotun Görevi</u>	<u>Bileşimi</u>	<u>Özellikleri</u>
Çalışma Elektrotu	NiTinol (NiTi) %99,99	1,132 mm ² alanlı silindir
Karşı Elektrot	Platin %99,99	0,50 cm ² alanlı kare levha
Referans Elektrot	Ag/AgCl	3 M KCl, SIAalyticsB3520+

3.1.2. Kimyasal Malzemeler

Tüm sentez ve ölçümler analitik saflıkta kimyasallar kullanılarak CH Instruments marka elektrokimyasal çalışma istasyonları ile tek hücrede üç elektrot tekniğiyle yapılmıştır. Kullanılan kimyasallar Merck ve Sigma-Aldrich markasına aittir.

Metal kaplama banyo çözeltileri: CoCr ve CoCrMo alaşım kaplamalar için 0,20 M trisodyum sitrat(C₆H₅Na₃O₇), 0,10 M (NH₄)₂SO₄, 0,20 M CoCl₂, 0,20 M CrCl₃ ve 1,50; 2,00 ve 2,50 mM Na₂MoO₄ tuzlarından oluşan sitrat-sülfat banyo çözeltisi kullanılmıştır.

Korozif çözelti: 0,400 g/l NaCl, 0,900 g/l KCl, 0,795 g/l CaCl₂.2H₂O, 0,690 g/l NaH₂PO₄, 1,000 g/l üre ve pH= 5 (laktik asit ile ayarlama yapılır) yapay tükürük ortamı korozif ortam olarak kullanılmıştır.

Karakterizasyon çözeltisi: 10:1 derişim oranlı sodyum sülfat: EDTA karışımı

3.1.3. Cihazlar

Polisaj Cihazı: Elektrot yüzeylerinin zımparalanmasında ve parlatılmasında kullanılmıştır. Bu cihazda, 400 ve 1200 gridlik Sia Abrasives marka zımpara kâğıtları kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Çalışma İstasyonu (CH Instruments-660B ve 606C): Alaşım kaplamalar kronopotansiyometri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Metalik alaşım kaplamaların korozyon performansları yapay tükürük ortamında Tafel yöntemi, açık devre potansiyeli-zaman eğrileri ve AC empedans ölçümleri ile belirlenmiştir.

Hassas Dijital Tartı: Kullanılacak kimyasalların hassas olarak tartımının alınması amacıyla kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı: Deneysel çalışma sırasında hazırlanan çözeltilerin karıştırılması için kullanılmıştır.

Yüksek Çözünürlüklü Makro Fotoğraf Makinesi: Çıplak NiTi ile CoCr ve farklı derişimli CoCrMo alaşım film kaplı elektrot yüzey görüntüleri için renkli makro fotoğrafları çekilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskop (SEM-EDX): Çıplak NiTi ile CoCr ve farklı derişimli CoCrMo alaşım film kaplı elektrotların yüzey morfolojileri belirlenmiştir.

3.2. Yöntem

Önerilen projede diş teli olarak kullanılan biyouyumlu NiTi teller, CoCr ve üç farklı miktarlı CoCrMo alaşımlar ile kaplanmıştır.

Hazır alınan NiTi tellerin yüzeyi 1:1 oranlı teknik saflıkta etanol:aseton karışımında 3 dakika bekletildikten sonra saf suyla yıkanarak muhtemel kirliliklerden temizlenmiş ve kurutulmuştur.

3.2.1. Alaşım Kaplama

Ticari olarak satın alınan NiTi çalışma elektrot yüzeyine, platinin karşı elektrot ve Ag/AgCl (3M KCl) referans elektrot varlığında üç elektrot sistemli elektrokimyasal hücrede 0,20 M trisodyum sitrat($C_6H_5Na_3O_7$), 0,10 M $(NH_4)_2SO_4$, 0,20 M $CoCl_2$, 0,20 M $CrCl_3$ ve üç farklı derişimli (1,50; 2,00 ve 2,50 mM) Na_2MoO_4 tuzlarından oluşan sitrat-sülfat alaşım banyosunda kronopotansiyometri tekniği ile 1,50 mA akım şiddeti 600 s uygulanarak kobalt-krom (CoCr) ve kobalt-krom-molibden (CoCrMo) alaşımları kaplanmıştır.

3.2.2. Korozyon Testleri

Korozif ortam yapay tükürük çözeltisi içerisinde dikey olarak daldırılan çıplak NiTi, CoCr ve üç farklı miktarlı CoCrMo alaşım kaplı NiTi elektrotların performansları AC empedans spektroskopisi tekniği, Tafel ve açık devre potansiyeli-zaman eğrileri değerlendirilerek belirlenmiştir.

3.2.2.1 Açık Devre Potansiyeli-Zaman (E_{ocp} -t) Ölçümleri

Çıplak NiTi ile CoCr ve üç farklı miktarlı CoCrMo alaşım kaplı NiTi elektrotların yapay tükürük çözeltisine bırakıldıktan sonra 30 dakika boyunca açık devre potansiyeli takip edilmiştir.

3.2.2.2 Tafel ölçümleri

Çıplak NiTi ile CoCr ve üç farklı miktarlı CoCrMo alaşım kaplı NiTi elektrotların yapay tükürük çözeltisine bırakıldıktan belli bir süre sonra -1800/+1800 mV aralığında 4 mV/s tarama hızında Tafel eğrileri elde edilmiştir. Bu eğriler birbirleriyle karşılaştırılarak CoCr ve üç farklı miktarlı CoCrMo alaşım kaplı NiTi elektrotların korozyon performansları değerlendirilmiştir.

3.2.2.3 Empedans Ölçümleri

Çıplak NiTi ile CoCr ve üç farklı miktarlı CoCrMo alaşım kaplı NiTi elektrotların yapay tükürük çözeltisine bırakıldıktan 2, 72, 168, 240 ve 360 saat sonra açık devre potansiyelinde 10^5 ile 10^{-3} Hz frekans aralığında 7 mV genlikte Nyquist ve Bode eğrileri ile değerlendirilmiştir.

3.2.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Çıplak NiTi ile CoCr ve üç farklı miktarlı CoCrMo alaşım kaplı NiTi elektrotların 10:1 derişim oranlı sodyum sülfat: EDTA karışımına bırakıldıktan hemen sonra -1200/+1800 mV aralığında 5 mV/s tarama hızında doğrusal taramalı voltametri eğrileri elde edilmiştir.

3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX İncelemeleri

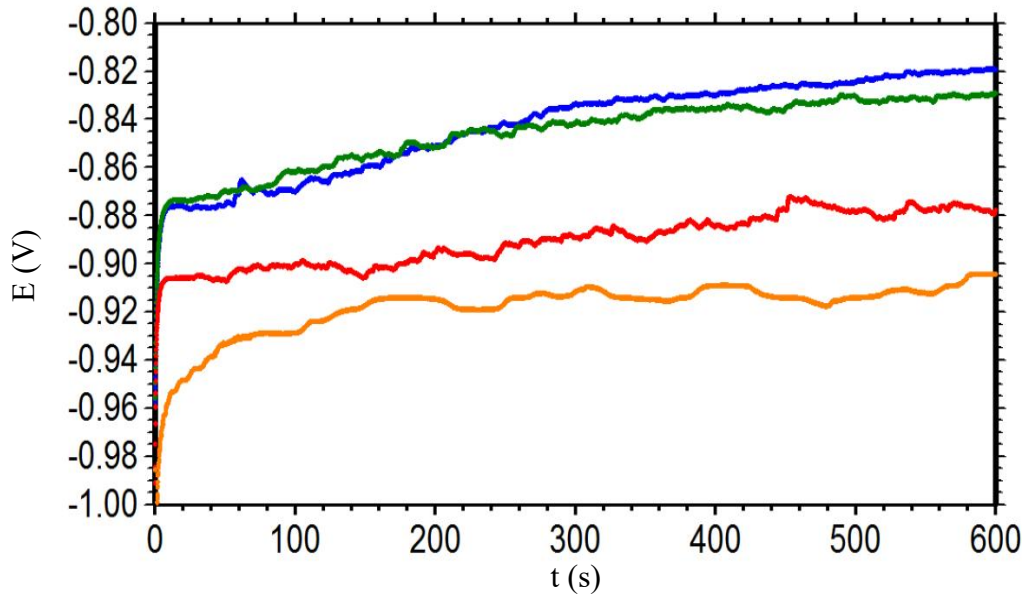
Çıplak NiTi ile CoCr ve üç farklı miktarlı CoCrMo alaşım kaplı NiTi elektrotların SEM-EDX görüntüleri ile yapısal özellikleri tayin edilmiş, SEM ile oluşan tabakaların yapı morfolojisi incelenerek, NiTi yüzeyinde oluşan alaşım kaplamaların yapısının korozyon performanslarına etkisi değerlendirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Alaşım Kaplama

4.1.1. Kronopotansiyometri Bulguları

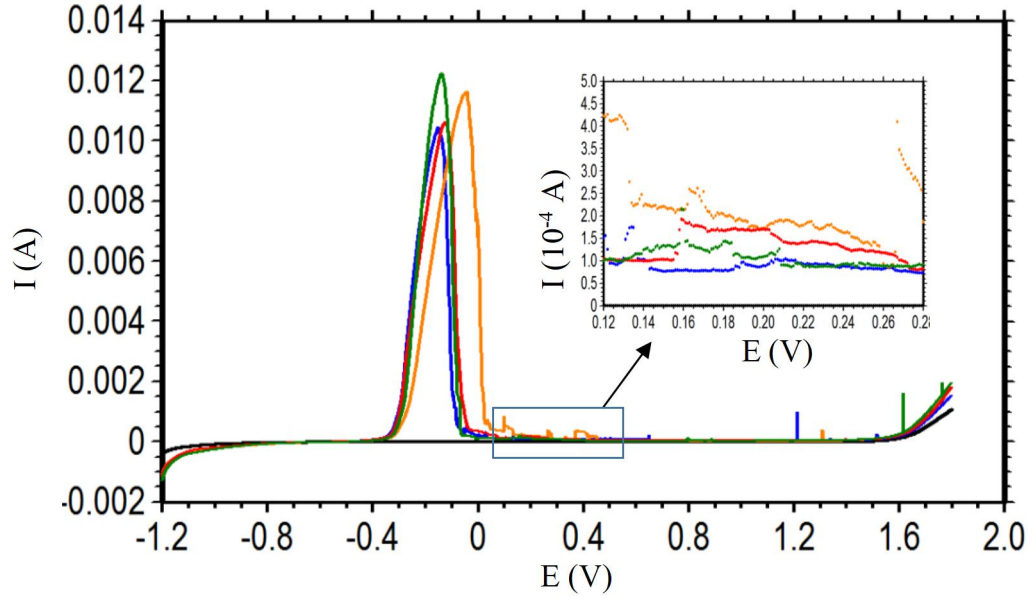
Şekil 4.1 dış teli olarak kullanılan NiTi yüzeyine sitrat-sülfat banyosundan 1,5 mA akım şiddeti 600 saniye uygulanarak kaplanan CoCr(NiTi/CoCr) ve CoCrMo alaşımları (NiTi/CoCrMo) için kronopotansiyometri voltammogramlarını göstermektedir. Kaplama kalınlığı maksimum akım veriminde kobalt ve krom elementleri düşünülerek Faraday yasalarından teorik olarak 20,11-27,28 μm aralığında olduğu hesaplanmıştır. Kaplama voltammogramları incelendiğinde NiTi yüzeyinin kısa bir süre içerisinde hızla polarize olduğu ve ilerleyen sürelerde her elektrot için potansiyel fark değişiminin azalması yüzeyin bir tabaka ile kapandığını göstermektedir. Diğer taraftan, CoCrMo alaşım kaplama eğrilerinin daha anodik potansiyelerde gözlenmesi, NiTi alaşım yüzeyinde daha soy yapılı, kararlı ve homojen CoCrMo kaplamaların içeriğindeki molibden metalinin katkısı ile geliştiğini göstermektedir. Ayrıca CoCrMo kaplamaların eğrilerinin artan sürelerde anodik potansiyel değerlere doğru yönelmesi, daha yüksek standart indirgenme potansiyeline sahip olan kobalt miktarının kaplanan tabakada artmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. CoCr(●), CoCrMo_{1,5}(●), CoCrMo_{2,0}(●) ve CoCrMo_{2,5}(●) kaplamaların sitrat-sülfat banyosunda 1,5 mA akım şiddetinde elde edilen kronopotansiyometri eğrileri

4.1.2. Alaşım Kaplamaların Karakterizasyonu

şekil 4.2 NiTi elektrodun yzeyinde CoCr ve CoCrMo alaşım kaplamalardaki elementlerin varlığını incelemeye ynelik 0,05 M EDTA+0,50 M Na₂SO₄ çözeltisi ierisinde 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen doğrusal taramalı voltammogramları (LSV) göstermektedir. Çıplak NiTi elektrot için EDTA+Na₂SO₄ çözeltisine daldırıldıktan sonra elde edilen eğride -1,20/1,60 V potansiyel aralığında akım değerlerinin yaklaşık sıfır dolaylarında seyretmesi, alaşımın bu potansiyel aralığında kararlı ve çözünmeye karşı dirençli olduğunu göstermektedir. CoCr ve CoCrMo alaşım kaplı elektrotların davranışı ise ıplak NiTi elektrottan farklı olarak yaklaşık +0,40/-0,40 V potansiyel aralığında akım artışları gözlenmiştir. Bu pikler korozif EDTA+Na₂SO₄ çözeltisi ierisinde uygulanan potansiyele bağlı olarak NiTi elektrot yzeyinde gelişen kaplamanın çözünmesi ile oluşan metalik iyonları (Co⁺², Cr⁺³ ve Mo⁺³) ile EDTA'nın kompleks oluşturması sonucu ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla ıplak NiTi elektrottan farklı olarak oluşan bu akım artışları alaşımın ana bileşenleri olan kobalt, krom ve molibden metallerinin varlığını göstermektedir. CoCr ve CoCrMo alaşım kaplı elektrotlar için yaklaşık -0,20 V potansiyellerdeki keskin pik kobalt metallerinin, 0,17 V potansiyel değerlerdeki akım artışları ise molibden metallerinin iyonlarını oluşturmak üzere oksidasyonlarına karşılık gelmektedir. NiTi/CoCrMo elektrotlar için elde edilen piklerin şiddeti, NiTi/CoCr elektroda göre daha yüksek olup, potansiyel değerlerinin de daha anodik bölgeye kaydđı gözlenmiştir (Özyılmaz ve ark., 2013; Akdağ ve Özyılmaz, 2017). NiTi/CoCrMo elektrotlar için elde edilen piklerin akım değerleri karşılaştırıldığında, en düşük akım değerine CoCrMo_{2,0} alaşım kaplı elektrodun, en yüksek akım değerine ise CoCrMo_{2,5} alaşım kaplı elektrodun sahip olduğu gözlenmiştir. Literatüre göre, alaşımın kristal yapısının daha sık ve düzenli istiflenmesine bağlı olarak kararlı ve fazladan pasif tabaka oluşumu ile gerçekleşen en düşük akım değerine sahip CoCrMo_{2,0} alaşım kaplamadaki yeterli ve homojen dağılmış molibden metalinin varlığı katkı yapmıştır. Dolayısıyla CoCrMo alaşım kaplamanın yzeyinde pasif bir tabaka oluşumuna katkı yaparak gözeneklerinin tabanında çözünen NiTi alaşımının çözeltiye geçmesini yavaşlattığı düşünölmektedir. Bu kapsamda, metalik karakterizasyon sonuçlarından elde edilen bulgular NiTi yzeyinin farklı bir alaşım tabaka ile kaplandığını açıkça göstermektedir.



Şekil 4.2. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo_{1.5}(—), NiTi/CoCrMo_{2.0}(—) ve NiTi/CoCrMo_{2.5}(—) elektrotların EDTA+Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde 5 mV/s tarama hızındaki LSV eğrileri

4.1.3. Elektrotların Mikroskopik Karakterizasyonu

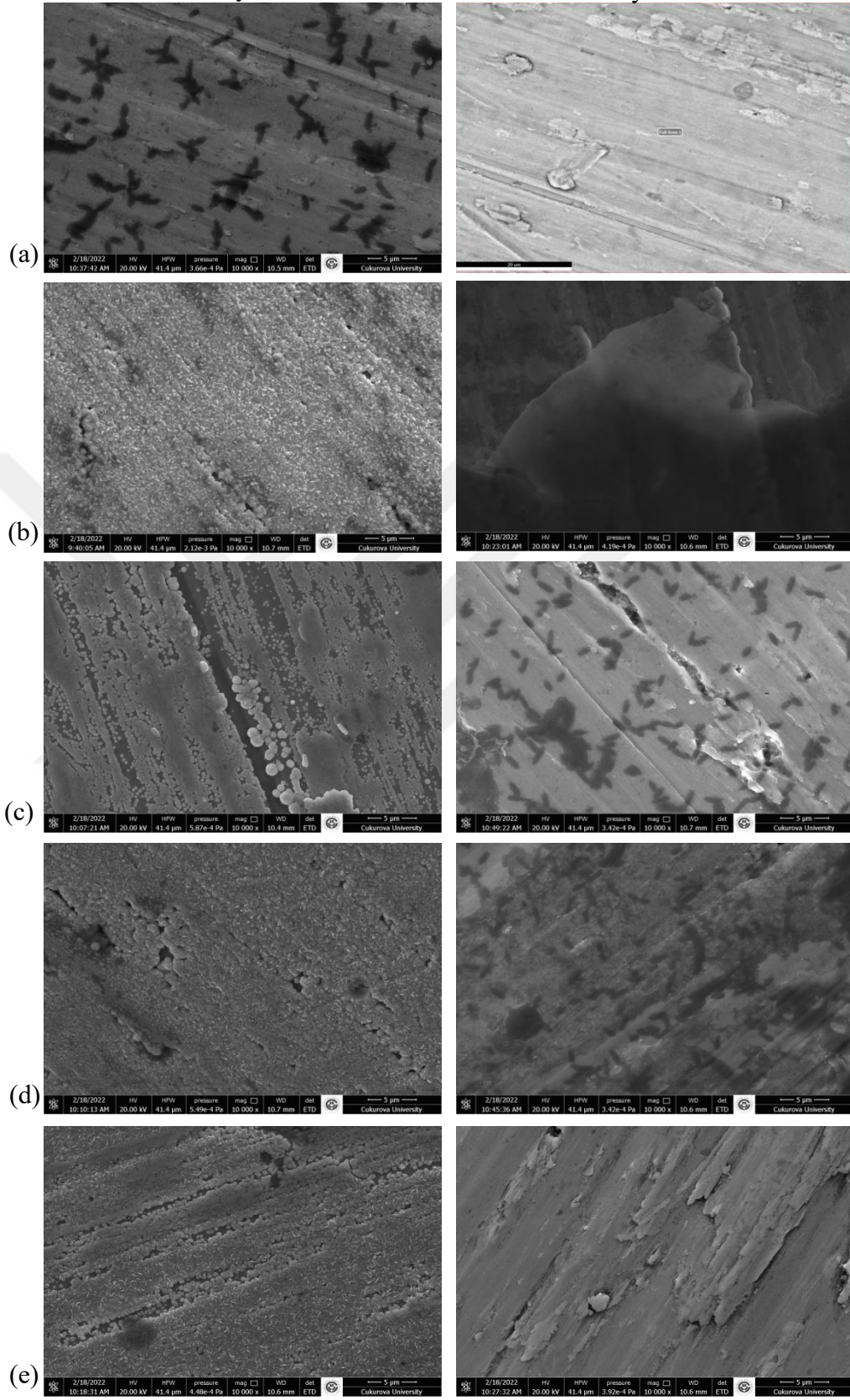
Şekil 4.3 sırasıyla, çıplak NiTi, NiTi/CoCr ve farklı molibden metali katkılı NiTi/CoCrMo elektrotların korozif öncesi ve sonrası SEM görüntülerini göstermektedir. Çıplak NiTi alaşımın kristal örgüsü düzgün yapılı ve homojen dağılmış nikel atomları belli bölgelerde görülmektedir. CoCr alaşım kaplama NiTi alaşım kristal yapısından CoCrMo alaşımların SEM görüntüsüne bakıldığında ise molibdat katkısının yüzeyde büyük değişikliklere neden olduğu ve alaşımın NiTi elektrot yüzeyinde taneli yapıda homojen kristaller şeklinde biriktiği görülmektedir. Literatürde döküm yöntemiyle üretilen CoCrMo alaşım kristal yapısı ile bu çalışmada NiTi alaşım yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplanan CoCrMo alaşımın kristal örgüsünün birbirinden oldukça farklı olduğu görülmüştür (Şap ve ark. 2013). NiTi alaşımın 360 saat yapay tükürük sonrası yüzeyinde bölgesel olarak çözünmelerin gerçekleştiği ve yüzey homojenliğinin bozulduğu gözlenmiştir. Şekil 4.3b’de SEM görüntüleri incelendiğinde, NiTi/CoCr elektrodun kristal örgüsünün NiTi alaşımdan oldukça farklı ve küçük taneli bir kristal örgüye sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca CoCr alaşım kaplamanın homojen

fakat gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. NiTi alaşım yüzeyinde oluşan CoCr alaşım kaplamanın 360 saat yapay tükürük korozif çözeltisi içerisine bırakıldıktan sonra büyük kısmının çözündüğü gözlenmiştir. Farklı molibden metali katkılı elde edilen NiTi/CoCrMo elektrotların SEM görüntülerinde alaşımların kristal örgü yapıları benzerlik gösterirken homojenliklerinin oldukça farklı olduğu görülmüştür. Buna göre CoCrMo kaplamaların kristal örgülerinin küresel yapıli taneciklerle oluştuğı, CoCrMo_{2,0} alaşım kaplamanın diğerlerine göre daha homojen ve sık istiflendiğı, gözenek yapısının daha az ve küçük olduğu gözlenmiştir. Bu elektrotların yapay tükürüğe bırakıldıktan sonraki görüntüleri incelendiğinde NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrotun korozyona karşı daha iyi bir performans sergilediğı gözlenmiştir.

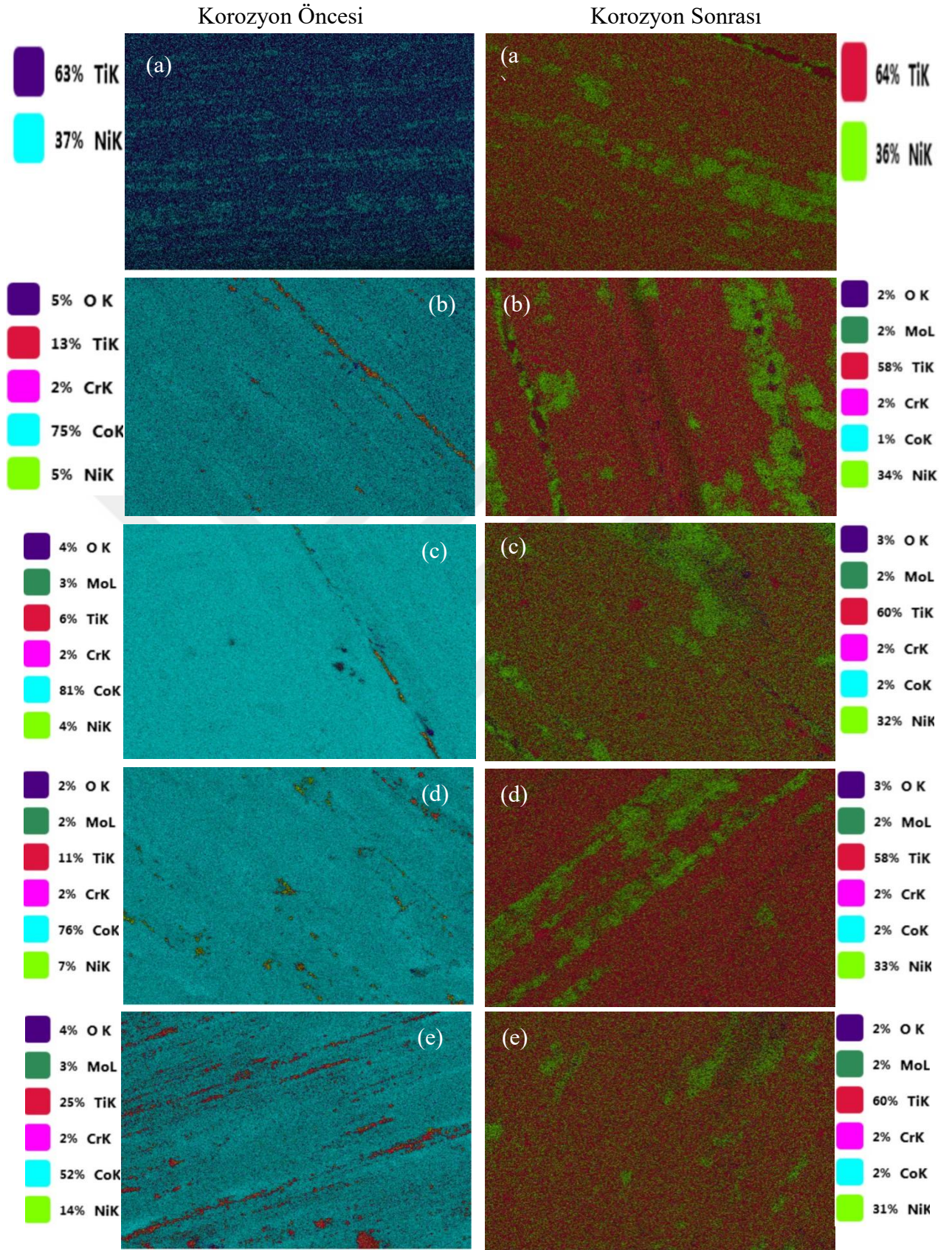
Şekil 4.4 korozif öncesi ve sonrası çıplak NiTi, NiTi/CoCr ve farklı molibden metali katkılı NiTi/CoCrMo elektrotların EDX kütlece yüzey elementel içeriklerini (%w/w) göstermektedir. Buna göre CoCr alaşım kaplama NiTi yüzeyini kapatmış olmakla birlikte gözenekli bir yapıya sahip olduğu yüzeyin Ni ve Ti miktarından anlaşılmaktadır. NiTi/CoCr elektrodun yapay tükürük içerisinde 360 saat kaldıktan sonraki EDX sonuçları CoCr alaşım kaplamanın büyük bir kısmının korozyona uğrayarak çözündüğü EDX yüzey elementel içeriklerinden anlaşılmaktadır. Farklı molibden metali katkılı CoCrMo alaşımların EDX yüzey elementel görüntülerine göre, alaşım sentez banyosunda molibden miktarı artıkça, alaşımdaki molibden miktarının pek değişmediğı, ancak elde edilen alaşımlardaki kobalt miktarının arttığı, ama alaşımın gözenek sayı ve büyüklüğünün arttığı gözlenmiştir. NiTi/CoCrMo elektrotların yapay tükürük içerisinde 360 saat kaldıktan sonraki EDX sonuçları ise NiTi yüzeyindeki CoCrMo alaşımların büyük bir kısmı korozyona uğramış olup, yüzey görüntülerine göre en iyi performansı NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrotun sergilediğı belirlenmiştir.

Korozyon Öncesi

Korozyon Sonrası

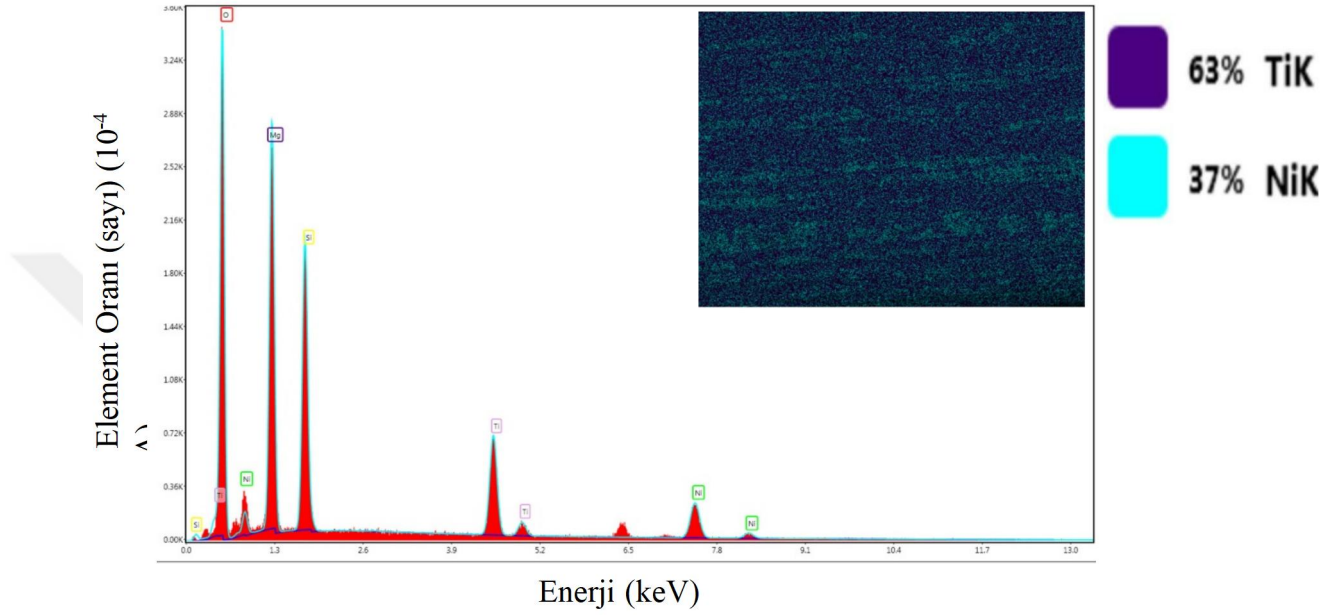


Şekil 4.3. NiTi(a), NiTi/CoCr(b), NiTi/CoCrMo_{1,5}(c), NiTi/CoCrMo_{2,0}(d) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(e) elektrotların korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri



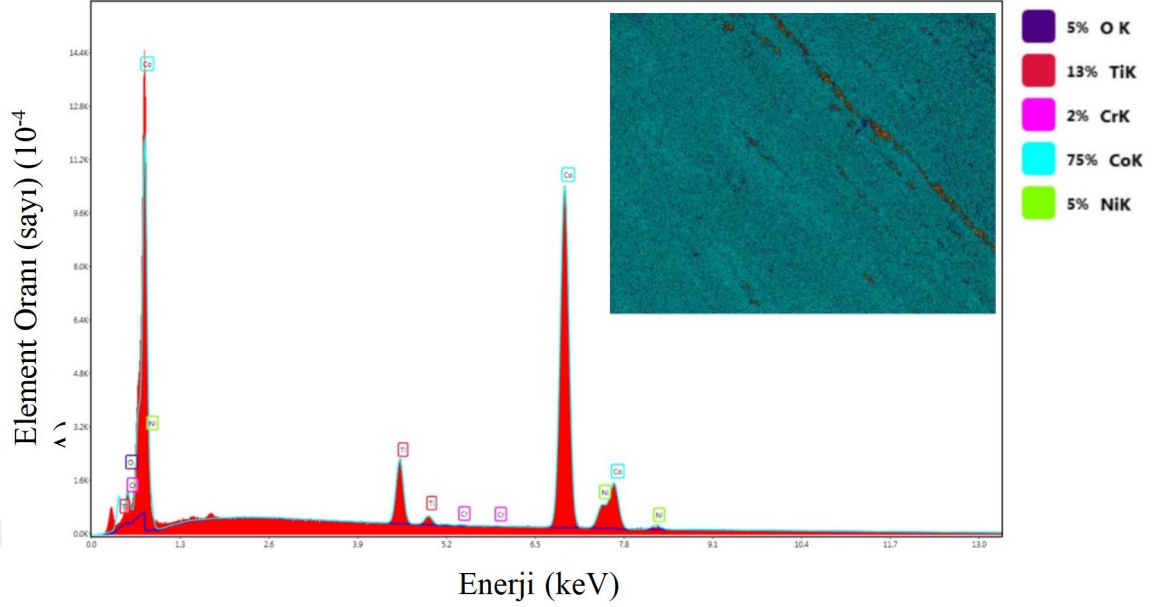
Şekil 4.4. NiTi(a), NiTi/CoCr(b), NiTi/CoCrMo_{1,5}(c), NiTi/CoCrMo_{2,0}(d) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(e) elektrotların korozyon öncesi ve sonrası EDX görüntüleri

NiTi alaşımlarının SEM kristal örgü yapısı görülmekte olup, EDX yüzey elementel sonuçlarına göre korozyon öncesi % 63 Ti ile % 37 Ni iken, yapay tükürük içerisinde 360 saat kaldıktan sonraki % 64 Ti ve % 36 Ni varlığı tespit edilmiştir (Şekil 4.5). Korozyon sonrası NiTi elektrotun yüzeyinde elementel dağılımın homojen olmadığı, korozyonun bölgesel gerçekleştiği gözlenmiştir.



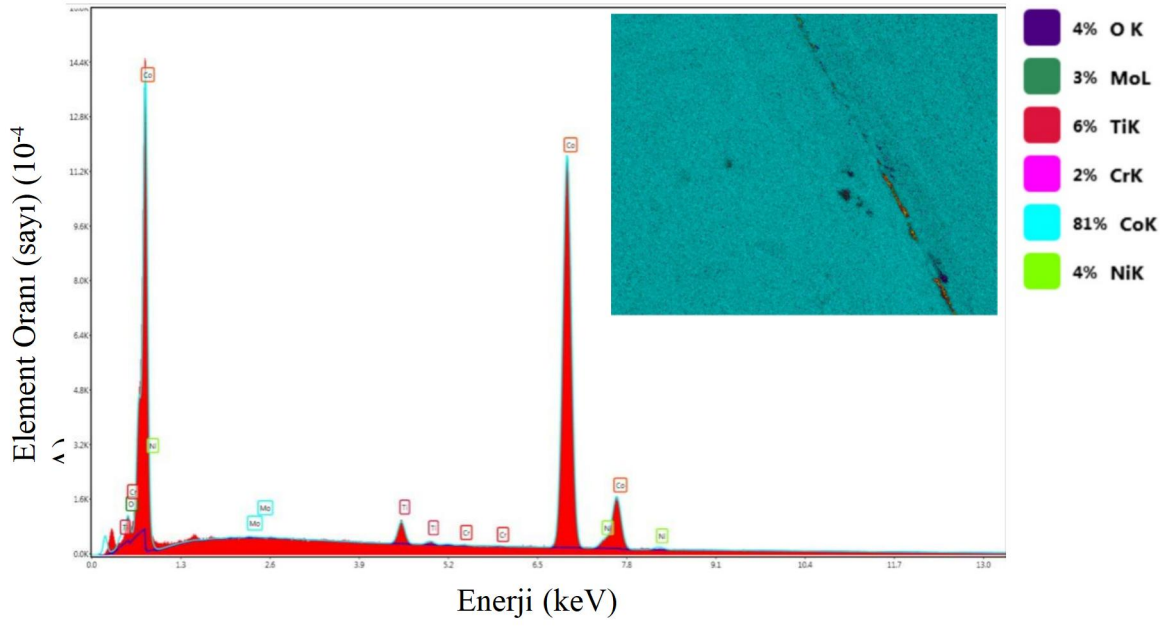
Şekil 4.5. Çıplak NiTi elektrotun görünür EDX spektrumu ve yüzey elementel içeriği (%w/w)

Şekil 4.6 NiTi/CoCr elektrotun korozyon öncesi EDX kütlece yüzey elementel içeriklerini (%w/w) göstermektedir. NiTi yüzeyinde kaplanan CoCr alaşım kütlece % 75 Co ve % 2 Cr içermektedir. Ayrıca % 13 Ti ile % 5 Ni elementlerinin varlığı alaşımların gözenekli bir yapıya sahip olduğunu yansıtmaktadır. Bu durum alaşımların kristal örgüsünde Ti elementinin belli bir çizgisel bölgede yoğunlaşmasından anlaşılmaktadır. % 5 oranındaki oksijen varlığı ise NiTi/CoCr elektrotun yüzeyinde oluşan oksit tabakasını işaret etmektedir. Bu oksit tabakalarının NiTi/CoCr elektrot yüzeyinde daha çok homojen bir dağılıma sahip olduğu gözlenmiştir.



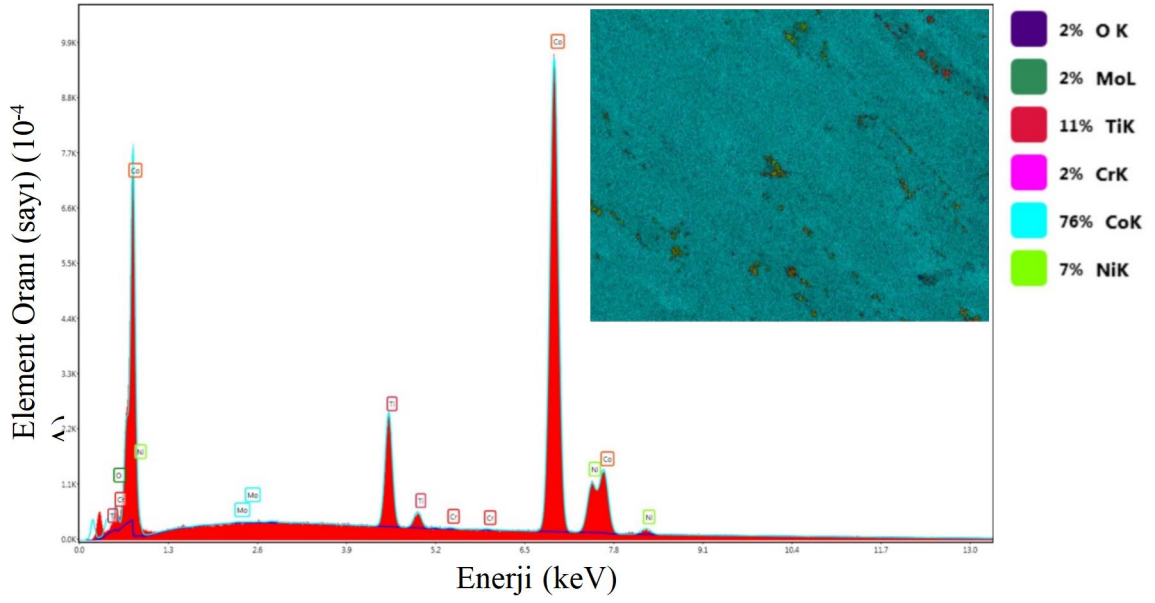
Şekil 4.6. Kaplama sonrası NiTi/CoCr elektrotun görünür EDX spektrumu ve yüzey elementel içeriği (%w/w)

Şekil 4.7 NiTi/CoCrMo_{1,5} elektrotun korozyon öncesi EDX kütlece yüzey elementel içeriklerini (%w/w) göstermektedir. NiTi yüzeyinde kaplanan NiTi/CoCrMo_{1,5} alaşım kütlece % 81 Co, % 2 Cr ve % 3 Mo içermektedir. Ayrıca kütlece % 6 Ti ile % 4 Ni elementlerin miktarı NiTi/CoCrMo_{1,5} elektrotun, NiTi/CoCr elektroda göre daha az gözenekli bir yapıya sahip olduğunu yansıtmaktadır. Bunun yanında alaşımda molibden elementinin varlığı alaşımdaki kobalt element miktarının artmasına neden olmuştur.



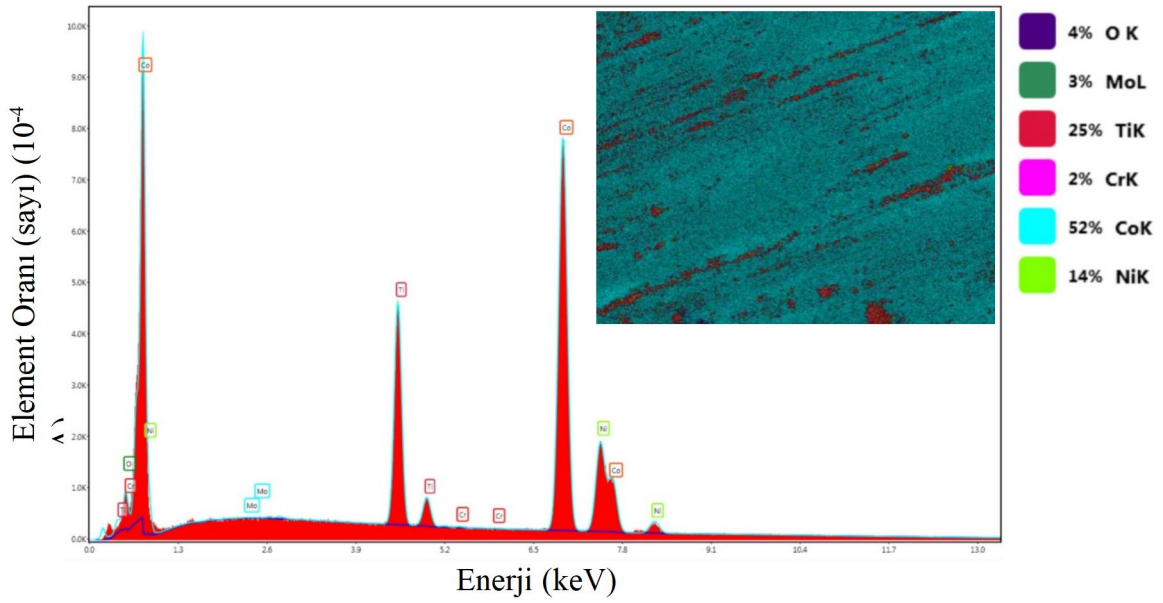
Şekil 4.7. Kaplama sonrası NiTi/CoCrMo_{1,5} elektrotun görünür EDX spektrumu ve yüzey elementel içeriği (%w/w)

Şekil 4.8 NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrotun korozyon öncesi EDX kütlece yüzey elementel içeriklerini (%w/w) göstermektedir. NiTi yüzeyinde kaplanan NiTi/CoCrMo_{2,0} alaşım kütlece % 76 Co, % 2 Cr ve % 2 Mo içermektedir. Ayrıca kütlece % 11 Ti ile % 7 Ni elementlerin miktarı NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrotun, NiTi/CoCrMo_{1,5} elektroda göre daha gözenekli bir yapıya sahip olduğunu yansıtmaktadır. Bunun yanında NiTi/CoCrMo_{2,0} alaşımında molibden elementinin miktarının NiTi/CoCrMo_{1,5} alaşıma göre azalması kobalt element miktarının azalmasına neden olmuştur.



Şekil 4.8. Kaplama sonrası NiTi/CoCrMo_{2.0} elektrotun görünür EDX spektrumu ve yüzey elementel içeriği (%w/w)

Şekil 4.9 NiTi/CoCrMo_{2.5} elektrotun korozyon öncesi EDX kütlece yüzey elementel içeriklerini (%w/w) göstermektedir. NiTi yüzeyinde kaplanan NiTi/CoCrMo_{2.5} alaşım kütlece % 52 Co, % 2 Cr ve % 3 Mo içermektedir. Kütlece % 25 Ti ile % 14 Ni elementlerinin yüksek miktarı, NiTi/CoCrMo_{2.5} elektrotun, hem NiTi/CoCrMo_{1.5} hem de NiTi/CoCrMo_{2.0} elektrotlara göre daha gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum alaşım kaplama banyosunda molibden derişiminin artması, NiTi yüzeyinde oluşan alaşımdaki kobalt iyonlarının indirgenmesini ve CoCrMo_{2.5} kristal örgüsünün sık istiflenmesini engellediği gözlenmiştir. Bu kapsamda NiTi alaşım yüzeyinde CoCrMo_{2.5} alaşımın elementel dağılımının homojen olmadığı EDX görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.9. Kaplama sonrası NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotun görünür EDX spektrumu ve yüzey elementel içeriği (%w/w)

Çizelge 1, çıplak NiTi, NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo_{1,5}, NiTi/CoCrMo_{2,0} ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların korozyon öncesi ve sonrası EDX ölçümlerinden elde edilen kütlece yüzde yüzey elementel içeriklerini göstermektedir. NiTi alaşım kristal yüzeyi büyük miktarı kobalt olmak üzere CoCr alaşım kaplama ile kaplanmıştır. Bu kaplamanın büyük miktarının korozyon sonrası çözündüğü, ancak elektrot yüzeyinde oksit tabakasının artması elektrot yüzeydeki oksijen miktarının artmasından anlaşılmaktadır. CoCrMo alaşımların EDX sonuçlarına bakıldığında ise, NiTi alaşım yüzeyinde kaplanan alaşımda kobalt element miktarının fazla olduğu, banyo çözeltisinde molibden miktarı arttıkça alaşımdaki kobalt miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Korozyon sonrası NiTi alaşım yüzeyinde kaplanan alaşımın elementlerinin miktarının hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. NiTi, NiTi/CoCr, NiTi/CoCrMo_{1,5}, NiTi/CoCrMo_{2,0} ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların EDX ölçümlerinden elde edilen yüzey elementel içeriği (%w/w)

Elektrotlar	%Ni	%Ti	%Co	%Cr	%Mo	%O
NiTi [#]	37,00	63,00				
NiTi*	36,00	64,00				
NiTi/CoCr [#]	6,49	5,67	84,69	0,10	-	3,05
NiTi/CoCr*	55,94	38,34	0,22	0,08	-	5,43
NiTi/CoCrMo _{1,5} [#]	2,39	1,84	93,62	0,07	0,10	1,97
NiTi/CoCrMo _{1,5} *	54,56	41,14	0,15	0,10	0,03	4,03
NiTi/CoCrMo _{2,0} [#]	9,62	7,03	81,49	0,10	0,05	1,72
NiTi/CoCrMo _{2,0} *	54,48	41,79	0,15	0,10	0,01	3,47
NiTi/CoCrMo _{2,5} [#]	17,1	13,67	65,61	0,08	0,03	3,51
NiTi/CoCrMo _{2,5} *	54,46	41,23	0,17	0,11	0,03	4,01

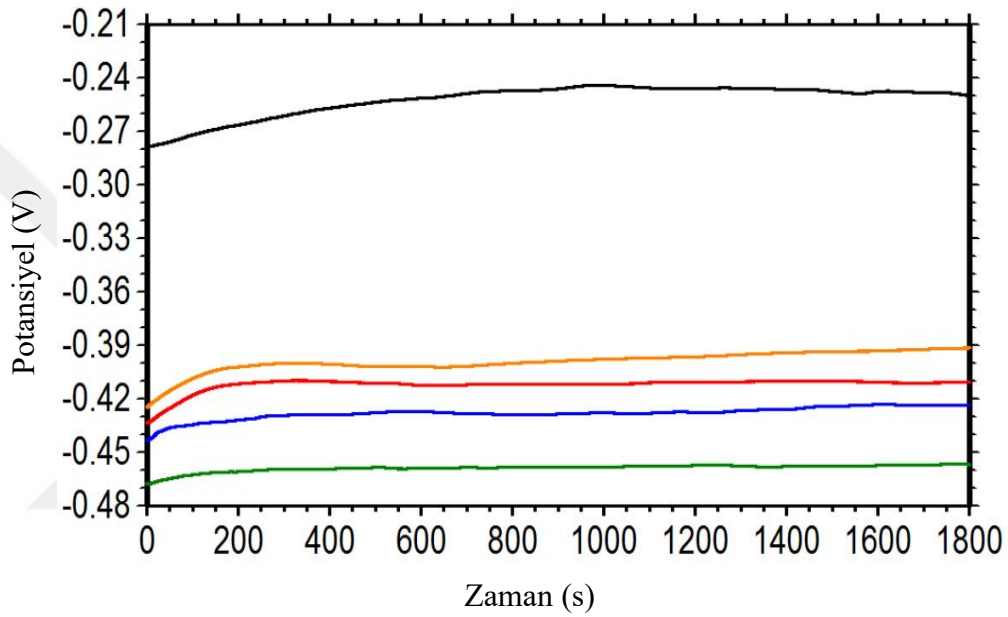
Yapay tükürük içerisinde daldırılmadan önce[#] ve daldırıldıktan 360 saat sonra*

4.1.4. Elektrotların Korozyon Performanslarının Belirlenmesi

4.1.4.1. Elektrotların Zamanla Açık Devre Potansiyeli Değişimi

Şekil 4.10 çıplak NiTi, NiTi/CoCr, NiTi/CoCrMo_{1,5}, NiTi/CoCrMo_{2,0} ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların koroziv ortama daldırıldıktan sonraki ilk 30 dakikalık sürede gerçekleşen açık devre potansiyel (E_{ocp}) değişimini göstermektedir. Eğriler incelendiğinde çıplak NiTi elektrotunun E_{ocp} değerlerinin NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo elektrotlara göre daha anodik bölgede olduğu görülmüştür. Ayrıca çıplak NiTi elektrotu için E_{ocp} değerlerinin kısa bir zaman içerisinde pozitif bölgeye yöneldiği ve elektrot yüzeyinin pasifleşmesine bağlı olarak yaklaşık 900 s sonra potansiyel değerlerin küçük değişimlerle stabil kaldığı gözlenmiştir. NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo elektrotlar koroziv ortama daldırıldıktan hemen sonra E_{ocp} değerlerinin anodik potansiyel bölgesine yönelmesi elektrotların yüzeyinin pasifleştiğini göstermektedir. NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotun E_{ocp} değerlerinin, çıplak NiTi ve diğer kaplı elektrotlara göre daha katodik bölgede olması yüzeyinde aktif bölge yapısına bağlı olarak, koroziv ortamda 30 dakika içerisinde daha fazla çözünmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer taraftan NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo_{1,5} ve NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrotların koroziv ortama

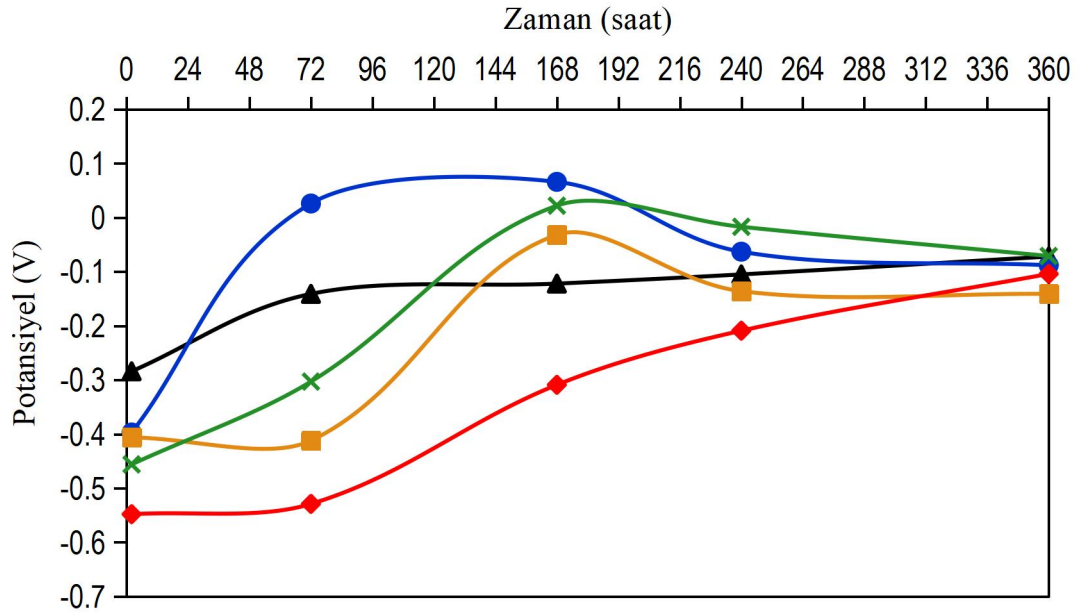
daldırıldıktan sonraki ilk 30 dakikalık süre sonunda E_{ocp} değerleri sırasıyla -0,423 V, -0,391 V ve -0,410 V olduğu gözlenmiştir. Buna göre NiTi/CoCrMo_{1,5} ve NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrotların E_{ocp} değerlerinin NiTi/CoCr elektroda göre daha anodik bölgeye kayması yüzeylerinde daha fazla oluşan pasif tabakalardan kaynaklanmaktadır. Bunun yanında NiTi elektrotların korozif ortamda kısa süre içerisinde hemen hemen sabit potansiyele ulaşması yüzeylerinde oksit tabakaların oluşumu ile pasifleşmesinden dolayıdır.



Şekil 4.10. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo_{1,5}(—), NiTi/CoCrMo_{2,0}(—) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan hemen sonra elde edilen açık devre potansiyel değişimleri

Şekil 4.11 çıplak NiTi, NiTi/CoCr, NiTi/CoCrMo_{1,5}, NiTi/CoCrMo_{2,0} ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların yapay tükürük içerisinde daldırıldıktan 2, 72, 168, 240 ve 360 saat sonra elde edilen E_{ocp} değişimini göstermektedir. Çıplak NiTi, NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo elektrotların korozif ortama daldırıldıktan sonraki 2., 72. ve 168. saatlerinde ölçülen E_{ocp} değerleri genellikle pozitif tarafa kaymıştır. Daha sonraki sürelerde çıplak NiTi ve NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrotların E_{ocp} değerleri artarken, diğer elektrotları azalmıştır. Bu kapsamda çıplak NiTi, NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo_{1,5}, NiTi/CoCrMo_{2,0} ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların yapay tükürük içerisinde daldırıldıktan 168 saat sonraki E_{ocp} değerleri sırasıyla -0,122; 0,066; -0,032; -0,309 ve 0,022 V olarak

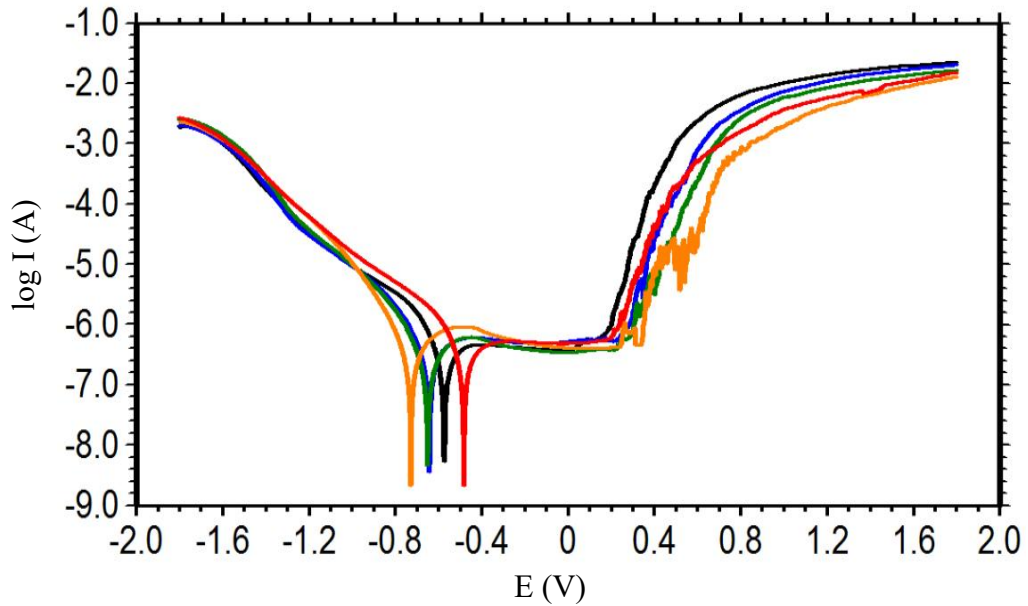
ölçülmüştür. Elektrotların potansiyel değerlerinin oldukça farklı olması yüzey kararlılıklarının birbirinden farklı olduğunu göstermektedir. Şekil 4. 10’da kaplanmış ve kaplanmamış NiTi elektrotların sahip oldukları E_{ocp} değerlerinin 360 saat sonra hepsinin anodik tarafa kayması, yüzeylerinin zamanla oksit tabakaların oluşumu ile ilişkilidir. Bu kapsamda 30 dakikalık ile 360 saat sonunda E_{ocp} değerleri sırayla NiTi elektrot için -0,251’den -0,072 V’a, NiTi/CoCr elektrot için -0,423’den -0,088V’a, NiTi/CoCrMo_{1,5} elektrot için -0,391’den -0,141V’a NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrot için -0,410’dan -0,104V’a ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrot için ise -0,457’den -0,071V’a yönelmesi yüzeylerinin pasifleştiklerini göstermektedir. Dolayısıyla elde edilen bu değerler bütün elektrotların yüzeylerinde zamanla korozyon hızının azaldığını yansıtmaktadır.



Şekil 4.11. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo_{1,5}(—), NiTi/CoCrMo_{2,0}(—) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan belli süreler sonra elde edilen açık devre potansiyel değişimleri

4.1.4.2. Elektrotların Tafel Ölçümleri

Şekil 4.12 çıplak NiTi, NiTi/CoCr, NiTi/CoCrMo_{1,5}, NiTi/CoCrMo_{2,0} ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların yapay tükürük içerisinde daldırıldıktan 360 saat sonra elde edilen Tafel eğrilerini göstermektedir. Çizelge 2'deki veriler Tafel eğimleri kullanılarak CHI 660B cihaz tarafından hesaplanmıştır. Bu kapsamda NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo elektrotların korozyon hızının (CR), çıplak NiTi elektrota göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu sonuç, CoCr ve CoCrMo alaşım kaplamaların NiTi elektrot yüzeyinde koruma özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir. Bilindiği üzere korozyon akımı (I_{kor}) ile korozyon hızı doğru orantılı olmasına rağmen, NiTi elektrotun I_{kor} değerinin, NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrotunkine göre daha düşük olması Tafel eğimlerinin geniş bölgeye yansımamasından kaynaklanmaktadır. Bu durum Şekil 4.12'de NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların eğrileri birbiri üzerine örtüşmesine rağmen hesaplanan sonuçların çok farklı olmasından da anlaşılmaktadır. Diğer taraftan NiTi/CoCrMo elektrotların (NiTi/CoCrMo_{2,0} hariç) hem I_{kor} hem de korozyon hızı NiTi/CoCr elektrota göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu kapsamda CoCr alaşımına Mo elementinin eklenmesi ile korozyon performansına olumlu katkı yaptığını göstermektedir. Bu katkı hem en düşük I_{kor} hem de en düşük korozyon hızına sahip olan NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrot için gözlenmiştir.



Şekil 4.12. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo_{1,5}(—), NiTi/CoCrMo_{2,0}(—) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 360 saat sonraki Tafel ölçümleri

Çizelge 4.2. NiTi, NiTi/CoCr, NiTi/CoCrMo_{1,5}, NiTi/CoCrMo_{2,0} ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların yapay tükürük içerisinde daldırıldıktan 360 saat sonraki Tafel eğrilerinden hesaplanarak elde edilen elektrokimyasal sonuçlar

Elektrotlar	E _{kor}	I _{kor} (μA)	CR(mm/yıl)
NiTi	-0,574	0,349	10,39
NiTi/CoCr	-0,643	0,330	6,05
NiTi/CoCrMo _{1,5}	-0,729	0,315	5,79
NiTi/CoCrMo _{2,0}	-0,483	0,388	7,12
NiTi/CoCrMo _{2,5}	-0,605	0,241	4,43

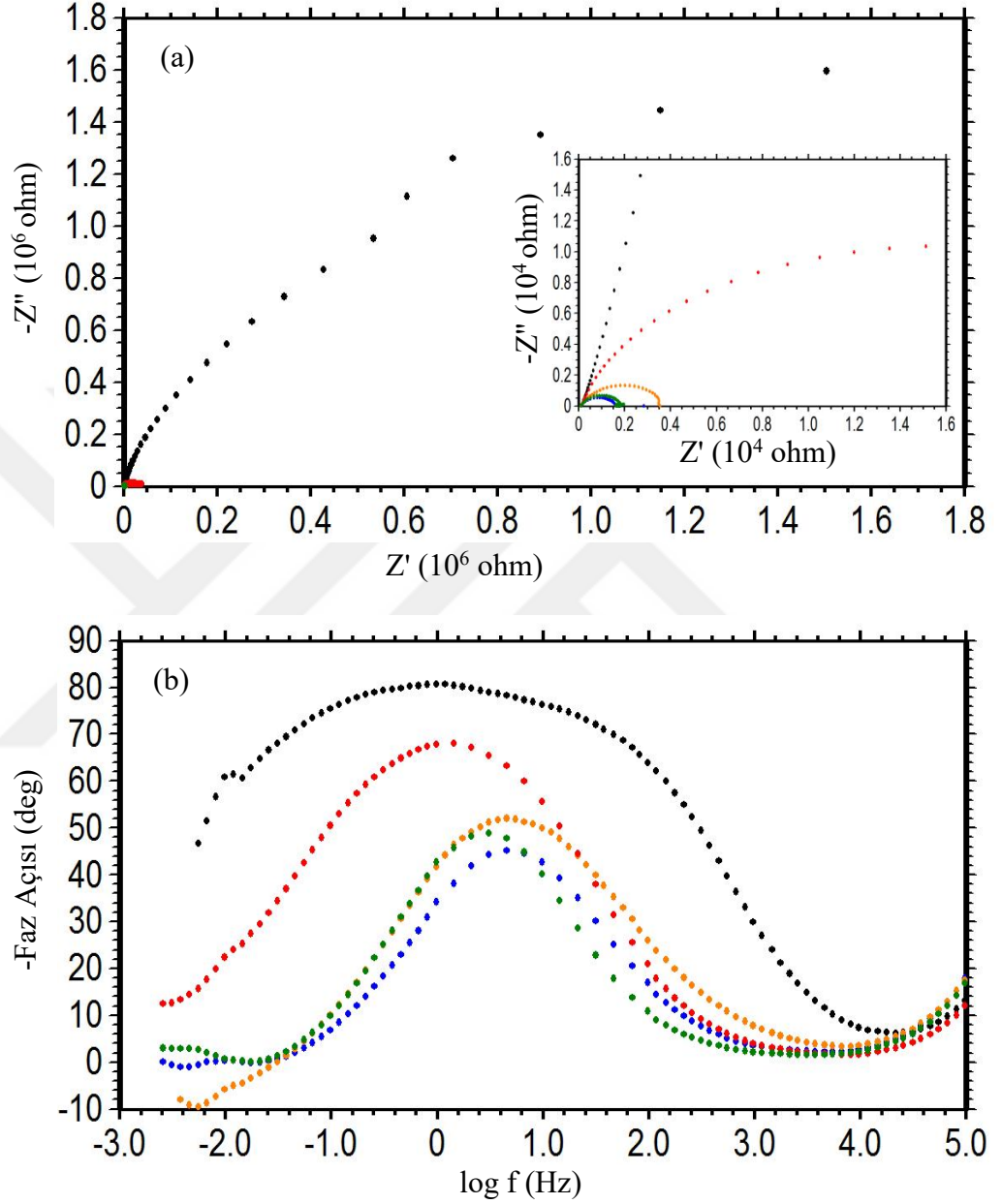
4.1.4.3. Elektrotların Empedans Ölçümleri

NiTi, NiTi/CoCr, NiTi/CoCrMo_{1,5}, NiTi/CoCrMo_{2,0} ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların yapay tükürük içerisinde daldırıldıktan 2., 96., 168., 240. ve 360. saatlerinde EIS sonuçları elde edilmiştir. Kaplamalı veya kaplamasız elektrotlar için zamana bağlı metal/çözelti arayüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal olayların yansımaları Nyquist ve Bode eğrileri ile açıklanacaktır. Nyquist eğrilerinde çıplak ve/veya kaplamalı yüzeyler için elde edilen bir veya daha fazla basık yarım dairelerin çaplarının toplamı korozyon performansı hakkında bilgi veren polarizasyon direncinin (R_p) büyüklüğünü göstermektedir. Aynı şekilde Bode eğrilerinde de faz açısının büyüklüğü korozyon direncinin büyüklüğünü ifade etmektedir. Nyquist grafiklerinde yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine doğru uzanan yarım daireler kaplama direnci (R_{kap}), oksit tabaka direnci (R_o), yük transfer direnci (R_{ct}) ve difüz tabaka (R_d) dirençlerinin toplamını veren polarizasyon direncini (R_p) temsil etmektedir. Bu yarım dairelerin büyüklüğü ise elektrot yüzeyinin antikoroziv özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Nyquist diyagramları ve Bode (faz açısı-logf) grafikleri metal/çözelti arayüzeyindeki her türlü tabaka ve/veya kaplamaların gözeneklerinin tabanında gerçekleşen çözünmenin büyüklüğü R_p ile ifade edilmektedir (Walter, 1986).

Şekil 4.13 çıplak NiTi, NiTi/CoCr, NiTi/CoCrMo_{1,5}, NiTi/CoCrMo_{2,0} ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların yapay tükürük içerisinde daldırıldıktan 2 saat sonra elde edilen EIS verilerinin grafiklerini göstermektedir. Yüksek frekans bölgesinde NiTi için yarım daireye karşılık gelen $R_p=R_{ct}+R_o+R_d$ ve NiTi/CoCrMo_{2,0} için ise $R_p=R_{ct}+R_{kap}+R_o+R_d$ ile düşük frekans bölgesinde doğrusal bir kısım gözlenmiştir. Bu

doğrusal kısım elektrot yüzeyinde etkili bir tabakanın varlığını ifade etmektedir. NiTi elektrot yüzeyinde oksit tabakaların ve NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrotun ise alaşım ve oksit tabakaların gözeneklerinden metal yüzeyine difüzlenen H⁺ iyonları metal yüzeyine ulaştıklarında indirgenerek katodik reaksiyonu oluştururken, yük dengliği için anodik reaksiyonu ise metal(ler) oksidasyonu oluşturacaktır. Dolayısıyla NiTi yüzeyine difüzlenen iyonlar hem anodik hem de katodik reaksiyonların hızlarını belirlemektedir. Bu kapsamda kaplamalı veya kaplamasız NiTi alaşımların çözünmesini anodik tepkime oluşturduğuna göre, korozyon hızını NiTi yüzeyine difüzlenen iyonların miktarı belirleyecektir. Bunun yanında alaşımın çözünmesi ile oluşacak olan korozyon ürünleri çözeltiye doğru difüze olacaktır. Ancak yüzeylerinde NiTi elektrot için oksit, NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrot için ise alaşım kaplamanın kararlı ve az gözenekli bir tabaka oluşturması durumunda, korozyon ürünlerinin metal/çözelti arayüzeyi boyunca tabakaların gözeneklerinden çözeltiye doğru difüze olması daha zor olacaktır. Dolayısıyla difüzyon olayı bu tabakaların gözeneklerinin imkân tanıdığı ölçüde gerçekleşecektir. Buna göre NiTi yüzeyindeki oksit tabakaların, NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrottaki kaplamanın gözeneklerinin korozyon ürünleri tarafından tıkanması Nyquist eğrilerine difüzyon kontrollü yük transfer prosesini ifade eden doğrusal kısım yansıyacaktır. NiTi/CoCr, NiTi/CoCrMo_{1,5} ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların eğrileri incelendiğinde, polarizasyon direncini (R_p) temsil eden birbirinden ayrılmış yüksek frekans bölgesi ve düşük frekans bölgesinde olmak üzere iki yarım daire gözlenmiştir. Çıplak NiTi elektrot için yüksek frekans bölgesindeki bu yarım daire R_{ct} , düşük frekans bölgesindeki yarım daire ise R_o ve R_d dirençlerini temsil etmektedir. CoCr ve CoCrMo kaplı NiTi elektrotlar için yüksek frekans bölgesindeki bu yarım daire R_{ct} , düşük frekans bölgesindeki yarım daire ise R_o , kaplama direnci (R_{kap}) ve R_d dirençlerini temsil etmektedir. Kaplamalı ve kaplamasız bu yarım dairelerin çaplarının toplamı ise R_p direncine eşittir. Bu kapsamda yapay tükürük içerisinde daldırılıp 2 saat sonra elde edilen ölçümlere göre en yüksek R_p değerine çıplak NiTi elektrotun sahip olduğu gözlenmektedir. Bu durum başlangıçta korozif ortama karşı NiTi yüzeyinin daha kararlı oksit tabakası ile kaplı olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan NiTi elektrottan sonra en büyük dirence NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrotun, en düşük dirence ise NiTi/CoCr elektrotun sahip olduğu gözlenmiştir. Faz açısı-logf grafikleri incelendiğinde, NiTi elektrot yaklaşık 80° ile en yüksek faz açısına sahip iken daha sonra ise NiTi/CoCrMo_{2,0}

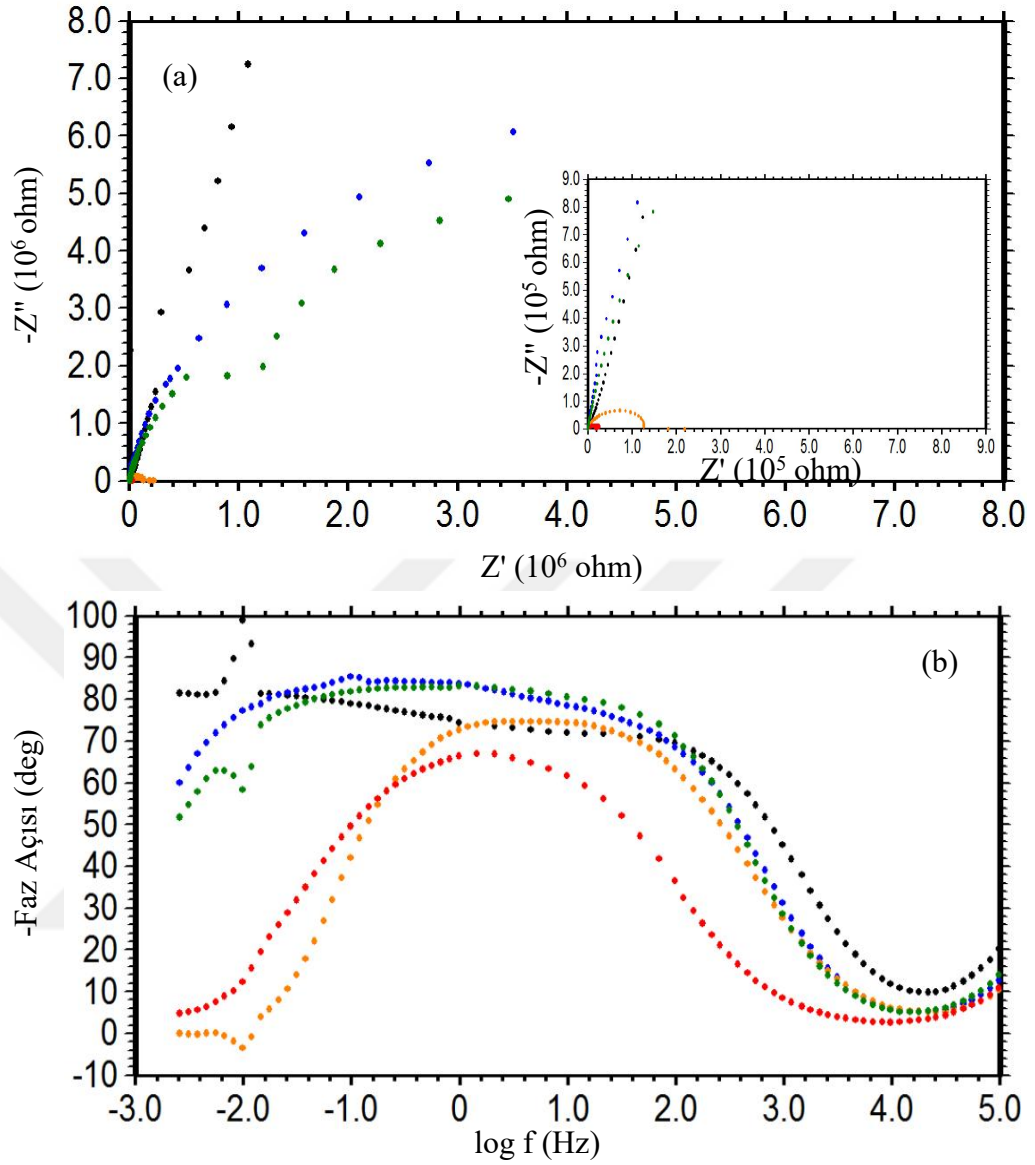
elektrotun yaklaşık $68,3^\circ$ ile kaplamalı elektrotlar arasında en yüksek faz açılı olduğu görülmüştür (Walter, 1986).



Şekil 4.13. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo_{1,5}(—), NiTi/CoCrMo_{2,0}(—) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 2 saat sonraki (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

Şekil 4.14’de görüldüğü gibi yapay tükürük içerisinde 96 saatlik daldırma süresi sonrası NiTi, NiTi/CoCr, NiTi/CoCrMo_{1,5}, NiTi/CoCrMo_{2,0} ve NiTi/CoCrMo_{2,5}

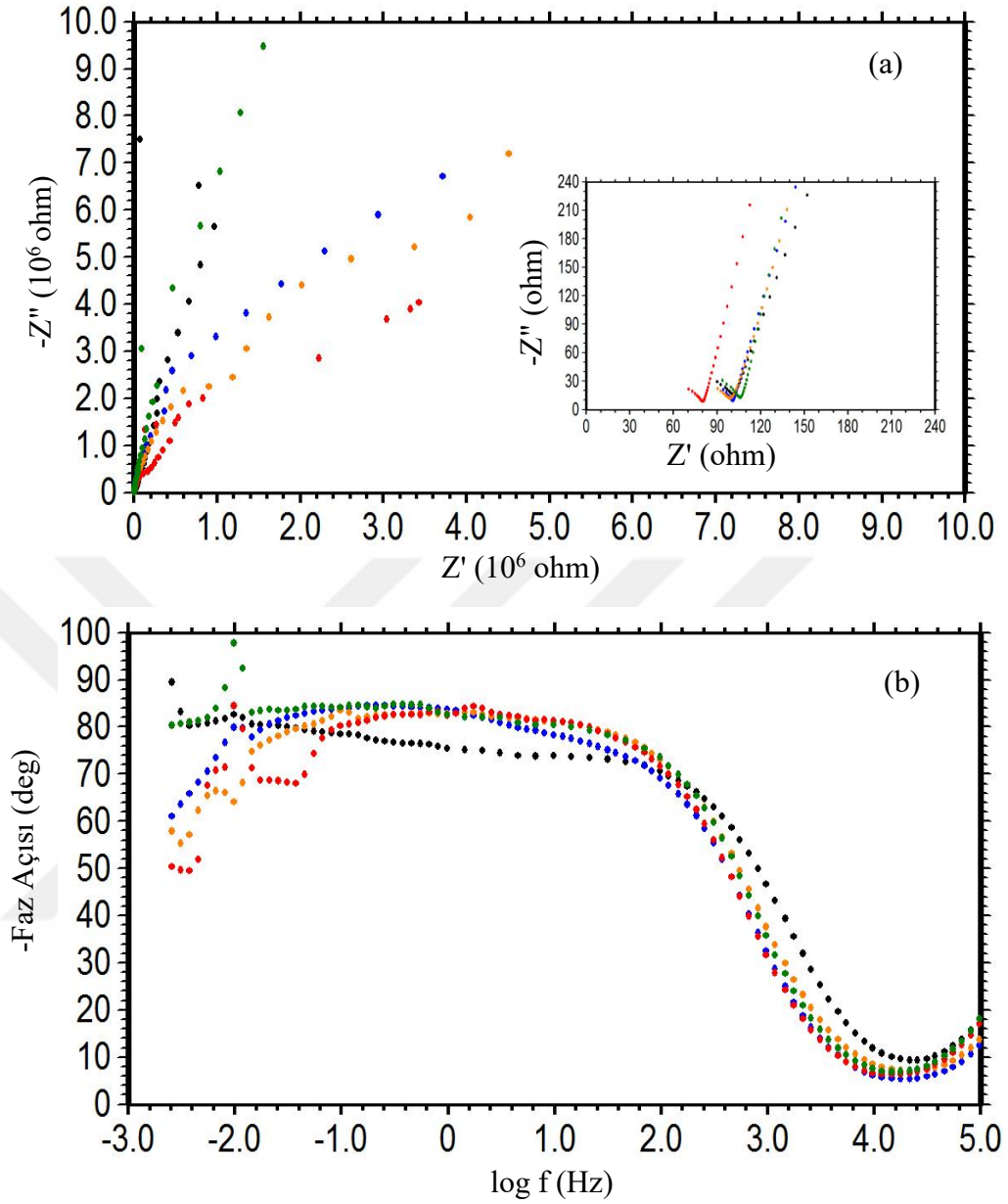
elektrotların E_{ocp} değerleri sırasıyla -0,243; 0,084; -0,412; -0,529 ve -0,303 V olarak okunmuştur. NiTi/CoCrMo_{1,5} elektrot için yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine 2 saatlik eğrilere göre büyüklükleri farklı iki farklı yarım daire uzanmıştır. Diğer kaplamalı elektrotların eğrilerinde, yüksek frekans bölgesinde metal/çözelti arayüzeyinde bir dirence karşılık gelen bir yarım daire gözlenmiştir. Bu yarım daireler çıplak NiTi elektrot için $R_{ct} + R_o + R_d$, alaşım kaplamaların gözenekleri içinde $R_{ct} + R_{kap}$, elektrotların yüzeyindeki Ti/Cr/Ni/Mo oksit tabakaların (R_o) ve R_d 'nin oluşturduğu dirençlerin toplamı olan R_p 'yi vermektedir. Bu elektrotların Nyquist eğrilerinin düşük frekans bölgesinde Warburg empedansı olarak bilinen doğrusal kısım gözlenmiştir. Bu doğrusal kısım NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotları için yeni ortaya çıkmış olup, yüzeylerinde oluşan kararlı oksit tabakaları yansıtmaktadırlar.



Şekil 4.14. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo_{1,5}(—), NiTi/CoCrMo_{2,0}(—) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 96 saat sonraki (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

Şekil 4.15’de elektrotların 168 saatlik daldırma sonrası yüksek frekans bölgesinde R_p ’ye karşılık gelen bir yarım daire, düşük frekans bölgesinde ise doğrusal bir kısım gözlenmiştir. NiTi, NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların yüksek frekans bölgesindeki yarım daireye karşılık gelen R_p değerleri 96 saate göre düşerken, NiTi/CoCrMo_{1,5} ve NiTi/CoCrMo_{2,0} elektrotlarındaki artmıştır. Yüksek frekans bölgesine karşılık gelen R_p değerlerinin düşmesinin nedeni, elektrotların yüzeylerinde zamanla

oksit tabakaların oluşumunun artması ile artan direncin düşük frekans bölgesinde gözlenen Warburg empedansına yansımından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan elektrotların hepsinin yüzeylerinde yeni oksit tabakaların oluşumuna bağlı olarak doğrusal kısımların eğimleri artmıştır. Bu durum elektrotların yüzeylerindeki tabakaların kararlılıklarının arttığını ve korozyona karşı dirençlerinin büyüdüğünü ifade etmektedir. Şekil 4.15’de NiTi/CoCrMo_{1,5} elektrot için yapay tükürük içerisinde 168 saat sonra düşük frekans bölgesinde doğrusal kısmın gözlenmesi, yeni oksit tabakaların oluşumunun yanında, korozyon ürünlerinin alaşım kaplamaların gözeneklerinde birikerek ek bir difüzyon direncinin belirtilerini ortaya koymaktadır. Elektrotların Bode eğrilerinden faz açısı-logf grafikleri incelendiğinde, kaplamalı ve kaplamasız NiTi elektrotların düşük frekans bölgesinde faz açılarının yaklaşık 70° üzerinde olması, difüzyon denetimli Warburg empedansının varlığını göstermektedir.

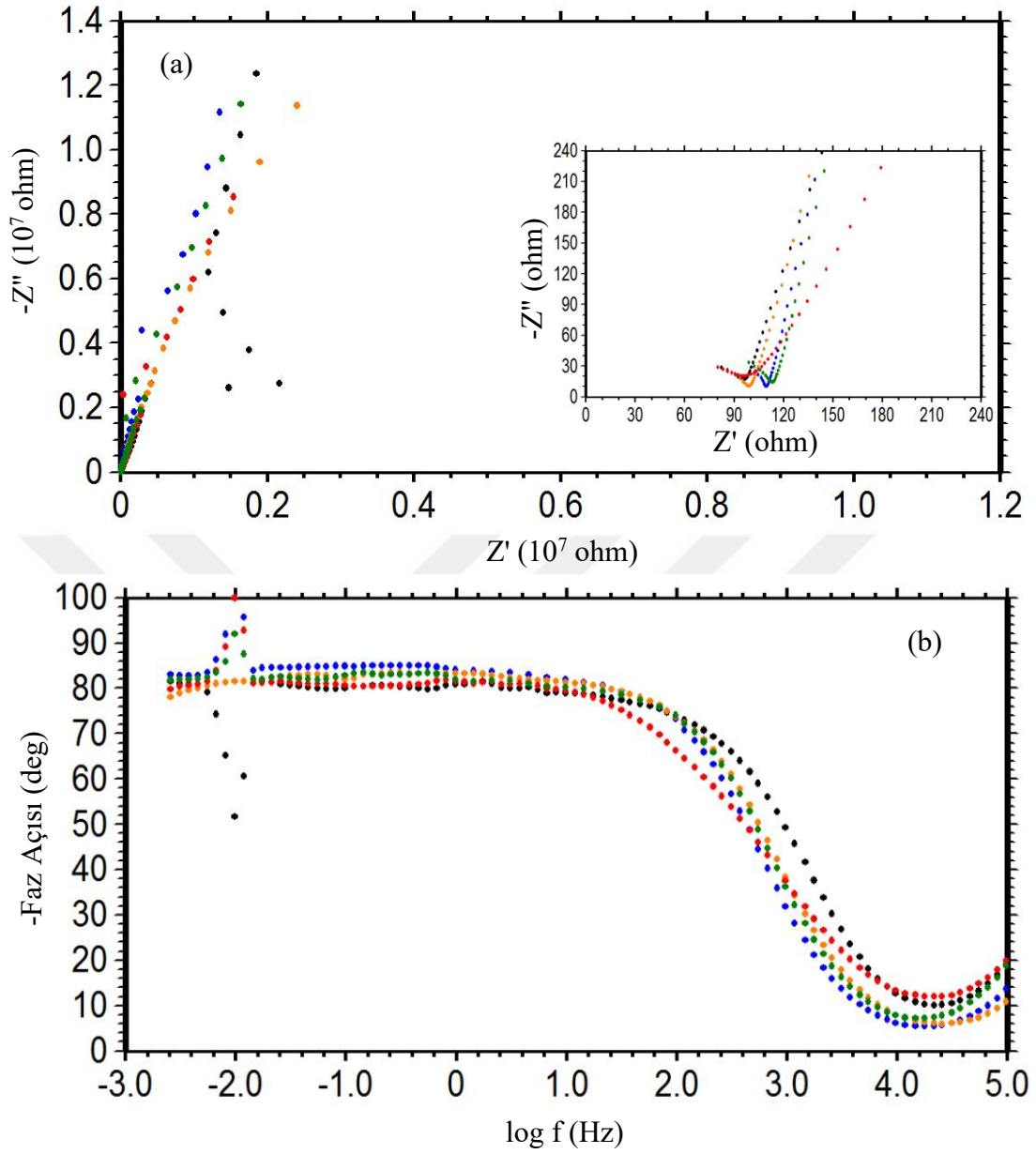


Şekil 4.15. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo_{1,5}(—), NiTi/CoCrMo_{2,0}(—) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonraki (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

Şekil 4.16'de görüldüğü gibi yapay tükürük içerisinde 240 saatlik daldırma süresi sonrası NiTi, NiTi/CoCr, NiTi/CoCrMo_{1,5}, NiTi/CoCrMo_{2,0} ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların Nyquist ve Bode eğrilerini göstermektedir. NiTi, CoCr ve CoCrMo alaşım kaplamalı NiTi elektrotların yüksek frekans bölgesinde R_p 'ye karşılık gelen bir yarım daire, düşük frekans bölgesinde ise doğrusal bir kısım gözlenmiştir. Düşük frekans bölgesindeki R_p direnci çıplak NiTi elektrot için düşerken, CoCr ve CoCrMo alaşım

kaplı NiTi elektrotlar için artmıştır. Bu davranış NiTi elektrotun yüzeyindeki bir kısım oksit tabakaların bozunması, alaşım kaplı elektrotların yüzeyinde yeni oksit tabakaların oluşumuna ışık tutmaktadır. Bu süre içerisinde NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotun en yüksek R_p direncine sahip olması, alaşımdaki Mo elementinin korozyon performansına olumlu katkısını göstermekle birlikte bu katkı da molibden oksitten kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan düşük frekans bölgesinde var olan doğrusal kısımların eğimi NiTi elektrot için azalırken, diğer kaplı elektrotlar için artması, elektrotların yüksek frekans bölgesindeki R_p davranışlarına yönelik açıklamaları desteklemektedir.

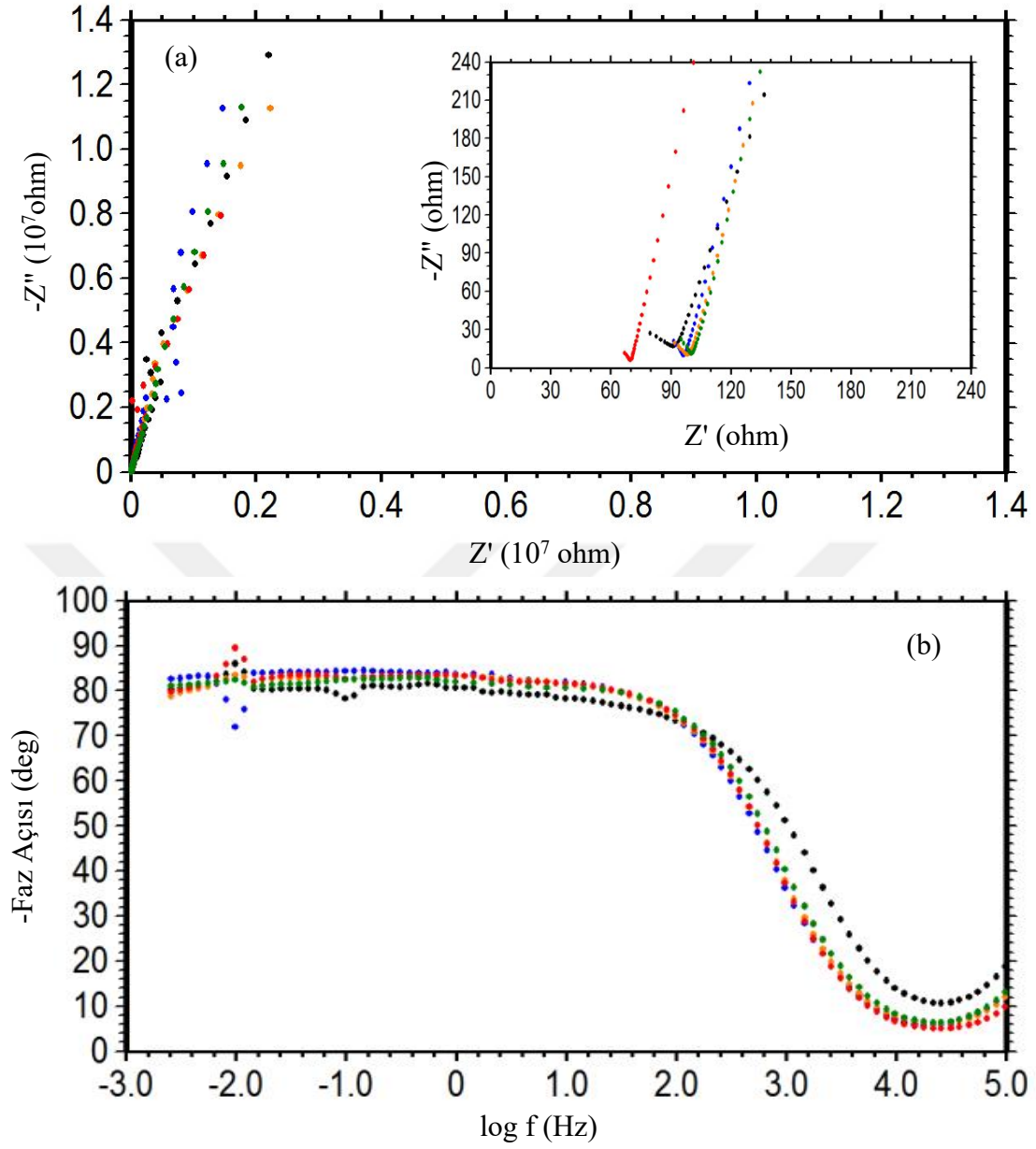




Şekil 4.16. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo_{1,5}(—), NiTi/CoCrMo_{2,0}(—) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 240 saat sonraki (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

Şekil 4.17’de gibi yapay tükürük içerisinde 360 saatlik daldırma süresi sonrası NiTi, NiTi/CoCr, NiTi/CoCrMo_{1,5}, NiTi/CoCrMo_{2,0} ve NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri verilmektedir. NiTi elektrotun yüksek frekans bölgesindeki yarım daireye karşılık gelen R_p direncinin düşmesi yüzeyindeki oksit tabakaların bozunması ile alaşımın çözünmesi ile korozyon direncinin düştüğünü göstermektedir.

Bu durum NiTi elektrotların düşük frekans bölgesindeki Warburg empedansını yansıtan doğrusal kısmın eğiminin azalması, yüzeyindeki oksit tabakaların bir kısmının korozyona uğradığını göstermektedir. Bunun yanında hem CoCr ve hem de CoCrMo alaşım kaplamalı NiTi elektrotların yüksek frekans bölgesinde R_p 'ye karşılık gelen yarım dairelerin 240 saatlik daldırmaya göre düşmesi, alaşım kaplamaların ve yüzeylerindeki oksit tabakaların bir kısmının çözünmesine karşılık gelse de bu elektrotlar için düşük frekans bölgesinde gözlenen doğrusal kısımların varlığı ile faz açılarının oldukça yüksek olması hala korozyon dirençlerinin büyüklüğünü göstermektedir. Yapay tükürük içerisinde 360 saat daldırmadan sonra en yüksek korozyon performansına NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotun, daha sonra ise NiTi/CoCrMo_{1,5} elektrotun sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.17. NiTi(—), NiTi/CoCr(—), NiTi/CoCrMo_{1,5}(—), NiTi/CoCrMo_{2,0}(—) ve NiTi/CoCrMo_{2,5}(—) elektrotların yapay tükürük çözeltisine daldırıldıktan 360 saat sonraki (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

1. NiTi elektrot yüzeyine homojen ve az gözenekli CoCr alaşım kaplamanın düşük akım değerlerinde sentezlenebildiği gözlenmiştir. Dolayısıyla alaşım kaplama için uygun akım değerlerinin belirlenmesi gerektiği saptanmıştır.
2. NiTi elektrot yüzeyine kronopotansiyometri tekniği ile sentezlenen CoCr kaplamaların potansiyel değerlerinin kısa sürede stabil olması, kaplamaların homojen dağılımını işaret etmektedir.
3. NiTi elektrot yüzeyine kaplanan CoCr ve CoCrMo alaşımların daha çok kobalt elementi içerdiği tespit edilmiştir.
4. CoCrMo alaşım kaplama banyosunda molibden derişiminin artması, CoCrMo alaşım kaplamadaki kaplanan molibden element miktarının azalmasına neden olduğu SEM-EDX sonuçlarından anlaşılmıştır.
5. CoCrMo alaşım kaplama banyosunda molibden derişiminin artması, CoCrMo alaşım kaplamanın kobalt element miktarının azalmasına ve alaşımın daha gözenekli bir yapıya sahip olmasına neden olduğu SEM-EDX sonuçlarından anlaşılmıştır.
6. CoCrMo alaşım kaplama banyosunda molibden derişiminin artması, CoCrMo alaşım kaplamadaki kaplanan krom elementi miktarına etki etmediği tespit edilmiştir.
7. SEM-EDX sonuçlarına göre, korozyon sonrası NiTi elektrot yüzeyinde en fazla kaplama ve oksit tabakanın NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrot yüzeyinde kaldığı gözlenmiştir.
8. Yapay tükürük içerisinde daldırılan elektrotların başlangıçta açık devre potansiyeli, çıplak NiTi elektrodunki en anodik, NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotunki ise en katodik tarafta olduğu gözlenmiştir.
9. Yapay tükürük içerisinde daldırılan NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotun 360 saat sonra açık devre potansiyelinin yüzeyinin pasifleşmesine bağlı olarak en anodik tarafta olduğu gözlenmiştir.
10. Yapay tükürük içerisinde daldırılan NiTi/CoCrMo_{2,5} elektrotun 360 saat sonra elde edilen Tafel eğrilerinden en düşük I_{kor} ve korozyon hızı değerine sahip olduğu gözlenmiştir.
11. Yapay tükürük içerisinde daldırılan çıplak NiTi elektrotun empedans ölçümlerine göre, zamana bağlı olarak korozyon performansının azaldığı tespit edilmiştir.

12. Yapay tükürük içerisinde daldırılan NiTi/CoCr ve NiTi/CoCrMo elektrotların empedans ölçümlerine göre, zamana bağlı olarak korozyon performanslarının arttığı tespit edilmiştir.
13. Yapay tükürük içerisinde daldırılan kaplamalı ve kaplamasız elektrotların 360 saat sonra elde edilen empedans ölçümlerine göre, korozyon olayının yüzeylerindeki tabakalar itibari ile difüzyon denetimli olduğu tespit edilmiştir.
14. Yapay tükürük içerisinde daldırılan kaplamalı ve kaplamasız elektrotların 360 saat sonraki açık devre potansiyel, Tafel ve empedans gibi farklı elektrokimyasal ölçüm tekniklerine göre, CoCr alaşıma eklenen Mo elementin korozyon performansın gelişimine olumlu katkı yaptığı tespit edilmiştir.
15. Farklı biyouyumlu alaşımlara eklenecek Mo elementinin korozyon performansına olumlu katkı yapacağı düşünülmektedir.
16. Dişçilikte oldukça fazla kullanılan paslanmaz çelik yüzeyi CoCr alaşım kaplanarak korozyon performansının incelenmesi anlamlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Akdağ, A. ve Özyılmaz, A.T., 2017. Poly(N-methylpyrrole) Film on ZnNi Plated Carbon Steel Electrode. **Acta Chimica Slovenica**, 64 (2), 312-318.
- Ateş Göktepe, İ., 2007. Temel Metal Alaşımı ve Alaşımlardan Salınan Elementlerin Hücre Metabolizması Üzerine Etkisi. Ankara Üniversitesi. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Ankara.
- Branzoi, I.V., Lordoc, M., Branzoi, F., Vasiluscu-Mirea, R., Sbarcea, G., 2010. Influence of diamond-like carbon coating on the corrosion resistance of the NiTiNol shapememory alloy. **Surf. Interface Anal.**, 42, p. 205-509.
- Bagotsky, V.S., 2005. **Fundamentals of Electrochemistry**. John Wiley & Sons, Inc.
- Chen, Z.H., Liu, L., Mao, Y.J., 2007. Effect of aurum coating on corrosion resistance of Ni-Cr alloy. **Zhonghua Kou Qiang Yi Xue Za Zhi**, 42, 118-121.
- Chen, Q., Thouas, G.A., 2015. Metallic implant biomaterials. **Mater. Sci. Eng. R.**, 87, 1-57.
- Chrzanowski, W., Walke, W., Armitage, D.A., Knowles, J.C., 2008. Study on bioactivity of NiTiNol after surface treatment, **Archives of Materials Science and Engineering**, 31, 5-8.
- Coskun, M.I., Karahan, I.H., 2018. Modeling corrosion performance of the hydroxyapatite coated CoCrMo biomaterial alloys. **J. Alloys Compd.**, 745, 840-848.
- Erbil, M., 2012. **Korozyon: İlkeler - Önlemler**. Korozyon Derneği, Ankara, Türkiye.
- Gezerman, A.O., 2007. Nikel kaplama banyolarının karakteristiklerinin incelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Hou, B., Li, X., Ma, X., Du, C., Zhang, D., Zheng, M., Xu, W., Lu, D., Ma, F., 2017. The cost of corrosion in China. **npj Materials Degradation**, 1(1), 4.
- Jiang, M., Ma, C., Xia, F., Zhang, Y., 2016. Application of artificial neural networks to predict the hardness of Ni-TiN nanocoatings fabricated by pulse electrodeposition. **Surf. Coat. Tech.**, 286, 191-196.
- Kansu, G., Aydin, A.K., 1996. Evaluation of the biocompatibility of various dental alloys: Part 2-Allergenic potentials. **Eur. J. Prosthodont Restor. Dent.**, 4(4), 155-61.
- Kazimierzczak, H., Ozga, P., Świątek, Z. ve Bielańska, E., 2013. Characterisation of Zn-Mo alloy layers electrodeposited from aqueous citrate solution. **Journal of Alloys and Compounds**, 578 : 82-89.
- Koch, G.H., Brongers, M.P.H., Thompson, N.G., Virmani, Y.P., Payer, J.H., 2001. Corrosion costs and preventive strategies in the United States.
- Koch, G.H., Brongers, M.P.H., Thompson, N.G., Virmani, Y.P., Payer, J.H., 2002. Cost of Corrosion Supplement.
- Li, P., Luo, Z., Li, X., Wang, R., Chen, H., Zhao, Y., Wang, J., Huang, N., 2020. Preparation, evaluation and functionalization of biomimetic block copolymer coatings for potential applications in cardiovascular implants. **App. Surf. Sci.**, 502, 144085.
- Manam, N.S., Harun, W.S.W., Shri, D.N.A., Ghani, S.A.C., Kurniawan, T., Ismail, M.H., Ibrahim, M.H.I., 2017. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. **J. Alloys Compd.**, 701, 698e715.

- Ozyilmaz G. Ozyilmaz, A.T., Filazi, İ. ve Sürmelioglu, Ç., 2016. The Corrosion Performance of CrCoMo Alloy Deposited Stainless Steel Immersed in Artificial Saliva. **Scitz Dentistry: Research & Therapy**, 1, 1-6.
- Özyilmaz, A.T., Akdağ, A., Karahan, I.H., Özyilmaz, G., 2013. The influence of polyaniline (PANI) coating on corrosion behaviour of zinc-cobalt coated carbon steel electrode., **Progress in Organic Coatings**, 76 (6), 993-997.
- Reclaru, L., Lüthy, H., Eschler, P.Y., Blatter, A., Susz, C., 2005. Corrosion behaviour of cobalt-chromium dental alloys doped with precious metals. **Biomater.**, 26(21), 4358-65.
- Romonți, D.C., Voicu, G., Prodana, M., 2015. Electrochemical Behavior of Coated and Uncoated Nonprecious CoCr and NiCr Alloys in Artificial and Natural Saliva. **Int. J. Electrochem. Sci.**, 10, 6935-6945.
- Sarikaya, Y., 2011. **Fizikokimya**. Gazi Kitabevi, 10. Baskı, Ankara, Türkiye.
- Sui, J., Cai, W., Zhao, L., 2006. Electrochemical Corrosion Behavior of the DLC Coated and Uncoated NiTi Alloys. **J.Mater. Sci. Technol.**, 22, 577-580.
- Şap, E., Çelik, H., 2013. Döküm Yöntemiyle Üretilen Co-28Cr-6Mo Alaşımının Metalürjik Özelliklerinin Araştırılması. **Tr. J. Nature Sci.**, 1, 1-4.
- Tamam, E., 2008. Ağartma İşleminin Temel Metal Alaşımı Üzerindeki Etkisinin in vitro Değerlendirilmesi. Ankara Üniversitesi. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Ankara.
- Tuna, S.H., Pekkan, G., 2019. Artık Co-Cr Alaşım Kullanımının Döküm Restorasyonlarının Korozyon Dirençleri Üzerine Etkisi. **SdÜ Sağlık Bilimleri Dergisi**, 10(3), 198-205.
- Türkan, U., Öztürk, O., Eroglu, A.E., 2006. Metal ion release from TiN coated CoCrMo orthopedic implant material. **Surf. Coat. Tech.**, 200, 5020-5027.
- Uhlig, H.H., 1950. The Cost of Corrosion to The United States. **Corrosion**, 6 (1), 29-33.
- Üneri, S., 2011. **Korozyon ve Önlenmesi**. Korozyon Derneği, 3. Baskı, Ankara, Türkiye.
- Üneri, S., 1988. **Elektrokimya Cilt I**, Cilt 1. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, 2. Baskı, Ankara.
- Üneri, S., 1979. **Elektrokimya Cilt II**, Cilt 2. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara, Türkiye.
- Vidal, C.V., Munoz, A.I., 2009. Effect of thermal treatment and applied potential on the electrochemical behaviour of CoCrMo biomedical alloy. **Electrochim. Acta** 54, 1798-1809.
- Winiarski, J., Laszczyńska, A., Szczygieł, B., 2015. An electrochemical study on the influence of sodium molybdate on electrodeposition process and phase composition of ternary Zn–Ni–Mo alloy coatings. **Transactions of the IMF**, 93(5), 267-274.
- Winiarski, J., Masalski, J., Szczygieł, B., 2013. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath. **Surf. Coat. Tech.**, 236(3), 252-261.
- Xia, F., Jia, W., Jiang, M., Cui, W., Wang, J., 2017. Microstructure and corrosion properties of Ni-TiN nanocoatings prepared by jet pulse electrodeposition. **Ceram. Int.**, 43, 14623-14628.

- Yalçın, H., Gürü, M., 2010. Korozyon. İçinde: **Elektrokimya ve Uygulamaları**. Palme Yayıncılık, 6: 139-188, Ankara, Türkiye.
- Yamanoglu, R., Khoshnaw, F., Kolaylı, F., Uzuner, H., 2019. Antibacterial properties of stainless steel coated on Ti6Al4V alloy. **Int. J. Mech. Eng.**, 7, 53-56.
- Yılmaz, H., Bilgiç, Zortuk, F., Özyılmaz, A.T., 2021. Evaluation of the surface properties of modified Ni-Ti arch wires. **International Dental Research**, 11, 167-175.
- Zou, J., Chen, J., Hu, B., 2010. Effect of titanium nitride coating on bacterial corrosion resistance of dental Co-Cr alloy. **Shanghai Kou Qiang Yi Xue**, 19,173-177.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Suriye Hama’da tamamladı. 2009 yılında Suriye Halep Üniversitesi Fen Edebiyat Kimya lisans programından mezun oldu. 2010-2017 yılları arasında Suriye Hama okullarında öğretmen olarak çalıştı. 2019 yılında Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.

