

T.C
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
DİŞ HEKİMLİĞİ FAKÜLTESİ
PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ ANABİLİM DALI

**LAZER SİNERİZE ALAŞIMLARIN
BİYOUYUMLULUKLARININ DÖKÜM ALAŞIMLAR İLE
KARŞILAŞTIRILMASI**

Dt. Ayça AÇIKALIN

**PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ**

**TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Yurdanur UÇAR**

ADANA 2014

T.C
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ ANABİLİM DALI

**LAZER SİNERİZE ALAŞIMLARIN
BİYOUYUMLULUKLARININ DÖKÜM ALAŞIMLAR İLE
KARŞILAŞTIRILMASI**

Dt. Ayça AÇIKALIN

PROTETİK DİŞ TEDAVİSİ DOKTORA PROGRAMI

DOKTORA TEZİ

**TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Yurdanur UÇAR**

**Bu çalışma DHF2011D9 nolu proje olarak Çukurova Üniversitesi Araştırma
Projeleri tarafından desteklenmiştir.**

ADANA 2014

KABUL VE ONAY FORMU

Çukurova Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı doktora programı çerçevesinde yürütölmüş olan “LAZER SİNERİZE ALAŞIMLARIN BİYOUYUMLULUKLARININ DÖKÜM ALAŞIMLAR İLE KARŞILAŞTIRILMASI” adlı çalışma aşğıdaki jüri tarafından Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tarihi: 29/ 01/ 2014

TEZ SINAV JÜRİSİ

Doç. Dr. Yurdanur UÇAR

Çukurova Üniversitesi

Başkan

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Çukurova Üniversitesi

Üye

Doç. Dr. Cem KURTOĞLU

Çukurova Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Serdar ÇÖTERT

Ege Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Tunç TÜKEN

Çukurova Üniversitesi

Üye

Yukarıdaki tez, Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Şeref ERDOĞAN

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Protetik diş tedavisi eğitimim boyunca ve bu çalışma süresince bana her türlü konuda gerek bilimsel altyapısı ile gerekse manevi desteğini eksik etmeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Yurdanur Uçar'a, çalışmamızın tüm parametrelerinde yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Mehmet Erbil'e ve Sayın Prof. Dr. Tunç Tüken'e,

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde büyük katkısı olan Kimya Bölümü asistanlarına özellikle değerli arkadaşım Nurdeniz Kıcır'a, element salınımı analizlerinde çalışmamıza katkıda bulunan Sayın Aytaç Dönerci ve Adana Hıfısıhha Enstitüsü' ne, hücre dizisi teminini sağlayan Yeditepe Üniversitesi Genetik ve Biyomühendislik Bölüm Başkan'ı Sayın Fikrettin Şahin'e,

Tez örneklerimin hazırlanmasında destek sağlayan Lorilabor (Modena, İtalya) ve Mezadent (Adana, Türkiye) dental protez laboratuvarlarına,

Fikirleriyle çalışmamıza ışık tutan ve manevi desteğini her zaman hissettiğim kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Tolga Akova'ya,

Doktora hayatım boyunca sevinç ve üzüntülerimizi birlikte yaşadığımız tüm Protetik Diş Tedavisi Departmanı asistanlarına özellikle bu anlarda hep birlikte olduğum değerli arkadaşım İpek Aysan Meriç'e,

Doktora eğitimim süresince her zaman maddi manevi yanımda olan sevgili aileme,

Gösterdiği sabır, anlayış, özveri ve destek için sevgili hayat ortağım Ecmel Nadir Budak'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Diş Hekimliğinde Kullanılan Dental Alaşımlar	2
2.1.1. Soy Metal Alaşımlar	3
2.1.1.1. Altın	3
2.1.1.2. Platin	3
2.1.1.3. Paladyum	3
2.1.2. Temel Metal Alaşımlar	3
2.1.2.1. Nikel	4
2.1.2.2. Krom	4
2.1.2.3. Kobalt	5
2.1.2.4. Gümüş	5
2.1.3. Diş Hekimliğinde Metal Alaşımların Elde Edilme Yöntemleri	5
2.1.3.1. Döküm	5
2.1.3.2. CAD/CAM ve Kopya Freze	6
2.1.3.3. Lazer Sinterizasyon	7
2.2. Korozyon ve Ölçme Şekilleri	11
2.2.1. Korozyon	11
2.2.2. Korozyon Mekanizmaları	12
2.2.2.1. Korozyonun Elektrokimyasal Doğası	13
2.2.3. Korozyon Hızının Belirlenmesi	20
2.2.3.1. Elektrokimyasal Olmayan Yöntemler	20

2.2.3.2. Elektrokimyasal Yöntemler	21
2.2.3.2.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi	21
2.2.3.2.2. Polarizasyon Direnci Yöntemi (Potansiyodinamik Polarizasyon)	22
2.2.3.2.3. Alternatif Akım Empedansı Yöntemi (Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS))	23
2.3. Biyoyumluluk ve Ölçme Şekilleri	24
2.3.1. Biyoyumluluk Nedir?	24
2.3.2. Maddenin Biyolojik Etki Şekilleri	24
2.3.2.1. Toksisite, Enflamasyon, Alerji ve Mutajenite	24
2.3.2.2. Materyalin Lokal Etkileri	25
2.3.2.3. Materyalin Sistemik Etkileri	26
2.3.3. Dental Materyallerin Biyoyumluluk Değerlendirme Yöntemleri	26
2.4. Lazer Sinterize Metal Alaşımlar İle İlgili Yapılan Çalışmalar	31
3. GEREÇ VE YÖNTEM	34
3.1. Elektrokimyasal Korozyonun Değerlendirilmesi	34
3.1.1. Elektrokimyasal Örneklerin Hazırlanması	34
3.1.2. Elektrolit Solusyonun Hazırlanması	37
3.1.3. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması	38
3.1.4. Elektrokimyasal Ölçümler	39
3.1.4.1. Açık Devre Potansiyellerinin Ölçülmesi	40
3.1.4.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Testleri	40
3.1.4.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi (EIS) Testleri	40
3.2. İyon Salınımının Değerlendirilmesi	41
3.3. Hücre Kültürü	41
3.4. Veri Analizi	45
4. BULGULAR	46
4.1. Açık Devre Potansiyeli (Eocp) Ölçüm Sonuçları	46
4.2. Anodik Potansiyel (V) - Akım (A) Değerleri	46
4.3. Dönüşümlü Voltmetre Ölçümleri	47
4.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi (EIS)	48
4.5. İyon Salınımının Değerlendirilmesi	49

4.6. Hücre Kültürü	52
5. TARTIŞMA	54
6. SONUÇLAR	62
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	67

ŞEKİL BİLGİLERİ

Şekil 2.1: Levy ve Greulich'den temel alınarak tasarlanmış olan metal parçaların doğrudan lazer ile üretimi için kullanılan hızlı üretim teknolojilerinin (RM) ve kullanılanmateryallerin şeması verilmiştir	9
Şekil 2.2: Seçici lazer sinterlemenin şematik bir illüstrasyonu	10
Şekil 2.3: HCl çözeltisinde Zn metalinin (a) ve Zn-Pt çiftinin (b) davranışı	15
Şekil 2.4: Alüminyumun sulu ortamdaki korozyon davranışını belirlemek üzere, bazı olası tepkimeler esas alınara oluşturulmuş şematik “ potansiyel-pH diyagram ”, (Pourbaix Diyagramı)	16
Şekil 2.5: Anodik polarizasyon eğrisi/Ecorr tablosu	19
Şekil 3.1: a) Örneklerin negatif yuvalarını içeren metal kalıplar, b) standart boyutlarda patern rezin örnekler, c) oda sıcaklığına kadar soğutulmuş metal döküm örnekler	35
Şekil 3.2: Elektrokimyasal testler ve element salınımı deneylerinde kullanılan örnek boyutları	36
Şekil 3.3: Bakır telle lehimlenmiş elektrotlar. a) test yüzeyi, b) elektrotun epoksi rezin ilişkisi	37
Şekil 3.4: Kurulan test hücresinin şematik gösterimi	39
Şekil 3.5: Çalışmada kullanılan 3 elektrotlu ıslak hücre düzeneği	39
Şekil 3.6: Hücre kültürü örneklerinin yapım aşamaları	42
Şekil 3.7: 3T3 Fare fibroblast hücrelerinin 25 günlük ışık mikroskop görüntüsü (10X büyütme, Model No: CK 40, Olympus, Tokyo, Japonya)	42
Şekil 3.8: Santrifüj sonrası falcon tabanında biriken hücreler	43
Şekil 3.9: Thoma lamının şematik görüntüsü	43
Şekil 3.10: Metal örneklerin 24 kuyucuklu hücre plağına yerleştirilmesi	44
Şekil 3.11: Hücrelere DMSO uygulaması sonrasında 96 kuyucuklu hücre plağına yerleştirilmesi	45
Şekil 4.1: Döküm NiCr ve CoCr grupları ile lazer sinterize CoCr grubunun OCP/zaman değerleri	46
Şekil 4.2: Potansiyel-Akım Değerleri Tablosu	47

Şekil 4.3:	Potansiyodinamik ölçümler (A_{log} /Potansiyel)	48
Şekil 4.4:	Grupların logaritmik EIS değerleri	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 2.1:	Dental alaşımların ADA sınıflandırması	2
Tablo 2.2:	Tabakalı üretim tekniklerine genel bir bakış	8
Tablo 3.1:	Kullanılan metal alaşımların içerikleri	34
Tablo 4.1:	Anodik-Akım Değerleri	47
Tablo 4.2:	İyon salınımı ANOVA tablosu	50
Tablo 4.3:	Farklı metallerin ppm düzeyinde iyon salınım değerleri ve standart Deviasyonları	51
Tablo 4.4:	Hücre kültürü hücrelerin canlılık yüzde (optik yoğunluk) değerleri karşılaştırması için yapılan tek yönlü ANOVA tablosu	52
Tablo 4.5:	Hücre kültürü proliferasyon değerleri analiz sonuçları	53
Tablo 4.6:	Hücre kültürü absorbans değerleri ve canlılık yüzde oraları	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NiCr	:Nikel Krom
CoCr	:Kobalt Krom
EIS	:Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
ICP-MS	:İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
DMEM	:Dulbecco'nun Modifiye Edilmiş Eagle
MTT	:Mitokondrial Enzim Aktivite Testi
CAD	:Bilgisayar Destekli Tasarım
CAM	:Bilgisayar Destekli Üretim
RP	:Hızlı Üretim
LM	:Tabakalı Üretim
RT	:Hızlı Aletleme
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
SLS	:Seçici Lazer Sinterizasyon
SLM	:Seçici Lazer Ergitme
DMLF	:Doğrudan Lazer Teknolojisi ile Metal Üretimi
DMLS	:Doğrudan Lazer Teknolojisi ile Metal Sinterizasyon
E_{corr}	:Korozyon Potansiyeli
I_{corr}	:Akım Yoğunluğu
E_{pp}	:Pasif Potansiyel
E_b	:Kopma Potansiyeli
OCP	:Açık Devre Potansiyeli

ÖZET

LAZER SİNERİZE CoCr ALAŞIMININ BİYOUYUMLULUĞUNUN DÖKÜM ALAŞIMLAR İLE KARŞILAŞTIRILMASI

Yirmi yılı aşkın süredir kullanılan doğrudan seçici lazer sinterizasyon yöntemi (SLS), diş hekimliğinde döküm tekniğine alternatif olan güncel bir yöntemdir.

Bu yeni teknoloji dental restorasyonların üretim süresini ve maliyetini azaltması ve mekanik özellikleri yüksek yapıların üretimini sağlaması ve tekniker sağlığı için zararlı olabilecek döküm vb işlemleri içermemesi gibi özellikleri nedeniyle geleneksel yöntemlere göre bazı avantajlara sahiptir.

Bu çalışmanın amacı, seçici lazer sinterizasyon yöntemi ile elde edilen CoCr örneklerin korozyon direncini, iyon salınımını ve biyouyumluluğunu, geleneksel döküm yöntemi ile elde edilen NiCr ve CoCr alaşımları ile karşılaştırmaktır.

Elektrokimyasal çalışmalar için 11mm çapında ve 3mm yüksekliğinde ortasında 1mm çapında boşluk bulunan silindirik örnekler (n=5/grup) kullanılarak yapay tükürük ortamında test edilmiştir. Bu amaçla elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon testleri kullanılmıştır. Aynı örnekler kullanılarak indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) yardımı ile iyon salınımı nicel olarak değerlendirilmiştir. Hücre kültürü testleri için 3mm çapında 5mm yüksekliğinde örnekler hazırlanmıştır (n=6/grup). 3T3 fare fibroblast hücre kültürü ve Dulbecco'nun Modifiye Edilmiş Eagle (DMEM) besiyeri kullanılarak, grupların biyouyumluluğu bitkisel mavi tiazolil boyasının mitokondrial enzimlerce konversiyonu (MTT) yöntemi ile değerlendirilmiştir. Element salınımı ölçüm sonuçları 2 yönlü ANOVA ve post-hoc Tukey testleri; in vitro hücre kültürü sonuçları ise tek yönlü ANOVA ve post-hoc Tukey testleri ile SPSS istatistiksel analiz programı kullanılarak değerlendirilmiştir ($\alpha=0,05$).

Elektrokimyasal korozyon sonuçları lazer sinterizasyon yönteminin alaşımın korozyon direncini arttırdığını ve iyon salınımını azalttığını göstermiştir. Döküm NiCr grubundaki nikel (Ni) salınımı (0.0724 ppm), döküm CoCr grubuna (0.0027 ppm) ve lazer sinterize CoCr grubuna (0.0008 ppm) oranla daha yüksek bulunmuştur. Döküm CoCr grubunda (0.369 ppm) kobalt (Co) salınımı, lazer sinterize CoCr grubundan (0.312 ppm) daha yüksek kaydedilmiştir ve fark istatistiksel olarak anlamlıdır. NiCr disklerin yerleştirildiği hücre kültürlerinin ortalama canlılık yüzde değeri (optik yoğunluk değerleri) (0.333 ± 0.102) kontrol grubuna oranla (0.554 ± 0.06) istatistiksel açıdan anlamlı düzeyde farklılık göstermiştir. Döküm CoCr (0.404 ± 0.341) ve lazer sinterize CoCr (0.450 ± 0.051) alaşımları, kontrol grubu ve döküm NiCr grubu ile karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermemiştir.

Mevcut çalışmanın sınırları göz önünde bulundurularak in vitro deneylerin sonucuna bakılarak, seçici lazer sinterleme yönteminin dental alaşımların biyouyumluluklarını olumlu yönde etkilediği söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Lazer sinterizasyon, korozyon, potansiyodinamik polarizasyon, iyon salınımı, biyouyumluluk

ABSTRACT

BIOCOMPATIBILITY COMPARISON OF LASER SINTERED CoCr ALLOY WITH CAST METAL ALLOYS

Direct Selective Laser Sintering Method (SLS) that has been used over the past twenty years is an alternative contemporary technique to casting in dentistry.

This new technology has some advantages compared to conventional methods like reducing manufacturing time and cost, reducing the laboratory procedures effects technicians health and enables production of structures with high mechanical properties.

The aim of this study was to compare the corrosion resistance, ion release and biocompatibility of laser sintered CoCr dental alloy with conventionally cast NiCr and CoCr dental alloys.

For electrochemical studies cylindrical specimens with 11mm diameter, 3mm height and a 1 mm hole in the middle (n=5/group) were tested in artificial saliva. For this purpose, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization tests were used. The same specimens were used to evaluate ion release with the help of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) quantitatively. Specimens with 3mm diameter and 5mm height were prepared for cell culture tests (n=6/group). The biocompatibility of groups were evaluated using 3T3 mouse fibroblast cell culture's kept in Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) and mitochondrial activity assay (MTT) was used. Results of elemental release were statistically analysed using two-way ANOVA followed by post-hoc Tukey test and cell culture results were compared using one-way ANOVA followed by the Tukey test ($\alpha = 0.05$).

The results of electrochemical tests showed that laser sintering method increases the corrosion resistance and decreases the ion release. Nickel (Ni) release from cast NiCr alloys (0.0724 ppm) was higher than cast CoCr (0.0027 ppm) and laser sintered CoCr alloys (0.0008 ppm). Cobalt (Co) release from cast CoCr alloy (0.369 ppm) were higher than laser sintered CoCr (0.312 ppm) alloy and the difference was statistically significant. The average viability percentage value (optical absorbance values) of cells that NiCr discs were placed in (0.333 ± 0.102) showed statistically significant differences than the control group (0.554 ± 0.06). Cast CoCr (0.404 ± 0.341) and laser-sintered CoCr (0.450 ± 0.051) alloys were not statistically significantly different than the cast NiCr and control groups.

With the limitations of this study results from the current in vitro experiments can be concluded as that the selective laser sintering method affects the biocompatibility of dental alloys positively.

Keywords: Laser sintering, corrosion, potentiodynamic polarization, ion release, biocompatibility

1. GİRİŞ

Sabit protezlerin dökümü 1907 yılından bu yana “kayıp mum yöntemi” ile yapılmaktadır. Bu amaçla ilk olarak yüksek altın içerikli alaşımlar kullanılmıştır. Üstün mekanik ve biyolojik özelliklerine rağmen altının yüksek maliyeti nedeni ile kobalt-krom (CoCr) ve nikel-krom (NiCr) gibi alternatif metallere ihtiyaç duyulmuştur. Sabit protetik restorasyonlarda kıymetsiz metallerin kullanılması daha ekonomik restorasyonların yapılmasını sağlamıştır. Ancak döküm yöntemi ile elde edilen kıymetsiz alaşımların biyolojik olarak problem yaratması ve dökümden kaynaklanan marjinal uyumları ile ilgili sıkıntıların olması nedeni ile yeni üretim yöntemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur ⁽¹⁾.

Son on yılda, dental uygulamalarda bilgisayar destekli tasarım (CAD) ve bilgisayar destekli üretimde (CAM) önemli bir artış söz konusudur. Günümüzde kullanılan CAD-CAM sistemlerinin çoğu, blok materyalde kazıma yöntemi ile metal alt yapı veya tam kron üretme prensibine dayanmaktadır ⁽²⁾.

Metal alaşımların lazer sinterleme metodu CAD-CAM teknolojisini kullanan diğer bir hızlı üretim sistemidir. Son yıllarda araştırmacılar lazer enerjisi kullanılarak alaşım tozu partiküllerinin lazer enerjisi kullanılarak eritilerek birleştirilmesi esasına dayanan bu yöntemin diş hekimliği uygulamaları üzerinde çalışmaktadır. Bu yöntemin avantajları daha az maliyet ile kısa sürede daha fazla üretim yapılması, yapıların insan eli değmeden üretilmesi, döküm yöntemine oranla laboratuvar aşamalarının daha az olması ve üretilen parçaların diş ile daha yüksek uyum göstermesi, üretim sonrası işlemlerin basitleştirilmiş olması şeklinde ve üretim protokolünün sağlığa zararlı olmaması sıralanabilir ⁽³⁾.

Bu tez çalışmasının amacı, lazer sinter yöntemi ile elde edilen metal yapılar ile geleneksel döküm yöntemi ile elde edilen alaşımların biyoyumluluklarının karşılaştırılmasıdır. Çalışmanın Ho hipotezi; ‘lazer sinterizasyon yöntemi kullanılarak elde edilen örneklerin biyoyumluluğu, döküm örneklerin biyoyumluluğundan daha iyidir’ şeklinde kurulmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Protetik Diş Tedavilerinde Kullanılan Dental Alaşımlar

Protetik diş tedavilerinde farklı materyallerin kullanımı, materyallerin fiziksel özelliklerinin yanı sıra, materyal ve canlı doku arasındaki ilişkinin uyumlu olmasını gerektirmektedir. Dental amaçlarla kullanılan alaşımlar, genellikle erimiş halde birbirleri içinde çözünen iki veya daha fazla metalin birleşmesiyle meydana gelirler. Alaşımların gerek ekonomik ve gerekse üstün mekanik özelliklerine ek olarak biyolojik açıdan uyumlu olmaları da gereklidir ^(4,5).

Amerikan Diş Hekimleri Birliğinin (ADA) sınıflamasına göre diş hekimliğinde kullanılan alaşımlar Tablo 2.1'de de gösterildiği gibi 3 gruba ayrılır.

Tablo 2.1. Dental alaşımların ADA sınıflandırması

	İçerik
Yüksek soy alaşımlar	Soy metal içeriği $\geq$ %60 (altın, platin, paladyum) ve altın $\geq$ %40
Soy alaşımlar	Soy metal içeriği $\geq$ %25 (altın, platin, paladyum)
Baz alaşımlar	Soy metal içeriği $<$ %25 (altın, platin, paladyum)

Soy metaller altın (Au), platin (Pt), paladyum (Pd), iridium (Ir), rutenyum (Ru), rodyum (Rh), osmiyum (Os) ve gümüş (Ag) olarak sıralanır. Metalurjik açıdan gümüş soy metal olarak kabul edilmekle birlikte ağız içerisinde oluşturduğu yüksek reaksiyonlar nedeni ile ADA standartlarına göre Ag baz metal olarak kabul edilmektedir ⁽⁶⁾. Bunun dışında kalan baz metaller kobalt (Co), nikel (Ni), krom (Cr), bakır (Cu), çinko (Zn), lityum (Li), molibden (Mo), kalay (Sn) ve indiyum (In) dur ⁽⁷⁾.

2.1.1. Soy Metal Alaşımlar

Bu terim kimyasal yapısı ve içeriği nedeniyle oksidasyona ve korozyona dirençli metaller için kullanılır. Yüksek altın içeren soy metal alaşımlarının biyolojik olarak yüksek uyum gösterdikleri bilinmektedir.

2.1.1.1. Altın

Lekelenme ve korozyona direnç sağlanabilmesi için bir alaşımın altın içeriğinin ağırlıkça en az % 75 olması gerekir ⁽⁸⁾. Altına bağlı lokal ya da sistemik yan etkiler çok nadiren görülür. Altın tuzlarının intravenöz uygulamalarında bile toksisite oluşturması oldukça nadirdir. Genellikle altın alerjisi olduğu bildirilen hastaların tamamında, nikel, kobalt ya da krom alerjisi de görülür ⁽⁷⁾.

2.1.1.2. Platin

Yüksek erime sıcaklığı, yüksek korozyon direnci ve buna bağlı olarak yüksek biyoyumluluğu ile diş hekimliğinde özellikle metal destekli seramik restorasyonların metal altyapılarının yapımında; tıpta ise implant materyali olarak sıklıkla kullanılan bir metaldir ⁽⁷⁾.

2.1.1.3. Paladyum

Altın ve gümüş ile birlikte pek çok alaşımın içerisinde kullanılır. Alaşımın erime sıcaklığını yükseltir. Üstün mekanik özellikleri ve biyoyumluluğu sayesinde platine benzer şekilde diş hekimliğinde özellikle metal destekli seramik restorasyonların alt yapısında; tıpta ise implant materyali olarak kullanılmaktadır ⁽⁷⁾.

2.1.2. Temel Metal Alaşımlar

Temel metal alaşımlarının bileşiminde bulunan nikel, krom, kobalt, bakır ve berilyum biyolojik yönden olumsuz özelliklere sahip elementler olarak değerlendirilmektedir ⁽⁸⁾.

2.1.2.1. Nikel

Soy metal alaşımlara ilave edildiğinde, alaşımların mekanik özelliklerinde olumlu etkilere neden olur. Altın alaşımlarına düşük konsantrasyonda nikel ilavesi, alaşımın beyazlığını ve sertliğini artırır. NiCr alaşımları % 81 oranında nikel içerebilirler. Güncel NiCr alaşımlarında bu oran % 65 gibi değerlere düşürülmüştür (Bego Wiron 99). Nikel içeren temel metal alaşımlarının diş hekimliğinde yaygın kullanımı ile alerjik reaksiyonların sıklığı dikkat çekmiş, biyouyumlulukları konusunda sorunların ortaya çıkmasına neden olmuştur ⁽⁷⁾.

İnsan tükürüğündeki nikel miktarı 0.8 - 4.5 mg / 100 ml arasında değişirken, yapılan doku kültürü araştırmalarında, insan gingivasındaki fibroblastlar için toksik miktarın 0.25 mg / 100 ml olduğu bildirilmiştir ⁽⁹⁾.

Nikel içerikli alaşımların korozyon direnci mikroyapısı ve içerdiği elementlerin kararsız yapısı nedeni ile düşüktür. Ağız boşluğunda oluşan korozyon ürünleri dokular tarafından tutulup hedef organlara taşınır. Bu, özellikle nikel duyarlı hastalarda, vücudun çeşitli yerlerinde yayılma reaksiyonu şeklinde kendini gösterir. Yayılma reaksiyonu, materyalin vücuda ilk girdiği bölgeden uzak bir bölgede biyolojik reaksiyon oluşturmaya şeklinde tanımlanmaktadır ⁽⁶⁾.

2.1.2.2. Krom

Krom eklendiği alaşımlara lekelenme ve paslanmaya karşı dayanıklılık kazandırır. Alaşım içindeki krom oranı % 20-30 olmalıdır. % 30'un üzerindeki krom, alaşımın kırılabilirliğini artırır, dökümü zorlaştırır. Kromun % 20'nin altında olduğu durumlarda alaşımın dayanıklılığı ve lekelenmeye karşı direnci azalır ⁽⁹⁾.

Endüstriyel alanda krom toksisitesine maruz kalanlarda, solunum sistemi irritasyonları, nasal septum perforasyonları, pulmoner fibrozis ve hatta akciğer kanserine rastlanılmaktadır. Ancak diş hekimliği uygulamalarından kaynaklanmış böyle bir etki bildirilmemiştir. Kandaki krom konsantrasyonları 10-100 ppm'i bulduğunda hücrelerde sitotoksik değişiklikler olabilmektedir ^(9, 10).

2.1.2.3. Kobalt

Alaşıma eklenen kobalt alaşımın elastisite modülünü nikelden daha fazla artırır. Alaşıma % 35-66 oranında ilave edilir. Alaşıma sertlik ve dayanıklılık verir ⁽⁹⁾ . Kronik kobalt toksikasyonunda, bireylerde hipertiroidi, hematolojik bozukluklar, dispne oluşabilmekteyken diş hekimliğinde kullanılan formlarının bu yönde bir etki oluşturduğuna dair kanıt mevcut değildir ⁽⁹⁾ .

2.1.2.4. Gümüş

İyi bir ısı ve elektrik iletkeni olan gümüş, ağızdaki metal yapılar üzerinde siyah renkli bir tabaka oluşturur. Korozyon direnci düşüktür. Gümüş içeren alaşımlara paladyum ilave edilerek alaşımın korozyon direnci artırılır ⁽⁷⁾ .

2.1.3. Diş Hekimliğinde Metal Yapıların Elde Edilme Yöntemleri

2.1.3.1. Döküm

Metal dental restorasyonların hazırlanmasında 1907 den bu yana Dr. Taggart tarafından tarif edilmiş olan “kayıp mum tekniği” kullanılmaktadır. Kayıp mum tekniği ile hazırlanacak döküm restorasyon için diş hekiminin ölçü alması gerekir. Ölçü işlemi hasta ve hekim açısından sıkıntı yaratan işlemdir. Ölçü aşamasından sonra master model hazırlanır. Mum modelaj, revetmana alma ve mum atımı işlemlerini takiben restorasyonun dökümü yapılır. Son olarak elde edilen döküm kronların tesviye ve polisajları yapılır ⁽¹⁾ .

Kron yapımı aşamasında karşımıza çıkan diğer bir faktör ise, aslında tehlikeli bir işlem olan döküm işleminin hassasiyet gerektirmesi ve metalin sıvı fazdan katı faza geçişi sırasında metalde gerçekleşen büzölmeye bağlı olarak marjin uyumunun orjialden sapmasıdır ⁽¹¹⁾ . Baz alaşımların döküm işlemleri sırasında zorluklar yaşanmaktadır. Pürüzlü, delikli ya da pöröz dökümler elde edilebilmektedir. Manşete dökülmüş olan eriyik metal soğurken metaldeki termal büzölmeye bağlı olarak metal altyapıların diş ile uyumları sıkı olabileceği gibi siman aralığının fazla olması ve marjinal aralığın kabul edilebilir sınırların üzerine çıkması da karşılaşılan sorunlardandır ⁽⁶⁾ . İncelenebilen literatürde rastlanan klinik olarak yapılmış olan çalışmalarda 230 µm ile 260 µm iç aralığın (yapıştırma siman kalınlığı) herhangi bir sorun oluşturmadığı belirtilmiştir ^(12, 13)

. Halbuki, marjinal aralığın belirtilen değerlerden çok daha düşük olması gerekir. Kabul edilebilir marjin aralığı literatürde 30µm ile 125µm olarak belirtilmiştir ^(14, 12) . Ayrıca, kıymetsiz döküm metallerin yüksek sertlik dereceleri nedeni ile tesviye ve polisajlarının zor olması gibi problemler söz konusudur ⁽⁶⁾ .

Metal seramik restorasyonlarda porselen fırınlama siklusları sırasında metal altyapıda deformasyonların olmaması için alaşımın yüksek ergime derecesine sahip olması gerekir. Buna rağmen metal altyapılarda görülebilen döküm hataları; 1. Tek parça dökümlerin proksimal alanlarında porozite olması, 2. Dökülmüş kitle içinde porozite olması, 3. Dökümün kırılğan olması, 4. Metal alt yapıların oksidasyonu veya gazdan arındırma işleminden sonra döküm üzerinde korozyon direnci düşük bölgelerin oluşması ve 5. Gaz çıkarma/oksidasyon sırasında döküm alt yapının deforme olmasıdır. Dökümden sonra metal altyapı üzerine işlenen porselende döküm işlemine bağlı olarak oluşan problemler, 1. Çatlaklar ve porselenin metal altyapıdan ayrılması, 2. Metal oksit tabakasındaki uyumsuzluk nedeni ile seramik ile metal arasında istenen bağlantının oluşamaması ve 3. Renk değişikliğidir ^(1, 15, 16) . Bu nedenle kıymetsiz alaşımları zorluklarını ortadan kaldıracak alternatif yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

2.1.3.2. CAD/CAM ve Kopya Freze

Günümüzde sabit restorasyonların üretiminde bilgisayar destekli tasarım-bilgisayar destekli üretim (CAD/CAM) teknolojisine sahip birçok sistem kullanılmaktadır. Seramik restorasyon yapımında CAD/CAM veya diğer makineler ile hızlı üretim tekniklerinin kullanılması iki önemli fırsat sağlamıştır. Birincisi; bu sistemlerin dental laboratuarlarda seramiğin manuel yol ile şekillendirilmesi gereksinimini ortadan kaldırması ve ikincisi ise buna bağlı olarak mikroyapısındaki değişiklikleri azaltmasıdır. Kopya freze yönteminin metal alt yapı üretiminde kullanılması ise oldukça yeni ve hızlı bir üretim sistemidir.

Kopya freze, CAD yöntemi ile tarama ve tasarım yapıldıktan sonra metal bir ingottan 4 veya 5 eksenle aşındırma yaparak metal üniteler elde eden yeni bir yöntemdir. Bu sistem ile CoCr gibi ağır metaller, titanyum gibi döküm prosedürü problemlili olan metaller, PMMA ve seramik işlenebilmektedir ^(17, 18) . Literatürde bu konuyla ilgili yapılmış yeterli araştırma olmamakla birlikte Açıkalin ve ark'nın ⁽¹⁷⁾ internal yapıştırma aralığı ve marjinal aralığı değerlendirdiği çalışmada geleneksel

döküm yönteminin kopya freze yöntemine göre daha olumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Ancak bunun klinik olarak değerlendirilmesi gerektiği sonucu belirtilmiştir. Bu sonuçlar ışığında farklı hızlı üretim teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

2.1.3.3. Lazer Sinterizasyon

Kıymetsiz metal alaşımların maliyetlerinin düşük olması göz önünde bulundurulduğunda, kıymetsiz alaşımların dökümü esnasında karşılaşılan problemlerin üstesinden gelebilmek ve harcanan zamanı minimuma indirmek için yeni bir hızlı üretim tekniğine gereksinim vardır.

Hızlı üretim teknolojileri üç boyutlu tasarım programı ile hazırlanmış sanal modellerden gerçek prototipler üretmeyi sağlar. Hızlı üretim sistemleri bir ürününün geliştirilmesinde ya da imalatı öncesinde çok farklı amaçlar için gerekli prototip ihtiyaçlarını hızlı ve doğru bir şekilde karşılayabilmektedir. Kullanıcı açısından bakıldığında çalışma prensipleri farklılıklar gösteren hızlı üretim sistemleri, farklı uygulama alanlarında kullanılabilmekte ve malzeme, üretim süresi ve maliyet açısından değişik alternatifler sunabilmektedir. Çok karmaşık geometrisi olan objelerin bile tabakalı üretim sayesinde arzu edilen hassasiyet ve doğrulukta ve kısa sürede üretilmesi gibi avantajları ile kullanıcıya alternatifler sunmaktadır⁽¹⁹⁾.

Metaller için tabakalı üretim tekniklerinin temelleri Ciraud⁽²⁰⁾ 'un 1971'de aldığı patent ile atılmıştır. Üç boyutlu lazer kaplama teknolojisinin de öncüsü olan ve seçici lazer sinterleme (Selective Laser Sintering, SLS) ve seçici lazer eritme (Selective Laser Melting, SLM) sistemlerinin kavramlarını tanımlayan Ciraud⁽²¹⁾, 1977 yılında Household patentlerini almıştır. Deckard⁽²²⁾ 'ın 1986'da Teksas Üniversitesi'nde yaptığı çalışma 1992 yılında ortaya çıkarılan ilk masaüstü üretim (Desktop Manufacturing, DTM) makinesi ile sonuçlanmıştır. Deckard geliştirdiği sistemi ilk olarak Parçaların Seçici Sinterleme ile Tabakalı Üretimi (Part Generation by Layerwise Selective Sintering, PGLSS) olarak adlandırmış ardından bu ismi seçici lazer sinterleme olarak değiştirmiştir. Aşağıda hızlı üretim yöntemlerine değinilmiştir (Tablo 2.2).

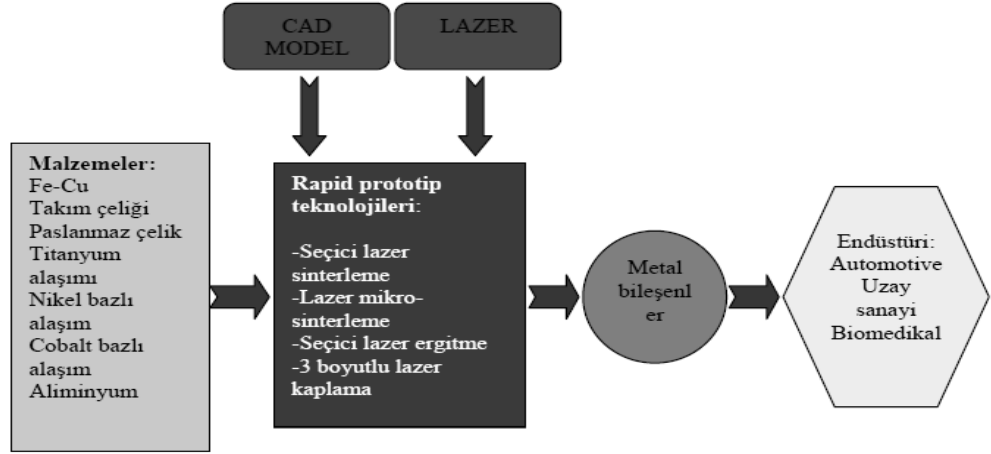
Tabakalı üretim (Layer Manufacturing, LM), diğer adı ile hızlı prototipleme, tekniklerinin yaklaşık 30 yıllık bir tarihçesi mevcuttur. Bu teknikler CAD ile üretilen üç boyutlu katı modellerden, doğrudan, tabaka-tabaka fiziksel modeller üretirler^(23, 24).

Hızlı prototipleme (Rapid Prototyping), 3-boyutlu (3D) CAD tasarımı yapılan numunelerin tasarımıdaki hatalarını görmek veya kullanıma uygunluğunu tespit etmek için hızlı imalat teknolojisi sonucu oluşan prototip üzerinde inceleme yapmaya imkan sağlamıştır. Son yıllarda gelişen teknoloji ile SLS ve SLM makineleri, prototip anlayışını kırarak doğrudan üretim olanağı sunmuştur ⁽²⁵⁾ .

Tablo 2.2. Tabakalı üretim tekniklerine genel bir bakış

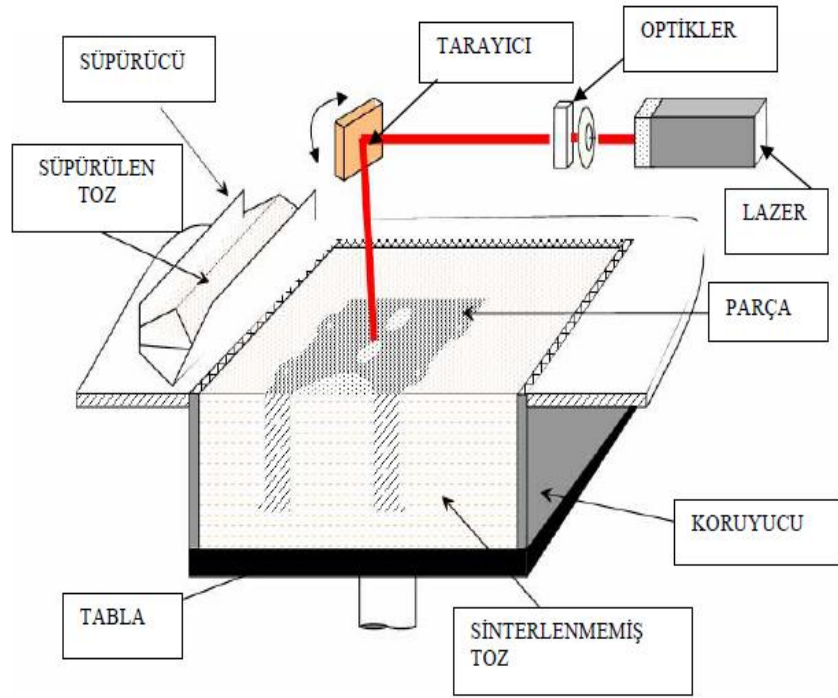
İsim	Kısaltma	Gelişim Yılları
Stereolitografi (Stereolithography)	SLA	1986-1988
Katı Zemin Kürü (Solid Ground Curing)	SGC	1986-1988 1999 yılında terkedilmiştir
Lamina Obje Üretimi (Laminated Object Manufacturing)	LOM	1985-1991
Eriyik Biriktirme Modellemesi (Fused Deposition Modelling)	FDM	1988-1991
Seçici Lazer Sinterleme (Selective Laser Sintering)	SLS	1987-1992
3-Boyutlu Baskı (3D Printing)	3DP	1985-1997
Selective Laser Melting	SLM	1986- 1995

Hızlı üretim, gerçek üretim parçaları (son ürün) olan ve çeşitli temel gereklilikleri sağlayan fonksiyonel parçaların üretilmesi anlamına gelir ⁽²⁶⁾ . **Hızlı aletleme** hızlı üretimin alt kategorisi olarak değerlendirilebilir. Bu terim tabakalı üretim teknolojisi ile üretilen fonksiyonel alet parçaları için kullanılmaktadır ^(20, 27) .



Şekil 2.1. Levy ve Greulich'den temel alınarak tasarlanmış olan metal parçaların doğrudan lazer ile üretimi için kullanılan hızlı üretim teknolojilerinin ve kullanım gören materyallerin (RM) şeması verilmiştir

Seçici Lazer Sinterleme, lazer enerjisi kullanılarak gerçekleştirilen tabakalı üretim tekniklerindendir. Bu sistemde alaşım tozu bir yatak üzerine yığılır (Şekil 2.2). Toz yatağının üzerinden geçen bir silindir ya da seviyeleme sistemi yardımı ile toz yatağına sabit kalınlıkta alaşım tozu yerleştirilmesi sağlanır. Toz alaşım katmanının kalınlığı 20-100µm aralığındadır. Galvano aynaların rehberlik ettiği lazer demeti üretilecek cismi oluşturmak üzere her tabakadan sonra toz yatağını tarar. Üç boyutlu obje tamamlanana kadar bu döngü devam eder ⁽²³⁾.



Şekil 2.2. Seçici lazer sinterlemenin şematik bir ilüstrasyonu

Seçici Lazer Eritme, kullanılan teçhizat yönünden seçici lazer sinterleme metoduna benzer. Fakat seçici lazer eritmede kullanılan yüksek enerji alaşım tozunun tamamen erimesine neden olur. Bu sebeple, seçici lazer eritmede yoğunluğu daha yüksek parçalar üretilebilir ^(28,29). SLM yöntemi ile tam yoğunlukta parçalar üretilebilmektedir fakat doğru işlem kontrolü sağlanmadığında, üretilen parçalarda yüksek iç gerilimler ve zayıf yüzey bitimi meydana gelir. Bunun sebebi işlem esnasında oluşan yüksek sıcaklık değişimleridir ⁽³⁰⁾. SLM işleminde arzu edilmeyen bir diğer durum toz yatağının yüksek enerji yoğunluğuna maruz kalması ile birlikte gelişen buharlaşma ve aşırı basınçtır ⁽³¹⁾.

Üç Boyutlu Lazer Kaplama (3-D laser cladding)'da ise bir toz yatağının içinde materyalin kaynaştırılmasından ziyade, toz küçük kanallardan temin edilir. Toz genellikle lazer demetine dik gelecek şekilde verilir. Geleneksel yöntemlerle işlenmiş materyallerin mekanik özelliklerine ve yoğunluğuna yakın veya bu materyallerden daha üstün olan parçaların üretimi sağlanmış olur ^(23, 31).

Seçici lazer sinterleme ve seçici lazer eritme işlemlerinde toz partikülleri dört farklı şekilde bağlanırlar. Bunlar; 1) katı faz sinterizasyonu (SSS, Solid State Sintering)

2) sıvı faz sinterizasyonu ve kısmi erime, 3) tam erime ve 4) kimyasal tetiklemeli birleşme^(32, 33).

Katı faz sinterizasyonu atomların difüzyonu başta olmak üzere, toz taneciklerinin erime sıcaklığının altında birleşmesi ile oluşan bir birleşme sürecidir⁽³⁴⁾. Katı Faz Sinterizasyonunun en önemli avantajı bu yöntemle geniş bir materyal topluluğunun üretilmesidir. Fakat katı faz sinterizasyonu katı haldeki difüze atomların yavaş hareket etmesi ve yüksek lazer hızına uyum sağlayamaması nedeni ile tabakalı üretimde az kullanılır^(35, 36).

Sıvı faz sinterizasyonu, diğer parçalar katı halde iken, toz malzemenin bir kısmının erimesi gibi bağ mekanizmaları içerir. Tek veya iki komponentli olabilmektedir. Tek komponentli olduğu zaman yüzeyel erime olur; iki komponentli olduğu zaman ise düşük erime sıcaklığına sahip malzeme bağlayıcı, yüksek erime sıcaklığına sahip malzeme ise yapısal malzeme olacak şekilde bağlanmaktadır^(33, 37).

Kısmi erime, farklı bir bağlayıcının olmadığı ve sadece yapısal materyallerin uygulandığı durumlarda da mümkün olabilmektedir. Eriyen kısımlar bağlayıcı görevi görür ve etkilenmeyen içyapıların da birleşmesine neden olur.

Tam erime partiküllerin birleştirilmesinde kullanılan bir başka tekniktir ve genellikle işlem sonrası ikinci bir yoğunlaştırma süreci gerektirmeyen tam yoğunlukta parça elde etmek istenildiğinde kullanılır. Metal tozlarının, modern lazer kaynakları ve optikleri kullanarak, yoğunluğu %99,9'a varan objelerin elde edilebilmesini sağlayan büyük aşamalar kaydedilmiştir⁽³³⁾. Kimyasal tetiklemeli bağlanma partikülleri birleştirmede kullanılan bir diğer önemli mekanizmadır. Günümüzde ticari tabakalı üretim ekipmanlarında yaygın olarak kullanılmamaktadır⁽³³⁾.

2.2. Korozyon ve Korozyon Hızı Ölçüm Teknikleri

2.2.1. Korozyon

Korozyon, metal veya alaşımların içerisinde bulunduğu kimyasal ortam ile etkileşimi sonucu meydana gelen elektrokimyasal/kimyasal süreçler sonucunda malzemede mikroyapısal değişiklikler, iyon salınımı ve bileşik oluşturma sonucu materyalin yüzey katmanında başlayan ve süregelen bir olaydır⁽³⁸⁾.

Korozyon ürünü olarak adlandırılan ve ortam şartlarında kararlı olabilmesi halinde yüzeyde pasif bir tabaka meydana getiren kimyasal bileşikler malzemeyi koruyabileceği gibi, yeterince koruyucu olamaması durumunda karmaşık bazı süreçler sonucu çukurcuklanma gibi sonuçlara yol açarak bozunmayı hızlandırabilir ⁽⁸⁾. Örneğin amalgam restorasyonlarda oluşan korozyon ürünleri restorasyon marjinde tıkama sağlamakta ve ağız sıvıları veya bakteri girişini engellemektedir. Bununla birlikte bazı metaller veya alaşımlar soy metal olmaları veya yüzeysel koruma tabakaları sebebi ile korozyona direnç göstermektedirler. Örneğin demir alaşımının krom ile kaplanması bu alaşımı paslanmaz çelik formuna getirir ve korozyon direncini artırır. Diş hekimliğinde kullanılan yüksek soy metal alaşımlar korozyon karşısında direnç gösterirler ⁽⁶⁾.

Korozyon sadece yüzeyde gerçekleşen bir olay değildir. Metal kütlesinin iç kısımlarında da içerisinde bulunduğu ortam sebebi ile bozulmalar oluşabilir. Korozyon atakları genellikle yüzeydeki düzensizlikler nedeni ile zamanla artar ve metalin kütlesinde katastrofik bir bozulmaya neden olabilir; bu olay metalden kütle kayıpları olma ile veya stres sonucu kırılma ile sonuçlanabilir ⁽³⁹⁾

2.2.2. Korozyon Mekanizmaları

Korozyonun meydana geliş mekanizması oldukça karmaşıktır ve tamamıyla çevresel şartlara ve malzemenin doğasına özgü olarak gelişir. Yüksek sıcaklık korozyonu dışında, diğer korozyon olaylarında daima bir miktar suya (nem) ve gerekli elektrolit ortamı sağlayacak iyonlara ihtiyaç vardır. Ortam koşulları ve malzemenin tasarımı ile birlikte yapısal heterojenlikler korozyon sürecini daha karmaşık hale getirmektedir. Metalin mikro-yapısal faz özellikleri, soyluk derecesi, yüzey özellikleri ve ortam koşulları (pH, sıcaklık, elektrolitin kimyasal içeriği, stres, nem) korozyon mekanizmasını ve hızını belirlemektedir. Genellikle korozyon hızı zamanla artma gösterecektir, özellikle materyal yüzeyinde stres oluşturacak yüzey pürüzlülüğü veya yüzeyi tam olarak kaplamayan korozyon ürünleri bu durumu hızlandıracaktır. Bununla birlikte, korozif etkileşim lokal aşınmalara ya da mikro ölçekli çukurcukların oluşumuna yol açabileceğinden heterojen hacim değişikliklerine neden olacaktır, bunun sonucu olarak mekanik zayıflıklar da artacaktır. Ortam koşullarındaki nem artışı, asidik ortam yani düşük pH genellikle korozyon oranını arttıracaktır. Tükürük içerisindeki su, oksijen ve klor iyonları da bu korozyon ataklarının artmasına neden olacaktır ^(6, 39).

Korozyonun meydana geliş mekanizmasına göre birbirinden ayrı düşünülmesi mümkün olmayan sulu ortam ve kuru korozyon olarak nitelendirilen başlıca iki farklı süreçten söz edilir ^(6, 8) .

Kuru korozyon metal ve alaşımların gaz ortamlar içinde oksitlenmesidir. Kuru korozyon metallerin metalik olmayan elementler ile birleşmesi sonucunda görülen oksidasyon, halojenizasyon ve sülfürizasyon olaylarıdır. Buna örnek olarak demirin sülfür ile birleşmesiyle kuru korozyon sonucu demir sülfidin oluşması gösterilebilir. Kuru korozyon diş hekimliğinde ürün oluşturmak için de kullanılabilen bir yöntemdir. Örneğin, gümüş-bakır oksidasyon ürününün cıva ile karıştırılması sonucu dental amalgamların elde edilme yöntemi kuru reaksiyonun dental uygulamalarında kullanılan en yaygın örneğidir ^(6, 7) .

Metal ve alaşımların sulu ortamlar içinde bozunmaları ise elektrokimyasal korozyon veya sulu ortam korozyonu olarak adlandırılır ⁽³⁸⁾ .

2.2.2.1. Korozyonun Elektrokimyasal Doğası

Elektrokimyasal korozyon, elektrik akımı ile gerçekleşmektedir ve sulu ortamda veya farklı elektrolitik sıvı (korozyon düzeneğinin içerisinde bulunduğu medyadır) ortamında gerçekleştirilmesi sebebi ile aynı zamanda ıslak korozyon olarak da adlandırılmaktadır. Elektrolit ve iki elektrottan meydana gelmiş ortama hücre adı verilir. Elektrolitik ortamda bir elektrottan diğerine elektron akımı olmasından dolayı hücre içerisinde kimyasal olaylar meydana gelir veya hücre içindeki kimyasal olaylar (elektron salınımı, elektron alımı) sonucunda elektrik akımı meydana gelir ⁽⁶⁾ .

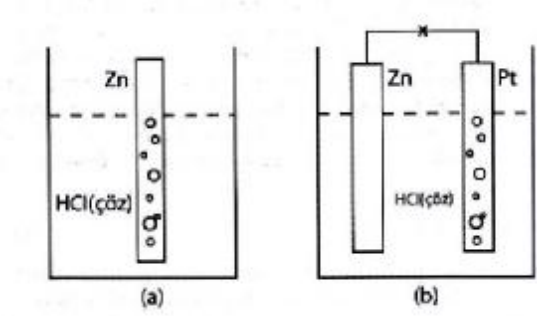
Elektrokimyasal hücre üç temel bileşenden oluşur; anot, katot ve elektrolit. Elektrolit iyonik iletkenliğe sahip çözeltilerdir. Bir korozyon olayında katot elektrokimyasal anlamda daha soy olan metaldir. Metaller arasında bir potansiyel farkı yoksa bir uçtan diğer uca elektrik akımı gerçekleşmez. Elektrokimyasal gerilim sırasında, düşük potansiyelli ve yüksek potansiyelli elektrotlardan akımın geçmesine sebep olan potansiyel farkına *elektromotor kuvveti* denir. Yüzeyinde indirgenmenin gerçekleştiği elektrot katot ve yükseltgenme yoluyla çözünen elektrot ise anot olarak tanımlanır. Galvanik hücrede, yani iki metal iletken elektrolit içerisinde temas halinde olduklarında, söz konusu bimetallik çiftte daha elektronegatif olan metal anodik davranış

sergiler ve korozyona maruz kalır. Korozyona uğrayan metalin çözünme hızı hücreden geçen akım ile doğru orantılıdır ^(40, 41).

Korozyonun elektrokimyasal doğasını anlayabilmek için, asitlerle kolayca tepkime veren bir metalin, örneğin çinkonun (Zn), asitli bir ortamdaki davranışını ele almakta yarar vardır. HCl çözeltisine daldırılan bir Zn metali üzerinden görülebilir biçimde gaz çıkar. Metal ise kısa süre içinde çözünüp parçalanarak aşınmaya başlar. Yeterli süre beklenirse metalin tamamen çözünüp yok olduğu görülür. Burada çıkan gaz hidrojen gazıdır (H₂) ve metal iyonlaşarak çözünmüştür. Yürüyen tepkimenin denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir:



Görüldüğü gibi bu tepkime ile metal yükseltgenerek çözeltiye geçmiş ve metalik özelliğini kaybetmiştir. Serbest kalan elektrotlarla da hidrojen iyonları indirgenerek hidrojen gazını oluşturmuştur. Tepkime özde bir redoks tepkimesidir. Aynı zamanda, anodu Zn metali, katodu ise X, H₂ / H⁺ elektrot olan bir elektrokimyasal pil sisteminde yürüyen tepkime ile eşdeğerdir. Ancak katot görevini üstelenen ve üzerinde hidrojen indirgenmesinin gerçekleştiği X metali, bir pil sisteminde bilinçli olarak seçilen ve Zn gibi çözünen bir metalden daha soy platin veya bakır gibi bir başka metaldir. Burada ise hidrojen çıkışının olduğu yerler metal üzerinde çözünmeye daha az eğilimli olan noktalardır. Bu durumda, çözünen metalin üzerindeki katodik karakterli noktalara oranla daha soy olduğu bilinen herhangi bir metal ile galvanik eşleme yapılması durumunda gaz çıkışının bu soy metal üzerinde gerçekleşmesi, aktif metalin ise gene çözünmeye devam etmesi gerekir. Bu durum Şekil 2.3 de şematik olarak gösterilmiştir ⁽³⁹⁾.



Şekil 2. 3. HCl çözeltisinde Zn metalinin (a) ve Zn-Pt çiftinin (b) davranış biçimi

Yürüyen tepkime, 2.2 eşitliği ile verilen tepkimenin aynısıdır. Sadece metal çözünmesi (anodik tepkime) ile hidrojen indirgenmesi (katodik tepkime) farklı metaller üzerinde gerçekleşmektedir.

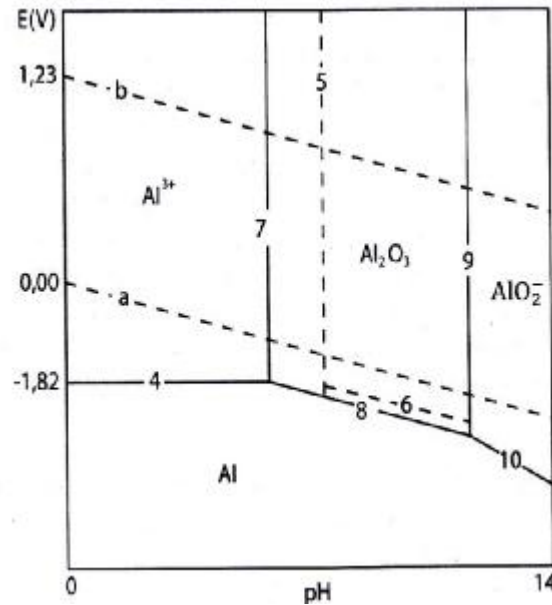


Son durum bir pili temsil etmektedir. Anotta üretilen elektronlar katoda galvanik eşlemenin yapıldığı dış iletken bağlantı üzerinden taşınmaktadır. Bu bağlantının olması veya kesilmesi durumuna göre elektron akışının denetimi sağlanabilir ve pil sistemleri bu esasa göre oluşturulan ve çalışan sistemlerdir. Oysa asit içinde çözünen bir metalde, yani korozyon olayında anodik bölgelerde oluşan elektronlar katodik bölgelere metal içinden kısa devre yolu ile taşındığından elektron iletimini kesmek mümkün değildir. Korozyon denetimsiz bir pil tepkimesine benzer şekilde yürümektedir. Korozyon esnasındaki anodik tepkime genel olarak aşağıdaki tepkime ile gösterilebilir:



Burada M herhangi bir metali, M^{n+} ise metalin n değerlikli iyonunu temsil etmektedir. Bu tepkimeden kolayca görülebileceği gibi, metal korozyon sonucu çözülürken kütlesi azalmaktadır. Azalan kütle ile doğru orantılı olarak da elektron transferi olmaktadır. Buna göre azalan kütle miktarını ya da geçen akım miktarını izleyerek korozyonun hızı hakkında bilgi edinilebilir ⁽³⁹⁾.

Metalin çözünerek metalik özelliğini yitirmesi için, çözünme sırasında oluşacak serbest elektronların kullanıldığı katodik bir tepkime metalin çözünmesi ile eş zamanlı olarak yürümek zorundadır. Doğanın elektriksel nötrlüğü hiçbir zaman bozulmayacağından, katodik tepkimenin olabileceği koşullarda korozyonun da olması beklenir. Katodik tepkimeler koroziv ortamın bileşimine bağlı olarak değişik kaynaklı olabilir. Ancak sulu ya da nemli ortamda H^+ iyonu her zaman vardır. Ortam atmosfere açık ise bu ortamda çözünmüş O_2 bulunur. Ortamda katodik tepkimeyi yürütecek bir madde olmasa bile O_2 ve/veya H_2 iyonu bu olayı üstlenir. Ortamın pH değerine, çözünmüş oksijen miktarına ve metalin sahip olduğu potansiyele göre, katodik tepkime, bu bileşenlerden biri veya ikisi ile birlikte yürüyebilmektedir. Tepkime asitli, nötr ve bazik koşullarda farklı dengelerle ifade edilir. Korozyon olayına termodinamik açıdan bu pH farklılıkları ve potansiyel ilişkisini açıklayan bu diyagramlara “**Pourbaix Diyagramları**” denir. Şekil 2.4 de alüminyuma ait “potansiyel-pH (Pourbaix) diyagramı” örneklenmiştir⁽³⁹⁾.



Şekil 2.4. Alüminyumun sulu ortamdaki korozyon davranışını belirlemek üzere, bazı olası tepkimeler esas alınarak oluşturulmuş şematik (Pourbaix Diyagramı) “**potansiyel-pH diyagramı**”

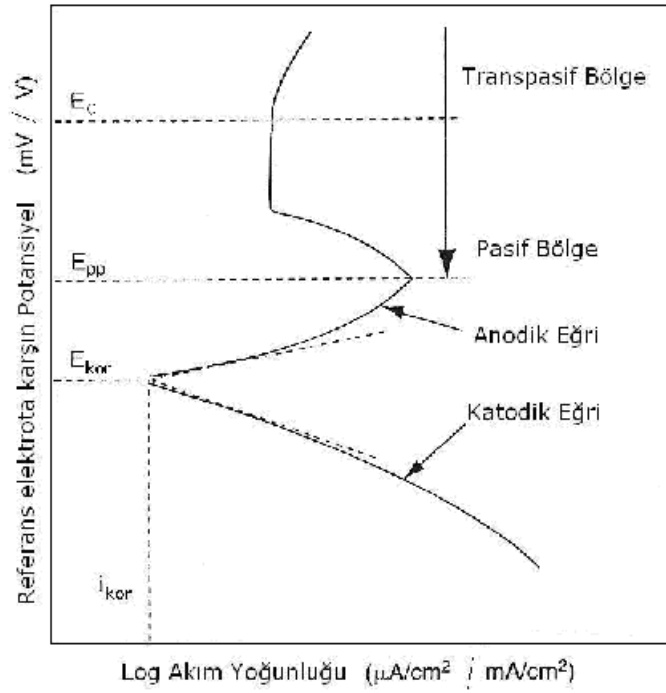
Korozyon mekanizmasındaki ilişkiler galvanostatik, potansiyostatik ve potansiyodinamik yöntemlerle belirlenmektedir. Genel olarak bakılacak olursa;

Galvanostatik yöntemde kontrol edilen değişken akım yoğunluğudur. Akım sıfırdan başlanarak belli aralıklarla arttırılır. Akım yoğunluğunun her değerine uygun olan elektrot potansiyelleri, akım yoğunluğuna karşı taşınarak “potansiyel-akım” eğrileri bulunur. Bu yöntem potansiyel ve akım yoğunluğu ilişkisinin kararlılık gösterdiği alanlarda doğru sonuç verir. Ne var ki bu koşul potansiyel-akım yoğunluğu ilişkisinin yalnız aktif ve kısmen de transpasif alanları için geçerlidir. Dışarıdan uygulanan akım yoğunluğu aktif-pasif dönüşümü için gerekli olan kritik akım yoğunluğu seviyesine ulaşır ulaşmaz potansiyel ani bir sıçrayışla transpasif alana kayar. O halde galvanostatik yöntem ile anodik potansiyel akım yoğunluğu eğrisinin aktif ve kısmen transpasif alanlarını izlemek mümkündür. Galvanostatik yöntem pasiflik incelemeleri için yetersizdir ^(8, 40).

Galvanostatik yöntemin bahsedilen boşluklarını gidermek amacıyla yapılan çalışmalar potansiyostatik yöntemin geliştirilmesi ile sonuçlanmıştır. Potansiyostatik yöntemde kontrol edilen değişken, incelenen metal veya alaşımın elektrot potansiyelidir. Elektrot potansiyeli belli bir değerden başlayarak basamaklı ve sürekli bir biçimde değişikliğe uğratılıp inceleme için gerekli potansiyel alanı taranmış olur. Potansiyostatik deney yönteminin ana elemanı potansiyel kontrol aygıtıdır. Potansiyostatik polarizasyon hücresinde üç temel elektrot bulunur. Birinci elektrot deney elektrotudur (experimental) ve dental alaşımdan oluşur; İkinci elektrot karşı (counter) elektrottur genellikle platindir, bu elektrokimyasal hücreyi tamamlar; üçüncü elektrod ise referans (reference) elektrotudur genellikle Ag/AgCl den oluşur. Ortam medyası elektrolit olarak Fusayama, Ringer veya diğer farklı bileşenler kullanılabilir. Bu sistemin görevi, incelenen metalin ya da alaşımın elektrot potansiyelini hücreden geçen akımın büyüklüğüne bağlı olmaksızın önceden ayarlanan değerde sabit tutmaktır. Potansiyostat (voltmetre veya avometre) potansiyeli göreceli en yüksek negatif değerlik ve en yüksek pozitif değerlik arasında (genel olarak -1000 mV ila +1000 mV) farklı potansiyellerde ölçüm yapar. Genellikle bir örnek için yapılan tarama hızı yani voltaj değişimi 1 mV/s dir. Tüm bu sıklık tarama (sıklık polarizasyon) 1 saat gibi bir sürede tamamlanmaktadır. Ancak açık devre potansiyeli (OCP) ölçümü referans elektroda bağlı olmak koşulu ile en az 24 saat yapılmaktadır ⁽⁶⁾. Elektrot malzemesinin korozyon davranışlarını incelemek amacıyla, en basit yöntem E_{OCP} değerlerinin zamanla değişiminin incelenmesidir. Elektrot/çözelti arayüzeyinde, anodik

olay metalin çözünmesi ve katodik olay suda çözünmüş oksijenin indirgenmesine dayalı olarak korozyon gerçekleşir. Elektrot potansiyeli bir referans elektroda karşı ölçülür. Ölçülen değer gerçekte bir karma potansiyel olup, yüzeydeki katodik ve anodik olaylara karşılık dengelerin ikisini birden temsil eder. Anodik olay sırasında elektron üretildiğinden ve anodik bölgeler negatif yükleneceğinden elektrot potansiyeli negatif değerlere kayacaktır. Bu nedenle ölçülen potansiyelin negatif ya da pozitif değerlere kayması korozyon davranışı hakkında göreceli de olsa bilgi sağlar. Özellikle, yüzeyi pasifleştirebilecek korozyon ürünleri (krom, nikel oksitler vb.) söz konusu ise bu koruyucu oksitlerin oluşması durumunda elektrot potansiyeli pozitif değerlere kayacaktır. Aksi durumda bu oksitlerin bozunmasına yol açacak bir etkileşim durumunda, pasiflik bozulacağından potansiyel negatif değerlere kayacaktır. Bu çerçevede elektrod potansiyelini izleyerek, korozyonun genel gidişi hakkında öngörü edinmek olanaklıdır ⁽³⁹⁾.

Anodik ve katodik reaksiyonlar metalin farklı bölgelerinde meydana gelir. Bunlara “katodik veya anodik alanlar” denir. Bu bölgeler; yapı bütünlüğü, bileşenler ve mekanik gerilim alanlarındaki farklılıklara bağlı olarak değişir. Yüksek gerilim bölgeleri daha anodik eğilim gösterecektir. Anodik reaksiyonda metal yükseltgenirken katodik reaksiyonla ortamda bulunan herhangi bir bileşen indirgenir. Denge korozyonunda anodik ve katodik alanlar eşittir. Bir anodik potansiyodinamik polarizasyon eğrisinde, sırasıyla aktif bölge, pasif bölge, transpasif bölge yer alır.



Şekil 2.5. Anodik polarizasyon eğrisi/Ekor tablosu

Şekil 2.5'teki şemada alaşımın referans elektroda göre potansiyeli vertikal ekseninde (mV veya V) lineer bir skala gösterirken; horizontal ekseninde akım yoğunluğu ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$ veya mA/cm^2) logaritmik değerdedir. Analizler bu tablonun logaritmasının alınması ile yapılmaktadır. Skalanın en yüksek ve en düşük değerleri materyalin anodik ve katodik polarizasyon eğrilerini verir.

Anodik polarizasyon eğrisi/ E_{corr} tablosunda, Faraday kanunlarına göre metal iyonizasyonu ve pasif film oluşumu gibi enerji transferini kapsar ya da Faraday kanunları dışında enerji transferi olmaksızın gerçekleşir. En düşük akım değerindeki eğriye teğet geçen çizgi bize korozyon potansiyelini (E_{corr}) ve korozyon potansiyelindeki akım değeri ise korozyon akım yoğunluğunu (I_{corr}) verir. Yatay eksen akımın logaritması alınarak elde edildiği için akımın sıfır olduğu bir alan mümkün değildir. Potansiyel E_{corr} 'un üzerine çıktığı zaman (aktif bölge), polarizasyon eğrisi S şeklinde bir kurvatür yapar ve anodik akım ilk olarak yükselir daha sonra düşerek pasif potansiyele (E_{pp}) gelerek metal yüzeyinde pasif film oluşmasını belirtir. Pasif film tabakası oluşuktan sonra akım yoğunluğunda kırılma potansiyeline (breakdown, E_b) kadar çok az ya da hiç değişim olmaz (pasif bölgenin en üst noktası). Bundan sonra

transpasif alana girilir ve akım potansiyeli akıma oranla daha yüksek bir ivmeyle artar. Kısaca, metal örneklerin akım değerleri düşük, potansiyel değerleri yükseldikçe metal daha kararlı bir karakter gösterir ve korozyon direnci artar.

Aktif bölge, korozyon potansiyelinden itibaren elektrod potansiyelinin artması ile birlikte akımın da artması sonucu meydana gelir. Akım yoğunluğu kritik akım yoğunluğuna (I_{kr}) geldiğinde metal anodik olarak polarize edilmeye devam edilir. O ana kadar artan çözünme hızı azalır. Yüzeyde metal oksitleri ya da diğer bileşenlerce bir pasif film tabakası oluşur ve bu film ile daha fazla korozyona uğraması engellenir. Ancak kırıcı potansiyel (E_b) değerinden sonra film kırıldığında metal transpasif bölgeye girer, buradaki akım artışı başka bir olaydan oksijen çıkışından veya pasif filmin daha yüksek değerlikteki hale gelmesindendir ki metal bu halde çözünür durumdadır. Bu durumda yüzeyde oluşan film (oksit) tabakası yüzeyden kopmaya başlamıştır ve yüzeyde oluşan açıklıklar sonucunda artan potansiyelle birlikte akımın da artması söz konusudur. Polarizasyon eğrisinin herhangi bir yerinde pik gözlenip akım sabit bir değerde sabit kaldığı noktada yüzeyde film oluştuğu söylenebilir. Bu noktada pasif oksit tabaka oluşmaktadır.

Bu eğrilerin dış hekimliği açısından önemi ise, iki farklı alaşım tipinin aynı elektrolit ve tarama koşullarında korozyon dirençlerinin karşılaştırılabilmesine olanak sağlamasıdır. Elektrokimyasal olarak daha aktif olan alaşım daha düşük E_{corr} potansiyeline sahip olacaktır ve aktif anodik alanda belirlenen bir potansiyel değerinde üzerinden daha fazla akım geçmesine olanak tanıyacaktır. Polarizasyon direnci (metal alaşımın iyon salınımına gösterdiği kararlılık ve dirençtir, R_p) ne kadar yüksek ise korozyona direnç o denli yüksektir ve ne kadar düşüğe korozyona uğrama oranı o oranda artacaktır ^(6, 39).

2.2.3. Korozyon Hızının Belirlenmesi

2.2.3.1. Elektrokimyasal Olmayan Yöntemler

Korozyon metal yüzeyinde düzgün dağılımlı ise, “**kütle kaybı**” nı belirlemek korozyon hızını bulmak için yeterlidir. Bulunan kütle kaybı yardımı ile yüzeyin “incelme hızı” da elde edilebilir.

Korozyon sonucu oluşan ve çoğunluğu oksitler olan korozyon ürünlerini metal yüzeyinden uzaklaştırmak zor olduğunda, korozyon hızı kütle kaybı olarak değil “**kütle kazancı**” olarak da ifade edilebilir. Özellikle yüksek sıcaklık altındaki sistemlerde görülen bu gibi durumlarda oluşan oksitlerin yaklaşık bileşimini bilmek gerekir. Böylece artan kütlenin ne kadar metal çözünmesine karşılık olduğu belirlenebilir.

Kütle kaybı ile belirlenen korozyon hızına benzer bir başka yol “**çözelti analizleri**” dir. Bilindiği gibi korozyon sonucu çözünen metal kütlesi, çözelti içinde değişik korozyon ürünleri halinde bulunur. Bu korozyon ürünleri sağlıklı olarak analiz edilirse, ne kadar metalin çözüldüğünü ve çözünen miktarın ne kadar bir kütleye karşılık olduğunu belirlemek olanaklıdır. Çoğu zaman başvuru bu yol için, öncelikle tüm korozyon ürünlerinin çözeltiye geçmesi ya da çözeltiye alınabilmesi gerekir. Diğer taraftan, çözeltide hangi korozyon ürünlerinin olabileceği, metalik malzemenin bileşimine ve ortam bileşimine bağlı olduğundan, bu parametreler önceden belirlenmelidir (örneğin ICP-MS analizleri) ⁽³⁹⁾.

2.2.3.2. Elektrokimyasal Yöntemler

2.2.3.2.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Akım potansiyel ilişkileri, korozyon potansiyeli dolayında ve korozyon potansiyelinin uzaklarında (aşırı polarize koşullarda) farklılık göstermektedir. Korozyon potansiyelinden uzaklaştıkça, anodik ya da katodik yönde ağırlıklı olarak, sırası ile anodik ve katodik tepkimeyi temsil ettiği kabul edilir. Bu yaklaşım sonucu, korozyon potansiyeline göre aşırı polarize edilmiş bir sistem için toplam akım, anodik ya da katodik tepkimeye ait tek üstel fonksiyonla verilebilir. Bu tek üstel fonksiyonun lineer formda yazılması ile Tafel denklemi elde edilir,

$$i = \pm a \mp b \log t \quad (2.5)$$

Tafel denklemi ne kadar aşırı polarize koşullar için yazılmış olsa da, aşırı gerilimin sıfıra taşınması ile korozyon potansiyelindeki koşullara ulaşılır. Elde edilen akım değerinin, akım yoğunluğu olarak ifade edilmesi ile korozyon hızı belirlenir. Buna göre birer doğru denklemi olan Tafel denklemleri, deneysel olarak çizilecek olursa,

korozyon potansiyeli dolayında (düşük aşırı gerilim altında) doğrusal olmadıkları görülür. Doğrusal bölgeye ulaşıldıktan sonra, bu bölgenin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile korozyon akımı ve buna bağlı olarak korozyon hızı elde edilir. Bu şekilde korozyon hızının belirlenmesi kısaca **Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi** olarak adlandırılır.

Tafel denklemleri birer doğru denklemi olmasına karşın, doğrusal bölgenin sağlıklı belirlenmesi gerekir. Her zaman için iki noktadan bir doğrunun geçtiği unutulmamalıdır. Ekstrapolasyonun yapılabilmesi için Tafel tarafından öneriler kısaca şu şekilde özetlenebilir; *Tafel bölgesi korozyon potansiyelinden en az 50- 60 mV polarize koşullarda başlanmalı ve akım değeri en az on kat artıncaya kadar sürmelidir* ⁽³⁹⁾.

2.2.3.2.2. Polarizasyon Direnci Yöntemi (Potansiyodinamik Polarizasyon) :

Korozyon hızının belirlenmesi amacıyla uygulanan yöntemlerin metal yüzeyinin yapısını değiştirmemesi gerekir ve bu nedenle elektrokimyasal olmayan yöntemlerle daha güvenilir sonuçlar elde edilebilir. Ancak hızlı sonuç alınabilmesi için elektrokimyasal yöntemlerin uygulanması kaçınılmaz olmaktadır. Polarizasyon direnci yöntemi metal yüzeyinin doğasını en az değiştiren yöntemdir. Akım potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolayında, anodik ve katodik dala ait katkılar birbirine yakındır. İki üstel fonksiyonun yaklaşık eşit katkılı olduğu bu bölgedeki toplam eğri, çok küçük bir potansiyel aralığında doğrusaldır. Stern-Geary'ye göre polarizasyon eğrisinin doğrusal olduğu potansiyel aralığı $\pm 5-7$ mV kadardır. Bu aralık metal ve ortama bağlı olarak $\pm 10-15$ mV'a adar çıkabilmektedir. Doğrusal bölgede deneysel olarak belirlenecek birkaç akım ve potansiyel değeri yardımıyla korozyon hızı belirlenmesi yöntemi "**Polarizasyon Direnci Yöntemi**" olarak bilinir. Ölçülecek akım ve potansiyel değerleri ile korozyon hızı arasındaki matematiksel ilişkiyi Butler-Volmer bağlantısı yardımıyla veya Tafel doğrularının yaklaşık olarak elde edilebildiği sistemlerde Tafel sabitlerinin değerlendirilmesi yolu ile belirlenir ⁽³⁹⁾.

Metal yüzeyinde birikmiş olan iyonların oluşturduğu elektriksel alan bile yüzeyin elektriksel davranışlarını değiştirdiği için daha güvenli bir yöntemin arayışı sürmektedir.

2.2.3.2.3. Alternatif Akım Empedansı Yöntemi (Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS))

Metal yüzeyin polarize edildiği koşullarda bile net bir Faradaik yük geçişinin olmadığı kabul edilen “Alternatif Akım Empedansı” yöntemi son yıllarda uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntemde metal yüzeyine alternatif potansiyel uygulanarak alternatif akım geçişi sağlanmakta ve sürekli yön değiştiren akım yüzeyde belirli bir yönde polarizasyonun olmasını engellemektedir. Böylece yüzey hem polarize olmakta, hem de net bir akım geçişi gerçekleşmediği için yüzeyin yapısı değişmemektedir. Yüzeye uygulanan alternatif potansiyel ve bunun yanıtı olarak alınan alternatif akım değerleri ile tasarlanan elektronik devrenin empedansı ölçülmektedir ⁽³⁹⁾.

EIS korozyon direncinin ya da yatkınlığının analizinde kullanılan güçlü bir yöntemdir ^(42, 43) . Bu işlem sırasında açık devre potansiyeli ya da daha önceden belirlenmiş bir aktif potansiyelden başlanarak ± 10 mv gibi küçük bir aralıkta 0.01 Hz ile 10 kHz gibi geniş bir frekans aralığında sinüsoidal bir tarama yapılarak akım voltaj cinsinde ölçülür ^(6, 7, 8) . EIS analizlerinde birbirine eşdeğerli devrelerin (EC) analizini yapmak için bilgisayar yazılım programı kullanılmaktadır. EIS metalik bileşenlerin elektriksel özelliklerini ayırt etmek için kullanılmaktadır. Bu yöntemin avantajları;

- Yüksek elektrik direnci olan materyallerde bile elektriksel özelliklerin belirlenebilmesi,
- Verilerin zamana bağlı değişiminin izlenebilmesi,
- Bu yöntemle yapılan analizler sonucunda materyalde herhangi bir yıkım veya elektriksel özellik değişimi gözlenmemesi,
- Sayısal sonuçlar elde edilebilmesi,
- Bilgisayar yazılım programları ile daha sınırlı potansiyel aralıklarının detaylı incelenebilmesidir.

Bu yöntemin dezavantajlarının ise pahalı olması ve ölçümler için karmaşık veri analizlerine ihtiyaç duyulması olduğu belirtilmiştir. Ancak kullanılan bilgisayar yazılım programları (ANALEIS yazılım) simulasyonu sağlamakla birlikte bu dezavantajları ortadan kaldırmaktadır ve EIS i güvenilir bir analiz yöntemi haline getirmektedir ⁽⁴³⁾ .

2.3. Biyouyumluluk ve Ölçme Şekilleri

2.3.1. Biyouyumluluk Nedir?

En basit tanımlama ile biyouyumluluk, materyalin biyolojik olarak güvenli ve etkili olmasıdır. Biyolojik uyum ya da biyouyumluluk; canlı dokularla temasta olan herhangi bir malzemenin, sistemik veya lokal toksisite ya da alerjik, mutajenik ve karsinojenik etki yapmayan inert özelliklere sahip olması ve vücudun yumuşak ya da sert dokularında doku reaksiyonu oluşturmamasını ifade etmektedir ⁽⁴⁾.

Biyoyumluluğun kabul edilen en yaygın tanımı “bir materyalin yapılan bir müdahale karşısında uygun biyolojik yanıtı vermesidir” şeklindedir.

2.3.2. Maddenin Biyolojik Etki Şekilleri

2.3.2.1. Toksisite, Enflamasyon, Alerji ve Mutajenite

Başta toksisite, enflamasyon, alerji ve mutajenite olmak üzere materyallerin dokuda yaratabileceği pek çok sayıda biyolojik reaksiyon vardır. Bu ayrım hücrelerin histolojik ve patolojik analizleri doğrultusunda yapılmıştır. Esasen, bu reaksiyonlar arasında kesin ayrımlar yapmak mümkün değildir.

Toksisite “hücre ve dokuların zehirlenmesi” olarak tanımlanmaktadır. Paracelsus bu zehirlenmenin doza bağlı olduğunu tanımlamıştır ⁽⁶⁾. Malzemelerin biyolojik yanıtlarından *toksisite* ilk biyolojik yanıt olarak belirtilmiştir. Bugün bile malzemelere ilk olarak toksisite testi uygulanmaktadır. Materyaller vücuda madde salınımı yapabilirler ve salınım belirli bir düzeye geldiği zaman toksisiteye sebep olabilmektedir.

Enflamasyon materyalin oluşturduğu ikincil biyolojik yanıttır. Enflamatuar yanıt daha karmaşık bir yanıttır ancak kişinin immun sistemini aktive etmektedir. Enflamasyon toksisite veya alerji kaynaklı olabilmektedir. Histolojik olarak, enflamatuar yanıt erken dönemde nötrofil veya geç dönemde monosit ve diğer lenfotik hücreler gibi enflamatuar hücrelerin infiltrasyonu nedeni ile dokunun ödemi ile karakterize edilmektedir. Mevcut biyouyumluluk araştırmaları materyallerin toksik olmasa bile enflamasyona neden olup olmadığı veya katkıda bulunup bulunmadığını değerlendirmektedir. Dental materyallerin enflamatuar yanıtı neden olması özellikle

önem teşkil etmektedir, çünkü pulpal veya periodontal rahatsızlıklar uzun dönemli enfeksiyon sonucu oluşan kronik enflamatuvar yanıtlardır.

Alerjik reaksiyonlar en çok bilinen reaksiyon tipi olsa da, pratikte bu reaksiyonu belirlemek kolay değildir. Klasik olarak, alerjik reaksiyon vücut bir materyali yabancı bir cisim olarak algıladığında meydana gelmektedir. Alerjik reaksiyonlar immün sistemin T ve B lenfositlerinde ve monosit veya makrofajlarında gerçekleşmektedir. Alerjik reaksiyonlar histolojik olarak enflamatuvar yanıt ile karakterize edilir ve alerjik olmayan enflamasyon veya düşük düzeyli toksisiteden ayrımı zordur.

Alerjik olan ve alerjik olmayan reaksiyonların arasındaki fark; alerjik reaksiyonda bir materyalin yabancı bir cisim olarak tanımlanmasının bireyden bireye farklılık göstermesidir. Ayrıca alerjik reaksiyon dozla orantılıdır ancak enflamasyon dozdan bağımsız davranış göstermektedir.

Mutajenik reaksiyon ise eğer materyal hücrenin DNA'sında değişikliğe neden olur ise söz konusudur. Hücrenin DNA'sında meydana gelen bu değişime mutasyon adı verilmektedir. Mutasyon materyalin hücre DNA'sında direkt değişikliğe neden olması ya da DNA bütünlüğünü bozması nedeni ile gerçekleşmektedir ^(4, 6).

2.3.2.2. Materyalin Lokal Etkileri

Lokal etki veya toksisite, toksik materyalin vücuda yerleştirildiği bölgede oluşturduğu reaksiyondur ^(44, 45).

Dental döküm alaşımlarından salınan metal iyonları lokal toksisiteye neden olabilir. Lokal toksisite için gereken konsantrasyon, sistemik toksisite için gereken konsantrasyondan daha düşük olabilir. Dental döküm alaşımları, lokal dokularla uzun süre sıkı temas halinde olduklarından, alaşımla doku arasında mikro çevre oluşur. Restoratif kronlar genellikle gingival seviyenin altına uzanarak, gingiva ile alaşım arasında bir sulkus oluşturur. Alaşımlardan elementlerin salınımı sonucu salınan elementler tükürük ve diğer vücut sıvılarında yüksek konsantrasyona ulaşabilirler.

Metal iyonlarının lokal toksisitesi toksik konsantrasyon (TC50) değeri ile ölçülür. Bu değer, hücresel olayların gerçekleşmesinde gereken enerjinin sağlanmasından sorumlu olan mitokondriyal aktiviteyi % 50 oranında azaltan iyon konsantrasyonudur. Metal iyonlarına 24 saat maruz bırakılarak belirlenmiş olan TC50

değerleri, hücre tipine ve toksisite parametresine göre 6 µmol / L'den 3000 µmol / L 'e kadar değişkenlik gösterir.

Düşük TC50 değerlerine ve yüksek salınma oranına sahip elementler biyolojik açıdan daha zararlıdır. Artan salınım süresi toksisiteyi arttırırken TC50 değerini azaltır. Metal, hücreyle ne kadar uzun süre temas ederse hücrede zararın oluşması için o kadar düşük miktarda metal iyonu gerekir. Bu nedenle, uzun süre boyunca element açığa çıkaran alaşımlar daha fazla lokal toksik etki oluşturmaya eğilimlidirler ⁽⁴⁾.

2.3.2.3. Materyalin Sistemik Etkileri

Sistemik etki veya toksisite, materyalin vücuda yerleştirildikten sonra, kan dolaşımına katılarak hedef bölgeye ulaşmasıyla meydana gelir. Sistemik toksisite materyalin vücuda yerleştirildiği bölgeden farklı bir bölgede meydana gelmektedir. Sistemik toksisite LD50 (Letal Doz) birimi ile belirlenir. Bu değer, deney hayvanlarının % 50'sini öldüren doz olup, birimi mg/kg dir ⁽⁴⁾.

2.3.3. Dental Materyallerin Biyouyumluluklarını Değerlendirme Yöntemleri

Biyolojik uyum için; malzemenin kimyasal yapısı, mikroyapısı, elde edilme yöntemleri, restorasyonun tasarımı, mekanik özellikleri, doku ile temas şekli, yeri ve dokunun özellikleri gibi pek çok faktörün bir arada değerlendirilmesi gerekmektedir. Bir materyalin biyolojik uyumluluğunun test edilmesi, test yöntemlerinin çeşitliliğinin gün geçtikçe artması ve görüntüleme yöntemlerindeki teknolojik gelişmelerin hızlı bir şekilde ilerlemesi nedeni ile gün geçtikçe daha karmaşık hale gelmektedir. Geçmişte; yeni üretilen bir materyalin biyouyumluluğu sadece insanlar üzerinde test edilirdi. Fakat günümüzde bir materyalin insanlar üzerinde kullanılması için ilk olarak biyouyumlu olduğunun gösterilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, materyallerin biyolojik olarak kabul edilebilir olduğunu test etmek için çeşitli teknikler kullanılmaktadır ⁽⁴⁵⁾.

Dental materyallerin biyolojik uyumlulukları "Medikal araçların biyolojik değerlendirilmesi: İn vitro sitotoksisite testleri ⁽⁴⁶⁾ ile değerlendirilmektedir. ISO 7405:1997 ve ISO 10993:5-1999 standartlarında in vitro sitotoksisite değerlendirmelerinde kullanılması önerilen test yöntemleri; agar difüzyon testi, milipor filtre testi, dentin bariyer testi ve direkt temas veya materyal ekstratlarının kullanılmasına dayanan testlerdir.

Sitotoksitenin belirlenmesinde kullanılan in vitro test yöntemleri ISO 10993-5 standartlarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır:

1. Agar diffüzyon testi
2. Filtre diffüzyon testi
3. Direkt temas ya da ekstrakt testi
4. Dentin Bariyer Testi

Aynı standartlara göre özel kullanım alanına sahip testler ise:

1. Akut sistemik toksisite - oral uygulama (ISO 10993-11)
2. Akut sistemik toksisite - inhalasyon yoluyla (ISO 10993-11)
3. Subkronik sistemik toksisite- oral uygulama (ISO 10993-11)
4. Deri irritasyonu ve intrakutanöz reaktivite (ISO 10993-10)
5. Sensitizasyon (ISO 10993-10)
6. Subkronik sistemik toksisite - inhalasyon yoluyla (ISO 10993-11)
7. Genotoksisite (ISO 10993-3)
8. İmplantasyon sonucu lokal etkiler (ISO 10993-6), olarak belirtilmiştir ⁽⁴⁷⁾

Bu standart dâhilinde biyolojik uyumluluk 3 tip test metodu ile ölçülmektedir; in vitro testler, hayvan testleri ve insan testleri. Bu testlerin hepsinin kendi içlerinde avantaj ve dezavantajları ayrıca kullanım alanları bulunmaktadır.

İn vitro testler; biyolojik uyumluluk bir deney tübünde, hücre kültürü veya herhangi farklı bir yöntemle organizma dışında ölçülmektedir. Bu testler; bir materyalin veya materyal komponentlerinin hücre, enzim veya diğer izole edilmiş biyolojik sistemler ile temasta olacak şekilde yerleştirilmeleri ile hücre sayılarının, hücre şekillerinin, büyüme oranlarının, metabolik fonksiyonlarının ve diğer hücresel fonksiyonların ölçülmesine olanak sağlamaktadır ⁽⁴⁵⁾.

Materyal ve hücre teması doğrudan (direkt) ve dolaylı (indirekt) olmak üzere iki şekilde olur. Doğrudan temasta materyal arada herhangi bir bariyer olmadan hücre sistemi ile temastadır. Dolaylı temasta ise materyal ve hücre sistemi arasında bir çeşit bariyer bulunur. Doğrudan temas testleri ayrıca iki alt gruba ayrılmaktadır. Bu grupları

ise materyalin hücreler içinde fiziksel olarak bulunduğu sistemler ve materyalden salınan maddelerin hücre sistemi ile temasta bulunduğu sistemler olarak özetleyebiliriz.

İn vitro test yöntemlerinin avantajları:

1. Hücre kültürü ortamında fizikokimyasal çevre ve buna bağlı olarak fizyolojik koşullar daha iyi kontrol edilebilmektedir. Sıcaklık, pH, osmotik basınç, oksijen ve karbondioksit kısmi basınçları gibi fizikokimyasal koşullar hücre kültüründe daha kolay sağlanırken, canlı vücudunda sabit bir çevre oluşturarak birtakım testleri yapmak daha zordur.
2. Örnek homojenitesinin kontrolü sağlanabilmektedir. Doku örnekleri çoğunlukla heterojendir. Ancak birkaç pasaj sonra kültüre edilmiş hücreler homojen hale gelmektedirler. Hücrelerin homojenitesi, elde edilen ürünlerin homojenitesi açısından son derece önemlidir. Bunun sağlanmasının bir diğer yolu da çalışan kişilerin homojenitesi ve çalışmaların aynı koşullarda yapılmasıdır.
3. Hücre kültürleri ekonomiktir. *In vivo* sistemlerde test için canlı organizmaya verilen maddelerin bir kısmı çeşitli yollarla dışarıya atılacak, bir kısmı da organizmanın bağışıklık sistemi tarafından ortadan kaldırılacaktır. Bu koşullarda canlı bir organizmada verilen maddenin ancak % 10'una cevap alınabilirken, hücre kültürlerinde bu oran % 90'lara çıkabilmektedir.
4. Hücre kültürleri ürün elde edilmesinde endüstriyel amaçlı olarak kullanılabilir. Son yıllarda geliştirilen teknikler ile bu daha kolay hale gelmiştir ⁽⁴⁸⁾.

İn vitro test yöntemlerinin dezavantajları:

1. Primer kültür ile başladığında, birbirini izleyen pasajlarda hücreler farklılaşmakta ve her zaman bir miktar ölüm gerçekleşmektedir. Yani hücre kültürlerinde zamana bağlı bir kararsızlık söz konusudur.
2. Hücre kültürlerinde hijyen çok önemli olduğundan primer kültürlerin elde edildiği doku ve bunların bulunduğu koşullar hücre kültürlerini etkilemektedir.
3. Deneyim çok önemli bir faktördür. *In vitro* çalışmalarda sterilizasyon, kültürlerin hazırlanması ve mikroskopik inceleme uzmanlık gerektirmektedir.

4. Hücre kültürleri, *in vivo* yöntemlere oranla daha ekonomik olmasına karşın kullanılan hücre üretme vasatları ve diğer malzemeler son derece pahalıdırlar. Buna rağmen elde edilen ürünün saf olması önemli bir avantajdır. Ancak son yıllarda bu teknolojinin gelişmesi, kullanılan malzemelerin geliştirilmesine ve giderek daha da ucuzlamasına olanak tanımaktadır ^(45, 48, 49, 50).

Sitotoksiste, test malzemesinin uygun hücre kültürlerindeki hücre büyüme oranı ve hücrelerin morfolojik özellikleri üzerindeki etkisinin negatif ve pozitif kontrol grupları kullanılarak değerlendirildiği test yöntemidir.

Dental malzemelerin sitotoksitesinin değerlendirildiği testlerde, uygulanan materyalin hücre sayısı ve büyümesi, hücrelerin membran bütünlüğü, biyosentez veya enzim aktivitesi ile hücrenin genetik yapısı üzerindeki etkileri ölçülmektedir ⁽⁴⁴⁾.

Materyallerin sitotoksitelerinin belirlenmesinde kullanılan diğer bir test yöntemi ise hücre membran geçirgenliğinin ölçülmesidir. Bu yöntemin temeli, ölmeye yakın olan bir hücrenin, hücre membranındaki geçirgenliğinin de artmış olması prensibine dayanır. Bu amaçla belirli boyalar kullanılmaktadır. Kullanılan bu boyaların hücre membranını geçip geçemediğine göre membran geçirgenliği dolayısıyla canlı veya ölü hücreler tespit edilir. Bu işlem için 2 tip boya kullanılır. Vital boyalar aktif olarak canlı hücrelerden geçerler; vital olmayan boyalar hücre membranından geçemezler, sadece sitotoksiste sonucu geçirgenlik bozuldu ise geçebilirler. Sıklıkla kullanılan vital boyalar radyoaktif olarak işaretlenmiş krom içeren Na_2CrO_4 ve nötral kırmızıdır. Vital olmayan boyalara örnek ise propidium iodide ve tripan mavisidir. Bu yöntemin avantajı hücrelerin canlı veya ölü olup olmadığı ayırımının mikroskop altında yapılmasıdır ⁽⁵¹⁾.

Hücre aktivitesini belirlemeye yönelik test sistemlerinde ise, belirli bir enzim, enzim grubu veya maddenin ölçülmesi ile değerlendirme yapılmaktadır ⁽⁴⁷⁾. Son yıllarda dental materyallerin sitotoksiste değerlendirmelerinde sıkça kullanılan mitokondri dehidrogenaz aktivitesini ölçmeye yönelik MTT [3-(4,5- dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide] değerlendirmeleri ve fluoresein diasetat ile spesifik olmayan hidrolazların ölçülmesine yönelik değerlendirmeler hücre aktivitesini belirleyen testlere örnek olarak verilebilir. Hücresel hasarın belirlenmesinde kullanılan en eski ve en yaygın yöntem hücre proliferasyon oranlarının ölçülmesidir ⁽⁴⁷⁾.

MTT yöntemiyle bir hücre topluluğundaki canlı hücrelerin oranı kolorimetrik yöntemle nicel olarak saptanabilmektedir. Bu yöntem sağlam hücrelerde mitokondrinin MTT boyasının tetrazolium halkasını parçalayabilmesi ilkesine dayanmaktadır. Bu reaksiyon fragil bir mitokondrial enzim olan suksinat dehidrogenaz enziminin aktivitesine bağlıdır ⁽⁵²⁾.

Tetrazolium halkasının parçalanması sonucu soluk sarı renkli MTT boyası koyu mavi-mor formazan ürününe dönüşmektedir. Sonuç olarak canlı ve mitokondri fonksiyonu bozulmamış hücreler mor renkte boyanmakta, ölü ya da mitokondri fonksiyonu bozulmuş hücreler boyanmamaktadır. Bu yöntem hücrelerin MTT boyasıyla inkübasyonu, çökmüş reaksiyon ürününün çözünür hale getirilmesi ve reaksiyon ürününün kolorimetrik olarak ölçümü basamaklarından oluşmaktadır ^(52, 53).

İn vitro testlerden farklı olarak hayvan testlerinde materyal genellikle memeli bir hayvanın metabolizmasına yerleştirilir. Örneğin materyal bir fare, rat, köpek, kedi, koyun, keçi, domuz veya maymun dişine yerleştirilebilmektedir. Materyalin memeli organizmasına yerleştirilmesi biyolojik ortam ve materyal arasında pek çok kompleks reaksiyonun meydana gelmesine neden olmaktadır. Bu testlerin sonuçları in vitro testlere oranla daha kapsamlı ve klinik uygulama ile daha uyumlu sonuçlar vermektedir. Bununla beraber hayvan testlerinde materyalin implante edileceği hayvan modeli bazen sorun yaratmaktadır. Örneğin bir koyunun çiğneme alışkanlıkları materyalde insan metabolizmasına uyum sağlamayan değişikliklere neden olabilir. Bu sebeplerle nicel biyolojik yanıtın değerlendirilmesi zor olabilir. Hayvan çalışmalarında etik prosedürler önemlidir. Ayrıca bu çalışmalar zaman alıcıdır ve pahalıdır. Sonuç olarak, bu testler in vitro testleri doğrulamak amacı ile yapılmalıdır ⁽⁴⁵⁾.

İnsan testleri; materyalin klinik denemelerini kapsamaktadır. Bu testlerde materyaller gönüllü bireylerde materyalin amaçlanan son kullanımlarına uygun şekilde test edilmektedir. Diğer tüm testlerin bu testler ile uyumluluğu değerlendirilmelidir. Bu testler pahalı, zaman alıcı, kontrol edilmesi çok zor olan ve yorumlanması daha zor testlerdir. Yasal ve etik gereklilikleri karmaşık işlemlerdir ⁽⁴⁵⁾.

Yeni bir materyalin biyoyumluluğu incelenirken yukarıda belirtilen uygulama sıralaması takip edilmelidir. İn vitro testler ilk olarak değerlendirilmeli ancak bu noktada olumlu sonuç alınır ise diğer testler denenmelidir. Sitotoksite, in vitro biyoyumluluk değerlendirmelerinde en yaygın kullanılan test yöntemidir.

2.4. Lazer Sinterize Metal Alaşımlar İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Dental alaşımlar yüzyılı aşkın bir süredir klinik uygulamalarda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır ve dental alaşımların klinik performansını etkileyen birçok özellik mevcuttur ⁽⁶⁾.

Dental bir metal alaşımın biyolojik uyumluluğunu belirlemek için, ilk olarak korozyon direnci ve elemental salınım özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu bilgilerin ışığında ikincil olarak biyolojik yanıt değerlendirilmektedir ⁽⁵⁴⁾.

SLS dental uygulamalar için kullanılan yeni bir yöntemdir. Akova ve ark. ⁽³⁾ döküm NiCr, döküm CoCr ve lazer sinterize CoCr dental alaşımların dental porselen ile bağlantısını makaslama testi kullanarak test etmişler, lazer sinterize CoCr alaşımının porselene bağlanma dayanımının döküm yöntemi ile elde edilen metal yapıların porselene bağlanma dayanımından farklı olmadığını belirtmişlerdir.

Aynı grubun yaptığı diğer bir çalışmada döküm NiCr, döküm CoCr ve lazer sinterize CoCr baz metal alaşımların internal uyumları karşılaştırılmıştır. Araştırma sonuçlarında üç grubun internal aralık genişliğinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık bulunamamıştır ⁽⁵⁵⁾.

Abou ve ark ⁽⁵⁶⁾ hazırladıkları lazer sinterize örneklerin klinik sonuçlarını analiz edebilmek adına posterior üç üye metal seramik köprülerin mekanik özelliklerini değerlendirmişler ve lazer sinterize metallerin mekanik özelliklerinin yüksek olduğunu ve yöntemin umut vaat ettiğini bildirmişlerdir.

2011 de yapılan diğer bir çalışmada klinik koşulları in vitro şartlarda taklit edebilmek açısından üç üye sabit protezler hazırlanarak, dört farklı CoCr alaşım elde etme yönteminin marjinal ve internal uyumlarını değerlendirmiştir. Çalışmada geleneksel kayıp mum tekniği (LW), mum freze ile kayıp mum tekniği (MW), metal frezeleme (MC) ve direkt lazer sinter (SLS) teknikleri karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda DMLS yönteminin sırası ile MW, LW ve MC yöntemlerinden daha yüksek uyum gösterdiği belirtilmiştir ⁽⁵⁷⁾. İmplantüstü kronların marjinal uyumlarının değerlendirmesi de benzer sonuçlar vermektedir ⁽⁵⁸⁾.

Anabilim Dalımızda tamamlanmış olan bir doktora tez çalışmasında porselen fırınlama siklusunun metal porselen sabit restorasyonların marjinal uyumlarına olumsuz etki göstermediği; SLS CoCr alaşımların marjinal aralığının (0.680 μm), döküm CoCr alaşımından (16,219 μm) daha düşük olduğu bulunmuştur. Aynı çalışma, SLS

yönteminin mekanik özelliklerini bütüncül olarak değerlendiren tek çalışmadır. Bu çalışmaya göre SLS CoCr grubunun akma dayanımı, maksimum çekme dayanımı ve sertlik değeri (ortalama $\pm$ standart sapma) sırası ile $375,6 \pm 35,9$ MPa; $1143,9 \pm 38,7$ MPa ve $379 \pm 1,6$ HV olarak bulunurken geleneksel döküm yöntemi ile elde edilen CoCr alaşımı için aynı değerler sırası ile $245,9 \pm 65,9$ MPa; $450,6 \pm 85,7$ MPa ve $279 \pm 1,6$ HV olarak hesaplanmıştır. Her 3 parametre için de lazer sinterize grubun değerlerinin döküm grubundan daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Aynı çalışmada kırık yüzeyler SEM ile incelenmiş ve seçici lazer sinterleme metodu ile elde edilen dental alaşımların daha kırılğan yapı sergiledikleri gözlenmiştir. Polisajlı yüzey analizleri ile gerek mikroyapısal ve gerekse elemental kompozisyon (EDS) daha homojen bir karakter sergilemiştir⁽⁵⁹⁾.

Literatürde SLS yönteminin diş hekimliğindeki uygulamaları ile ilgili çalışmalar ilk olarak 2008 ve 2009 yıllarında grubumuz tarafından yayınlanmıştır^(3, 55) ve bu çalışmalardan sonra lazer sinterize CoCr alaşımının dental uygulamaları üzerine yapılan çalışmaların sayısı son 5 yıl içinde önemli ölçüde artış göstermiştir. Bu çalışmalarda alaşımın mekanik özellikleri, mikroyapısı, fraktografisi, porselen ile bağlantısı, metal altyapının internal uyumu, porselen fırınlama sikluslarının marjinal açıklığa etkisi incelenmiştir. Ancak, lazer sinterize CoCr alaşımının biyouyumluluğu ile ilgili bilimsel açıdan güvenilirliği yüksek biyouyumluluğu bütüncül olarak değerlendiren bir çalışmaya rastlanamamıştır. Ağız içinde kullanılacak bir malzemenin yaygın olarak klinik uygulamalarına başlamadan önce alaşımın korozyon direncinin ve biyouyumluluğunun değerlendirilmesi önemlidir. Literatürde lazer sinterize alaşımların biyolojik uyumlulukları ile ilgili sadece bir çalışma bulunmaktadır⁽²⁾. Ancak bu çalışmada hücre kültürü çalışması için hangi besi yerinin kullanıldığı, deneylerin hangi koşullarda ve optik yoğunluk değerlerinde gerçekleştirildiği, hangi istatistiksel analiz yöntemlerinin kullanıldığı belirtilmemiştir. Bu nedenle anılan çalışma sonuçlarının hangi koşullarda sağlandığı bilinmemektedir.

Yapılan literatür taramasında SLS yönteminin korozyon direci ile ilişkili bir çalışmaya rastlanmamıştır. SLS yönteminin yaygın olarak klinik uygulamalarına başlamadan önce yöntemin korozyon direncini ve biyolojik uyumluluğunu bütüncül olarak değerlendirecek bir çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

Mevcut çalışmanın genel amacı, seçici lazer sinterizasyon yöntemi ile elde edilen CoCr örneklerin biyouyumluluğunu geleneksel döküm yöntemi kullanılarak NiCr ve CoCr alaşımlarından elde edilen örneklerin biyouyumluluğu ile karşılaştırmaktır.

Çalışmanın spesifik amaçları;

1. Lazer sinterizasyon yöntemi ile elde edilmiş metal alaşımların korozyon dirençlerini geleneksel döküm yöntemi ile hazırlanmış metal altyapılarla karşılaştırmak,
2. Lazer sinterize metal disklerin element salınımını değerlendirmek
3. Lazer sinterizasyon yöntemi ile hazırlanmış metal örneklerin sitotoksitesini incelemek.

Bu araştırmanın Ho hipotezleri aşağıdaki şekilde kurulmuştur;

1. Lazer sinterizasyon yöntemi kullanılarak elde edilen CoCr örneklerin korozyon direnci, geleneksel döküm yöntemi ile elde edilen örneklerden daha yüksektir.
2. Lazer sinterizasyon yöntemi kullanılarak elde edilen CoCr örneklerin element salınımı, geleneksel döküm yöntemi ile elde edilen örneklerden daha düşüktür.
3. Lazer sinterizasyon yöntemi kullanılarak elde edilen CoCr örneklerin sitotoksitesi geleneksel döküm yöntemi ile elde edilen örneklerden daha düşüktür.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Çalışmada, seçici lazer sinterizasyon ile hazırlanan CoCr örnekler (CobaltChrome SP2, EOS, EOS GmbH, Münih, Almanya) döküm NiCr (Wiron 99, Bego, Bremen, Almanya) ve döküm CoCr örnekler (Wirobond C, Bego, Bremen, Almanya) ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada kullanılan metal alaşımları ve kompozisyonları Tablo 3.1’de gösterilmiştir. Karşılaştırmalar 3 ana başlık altında incelenmiştir;

1. Korozyon çalışmaları
2. İyon salınımı çalışması
3. Hücre kültürü çalışmalarıdır.

Tablo 3.1. Kullanılan metal alaşımların içerikleri

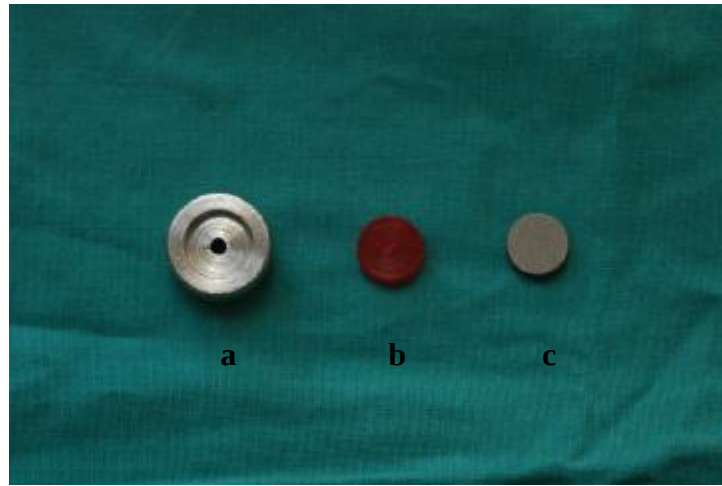
	Co	Cr	Ni	Mo	W	Si	Fe	C	Mn	Nb	Ce
EOS Co-Cr SP	63,8	24,7	-	0,1	5.4	1,0	0,5		0,1		
Bego Wiron 99		22.5	65	9.5		1	0.5	0.02		1	0.5
Bego Wirobond C	61	26		6	5	1	0.5	0.02			0.5

3.1. Elektrokimyasal Korozyonun Değerlendirilmesi

3.1.1. Elektrokimyasal Örneklerin Hazırlanması

Elektrokimyasal korozyon deneylerinde kullanılacak örnekler Şekil 3.1’de gösterilen boyutlarda 11mm çapında ve 3 mm kalınlığında disk şeklinde hazırlanmıştır. Korozyon testinde kullanılacak olan döküm örnekleri standardize etmek için CNC torna tezgâhı kullanılarak örneklerin negatif yuvalarını içeren metal kalıplar elde edilmiştir (Şekil 3.1.a). Bu yuvalara Pattern Resin LS (GC, America inc.) konularak her defasında 5 kg lık basınç uygulanarak standart boyutlarda patern rezin örnekler elde edilmiştir (Şekil 3.1.b) (n=6/grup). Patern rezin örneklerin ölçümleri 0.01 mm hassasiyetindeki mekanik

bir mikrometre (Mitutoyo, Bilginoğlu END, İzmir, Türkiye) ile yapılmıştır. Patern rezin örnekler tijlenerek üretici firmanın tavsiyeleri doğrultusunda fosfat bağlı revetmana (Bellavest T, Bego) alınmıştır. Manşetler ön ısıtma fırınında (Mikrotek, Sakarya, Türkiye) 950 °C’de 45 dakika bekletildikten sonra santrifüj döküm cihazına (Fundor T, Bego) alınmış ve 1400 °C’de dökümleri yapılmıştır. Dökümleri tamamlanan örnekler manşet içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Revetmandan çıkarılan örneklerin tijleri karbit frez kullanılarak uzaklaştırılmıştır (Şekil 3.1.c)



Şekil 3.1. a) Örneklerin negatif yuvalarını içeren metal kalıplar, **b)** standart boyutlarda patern rezin örnekler, **c)** oda sıcaklığına kadar soğutulmuş metal döküm örnekler

Lazer sinterize CoCr örnekler hazırlanırken ISO 22674 nolu standarta uygun olacak şekilde STL formatlı dosya kullanılarak, EOSINT M 270 cihazına veri girişi yapılmıştır. İlk olarak Şekil 3.1’de şematize edilen disk şekline sahip örnekler üretilmiştir. Örnekler ticari biri dental laboratuara yaptırılmıştır. EOSINT M 270 cihazında hazırlanan örnekler için kullanılan üretim parametleri sırası ile lazer gücü 200W, lazer demetinin çapı 0.200 mm, tarama hızı 7.0 m/s, üretim hızı 2-20 mm³/s, katman kalınlığı 0.020 mm ve koruyucu atmosfer max % 1.5 oksijen olacak şekilde ayarlanmıştır. EOSINT M 270 cihazı Yb-fiber lazer donanımlıdır. Cihazın, üretim stratejisi her tabakanın 4mm’lik karelere ayrılması ve herbir kare üzerinde lazerin belirlenen vektörler üzerinde ilerlemesi şeklindedir. Bu şekilde yönlendirilmiş her bir katman bir önce sinterlenen tabakaya göre 25° döndürülerek işlem sonuçlanana kadar

süreç devam eder. Şirket tarafından üretilen parçalara uygulanan ısı işlem 5 aşamadan oluşmaktadır:

- Aşama 1: sinterlenen yapı üzerinde durduğu levhadan ayrılmadan 400°C de 45 dakika süresince fırınlanmaktadır
- Aşama 2: Sıcaklık 400°C de 30 dakika boyunca muhafaza edilmektedir
- Aşama 3: Sıcaklık dakikada 15°C yükseltilerek 290°C dan 590°C ye yükseltilmektedir
- Aşama 4: Sıcaklık 60 dakika içinde 400°C den 620°C ye çıkartılmaktadır
- Aşama 5: Fırın kapağı açılır ve oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılır.

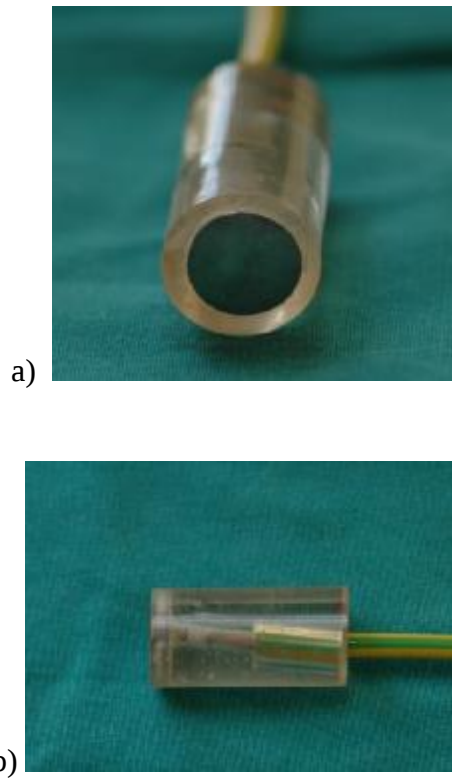
Elde edilen metal örneklerin ortalarına arka kısımları boyunca birer oluk açılmış ve 30 cm uzunluğundaki 1,5 mm çaplı bakır kablolar uç kısımlarından yalıtkan kabukları 1 cm uzunluğunda soyularak uç kısımları 90°'lik açılar oluşturacak şekilde lehimlenmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Elektrokimyasal testler ve element salınımı deneylerinde kullanılan örnek boyutları

Takiben örnekler temiz yüzeyleri cam yüzey üzerine denk gelecek şekilde özel bir tutucu ile lam üzerine sabitlenmişlerdir. Çalışma yüzeyleri lam üzerine yerleştirilerek metalografik çalışmalarda kullanılan bir epoksi rezin (Technovit 4000,

Heraeus Kulzer, Wehrheim, Almanya) üretici firmanın direktifleri doğrultusunda karıştırılıp hazırlanarak, içerisinde bakır telle lehimlenmiş elektrotlar bulunan ve lamlara yapıştırılmış kalıplar içerisine dökülmüştür (Şekil 3.3). Polimerizasyon süresi beklendikten sonra örnekler lamdan ayrılmıştır. Elektrotların çalışma yüzeyleri ISO 10271 de belirtildiği şekilde 500, 800, 1000, 1200 ve 2500 gritlik SiC zımpara kâğıtları ile yüzey muamelesine tabi tutulmuş ve takiben 1µm luk elmas pasta ve elmas solüsyonu (Diapat, Metkon Inst. Ltd., İstanbul, Türkiye) ile parlatılmıştır.



Şekil 3.3. Bakır telle lehimlenmiş elektrotlar. **a)** test yüzeyi, **b)** elektrotun epoksi rezin ilişkisi

3.1.2. Elektrolit Solüsyonun Hazırlanması

Elektrokimyasal testler için elektrolit olarak Fusayama ve Meyer tarafından tarif edilen 37°C sıcaklıktaki ve pH değeri 4,9 olarak belirlenen Fusayama yapay tükürük solüsyonu kullanılmıştır.

Test ortamı olarak kullanılan havalandırılmalı yapay tükürük solüsyonunun bileşimi aşağıdaki gibidir. Yapay tükürük solüsyonunun hazırlanmasında kullanılan katı

kimyasal tuzların tümü Merck & Co (New Jersey, ABD) firmasına ait kimyasallar katalogundan seçilerek temin edilmiştir.

NaCl 0,4 g/l

KCl 0,4 g/l

CaCl₂·2H₂O 0,795 g/l

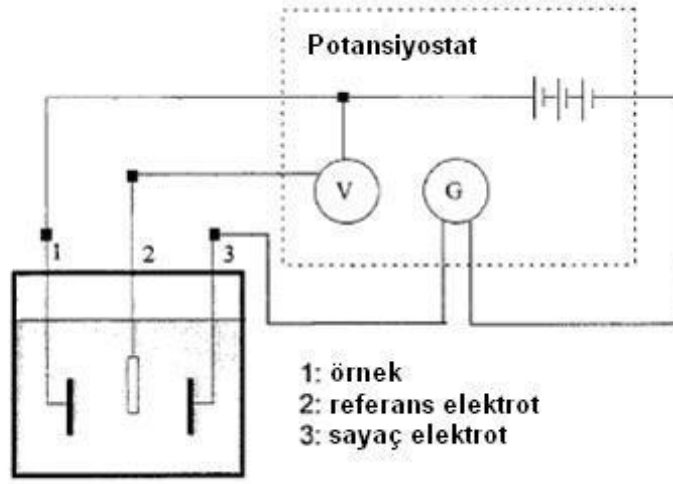
NaH₂PO₄ 0,69 g/l

Üre 1,0 g/l

Hassas terazide tartılan katı kimyasallar, 1lt'lik beher içerisinde saf suya ardı ardına eklenip karıştırılarak çözündürülmüştür. Elektrokimyasal testler öncesinde yapay tükürük solüsyonu her seferinde taze hazırlanarak test ortamı olarak kullanılmıştır.

3.1.3. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması

Çalışmamızda ıslak elektrokimyasal hücre modeli örnek alınarak test düzeneği kurulmuştur. Şekil 3.4'de ıslak elektrokimyasal modelin şematik görüntüsü verilmiştir. Çalışmamızda referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve sayaç (counter) elektrot olarak da platin elektrot kullanılmıştır. Hazırlanan galvanik hücrede elektrolit hacmi 200ml, elektrotların birbirinden uzaklığı 2cm ve elektrotların elektrolit solüsyonu içerisindeki derinlikleri 6cm olacak şekilde her elektrokimyasal test için sabit tutulmuştur (Şekil 3.5). Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirilmesinde Iviumstat (Ivium Technologies, Eindhoven, Hollanda) ve CH Instruments 604 No 64721A (CH Instruments Inc., Austin TX, ABD) potansiyostatlar kullanılmıştır. Tüm sistem bilgisayar destekli bir yazılım ile kontrol altında tutulmuş ve ölçümlendirilmiştir.



Şekil 3.4. Kurulan test hücresinin şematik gösterimi



Şekil 3.5. Çalışmada kullanılan 3 elektrotlu ıslak hücre düzeneği

3.1.4. Elektrokimyasal Ölçümler

Çalışmada elektrokimyasal testler birbirini tamamlayan dört farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Doğal açık devre potansiyeli (OCP), potansiyodinamik polarizasyon testi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), ve siklik potansiyel (Cyclic Voltmmogram) yöntemleri kullanılmıştır.

3.1.4.1. Açık Devre Potansiyellerinin Ölçülmesi

İlk olarak açık devre potansiyelleri (E_{OCP}) zamana karşı 48 saat boyunca birer saat aralıklı olarak CH Instruments 604 No 64721A (CH Instruments Inc., Austin TX, ABD) yardımı ile moniterize edildi. E_{OCP} değerleri stabil durumu belirten potansiyele gelene kadar her örnekten her defasında 5 ölçüm yapılmıştır ve beş ölçümün ortalama değerleri kaydedilmiştir. Ölçümlerde potansiyel stabil hale geldikten 12 saat sonra moniterizasyon durdurulmuştur. Açık devre potansiyeli (E_{OCP}) potansiyel-zaman eğrisi olarak mV/SCE ortalama değerleri ile tablo haline getirilmiştir.

3.1.4.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Testleri

Açık devre potansiyelleri kaydedildikten sonra yüzey işlemleri tekrar edilmiştir. Potansiyodinamik ölçümler için ilk olarak E_{OCP} ölçülmüştür. Daha sonra dönüşümlü voltometri (CV) yardımıyla açık devre potansiyellerinden (E_{OCP}) +500mV daha pozitif potansiyel değerine ulaşınca dek, anodik yönde 10mV/s tarama hızı ile elektrodun potansiyeli değiştirilmiştir. Bu sırada elektrot/çözelti arayüzünden geçen akımlar kaydedilmiş ve grafiğe geçirilmiştir. Tarama sırasında, malzemenin anodik çözünmesi hızlandırılarak, malzemdeki farklılıkların çözünme hızına etkisi karşılaştırılmıştır. Her ne kadar uygulanan bir potansiyel altındaki anodik çözünme hızı da olsa diğer tüm parametreler sabit tutulup, bir tek parametre değiştirilerek bu parametrenin malzeme dayanıklılığı ve anodik çözünme eğilimi (dolayısıyla korozyon davranışı) üzerine etkisi belirlenebilmektedir. Faraday yasaları uyarınca, devreden geçen akım elektrot/çözelti arayüzeyinde gerçekleşen anodik çözünen madde miktarı ile doğru orantılıdır.

3.1.4.3. Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS) Testleri

Son olarak elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS) testleri yapıldı. Yine yüzeyleri daha önce belirtildiği şekilde hazırlanmış elektrotlar, korozyon test çözeltisine daldırılıp belirli bekleme süreleri sonunda ölçümler tekrarlanmıştır. EIS ölçümleri, ölçülen E_{OCP} değerinde, 10 mV genlikte ve $10^{+5}/10^{-2}$ hertz frekans aralığında alternatif akım (ac) uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

3.2. İyon Salınımının Değerlendirilmesi

Elektrokimyasal deneyler için hazırlanan örnekler (n=6/grup) potansiyodinamik polarizasyon testleri uygulandıktan sonra her örnekten yaklaşık olarak 0.1mm tabaka uzaklaştırılmıştır (Şekil 3.1). Örneklerin tüm test yüzeyleri ıslak ortamda 180, 400, 600, 1000 ve 2000 SiC zımpara kağıtları ile zımparalandıktan sonra, 5µ, 1µ, 0,5µ ve 0,3µ grenli alümina pastası ile parlatılmıştır. Yüzey aşındırma işlemi tamamlandıktan sonra ultrasonik temizleme işlemi yapılmıştır. Elektrokimyasal testler için kullanılan test hücresi aynı şekilde kurulmuştur ve her örnek için 50 ml taze solüsyon kullanılarak hazırlanmıştır. Termostat değeri $37 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında açık atmosfer ortamında elektroliz uygulanmıştır. Elektroliz değerleri CH Instrument 604 No 64721A (CH Instruments Inc. Austin TX, ABD) ile elektrokimyasal ölçümlerde akım değerlerinin ilk artış gösterdiği değer olan +7 V olarak belirlenmiştir. Her örnek bu potansiyel aralığında 10 dakika süre ile anodik çözünmeye maruz bırakılarak, hızlandırılmış bir şekilde anodik çözünmeye uğratılmıştır. Bu sayede farklı elektrotlar için karşılaştırmalı bir yöntem uygulanarak, çözeltiye geçen iyon miktarları üzerinden malzemelerin anodik çözünmeye karşı dayanımları değerlendirilmeye çalışılmıştır.

Yapay tükürük solüsyonuna geçen iyon salınım yüzde değerleri ve total iyon miktarı ICP-MS (Thermo Elemental X 7 ICP-MS, England) yardımı ile milyonda birim değeri (ppm) düzeyinde belirlenmiştir.

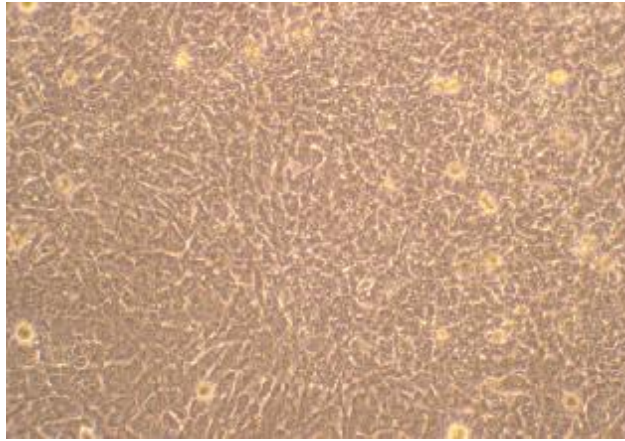
3.3. Hücre Kültürü

Hücre kültürü örnekleri için ISO 10993-5; 1999 yönergesine uygun olacak şekilde 5mm çapında 3mm kalınlığında (n=6/grup) disk örnekler hazırlanmıştır (Şekil 3.6). Örnek yüzeyleri ISO 10271 de belirtildiği şekilde 500, 800, 1000, 1200 ve 2500 gritlik SiC zımpara kağıtları ile yüzey muamelesine tabi tutulmuş ve takiben 1µm luk elmas pasta ve elmas solüsyonu (Diapat, Metkon Inst. Ltd.) ile parlatılmıştır.



Şekil 3.6. Hücre kültürü örneklerinin yapım aşamaları

Metal alaşımların toksisitelerini test etmek amacıyla Balb/C 3T3 fare fibroblasts hücre hattı (Yeditepe Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, İstanbul) kullanıldı (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. 3T3 Fare fibroblast hücrelerinin 25 günlük ışık mikroskop görüntüsü (10X büyütme, Model No: CK 40, Olympus, Tokyo, Japonya.)

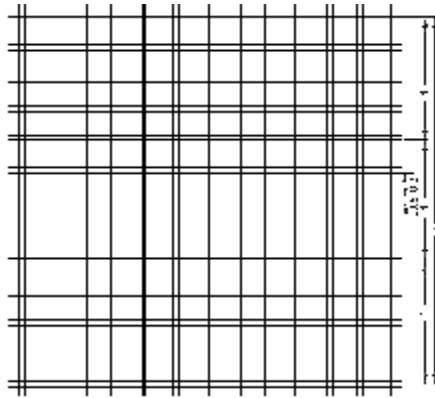
Bu hücreler %10 fetal sığır serumu, 100 unite/mL penicillin ve streptomycin içeren Dulbecco'nun Modifiye Edilmiş Eagle Besiyeri (DMEM) (Gibco, New York, Amerika) kullanılarak 37°C sıcaklık, %95 nem ve %5 CO₂ ortamında T25 flask içerisinde çoğaltıldı. Hücreler flask alanının %75-80'nini kapladığında tripsinizasyon

yöntemi ile hücrelerin flask tabanından kaldırılması sağlandı ve hücreler 15 ml flakon tüp içerisine alındı. 300 devir/dak hızda 10 dakika sanrifüj (SL 16, Thermo Scientific, Austen, Amerika) edildi. Santrifüj sonrası hücreler dipte biriktiği (Şekil 3.8) için santrifüj işlemi sırasında kullanılan besiyeri atılarak hücreler taze besiyeri ile süspanse edildi.



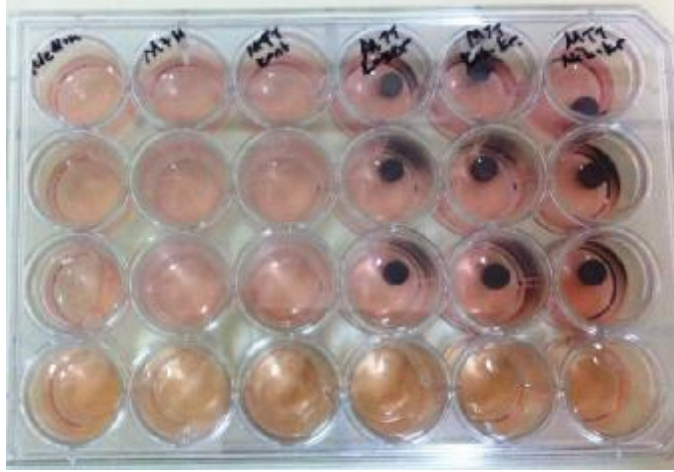
Şekil 3.8. Santrifüj sonrası falcon tabanında biriken hücreler

Thoma lamı (Şekil 3.9) kullanılarak hücre sayımı ve tiripan mavisi (Sigma, Münih, Almanya) ile canlılık testi yapıldı.



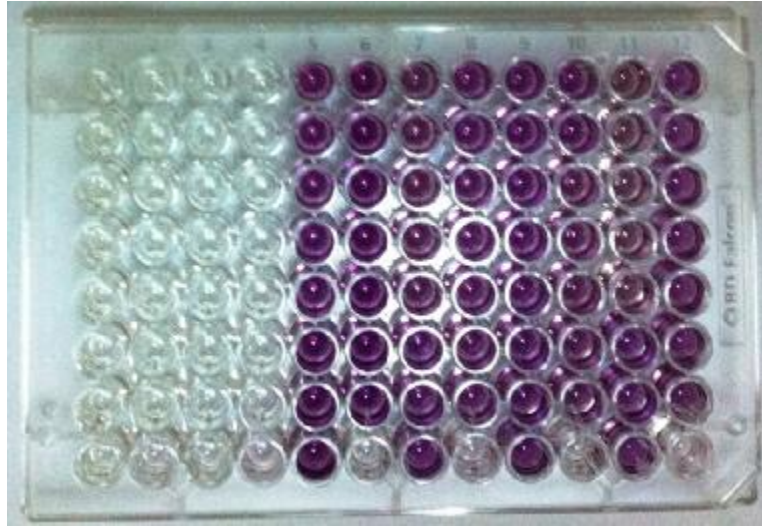
Şekil 3.9. Thoma lamının şematik görüntüsü

Süspansiyonun içeriği mililitrede 1×10^5 hücre olacak şekilde medium ile dilüe edildi. Bu süspansiyon 24 kuyulu hücre kültür plağına her kuyuya 1ml olacak şekilde aktarıldı. Üç ayrı gruba ait disk örnekler ($n=3/\text{grup}$) hücrelerin bulunduğu kuyulara aktarıldı. Kontrol grubunu oluşturan ilk üç sıra kuyuya herhangi bir disk yerleştirilmedi (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Metal örneklerin 24 kuyucuklu hücre plağına yerleştirilmesi

Hücreler bu şekilde 72 saat 37 °C sıcaklık, %95 nem ve %5 CO₂ ortamda inkübe edildi. İnkübasyon sonrasında alışımların sitotoksik etkilerini ölçmek için 3{4,5-dimethylthiazol-2-yl}-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) (PBS, Sigma, Münih, Almanya) kullanıldı. Her kuyuya 5mg/ml besiyeri içerisinde stok olarak hazırlanan MTT solüsyonundan 100 µl eklendi. Hücreler 4 saat 37 °C sıcaklık, %95 nem ve %5 CO₂ ortamda inkübe edildikten sonra canlı hücrelerin biriktirdiği formazan kristallerini çözmek için kuyuların medium içeriği dikkatlice alınarak yerine dimetil sülfoksit (DMSO) eklendi. Formazan kristallerinin çözünmesi ile oluşan solüsyon 24 kuyulu plaktan alınarak her bir örnek için 5 adet olmak üzere 96 kuyulu plağa her bir kuyuya 100 µl olacak şekilde aktarıldı. 96 kuyulu plak, hücrelerin canlılık yüzdeleri (Optik yoğunluk değerleri) için 570 nm (referans 630nm) dalga boyu ışıktaki ELISA okuyucusunda okutuldu (Şekil 3.11)



Şekil 3.11. Hücrelere DMSO uygulaması sonrasında 96 kuyucuklu hücre plağına yerleştirilmesi

3.4. Veri Analizi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon testleri CH 604 No 64721A multi-potansiyostat cihazı (CH Instruments Inc, Austin TX, ABD) ile CHI660C yazılım programı kullanılarak analiz edilmiştir.

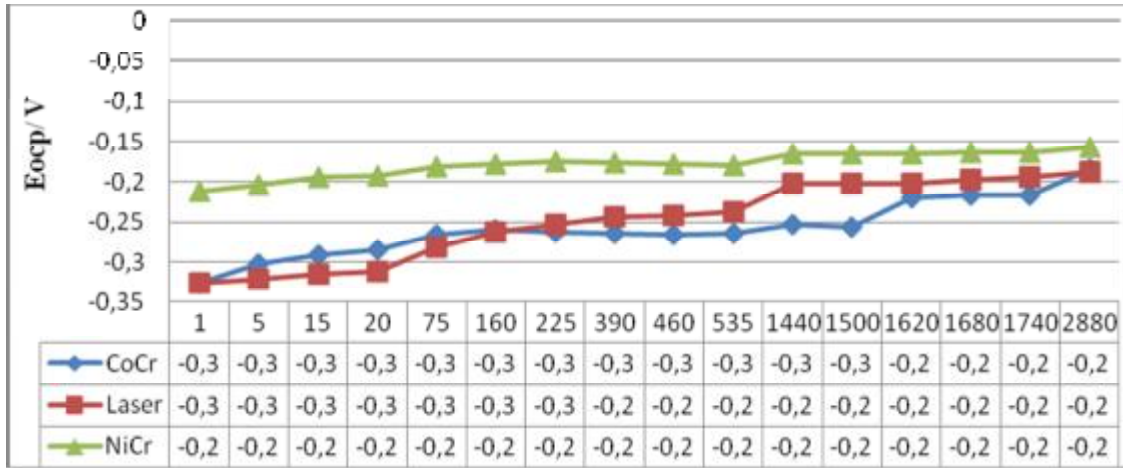
Element salınım ölçüm sonuçları her element (Cr, Fe, Ni, Co, Mo, Cs, V, Nb) için ayrı ayrı istatistiksel analiz programında (SPSS 20.0 for Windows Evaluation Version) 2 yönlü ANOVA ve post-hoc Tukey testleri ile değerlendirilmiştir ($\alpha=0,05$).

İn vitro hücre kültürü sonuçlarının analizi için SPSS (SPSS 20.0 for Windows Evaluation Version) kullanıldı. Gruplar arasındaki farklılığın istatistiksel değerlendirmesinde tek yönlü ANOVA analizi kullanıldı, farklılığın hangi gruptan kaynaklandığına ise çoklu karşılaştırma Tukey testi ile bakıldı ($\alpha=0,05$).

4. BULGULAR

4.1. E_{ocp} Ölçüm Sonuçları

Şekil 4.1’de geleneksel döküm yöntemi ile hazırlanan NiCr ve CoCr grupları ile lazer sintereze CoCr grubunun 48 saatlik zaman periodunda açık devre potansiyelleri (OCP) gösterilmektedir. Tabloda dakika cinsinden gösterilen zaman dilimlerinde her örnek için 5 ölçüm yapılmıştır ve bu beş ölçümün ortalama değerleri tabloda gösterilmiştir. En yüksek E_{ocp} değeri döküm NiCr (-0.18 V/ dak ila -0.16 V/ dak) grubunda izlenirken bunu sırası ile lazer sintereze CoCr (-0.2 V/ dak ila -0.19 V/ dak) ve döküm CoCr (-0.22 V/ dak ila -0.18 V/ dak) grupları takip etmiştir. E_{ocp} değerinin daha pozitif olmasının yanı sıra zamanla çok fazla değişmemesi de yüzeyin kararlılığını göstermesi açısından önemlidir.



Şekil 4.1. Döküm NiCr ve CoCr grupları ile lazer sintereze CoCr grubunun OCP/zaman(dak) değerleri

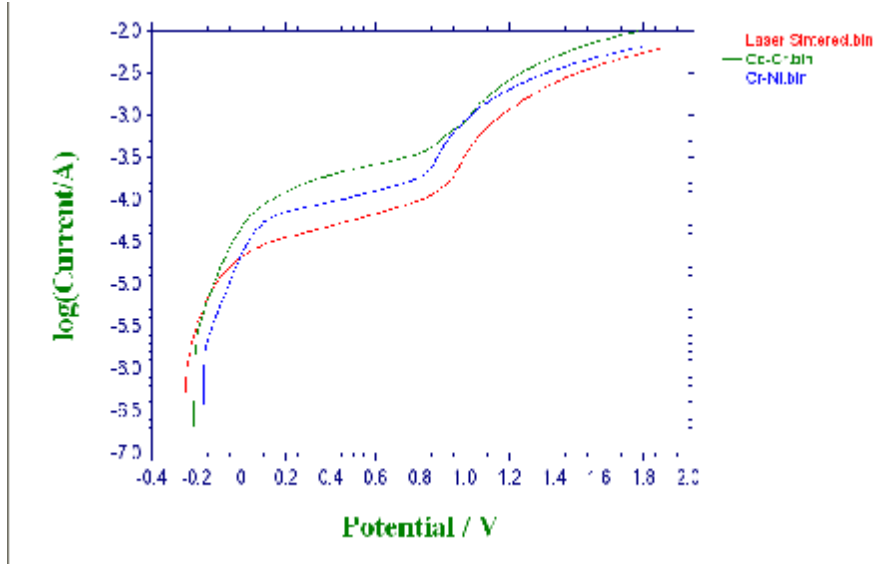
4.2. Anodik Potansiyel (V)-Akım (A) Değerleri:

Bir metal alaşıma anodik akım uygulamak ona pozitif yük kazandırır ve oksidasyon reaksiyonu gerçekleşir. Bu uygulama bize oksit tabakasının direncini gösterir. Bu çalışmada örnekler anodik potansiyel uygulanmıştır ve potansiyodinamik koşullardaki korozyon direnci gözlenmiştir. Şekil 4.2’de potansiyel-akım değerleri

karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Tablo 4.1 de belirli potansiyel değerlerinde gözlenen akımlar karşılaştırılarak 3 gruba ait akım değerleri gösterilmektedir.

0 V potansiyelinde sırası ile döküm CoCr da -4.4 A akım gözlenirken, döküm NiCr ve lazer sinter CoCr da -4.8 A akım kaydedilmiştir. + 1.2 V potansiyelinde ise lazer sinter CoCr alaşımında 1.6 A lik bir artışla -3.2 A, döküm CoCr alaşımında 1.7 A lik bir artışla -2.7 A ve döküm NiCr da ise 2.0 A lik bir artışla -2.8 A akım kaydedilmiştir. Tabloya bakılarak tüm değerlerde lazer sinter alaşımlarının en düşük akım değerlerini dolayısı ile en yüksek direnci gösterdiği gözlemlenebilmektedir.

Şekil 4.2. Anodik akım değerleri



Tablo 4.1. Potansiyel-Akım Değerleri

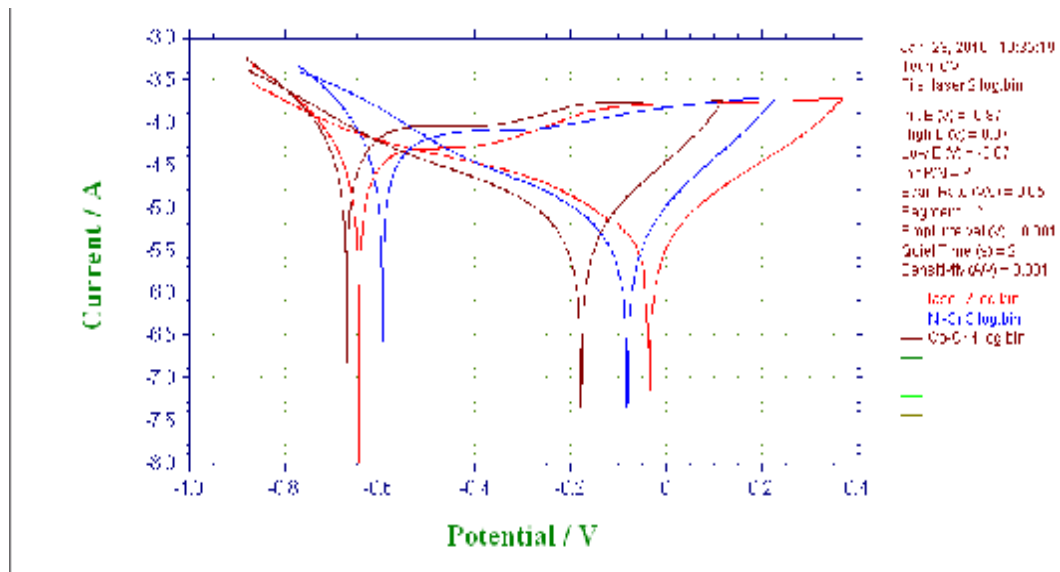
	0 V	+0.4 V	+0.8 V	+1.2 V
CoCr	-4400 mA	-3800 mA	-3600 mA	-2700 mA
Laser CoCr	-4800 mA	-4400 mA	-4100 mA	-3200 mA
NiCr	-4800 mA	-4100 mA	-3900 mA	-2800 mA

4.3. Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri:

Geleneksel döküm yöntemi ile elde edilen NiCr ve CoCr grupları ile lazer sinterize CoCr grubuna ait anodik ve geri dönüşlü tarama sonuçları grafikte

gösterilmiştir. Açık devre potansiyelinden itibaren anodik akım değerleri her 3 grup için de artmıştır (Şekil 4.3). Bu akım artışı anodik çözünme ile alaşımların içerisindeki krom ve nikel katkılarının kararlı oksit bileşiklerine dönüşmesi ile gerçekleşir. Bu nedenle de geri yöndeki tarama sırasında, akımın sıfır olduğu potansiyel değerleri oldukça pozitif değerlerdedir. Lazer sinterize grubun potansiyel değeri -0.04V, NiCr grubu için -0.09V ve döküm CoCr grubu için -0.19V olarak bulunmuştur. Bu potansiyel değerleri korozyon potansiyeli olarak değerlendirilmemelidir. Çünkü potansiyel uygulandıktan sonra yüzey artık değişmiştir ve doğal koşullarından farklı bir elektrot yüzeyi söz konusudur. İleri yöndeki taramalarda da, başlangıçta ölçülen açık devre potansiyelleri (E_{corr})'nden daha pozitif değerlerde sıfır akım potansiyelleri gözlenmektedir; bu değerler döküm NiCr grubu için -0.6V, lazer sinterize CoCr grubu için -0.5V ve döküm CoCr grubu için -0.55V bulunmuştur.

Şekil 4.3. Potansiyodinamik Ölçümler (A_{ok} /Potansiyel)

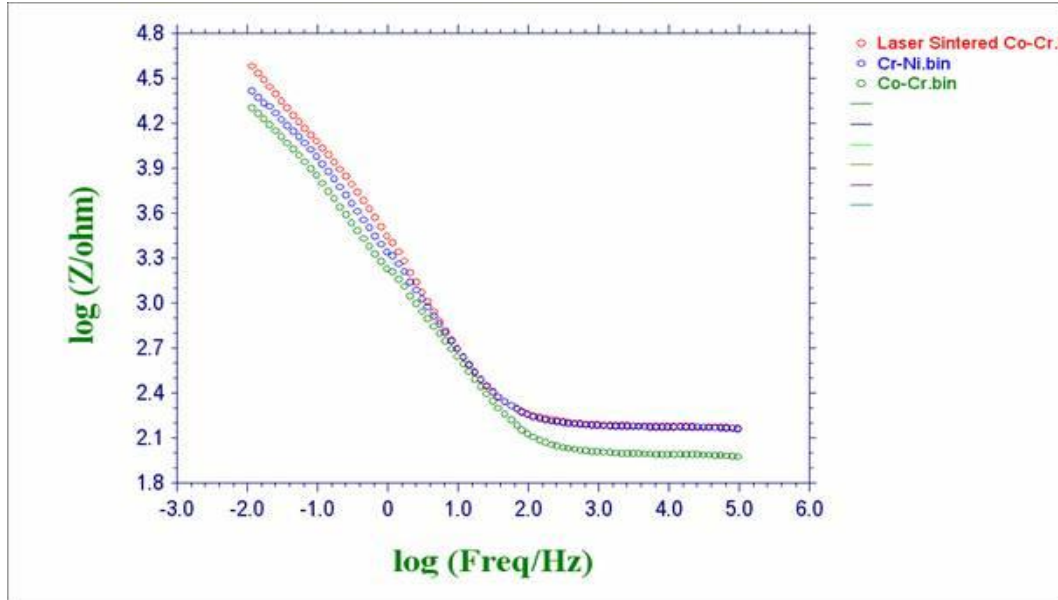


4.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi (EIS)

Şekil 4.4’de EIS değerleri gözlenmektedir. En düşük frekans olan 10^{-2} Hz değerinde lazer sinterize grubun logaritmik korozyon direnci $10^{4.6}$ ohm, döküm CoCr grubunki $10^{4.45}$ ohm ve döküm NiCr grubunki ise $10^{4.3}$ ohm olarak kaydedilmiştir. En yüksek logaritmik akım değeri olan $10^{5.0}$ Hz de lazer sinterize grup için +2.2 Z/ohm,

döküm CoCr grubu için +2.19 Z/ohm ve döküm NiCr grubu için ise +1.95 Z/ohm direnç kaydedilmiştir.

Şekil 4.4. Grupların logaritmik EIS değerleri



4.5. İyon Salınımının Değerlendirilmesi

ICP-MS taramasında grupların hiçbirinde Vanadium (V) ve Neobiyum (Nb) salınımı kaydedilmemiştir. 3 grup arasında Demir (Fe) ($p=0,295$), Krom (Cr) (0,439), Molibden (Mo) (0,238) salınımları açısından istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık gözlenmemiştir. Yalnızca Kobalt (Co) ve Nikel (Ni) elementlerin salınım miktarlarında 3 grup arasında anlamlı bir fark gözlenmiştir. Ni elementi döküm NiCr grubunda (0.0724 ppm) milyonda salınım değeri ile döküm CoCr grubundan (0.0027 ppm) ve lazer sinterize CoCr grubundan (0.0008 ppm) daha yüksek çıkmıştır ($p=0,022$). Co elementi için de benzer sonuçlar gözlenmiştir. Döküm CoCr grubunda 0.369 ppm olan Co salınımı, lazer sinterize CoCr grubundaki Co salınımından (0.312 ppm) daha yüksek çıkmıştır ($p=0,038$). Aradaki fark istatistiksel açıdan anlamlı bulunmuştur (Tablo 4.2). Ayrıca bütün element salınım değerleri herbir alaşım için Tablo 4.3 de verilmiştir.

Tablo 4.2. İyon salınımı ANOVA tablosu

		Kareler toplamı	df	Kareler ortalaması	F	Sig.
Cr	Gruplar arası	,000	2	,000	,871	,439
	Grup içi	,000	15	,000		
	Toplam	,000	17			
Fe	Gruplar arası	,000	2	,000	1,326	,295
	Grup içi	,000	15	,000		
	Toplam	,000	17			
Co	Gruplar arası	,004	2	,002	4,092	,038
	Grup içi	,007	15	,000		
	Toplam	,011	17			
Ni	Gruplar arası	,020	2	,010	4,999	,022
	Grup içi	,030	15	,002		
	Toplam	,050	17			
Mo	Gruplar arası	,000	2	,000	1,583	,238
	Grup içi	,000	15	,000		
	Toplam	,000	17			
Cs	Gruplar arası	,000	2	,000	1,187	,332
	Grup içi	,000	15	,000		
	Toplam	,000	17			

Tablo 4.3. Farklı metallerin ppm düzeyinde iyon salınım değerleri ve standart sapmaları

Gruplar	Cr	Fe	Ni	Co	Mo	Cs	V	Nb
NiCr	0,0059±0,0052 A	0.0029±0.0032 A	0.0724±0.0774 B	0.0034±0.0058 A	0.0063±0.0065 A	0.0002±0.0002 A	.000±.000 A	.000±.000 A
CoCr	0,0082±0,0058 A	0.0005±0.0011 A	0.0027±0.0022 A	0.0369±0.0316 B	0.0034±0.0017 A	0.0004±0.0006 A	.000±.000 A	.000±.000 A
Lazer	0,0045±0,0036 A	0.0018±0.003 A	0.0008±0.0001 A	0.0312±0.0194 AB	0.0023±0.0017 A	.0000±0.0001 A	.000±.000 A	.000±.000 A

4.6. Hücre Kültürü

Tek yönlü ANOVA değerlendirmesi sonucunda gruplar arasında hücrelerin canlılık yüzde (optik yoğunluk değerleri) değerleri açısından anlamlı farklılık ($p=0.021$) kaydedilmiştir (Tablo 4.4).

Tablo 4.4. Hücre kültürü hücrelerin canlılık yüzde (optik yoğunluk) değerleri karşılaştırması için yapılan tek yönlü ANOVA tablosu

	Kareler toplamı	Df	Kareler ortaması	F	Sig.
Gruplar arası	.078	3	.026	5.790	.021
Grup içi	.036	8	.004		
Toplam	.113	11			

Tek yönlü ANOVA analizi sonucunda gruplar arasında istatistiksel açıdan anlamlı farklılık kaydedilmiştir ($p=0.021$). Hücre kültürü çalışmalarında örnek hücrelerin canlılık yüzde (optik yoğunluk) değerleri kontrol grubu ve her grup birbiri ile kıyaslanmıştır. Bu nedenle post-hoc Tukey analizi yapılmıştır (Tablo 4.5). Tukey analiz sonucunda döküm NiCr grubunun ortalama $\pm$ standart sapma değeri ile (0.333 ± 0.102) kontrol grubu (0.554 ± 0.603) arasında istatistiksel açıdan anlamlı farklılık bulunmuştur ($p=0,015$). Döküm ve lazer sinterize CoCr gruplarında hücrelerin ortalama $\pm$ standart sapma canlılık yüzde (optik yoğunluk değerleri) değerleri sırası ile 0.404 ± 0.341 ve 0.450 ± 0.051 olarak bulunurken, CoCr grupları ile kontrol grubu ve döküm NiCr grubu arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık izlenmemiştir.

Tablo4.5. Hücre kültürü Proliferasyon Değerleri analiz sonuçları

Grup	Ortalama ± SD
Kontrol	0.554 ± 0.060 A
Döküm NiCr	0.333 ± 0.102 B
Döküm CoCr	0.404 ± 0.341 A,B
Lazer sinterize CoCr	0.450 ± 0.051 A,B

Bu değerlerin ortalaması alınıp kontrol grubu yüzdesi ile değerlendirilerek yüzde canlılık oranları belirlenmiştir. Kontrol grubunun canlılık oranı %100 kabul edilerek grupların toplam absorbans değerlerinin yüzde değerleri aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır;

$$\text{Metal alaşımlarının yüzde canlılık değerleri} = \frac{\text{Well platelerdeki toplam absorbans değ} \times 100}{\text{Kontrol Grubundaki toplam absorbans değ}}$$

Bu denklem sonucunda kontrol grubu yüzde yüz canlılık oranı olarak kabul edilmiştir. Kuyucuklardaki toplam absorbans değerleri sırası ile döküm lazer sinter CoCr (6,751), döküm CoCr (6,073) ve döküm NiCr (5,484) olarak kaydedilmiştir. Canlılık yüzdeleri en düşük NiCr (% 65), akabinde döküm CoCr (% 72) ve en yüksek değer olarak lazer CoCr (% 80) olarak Tablo 4.6’da belirlenmiştir.

Tablo 4.6. Hücre kültürü absorbans değerleri ve canlılık yüzde oraları

GRUP	ABSORBANS DEĞ.	CANLILIK %
Döküm NiCr	5,484	65
Döküm CoCr	6,073	72
Lazer sinter CoCr	6,751	80

5. TARTIŞMA

Bu çalışmanın sonuçları; seçici lazer sinterleme işleminin dental uygulamalarda olumlu sonuçlar vaat ettiğini korozyon direnci, iyon salınımı ve hücre cevabı açısından doğrulamıştır ^(3, 55, 56, 57, 58,59) .

Seçici lazer sinterleme metal destekli seramik restorasyonların metal altyapılarının hazırlanmasında kullanılan yeni bir hızlı üretim yöntemidir. Ancak yeni bir yöntem olduğu için literatürde lazer sinterize metal yapıların biyouyumluluğu ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanamamıştır. Mevcut çalışmada yeni yöntemin biyouyumluluğu test edilirken kontrol grubu olarak gerek ülkemizde gerek kliniğimizde sıklıkla kullanılmakta olan iki farklı döküm alaşımı kullanılmıştır.

Krom elementinin alaşım içerisindeki yüzdesinin baz metal alaşımların korozyon direncini etkilediği literatürde belirtilmiştir. Bu çalışmalar Cr içeriği % 12.4–13.6 wt oranında olan alaşımların korozyon direncinin % 21-25 wt oranında krom içeren alaşımlara oranla daha düşük olduğunu belirtmektedir ^(60,61) . Dental alaşımların kullanımında eser elementler de dahil olmak üzere elementlerin yüzdeleri bir alaşımın atomik yapısını, buna bağlı olarak mekanik özelliklerini ve dolayısıyla sırası ile korozyon direnci ve biyolojik yanıtını etkilemektedir. Bu bilgilerin ışığında çalışmamızda Cr yüzdesi etkisini elimine edebilmek amacı ile Cr içerikleri; NiCr için % 22.25 wt, döküm CoCr alaşımında % 25 wt ve lazer sinter CoCr alaşımı için % 27.5 wt olmak üzere kullanılan üç grupta da % 22.25- 30 wt aralığında seçilmiştir. Bununla birlikte Mo yüzdesinin korozyon direnci üzerindeki etkisi Cr yüzdesi kadar etkin olmamakla birlikte, Mo ihtiva etmeyen dental alaşımlarda pitting korozyonu gözlemlendiği bildirilmiştir ⁽⁶²⁾ . Bu nedenle mevcut çalışmada kullanılan alaşımların Mo içeriğinin %4-9 wt arasında olmasına dikkat edilmiştir.

Metal alaşımların yalnızca kendilerine ait mikroyapıları değil aynı zamanda çevre koşulları da korozyon direncini önemli ölçüde etkilemektedir ⁽⁶³⁾ . Biyolojik uyumluluk çalışmalarında iyon salınımı ve korozyon direnci ölçümlerinde pH ın etkisi ve önemi çeşitli araştırmacılar tarafından değerlendirilmiştir. Wataha ve ark. ⁽⁶⁴⁾ yüksek soy metal alaşımların asidik ve bazik pH lardan etkilenmediğini ancak döküm NiCr alaşımlarında pH 1 ve pH 4 arasında element salınımlarında anlamlı fark olduğunu

belirtmişlerdir ve NiCr alaşımlarının asidik ortamda korozyon direncinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Pound ⁽⁶⁵⁾, un CoCr alaşımları ile yapmış olduğu çalışmada ortam pH sının breakdown potansiyeli ve pitting oluşumunu etkilediğini gösterilmiştir. Literatürde baz metal alaşımlarının elektrokimyasal element salınımı deneylerinde kullanılacak belirli bir pH değeri hakkında fikir birliği bulunmamaktadır. Bu çalışmada klinik koşulları stimüle edebilmek amacı ile Fusayama yapay tükürük solusyonu (Ph: 4.9) tercih edilmiştir. Örnekler atmosfer ortamına açık olarak test edilerek metal alaşımlar üzerinde pasif oksit tabakasının oluşmasına olanak sağlanmıştır.

Açık devre potansiyeli (OCP) taraması volt materyalin zamana karşı potansiyel değişiminin izlenmesidir. Açık devre potansiyeli alaşımın belli bir çevrede oluşan kendi potansiyelidir ve yıkıcı değildir ⁽⁶⁾. Çalışmamızda OCP her bir alaşım için 48 saatlik bir periotta izlenmiştir. OCP pasif oksit tabakanın zaman içerisinde göstermiş olduğu dayanıklılığı gözlemlememizi sağlamaktadır. Bu da bize dental alaşımın ağız ortamında herhangi bir etki olmaksızın nasıl bir davranış sergileyeceğini gösterecektir. Pasif oksit tabakanın stabilitesi korozyon direnci için olumlu bir özelliktir.

OCP analizinde iki önemli parametreye dikkat edilmelidir. Birinci parametre grafikte eğri ne kadar yüksek değer gösterirse korozyon direncinin o kadar yüksek olacağıdır. Negatif değerler içinde eğrinin sıfır noktasına yakın olması korozyon direncinin yüksek olacağı anlamına gelmektedir. Diğer önemli parametre ise uzun süreli sabit potansiyelin izlenmesi metal alaşımın çözünmeye olan mukavemetini göstermektedir. Şekil 1 de çalışmaya ait OCP sonuçları görülmektedir. 24 saatlik zaman periyodunda üç grup da stabil plato görüntüsüne kavuşmuştur. Döküm NiCr grubunun en yüksek potansiyel değerini (-0.164V) gösterdiği gözlenmektedir. CoCr alaşımlar karşılaştırıldığı zaman lazer sinterize CoCr grubunun (-0.202V), döküm CoCr grubuna (-0.253V) oranla daha yüksek potansiyel gösterdiği görülmektedir. Lazer sinterize CoCr grubunun daha yüksek değerlerde ve daha uzun süre stabilite gösterdiği gözlemlenmektedir. Grafiğe bakıldığı zaman lazer sinterleme prosedürünün CoCr oksit tabakasını daha stabil bir alana taşıdığı belirtilebilmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi CoCr alaşımının koroziyon özellikleri farklı pH larda farklı özellikler göstermektedir. Çalışmada CoCr alaşımına göre daha kararsız olduğu düşünülen NiCr alaşımının OCP değerlerinin daha yüksek çıkması 4.9 luk pH da Purbe diagramlarına uyumlu bir sonuçtur. Ancak bu sonuç dental literatür ile uyumlu değildir ⁽⁶⁶⁾. Ancak alaşımların

farklı pH'larda farklı davranışlar gösterebileceği dolayısı ile farklı bir pH'da sonuçların farklı olabileceği de unutulmamalıdır. Bu amaçla ileriki dönemde mevcut çalışmada kullanılan 3 grup üzerinde pH değişiminin korozyon davranışları üzerine olan etkisinin değerlendirileceği bir çalışma yapılması planlanmaktadır.

Elektrokimyasal Impedans Spektrofotometre (EIS) ölçümlerinde farklı frekans değerleri metal ve solüsyon arayüzeyi arasındaki farklı karakteristik özellikleri göstermektedir. Ancak en düşük frekans değeri bize dental alaşımın total korozyon direncini göstermektedir ⁽³⁸⁾ . Şekil 4.4 EIS analiz sonuçlarını göstermektedir. Bu grafikte direnç eksenindeki en yüksek değere bakarak yorum yapmamız gerekecektir. Grafikte lazer sinterize CoCr alaşımı sadece düşük frekans bölgesinde değil diğer bütün bölgelerde de en yüksek direnci göstermektedir. Metal alaşıma anodik bir potansiyel uyguladığımızda düşük frekans değerlerinde akım limit değere ulaşmaktadır. Bu nokta bize toplam korozyon değerini göstermektedir. Siklik volttomogram taramalarında (CV) geri dönüş grafikleri bize oksit tabakasının dayanıklılığını göstermektedir. Bu grafinin sıfır noktasına olan yakınlığı önem arz etmektedir. Dönüş yönündeki Ecorr değerinin sıfır noktasına yakınlığı oksit tabakasının kararlı bir yapıda olduğunu ve redüksiyonun da aynı oranda azaldığını göstermektedir ⁽³⁸⁾ . CV grafiklerinde lazer sinterleme işleminin geri dönüş taramalarını sıfıra yaklaştırdığı gözlenmektedir. Buna bakarak lazer sinterleme işleminin oksit tabakasını daha kararlı bir yapıya taşıdığı belirtilebilir (Şekil 3).

Bir dental alaşıma artan bir anodik akım uygulamaya başladığımız andan itibaren metal pozitif özellik kazanır. Bu testte iyon salınımı sağlamak adına anodik reaksiyon uygulanmıştır ve farklı potansiyodinamik koşullar altında metal alaşımların korozyon dirençleri karşılaştırılmıştır. Bir alaşımın üzerinden daha az akım geçmesi daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu anlamına gelmektedir. 0.8 volta kadar neredeyse tüm metal alaşımlar sabit bir plato görüntüsüne ulaşmıştır (Şekil 4.2). Lazer sinterize CoCr alaşımı tüm bölgelerde en düşük akım değerini göstermektedir. Dolayısı ile lazer sinterize CoCr grubunun anodik potansiyodinamik polarizasyona en yüksek direnci gösterdiğini belirtmektedir. Potansiyodinamik polarizasyon testinden elde edilen sonuçlar EIS sonuçları ile örtüşmektedir.

Al-Hity ve ark. polarizasyon direnci ve kütle kaybı (iyon salınımı) yöntemleri arasındaki korelasyonun istatistiksel olarak anlamlı olduğunu belirtmiştir ⁽⁶⁸⁾ .

Çalışmamızda da bu iki yöntem birbiri ile paralel sonuçlar göstermiştir. Üç grup arasında Ni ve Co salınımı açısından istatistiksel olarak anlamlı farklılık vardır, diğer elementlerin salınımı arasında ise istatistiksel açıdan anlamlı bir fark bulunamamıştır. Nikel, döküm CoCr (0.0027 ppm) grubunda lazer sinterize CoCr (0.0008 ppm) grubuna oranla daha yüksek değerlerde salınmıştır. Alaşımların içeriğine bakıldığında lazer sinterize CoCr alaşımının yapısında % 0.1den daha az oranda Ni içermektedir, döküm CoCr alaşımı ise Ni ihtiva etmemektedir. Döküm CoCr alaşımında gözlenen Ni salınımı ICP-MS makinesindeki kontaminasyonla açıklanmıştır ve ihmal edilebilecek kadar düşük bir orandadır. Buna rağmen lazer sinterize CoCr grubunda daha düşük iyon salınımı gözlenmiştir. Kobalt salınımı döküm CoCr (0.369 ppm) grubunda lazer sinterize CoCr (0.312 ppm) grubuna göre daha fazladır. Sonuçlar istatistiksel olarak anlamlıdır. Döküm NiCr alaşımı Co elementi ihtiva etmemesine rağmen lazer sinterize CoCr alaşımından olan Co salınımı döküm NiCr alaşımından daha az olduğu gözlenmiştir. Co salınım açısından gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılık gözlenmiştir. Çalışmanın ICP-MS sonuçları elektrokimyasal sonuçlarla paralellik göstermiştir.

Alaşımların mikroyapısal incelemeleri alaşımın mekanik özellikleri, korozyon direnci ve biyouyumluluğu yönünden önem taşır. Geleneksel döküm yöntemi ile hazırlanan CoCr ve NiCr alaşımları birçok araştırmacı tarafından değerlendirilmiştir. Wylie ve ark.'ları inceledikleri iki farklı NiCr alaşımının dendritik mikroyapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında, optik mikroskopi incelemesi sonucunda matriks ve partikül fazları arasında çözültiden zengin interdendritik sahalar olduğunu belirtmişlerdir ⁽⁶¹⁾.

Anabilim Dalımızda tamamlanmış olan bir doktora tez çalışması kapsamında döküm NiCr ve CoCr alaşımları ile lazer sinterize CoCr alaşımının mikroyapıları incelenmiş, lazer sinterize grubun daha homojen bir mikroyapıya sahip olduğu belirtilmiştir. Çalışmada döküm NiCr grubunda dentritik bir mikroyapı, döküm CoCr grubunda ise NiCr grubundan farklı olarak eşit tanecikli grenli bir mikroyapı gözlemlenmiştir. Ancak döküm CoCr grubunda da NiCr grubuna benzer şekilde multifazlı bir yapı izlenmiştir. Lazer sinterize grubun mikroyapısının ise bal peteği görünümünde ve döküm grupları ile karşılaştırıldığında daha homojen olduğu gözlemlenmiştir ⁽⁵⁹⁾. Dentritik mikroyapıya sahip alanların grenli yapı ile

karşılaştırıldığında korozyon direncinin daha düşük olması beklenir ⁽⁶⁹⁾ . Bir alaşımın element içeriğinde gözlenen faz sayısının az olması ve mikroyapısının homojen olması korozyon direncini artırır. Mevcut çalışmadan elde edilen EIS ve potansiyodinamik polarizasyon testi sonuçları da Dr. Gürbüz ⁽⁵⁹⁾ tarafından gösterilen mikroyapı ve elemental içerik sonuçları ile paralellik göstermektedir.

Döküm gruplarının mikroyapılarında izlenen presipitasyon sahalarının Si yüzdesinin alaşımın matriksine oranla daha zengin olduğu, ayrıca matriks ile presipitasyon içerikliklerinin de farklı olduğu görülmüştür. Döküm gruplarının mikroyapılarında gözlemlenen çöktürülen molibden (Mo) ve tungsten (W) yönünden zengin olduğu ve çöktürülen farklı fazlardan oluşturdıkları izlenmiştir. Döküm CoCr alaşımında döküm NiCr alaşımına göre daha az porözite kayıtlı edilmiştir. Döküm CoCr grubunun dentirik olmayan mikroyapısı olumlu olmakla birlikte, çok fazdan oluşan yapısı alaşımın korozyon direncini azaltması açısından kritik bir öneme sahiptir. Gürbüz ⁽⁵⁹⁾ döküm CoCr grubunun mikroyapısında gözlemlenen farklı fazların elemental içeriklerinin alaşımının korozyon direncini etkileyecek şekilde farklı olduğunu göstermiştir. Lazer sinetrize grubun bal peteği grenlerinin içi ve sınırlarından alınan noktasal analizler iki noktanın elemental içeriğinin neredeyse aynı olduğunu ortaya koymuştur. Lazer sinterize CoCr grubunun sadece mikroyapısının değil elemental içeriğinin de çok homojen olduğu belirtilmiştir. Bu gözlem, mevcut çalışmamızdaki EIS ve Potansiyodinamik polarizasyon sonuçlarının mikroyapısal nedenini açıklamaktadır.

Kobalt esaslı alaşımlarda karbon içeriği maksimum % 3 (wt)'tür. Karbon içeren aşınmaya dirençli alaşımlar arasındaki esas farklılık ihtiva ettiği karbon yüzdesidir ve buna bağlı karbidlerin alaşım içindeki hacimsel oranıdır ⁽⁷⁰⁾ . Tribaloy alaşımlarda, silikon ve molibden presipitasyon elde etmek amacı ile çözünebilirlik limitlerinin üstünde eklenir ise bu iki alaşım Laves fazını oluştururlar. Laves fazı korozyona dirençli bir fazdır. Karbon içeriği bu alaşımlarda karbid oluşumunu engellemek amacı ile minimum miktarlarda tutulur. Bunun yanında, karbid ile güçlendirilen alaşımlar için silikon içeriğini belli bir seviyede tutmak işlem süreci açısından gereklidir. Çalışmamızda lazer sinter alaşımda karbon içeriği < % 2 (%wt) olarak belirlenmiştir. Bu durum EIS ve CV sonuçlarının lazer sinter CoCr alaşımları yönünde olumlu artış göstermesinin nedenlerinden biri olarak açıklanabilir.

Wataha ⁽⁴⁾ 'nın biyolojik uyumluluk ile ilgili yayımlamış olduğu sistematik derlemesinde (2000) döküm alaşımların biyolojik uyumlulukları ile ilintili iki temel konsensustan bahsedilmektedir. Birincisi, element salınımı sonucunda toksisite, alerjik reaksiyon ve mutajenite oluşması olasıdır ve bu nedenle kullanılan alaşımların korozyon davranışlarının incelenmesi gerekmektedir. İkincisi, kullanılacak alaşımın biyolojik uyumu ile ilgili detaylı bir bilgiye sahip değilsen mikroyapısına bakılarak tek-fazlı ya da homojen fazlı alaşımlar tercih edilmelidir. Çünkü alaşımın mikroyapısında izlenen farklı fazların sayısı ne kadar az ise element salınımının daha az olması beklenir. Ayrıca fazlar arasındaki elektrod potansiyel farkı da en az faz sayısı kadar önemlidir. Ancak bu şekilde biyolojik riskler azaltılabilir.

Literatür incelendiğinde biyolojik uyum çalışmalarında farklı boyutlarda örnekler kullanıldığı gözlenmiştir. Bu örnekler ekim yapılacak kuyucuk boyutlarına göre tercih edilmektedir. Mevcut çalışmada 5mm çapında 3mm yüksekliğinde disk örnekler ve bu örneklerle orantılı olarak 24 kuyucuk kullanılmıştır.

Hücre kültürü çalışmalarında, hangi hücre tipinin seçilmesi gerektiğiyle ilgili kesin bir literatür bilgisi bulunmamaktadır. Diploid hücrelerin kullanılması, laboratuvarlar arası karşılaştırmaların yapılmasında güçlükler çıkartmaktadır. Bu karşılaştırmaların yapılması, bütün dünyada kullanılabilecek devamlı hücre hatlarının kullanılması ile daha kolay hale gelecektir. Devamlı hücre hatları aneuploid kromozoma sahiptirler, hızlı üremektedirler ve doğru pasajlandıklarında çok uzun süreyle yaşatılmaları mümkündür. Elde edilmeleri de primer hücre kültürüne oranla daha kolaydır. Çok uzun bir dönem boyunca fenotipik özelliklerinde kayıp söz konusu değildir. Devamlı hücre hatları ile primer hücre kültürlerinden daha hızlı sonuç elde edilmektedir ⁽⁷¹⁾. Bu nedenlerden dolayı bu tez çalışmasında da devamlı hücre hattı olan 3T3 fare fibroblastı kullanılmıştır.

Bu çalışmanın 3. aşamasında, yeni bir yöntem olan lazer sinterizasyon ile elde edilmiş CoCr alaşımının geleneksel döküm yöntemi ile elde edilmiş NiCr ve CoCr alaşımları ile sitotoksositeaısından karşılaştırılması amacı ile kullanılan hücre kültürünün hazırlanmasında, 'Uluslararası Standartlar Organizasyonu' (ISO) tarafından hazırlanan 10993-5 numaralı 'Sitotoksosite Testleri-*In Vitro* Yöntemler' bölümü 65 rehber alınmıştır. Sitotoksitenin değerlendirilmesi için enzimatik test yöntemlerinden biri olan MTT kullanımlı hücre kültürü test yöntemi seçilmiştir. Fibroblast hücrelerinin

kullanıldığı ve mitokondrial aktiviteyi gösteren MTT yöntemi, biyouyumluluk testleri içerisinde, hızlı sonuç alınması ve çok hassas olmasının yanı sıra materyallerin çok düşük düzeydeki toksisitelerinin dahi değerlendirilebilmesine olanak sağlaması nedeniyle en güvenilir testlerden biri olarak kabul edilmektedir ⁽⁷²⁾.

Hücre kültürü deneylerinde hücrelerin beslenmesi ve gelişimi için hücre tipine göre farklı hücre kültürü vasatı kullanılmaktadır. Dental alaşımların sitotoksisitesinin değerlendirildiği çalışmalarda fibroblast hücreleri için genellikle DMEM kültür vasatları kullanılmaktadır ^(10, 45, 47, 52, 53). Çalışmamızda da, fibroblast ve epitelyal hücre dizileri ile sıklıkla kullanılan DMEM hücre kültürü vasatı kullanılmıştır.

Sitotoksite testlerinde hücre kültüründe kontrol grubu olarak deney grupları ile aynı koşullar altında ancak hiçbir materyal yerleştirilmemiş kuyucuklar kullanılmaktadır. Çalışmamızda da kontrol grubu olarak, aynı koşullar altında metal örnek ve iyon çözeltisi içermeyen hücre dizileri kullanılmıştır.

Hornez ve arkadaşları ⁽⁷³⁾ 36 ticari alaşım, 14 deneysel alaşım ve değişik konsantrasyonlardaki saf metal iyonlarının (Ni, Cr, Ag, Cu, Zn, Au, In, Sn, Pt, Pd, Ti) hücre canlılığı üzerine etkilerini inceledikleri araştırmada Au, In, Sn, Pt, Ti, Pd iyonları yüksek konsantrasyonlarda bile en az düzeyde sitotoksite gösterirken (hücre canlılığı yüzdesi % 70-99); Cr, Ag, Cu iyonları toksik; Ni, Co ve Zn iyonları ise yüksek oranda toksik bulunmuştur. Çalışmamızda kontrol grubu ile yapılan karşılaştırmalarda lazer sinterize CoCr grubunun canlılık oranı %80, döküm CoCr grubunun ki ise %72 olarak belirlenirken döküm NiCr grubunun canlılık oranı %65 bulunmuştur. Lazer sinterize CoCr grubunda en az düzeyde sitotoksite görülürken literatürde bu canlılık yüzdesi soy metal alaşımlarda gözlenmiştir ⁽⁷³⁾. Çalışmamızda örnekler kuyucuklardan presel yardımı ile çıkartılırken belirli oranlarda hücre kaybı olduğu düşünülmektedir. Bu kaybı rasyonelleştirmek için kontrol grubuna da aynı hacimde bir örneğin yerleştirilmesi gerekliliği sonucuna varılmıştır. Bu kayba rağmen lazer sinterize CoCr alaşımların %80 gibi bir canlılık göstermesi bu lazer sinterizasyon yönteminin baz alaşımların biyolojik uyumluluğuna olumlu yönde fayda sağladığını göstermektedir.

Literatürde lazer sinterize alaşımların biyolojik uyumlulukları ile ilgili sadece bir çalışma bulunmaktadır. Danimır ve ark ⁽²⁾ 'nın yapmış olduğu çalışmada lazer sinterize CoCr alaşımı ile döküm yolu ile elde edilen CoCr alaşımların erken dönem biyolojik uyumluluk testlerine bakılmıştır. Ancak bahsi geçen çalışmada hangi besi yeri

kullanıldığı, deneylerin hangi koşullarda ve absorbens değeriinde gerçekleştirildiği, hangi istatistiksel analiz yöntemlerinin kullanıldığı belirtilmediği için çalışmanın sonuçları mevcut çalışmanın sonuçları ile karşılaştırılamamaktadır Hücre kültürü sonucunda yapılan MTT analizi sonuçları ELİSA ile hücrelerin canlılık yüzde değeri (optik yoğunluk değeri, absorbens) olarak kaydedilmiştir. Döküm NiCr grubunun ortalama yüzde optik yoğunluk değeri kontrol grubundan ve diğer CoCr gruplarından istatistiksel açıdan anlamlı olacak şekilde daha düşük bulunmuştur. CoCr grupları ile kontrol grubu arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık görülmemiştir. Ancak lazer sinterize CoCr grubunun ortalama yüzde optik yoğunluk değeri döküm gruplarından daha büyük değeri göstermiştir. Bunun dışında döküm NiCr grubundaki örneklerden bir tanesi aynı gruptaki diğer örneklerden %50 oranında daha düşük yüzde optik yoğunluk değeri göstermiştir. Aynı grup örnekleri arasında bu şekilde büyük farklılıkların olması döküm işleminin teknik hassasiyetine bağlı olarak örnekler arasında farklılık olabileceğini ve örneklerin standart hazırlanmasındaki zorlukları vurgulamaktadır. Lazer sinterleme işlemi bilgisayar destekli bir yazılım ile kullanıldığı için test edilen tüm örnekler yakın yüzde optik yoğunluk değeri göstermiştir.

Yeni bir işlem olan “Seçici Lazer Sinterleme” metodunun dental alaşımın mekanik, korozyon ya da biyolojik özelliklerine olan etkisinin doğrulanabilmesi için farklı alaşım gruplarında da lazer sinterizasyon işleminin etkisi test edilmelidir. Çalışmamız için NiCr alaşımında lazer sinterleme işlemine tabi tutularak dördüncü bir çalışma grubu belirlenmesi çalışmayı mutlaka güçlendirecektir. Ancak üretici firmalar rutin uygulamalarında CoCr alaşımı kullanmaktadırlar ve cihazların farklı bir alaşımla kontaminasyonuna müsaade etmemektedirler. Bu nedenle bu çalışmada dördüncü bir grupta test uygulanması mümkün olmamıştır.

Mevcut tez çalışmasından elde edilen sonuçlar SLS yönteminin biyoyumluluğu ile ilgili önemli bütüncül bilgiler vermektedir ve literatürde bu alandaki büyük bir eksikliği kapatmaktadır. Ancak bu çalışmaların tamamı in vitro koşullar altında yapılmıştır. Klinik uygulamalardan önce hayvan deneyleri ile biyoyumluluk deneylerinin devam ettirilmesi gerekmektedir. Bunun takibinde lazer sinterize metal altyapılı metal destekli seramik restorasyonların in vivo (kısa ve uzun dönem klinik takip çalışması) olarak test edilmesi gerekmektedir. Bu eksiklikler ile ilgili Anabilim Dalımızda çalışmalar başlatılmıştır.

6. SONUÇLAR

Bu çalışmanın sınırlayıcı faktörleri göz önünde bulundurularak mevcut çalışmadan şu sonuçlar çıkarılabilir;

1. Lazer sinterleme metodu CoCr alaşımının korozyon direncini arttırmaktadır.
2. Seçici Lazer Sinterizasyon yöntemi ile elde edilen CoCr alaşımlarının iyon salınımları döküm yöntemi ile elde edilen benzer alaşımlara göre daha düşüktür.
3. Lazer sinterleme işlemi alaşımın oksit tabakasında bozulmayı azaltmıştır.
4. Hücre kültürü analiz sonuçlarına göre SLS yöntemi hücre ile daha uyumlu alaşımlar elde etmemizi sağlamıştır.
5. Çalışma sonuçları Ho hipotezlerini doğrulamıştır.
6. SLS yöntemi ile elde edilen alaşımlar in vitro çalışmalarda olumlu sonuçlar vermiştir ancak yaygın klinik uygulamaya geçmeden önce lehim testlerinin ve hayvan deneylerinin, akabinde de klinik takip çalışmalarının yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. **Shillenburg H, Hobo S.** *Fundamentals of Fixed Prosthodontics*. 2nd. Ed., Chicago: Quintessence Publishing Co , **1981**.
2. **Danimir J, Vesna K, Gordana B, Tatjana P.** A selective laser melted Co–Cr alloy used for the rapid manufacture of removable partial denture frameworks – initial screening of biocompatibility. *J. Serb. Chem. Soc*, **2001**; 76: 43-52.
3. **Akova T, Uçar Y, Alper T.** Comparison of the bond strength of laser-sintered and cast metal dental alloys to porcelain. *Dental Materials*, **2008**; 24: 1400-1404.
4. **Wataha JC.** Biocompatibility of dental casting alloys: a review. *Journal of Prosthetic Dentistry*, **2000**; 83: 223-234.
5. **O'Brien WJ.** *Dental Materials and Their Selection*. 3rd Ed., Chicago: Quintessence Publishing Co, **2002**: 225-239.
6. **Anusavice KJ.** *Phillips' Science of Dental Materials*. 11th Ed., San Antonio: Saunders, **2003**.
7. **Craig RG, Powers MJ.** *Restorative Dental Materials*. 11th Ed., St. Louis: The C.V. Mosby Co, **2002**: 450-456.
8. **Zaimoğlu A, Can G, Ersoy AE, Aksu L.** *Diş Hekimliğinde Maddeler Bilgisi*. Ankara: Ankara Üniversitesi Basımevi, **1993**: 437-465.
9. **Kansu G,** Ağızda Kullanılan Metal Alaşımların Biyolojik Uyumluluklarının Toksik ve Allerjenik Potansiyeller Yönünden Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniv, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **1991**.
10. **Messer RLW, Lucas L.** Cytotoxicity of nickel-chromium alloys: bulk alloys compared to multiple ion salt solutions. *Dent. Mater*, **2000**; 16: 207-212.
11. **Suffert LW, Mahler DB.** Reproducibility of Gold Castings Made by Present Day Casting Technics. *JADA*, **1955**;50: 1-6.
12. **Kokubo Y, Ohkubo C, Tsumita M, Miyashita A, Vult SP, Fukushima S.** Clinical marginal and internal gaps of Procera AllCeram crowns. *J Oral Rehabil*, **2005**; 32: 526-530.
13. **McLean JW, Von Fraunhofer JA.** The estimation of cement film thickness by an in vivo technique. *Br Dent J*, **1971**; 131:107-111.
14. **Bindl A, Mormann WH,** Marginal and internal fit of all-ceramic CAD/CAM crown copings on chamfer preparations. *J Oral Rehabil*, **2005**; 32: 441-7.
15. **Akın E.** *Dişhekimliğinde Porselen*. 2. Baskı, İstanbul: Bozak Matbaası, **1983**.
16. **Mc Lean JW.** *The Science and art of Dental Ceramics*. 2nd. Ed., Chicago: Quintessence Pub. Co., **1980**.
17. **Acikalin A, Budak N, Ucar Y.** Geleneksel Döküm ve Kopya Milleme Yöntemleri ile hazırlanan Metal Alt Yapılarının İç Uyumlarının Karşılaştırılması. *GÜ Diş Hek Fak Derg*, **2011**; 28: 169-76.
18. YenaDent Dental CAD-CAM sistem resmi sitesi
Erişim: (<http://www.yenadent.com/Products/Machines/D40/>) 01.01.2014. Erişim Tarihi: 12.03.2012

19. **Kovalev AL, Vainshtein DL, Mishina VP, Titov VI, Moiseev VF, Tolochko NK.** Selective laser sintering of steel powders to obtain products based on SAPR-models. *Metallurgist*, **2000**; 4: 206-209.
20. **Ciraud P.** Verfahren und vorrichtung zur herstellung beliebiger gegenstande aus beliebigem schmelzbarem material. German Patent Publication DE. 2263777, priority filed December 28, published July 5, **1971**, 1973-1977
21. **Deckard C.** Methods and apparatus for producing parts by selective laser sintering. US Patent 4863538, filed October 17, 1986, published September 5, **1989**.
22. **Shellabear ON.** DMLS-development history and state of the art, in: Proceedings of the Fourth Laser Assisted Net Shape Engineering. *LANE*, **2004**; 1: 393-404.
23. **Santos EC, Osakada MK, Laou T,** Rapid manufacturing of metal components by laser forming. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, **2006**; 46: 1459-1468.
24. **Beaman JW, Barlow DL, Bourell RH, Crawford HL, Marcus KP.** *Solid Freeform Fabrication: A New Direction in Manufacturing*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **1997**.
25. **Levy GN, Schindel R, Kruth JP.** Rapid Manufacturing and Rapid Tooling with Layer Manufacturing (LM) Technologies, State of the Art and Future Perspectives *Cirp Annals. Manufacturing Technology*, **2003**; 52: 589-609.
26. **Levy GN.** Digital Layer Manufacturing Chances and Challenges. The 9th Biennial ASME Conference on Engineering Systems Design and Analysis (ESDA 2008). Haifa, Israel, July 7-9 **2008**: 59178
27. **Dimov SS, Pham DT, Lacan F, Dotchev KD.** "Rapid tooling applications of the selective laser sintering process". *Assembly Automation*, **2001**; 21(4) : 296-302
28. **Wang XC, Laoui T, Bonse J, Kruth JP, Lauwers B, Froyen B.** Direct selective laser sintering of hard metal powders: experimental study and simulation. *Int J Adv Manuf Technol*, **2002**; 5: 351-357.
29. **Santos EC, Shiomi M, Osakada K, Abe F.** Microstructure and mechanical properties of pure titanium models fabricated by selective laser melting. *Journal of Mechanical Engineering Science*, **2004**; 218: 711-719.
30. **Tolochko NC, Mozzharov SE, Yadroitsev IA, Laoui T, Froyen L, Titov VI, Ignatiev MB.** Balling processes during selective laser treatment of powders. *Rapid Prototyping Journal*, **2004**; 10: 78-87.
31. **Hauser C, Childs THC, Taylor CM, Badrossamay M.** Direct selective laser sintering of tool steel powders to high density, Part A: Effect of laser beam width and scan strategy. Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium, Bingley, UK, August **2003**: 644-655.
32. **Delikanlı K, Sofu M.M, Bekçi U.** Üretim Sektöründe Hızlı Direkt İmalat Sistemlerinin Yeri Ve Önemi. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **2005**; 4: 33-39.
Erişim: http://teknolojikaestirmalar.com/pdf/tr/01_020405_4_Delikanli_tr.pdf
33. **Kruth JP, Levy G, Klocke F, Childs TH.** Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, **2007**; 56: 730.
34. **Van Der Schueren B.** Basic Contributions to the Development of the Selective Metal Powder Sintering Process. PhD thesis, University of Leuven, Belgium, **1996**.
35. **Karapatis P,** A Sub-Process Approach of Selective Laser Sintering, Phd thesis, École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) , Switzerland, **2002**.

36. **Rombouts M, Kruth JP, Froyen L, Mercelis P.** Fundamentals of Selective Laser Melting of alloyed steel powders. *CIRP Annals Manufacturing Technology*, 2006; 55: 187-192.
37. **Kruth JP, Mercelis P, Froyen L, Rombouts M.** Binding Mechanisms in Selective Laser Sintering and Selective Laser Melting. *Rapid Prototyping Journal*, 2004; 11: 26-36.
38. **Jones DA.** *Principles and Prevention of Corrosion* . 2nd. Ed., New Jersey: Prentice Hall, 1996.
39. **Erbil M.** *Korozyon İlkeler-Önlemler*. Ankara: Poyraz Ofset, 2012.
40. **Shreir R.** *Corrosion volume 1*. 3th. Ed., Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1994.
41. **Uhlig HH.** *Corrosion and Corrosion Control*. New York: John Wiley, 1963.
42. **Marek MI.** Corrosion, Thermodynamics of Corrosion. In: Cramer SD, BS Covino. *ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, USA: ASM International; 1992: 245-67.
43. **Florian M, Hong S, Harold G,** Analysis of EIS Data for common Corrosion Processes. In: Scully JR, Silverman DC, Kending MW. *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, Fredericksburg: ASTM Pub; 1993: 37-54.
44. **Hanks CT, Wataha JC, Sun Z.** In vitro models of biocompatibility: A review. *Dent Mater*, 1996; 12: 186-193.
45. **Wataha JC.** Principles of biocompatibility for dental practitioners. *J Prosthet Dent*, 2001; 86: 203-209.
46. **ISO 10993-5:1999** Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for In Vitro Cytotoxicity
47. **Schmalz G.** Use of cell cultures for toxicity testing of dental materials-advantages and limitations. *J Dent*, 1994; 22: 6-11.
48. **Freshney RI.** *Animal Cell Culture: A Practical Approach*. Oxford: IRL Pres Limited, 1986.
49. **Schweikl H, Schmalz G, Federlin M.** Mutagenicity of the root canal sealer AHPlus in the Ames test. *Clin Oral Investig*, 1998; 2: 125-129.
50. **Stea S, Savarino L, Ciapetti G, Cenni E, Stea S, Trotta F, et al.** Mutagenic potential of root canal sealers: evaluation through Ames testing. *J Biomed Mater Res*, 1994; 28: 319-328.
51. **Hensten-Pettersen A.** Comparison of the methods available for assessing cytotoxicity. *International Endodontic Journal*, 1988; 21:89-99.
52. **Sjögren G, Sletten G, Dahl JE.** Cytotoxicity of dental alloys, metals, and ceramics assessed by Millipore filter, agar overlay and MTT tests. *J. Prosthet. Dent*, 2000; 84: 229-236.
53. **Issa Y, Watts DC, Brunton PA, Waters CM.** Duxbury AJ Resin composite monomers alter MTT and LDH activity of human gingival fibroblasts in vitro. *Dent. Mater*, 2004; 20: 12-20.
54. **Koike M, Lockwood PE, Wataha JC, Okabe T.** Initial Cytotoxicity of Novel Titanium Alloys. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater*, 2007; 83B: 327-331.
55. **Ucar Y, Akova T, Akyil MS, Brantley WA.** Internal fit evaluation of crowns prepared using a new dental crown fabrication technique: laser-sintered Co-Cr crowns. *J Prosthet Dent*, 2009; 102 (4): 253-259.
56. **Abou Tara M, Eschbach S, Bohlsen F, Kern M.** Clinical outcome of metal-ceramic crowns fabricated with laser-sintering technology. *Int J Prosthodont*, 2011; 24: 46-8.

57. **Örtorp A, Jönsson D, Mouhsen A, Vult von Steyern P.** The fit of cobalt-chromium three-unit fixed dental prostheses fabricated with four different techniques: a comparative in vitro study. *Dent Mater*, **2011**; 27: 356-63.
58. **Raquel CA, Andre's ST, Jose' FL.** Evaluation of fit of cement-retained implant-supported 3-unit structures fabricated with direct metal laser sintering and vacuum casting techniques. *Odontology*, **2012**; 100: 249-253.
59. **Gürbüz GA.** Selektif Lazer Sinterizasyonu İle Oluşturulan Co-Cr Kronların Porselen Fırınlanması Aşamalarında Boyutsal Stabilitesinin Değerlendirilmesi Ve Alaşımın Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Adana, **2011**.
60. **Huang HH.** Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys. *J Biomed Mater*, **2002**; 60: 458-465.
61. **Wylie CM, Shelton RM, Fleming GJ, Davenport AJ.** Corrosion of nickel-based dental casting alloys. *Dent Mater*. **2007**; 23: 714-23.
62. **Geis-Gerstorfer J, Weber H.** In vitro corrosion behaviour of four Ni–Cr dental alloys in lactic acid and sodium chloride solutions. *Dent Mater*, **1987**; 3: 289-95.
63. **Bergman M.** Corrosion in the oral cavity: potential local and systemic effects. *Int Dent J*, **1986**; 36:41-4.
64. **Wataha JC, Lockwood PE, Khajotia SS, Turner R.** Effect of pH on element release from dental casting alloys. *J Prosthet Dent*, **1998**; 80: 691-698.
65. **Pound BG.** Electrochemical behavior of cobalt–chromium alloys in a simulated physiological solution. *J Biomed Mater Res*, **2010**; 94A: 93-102.
66. **Saji VS, Choe H.** Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2009**; 19: 785-790.
67. **Ameer MA, Khamis E, Al-Motlaq M.** Electrochemical behaviour of recasting Ni–Cr and Co–Cr non-precious dental alloys. *Corrosion Science*, **2004**; 46: 2825-2836.
68. **Al-Hity RR, Kappert HF, Viennot S, Dalard F, Grosgeat B.** Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated. *Dent Mater*, **2007**; 23:679-87.
69. **Reclaru L, Lüthy H, Eschler PY, Blatter A, Loeffel O, Zurcher MH.** Cobaltchromium dental alloys enriched with precious metals. *European Cells and Materials*. **2004**; 7: 51-52
70. **Davis JR.** *Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. USA: Materials Park; **2000**
71. **Spangberg LSW.** *The Study of Biological Properties of Endodontic Biomaterials in Experimental Endodontics*. Florida: Spangberg LSW, CRC Pres; **1990**.
72. **Wataha JC, Craig RG, Hanks CT.** Precision of and New Methods for Testing *In Vitro* Alloy Cytotoxicity. *Dent Mater*, **1992**; 8: 65-70.
73. **Hornez JC, Lefevre A, Joly D, Hildebrand HF.** Multiple parameter cytotoxicity index on dental alloys and pure metals. *Biomol. Eng*, **2002**; 19: 103-117.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Adana’da doğdu. İlköğrenimini Adana Cebesoy İlkokulu’nda, orta ve lise öğrenimini 2002 yılında ÇEAŞ Seyhan Anadolu Lisesi’ nde tamamladı. 2007 yılında Ege Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi’nden mezun oldu. 2007 yılında Çukurova Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı’nda doktora eğitimine başladı. Doktora eğitimi süresince Çukurova Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi’nde klinik ve akademik faaliyetlerde bulundu.