



Artık Co-Cr Alaşım Kullanımının Döküm Restorasyonlarının Korozyon Dirençleri Üzerine Etkisi

The Effect of Residual Co-Cr Alloy Usage on the Corrosion Resistance of the Casting Restorations

Süleyman Hakan Tuna¹, Gürel Pekkan²

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Diş Hekimliği Fakültesi, Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı, Isparta, Türkiye.

²Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Diş Hekimliği Fakültesi, Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı, Tekirdağ, Türkiye.

Özet

Amaç: Bu çalışmanın amacı Co-Cr alaşımlarının dökümünde, %50 artık alaşım (çupa) ilave edilmesi veya dökümde tamamen artık alaşımın kullanılması ile elde edilen örneklerin korozyon direncini değerlendirmektir.

Materyal-Metot: Dört farklı ticari Co-Cr alaşımından; %100 yeni (I. Grup), %50 yeni+% 50 artık (II. Grup) ve %100 artık (III. Grup) formu kullanılarak kayıp mum döküm yöntemi ile disk (5 mm çapta, 3 mm kalınlıkta) şeklinde 60 adet örnek hazırlandı. Elektrokimyasal testler, 25 ml yapay tükürük solüsyonu içerisinde, üç hücreli düzenekte yapıldı. Elektrolizden sonra, örneklerin polisajlı düz yüzeylerinden, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümü yapılarak R ohm değerleri belirlendi. Daha sonra örneklere -1,2 V'den başlayarak +1,6 V'ye kadar 2 mVs-1 tarama hızında potansiyel uygulandı. Örnek yüzeylerinden salınan iyon miktarı ICP-MS kullanılarak ppm olarak belirlendi. Bulgular istatistiksel olarak analiz edildi. Herbir gruptan yüzeyi asitlenen örneklerin SEM görüntüleri incelendi.

Bulgular: Salınan iyon miktarı bakımından I. ve III. örnek grupları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulundu ($P<0,01$). Örneklerin I., II. ve III. grup R ohm değerlerinin I. gruptan III. gruba doğru azaldığı görüldü. Ancak döküm örneklerinin ortalamaları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmadı ($P=0,325$). SEM görüntülerine göre I. ve II. gruplar arasında belirgin farklılık görülmezken, III. grup örneklerin yüzeylerinde homojen örgü yapısının değişmeye başladığı belirlendi.

Sonuç: Bu çalışmaya göre; Co-Cr alaşım örneklerine %50 artık alaşım ilave edilmesi, örneklerin korozyon direncini önemli miktarda değiştirmemiştir. Ancak örneklerin, tamamen artık alaşımdan hazırlanması, korozyon direncini düşürmüştür.

Anahtar kelimeler: Co-Cr alaşımı, Korozyon, Artık alaşım.

Abstract

Objective: The aim of this study was to evaluate the corrosion resistance of the specimens obtained by the addition of 50% residual alloy or by the use of completely residual alloy in the casting of Co-Cr alloys.

Material-Method: By using the lost wax casting method, totally 60 disk shaped specimens (5 mm in diameter, 3 mm in thickness) from four different commercial Co-Cr alloys; 100% new (Group I), 50% new+50% residual (Group II) and 100% residual (Group III) forms were prepared. Electrochemical tests were performed in a 25 ml artificial saliva solution in a three-cell apparatus. After electrolysis, electrochemical impedance spectroscopy was measured from the polished smooth surfaces of the specimens and R ohm values were determined. Then, the potential were applied to the specimens at a speed of 2 mVs-1 scanning from -1.2 V to +1.6 V. The amount of ion released from the specimen surfaces was determined as ppm using ICP-MS. The results were analyzed statistically. SEM images of acidified specimens from each group were examined.

Results: In terms of the amount of ion released, the differences between I and III specimen groups were found to be statistically significant ($P<0,01$). R ohm values of the I., II. and III. group specimens were seen to decrease from I. group to III. group. However, the differences between the means of cast specimens were not statistically significant ($P=0,325$). According to SEM images, no significant difference was observed between I. and II. groups, however, it was determined that the homogenous mesh structure on III. group specimen surfaces was began to change.

Conclusions: According to this study; adding 50% residual alloy to Co-Cr alloy specimens did not significantly change the corrosion resistance of the specimens. However, the preparation of the specimens completely from the alloy residues reduced the corrosion resistance.

Keywords: Co-Cr Alloy, Corrosion, Residual Alloy.

Giriş

Metal alaşımlar oldukça yıkıcı koşulları bulunan ve aşırı değişkenlik gösteren ağız ortamı içerisinde korozyona uğrayarak mekanik ve estetik problemlere yol açar (1). Daha da önemlisi uzun yıllar ağız dokuları ile temasta olan metal alaşımlardan salınan iyonlar biyolojik yapılar üzerine lokal ve sistemik yan etkiler gösterebilir (2-6). Uzun ömürlü bir restorasyonun yapılabilmesi için alaşım seçiminin ve manipülasyonunun diş hekimi ve diş teknisyeni tarafından doğru yapılması gereklidir. Kimyasal olarak stabil bir alaşımın korozyon direnci protez başarısında çok önemlidir (7, 8). Soy olmayan alaşımlar kompozisyonlarından dolayı ağız içindeki biyokimyasallarla kolayca reaksiyona girer ve elektrokimyasal korozyon ile bozunur. Altın ya da yarı soy metal alaşımların içeriğinde yüksek miktarda altın, platin ya da pallyum bulunduğu için korozyona ve lekelenmeye karşı oldukça dirençli ve aynı zamanda doku uyumludur (9). Ancak ekonomik sebeplerden dolayı günümüz diş hekimliği pratiğinde, temel metal alaşımların kullanımı tercih edilmektedir. Ni-Cr alaşımlarında, Ni ve Be karşı gelişen sistemik ve doku reaksiyonlarının gelişebilmesi Co-Cr alaşımlarının kullanımını arttırmıştır (10). Co-Cr alaşımlarının korozyon direnci Ni-Cr alaşımlarına göre daha fazladır (6). Bu alaşımların dökülmesi kolaydır ve iyi polisajlanabilme özellikleri vardır (11).

Temel metal alaşımları dökmek, soy metal alaşımları dökmekten daha fazla teknik hassasiyet gerektirir (12). Genellikle dental laboratuvarlarda dökümden sonra kalan tij ve potadaki alaşımlara artık metal alaşımları denilmektedir. Bu alaşımların tekrar eritilerek kullanılması tartışmalı bir konudur (13). Artık metallerin dökümü ile ilgili bir fikirbirliği protokolü yoktur. Ancak her artık metal kullanıldığı zaman dökümde en az %50 yeni metal ilavesinin gerektiği ve en fazla dört defa artık metalden döküm yapılabileceği belirtilmektedir (13). Tekrarlanan eritme ve döküm işlemleri sonucunda alaşım, bileşim yönünden değişir ve buna bağlı olarak mekanik özellikleri de değişir (14, 15). Temel metal alaşımların tekrar dökülmesi elde edilen alaşımın iyon salınımını ve sitotoksik potansiyelini artırır (16, 17).

Dental alaşımlar düşük korozyon oranlarına sahiptirler. Dental alaşımların korozyon direncini ölçmek için elektrokimyasal testler kullanılır. Bu testler aynı örnek üzerinde korozyon ölçümlerinin tekrarlanmasına izin verir (18). Literatürde, Co-Cr alaşımlardan elde edilmiş döküm örneklerin korozyon ve elektrokimyasal incelemeleri ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır (8, 19-24). Ancak bu alaşımların korozyon direnç özellikleri hakkında somut ve hassas bilgiler veren elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) ile yapılan çalışmalar oldukça azdır. Artık alaşım ilavesi ve tekrarlanan dökümleri EES ölçümü ile değerlendiren çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmanın amacı; Co-Cr alaşımlarına, %50 artık alaşım ilave edilmesi ya da tamamen artık alaşımın tekrar eritilerek dökülmesi ile elde edilen örneklerin korozyon direnci ve iyon salınımı özelliklerine etkisini değerlendirmektir.

Materyal-Metot

Dört farklı Co-Cr alaşımından, her alaşım grubundan 15 adet olmak üzere, 5 mm çapında 3 mm kalınlığında disk şeklinde toplam 60 adet örnek kayıp mum döküm yöntemi ile hazırlandı. Bu disklerin bir yüzeyinden çıkan 2 mm kalınlığında 3 cm uzunluğunda çıkıntıları bulunmaktaydı. Her bir alaşım grubundan 5 adet olmak üzere, birinci gruptaki 20 örnek, yeni çekirdek "ingot" alaşımlardan elde edildi. İkinci gruptaki 20 örnek %50 yeni çekirdek ve %50 daha önce bir kez eritilmiş artık alaşımın karışımından elde edildi. Üçüncü gruptaki 20 örnek ise daha önce tamamı bir kez eritilmiş artık alaşımın kullanılması ile elde edildi. Kullanılan alaşımlar ve içerikleri Tablo 1'de gösterildi. Dökülecek artık alaşımların yüzeyleri, yüzey kirliliğinden arındırılmak amacıyla, 3 bar basınçla 50 µm Al₂O₃ ile kumlandı. Döküm örnekler yakıldığı zaman karbonize artık bırakmayan polietil metakrilat rezinin (Palavit G; Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Almanya) rövetman içerisinden (Bellavest SH; Bego, Bremen, Almanya) uzaklaştırılması ve oluşan boşluğa erimiş metalin dökülmesi ile oluşturuldu. Döküm işlemi üretici firmaların önerileri doğrultusunda bir indüksiyon döküm makinesinde (Fornax 35 EM; Bego) yapıldı. Dökümü yapılan bütün örnekler 50 µm Al₂O₃ ile kumlandı ve döküm fazlalıkları temizlendi. Diskin düz yüzeyi metalografik yöntemlere göre hafif basınçla ıslak zeminde 300-600-1000-2000-3000 grit SiC kâğıt zımparalar (Rhynowet, Redline; Indasa, Aveiro, Portekiz) ile daha sonra ise 1µm'luk Al₂O₃ pastası ile polisajlandı. Polisajlama işleminin ardından bütün örnekler 5 dakika etanol içerisinde ultrasonik temizleyici ile temizlendi ve iyonize olmayan su ile yıkandı (8). Her bir örneğin polisajlı düz yüzeyi ve elektriksel iletici sağlamak için oluşturulan çıkıntılı kısımlarının 3 mm uç kısmı hariç olmak üzere epoksi (EpoFix Kit; Struers, Cleveland, ABD) ile kaplandı.

Tablo 1. Döküm alaşımları ve kompozisyonları

No	Alaşım	Kompozisyon %
1	Wirobond®C	Co 61; Cr 26; Mo 6; W 5; Si 1; Fe 0,5; C max 0,02
2	Microlit isi	Co 61,1; Cr 27,8; W 8,5; Si 1,7; Mn<0,5
3	Prestige M	Co 62; Cr 30; Mo 5,5; Si 1; C 0,6; Mn 0,6; Others<1
4	Meganium NF	Co 63; Cr 29; Mo 6; (C+Fe+Si+Mn) 2

1. Wirobond®C; Bego Bremer Goldschlägerei Wilh. Herbst GmbH&Co Bremen, Almanya

2. Microlit isi; Schütz Dental GmbH, Rosbach, Almanya

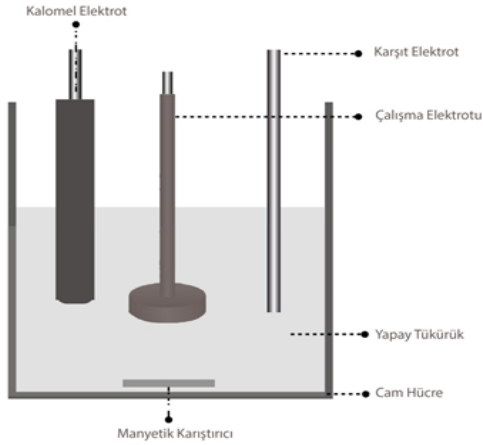
3. Prestige M; Adantatec-Langerie und Warenvertriebs GmbH, Almanya

4. Meganium NF; Megadental GmbH, Bidingen, Almanya

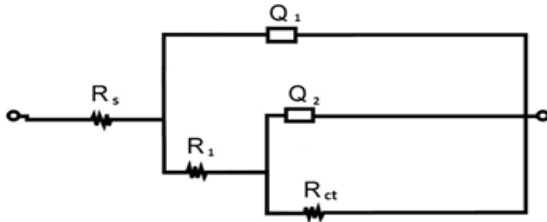
Her gruptan birer örnek, oda sıcaklığında 30 sn boyunca HCl/H₂O₂ (80:20, v/v) (Sigma Chemical Co., St Louis, MO, ABD) solüsyonu ile dağlandı (22). Bu örnekler 500 büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL JSM 6400, Jeol, Tokyo, Japonya) ile görüntülendi.

Elektrokimyasal testler açık atmosferdeki 37 C°de, 25 ml Fusayama-Meyer yapay tükürüğü içinde yapıldı. Fusayama-Meyer yapay tükürüğü, 0,400g NaCl; 0,400g KCl; 0,906g CaCl₂; 2H₂O; 0,690g NaH₂PO₄; 2H₂O; 0,005g Na₂S, 9H₂O ve 1 g üre kimyasalları (Sigma Chemical Co.) 1000 ml distile

su ile tamamlanarak hazırlandı. Çözelti, 5,3 pH'ya laktik asitle tamponlandı ve her örnek için taze olarak hazırlandı. Elektrokimyasal ölçümler bilgisayar bağlantılı CH Instruments System Model 660B (Ch Instruments Inc., Austin, ABD) ile yapıldı. Ölçümler tek kompartmanda, çalışma, karşıt (platin) ve doyurulmuş kalomel elektrot kullanımı ile gerçekleştirildi (Şekil 1).



Şekil 1. Elektrokimya deney düzeneğinin şematik görünümü



Şekil 2. Elde edilen verilerin elektrokimyasal empedans spektroskopisine bağlı eşdeğer dairesel modeli

Elektrokimyasal deneyler her gruptan dört örneğe uygulandı. Testten önce yüzey oksitleri ve eklentilerini temizlemek için örnekler -1,2 V sabit potansiyelde 10 dakika elektroliz uygulandı. SEM analizi için dağlanmış örnekler haricinde bütün örnekler EES testine maruz bırakıldı. EES ölçümü 25,0 ml yapay tükürük içinde 105-0,01 Hz frekansında, 5 mV genliğinde "amplitude", örneklerin kendi açık devre potansiyellerinde gerçekleştirildi ve Nyquist grafiği (Z00xZ0) elde edilerek kaydedildi. Yarım dairenin çapı yük transfer direncine [charge transfer resistance (Rct)] karşılık geldi. En büyük yarı daireye sahip örnek, korozyona karşı en dirençli örnek olarak kabul edildi. Eşdeğer dairesel modeller Şekil 2'de görüldüğü gibi EES ölçümlerinden elde edilen verilere dayanarak, özel yazılım (6011D; CH Instruments, Austin, ABD) kullanılarak model oluşturuldu (25). Daha sonra örnekler -1,2 V'den başlayarak +1,6 V'ye kadar 2 mVs-1 tarama hızında potansiyel uygulanarak potansiyodinamik polarizasyon testi uygulandı. Örnek yüzeylerinin her bir santimetrekaresinden yapay tükürük içine salınan toplam iyon miktarı indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) (Thermo Elemental X 7 ICP-MS, Winsford, İngiltere) kullanılarak ppm (parts per million) olarak belirlendi.

Bütün istatistiksel analizler (SPSS v16.0; SPSS Inc, Illinois, ABD) kullanılarak yapıldı. Salınan iyon miktarları tek yönlü varyans analizi ile değerlendirildi. Grupların ortalamaları arasındaki farkların belirlenmesinde çoklu karşılaştırma yöntemlerinden Tukey testi kullanıldı. Empedans testi sonucu elde edilen R ohm değerleri varyans analizine tabii tutulmadan önce logaritmik transformasyona tabii tutularak analize dahil edildi.

Bulgular

Salınan iyon miktarı I. ve II. gruplar arasında belirgin olarak artmamasına rağmen, I. ve III. örnek grupları arasındaki artış daha belirgindi (Tablo 2). Salınan iyon miktarı bakımından I. ve III. örnek grupları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulundu. (P<0,01). Tukey testi sonuçları Tablo 3'de ortalamalar üzerinde Latin harfleri ile gösterildi.

Tablo 2. Döküm örneklerden salınan iyon miktarı ppm/cm²

Alaşım	Total Ion ppm cm ²		
	I. Grup %100 yeni	II. Grup %50 yeni+%50 artık	III. Grup %100 artık
Wirobond®C	2,2344	2,144	2,513
Microlit isi	2,124	2,131	2,459
Prestige M	2,192	2,410	2,647
Meganium NF	2,2945	2,502	3,015

Tablo 3. Salınan iyon miktarı, Tukey testi sonuçları

Grup	Alaşım	N	Ortalama	St Sap.	Min.	Max.
I	%100 yeni	4	2,211 ^b	0,072	2,124	2,294
II	%50 yeni +%50 artık	4	2,296 ^{ab}	0,187	2,131	2,502
III	%100 artık	4	2,659 ^a	0,250	2,459	3,015

F=6,56 P=0,017

Grup ortalamaları için üst yazı harfleri aynı ise Tukey testine göre istatistiksel olarak anlamlı fark var, farklı ise istatistiksel olarak fark yok demektir (P<0,05).

Tablo 4. Döküm örneklerin R ohm değerleri

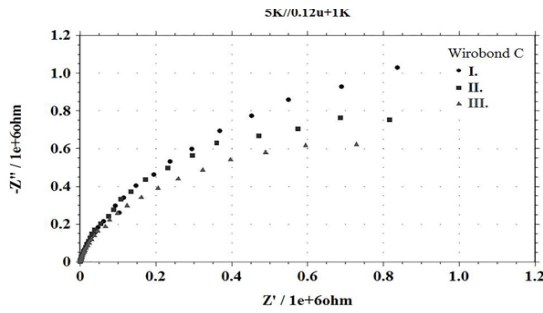
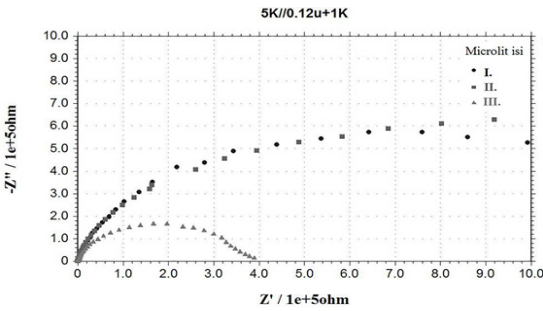
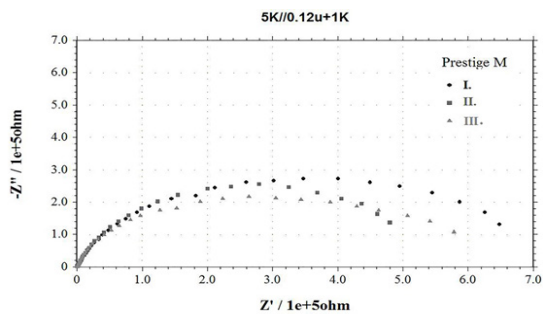
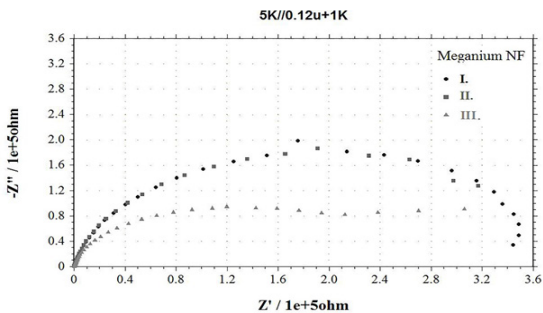
Alaşım	R ohm		
	I. Grup %100 yeni	II. Grup %50 yeni+%50 artık	III. Grup %100 artık
Wirobond®C	2,782x10 ⁶	2,054x10 ⁶	1,619x10 ⁶
Microlit isi	1,608x10 ⁶	1,453x10 ⁶	1,505x10 ⁵
Prestige M	7,48x10 ⁵	6,53x10 ⁵	5,84x10 ⁵
Meganium NF	4,088x10 ⁵	4,453x10 ⁵	2,594x10 ⁵

Şekil 3-6'da EES ölçümü sonucu elde edilen Nyquist Z''-Z' Eğrisinde I., II. ve III. grup döküm örneklerinin çakıştırılmış halleri görülmektedir. Örneklerin I., II. ve III. R ohm değerleri Meganium NF örneği hariç I. dökümden III. döküme doğru azaldığı görülmektedir (Tablo 4). Ancak R ohm özelliği bakımından logaritmik transformasyona tabii tutulmuş verilere yapılan varyans analizi sonucunda döküm örnekleri ortalamaları arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli bulunmadı (P=0,325), (Tablo 5).

Tablo 5. R ohm Tukey testi tablosu, ortalama, standart sapma (St Sap.), minimum (Min.) ve Maksimum (Max.) değerleri

Grup	Alaşım	N	Ort.	St Sap.	Min.	Max.
I	%100 yeni	4	1386700	1058310	408800	2782000
II	%50 yeni +%50 artık	4	1151325	742210	445300	2054000
III	%100 artık	4	653225	669663	150500	1619000

F=1,28 P=0,325

**Şekil 3.** Wirobond C'nin I., II., ve III. grupların empedans ölçümü sonucu elde edilen Nyquist $Z''-Z'$ Eğrisi (Çakıştırılmış)**Şekil 4.** Microlit isi'nin I., II., ve III. grupların empedans ölçümü sonucu elde edilen Nyquist $Z''-Z'$ Eğrisi (Çakıştırılmış)**Şekil 5.** Prestige M'in I., II., ve III. grupların empedans ölçümü sonucu elde edilen Nyquist $Z''-Z'$ Eğrisi (Çakıştırılmış)**Şekil 6.** Meganium NF'nin I., II., ve III. grupların empedans ölçümü sonucu elde edilen Nyquist $Z''-Z'$ Eğrisi (Çakıştırılmış)

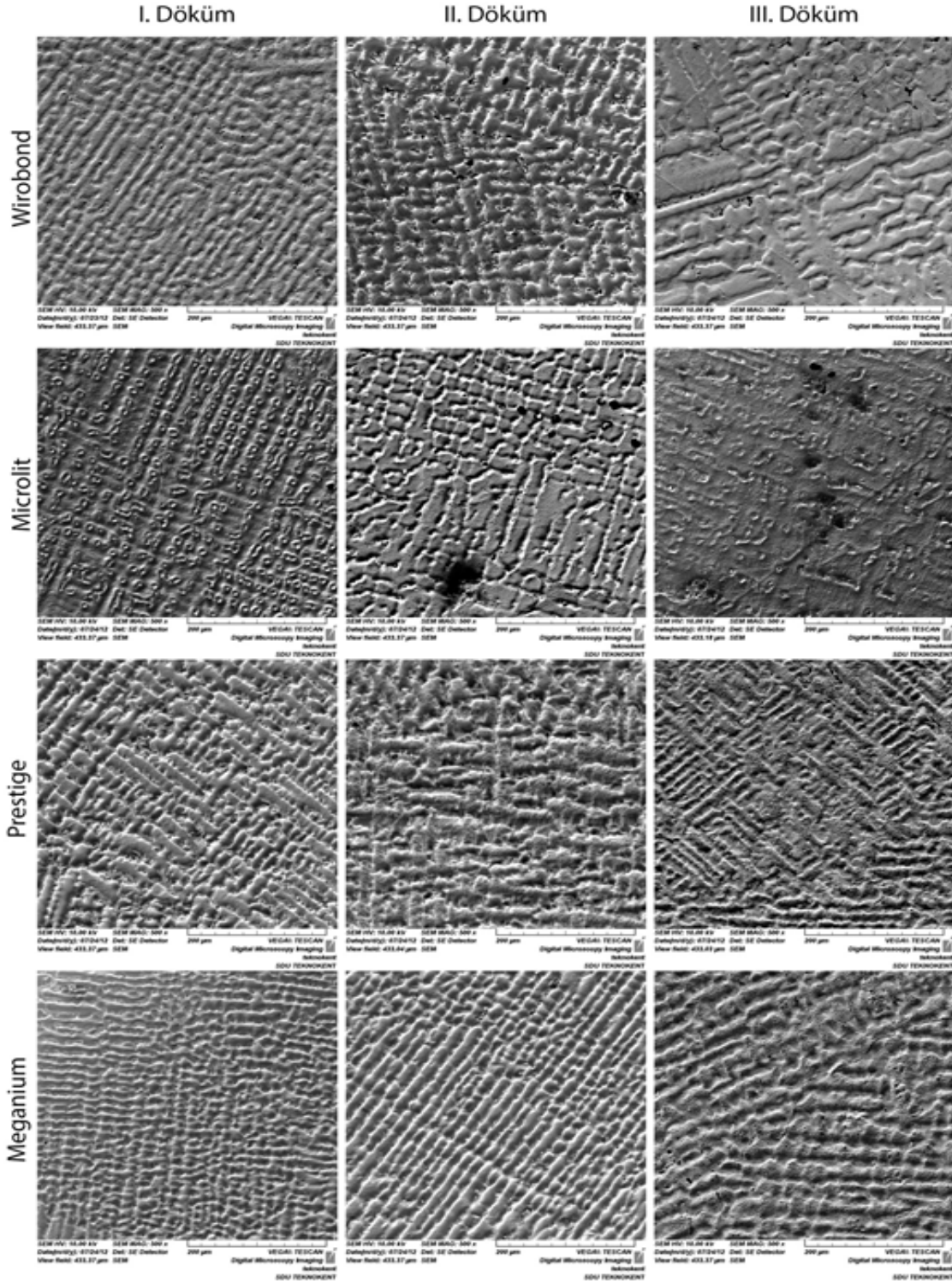
Asitlenmiş örneklerin SEM görüntülerine göre (Şekil 7); I. gruptaki örneklerin yüzeylerinin daha homojen olduğu izlendi. Bu örneklerde tanecikler ve tanecikler arası sınırlar düzenli bir örgü yapısı izlendi. II. grup örneklerin yüzeylerinde I. gruba göre farklılaşmalar olmasına rağmen genel görüntü çok farklı değildi. III. grup örnek yüzeylerinin asit erozyonuna karşı daha hassas olduğu belirlendi. Ayrıca mikro porozite miktarında artışlar gözlemlendi.

Tartışma

Bir metal ya da alaşımın çevresi ile arasında oluşan, materyalin tamamen ya da kısmen bozulmasına veya özelliklerinin değişmesine neden olan fiziko-kimyasal etkileşimlere korozyon denilmektedir (26). Biyolojik ortamda kullanılan materyallerin korozyon direncinin bilinmesi gereklidir. Dental alaşımların korozyon direncini ölçmek için elektrokimyasal testler kullanılır. Literatürde, Co-Cr alaşımlardan elde edilmiş döküm örneklerin korozyon ve elektrokimyasal incelemeleri ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır (8, 19-24). Ancak artık alaşımların korozyon direnci ile ilgili az sayıda çalışma vardır. Bu çalışmada hem ekonomik hem de iyi fiziksel ve elektrokimyasal özelliklere sahip olduğundan dolayı sıklıkla kullanılan Co-Cr alaşımları test edildi.

Diş hekimliğinde kullanılan metal alaşımların eritilmesi ve dökümü sırasında kullanılan ekipman ve yöntemle bağlı olarak elde edilen son alaşımda içerik ve fiziksel özellikler açısından değişiklikler ortaya çıkabilmektedir. Bu değişiklikler, alaşımda korozyon ve renklenmeye sebep olabilmekte ve alaşımın yüzey özelliklerinin değişimine yol açmaktadır. Bu alaşımların kimyasal ve fiziksel özelliklerinin korunması açısından uygun şartlarda kullanılmaları gerekir. Alaşımların eritilmesi ve dökülmesi önemli aşamalardır (27). Birçok alaşım üreticisi artık alaşımların tekrar eritilip dökülmesini önermemektedir. Ancak ekonomik kaygılar ile birçok dental laboratuvarında döküm artıklarının kullanıldığı görülmektedir. Soy ve temel alaşımlar için tekrarlan döküm ve artık metal kullanımının; korozyon, sitoksin ve iyon salınımına etkilerini inceleyen çalışmalar vardır (28, 29). Ancak bu konu ile ilgili fikir birliği bulunmamakla birlikte yapılmış çalışmalara dayalı bazı öneriler bulunmaktadır.

Al-Hiyasat ve ark. yaptıkları bir çalışmada kullandıkları alaşıma %50 artık alaşım ilave ettiklerinde, sitotoksik etkinin arttığını belirlemişlerdir (16). Bununla beraber %100 artık alaşım ile elde ettikleri örneklerin sitotoksik etkisinin ise daha da arttığını göstermişlerdir. Salınan metal iyonlarının gingival dokularda inflamatuvar değişimlere sebep olabileceği gösterilmiştir (4). Alaşımın kompozisyonundaki elementlerin miktarı ve çeşitliğindeki küçük farklar alaşımın korozyon direncini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Co-Cr alaşımlarda korozyon direnci, yüzeyde oksit tabakasının varlığı ile birlikte sağlanır. Bu oksit tabakası polisajdan sonra hızlıca kendiliğinden oluşur. Bu tabaka çözelti ile elektrot arasında elektron akışını önleyen bir bariyer olarak görev yapar (30). İyon salınımı ve korozyon arasında bir ilişki olmasına rağmen bazı alaşımların kararlı pasif oksit tabaka kalınlıklarının farklı olması nedeni ile çözelti içerisine



Şekil 7. I., II. ve III grupların asitle dağlanmış SEM görüntüleri (500 büyütme)

geçen iyon miktarı ile korozyon miktarı arasında farklılıklar görülmektedir. Bu nedenle alaşım kompozisyonu farklı olan metallerin korozyon dirençleri, sadece salınan iyon miktarlarına bakılarak değerlendirilemez. Ancak sadece iyon salınım miktarına bakılarak aynı kompozisyondaki alaşımların korozyon dirençleri karşılaştırılabilir. Bu nedenle bu çalışmada iyon salınımı testine ek olarak açık devre potansiyel ve elektrokimyasal empedans testleri de uygulandı.

Temel alaşımların tekrarlanan dökümü, bu alaşımlardan salınan elementleri ve potansiyel sitotoksik etkiyi artırır (16). Tekrarlanan dökümlerde alaşımın içerisinde bulunan elementlerin miktarı değişir (16, 31). Özellikle orijinal alaşım içerisinde eser miktarlarda bulunan elementler oksidasyon ve buharlaşma yolu ile kaybolabilir (31, 32). Bu nedenle bazı araştırmacılar, temel alaşımlarda tekrarlanan dökümler için %50 yeni alaşım ilavesini önermiştir (33). Ayad, Tip III

altın alaşımına sırası ile %50 artık alaşım ilave edilmesinin ve %100 artık alaşım ile üretilmesinin alaşımın elemental kompozisyonunu gittikçe değiştirdiğini göstermiştir. Buna göre alaşımın içeriğinde bulunan Cu, Zn, Cr ve Ti gibi elementlerin azaldığı belirtilmiştir (34, 35). Yapılan başka çalışmalarda da tekrarlanan dökümlerden sonra bazı elementlerin alaşım kompozisyonundaki oranının azaldığı, bazı elementlerin ise salınımının arttığı belirlenmiştir (17, 36, 37). Bununla birlikte, bir çalışmada, Ni-Cr ve Ni-Co alaşımlarının ardışık olarak dört defa dökülmesinin alaşımın korozyon direncini önemli derece etkilemediği belirtilmiştir (38). Tekrarlanan döküm, alaşımın porozitenin ve oksit tabakası kalınlığının artması ile bağlantı direnci üzerinde etkili olabilmektedir (39). Buna, Cu, Sn, Zn ve Cr gibi oksit tabakası oluşturmada etkin olan elementlerin miktarlarında azalma sebep olur. Bu nedenle temel alaşımların tekrar eritilerek kullanılması metal-porselen bağlantısını tehlikeye atabilir (40). Başka bir çalışmada da Co-Cr alaşımlarında tekrarlanan döküm işleminin yüzeydeki oksit tabakanın bileşimini ve kalınlığını değiştirdiği belirtilmiştir (41). Bu çalışmada, potansiyometrik teste tabi tutulan örneklerden yapay tükürüğe geçen toplam iyon miktarı hesaplandı. Orijinal alaşımdan elde edilen örnekler için %50 artık metal ilavesi ile elde edilen örneklerden salınan iyon miktarının arttığı ancak bunun istatistiksel olarak önemli olmadığı görüldü. Yeni alaşım ilavesi olmaksızın sadece artık alaşımın eritilip dökülmesi ile elde edilen örneklerden salınan iyon miktarlarının orijinal alaşımdan salınan iyon miktarına göre oldukça fazla olduğu belirlendi ($P < 0,017$), (Tablo 2, 3).

Dental alaşımların açık devre potansiyelleri, alaşımın genel korozyon direnci hakkında bilgi verir, ancak, karşılaştırma yapmak için tek başına yeterli değildir (42). EES, iletken malzemelerin kapasitans ve direnç özelliklerini incelenmesinde kullanılan nicel ve hassas bir tekniktir. EES tekniği, zamanla değişen bir voltajın uygulanması ve buna cevabın ölçülmesini içerir. İkiye oranı frekansa bağımlı empedansı verir (43). EES yüzey oksit tabakası olan metal örneklerin korozyon karakterlerinin belirlenmesinde üstün özelliklere sahip bir yöntemdir. Benzer kompozisyondaki materyallerin korozyon direnç özellikleri hakkında çok değerli bilgiler verir. Bir materyalin Rct değerinin yüksek olması korozyon direncinde yüksek olduğu anlamına gelir (44). Bu çalışmada Rct, R ohm değeriyle hesaplandı. I. grupta bulunan örneklerin R ohm değerlerinin II. gruptaki örneklerde azaldığı görülmektedir (Tablo 4). Ancak III. gruptaki örneklerin R ohm değerleri daha da düşmüştür. Microlit isi örneğinde I. ve III. gruplar arasındaki R ohm değeri dramatik olarak azalmıştır. Meganium NF örneğinde ise I., II. ve III. gruplar arasındaki fark çok azdır. Ancak Meganium örneğinde bütün R ohm değerleri zaten düşüktür. Bu sonuçlara göre Wirobond C, Microlit isi, Prestige M örneklerinde II. ve III. grup örneklerin korozyon direncini düşürmüştür. Meganium NF örneğinin korozyon direnci düşük bulunmuş olup II. ve III. gruplarda daha da düştüğü görülmüştür.

Asitlenmiş örneklerin SEM görüntüleri değerlendirildiği zaman I. gruptaki örneklerin yüzeylerinin daha homojen olduğu görülmektedir. Ayrıca tanecikler ve tanecikler arası sınırlar daha düzenli bir örgü yapısı göstermektedir. II.

grup örneklerinin yüzeylerinde I. gruba göre farklılaşmalar olmasına rağmen genel görüntü çok değişmemiştir. III. Grup örneklerinin yüzeyleri ise asit erozyonuna hassaslaşmış ve homojenite bozulmuştur. Ayrıca mikro porozite miktarında artışlar gözlenmiştir.

Tekrarlanan döküm nedeniyle oluşan tane boyutunda büyüme, kirliliğin ve mikroporozitelerin artması, mikroyapısal değişikliklere neden olur ve bundan alaşımın mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilenir (15, 45). Ancak yapılan bazı çalışmalarda artık alaşımdaki kirliliklerin alaşımın mekanik özelliklerini değiştirmedikleri iddia edilmiştir (46, 47). Bununla birlikte, Hesby ve ark., Co-Cr alaşımlarının art arda dört kez eritilmesinin mekanik özelliklerini önemli miktarda değiştirmediklerini söylemiştir (48). Imran ve ark. ise Co-Cr alaşımının, her seferinde %50 yeni alaşım ilavesi ile altı defaya kadar dökülmesinin dökülebilirliği etkilemediğini belirtmiştir (49).

Sonuç

Bu çalışmada, iyon salınımı, EES testi ve SEM görüntülerinin incelenmesine göre; Co-Cr alaşım örneklerine %50 artık alaşım ilave edilmesi, örneklerin korozyon direncini önemli miktarda olmamakla birlikte çok az bir miktarda düşürmüştür. Ancak önceden eritilmiş alaşım, yani %100 artık alaşım ile döküm yapılması örneklerin korozyon direncini bir miktar daha azaltmış ve örneklerin korozyona karşı hassasiyeti artmıştır. Bu nedenle, yeni alaşım ilavesi yapılmaksızın önceden eritilmiş artık alaşımın tekrar dökülerek kullanılması alaşımın fiziksel özelliklerinin kötüleşmesine, bunun yanında vücutta lokal ya da sistemik yan etkilerin ortaya çıkmasına sebep olabilir.

Bu çalışma TUBİTAK tarafından 113S046 proje numarası ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

1. Wataha JC. Alloys for prosthodontic restorations. *J Prosthet Dent* 2002; 87(4): 351-63.
2. Schmalz G, Langer H, Schweikl H. Cytotoxicity of dental alloy extracts and corresponding metal salt solutions. *J Dent Res* 1998; 77(10): 1772-8.
3. Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. *J Prosthet Dent* 2000; 83(2): 223-34.
4. Schmalz G, Garhammer P. Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. *Dent Mater* 2002; 18(5): 396-406.
5. Shettleworth MG, Bundy KJ. Assessment of dental material degradation product toxicity using a bioluminescent bacterial assay. *Dent Mater* 2002; 18(6): 445-53.
6. Imirzalioglu P, Alaaddinoglu E, Yilmaz Z, Oduncuoglu B, Yilmaz B, Rosenstiel S. Influence of recasting different types of dental alloys on gingival fibroblast cytotoxicity. *J Prosthet Dent* 2012; 107(1): 24-33.
7. Sarkar NK, Fuys RA Jr, Stanford JW. The chloride corrosion behavior of silver-base casting alloys. *J Dent Res* 1979; 58(6): 1572-7.
8. Tuna SH, Pekmez NO, Keyf F, Canli F. The electrochemical properties of four dental casting suprastructure alloys coupled

- with titanium implants. *J Appl Oral Sci* 2009; 17(5): 467-75.
9. Shillingburg HT, Hobo S, Whitsett LD, Brackett SE. *Fundamentals of fixed prosthodontics*. 3rd ed. Chicago, Quintessence, 1997; 365-83.
10. Kansu G, Aydın AK. Evaluation of the biocompatibility of various dental alloys: Part 2--Allergenic potentials. *Eur J Prosthodont Restor Dent* 1996; 4(4): 155-61.
11. Slokar Lj, Matković T, Matković P. Microstructure and hardness of Co-Cr-Ti alloys for dental casting. *Metallurgija* 2004; 43(4): 273-7.
12. Donovan TE, White LE. Evaluation of an improved centrifugal casting machine. *J Prosthet Dent* 1985; 53(5): 609-12.
13. Vaillant-Corroy AS, Corne P, De March P, Fleutot S, Cleymand F. Influence of recasting on the quality of dental alloys: A systematic review. *J Prosthet Dent* 2015; 114(2): 205-11.
14. Lewis AJ. Metallographic changes and phase identification in a nickel base alloy upon fusion and casting. *Aust Dent J* 1975; 20(6): 378-83.
15. Péraire M, Martínez-Gomis J, Anglada JM, Bizar J, Salsench J, Gil FJ. Effects of recasting on the chemical composition, microstructure, microhardness, and ion release of 3 dental casting alloys and titanium. *Int J Prosthodont* 2007; 20(3): 286-8.
16. Al-Hiyasat AS, Darmani H. The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. *J Prosthet Dent* 2005; 93(2): 158-63.
17. Ozdemir S, Arikan A. Effects of recasting on the amount of corrosion products released from two Ni-Cr base metal alloys. *Eur J Prosthodont Restor Dent* 1998; 6(4): 149-53.
18. Cortada M, Giner L, Costa S, Gil FJ, Rodríguez D, Planell JA. Galvanic corrosion behavior of titanium implants coupled to dental alloys. *J Mater Sci Mater Med* 2000; 11(5): 287-93.
19. Tuna SH, Pekmez NO, Keyf F, Canli F. The influence of the pure metal components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys. *Dent Mater* 2009; 25(9): 1096-103.
20. Asgar K. Casting metals in dentistry: past--present--future. *Adv Dent Res* 1988; 2(1): 33-43.
21. López-Álias JF, Martínez-Gomis J, Anglada JM, Péraire M. Ion release from dental casting alloys as assessed by a continuous flow system: Nutritional and toxicological implications. *Dent Mater* 2006; 22(9): 832-7.
22. Viennot S, Dalard F, Lissac M, Grosgeat B. Corrosion resistance of cobalt-chromium and palladium-silver alloys used in fixed prosthetic restorations. *Eur J Oral Sci* 2005; 113(1): 90-5.
23. Reclaru L, Lüthy H, Eschler PY, Blatter A, Susz C. Corrosion behaviour of cobalt-chromium dental alloys doped with precious metals. *Biomater* 2005; 26(21): 4358-65.
24. Mareci D, Nemtoi G, Aelenei N, Bocanu C. The electrochemical behaviour of various non-precious Ni and Co based alloys in artificial saliva. *Eur Cell Mater* 2005; 10: 1-7.
25. Tuna SH, Özçiçek Pekmez N, Kürkçüoğlu I. Corrosion resistance assessment of Co-Cr alloy frameworks fabricated by CAD/CAM milling, laser sintering, and casting methods. *J Prosthet Dent* 2015; 114(5): 725-34.
26. ISO 10271 *Dental metallic materials-corrosion testing methods*. 1 th. Ed. 2001.
27. Akyalçın Ş, Aladağ L. İki baz metal alaşımından iyon salımını eritme yöntemlerinin ve artık metal kullanımının etkisi. *Hacettepe Diş Hek Fak Derg* 2004; 28: 35-40.
28. 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(4): 356-63.
29. Castillo-Oyagüe R, Lynch CD, Turrión AS, López-Lozano JF, Torres-Lagares D, Suárez-García MJ. Misfit and microleakage of implant-supported crown copings obtained by laser sintering and casting techniques, luted with glass-ionomer, resin cements and acrylic/urethane-based agents. *J Dent* 2013; 41(1): 90-6.
30. Viennot S, Lissac M, Malquarti G, Dalard F, Grosgeat B. Influence of casting procedures on the corrosion resistance of clinical dental alloys containing palladium. *Acta Biomater* 2006; 2(3): 321-30.
31. Harcourt H. Remelting of cobalt-chromium alloys. *Br Dent J* 1962: 198-204.
32. Reisbick MH, Brantley WA. Mechanical property and microstructural variations for recast low-gold alloy. *Int J Prosthodont* 1995; 8(4): 346-50.
33. Anusavice KJ. *Phillips science of dental materials*. 11th ed. St Louis: Elsevier; 2003.
34. Ayad MF. Compositional stability and marginal accuracy of complete cast crowns made with as-received and recast type III gold alloy. *J Prosthet Dent* 2002; 87(2): 162-6.
35. Ayad MF, Ayad GM. Corrosion behavior of as-received and previously cast type III gold alloy. *J Prosthodont* 2010; 19(3): 194-9.
36. Bauer J, Cella S, Pinto MM, Costa JF, Reis A, Loguercio AD. The use of recycled metal in dentistry: evaluation of mechanical properties of titanium waste recasting. *Resour Conserv Recycl* 2010; 54: 1312-6.
37. Bajoghli F, Nosouhian S, Badrian H, Goroohi H, Saberian A, Gadesi L. Effect of base metal alloys recasting on marginal integrity of castable crowns. *J Contemp Dent Pract* 2013; 14(2): 255-8.
38. Khamis E, Seddik M. Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys. *Int Dent J* 1995; 45(3): 209-17.
39. Kurtuluş S, Aydın K. Tekrarlanan döküm işleminin dental alaşımların mekanik özelliklerine etkisi. *Cumhuriyet Üniv Diş Hek Fak Derg* 2008; 11(2): 126-33.
40. Atluri KR, Vallabhaneni TT, Tadi DP, Vadapalli SB, Tripuraneni SC, Averneni P. Comparative Evaluation of Metal-ceramic Bond Strengths of Nickel Chromium and Cobalt Chromium Alloys on Repeated Castings: An In vitro Study. *J Int Oral Health* 2014; 6(5): 99-103.
41. Henriques GE, Consani S, Rollo JM, Andrade e Silva F. Soldering and remelting influence on fatigue strength of cobalt-chromium alloys. *J Prosthet Dent*. 1997; 78(2): 146-52.
42. Galo R, Ribeiro RF, Rodrigues RC, Rocha LA, de Mattos Mda G. Effects of chemical composition on the corrosion of

- dental alloys. *Braz Dent J* 2012; 23(2): 141-8.
43. Frankel GS. Electrochemical techniques in corrosion: status, limitations, and needs. *J ASTM Int* 2008; 5: 1-27.
44. Xin XZ, Chen J, Xiang N, Gong Y, Wei B. Surface characteristics and corrosion properties of selective laser melted Co-Cr dental alloy after porcelain firing. *Dent Mater* 2014; 30(3): 263-70.
45. Horasawa N, Marek M. The effect of recasting on corrosion of a silver-palladium alloy. *Dent Mater* 2004; 20(4): 352-7.
46. Brune D. Mechanisms and kinetics of metal release from dental alloys. *Int Endod J* 1988; 21(2): 135-42.
47. Schedle A, Samorapoompichit P, Rausch-Fan XH, Franz A, Füreder W, Sperr WR, Sperr W, Ellinger A, Slavicek R, Boltz-Nitulescu G, Valent P. Response of L-929 fibroblasts, human gingival fibroblasts, and human tissue mast cells to various metal cations. *J Dent Res* 1995; 74(8): 1513-20.
48. Hesby DA, Kobes P, Garver DG, Pelleu GB Jr. Physical properties of a repeatedly used nonprecious metal alloy. *J Prosthet Dent* 1980; 44(3): 291-3.
49. Imran M, Raza M, Khan MS, Hayat Y. Effect of cobalt-chromium alloy re-used in dentistry on its castability value. *J Ayyub Med Abbottabad* 2017; 29(2): 270-4.