

**MAO YÖNTEMİ İLE NİKEL-TİTANYUM
ALAŞIMI ÜZERİNE TiO₂ KAPLAMASININ
BÜYÜTÜLMESİ VE KOROZYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kübra AKAR

**Yüksek Lisans Tezi
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı
Prof. Dr. Yaşar TOTİK**

2015

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MAO YÖNTEMİ İLE NİKEL-TİTANYUM ALAŞIMI ÜZERİNE
TiO₂ KAPLAMASININ BÜYÜTÜLMESİ VE KOROZYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kübra AKAR

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı**

**ERZURUM
2015**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

MAO YÖNTEMİ İLE NİKEL-TİTANYUM ALAŞIMI ÜZERİNE TiO₂ KAPLAMASININ
BÜYÜTÜLMESİ VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Yaşar TOTİK danışmanlığında, Kübra AKAR tarafından hazırlanan bu çalışma 17/09/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı-Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (3./3.)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. İhsan EFEOĞLU

İmza :

Üye : Prof.Dr. Yaşar TOTİK

İmza :

Üye : Yrd.Doç.Dr. Ebru Emine ŞÜKÜROĞLU

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 22/10/2015 tarih ve 51/1479 nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MAO YÖNTEMİ İLE NİKEL-TİTANYUM ALAŞIMI ÜZERİNE TiO₂ KAPLAMASININ BÜYÜTÜLMESİ VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kübra AKAR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yaşar TOTİK

Mühendislik malzemelerinden olan NiTi ve alaşımları sahip oldukları şekil hafıza özelliği, süperelastisite, düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci, insan kemiğine en yakın elastisite modülüne sahip olması ve üstün biyouyumluluk özelliklerinden dolayı gerek sanayide gerekse sağlık sektöründe kullanımları gün geçtikçe artmaktadır. Ancak sanayi ve sağlık sektöründe bu alaşımların kullanımları sırasında ortaya çıkan yüzey problemleri, alaşımların kullanımını sınırlandırmaktadır.

Bu alaşımların ömürlerini, kullanım alanlarını artırmak ve yüzey özelliklerinin iyileştirilmek için son yıllarda birçok kaplama yöntemi kullanılmaktadır. Bu kaplama yöntemlerinden biri de mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemidir. Bu tez çalışmasında; NiTi taban malzemesinin yüzey özelliklerini iyileştirerek korozyon direncini artırmak amaçlanmıştır. MAO yöntemi ile belirlenen parametrelerde NiTi alaşımlı malzeme üzerine TiO₂ kaplaması büyütülmüştür. Büyütülen kaplamanın yapısal analizleri SEM ve XRD ile yapılmıştır. Yüzeyde büyütülen kaplamanın ve taban malzemesinin korozyon direncini belirlemek ve karşılaştırmak için SBF sıvısı ve NaCl çözeltisi içerisinde potansiyodinamik polarizasyon testleri yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda iki ortamda da kaplanmış numunenin korozyon direncini artırdığı ve taban malzemesinin korozyon direncinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

2015, 62 sayfa

Anahtar Kelimeler: NiTi, MAO, TiO₂, Korozyon

ABSTRACT

Master Thesis

TiO₂ COATING GROWTH ON NICKEL-TITANIUM ALLOYS WITH MAO METHOD, AND PROPERTIES OF CORROSION INVESTIGATION

Kübra AKAR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering
Department of Construction and Manufacturing

Supervisor: Prof. Dr. Yaşar TOTİK

NiTi and its alloys being one of the engineering materials have been used increasingly day by day both in industry and health sector due to their shape-memory property, superelasticity, low density, high corrosion resistance, the closest modulus of elasticity to human bones and the superior biocompatibility properties. But, the surface problems arising during the use of these alloys in industry and health sector have restricted the use of these alloys. In recent years, in order to increase the area of usage and life of these alloys and to improve surface properties, a number of coating methods have been used. One of these coating methods is micro-arc oxidation (MAO) method.

The aim of this study is to improve the corrosion resistance by coating the NiTi substrate material surface to improve properties. In parameters determined by MAO Method, TiO₂ coating has been grown on NiTi alloyed material. Structural analysis of the grown coating has been conducted by SEM and XRD. Potentiodynamic polarization tests of substrate material and magnified coating on surface have been conducted in SBF fluid and in NaCl solution to determine and compare the corrosion resistance. As a result of the tests conducted; it has been determined that the corrosion resistance of coated samples are higher than that of the base material in two environments.

2015, 62 pages

Keywords: NiTi, MAO, TiO₂, Corrosion

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin her aşamasında değerli vaktini, tecrübelerini, bilgi ve birikimlerini hiçbir zaman benden esirgemeyerek beni cesaretlendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yaşar TOTİK başta olmak üzere Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU, Sayın Doç.Dr. Ersin ARSLAN ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Ebru Emine DEMİRCİ ŞÜKÜROĞLU'na gösterdikleri ilgi, sabır ve anlayıştan dolayı en içten saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışma aşamalarımda yanımda olan ve her an yardımına koşan Sayın Öğr. Gör. Süleyman ŞÜKÜROĞLU, Sayın Arş. Gör. Filiz KARABUDAK, Sayın Arş. Gör. Taha Çağrı ŞENOCAK'a çalışmalarım sırasında sabırla bana yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Hikmet ÇİÇEK'e Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümündeki arkadaşlarıma, emeği geçen fakültemiz akademik ve idari personeline teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde en zor anlarımda yanımda olan ve yardımına koşan, destekleriyle başarılarımı temellendiren, bu günlere gelmemi sağlayan, emeklerini boşa çıkarmamaya çalıştığım annem Nuray AKAR'a, babam Mehmet AKAR'a, her sıkıntım ve mutluluğumda hep yanı başımda olan ablam Hadise GÜNEY ve kardeşlerim İdris AKAR, Büşra AKAR ve halam Emine YILDIRIM'a, varlığıyla hayatıma neşe ve yaşama sevinci katan canım yeğenim Busenur GÜNEY'e ve manevi olarak her zaman yanımda hissettiğim dualarıyla bana her daim yardımcı olan arkadaşlarım ve tüm sevdiklerime teşekkürlerimi sunarım.

Kübra AKAR

Eylül, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	11
2.1. Nikel Titanyum Alaşımı (NiTi).....	11
2.2. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi	24
2.2.1. Mikro ark oksidasyon yönteminin donanımı.....	25
2.2.2. Mikro ark oksidasyon yönteminde kullanılan elektrolitler	26
2.2.3. Mikro ark oksidasyon yönteminin işlem basamakları.....	27
2.2.4. Mikro ark oksidasyon yönteminde kullanılan güç kaynakları	29
2.2.5. Mikro ark oksidasyon yönteminin üstünlükleri.....	30
2.2.6. Mikro ark oksidasyon yönteminin eksik yönleri	31
2.3. Korozyon	32
2.3.1. Homojen (üniform) korozyon	34
2.3.2. Çukurcuk korozyonu	34
2.3.3. Galvanik korozyon	35
2.3.4. Çatlak korozyonu	35
2.3.5. Fili form korozyon.....	35
2.3.6. Seçimli korozyon.....	35
2.3.7. Taneler arası korozyon	36
2.3.8. Erozyonlu korozyon	36
2.3.9. Kavitasyon korozyonu.....	36
2.3.10. Yorulmalı korozyon	36
2.3.11. Kaçak akımı korozyonu.....	37
2.3.12. Mikrobiyolojik korozyon	37

2.4. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Kullanımı.....	37
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	39
3.1. Taban Malzemesi ve Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlıkları	39
3.2. Mikro Ark Oksidasyon Yöntemi (MAO) ile TiO ₂ Tabakasının Büyütülmesi	41
3.3. Yapısal Analizler	42
3.4. SEM Analizi	43
3.5. Yapay Vücut Sıvısının (SBF-Simulated Body Fluid) Hazırlanması.....	43
3.6. Korozyon Deneyleri	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	46
4.1. Yüzey Pürüzlülüğü	46
4.2. SEM Analizi	46
4.3. XRD Analizi.....	47
4.4. Korozyon Deney Sonuçları	49
5. SONUÇLAR.....	56
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

MAO	Mikro Ark Oksidasyon
Ni	Nikel
PEO	Plazma Elektrolitik Oksidasyon
SBF	Yapay Vücut Sıvısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Ti	Titanyum
TiO₂	Titanyum Oksit
XRD	X Işını Kırınım Yöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. NiTi Faz diyagramı.....	12
Şekil 2.2. Sabit bir yük altında çalışan numunede ısıtma ve soğutma durumlarında dönüşüm-sıcaklık eğrisi.	13
Şekil 2.3. Şekil hafızalı alaşımın iki fazının görünüşleri	14
Şekil 2.4. NiTi alaşımının hidrolik boru bağlama bileziği olarak kullanımı	16
Şekil 2.5. Ortam sıcaklığına göre açılıp kapanan sera pencere sistemi	17
Şekil 2.6. NiTi alaşımından imal edilmiş robot el	17
Şekil 2.7. NiTi gözlük çerçevesi	18
Şekil 2.8. NiTi alaşımından üretilmiş kendi kendine genişleyen damar stenti.....	19
Şekil 2.9. NiTi alaşımından üretilen diş teli ve uygulaması	19
Şekil 2.10. Şekil bellekli alaşımların ortopedik kullanımı.....	20
Şekil 2.11. NiTi alaşımından üretilmiş ortopedik protezler.....	20
Şekil 2.12. Biyomedikal alanda kullanılan kateterler için NiTi kılavuz tel.....	21
Şekil 2.13. Titanyum alaşımların elastik modülü değerleri(GPa).....	21
Şekil 2.14. MAO sistem ünitesinin şematik gösterimi	26
Şekil 2.15. Mikro ark oksidasyon işlem basamakları	28
Şekil 2.16. Elektrot yüzeyindeki dielektrik filmde gerçekleşen akım-voltaj değişimi	28
Şekil 2.17. Korozyon hücresinin şematik gösterimi	34
Şekil 3.1. Yüzey profilometresi	40
Şekil 3.2. NiTi alaşımı üzerine TiO ₂ büyütülmesi.....	41
Şekil 3.3. MAO ünitesi	42
Şekil 3.4. X ışını difraktometre (XRD).....	42
Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS).....	43
Şekil 3.6. Korozyon ünitesi.....	45
Şekil 4.1. MAO ile büyütülen TiO ₂ tabakasının a) yüzey morfolojisi ve b) kesit görüntüleri	47
Şekil 4.2. NiTi alaşımlı taban malzeme ve TiO ₂ Kaplanmış NiTi alaşımının XRD grafikleri	48

Şekil 4.3. NiTi taban malzeme ve TiO ₂ kaplanmış NiTi numunenin SBF içinde potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	50
Şekil 4.4. SBF içerisinde korozyona uğratılmış NiTi alaşımlı taban malzeme ve TiO ₂ kaplanmış NiTi alaşımlı malzemenin SEM görüntüleri.....	51
Şekil 4.5. NiTi taban malzeme ve TiO ₂ kaplanmış NiTi numunenin NaCl çözeltisi içindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	52
Şekil 4.6. NaCl çözeltisi içerisinde korozyona uğratılmış NiTi alaşımlı taban malzeme ve TiO ₂ kaplanmış NiTi alaşımlı malzemenin SEM görüntüleri ...	53
Şekil 4.7. TiO ₂ ile kaplanmış NiTi alaşımlı numunelerin SBF ve NaCl içerisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Nikel Titanyum şekil hafızalı alaşımların özellikleri	15
Çizelge 2.2. Nikel ve Bakır esaslı şekil hafızalı alaşımların karşılaştırılması	22
Çizelge 2.3. NiTi ve 300 serisi paslanmaz çeliklerin özelliklerinin karşılaştırılması.....	23
Çizelge 3.1. NiTi'nin kompozisyonu (% ağırlık)	39
Çizelge 3.2. NiTi'nin fiziksel özellikleri	39
Çizelge 3.3. NiTi'nin mekanik özellikleri	40
Çizelge 3.4. MAO işlem parametreleri	41
Çizelge 3.5. 1 litre SBF hazırlanmak için gerekli reaktifler ve miktarları.....	44
Çizelge 4.1. Yüzey pürüzlülük değerleri	46
Çizelge 4.2. Kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{cor}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{cor})	55

1. GİRİŞ

Yaklaşık olarak eşatomlu olan nikel titanyum (NiTi) şekil hafızalı alaşımı geleneksel malzemeler için kullanılan tipik bir mühendislik yaklaşımı kullanılarak tanımlası çok zor olan benzersiz bir materyal sınıfıdır (Levintant 2007). NiTi alaşımı, şekil hafıza etkisi, süperelastisite, düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci, üstün biyouyumluluk gibi özellikleri nedeniyle havacılık, nükleer, otomotiv, robotik, biyomalzeme gibi çeşitli alanlarda kullanımı gün geçtikçe artan ve gelecek vaat eden bir alaşım çeşididir (Silva *et al.* 2012; Xu *et al.* 2008). Martenzit (düşük sıcaklık) fazındayken yeni bir şekle kolaylıkla deforme edilebilen NiTi ve diğer şekil hafızalı alaşımların, östenit (yüksek sıcaklık) dönüşüm sıcaklığı üstündeki bir sıcaklık değerine ısıtıldıkları zaman önceki şeklini hatırlayarak ilk haline geri dönebilme yeteneklerine şekil hafıza özelliği, bu alaşımların sahip olduğu kalıcı deformasyon olmadan gerilmeye dayanabilme yeteneğine ise süperelastiklik adı verilmektedir (Arpak 2009).

Hidrolik boru bağlantı elemanı, süperelastik gözlük çerçeveleri, ortam sıcaklığına göre açılıp kapanabilen sera sistemleri, robotik el sistemleri NiTi alaşımlarının endüstriyel alanda kullanımlarına örnek olarak verilebilmektedir (Çelik Bedeloğlu 2011; Dilibal *et al.* 2003). En yaygın kullanım alanına sahip biyomalzemelerden biri olan NiTi alaşımları, şekil hafıza etkisi, süperelastik özellikleri ve biyouyumluluklarından dolayı biyomedikal uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ancak, yüksek Ni içeriğine sahip olan NiTi alaşımından insan vücuduna Ni^{+2} iyonları salındığı zaman alerji ve yan etki riskini tetiklemektedir bu nedenle NiTi alaşımı tartışmalı bir biyomateryal olmaya devam etmektedir (Xu *et al.* 2008). Kendi kendine genişleyen damar stenti, diş telleri, ortopedik kemik plakaları, ortopedik protezler, kateterler için kullanılan kılavuz teller ise NiTi alaşımının biyomalzeme olarak kullanım örneklerinden bazılarıdır (Levintant 2007; Xu *et al.* 2008; Dilibal *et al.* 2003).

NiTi alaşımının en önemli kullanım alanlarından birisini oluşturan, gün geçtikçe önemi ve uygulama alanı artan biyomalzemeler, canlı ortam(insan vücudu)ndaki işlevlerini yitiren doku veya organların görevlerini yerine getirmek ya da onları desteklemek için

kullanılan malzemelerdir (Pasinli 2004). Canlı doku(vücut) içerisinde kullanılacak olan biyomalzemeler, vücudun gerçek bir parçasının yerini alacağı için fiziksel ve biyolojik açıdan vücutla uyumlu yani biyouyumlu olmalıdırlar. Biyomalzemelerin vücut içi uygulamalarında dikkat edilmesi gereken en önemli özellikleri; bu malzemelerin yüksek biyouyumluluklarının olması, vücut içerisinde (in vivo) olağanüstü bir korozyon direnci göstermeleri ve uygulandıkları kemikle hızlı bir şekilde bütünleşerek (osseointegrasyon) bir katkı maddesi kullanımına gerek kalmadan (hücreler, proteinler, kalsiyum fosfat kristalleri ve kollajen gibi kemik bileşenlerinin oksite bağlanması sayesinde) kalıcı bir bağlanma sağlanabilmeleridir (Havıçoğlu 2011).

Günümüzde biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler; metalik biyomalzemeler, seramik biyomalzemeler, polimerik biyomalzemeler ve kompozit biyomalzemeler olmak üzere dört ana gruba ayrılmaktadır.

Metalik biyomalzemeler, insan vücudundaki sert, işlevsel olmayan parçaların yerine kullanılmakta olan önemli bir biyomalzeme grubudur (Özdemir ve Erten 2003). Bu biyomalzemeler, üstün mekanik özellikleri, iyi elektriksel özellikleri ve termal iletkenlikleri sayesinde biyomalzeme olarak kullanılmaktadırlar. Yüksek korozyon direncine sahip olan metalik biyomalzemeler, omurga, kalça kemikleri, diz eklemleri ve dişteki kırık bölgelerin yerine yerleştirilerek veya kırık bölgelerin vida veya tabakalar kullanılarak birleştirilip daha hızlı iyileşmesini sağlamaktadırlar. Metalik biyomalzemeler ayrıca ortodontin kılavuz teli, sonda kılavuz teli, kulak salyangozu implantlarının yapımında ve damar kaplamada kullanılmaktadırlar (Gür ve Taşkın 2004). Paslanmaz 316L çeliği, titanyum ve titanyum alaşımları, nikel titanyum alaşımları (NiTi), Co-Cr en yaygın olarak kullanılmakta olan metalik biyomalzemeleri oluşturmaktadırlar (Özdemir ve Erten 2003).

Biyomalzeme olarak ve endüstride kullanılan metaller ve alaşımlarının bütün bu özelliklerine ilaveten; yüzey özelliklerinin iyileştirilerek bağlandığı kemik dokusu ve biyomalzeme arasında düzgün bir mekanik bağlanmanın yapılabilmesi, biyomalzeme üretimi esnasında malzeme yüzeyinde oluşan kirliliğin ve süreksizliğin kaldırılarak

yüzeyin homojenleştirilmesi, kemikle tam bütünleşme sağlayabilecek şekilde malzeme yüzeyinin pürüzlendirilmesi (Havıçoğlu 2011), korozyon direncinin ve biyoyumluluğun artırılması, (Singh and Dahotre 2007), sertlik artışı nedeniyle ortaya çıkabilecek olan aşınma ve yorulmaya karşı dayanımın artırılması ve biyokimyasal açıdan daha aktif bir yüzey oluşturulması (Havıçoğlu 2011), malzemenin ömrünün ve kalitesinin artırılması (Pasinli ve Köksal 2004), ve NiTi alaşımlı biyomalzemelerden nikel iyon salınımının azaltılması için yüzey modifikasyon işlemleri yapılmaktadır (Lemaire *et al.* 2008).

Literatürde metalik malzemelere uygulanan birçok yüzey modifikasyon yöntemi bulunmaktadır; tavlama, TiN kaplama, TiO₂ kaplama, ve SBF çözeltisi içinde önleyici işlemler (Lemaire *et al.* 2008), biyoyumlu pasif film tarafından nitinol yüzey modifikasyonu (Katic *et al.* 2010), elektro parlatma, ısı ve ışın tedavileri, su ve otoklav içinde kaynatma, iyon plazma implantasyonu, lazer eritme ve biyoaktif kaplama (Shabalovskaya *et al.* 2008), hidrojen yüklemesi (Yokohama *et al.* 2015), kimyasal ve elektrokimyasal dağlama (Yang *et al.* 2013), plazma elektrolitik oksidasyon(mikro ark oksidasyon (MAO)) (Siu and Man 2013), pasifleştirme (Tepe *et al.* 2006), plazma daldırma iyon implantasyonu (Mandl *et al.* 2003), termal oksidasyon, anodik oksidasyon (Havıçoğlu 2011), sol – jel, kimyasal buhar biriktirme, iyon sıçratma, ve plazma püskürtme (Günyüz 2007) bu yöntemlerden bazılarıdır.

Biyomedikal ve endüstri alanında birçok uygulamaya sahip olan NiTi alaşımının yüzeyini iyileştirmek ve yüzeyden insan vücuduna nikel salınımını engellemeye yönelik yukarıdaki yöntemlerden Mikro Ark Oksidasyon(MAO) yöntemi (Siu and Man 2013); yüzeyde pasif TiO₂ tabakası oluşturmak için son yıllarda en çok tercih edilen yöntemlerden birisi haline gelmiştir. Bu yöntemin tercih edilme sebebi ise; diğer kaplama yöntemlerine göre karmaşık yüzey geometrisine sahip parçaların tüm yüzeylerinin aynı kalınlık ve özelliklerde sert, aşınma ve korozyona karşı dirençli (Çakıcı 2009) yüksek yapışma kuvvetine sahip (Xu *et al.* 2008), porozite miktarı fazla, düşük maliyetli ve çevre dostu (Günyüz 2007) filmler ile kaplanmasına imkan tanınması gibi üstün özelliklere sahip olmasıdır. Bu kaplama yöntemi bir elektrolit çözelti

içerisine daldırılan kaplanacak malzemenin, plazma kimyası ve elektrokimyasal reaksiyonların sinerjistik etkisi ile oluşan plazma boşalmalar sayesinde yüzeyinin sert, kalın, korozyon ve aşınmaya karşı oldukça yüksek dirence sahip bir tabaka ile kaplanması esasına dayanmaktadır (Çakıcı 2009). MAO işlemi en temel haliyle bir elektrik güç kaynağı, bir elektrolit çözelti havuzu, bir anot, bir katot ve bir soğutma sisteminden meydana gelmektedir (Günyüz 2007). Bu yöntem, elektrolit çözelti içerisine daldırılmış anot olarak kullanılan numuneye negatif voltaj, katot olarak kullanılan elektrolit çözeltiyi içinde bulunduran kaba ise pozitif voltaj verilmesi ile anot üzerinde ark oluşturulması ve numunenin yüzeyinin oksit kaplanması olarak tanımlanabilir (Çakıcı 2009).

MAO yöntemi ile metalik malzemelerin korozyon direncini artırmaya yönelik aşağıdaki gibi bazı çalışmalar bulunmaktadır;

Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ çözeltisi içerisinde mikroark oksidasyon (MAO) yöntemi ile Mg-7Li alaşımı üzerine 27 μm kalınlığında seramik kaplamalar büyütmişlerdir. MAO kaplamaların morfolojisini ve faz bileşimini taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize etmişlerdir. Kaplanmamış ve MAO ile kaplanmış Mg-7Li alaşımının korozyon davranışını potansiyodinamik kutuplaşma ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile incelemişlerdir. Elde ettikleri deney sonuçları ile; uygulanan parametrelerde MAO ile yapılan kaplamaların korozyon dayanımının, kaplamasız alaşımın dayanımından çok daha büyük olduğunu göstermişlerdir. MAO kaplama yöntemi ile elde edilen yoğun ara tabaka ve geçiş tabakasının, çözelti sızmasını engelleyen bir bariyer olarak görev yaparak dikkat çekici bir derecede Mg-7Li alaşımının korozyon direncini iyileştirdiğini belirtmişlerdir (Li *et al.* 2012).

Guo ve arkadaşları; Al-13Si-5Cu döküm alaşımı üzerine mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemiyle elde edilen seramik kaplamanın korozyon direncini belirlemek için çeşitli yöntemler kullanmışlardır ve bu yöntemler sonucunda, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve polarizasyon eğrilerini elde etmişlerdir. MAO seramik

kaplamanın mikroyapılarını SEM ile incelenmişlerdir ve korozyon direnci üzerinde mikroskobik modellerin etkisini analiz etmişlerdir. Alüminyum alaşımının korozyon dayanımının, empedansını ve korozyon potansiyelini artırmak ve korozyon akımının azalmasına bağlı olarak MAO işlemi ile önemli ölçüde geliştirilebildiğini ve seramik kaplamaların korozyon direncini artıran yoğun tabaka, geçiş tabakası ile bağlanmamış tabakadan oluştuğunu ifade etmişlerdir. Korozyon direncinin yoğun tabakanın kalınlığı ile belirlendiğini ve korozyon direncini etkileyen en önemli faktörlerden biri olmasına rağmen MAO kaplamasının toplam kalınlığı ile orantılı olmadığını belirtmişlerdir (Guo *et al.* 2010).

Krishna ve Sundararajan yaptıkları çalışmada; Mg ve alaşımlarının yüzey koruması ile potansiyel korozyon hasarını en aza indirmek için sayısız işlemin kullanılabildiğini ve oldukça güncel, çevre dostu bir kaplama yöntemi olan mikro ark oksidasyonun (MAO), Mg ve alaşımları üzerinde sert, çizilmeye karşı dayanıklı, aşınma ile korozyon dayanımı yüksek, adhezif kaplamalar oluşturmak için yeni bir araç olarak ortaya çıktığını ifade etmişlerdir. Bununla birlikte bu kaplamaların başarılı kullanımında; elektriksel parametrelerin kullanımı, elektrolitteki çözünmeyen maddelerin varlığı, elektrolit bileşiminin korozyon direnci üzerindeki etkisi ve Mg alaşımının bileşimi gibi işlem parametrelerinin etkisini tam olarak anlamak için incelemelerde bulunmuşlardır. Mg alaşımlarının korozyon davranışı üzerine yukarıdaki tüm parametrelerin detaylı etkisini eleştirel olarak değerlendirilmiş ve bu makalede sunmuşlardır (Krishna and Sundararajan 2014).

Chen ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışma ile; AZ31 magnezyum alaşımının korozyon direncini artırmak için, mikro ark oksidasyon (MAO) kaplama yöntemi ile alaşım yüzeyi üzerinde polipropilen bir film büyütmüşlerdir. Kaplamaların yüzeylerini karakterize etmek için, taramalı elektron mikroskobu, enerji dispersif X-ışını analizi ve Fourier dönüşüm enfraruj spektroskopisi kullanmışlardır. Kaplamaların korozyon davranışını potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve daldırma testi ile değerlendirmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda; MAO kaplamanın mikro kusurlarının PP ile doldurulabileceğini ve AZ31 magnezyum

alaşımın korozyon direncinin büyük ölçüde geliştirilebilir olduğunu göstermişlerdir (Chen *et al.* 2013).

Hu ve Chiu çalışmalarında; sıcak daldırma ile kimyasal olarak saf titanyum üzerine alimünize edilmiş bir Al_2O_3 katmanını mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemini kullanılarak başarıyla üretmişlerdir. Al_2O_3 tabakasının kalınlığının MAO süresi arttıkça arttığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte, Al_2O_3 tabakasının büyüme oranının MAO işleminin yaklaşık 20. dakikasında en yüksek değerine ulaştığını ve 20 dakika boyunca MAO ile kaplanan numunelerin, ağırlıkça %3,5 NaCl çözeltisi içinde yüksek korozyon direnci arz ettiklerini söylemişlerdir. 20 dakikadan uzun bir süre MAO işlemi uygulanan numunelerin yüzeyi üzerinde daha büyük bir gözenek boyutu ve nispeten daha zayıf korozyon direnci oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Al_2O_3 tabakasının kalınlığı ve sertliğinin numunelerin aşınma direnci için kritik bir öneme sahip olduğunu, dubleks kaplamanın aşınma direncinin önemli ölçüde MAO süresi artırılarak iyileştirilebilir ve bu iyileşmenin artan MAO kaplama kalınlığına atfedilebilir olduğunu ileri sürmüşlerdir (Hu and Chiu 2015).

Song ve arkadaşları AZ91 magnezyum alaşımları üzerine TiO_2 ile modifiye edilmiş mikro ark oksidasyon (MAO) kaplamalarının mikroyapıları ve korozyon davranışlarını ayrı ayrı SEM, EDS, XRD ve elektrokimyasal analiz ile incelemişlerdir. Modifiye edilmiş MAO kaplamalarının, sadece genellikle AZ91 alaşımları üzerindeki MAO kaplamalarında bulunabilen $MgAl_2O_4$ ve MgO den değil, aynı zamanda küçük bir miktar Ti'dan oluştuğunu belirtmişlerdir. Elektrolit içindeki TiO_2 nanopartiküllerin içeriği 0'dan 4.8 g/L ye arttıkça, kaplamaların kalınlığının 19 μm 'den 24 μm 'ye yükseldiğini ve MAO kaplamalarının renginin açık gri den koyuya değiştiğini ileri sürmüşlerdir. TiO_2 ilavesinin etkili bir şekilde gözenek sayısını azaltabildiğini ve kaplamaların yoğunluğunu artırabildiğini gözlemlemişlerdir. Modifiye edilmiş kaplamaların korozyon potansiyelinin olumlu olarak yaklaşık 180 mV kaydığını ve akım yoğunluğunun düştüğünü buna bağlı olarak korozyon direncinin arttığını ifade etmişlerdir. Modifiye edilmiş kaplamaların korozyon dirençlerinin artmasının aslında TiO_2 nanopartiküllerinin AZ91 magnezyum alaşımlarının üzerindeki kaplamaların

kalınlığı ve yoğunluğunu artırabilir olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir (Song *et al.* 2011).

Literatürde nikel titanyum alaşımının yüzey özelliklerinin mikro ark oksidasyon yöntemi ile iyileştirilmesinin bazı örnekleri bulunmaktadır.

Xu ve arkadaşları yaptıkları araştırma sonucunda; kaplanmış NiTi alaşımının, kan uyumunun kaplanmamış NiTi alaşımına göre çok daha iyi olduğunu ve mikro ark oksidasyon işleminin tedavi süresini azalttığını göstermişlerdir (Xu *et al.* 2012). MAO işleminin NiTi alaşımının mekanik özellikleri üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Jiang ve arkadaşları NiTi alaşımının sertliğinin, mikro ark oksidasyon işlemi ile kaplandıktan sonra iki katına çıktığını yaptıkları araştırma ile ispatlamışlardır (Jiang *et al.* 2014).

Xu ve arkadaşları yaptıkları çalışma sonucunda mikro ark ile kaplanan numunenin korozyon direncinin kaplanmamış numunenin korozyon direncinden iki kat fazla olduğunu göstermişlerdir (Xu *et al.* 2008). Liu ve arkadaşları yayınladıkları makalede MAO tekniğinde yüzeyi Al₂O₃ kaplanan biyomedikal NiTi alaşımının yüzey tabakasındaki Ni konsantrasyonunun büyük ölçüde azaldığını ifade etmişlerdir (Liu *et al.* 2010). Liu ve arkadaşları biyomedikal uygulamalar için MAO ile yapılan kaplama işlemi sonucu malzemenin aşınma direncinin artacağına yönelik çalışmaların umut verici olduğunu ileri sürmüşlerdir (Liu *et al.* 2009).

Huan ve arkadaşlarının yaptığı çalışma sonucunda; MAO işleminin biyoyumluluğu arttırdığı gözlemlenmiştir (Huan *et al.* 2012). Huan ve arkadaşları, NiTi üzerindeki gözenekli oksit katmanlarından in vitro nikel salınımı üzerine yaşlanma tedavisinin etkisini araştırmışlardır (Huan *et al.* 2013).

Xu ve arkadaşları biyomedikal NiTi alaşımı üzerine plazma elektrolitik oksidasyon kaplama (MAO) özelliklerini ve mikroyapı üzerine anodik gerilim etkilerini incelemişlerdir (Xu *et al.* 2013). Siu ve arkadaşları ise; plazma elektrolitik oksidasyon

(MAO) ile NiTi üzerine biyoaktif titanium kaplama imalatını incelemiştir (Siu and Man 2013).

Metal malzemeler buldukları ortamın etkisi, sıcaklığın etkisi, taneler arası özellik farkları, sistem dizaynı, sistemin bulunduğu ortamın oksijen konsantrasyonu ve en önemlisi doğadaki ilk haline geri dönmek istemesi gibi nedenlerden dolayı korozyona uğramaktadırlar. Korozyon nedeniyle malzemelerin hasara uğraması endüstriyel yatırımları ve üretim maliyetini etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Korozyon büyük zararlara yol açmaktadır ve önemli israf kaynaklarından birini oluşturmaktadır. NiTi alaşımı da genelde paslanmaz çelikler ya da titanyum ve alaşımlarına göre yüksek korozyon direncine sahip olarak bilinmektedir. Ancak, korozyon, vücut içerisinde kullanım veya endüstride agresif ortamlarda kullanım gibi bazı durumlarda NiTi alaşımı için de ciddi bir sorun haline gelebilir. NiTi alaşımının korozyon direncini dahada artırmak amacıyla çeşitli yüzey modifikasyon işlemleri yapılmaktadır. MAO yöntemi ile yüzey modifikasyonu da NiTi alaşımının korozyon direncini artırmak için kullanılan yöntemlerden birisidir (Akdoğan Eker, 2009; Vojtěch *et al.* 2010).

Endüstri ve sağlık alanında kullanım alanına sahip olan NiTi alaşımının da korozyon direncinin MAO yöntemi ile önemli ölçüde artırılabilir. Bu durumun literatürde aşağıdaki gibi örnekleri bulunmaktadır.

Xu ve arkadaşları NiTi alaşımının korozyon direncini artırmak için darbeli bipolar güç kaynağını kullanarak bir alüminat çözeltisi içinde mikro ark oksidasyon yöntemi ile biyomedikal NiTi alaşımı üzerine Al_2O_3 kaplaması hazırlanmışlardır. Kaplamanın korozyon direncini %0.9 NaCl çözeltisi içinde açık devre potansiyeli (OCP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri ile değerlendirmişlerdir. Yaptıkları değerlendirme sonucunda; 4µm kalınlığında iyi yapışmış sadece Al_2O_3 kristalin fazın olduğu bir kaplama oluştuğunu ve yüzey üzerinde Ni konsantrasyonunun, NiTi alaşımının alt-tabakalarındaki Ni konsantrasyonundan daha düşük olduğunu göstermişlerdir. EIS ve potansiyodinamik polarizasyon testlerinin sonuçlarına göre kaplanmış numunenin korozyon direncinin

kaplanmamış numunenin korozyon direncinden yaklaşık 40 kat daha fazla olduğunu göstermişlerdir (Xu *et al.* 2008).

Liu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; MAO bipolar güç kaynağı kullanılarak sabit voltaj modunda biyomedikal NiTi alaşımı üzerine seramik kaplamalar hazırlamışlardır. Katodik voltajın seramik kaplama yüzeyi ve özellikleri üzerine bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. 10V'dan yüksek katodik voltaj değerinde oluşturulan kaplamala yüzeylerinde bazı çatlaklar olduğunu gözlemlemişlerdir. MAO kaplamasının yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığının katodik voltajın artmasıyla arttığını göstermişlerdir. MAO kaplamaları farklı katodik voltajlarda yalnızca kristal fazındaki γ -Al₂O₃ den oluştuğunu ve γ -Al₂O₃ fazının katodik voltajın artması sayesinde artırılabilirliğini belirtmişlerdir. Kaplanmış NiTi alaşımının korozyon direncinin katodik voltajın yükselmesiyle düştüğünü ileri sürmüşlerdir (Liu *et al.* 2010).

Wang ve arkadaşları çalışmalarında; MAO yöntemiyle porlu ve pürüzlü yüzeye sahip TiO₂ seramik kaplamasını NiTi alaşımı üzerine büyütmüşlerdir. Yaptıkları XRD analizi sonucunda TiO₂ tabakasının yüzeyde biriktiğini tespit etmişlerdir. Kaplama sonrasında korozyon direncinin ise TiO₂ kaplayarak arttırıldığını gözlemlemişlerdir (Wang *et al.* 2011).

Xu ve arkadaşların çalışmalarında; seramik kaplamayı darbeli bipolar güç kaynağını kullanarak alüminat çözeltisi içinde mikro ark oksidasyon ile biyomedikal NiTi alaşımı üzerine hazırlamışlardır. Kaplamanın artış oranının işlem süresinin artması ile azaldığını ifade etmişlerdir. Yaptıkları analizler sonucunda; kaplamaların büyük miktarda γ Al₂O₃, ve az miktarlarda α -Al₂O₃, TiO₂ ve Ni₂O₃'den oluştuğunu tespit etmişlerdir. İşlem süresi arttıkça Al içeriğinin de arttığını, Ni, Ti ve O içeriğinin yüzeyde azaldığını belirtmişlerdir. Kaplanmış numunenin Ni içeriğinin kaplanmamış numuneden çok daha düşük olduğunu ve biyomedikal NiTi alaşımının korozyon direncinin MAO tedavisi ile büyük ölçüde arttığını belirtmişlerdir (Xu *et al.* 2008).

Bu tez çalışmasında, MAO yöntemi ile NiTi alaşımı üzerine alaşımın korozyon direncini artırmak için TiO₂ kaplamasının büyütülmesi hedeflenmiştir. MAO yöntemi ile kaplanan taban malzemelerin korozyon özellikleri SBF (yapay vücut sıvısı) ve NaCl sulu çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen potansiyodinamik polarizasyon testleri ile, yapısal özellikleri ise SEM ve XRD testleri ile belirlenmiştir. Büyütülen TiO₂ kaplamasının NiTi alaşımının korozyon özelliklerini büyük ölçüde iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

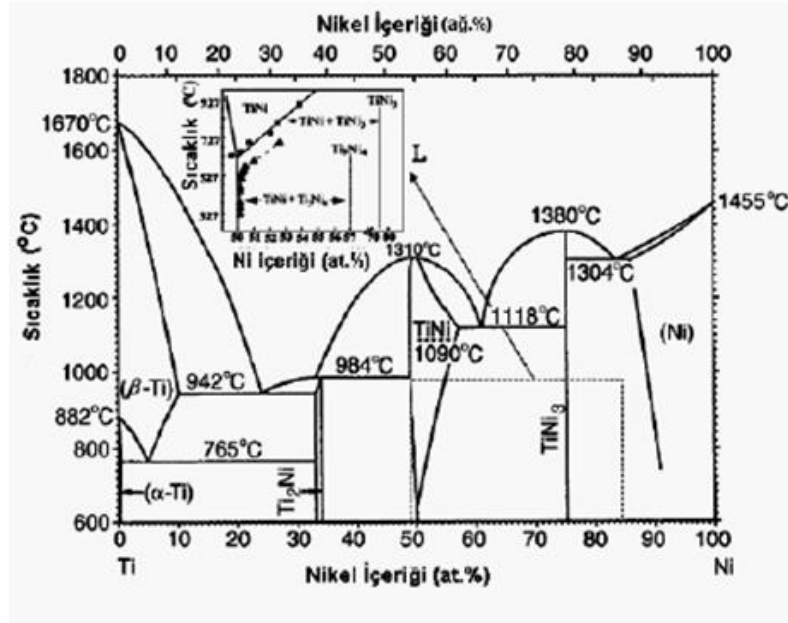
2.1. Nikel Titanyum Alaşımı (NiTi)

Normal şartlar altında sahip olduğu şeklini, hafızasında tutarak, içinde bulunduğu geçici şekilden, pH, sıcaklık, ışık gibi çevresel etkiler sayesinde gerçek şekline geri dönebilme yeteneğine sahip olan malzemelere şekil hafızalı malzemeler denilmektedir (Çelik Bedeloğlu 2011). Şekil hafızalı bir malzeme, martenzit (düşük sıcaklık) fazındayken yeni bir şekle kolaylıkla deforme edilebilmektedir. Aynı zamanda, bu malzeme östenit (yüksek sıcaklık) dönüşüm sıcaklığı üstündeki bir sıcaklık değerine ısıtıldığı zaman önceki şeklini hatırlayarak ilk haline geri dönebilmektedir. Malzemelerdeki bu özelliğe şekil hafıza özelliği denilmektedir. Malzemenin sahip olduğu bu kalıcı deformasyona uğramadan gerilmeye dayanabilme yeteneğine (ilk kafes formuna geri dönmesine) ise süperelastiklik adı verilmektedir (Arpak 2009).

Şekil hafızalı alaşımlara (ŞHA) örnek olarak Cu esaslı ŞHA'lar, demir esaslı ŞHA'lar, Nikel-Titanyum(NiTi) esaslı ŞHA'lar, şekil hafızalı seramikler ve şekil hafızalı polimerler verilebilmektedir (Orhan ve Kurt 2003). Bu alaşımlar arasında endüstriyel uygulamalara en yatkın özellik gösterenler Bakır ve Nikel esaslı alaşımlardır. Nikel esaslı alaşımlar bakır esaslı alaşımlara göre daha yüksek oranda şekil hafıza ve süperelastik özellik gösterirler. Bu nedenle nikel esaslı bir alaşım olan NiTi alaşımı en fazla ticari ilgi uyandıran şekil bellekli alaşımdır.

En çok kullanılan ŞHA olan Nikel-Titanyum(NiTi) alaşımında şekil bellek etkisi 1962'de W.J.Buehler ve arkadaşları tarafından ABD'de deniz savaş araçları laboratuvarında keşfedilmiştir. Nitinol (**Ni-Ti Naval Ordnance Laboratory**) olarak adlandırılan ve yaklaşık olarak eşit sayıda Titanyum ve Nikel atomlarından oluşan bu alaşımlar deformasyon ve sıcaklığa bağlı olarak olağanüstü mekanik hafıza etkisi göstermektedirler (Dilibal ve Güner 2000).

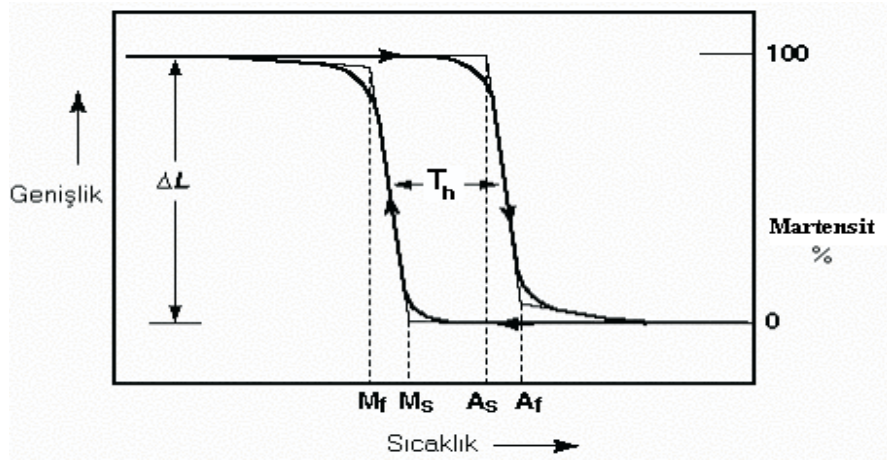
NiTi şekil hafızalı alaşımına ait faz diyagramı Şekil 2.1’de gösterildiği gibi, yaklaşık eşit oranda (%50-50) nikel ve titanyum atomlarından oluşan alaşımın ergime derecesi 1310°C’dir ve 630°C’den itibaren ise NiTi ara fazı oluşmaya başlar.



Şekil 2.1. NiTi Faz diyagramı (Otsuka and Ren 2005; Akdoğan ve Nurveren 2002)

Yapılan ısıl işlemlerle %50 oranının üzerinde nikelce zengin bölgede (atomca) TiNi₃ çökmesi görülebilir. Titanyumca zengin bölgede ise Ti₂Ni çökmesi görülür. Yapıda TiNi₃ oluşumu ise NiTi alaşımını gevrekletirmektedir (Dilibal *et al.* 2003).

Şekil 2.2’deki sabit bir yük altında çalışan numunede ısıtma ve soğutma durumlarında dönüşüm-sıcaklık eğrisi gösterilmiştir. Burada; T: Sıcaklık, T_h: Dönüşüm histerizisi, M_s: Soğutmada martensit başlama sıcaklığını (%100 östenit), M_f: Soğutmada martensit bitme sıcaklığını (%0 östenit), A_s: Isıtmada ters dönüşüm başlanma sıcaklığını (östenit başlama noktası, %100 martensit), A_f: Isıtmada ters dönüşüm bitme sıcaklığını (östenit bitme noktası, %0 martensit) değerlerini ifade etmektedir.

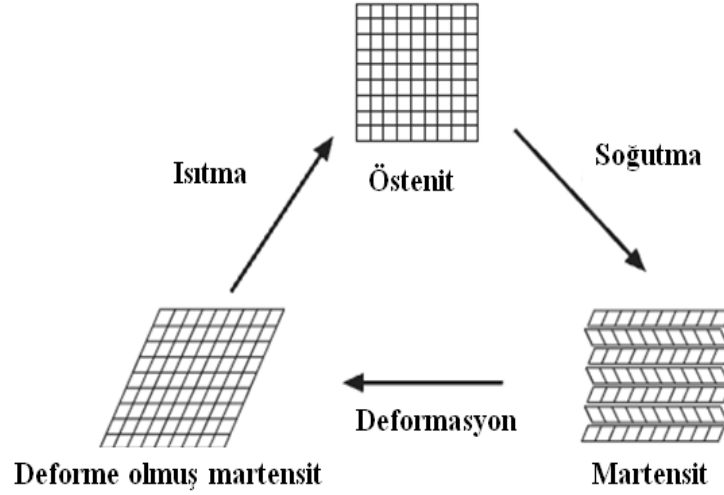


Şekil 2.2 Sabit bir yük altında çalışan numunede ısıtma ve soğutma durumlarında dönüşüm-sıcaklık eğrisi.

Yüksek sıcaklıkta, NiTi alaşımı %100 östenit fazındadır ve NiTi alaşımı soğutulduğu sırada, martensit başlangıç sıcaklık değerine (M_s) ulaşmaktadır. Bu sıcaklık altındaki değerlerde, östenit faz miktarı yavaşça düşmekte iken, martensit faz miktarı artmaktadır. NiTi alaşımı biraz daha soğutulduğunda, NiTi fazının tamamen martensite dönüştüğü sıcaklık olan martensit bitme sıcaklık değerinin (M_f) altına geçmektedir. NiTi alaşımı yeniden ısıtıldığında, sıcaklık-faz profili soğuma eğrisini izlememektedir ama histerisiz(gecikme) davranışı göstermektedir. Soğutma sırasında %50 martensite dönüştürmek için gerekli olan sıcaklık değeri ve ısıtma sırasında %50 östenite dönüştürmek için gerekli olan sıcaklık değeriyle aynı değildir ve bu farklılık histerisiz (T_h) (gecikme) olarak tanımlanmaktadır. Gecikme değeri artış gösterirse, bu durum malzemenin şekil hafıza etkisinin daha yüksek olduğunu göstermektedir ve NiTi alaşımı, ŞHA'lar içerisinde en büyük gecikmeyi göstermektedir.

Şekil hafıza etkisiyle, A_s sıcaklığının altında kalan bir sıcaklık değerinde uygulanan görünür derecede bir plastik deformasyon, kristalografik tersinir dönüşüm sayesinde A_f sıcaklığının üstünde bir sıcaklık değerine ısıtıldığı zaman düzeltilebilmektedir. NiTi alaşımında, martensitik faz, östenit fazdan daha yumuşaktır. Bundan dolayı, martensit fazında, deformasyon rahatlıkla yapılabilmektedir ve ısıtma sonucunda alaşım fazı

östenit faza döndüğünde bu deformasyon geri dönebilmektedir. Bu durum Şekil 2.3’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Şekil hafızalı alaşımın iki fazının görünüşleri

Şekil hafıza etkisi tek ve çift yönlü olabilmektedir. NiTi alaşımları ise çift yönlü şekil hafıza etkisi göstermektedirler. Malzemenin yalnızca ısıtılarak östenit fazına geçmesine tek yönlü şekil hafıza etkisi, ısıtılarak östenit fazına geçmesi ve yeniden soğutularak martensit fazına geçmesi ve bu prosesin birçok kez tekrarlanması durumuna ise çok yönlü şekil hafıza etkisi denilmektedir. Çift yönlü hafıza etkisi durumunda şekil hafızalı alaşım yüksek sıcaklıktaki şekli ile düşük sıcaklıktaki şeklini, eşzamanlı olarak, hafızasında tutabilmektedir. Çift yönlü şekil hafıza etkisi, alaşımın işlenmesi sırasında mekanik-ısı uygulamaları ve bu uygulamaların kontrolü ile gerçekleştirilebilmektedir (Çelik Bedeloğlu 2011).

NiTi alaşımları ikili alaşım sistemine sahiptirler ve eşatomlu intermetalik bir bileşik çeşidini oluşturmaktadırlar. Bu tür bileşikler, kabul edilir sınırlar içerisinde ekstrasından nikel veya titanyum elementi çözebilirler ve alışlagelmiş alaşımlarla kıyaslanabilir derecede süneklikleri mevcuttur. Bu aşırı çözebilme yeteneği sayesinde, alaşım sisteminin dönüşüm özelliklerini ve mekanik özelliklerini istenilen şekilde değiştirmek amacıyla başka elementler de katılabilmektedir (Akdoğan ve Nurveren 2002). Diğer bir

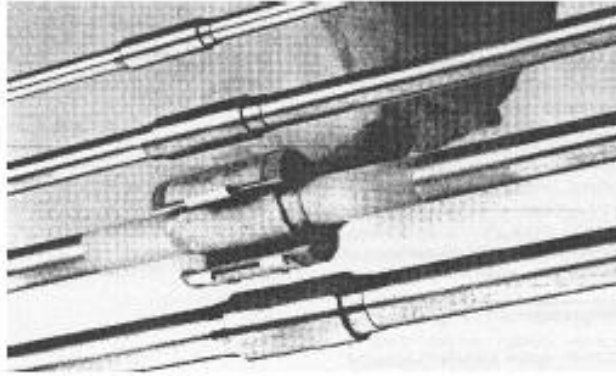
elementin (Cu, Al, Fe, Cr, Co, Pt, Pd, Au, veya Hf gibi) NiTi alaşımına eklenmesiyle işlem görme, faz ve mekanik kararlılığın geliştirilmesi için araştırmalar yapılmaktadır (Çelik Bedeloğlu 2011). Yaklaşık %1 oranında nikel ilavesiyle dahi alaşımın özellikleri etkilenmektedir. Bünyede bulunan fazla nikel miktarı, dönüşüm sıcaklık değerini büyük ölçüde düşürmekte ve östenit durumdayken akma dayanımını artırmaktadır (Akdoğan ve Nurveren 2002). NiTi alaşımlı eşatomlu malzemeye ait bazı özellikler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Nikel Titanyum şekil hafızalı alaşımların özellikleri (Akdoğan ve Nurveren 2002)

Özellik	Değer
Erime sıcaklığı (°C)	1300
Yoğunluk (g/cm ³)	6,45
Elektrik direnci (micro-ohm*cm)	Yaklaşık
Ostenit	100
Martenzit	70
Isıl İletkenlik (W/cm*°C)	
Ostenit	18
Martenzit	8,5
Korozyon direnci	300 serisi paslanmaz çeliklere veya titanyum alaşımlarına yakın
Young modülü (GPa)	Yaklaşık
Ostenit	83
Martenzit	28~41
Akma dayanımı (MPa)	
Ostenit	195~690
Martenzit	70~140
Maksimum çekme dayanımı (MPa)	895
Dönüşüm sıcaklığı (°C)	-200~110
Dönüşüm sırasındaki gizli ısı (kJ/kg*atom)	167
Şekil hafıza gerinimi (%)	Maksimum 8,5%

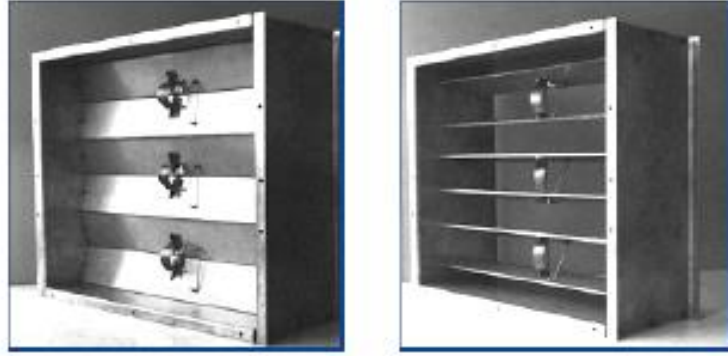
Üstün özelliklere sahip NiTi şekil hafızalı alaşımları, endüstriyel ve biyomedikal olarak sınıflandırılabilirler oldukça fazla alanda kullanılmaktadırlar.

NiTi alaşımının ilk kullanılma yerlerinden biri 1969'da F-14 jet uçaklarında hidrolik boru bağlama bileziği olarak olmuştur. Şekil 2.4'de gösterildiği gibi hidrolik borularda bağlantı yapmak için standart kaynak tekniklerinin kullanılması zor olan uçağın alüminyum gövdesine çok yakın bölgelerdedir. Şekil belleği verilmiş bilezik sıvı nitrojen içerisinde martenzit fazda bulunurken çıkarılıp hidrolik boru üzerine takıldığında ortam sıcaklığına ulaşmasıyla birlikte hidrolik boru üzerine sıkı bir Şekilde oturmaktadır. Bağlama bileziği, sıvı nitrojen içerisindeki çok düşük sıcaklığa artık normal koşullarda ulaşamayacağından, her zaman boru üzerinde sıkı bir Şekilde takılı olarak kalabilmektedir. Endüstride bunun gibi uygulamalar, birbirlerine bağlanması zor olan parçaların birleştirilmesinde kullanılmaktadır (Dilibal *et al.* 2003).



Şekil 2.4. NiTi alaşımının hidrolik boru bağlama bileziği olarak kullanımı

Ortam sıcaklığına göre otomatik olarak açılıp kapanan sera pencereleri ve fan kapakları ise alaşımın bir başka uygulama alanını oluşturmaktadır (Dilibal *et al.* 2003). NiTi alaşımlı malzemedен imal edilmiş olan sera pencereleri Şekil 2.5'de gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Ortam sıcaklığına göre açılıp kapanan sera pencere sistemi

NiTi alaşımların uygulamalarına bir örnek de Şekil 2.6'da gösterildiği gibi alaşımın robotik uygulamalarda kullanılması ile ilgilidir. Tuzaklanmış sistemler ve patlamamış mühimmat gibi risk taşıyan bölgelerde kullanılacak olan robot sistemleri için dizayn edilmiş robot kol basit çalışma prensibine sahiptir, hafiftir ve ekonomiktir (Dilibal *et al.* 2003).



Şekil 2.6. NiTi alaşımından imal edilmiş robot el (Çelik Bedeloğlu 2011)

Şekil hafızalı alaşımların süperelastik özelliğinden dolayı; cep telefonu anteni, gözlük çerçevesi gibi deformasyona uğraması sorun haline gelecek bölgeler kolaylıkla korunmaktadır (Dilibal *et al.* 2003). Yüksek miktarlardaki deformasyonlardan bile

etkilenmeyerek zarar görmeyen süperelastik NiTi alaşımdan üretilmiş olan Şekil 2.7'deki gibi gözlük çerçeveleri kullanılmaktadır (Akdoğan ve Nurveren 2002).

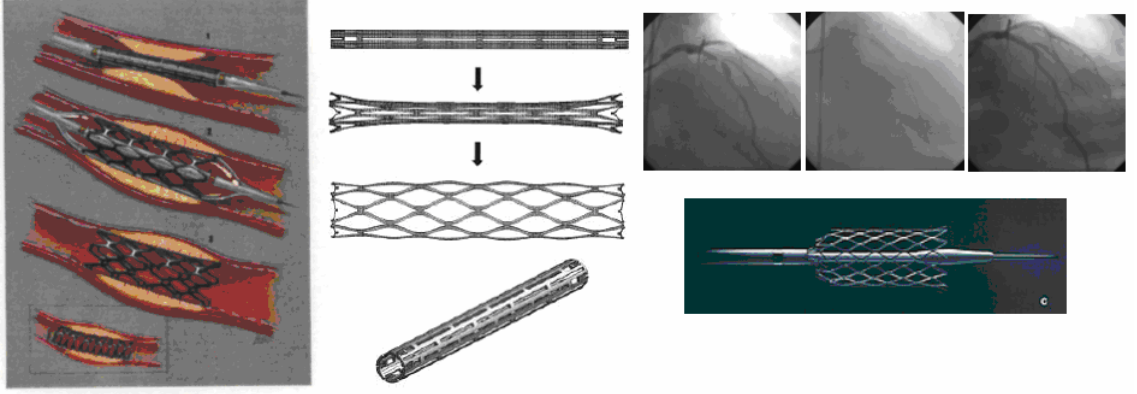


Şekil 2.7. NiTi gözlük çerçevesi

NiTi alaşımlı malzemelerin mükemmel korozyon direnci, yüksek biyouyumluluğu, süperelastik özelliği ve paslanmaz çeliklere göre mukavemetinin daha yüksek olması bu alaşımların biyomedikal uygulamalarda ve cerrahi implantlarda çok fazla kullanılmasının sebeplerini oluşturmaktadır. NiTi alaşımlarının kullanımı sayesinde medikal alanda metal ve alaşımlarının kullanımındaki sınırlamalar ortadan kaldırılmıştır (Güneş *et al.* 2012). NiTi alaşımları, yüzeylerinde oluşturulan porlu yapının etkisiyle canlı vücuduyla daha fazla biyouyumlu hale gelmektedirler, bu sayede bu alaşımlar biyomedikal uygulamalarda önemli bir uygulama alanına sahip olmuşlardır. NiTi alaşımlı biyomalzemeler insan vücudunda daha çok yapay olarak, sert dokuların yerine kullanılmaktadırlar (Gür ve Taşkın 2004).

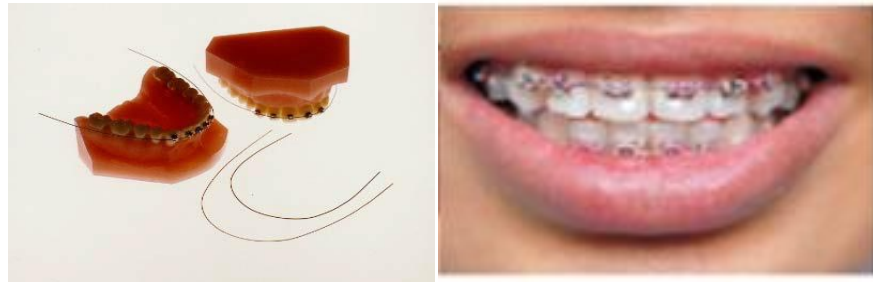
NiTi alaşımlı biyomalzemeler kardiyoloji dalında kendi kendine genişleyen (self-expanding) stent üretiminde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Koroner damarda daralmanın meydana geldiği bölgeye balon ile genişletilen (balloon-expandable) stent takıldıktan sonra, aynı bölgede tekrar daralma (recoil) gelişebilmektedir veya anjiyoplasti esnasında damar duvarının iç yüzünde oluşabilecek bir yırtık (diseksiyon) sebebiyle damarın tam tıkanması ve bunun sonucunda sıklıkla sorunlarla karşılaşılabilir. Bu sorunları çözebilmek için damar duvarına mekanik olarak destek olan kendi kendine genişleyen (self-expanding) NiTi stent geliştirilmiştir (Güneş

et al. 2012). NiTi alaşımlı malzemeden üretilmiş olan kendi kendine genişleyen damar stentinin şematik gösterimi şekil 2.8’de verilmiştir (Toptaş ve Akkuş 2007).



şekil 2.8. NiTi alaşımından üretilmiş kendi kendine genişleyen damar stenti (Auricchio 2002; Toptaş ve Akkuş 2007)

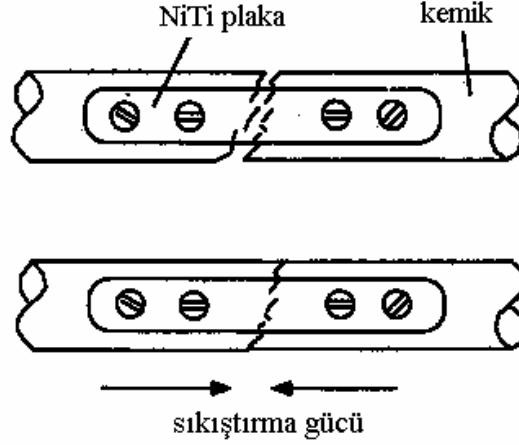
Ortodontik diş telleri, bozuk şekilli dişleri dışarıdan bir kuvvet uygulamak suretiyle düşey mesafede uygun aralığa yerleştirmektedir. NiTi alaşımından imal edilen ve şekil 2.9’da şematik olarak gösterilen diş telleri, paslanmaz çeliğe oranla daha iyi kuvvet uygulama özelliği sayesinde diş tellerinin değiştirilme sıklığını son derece azaltmaktadır (Dilibal *et al.* 2003).



şekil 2.9. NiTi alaşımından üretilen diş teli ve uygulaması

Tıp alanında yapılan çalışmalar arasında NiTi alaşımının ortopedik kullanımını geniş yer almaktadır. NiTi alaşımından imal edilen plakalar kırık kemiğe vidalanarak bağlandığı zaman kırık iki parçayı sıkıştırma yönünde uyguladığı kuvvet sayesinde

birleştirmektedir (Dilibal *et al.* 2003). NiTi alaşımlı malzemenin ortopedik olarak kullanımına bir örnek Şekil 2.10'da verilmiştir.

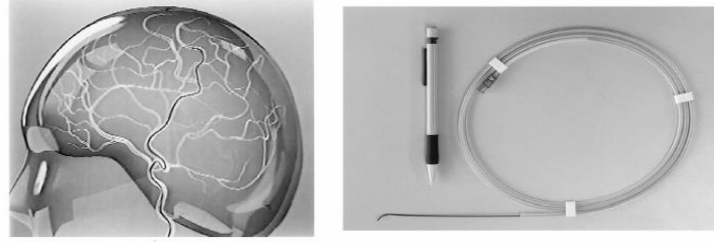


Şekil 2.10. Şekil bellekli alaşımların ortopedik kullanımı (Dilibal *et al.* 2003)

NiTi alaşımı yüklemeye mekanik direnç, süperelastisite ve diğer metalik biyomalzemelerden daha fazla kemiğe yakın elastik modülüne sahip olduğu için son zamanlarda greft materyali olarak ön plana çıkmaktadır (Arpak 2009). NiTi alaşımlı malzemeler ortopedik protez yapımında da kullanılmaktadır. Bu uygulamanın bir örneği Şekil 2.11'de verilmiştir. Canlının vücudundaki damarlara yerleştirilen, Şekil 2.12'deki gibi NiTi alaşımlı kılavuz tellerden oluşan kontrol edilebilir kateterler imal edilmiştir (Akdoğan ve Nurveren 2002).

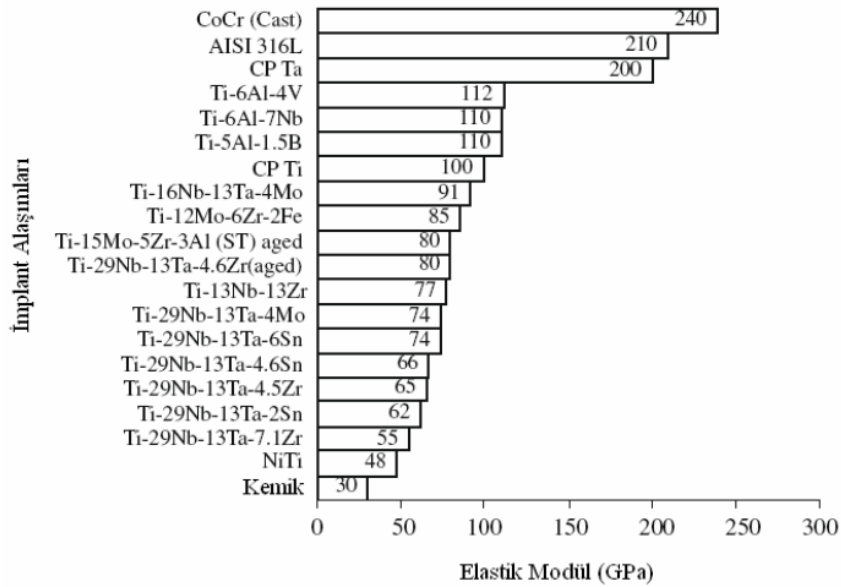


Şekil 2.11. NiTi alaşımından üretilmiş ortopedik protezler



Şekil 2.12. Biyomedikal alanda kullanılan kateterler için NiTi kılavuz tel (a) beyine ait bir uygulama; (b) kılavuz telin görünümü.

NiTi alaşımları diğer metalik biyomalzemelerle kıyaslandığı zaman diğer metal biyomalzemelere göre bazı üstün özelliklere sahiptir. Örneğin Şekil 2.13’de görüldüğü gibi kemiğe en yakın elastisite modülü NiTi alaşımlı malzemelerde görülmektedir. Kalıcı deformasyon olmadan gerilmeye dayanabilme yeteneği olan süperelastik özellik yalnızca NiTi alaşımlı malzemelerde bulunmamaktadır, AuCd, Cu₂N, NiNb ve CuAl alaşımlarında da bu özellik mevcuttur. Fakat bu alaşımlar daha az biyouyumluluk göstermektedirler (Arpak 2009).



Şekil 2.13. Titanyum alaşımların elastik modülü değerleri(GPa) (Bertheville 2006; Arpak 2009)

NiTi alaşımının kendinden sonra en çok kullanılan bakır alaşımları ve paslanmaz çeliğe göre üstün özellikleri ise izelge 2.2 ve izelge 2.3’de görülmektedir. NiTi alaşımının sahip olduğu tek ve çift yönlü Şekil hafıza özelliği, korozyon direnci ve yorulma ömrünün bakır esaslı alaşımlardan daha yüksek olması bu alaşımın kullanım alanını genişletmektedir. Elektrik direncinin 80-100 $\mu\Omega\text{cm}$. olması sayesinde, alaşım üzerinden elektrik akımı geçirilerek Şekil değişimi için gerekli sıcaklık derecesine hızla ulaşılabilmektedir (Dilibal *et al.* 2003).

Çizelge 2.2. Nikel ve Bakır esaslı Şekil hafızalı alaşımların karşılaştırılması (Dilibal *et al.* 2003).

Özellik	Alaşım		
	NiTi	CuZnAl	CuAlNi
Dönüşüm Sıcaklık Aralığı ($^{\circ}\text{C}$)	-50 ile +100 arası	-200 ile +100 arası	-150 ile +200 arası
Histersis	30	15	20
Maksimum Tek Yönlü Şekil Hafıza Etkisi	8	4	6
Maksimum ift Yönlü Şekil Hafıza Etkisi	4	0,8	1
Yorulma mr	>100.0000	10.000	5.000
Yoğunluğu(g/cm^3)	6,45	7,9	7,15
Elektrik Direnci ($\mu\Omega\text{cm}$)	80-100	7-12	10-14
Elastisite Modülü (Gpa)	50	70-100	80-100
Korozyon Direnci	çok yüksek	düşük	Yüksek

Çizelge 2.3’de NiTi alaşımı ve 300 serisi paslanmaz çeliğin özelliklerinin karşılaştırılması gösterilmektedir. NiTi alaşımlarının Şekil hafıza etkisi ve süperelastik özelliğinden dolayı sahip olduğu stnlkler birçok alanda geleneksel kullanıma sahip olan 300 serisi paslanmaz çeliklerin yerini NiTi alaşımının almasını sağlamaktadır (Dilibal *et al.* 2003).

Çizelge 2.3. NiTi ve 300 serisi paslanmaz çeliklerin özelliklerinin karşılaştırılması (Dilibal *et al.* 2003).

Özellik	NiTi	Paslanmaz Çelik
Geri Dönüşümlü Uzama	%8	%0,8
Çekme Dayanımı	Martenzit 103-1100 Mpa Östenit 800-1500 Mpa	Yaklaşık 760 Mpa
Elastisite Modülü	Martenzit 28-41 Gpa Östenit 83 Gpa	Yaklaşık 193 Gpa
Yoğunluk	6,45 g/cm ³	8,03 g/cm ³
Özdirenci	Martenzit 80 µΩcm Östenit 100 µΩcm	72 µΩcm
Isıl Genleşme Katsayısı	Martenzit 6,6*10 ⁻⁶ /°C Östenit 11*10 ⁻⁶ /°C	17,3*10 ⁻⁶ /°C

Mükemmel korozyon direnci, biyouyumluluk, çift yönlü şekil hafızası, süperelastisite gibi üstün özelliklerinin yanı sıra NiTi alaşımlarının bazı olumsuz yönleri de bulunmaktadır. NiTi alaşımlarının sahip olduğu bu olumsuz özelliklerden bazıları; pahalı olması, özellikle büyük ölçekli ve seri uygulamalar için üretiminin problemlili olması (Çelik Bedeloğlu 2011), yapısındaki nikel içeriği nedeniyle önceleri çok fazla olan zehirleyici bir özelliğe sahip olması ve yorulma ömrünün kısa olmasıdır. NiTi alaşımı ile yapılmış olan yorulma testleri sonucunda; yapılan 10.000 tekrarın NiTi alaşımının şekil hafıza yeteneğini %2 civarına düşürdüğü ve 1.000.000'dan fazla tekrar yapılması halinde ise şekil hafıza yeteneğini %1'lere kadar düşürdüğü görülmektedir (Dilibal *et al.* 2003).

Özellikle insan vücudunda biyomalzeme olarak kullanılan NiTi alaşımlarından vücut içine nikel salınımı zehirleyici bir etkiye sahiptir, vücuda iyi kaynamamış olan malzemelerde, malzeme yüzeyinden kopup vücut sıvısı ve organlarla tepkimeye giren malzeme parçalarının iltahaplanmalara ve organ kayıplarına kadar gidebilecek olan zararlı etkileri bulunmaktadır.

NiTi alaşımının biyoyumluluğu ve vücuda nikel gibi zararlı maddeler salınımını engellemesi biyomalzemenin yüzey özellikleri ile doğrudan bağlantılıdır. Bu nedenle bu alaşımların yüzeyine çeşitli yüzey modifikasyon işlemleri veya kaplama yöntemleri uygulanarak, herhangi bir potansiyel toksik kirlenmeden insan vücudu korunabilmektedir (Çelik Bedeloğlu 2011).

Literatürde NiTi alaşımlı malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek ve biyoyumluluğunun artırmak için birçok kaplama tekniği bulunmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan mikro ark oksidasyon yöntemi üstün kaplama özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.2. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi

Son yıllarda üretimi kolay, mekanik özellikleri oldukça iyi ve geri dönüşümü mümkün olan hafif metallerin kullanımı büyük oranda artış göstermektedir. Kullanım alanına göre hafif metaller veya bunların alaşımlarından imal edilen parçaların servis ömürlerinde aşınma ve korozyon nedeniyle kısalmalar meydana gelmektedir. Bu tür sorunların ortadan kaldırılması veya azaltılması için hafif metallere çeşitli yüzey modifikasyon işlemleri uygulanarak yüzeylerinin iyileştirilmesi gerekmektedir (Malayoğlu ve Çakmak 2008).

Bu işlemlerden biri olan mikro ark oksidasyon işlemi, Al, Mg, Ti gibi hafif metallerin yüzeyini iyileştirmek amacıyla kullanılmakta olan elektrokimyasal esasa dayalı bir yüzey modifikasyon yöntemidir (Nie *et al.* 1999). Bu hafif metaller yüzeyindeki kararlı oksit filmin yalıtkan bir bariyer olarak direnç oluşturması ve bundan dolayı anotlamaya yol açması açısından valf metaller olarak adlandırılmaktadırlar. Mikro ark oksidasyon işlemi, elektrolit çözelti içerisine daldırılmış anot olarak kullanılan numuneye negatif voltaj, katod olarak kullanılan çözelti kabına ise pozitif voltaj uygulanması ile anot üzerinde ark oluşturulması ve numunenin yüzeyinde görünür bir şekilde kalın ve yoğun, yüksek sertlik değerine sahip ve taban malzemeye oldukça iyi bir şekilde

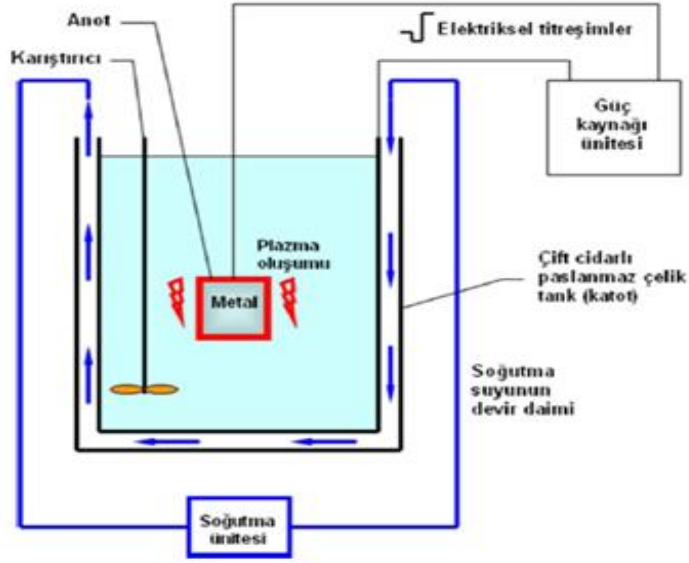
yapışan oksit esaslı seramik (Gençer *et al.* 2011) poroz oksit tabakası ile kaplanması olarak tanımlanabilmektedir (Nie *et al.* 1999).

MAO yöntemi üzerine yaklaşık 40 yıl önce şunda Ukrayna ve Rusya olarak bilinen Sovyetler Birliği'nde çalışılmaya başlanmıştır. Sovyetler Birliği'nde ilk zamanlarda akademik alanlarda yürütülen bu çalışmalar ilerleyen zamanlarda denizaltı parçalarının imalatı ile askeri uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Mikro ark oksidasyon işlemi 1970'lerde Amerika'ya, 1980'lerin sonunda tüm dünyaya yayılmaya başlamıştır (Çakıcı 2009).

Günümüzde MAO yönteminin birçok farklı ismi bulunmaktadır. Bunlardan bazılarını; kıvılcım anodizasyonu (spark anodizing), anodik kıvılcım biriktirme (anodic spark deposition), mikro ark anodizasyonu (micro arc anodizing), mikro plazma anodizasyonu (microplasma anodizing), mikro plazma oksidasyonu (mikro plazma oxidation), plazma elektrolitik oksidasyon (plasma electrlitic oxidation) ve elektroplazma oksidasyon (elektro plazma oxidation) yöntemleri oluşturmaktadır (Yerokhin and Snizhko 2003).

2.2.1. Mikro ark oksidasyon yönteminin donanımı

MAO yöntemi en temel olarak; bir elektrik güç kaynağı, bir elektrolit havuzu, bir anot, bir katot ve bir soğutma sisteminden oluşmaktadır (Li *et al.* 2006). Proseste kullanılan sistem şematik olarak Şekil 2.14'de görülmektedir. (Malayoğlu ve Çakmak 2008).



Şekil 2.14. MAO sistem ünitesinin şematik gösterimi

Hava ortamındayken yüzeyinde kararlı bir oksit filmi oluşturan metal, güç kaynağına anot olarak bağlanmaktadır. Genellikle paslanmaz çelikten imal edilen tank, devreyi tamamlamak üzere katot görevi görmektedir. Sulu çözelti içerisinde homojenliği sağlaması için karıştırıcı kullanılmaktadır. Metal yüzeyinde oluşan plazmadan kaynaklanan çözeltideki sıcaklık artışlarını asgariye indirmek için soğutma suyu çift cidarlı tank içerisinden dolaştırılır ve sistemin daima optimum sıcaklıkta çalışması sağlanır (Malayoğlu ve Çakmak 2008).

2.2.2. Mikro ark oksidasyon yönteminde kullanılan elektrolitler

MAO tekniğinde kullanılan elektrolitlerin içeriğinde; vanadat, karboksilik asit, polimer, dispersant ve permanganat, benzeri katışkılar içeren aluminat, silikat, borat, metafosfat ve hidroksitleri bulunmaktadır (Günyüz 2007). Bunlarla beraber kaplama yapısında değişiklikler yapmak amacıyla 10 elektrolit içerisine grafit ve MoS_2 gibi katı yağlayıcılar ve teflon (PTFE) da ilave edilebilmektedir (Hibbard 2007).

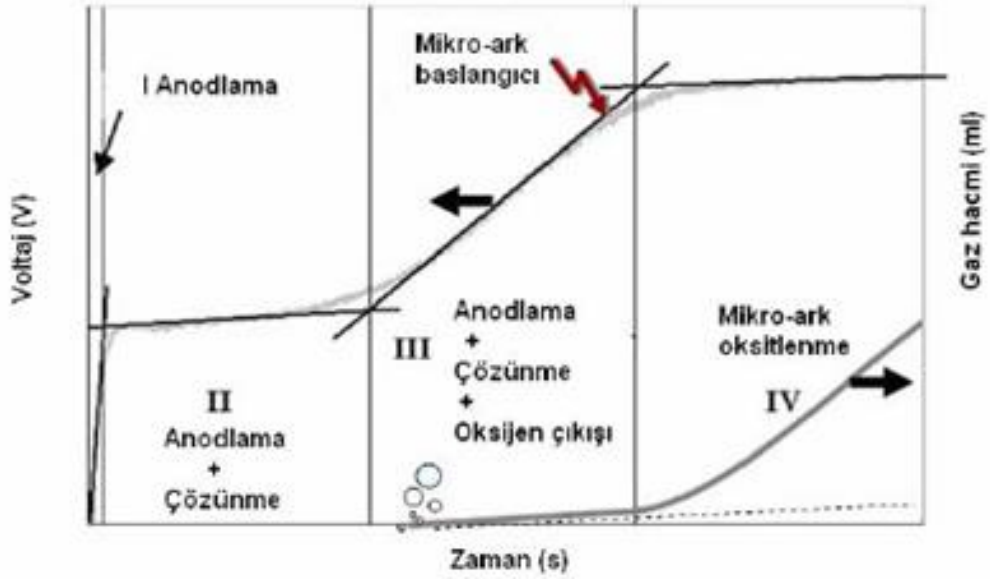
Elektrot sıcaklığı, 10°C – 60°C aralığında tutulmaktadır. Anot olarak kullanılan numuneye negatif voltaj uygulanarak, numune yüzeyinde oksit filmi oluşumu

başlamaktadır. Bu seviye bilinen anodik oksidasyon prosesidir. Ancak, uygulanan negatif voltaj belli bir kritik değeri aştığında zaman, numune yüzeyinde ark oluşmasıyla mikro ark oksidasyon süreci başlamaktadır. Numune yüzeyinde, mikro boyuttaki bu arkların meydana geldiği voltaj değeri, dielectric breakdown yani bozunum voltajı olarak adlandırılmaktadır. Bozunum voltajı değerinde, malzeme yüzeyinde metal iyonları ile hidroksil iyonları zıt yönlerde hareket ederek oksit oluşumunu başlatmaktadırlar (Fukuda and Kakuhari 2007). Oksit filminin zayıf kısmı mikro ark boşalma olayının meydana gelmesi ile neticelenen kritik voltaj değerini (bozunum voltajı) aştığında malzeme üzerinde mikro boyutta kıvılcımlar görülmeye başlamaktadır ve bir dizi reaksiyon sonucunda numune yüzeyinde gözenekli oksit tabakası oluşmaktadır (Günyüz *et al.* 2009). Mikro ark oksidasyonun prosesi pek çok fiziksel (kristalizasyon, erime, yüksek sıcaklıkta faz değişimi ve elektroforez gibi), kimyasal (yüksek sıcaklık kimyası, plazma kimyası gibi) ve elektrokimyasal olayları içermektedir (Nie *et al.* 1999).

Malzeme yüzeyinde ark oluşumu için gerekli kritik potansiyel, aslında elektrolit bileşimine, elektrodun kutupsallığına ve elektrot malzemesine bağlıdır fakat sıcaklıktan, elektrolit konsantrasyonundan ve yüzey geriliminden etkilenmemektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda; malzeme yüzeyinde bulunan kıvılcım noktalarındaki yerel geçici sıcaklığın hemen hemen güneşin merkezindeki sıcaklık değerine yaklaştığı ve birkaç bin Kelvin'e ulaşabildiğini belirtmektedir (Çakıcı 2009).

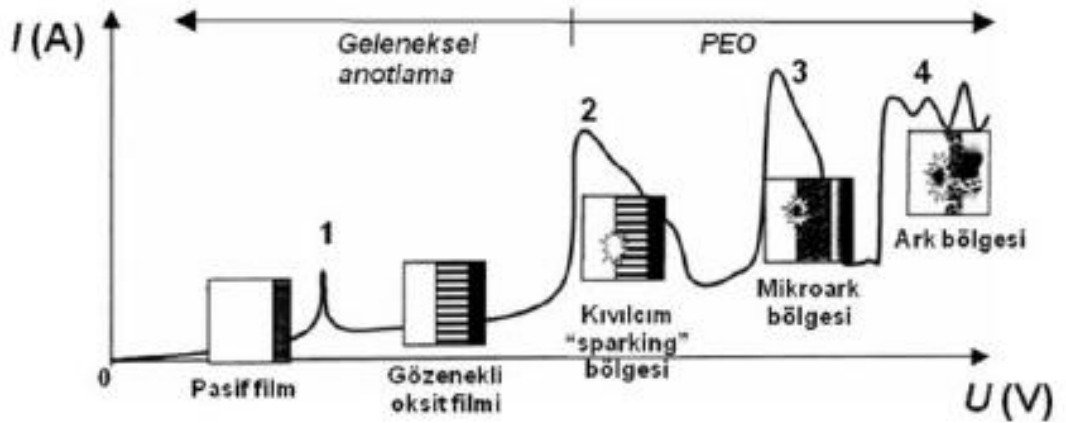
2.2.3. Mikro ark oksidasyon yönteminin işlem basamakları

Dört değişik basamakta gerçekleşen mikro ark oksidasyon işleminin bu işlem basamakları Şekil 2.15'de gösterilmektedir. Bu basamaklar i) anodlama, ii) anodlama ve anodik çözünme iii) anodlama, anodik çözünme ve oksijen çıkışı ve son olarak da iv) mikro ark oluşumu olarak gösterilmektedir (Snizhko and Matthews 2004).



Şekil 2.15. Mikro ark oksidasyon işlem basamakları (Snizhko and Matthews 2004; Çakıcı 2009)

MAO işlemi boyunca genel olarak akım-voltaj değişimi görülmektedir. Bu değişim şematik olarak Şekil 2.16'da gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Elektrot yüzeyindeki dielektrik filmde gerçekleşen akım-voltaj değişimi (Yerokhin and Doweı 1999; Çakıcı 2009)

Normal koşullar altında metal numune yüzeyinde bulunan pasif film tabakası 1 noktasına kadar ohm kanununa uygun davranış göstermektedir ve bu noktadan sonra çözünmeye başlamaktadır. Bu değer pratikte numunenin korozyon potansiyeline karşılık gelmektedir. 1-2 aralığında yeniden pasifleşme ile gözenekli oksit filmi oluşmaktadır ve voltaj düşüşünün büyük çoğunluğu bu arada meydana gelmektedir. 2 noktasında oksit filmi içerisindeki elektrik alan kuvveti kritik değeri aşmaktadır ve bu değer in ötesinde darbe veya tünelleme iyonlaşması sonucunda film kırılmaktadır. Bu durumda oksit filmi yüzeyinde hızlıca hareket eden parlak kıvılcıklar gözlenmektedir ve bu olay büyümeye yardımcı olmaktadır. 3 noktasında darbe iyonlaşması termal iyonlaşma prosesleri ile desteklenmektedir daha yavaş fakat daha büyük ark-deşarjları ortaya çıkmaktadır. 3-4 aralığında kalınlaşan oksit filminin büyük kısmında negatif yük artışıyla termal iyonlaşma engellenmektedir. 4.bölgede ise mikro-arkların gücü artmaktadır ve metal içerisine ilerleyerek filmin termal olarak kırılmasına ve hasara sebep olabilmektedirler. 2 noktasından önceki voltaj değerleri geleneksel anotlamayı temsil etmektedir ve MAO prosesi bu voltaj değerlerinden daha yüksek voltajlarda gerçekleştirilmektedir (Yerokhin and Dowey 1999).

Yerokhin ve arkadaşları (Yerokhin and Snizhko, 2003) yaptıkları çalışmalarda; oksitlenme reaksiyonlarının aşama aşama tam olarak anlaşılmasının ve açıklanmasının metal-elektrolit ara yüzeyinde oluşacak olan filmin karakteristiği açısından önemli olduğunu göstermektedirler. Ayrıca diğer bir çalışmalarında dijital video görüntüleme sistemi ve istatistiksel yaklaşımlar kullanarak alüminyum taban malzeme üzerindeki kaplamada oluşan fazların ve kaplama yapısının tekli ve çoklu arklara bağlı olarak nasıl değiştiğini göstermektedirler (Çakıcı 2009).

2.2.4. Mikro ark oksidasyon yönteminde kullanılan güç kaynakları

MAO işleminde farklı tiplerde güç kaynakları kullanılmaktadır. Bu kaynaklar; doğru akım güç kaynağı, titreşimli doğru akım güç kaynağı, dengelenmemiş alternatif akım ve heteropolar titreşimli akım tiplerinde güç kaynaklarından oluşmaktadır. Doğru akımın galvanostatik ve potansiyostatik rejimlerinin kullanılmasına olanak sağlanmaktadır.

Ayrıca yüzey deşarj karakteristiklerinin ayarlanması zor olduğu için işlemin kontrol edilebilme olanağı kısıtlandırılmıştır. Doğru akım güç kaynakları bu nedenle sadece basit şekilli numuneler ve ince kaplamalar için kullanılmaktadır (Yerokhin and Dowey 1999). Titreşimli doğru akımı kullanmak, işlemin kontrollü olarak kesilmesine ve bundan dolayı arkın yüzeyde kalma zamanının ayarlanmasına olanak sağlamaktadır. Aynı zamanda titreşim şekli de değiştirilebilmektedir. Bütün bu özellikler işlem sırasında ısıl değişimlerin kontrol edilmesine imkan vermektedir ve kaplama kompozisyonu ile yapısı değişmektedir. Aynı zamanda titreşimli akım kullanmak, elektriksel olarak yüklü olan bir çift tabakanın oluşumundan dolayı elektrot yüzeyinin ilave polarizasyonuna neden olabilmektedir. Bu koşulda arzu edilen akım değerine ulaşabilmek için yüksek voltaja (<1000 V) ihtiyaç duyulabilmektedir (Yerokhin and Dowey 1999). Elektrotun ilave polarizasyonu alternatif akım güç kaynağı kullanılarak engellenebilmektedir ve bu arada ark kesilmesi yoluyla ileri proses kontrolü aynı şekilde devam ettirilmektedir. Aynı zamanda değişik genliklerde negatif ve pozitif alternatif akım uygulanması, kontrol edilebilen kaplama çökmesi aralığının genişletilmesine olanak tanımaktadır (Yerokhin and Dowey 1999).

2.2.5. Mikro ark oksidasyon yönteminin üstünlükleri

Son zamanlarda, bilinen anodik oksidasyondan gelen ve kompleks yüzey şekline sahip numunelerin üzerine üniform bir kaplama sağladığı, kaplamalar iyi bir aşınma direnci, korozyon direnci, yapıştırma kuvveti sunduğu için çok dikkat çeken (Xu *et al.* 2008) MAO yöntemi; otomotiv endüstrisi, uzay endüstrisi, askeri alanda vs. gösterdiği avantajlardan dolayı pek çok uygulama alanı bulabilmektedir. MAO yöntemi ile üretilen kaplamalar kalın seramik kaplama istenen uygulamalarda kullanılabilirler. MAO yöntemi ile üretilen seramik kaplamalar boyalara karşı gösterdiği kuvvetli eğilim ile mükemmel bir boya tabanı görevi görebilmektedirler. MAO yöntemi ile üretilmiş kaplamalar yüksek sıcaklık dayanımları ile uzay araçlarında ve roketlerde koruyucu olarak kullanılabilirler ki, bu tür kaplamaların mükemmel dielektrik özelliğinden faydalanarak yalıtkan ortamlarda kullanılması da mümkündür. MAO yöntemi ile üretilen kaplamaların değişik renkleri de, bu yöntemle üretilen malzemelerin mimari

uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir (Günyüz 2007). Bunlara ek olarak daha iyi kemik-implant bağlantısı sağladığı için poroz ve pürüzlü yüzeye sahip implantlar tercih edilen biyomedikal uygulamalarda, malzeme yüzeyinde bu özelliklere sahip bir iyileştirme yapmak için de mikro ark oksidasyon yöntemi kullanılmaktadır. MAO yönteminin işlem parametrelerine göre, farklı yüzey özelliklerine sahip oksit tabakası elde edilebilmektedir (Song *et al.* 2004). Kaplanan metallerin yüzeylerinde oluşan seramik oksit filmi genelde mat olmaktadır. Fakat proses sırasında oluşacak oksit miktarları ve fazların değişimiyle birlikte elde edilen kaplamaların dekoratif amaçlı olarak renklendirilebilmesi de mümkündür (Çakıcı 2009).

MAO yönteminde işlem öncesi numune hazırlama prosesi diğer teknolojilere göre daha az önemlidir. Bu sayede üretim süresi daha kısa olmaktadır ve işlem öncesi numune hazırlamada kullanılacak elektrolit çözeltileri çevresel etkilerden en az derecede etkilenmektedirler. MAO yönteminin diğer bir avantajı ise magnezyum, alüminyum, titanyum, zirkonyum, niyobyum gibi geniş bir malzeme ağına uygulanabilmesi ve geleneksel anodizasyon yöntemi ile kaplanması zor olan yüksek bakır içeren alüminyum alaşımlarının, yüksek silisyum içeren döküm malzemelerin bu yöntem ile kaplanabilmesidir. MAO yönteminde kullanılan çözelti korozif olmayan, çevreye zarar vermeyen, hazırlanması kolay ve ucuz bir karışımdan oluşmaktadır. Diğer geleneksel anodik oksidasyon işlemlerinde görülen yanma olayı MAO yönteminde görülmemektedir. Ayrıca MAO yöntemi sonrası malzemede, diğer geleneksel anodik oksidasyon işlemlerinde görülen kırılma dayanımındaki azalma görülmemektedir. (Çakıcı 2009).

Bu tür olumlu özellikleri MAO yöntemini diğer geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerine göre tercih edilir olmasını sağlamaktadır (Çakıcı 2009).

2.2.6. Mikro ark oksidasyon yönteminin eksik yönleri

MAO yöntemi seçilen parametrelere dahilinde yaklaşık 1000 Volt değerine kadar (ve yaklaşık kapasite olarak 1 MW) enerji sağlayabilecek olan bir güç kaynağına

gereksinim duymaktadır. Bu yüksek enerji parça türü ve boyutuna bağlı olarak tehlikeli bir üretim süreci oluşturmaktadır. Kullanılan enerji miktarı düşünüldüğünde MAO yöntemindeki üretim maliyetinin geleneksel anodik oksidasyon yöntemlerine göre fazla olduğu göze açığa çıkmaktadır. Ayrıca numune yüzeyinde meydana gelen yüksek sıcaklığı düşürmek için de proseste kullanılan çözeltilerin soğutulması gerekir ve bu durum yüksek kapasiteli bir soğutucu ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. İşlem sonucunda elde edilen seramik kaplama oldukça kırılabilir ve pürüzlüdür; bundan dolayı en dış yüzeyde aşınma direnci oldukça düşüktür. Oluşturulan bu seramik kaplamanın içteki kısımları (tabakaları) ise bu durumun tam tersi özelliklere sahiptir. Bu tabakalar oldukça serttir ve aşınma dirençleri yüksektir. Fakat malzeme yüzeyinde oluşan bu seramik kaplamanın üst katmanının kaldırılması hem maliyet açısından hem de üretim açısından verimli olmamaktadır (Günyüz 2007).

MAO yönteminin üstün özelliklerinin yanında var olan dezavantajları, bu kaplama yönteminin kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır (Günyüz 2007).

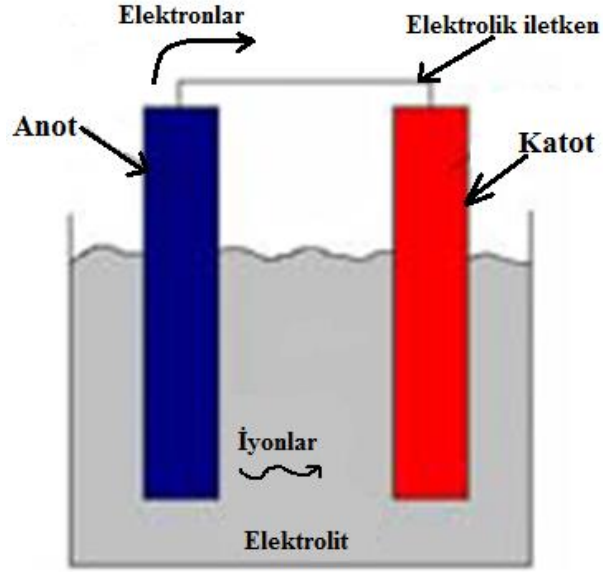
2.3. Korozyon

Korozyon, metallerin buldukları çevreyle istenmeyen reaksiyonlara girerek hidroksit, oksijen ve bunlara benzer bileşikler oluşturması sonucunda bozunması olarak tanımlanmaktadır (Pasinli 2004). Platin ve altın hariç doğada bulunan metallerin hepsi oksitlenmiş halde bulunmaktadır, bu metalleri oksitlerinden ayırmak oldukça zor bir işlemdir ve çok miktarda enerji harcanmasıyla gerçekleştirilebilmektedir. Termodinamik olarak, bu işlem sonucunda metaller olduklarından daha yüksek bir enerji düzeyine taşınmaktadır ve entropileri düşmektedir. Düşen entropi metallerin kararsız bir yapıya sahip olmalarına sebep olmaktadır ve metaller doğada buldukları orijinal haline dönmek istemektedirler. Metallerin bu işlemler sonucunda doğadaki orijinal hallerine dönme isteği korozyonun meydana gelmesinin en büyük nedenidir. Günümüzde, korozyon nedeniyle malzemelerin hasara uğraması endüstriyel yatırımları ve üretimi maliyetini etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Korozyon büyük zararlara yol açmaktadır ve önemli israf kaynaklarından birini oluşturmaktadır.

Malzemenin bulunduğu ortamın etkisi, sıcaklığın etkisi, sistemin içindeki ortamın oksijen konsantrasyonu, taneler arası özellik farkları, sistem dizaynı gibi şartlar korozyon oluşmasını etkileyen durumları oluşturmaktadır.

Korozyon, kimyasal ve elektrokimyasal korozyon olarak sınıflandırılabilir; kimyasal korozyon, metallerin gaz ortamlar içerisinde oksitlenmesi sonucunda bozunmasını içermektedir. Bu korozyon çeşidi kuru korozyon olarak da bilinmektedir. Metal ve alaşımların sulu ortamlar içindeki korozyona uğramaları ise elektrokimyasal veya ıslak korozyon olarak adlandırılmaktadır (Akdoğan Eker 2009).

Şekil 2.17’de gösterildiği gibi bir elektrokimyasal korozyonun meydana geldiği bir korozyon hücresinde dört eleman bulunur. Bu elemanlar; anot, katot, metal yolu ve elektrolittir. Bu elemanların biri olmazsa, korozyon gerçekleşmez. İki metal, elektrolite daldırıldığında, çözeltide çözünme kabiliyetini yönlendiren elektrik potansiyeline sahip olurlar. Metaller çözeltide çözüldüğünde, metal atomları yüzeyde bir veya daha fazla elektron bırakarak pozitif yüklü iyon şeklinde metalden ayrılırlar. Yüzeyde bırakılan elektronlar, metal yoluyla (iletken vasıtasıyla) katoda erişir. Korozyon anotta olur, anodik metal elektrolitte çözünür. Anoda göre daha az aktif olan ve korozyona uğramayan elektron katottur. Elektronların anottan katoda taşındığı yola metal yolu denir. Korozyon hücresini oluşturan elektrolit, nemi içeren iyonize çözeltidir. Korozyon hücresinde elektrolit bulunmaz ise metal çözünemediğinden iyon anodik metali terk etmez ve korozyon oluşmaz (Demirci 2008).



Şekil 2.17. Korozyon hücresinin şematik gösterimi (Akdoğan Eker 2009)

Kimyasal ve elektrokimyasal sınıflandırmanın yanında aşağıdaki gibi korozyon çeşitleri de bulunmaktadır.

2.3.1. Homojen (üniform) korozyon

Metal yüzeyinin her tarafında eşit şiddette meydana gelen korozyon türüdür. Bu korozyon sonucunda her noktada metal kalınlığı aynı miktarda azalmaktadır. Hepsi aynı cins malzemelerden imal edilmiş bu metaller atmosfer ortamındayken ve herhangi bir dış etkenden etkilenmeden homojen korozyona uğramaktadırlar.

2.3.2. Çukurcuk korozyonu

Malzemelerin yüzeylerindeki bazı noktalarda çukurcuk yaparak oluşan korozyondur. Bu korozyona uğrayan malzemelerin yüzeyinde oluşan çukurcuk gittikçe büyür ve numunenin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olmaktadır. Bu yüzden çukurcuk korozyonu oldukça tehlikeli bir korozyon türüdür.

2.3.3. Galvanik korozyon

Bu korozyon çeşidi farklı malzeme kullanımından kaynaklanmaktadır. Farklı potansiyele sahip iki metalin birbirleriyle temas etmesi sonucunda aralarında galvanik bir pil oluşmaktadır ve aktif olan metal anot, soy metal ise katot görevi görerek aktif metalin korozyona uğramasına sebep olmaktadır. Bu korozyon en çok eski boru ile yeni boru bağlantılarında, metal ile kaynak arasında ve metalin geçtiği bölgenin özelliklerinin değiştiği yerlerde meydana gelmektedir.

2.3.4. Çatlak korozyonu

Malzeme yüzeyinde oluşan bir çatlak içerisinde ya da dar bir aralıkta meydana gelen bir korozyon türüdür. Bu tür bir korozyonun oluşmasının en önemli nedeni, çatlak veya aralık içiyle çevredeki elektrolit arasında oksijen konsantrasyonu veya metal iyonu konsantrasyonunun aynı olmamasıdır. Çok küçük boyutlu çatlaklar bile bu korozyonun oluşmasına neden olabilmektedir.

2.3.5. Fili form korozyon

Metal yüzeyindeki kaplamanın veya boyanın altında oluşan korozyon çeşididir. Metal kaplamanın kalitesiz bölgelerinde meydana gelmektedir.

2.3.6. Seçimli korozyon

Alaşım içerisinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak alaşımdan ayrılması olarak tanımlanmaktadır.

2.3.7. Taneler arası korozyon

Bir metalin kristal yapısındaki tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyon çeşididir. Ergitilmiş metallerin katılaşması veya ısıl işlemler esnasında farklı bölgelerin farklı işlemlere maruz kalması sonucu meydana gelmektedir.

2.3.8. Erozyonlu korozyon

Bu korozyon çeşidine en çok boru sistemleri ve limanlarda rastlanmaktadır. Agresif bir ortamdaki metal ile ortam arasında bağıl hareketin oluşmasıyla metalin aşınma hızı artmaktadır. Korozyona uğrayan metalin yüzeyinde oluklar, delikler, ve hendekler meydana gelmektedir. Eğer ortamda katı parçacıklar mevcut ise korozyon hızı oldukça artmaktadır.

2.3.9. Kaviteasyon korozyonu

Elektrolitik bir akışkan içerisinde gaz, hava veya buhar kabarcığının bulunması durumunda metal yüzeyinde meydana gelen korozyon türüdür. Metal bir kap içerisinde yüksek bir hızda akan sıvıların metal yüzeyine yakın bölgelerde oluşan alçak basınç kabarcıklarının büyümesi ve patlaması ile oluşmaktadır.

2.3.10. Yorulmalı korozyon

Zaman zaman veya periyodik olarak yüklenip-boşaltılan metaller zamanla yorulmaktadırlar. Yorulan bu metaller yorulmayanlara göre daha hızlı korozyona uğramaktadırlar.

2.3.11. Kaçak akımı korozyonu

Herhangi bir doğru akım kaynağından zemine salınan kaçak (serseri) akımların, yolları üzerinde rastladıkları metalleri terk ettiği noktalarda oluşturduğu korozyondur.

2.3.12. Mikrobiyolojik korozyon

Mikrobiyolojik canlıların hayat faaliyetleri sonucu oluşan asit ve sülfür gibi bileşiklerin neden olduğu korozyondur. Oksijenli ve oksijensiz ortamlarda oluşabilmektedir.

2.4. Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Kullanımı

Kemik kusurlarının gidermesi amacıyla kemiğin yerini alması için vücuda implante edilen yapay biyomalzemeler genelde kendilerini çevreleyen kemik ile izolasyonuna yol açan bir fibröz doku ile sarılmaktadır. Ancak, 1972 yılında, biyocam denilen $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ sistemindeki bazı camların, çevreleyen fibröz doku oluşumu olmadan canlı kemik ile kendiliğinden bağ oluşturduğu keşfedilmiştir. O zamandan beri, sinterlenmiş hidroksiapatit, sinterlenmiş b-trikalsiyum fosfat, apatit/b-trikalsiyum fosfat bifazik seramik çift fazlı seramik gibi çeşitli seramiklerin kemik ile doğrudan bağlantı kurabileceği gözlemlenmiştir ve bu seramikler önemli kemik implantları olarak klinikte kullanılmıştır. Ancak, bu seramikler çevreleyen kemiğe mekanik açıdan uyumlu değildir. Bu nedenle farklı mekanik özelliklere sahip, kemik bağlayıcı maddelerin geliştirilmesi arzu edilmektedir. Bu istek iki soruya yol açmaktadır: canlı kemiğe ne tür metaller bağlanır ve in vivo(hücre içi) kemik biyoaktivitesi olan bir malzemeyi tanımlamak için hayvan deneyleri(in vivo) kemik bağlantısını kontrol etmekte tek yol mudur? 1991 yılında, yapay bir malzemenin canlı kemiğe bağlanması için temel gereksinimin canlı vücutuna implante edildiği zaman yapay malzeme yüzeyi üzerinde apatit gibi kemik oluşumu olduğu ve bu in vivo apatit oluşumunun insan kan plazmasına neredeyse eşit iyon konsantrasyonuna sahip olan yapay vücut sıvısı(SBF-Simulated Body Fluid) içinde çoğaltılabileceği belirtilmektedir. Bu, bir malzemenin in vivo kemik biyoaktivitesinin SBF içinde malzeme yüzeyinde apatit oluşumundan

tahmin edilebilir olduğu anlamına gelmektedir. O zamandan beri, malzemelerin çeşitli in vivo kemik biyoaktivitesi SBF içinde apatit oluşumu ile değerlendirilmektedir (Kokubo and Takadama 2006).

Vucüt içine yerleştirilecek olan biyomalzemelerin biyouyumluluğunu anlamak için direkt olarak hücre içi deneyler(in vivo) yapmak yerine geliştirilmiş olan SBF içinde gerekli ortam şartları sağlanarak in vitro deneyler yapılabilmektedir. Bu sayede deney için kullanılan hayvan sayısı minimuma indirilmekte ve laboratuvar ortamında deneyler istenildiği kadar rahatlıkla tekrarlanabilmektedir. SBF ile yapılan testlerinden bazıları; bekletme, korozyon ve tribokorozyondur.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Taban Malzemesi ve Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlıkları

Bu çalışmada kompozisyonu, fiziksel ve mekanik özellikleri sırası ile Çizelge 3.1. Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3’de verilen 25x25x3 mm boyutlarında nikel titanyum (NiTi) alaşımlı taban malzemesi kullanılmıştır. Taban malzeme yüzeyi sırasıyla 80, 100, 220, 400, 600, 800,1000 ve 1200 tane boyutlu SiC zımpara ile $Ra \approx 0,180\mu\text{m}$ pürüzlülük değerine kadar parlatıldıktan sonra saf su ve alkol ile temizlenerek kurutulmuştur.

Çizelge 3.1. NiTi’nin kompozisyonu (% ağırlık)

Malzeme	İçerik
Nikel	54.5 - 57.0
Karbon, maksimum	0.050
Kobalt, maksimum	0.050
Bakır, maksimum	0.010
Krom, maksimum	0.010
Hidrojen, maksimum	0.005
Demir, maksimum	0.050
Niyobyum, maksimum	0.025
Nitrojen artı Oksijen, maksimum	0.050
Titanyum	DENGE

Çizelge 3.2. NiTi’nin fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Yoğunluk	6,45 gr/cm ³
Erime Sıcaklığı	1240-1310 °C
Elektrik Direnci Östenit	100 micro-ohm*cm
Elektrik Direnci Martenzit	70 micro-ohm*cm
Isıl İletkenlik Östenit	18 W/cm*°C
Isıl İletkenlik Martenzit	8,5 W/cm*°C
Dönüşüm sırasındaki gizli ısı	167 kJ/kg*atom
Dönüşüm sıcaklığı	-200 → 110 °C

Çizelge 3.3. NiTi'nin mekanik özellikleri

Özellik	Değer
Maksimum Çekme Dayanımı	895 MPa
Akma Direnci Östenit	195-690 MPa
Akma Direnci Martenzit	70-140 MPa
Elastik Modül Östenit	75-83 GPa
Elastik Modül Martenzit	28-40 GPa
Şekil hafıza gerinimi (%)	Maksimum 8.5%
Poisson Oranı	0.33

Kaplama işleminden önce ve sonra numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri Şekil 3.1'de gösterildiği gibi yüzey pürüzlülük değeri Mahr marka yüzey profilometre ile ölçülmüştür.

**Şekil 3.1.** Yüzey profilometresi

3.2. Mikro Ark Oksidasyon Yöntemi (MAO) ile TiO₂ Tabakasının Büyütülmesi

Şekil 3.2’de şematik olarak gösterildiği gibi NiTi alaşımlı taban malzeme üzerine TiO₂ tabakası Şekil 3.3’de gösterilen Plasma Technology Ltd. tarafından üretilen PEO-15 sistemi ile alternatif akım modunda (AC) büyütülmüştür.



Şekil 3.2. NiTi alaşımı üzerine TiO₂ büyütilmesi

Kaplama işlemi öncesi MAO işlemi üzerinde etkin olan frekans ve voltaj parametreleri sabit olarak belirlenmiştir ve bu parametreler Çizelge 3.4’de verilmiştir. TiO₂ tabakasının büyütilmesi işlemi pH değeri 11 olan, 2 litre olarak hazırlanan sodium aluminate (NaAlO₂) 0.15M, sodium hypophosphite (NaPO₂H₂) 0.01M, NaOH 2 gr, Na₂SO₄ 2 gr kimyasallarından oluşan elektrolit içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.4. MAO işlem parametreleri

MAO Proses Parametre ve Seviyeleri			
Gerilim (V)	Frekans (Hz)	Duty Cycle (%)	Kaplama Süresi
400	100	5	60

MAO işleminde taban malzeme olan NiTi alaşımı anot, paslanmaz çelik banyo duvarları da katot olarak seçilmiştir. Elektrolitin homojen dağılımını sağlamak amacıyla çözelti bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Banyo duvarlarından geçirilen soğutma suyu vasıtasıyla çözelti sıcaklığı 30°C’de sabit tutulmuştur. Kaplama işlemi sonrası numuneler saf su ve alkol ile temizlenip ve kurutularak 200°C’de 2 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.3. MAO ünitesi

3.3. Yapısal Analizler

Taban malzemesi olan NiTi alaşımı üzerine MAO işlemi ile büyütülen kaplamanın yapısal analizleri Şekil 3.4’de gösterilen Rigaku-2200D/Max X-Ray Difraktometresi test edilmiştir. XRD ölçümleri Cu-K α kaynağından $\lambda=1.5404 \text{ \AA}$ dalga boyunda, 2-90° tarama aralığında, 2 derece/dk tarama hızında ve 0,1 derece tarama adımında gerçekleştirilmiştir. Yansımalar mevcut standart JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pik listeleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.4. X ışını difraktometre (XRD)

3.4. SEM Analizi

MAO prosesi kullanılarak kaplanan numunelerin yüzey topografyası ve yüzeydeki değişimleri görüntülemek için Şekil 3.5’de gösterilen INSPECT S50 marka taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS)

3.5. Yapay Vücut Sıvısının (SBF-Simulated Body Fluid) Hazırlanması

Kokubo ve arkadaşları tarafından önerilen ve bilim dünyası tarafından kabul gören gerçek vücut sıvısına en yakın yapay vücut sıvısı (SBF), korozyon ve tribokorozyon testlerinde kullanmak amacıyla hazırlanmıştır (Kokubo and Takadama 2006).

pH’ı 7,40 olan 1 litrelik yapay vücut sıvısı hazırlamak için gerekli olan reaktif maddeler ve miktarları Çizelge 3.4’de verilmiştir. Yapay vücut sıvısını hazırlamadan önce, tüm malzemelerin temizlenmesi gerekir. Sıvının hazırlanacağı tüm kimyasal cam kaplar (beherler, şişe, balon joje vb.) seyreltik HCl çözeltisi içerisinde birkaç saat bekletilmiş sonra saf su ile temizlenmiş ve 30°C de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra 37°C’deki 750 ml saf su içersine Çizelge 3.5’de verilen reaktifler sırasıyla 9. Reaktife kadar

eklenmiştir. Tüm reaktifler çözüldükten sonra tampon çözelti olarak tris $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ reaktifi 1'er gram eklenerek çözelti içinde homojen olarak ve pH'nın dengeye gelmesi sağlanmıştır. 37°C 'de homojen bir çözelti elde edildikten sonra çözeltinin pH'ı yaklaşık olarak 7,60 seviyelerine gelmiştir. pH seviyesini 7,40'a indirmek için ise hazırlanan çözelti 1 kmol/m^3 HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Çözeltinin pH'ı ayarlandıktan sonra ise, çözelti 1000 ml'lik balon jöjeye aktarılmış ve çözelti 1000 ml hacme gelene kadar üzerine saf su eklenmiştir. Çözelti sıcaklığı 20°C 'a ulaştıktan polietilen malzemedan üretilen bir şişeye aktarılmış ve 5 ila 10°C arasında dolapta muhafaza edilmiştir (Kokubo and Takadama 2006).

Çizelge 3.5. 1 litre SBF hazırlanmak için gerekli reaktifler ve miktarları

<i>Sıralama</i>	<i>Reaktif</i>	<i>Miktar (g)</i>
1	NaCl	7,996
2	NaHCO ₃	0,350
3	KCl	0,224
4	K ₂ HPO ₄ . 3H ₂ O	0,228
5	MgCl. 6H ₂ O	0,305
6	1 kmol/m ³ HCl	40 cm ³
7	CaCl ₂	0,278
8	Na ₂ SO ₄	0,071
9	(C ₂ H ₂ OH) ₃ CNH ₂ (TRIS)	6,057
10	1 kmol/m ³ HCl	pH'ı 7,40 olacak kadar

3.6. Korozyon Deneyleeri

NiTi alaşımlı taban malzemesi ve MAO prosesiyle kaplanan numunelerin korozyon deneyleeri SBF sıvısı ve NaCl sulu çözeltisi içerisinde Şekil 3.6'de gösterilen VersaSTAT 3 marka PGS95 polarizasyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Gerçek vücut Őartlarının oluşturulabilmesi amacıyla korozyon hücreleri 37°C'lik su banyosu içerisine yerleştirilerek korozyon deneyleeri yapılmıştır. Polarizasyon ölçümleri Ag/AgCl referans elektrot (RE), platin tel karşıt elektrot (CE) ve deney numunesi çalışma elektrotu (WE) olarak kullanılarak üç elektrot tekniğine göre yapılmıştır. Numune açık devre potansiyeline erişinceye kadar yaklaşık 3 saat beklenmiştir. Numuneler -1000/+950 mV potansiyel aralığı içinde 3 mVs⁻¹ lik tarama hızında potansiyodinamik olarak polarizasyon ölçümlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.6. Korozyon ünitesi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Yüzey Pürüzlülüğü

NiTi taban malzemeler ve MAO işlemi ile TiO₂ kaplanmış NiTi taban malzemelerinin yüzey pürüzlülük değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

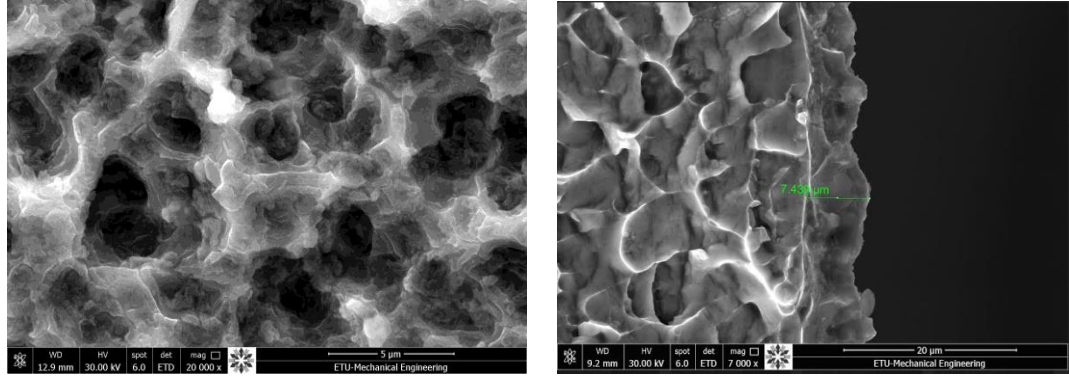
Çizelge 4.1. Yüzey pürüzlülük değerleri

Numuneler	Yüzey Pürüzlülük Değerleri (Ra)
Kaplanmamış NiTi	≈ 0.180
Kaplanmış NiTi (TiO ₂)	≈ 1.350

Çizelge 4.1’den de anlaşılacağı gibi MAO yöntemi ile NiTi alaşım taban malzemesi üzerine yapılan TiO₂ kaplama işleminden sonra numunenin yüzey pürüzlülük değerinde artış gözlemlenmiştir.

4.2. SEM Analizi

Belirlenen parametrelerde MAO yöntemi ile NiTi alaşımı üzerine büyütülen TiO₂ kaplamalarının SEM görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir. MAO prosesinin doğasından kaynaklanan mikro boşalma (microdischarge) fenomenine bağlı olarak büyütülen kaplamaların pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca ergimelerden kaynaklanan farklı boyutlarda çok sayıda mikro volkan görünümü oluşumlara ve bunların bazılarının uçlarında çok sayıda dairesel mikro gözeneklere rastlanmıştır. Kaplama prosesi esnasında meydana gelen bölgesel erime ve bunu takip eden katılaşma gözeneklerin dairesel geometride oluşmasına neden olmuştur (Zhang *et al.* 2012).



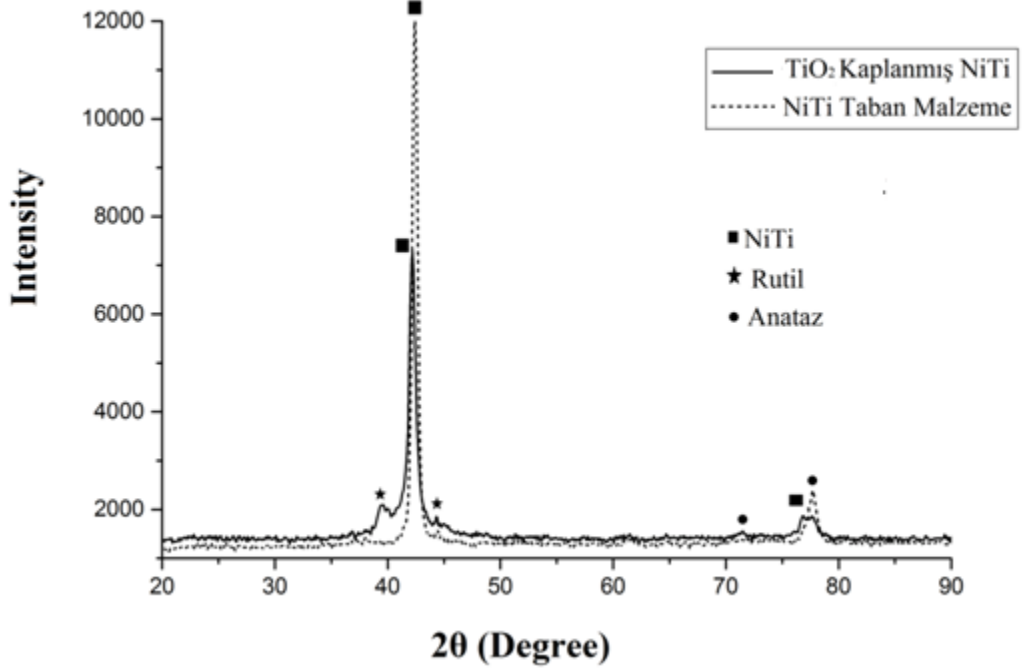
Şekil 4.1. MAO ile büyütülen TiO₂ tabakasının a) yüzey morfolojisi ve b) kesit görüntüleri

Diğer taraftan Şekil 4.1’de görüldüğü üzere mikro ve nano boyutlarda uniform/ uniform olmayan gözenek dağılımları tesbit edilmiştir. Uniform ve uniform olmayan gözenek dağılımları ark kanalları içerisindeki lokal ergimeler ve erimiş malzeme dağılımı ile açıklanabilmektedir (Parfenov *et al.* 2007). Üniform ve üniform olmayan bu gözenekli yapı alaşımın biyomalzeme olarak kullanımı sırasında kemikle daha kolay bir bağlantı gerçekleştirmesini sağlamaktadır.

MAO işlemi sonrasında oluşan kaplamanın en dış kısmında kırılgan, aşınma direnci oldukça düşük bir oksit tabakası bulunmaktadır. Kaplamanın daha verimli alt katmanlarına inebilmek için bu yapının yüzeyden kaldırılması gerekmektedir. Yapılan çalışma sonrasında kaplamanın en dış yüzeyindeki verimsiz tabakanın kaldırılması için elmas pasta ile yüzey temizlenmiştir. Şekil 4.1’den de anlaşılacağı gibi büyütülen TiO₂ kaplaması taban malzeme üzerinde ara yüzey oluşturmamıştır. Kaplama kalınlığı yaklaşık 7,5 μm olarak belirlenmiştir.

4.3. XRD Analizi

Belirlenen parametrelerde MAO yöntemi ile NiTi alaşımı üzerine büyütülen TiO₂ kaplamalarının kristalografik özellikleri Şekil 4.2’de verilen XRD spektrumları ile belirlenmiştir.



Şekil 4.2. NiTi alaşımlı taban malzeme ve TiO₂ Kaplanmış NiTi alaşımının XRD grafikleri

TiO₂ en yaygın olarak stabil rutil ve metastabil anataz fazları halinde bulunmaktadır. Rutil ve anataz, titanyum içerikli bileşenlerin ya da titanyumun alev veya MAO gibi plazma esaslı yöntemlerle yüksek sıcaklıklarda sentezlenerek, oksidasyona uğraması ile genellikle bir arada var olan formlardır (Abalı 2007).

Bu çalışmada NiTi alaşımlı taban malzeme ve MAO yöntemi ile TiO₂ kaplanmış malzemenin XRD grafikleri Şekil 4.2'deki gibi elde edilmiştir. Bu grafiklerden kaplamanın baskın olarak rutil TiO₂ ve anataz TiO₂ içerdiği belirlenmiştir. XRD grafiklerinden elde edilen diğer bir kristal faz ise; taban malzemeden gelen NiTi fazıdır. Bu durum yapılan kaplamanın oldukça yoğun ve düzgün bir kaplama olduğunu göstermektedir.

Elde edilen bu sonuçlar literatürdeki çalışmalarla desteklenmiştir. (Li *et al.* 2011; Zhang *et al.* 2013)

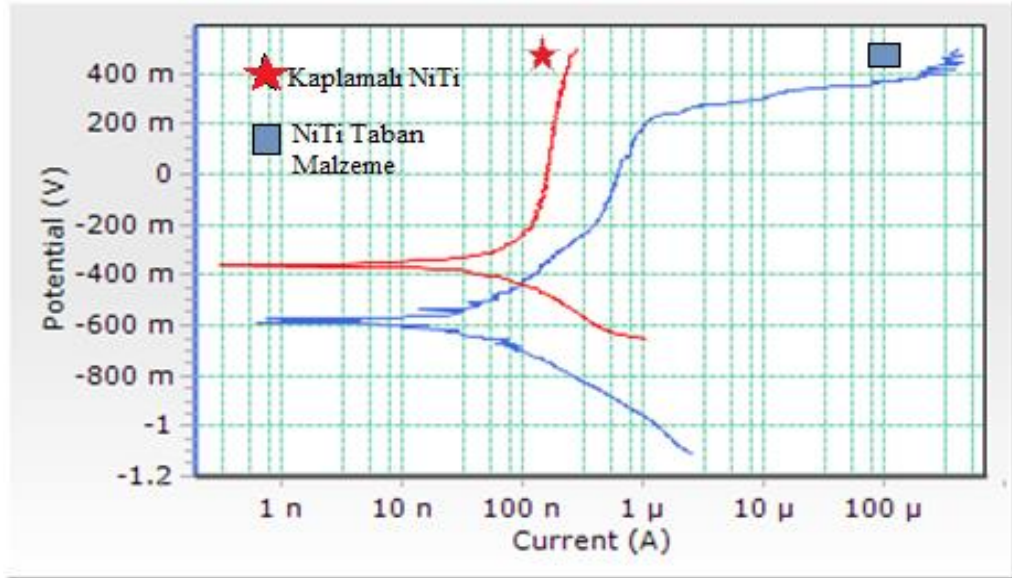
4.4. Korozyon Deney Sonuçları

Kullanım yerlerinde NiTi alaşımlarının en önemli yüzey problemlerinden biri de korozyon hasarıdır. Gerek endüstriyel kullanımında gerekse biyomedikal alanda kullanımları sırasında bu hasarlar NiTi alaşımlarına zarar vermektedirler. Su, çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içeren insan vücudu, biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır ve bu malzemeler vücut içindeki agresif ortamlarla reaksiyona girerek korozyona uğramaktadırlar (Pasinli 2004). Bu durumları önceden belirleyip önlem alabilmek için biyomalzeme olarak vücut içinde kullanılacak olan metallerin, serum, tükürük, yapay vücut sıvısı veya farklı sentetik tampon çözeltiler içinde test edilmeleri gerekmektedir (Pasinli 2004). Bu metallerin korozyon direncini artırmak için birçok çalışma yapılmaktadır. NiTi biyomalzemesinden nikel iyonu salınımı gibi biyomalzemedeki yayılan metal iyonlarının, insan sağlığı için zararlı olduğu bilinmektedir. Yayılan bu iyonların dokularla çeşitli reaksiyonlara girmesiyle istenmeyen sonuçlar meydana gelebilmektedir. Alaşımdaki bu iyon yayılma davranışı korozyon oranına karşılık gelmektedir (Baynal *et al.* 2012). İyon salınımını azaltarak korozyon direncini artırmak sebebiyle metal yüzeylerini iyileştirmek için kullanılabilen tekniklerden biri, mikro ark oksidasyon yöntemidir (Jamesh *et al.* 2015). MAO vasıtasıyla, oldukça kalın TiO₂ filmleri oluşturulabilmektedir (Duarte *et al.* 2013). Yaygın olarak adezyon korozyon direnci, biyoyumluluk ve bakteriyel direnç gibi özellikleri artırmak amacıyla benimsenmiş olan termal oksidasyon tarafından NiTi üzerine oluşturulan TiO₂ tabakası, NiTi nin korozyon direncini artırabilmektedir (Jamesh *et al.* 2015).

MAO işlemi sonrası TiO₂ kaplanan numunelerin vücut içerisindeki korozyon direncinin artıp artmadığını belirlemek için yapay vücut sıvısı olan SBF’de ve endüstride agresif ortamlarda kullanımı sırasındaki korozyon davranışını belirlemek için NaCl çözeltisi içerisinde korozyon deneyleri yapılarak kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin korozyon deney sonuçları karşılaştırılmıştır. Korozyon deneylerindeki amaç daha yüksek voltajlar değerlerinde daha düşük akımlar çekebilmektir. Yapılan korozyon deneyleri sonucunda; TiO₂ kaplamasının NiTi alaşımının korozyon direncini her iki

ortamda da artırdığını göstermiştir. Bu durumun sebebi, MAO işlemi sonunda yüzeyde oluşan kararlı ve kristal yapıya sahip olan TiO_2 tabakasıdır. TiO_2 tabakası bir bariyer gibi görev yaparak taban malzemesini korozyonun negatif etkilerinden korumuş ve daha yüksek voltaj değerlerinde daha düşük akımlar çekmesine sebep olmuştur.

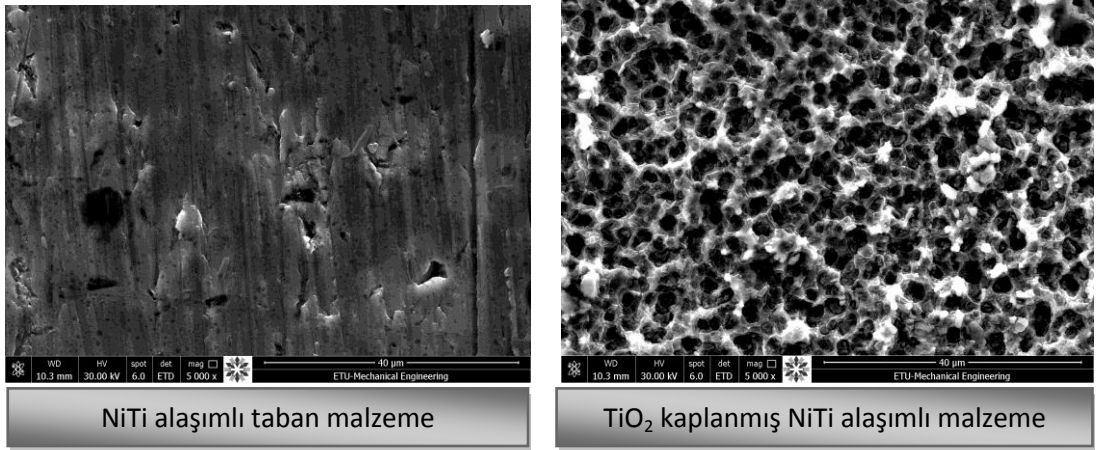
NiTi alaşımlı taban malzeme ve MAO işlemi ile üzerine TiO_2 kaplanmış NiTi numunelerinin SBF sıvısı içerisindeki korozyon davranışlarını değerlendirmek için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.3'de SBF içerisinde korozyona uğratılan bu numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.3. NiTi taban malzeme ve TiO_2 kaplanmış NiTi numunenin SBF içinde potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Şekil 4.3'den anlaşıldığı gibi taban malzeme ve TiO_2 kaplanmış numune pasifleşme eğilimi göstermektedirler. Taban malzemesi yaklaşık -200 mV civarında pasifleşmeye başlamış fakat 200 mV civarında tekrar korozyona uğramıştır ve daha sonra yaklaşık 400 mV potansiyel değerinde pasifleşmeye devam etmiştir. TiO_2 kaplanmış olan numune ise yaklaşık -200 mV potansiyel değerinde pasifleşmeye başlamış ve kararlı bir şekilde devam etmiştir.

Çizelge 4.2’de de görüldüğü gibi kaplanmış numunenin korozyon potansiyeli yaklaşık olarak -350 mV iken taban malzemenin korozyon potansiyeli -550 mV civarındadır, aynı zamanda kaplanmış numunenin ve taban malzemesinin akım yoğunlukları sırasıyla 0,081 μA ve 0,085 μA ’dır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrisinden elde edilen bu bilgiler ışığında, SBF sıvısı içerisinde aynı şartlarda korozyona maruz bırakılmış olan NiTi alaşımlı taban malzemesi ve MAO işlemi ile TiO_2 kaplanmış NiTi alaşımlı malzemenin korozyon dirençleri karşılaştırıldığında; kaplanmış olan malzemenin korozyon direncinin taban malzemenin korozyon direncinden daha yüksek olduğu ve kaplanmış malzemenin korozyon potansiyelinin daha soy değerlere ulaştığı görülmektedir.

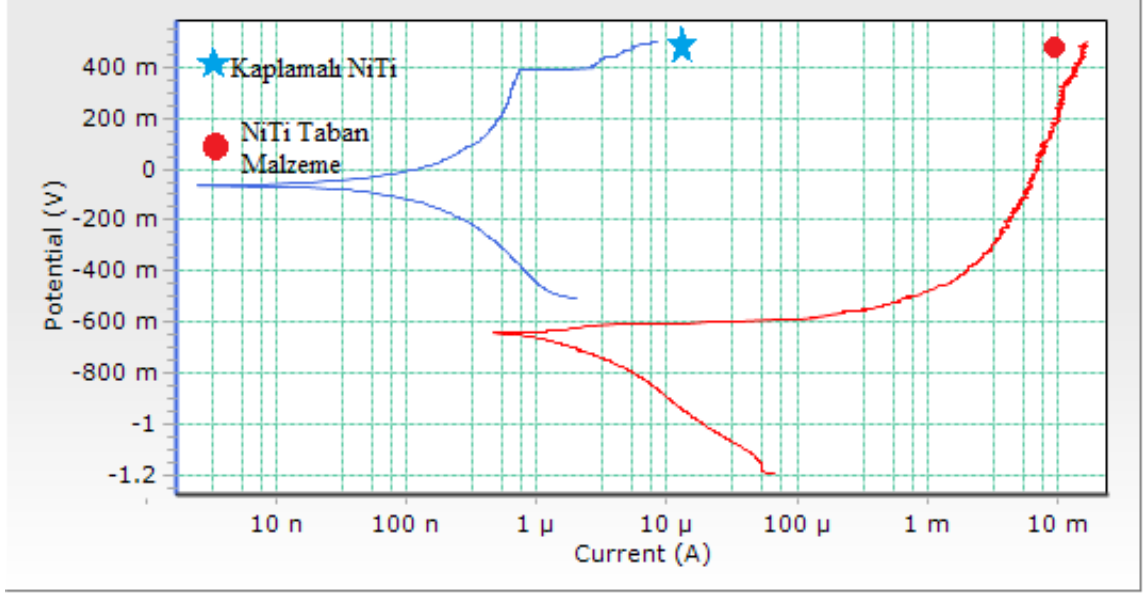


Şekil 4.4. SBF içerisinde korozyona uğratılmış NiTi alaşımlı taban malzeme ve TiO_2 kaplanmış NiTi alaşımlı malzemenin SEM görüntüleri

Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin korozyona uğratıldıktan sonra elde edilen Şekil 4.4’deki SEM görüntülerinde; NiTi alaşımlı taban malzemenin yüzeyinde korozyon sonucunda oluşmuş çukurcuk korozyon hasarları açıkça görülmekte iken, TiO_2 kaplanmış olan NiTi alaşımlı malzemenin yüzeyinde hasarın çok daha az olduğu tespit edilmiştir. Bu durum; MAO işlemi ile TiO_2 kaplamanın NiTi alaşımlı malzemenin SBF içerisindeki korozyon direncini önemli ölçüde artırdığı sonucu ortaya çıkarmaktadır.

NaCl çözeltisi içerisindeki korozyona uğratılan NiTi alaşımlı taban malzeme ve TiO_2

kaplanmış olan NiTi alaşımlı numunelerin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.5’de bu numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.6’da gösterilmiştir.

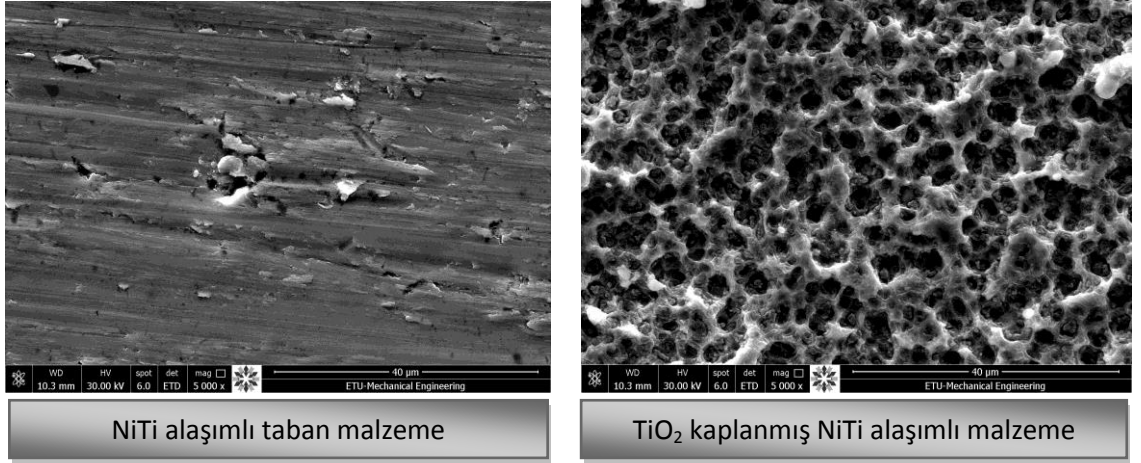


Şekil 4.5. NiTi taban malzeme ve TiO₂ kaplanmış NiTi numunenin NaCl çözeltisi içindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Şekil 4.5’den de anlaşıldığı gibi taban malzeme ve kaplanmış numuneye ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri pasifleşme eğilimindedir. Taban malzeme yaklaşık olarak -600 mV potansiyel değerinde pasifleşmeye başlamış ve pasifleşme işlemini yaklaşık 450 mV potansiyel değerinde tamamlamıştır. TiO₂ kaplanmış olan numune ise; yaklaşık 100 mV potansiyel değerinde pasifleşmeye başlamış 400 mV değerinde korozyona uğrayarak tekrar pasifleşmeye başlamış ve pasifleşme işlemini yaklaşık 450 mV potansiyel değerinde tamamlamıştır.

Bu polarizasyon eğrilerine ait korozyon potansiyeli ve akım yoğunluğu Çizelge 4.2’de gösterildiği gibi; kaplamalı numunenin NaCl çözeltisindeki Ecor değeri yaklaşık -50 mV taban malzemenin ise, yaklaşık -900 mV, kaplanmış numune ve taban malzemeye ve ait Icor değerleri ise sırasıyla; 0,095 μ A ve 15 μ A olarak Şekil 4.5’den elde edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrisinden elde edilen bu bilgiler ışığında, NaCl çözeltisi içerisinde aynı şartlarda korozyona maruz bırakılmış olan NiTi alaşımlı

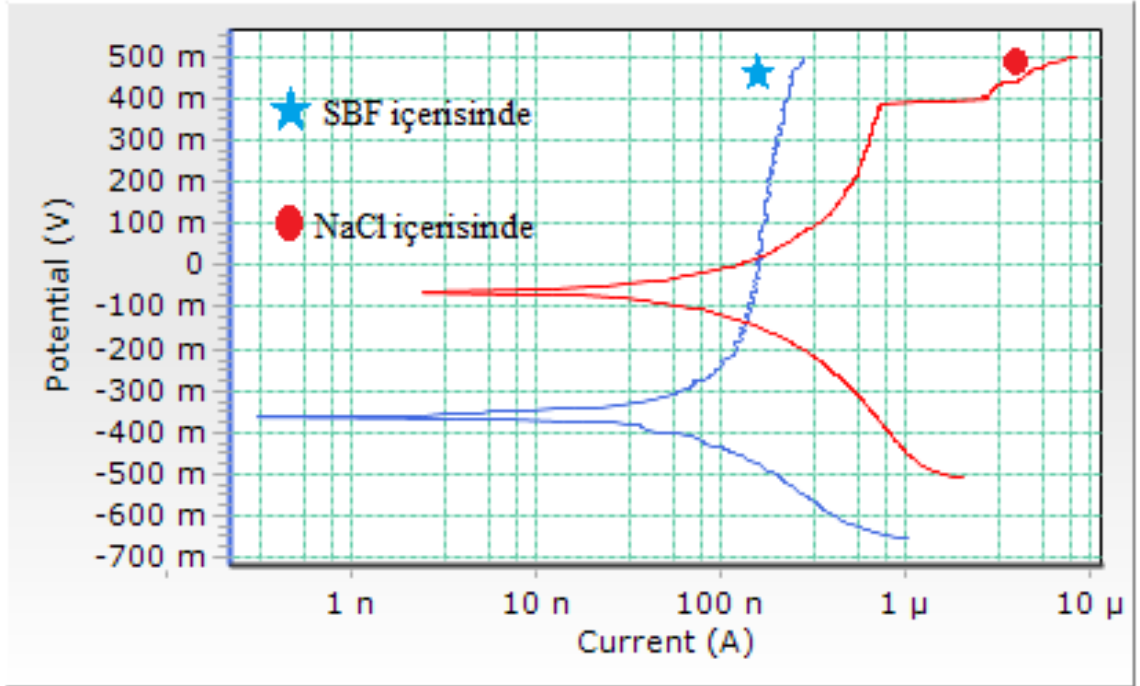
taban malzemesi ve MAO işlemi ile TiO₂ kaplanmış NiTi alaşımlı malzemenin korozyon dirençleri karşılaştırıldığında; kaplanmış olan malzemenin korozyon direncinin taban malzemenin korozyon direncinden daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.6. NaCl çözeltisi içerisinde korozyona uğratılmış NiTi alaşımlı taban malzeme ve TiO₂ kaplanmış NiTi alaşımlı malzemenin SEM görüntüleri

Şekil 4.5'deki potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden çıkan bu sonucu Şekil 4.6'daki NaCl çözeltisi içerisinde korozyona uğratılmış TiO₂ kaplanmış ve kaplanmamış NiTi alaşımlı numunelere ait SEM görüntüleri de desteklemektedir. Şekil 4.6'da NiTi alaşımlı taban malzeme yüzeyinde korozyon sonucu oluşan çukurcuk korozyonu hasarları net bir şekilde gözlemlenebilmekte iken, kaplanmış numunede bu tür bir hasara rastlanmamaktadır. Bu durum MAO işlemi ile TiO₂ kaplamanın NiTi alaşımlı malzemenin NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon direncini önemli ölçüde artırdığı sonucu ortaya çıkarmaktadır.

TiO₂ kaplamalı numunelerin SBF sıvısı ve NaCl çözeltisi içerisinde uğratıldıkları korozyona ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. TiO₂ ile kaplanmış NiTi alaşımlı numunelerin SBF ve NaCl içerisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Şekil 4.7'den de anlaşıldığı gibi kaplanmış numunenin SBF sıvısı içerisindeki akım yoğunluğu daha düşükken NaCl çözeltisi içerisindeki akım yoğunluğu daha yüksektir. Aynı şekilde Çizelge 4.2'de görüldüğü üzere SBF sıvısında korozyona uğratılan kaplanmış numunenin korozyon potansiyeli (E_{cor}) yaklaşık -350 mV iken, NaCl çözeltisi içerisinde bu değer yaklaşık -50 mV olarak potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden tespit edilmiştir. Elde edilen bu bilgiler sayesinde kaplanmış NiTi alaşımlı malzemenin SBF sıvısı içerisindeki korozyon direncinin NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon direncinden daha yüksek olduğu sonucuna varılabilmektedir.

Kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{cor}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{cor}) da Çizelge 4.2'de verilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden görüldüğü gibi belirlenen parametrelerde büyütülen TiO₂ tabası NiTi alaşımlı taban malzemenin SBF ve NaCl içerisindeki korozyon dayanımını büyük ölçüde iyileştirdiği gözlemlenmektedir. Bu durumun sebebi, MAO işlemi sonunda yüzeyde oluşan kararlı ve kristal yapıya sahip olan TiO₂ tabakasıdır. TiO₂ tabakası bir bariyer görevi yaparak taban malzemesini

korozyonun negatif etkilerinden korumuş ve daha yüksek voltaj değerlerinde daha düşük akımlar çekmesine sebep olmuştur.

SBF ve NaCl ortamlarındaki korozyon deneylerinden, NiTi alaşımı üzerinde büyütülen kaplamanın korozyon davranışı üzerinde korozyon ortamının etkisinin de önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.2. Kaplamaların korozyon potansiyelleri (E_{cor}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{cor})

	NiTi Taban Malzeme		TiO ₂ Kaplanmış NiTi	
	E_{cor} (mV)	I_{cor}	E_{cor} (mV)	I_{cor}
SBF Sıvısı	-550	0,085 μ A	-350	0,081 μ A
NaCl çözeltisi	-900	15 μ A	-50	0,095 μ A

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi kaplanmış ve kaplanmamış numuneye farklı iki ortamda yapılan korozyon deneyleri sonucunda en düşük akım yoğunluğu (I_{cor}) değeri SBF sıvısı içerisindeki TiO₂ kaplanmış olan numunenin korozyonuna aittir. Bu durum yapılan tüm korozyon deneyleri sonucunda korozyon direncinin en yüksek değerinin TiO₂ kaplanmış olan numunenin SBF sıvısı içerisindeki korozyonuna ait olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Şekil 4.7’de de ifade edildiği gibi NiTi alaşımlı taban malzeme yüzeyi MAO yöntemi ile TiO₂ kaplandığı zaman malzemenin korozyon direncinin önemli ölçüde artış gösterdiği Çizelge 4.2 ile desteklenmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma ile mikro ark oksidasyon yüzey modifikasyon yöntemi kullanılarak NiTi alaşımlı taban malzemesinin yüzey özelliklerinin iyileştirmesine odaklanılmıştır. Mevcut çalışmada NiTi alaşımlı taban malzemesinin korozyon direncini artırmak amacıyla Mikro Ark Oksidasyon(MAO) yöntemi ile belirlenen parametrelerde gözenekli TiO₂ tabakası büyütülmüştür. Bu modifikasyon işlemi sonrası numunelerin yapısal özellikleri ve korozyon davranışları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir;

- NiTi alaşımlı taban malzeme üzerine belirlenen parametrelerde MAO yöntemi ile büyütülen TiO₂ tabakasının, proses esnasında meydana gelen sürekli mikro boşalmalar (microdischarge) nedeniyle pürüzlü ve volkanik yapıda dairesel mikro gözeneklere sahip olduğu gözlenmiştir.
- Yapılan XRD analizi sonrasında malzeme yüzeyinde rutil TiO₂ ve anataz TiO₂ fazları belirlenmiştir. Bu durumun sonucu olarak malzeme yüzeyinde kristal yapıya sahip TiO₂ kaplamasının büyüdüğü belirlenmiştir.
- NiTi taban malzeme ve üzerine TiO₂ tabası büyütülen NiTi alaşımının SBF sıvısı içerisinde yapılan korozyon testleri sonucunda, taban malzemesinin ve üzerine TiO₂ tabası büyütülen NiTi alaşımının korozyon potansiyelleri sırasıyla; -550 mV ve -350 mV olarak, akım yoğunlukları ise sırasıyla; 0,085 µA ve 0,081 µA olarak belirlenmiştir. Bu değerler sonucunda; TiO₂ kaplamasının korozyon potansiyelinin artırdığı ve akım yoğunluğunun düşürdüğü tespit edilmiştir. Bu durum korozyon direncinin kaplama ile arttığını göstermiştir.
- NiTi taban malzeme ve üzerine TiO₂ tabası büyütülen NiTi alaşımının SBF sıvısı içerisinde yapılan korozyon testleri sonucunda taban malzemesinin ve üzerine TiO₂ tabası büyütülen NiTi alaşımının korozyon potansiyelleri sırasıyla; -900 mV ve -50 mV olarak akım yoğunlukları ise sırasıyla; 15µA ve 0,095 µA olarak belirlenmiştir. Bu

değerler sonucunda; TiO_2 kaplamasının korozyon potansiyelini artırdığı ve akım yoğunluğunu düşürdüğü tespit edilmiştir. Bu durum korozyon direncinin kaplama ile arttığını göstermiştir.

- SBF sıvısı ve NaCl çözeltisinde yapılan korozyon deneylerinin kaplanmış ve kaplanmamış numuneye ait SEM görüntülerinden; kaplanmamış numunelerin uğradıkları korozyon hasarları net olarak gözlemlenmiştir.
- SBF sıvısı ve NaCl çözeltisi gibi farklı ortamlarda gerçekleştirilen korozyon deneyleri sonucunda elde edilen farklı potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden ve farklı akım yoğunlukları ile korozyon potansiyellerinden, korozyon ortamlarının NiTi alaşımının korozyon davranışı üzerinde etkili olduğu anlaşılmıştır.

Sonuç olarak; NiTi alaşımlı taban malzemesi üzerine MAO yöntemi ile büyütülen TiO_2 kaplamalarının korozyon deney sonuçları incelendiğinde; NiTi alaşımının korozyon direncinin TiO_2 kaplama sayesinde arttığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abalı, S., 2007. TiO₂ Ergiyiğinden Rutil ve Anataz Fazlarının Çekirdeklenme Kinetiği. *Bilim - Teknoloji*, 112-119.
- Akdoğan Eker, A., 2009. Korozyon Ders Notları.
- Akdoğan, A., Nurveren, K., 2002. Şekil Hafızalı Alaşımlar. *Mühendis ve Makina*, 35-44.
- Arpak, B., 2009. Farklı Porözitelerdeki Ni-Ti Greft Metaryellerinin Kemik İyileşmesine Etkilerinin Histopatolojik Olarak Değerlendirilmesi. *Başkent Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Ağız Diş Çene Hastalıkları Ve Cerrahisi Anabilim Dalı*, Ankara.
- Auricchio, F., 2002. *Shape Memory Alloys: Applications and Finite-Element Modeling*. Meccanica Strutturale, Università delgi Studi di Pavia, Italy.
- Baynal, K., Altuğ, G., Ünal, H., 2012. Ortodontik Tellerin Korozyon Davranışının Klasik Deney Tasarım Yöntemi ile Belirlenmesi. *MMOB MMO Mühendis ve Makina*, 48-54.
- Bertheville, B., 2006. Porous Single-Phase Niti Processed Under Ca Reducing Vapor for Use as A Bone Graft Substitute. *Biomaterials*, 1246–1250.
- Butt, A., Lucchiari, N., Royhman, D., Runa, M., Mathew, M., Sukotjo, C., 2015. Design, Development, and Testing of a Compact Tribocorrosion Apparatus for Biomedical Applications. *Original Paper*, 1-14.
- Chen, M.A., Xiao, C., Li, J.M., 2013. Improvement of Corrosion Performance of MAO Coated AZ31 Magnesium Alloy by Polypropylene Post-treatment. *Surface Engineering e-journal mini-bundle*, 80-87.
- Chen, J., Shi, Y., Wang, L., Yan, F., Zhang, F., 2006. Preparation and Properties Of Hydroxyapatite-Containing Titania Coating By Micro-Arc Oxidation. *Materials Letters*, 2538-2543.
- Çakıcı, S., 2009. 6082 Kalite Alüminyum Alaşımının Mikro Ark Oksidasyonu Yöntemiyle Yüzey Modifikasyonu. *İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Çelik Bedeloğlu, A., 2011. Şekil Hafızalı Alaşımlar ve Tekstil Malzemelerindeki Uygulamaları. *Tekstil ve Mühendis*, 27-37.
- Demirci, E.E., 2008. Farklı Yüzey Pürüzlülükleine Sahip Titanyumun (Grade-2) Termal Oksidasyon Sonrası Korozyon Ve Aşınma Davranışının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dilibal, S., Güner, E., 2000. Üç Parmaklı Şekil Bellek Alaşımını Robot Elin Yapımı ve Uygulama Analizi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Teknoloji Dergisi*, 159-173.
- Dilibal, S., Sönmez, N., Dilibal, H., 2003. Ni-Ti Şekil Bellekli Alaşımlar (ŞBA) ve Teknolojik Kullanım Alanları. *Ankara: 3ncü Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu*.
- Duarte, L., Biaggio, S., Rocha-Filho, R., Bocchi, N., 2013. Surface characterization of oxides grown on the Ti–13Nb–13Zr alloy and their corrosion protection. *Corrosion Science*, 35-40.

- Ergün, Y., Başpınar, M., Taktak, Ş., Evcin, A., 2009. Titanyum yüzeyine sol-jel yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması. *AKÜ-Fen Bilimleri Dergisi*, 15-21.
- Fukuda, T., Kakuhari, T., 2007. New Surface Treatment Technology for LightMetals-Keronite. *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, 357.
- Gençer, Y., Tarakçı, M., Cengiz, S., 2011. Saf Zirkonyumun Mikroark Oksidasyon Yöntemiyle Oksit Esaslı Seramik Kaplaması. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 851-860.
- Guo, Q., Jiang, B., Li, J., Li, G., Xia, F., 2010. Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidized Ceramic Coating on Cast Hypereutectic Alloy. *Science Direct*, 2204-2207.
- Güneş, R., Çam, Ö., Apalak, M., 2012. Plakalı Bir Damar İle Nitinol Stent Etkileşiminin Sonlu Elemanlar Yöntemi İle İncelenmesi. *Sakarya University Journal of Science*, 319-329.
- Günyüz, M., 2007. Titanyum ve Alaşımlarının Mikro Ark Yöntemiyle Kaplanması. İstanbul: Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Günyüz, M., Ugurlu, F., Çavus, O., Baydoğan, M., Sener, C., Ceminoğlu, H. 2009. Investigation Of In-Vivo Biocompatibility Properties Of Ti6al4v Alloy Subjected To Micro Arc Oxidation Process. III. Ulusal Tıbbi Cihazlar İmalatı Sanayi Kongresi ve Sergisi, Marmara University.
- Gür, A. K., Taşkın, M., 2004. Metalik Biyomalzemeler ve Biyouyum. *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, 106-113.
- Güven, A., Özcan, M., 2005. Sade Karbonlu Çeliklerin Mineral Ortamlarda Abrasif Aşınmasında Malzeme Sertliğinin Aşınma Üzerine Etkisi. *Mühendis ve Makina*, 26-33.
- Havıtcıoğlu, H., 2011. İmplant Malzemelerin Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi. *TOTBİD Dergisi*, 178-183.
- Hibbard, J., 2007. Government Mandates Force Rethinking Of Automotive Parts Finishing Processes: Mikro-Ark Oxidation Tecnology Figures Prominently İn Future Applications. *Metal Finishing*, 50-54.
- Hu, C. J., Chui, P. H., 2015. Wear and Corrosion Resistance of Pure Titanium Subjected to Aluminization and Coated with a Microarc Oxidation Ceramic Coating. *International Journal of Electrochemical Science*, 4290 – 4302.
- Huan, Z., Fratila-Apachitei, L., Apachitei, I., Duszcyk, J., 2013. Effect Of Aging Treatment On The İn Vitro Nickel Release From Porous Oxide Layers On NiTi. *Applied Surface Science*, 266-272.
- Huan, Z., Fratila-Apachitei, L., Apachitei, I., Duszcyk, J., 2012. Porous NiTi surfaces for Biomedical Applications. *Applied Surface Science*, 5244-5249.
- Hussein, M., Mohammed, A., Al-Aqeel, N., 2015. Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review.
- Jamesh, M., Li, P., Bilek, M., Boxman, R., McKenzie, D., & Chu, P., 2015. Evaluation Of Corrosion Resistance And Cytocompatibility Of Graded Metal Carbon Film On Ti And Niti Prepared By Hybrid Cathodic Arc/Glow Discharge Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition . *Corrosion Science*, 126-138.
- Jiang, X., Ang, Y., Liu, H., 2014. Micro-Arc Oxidation of NiTi in Na₂SiO₃ Electrolyte. *Pare Metal Materials And Engineering*, 110-114.

- Krishna, L.R., Sundararajan, G., 2014. Aqueous Corrosion Behavior of Micro Arc Oxidation (MAO)-Coated Magnesium Alloys: A Critical Review. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 1045-1060.
- Katic, J., Metikos-Hukovic, M., 2010. Surface Modification Of Nitinol by Biocompatible Passive Films. *Electrochemical Engineering For The 21 st Century*, 65-75.
- Kaya, M., Orhan, N., Somunkıran, I., Kurt, B., 2009. Toz Metalurjisi İle İmplant Malzeme Olarak Üretilen Gözenekli NiTi Şekil Hatırlamalı Alaşımın Aşınma Davranışı. *Karabük, Türkiye*.
- Kokubo, T., Takadama, H., 2006. How Useful Is SBF In Predicting In Vivo Bone Bioactivity? *Biomaterials*, 2907–2915.
- Kubecka, P., Tvrđy, M., Wenger, F., Ponthiaux, P., 2000. Tribocorrosion Behaviour Of 08CH18N10T Steel. 365-372.
- Lemaire, V., Sicotte, B., Allard, S., 2008. Reduce Ni Leaching From Porous Nitinol. 5th Biennial International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (s. 291-294). Montreal: Destech Publications, Inc, 439 Duke Street, Lancaster, PA 17602-4967 USA.
- Levintant, N., 2007. Analysis of The Mechanical and Shape Memory Behaviour of Nitrogen İon-İmplantated NiTi Alloy. *Science Direct* , 1283–1287.
- Li, J., Wan, L., Feng, J., 2006. Study on the preparation of titania films for photocatalytic application by micro-arc oxidation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2449-2455.
- Li, L., Kong, Y., Kim, H., Kim, Y., Kim, H., Heo, S., 2004. Improved Biological Performance of Ti İmplants Due To Surface Modification by Miro-Arc Oxidation. *Biomaterials*, 2867-2875.
- Li, M., Li, D., Qu, L., Zhang, A., Zhang, E., 2011. Study on Ag Bio-coatings on Titanium Alloy by Ultrasonic Auxiliary Micro-arc Oxidation. *International Forum on Strategic Technology* , 197-201.
- Li, J.G., Lv, Y., Wang, H.W., Zhu, Z.J., Wei, Z.J., Meng, X.C., 2013. Corrosion Characterization of Micro Arc Oxidation Coatings Formed on Mg–7Li Alloy. *Materials and Corrosion*, 426–432.
- Lima, P., Araújo, A., Mathewa, M., Rocha, L., Pinto, A., Chappé e, J., 2013. Tribocorrosion Behavior of Ti–C–O–N Nano Structured Thin Films (black) for Decorativeapplications. *Tribology International*, 1-10.
- Liu, F., Wang, F., Zhao, L., Shimizu, T., 2010. Biomimetic Deposition of Apatite Coatings On Micro-Arc Oxidation Treated Biomedical NiTi Alloy. *Surface And Coatings Technology*, 3294–3299.
- Liu, F., Xu, J., Wang, F., Zhao, L., Shimizu, T., 2010. Biomimetic deposition of apatite coatings on micro-arc oxidation treated biomedical NiTi alloy. *Surface And Coatings Technology* , 1-6.
- Liu, F., Xu, J., Yu, D., Wang, F., Zhao, L., 2010. Effects of Cathodic Voltages on The Structure and Properties Of Ceramic Coatings Formed on Niti Alloy by Micro-Arc Oxidation. *Materials Chemistry and Physics* , 172-177.
- Liu, F., Xu, J., Yu, D., Wang, F., Zhao, L., 2009. Wear Resistance Of Micro-Arc Oxidation Coatings on Biomedical NiTi Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 391–394.

- Malayoğlu, U., akmak, E., 2008. Plazma Elektrolitik Oksitlenme Yöntemiyle HafifMetallerin Kaplanması. Mühendis ve Makina, 3-9.
- Mandl, S., Gerlach, J., Reushenbach, B., 2003. Surface Modification of Orthopaedic Braces by Plasma Immersion Ion Implantation. Surface & Coating Technology, 293-297.
- Nie, X., Leyland, A., Song, H., Yerokhin, A., Dowey, S., Matthews, A., 1999. Thickness Effects on The Mechanical Properties of Micro-Arc Discharge Oxide Coatings on Aluminium Alloys. Surface and Coating Technology, 1055-1060.
- Orhan, N., Kurt, B., 2003. Şekil Hafızalı Alaşımın Kaynak Edilebilirliği. Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları .
- Otsuka, K. and Ren, X., 2005. Physicalmetallurgy of Ti-Ni based shape memory alloys, Progress in Materials Science, 50, 511-678.
- Özdemir, U., Erten, M., 2003. Plazma (İyon) Nitrürleme Yöntemi ve Malzeme Özellikleri Üzerindeki Etkisi. Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 41-48.
- Özel, S., 2013. Yüzey Kaplama İşlemlerinde Kullanılan Isıl Püskürtme Yöntemleri. BEU Journal of Science, 88-97.
- Pasinli, A., 2004. Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler . Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 25-34.
- Pasinli, A., 2010. Yapay Kemik Uygulamaları İçin Hidroksiapatit. Biyo Teknoloji Elektronik Dergisi, 41-51.
- Pasinli, A., Köksal, N., 2004. Alüminyum Kaplanan Çelik Malzemelerde Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi. Mühendis ve Makina, 42-45.
- Parfenov, E.V., Yerokhin, A.L., Matthews, A., 2007. Frequency Response Studies for The Plasma Electrolytic Oxidation Process, Surface and Coatings Technology, 201, 21, 8661-8670.
- Pürçek, G., Saray, O., Hacısalihoğlu, İ., Alsaran, A., 2012. Yüksek Dayanımlı ve Biyouyumlu İmplant Üretiminde Yeni Bir Yaklaşım: Aşırı Plastik Deformasyon ve TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi, 50-60.
- Shabalovskaya, S., Anderegg, J., Van Humbeeck, J., 2008. Critical Overview Surfaces And Their Modifications For Medical Applications. ACTA biomaterials, 447-467.
- Silva, M., Pichon, L., Drouet, M., Otubo, J.,2012. Roughness Studies of NiTi Shape Memory Alloy Treated by Nitrogen Plasma Based İon İmplantation at High Temperatures. Surface And Coatings Technology , 209-212.
- Singh, R., Dahotre, N., 2007. Corrosion Degradation and Prevention by Surface Modification of Biometallic Materials. Journal Of Materials Science-Materials İn Medicine, 725-751.
- Siu, H., Man, H., 2013. Fabrication of Bioactive Titania Coating on Nitinol by Plasma Electrolytic Oxidation. Applied Surface Science, 181-187.
- Snizhko, L., Matthews, A., 2004. Anodic Processes in Plasma ElectrolyticOxidation of Aluminium in Alkaline Solutions. Electrochimica Acta, 2085-2095.
- Song, W., Jun, Y., Hong, S., 2004. Biomimetic Apatite Coatings on Micro-Arc Oxidized Titania. Biomaterials, 3341-3349.
- Tepe, G., Schmehl, J., Wendel, H., Schaffner, S., Heller, S., Gianotti, M., 2006. Raduced Thrombogenicity Of Nitinol Stents- İn vitro Evaluation Of Different Surface Modifications and Coatings. Biomaterials, 643-650.

- Toptaş, E., Akkuş, N., 2007. Şekil Hafızalı Alaşımlar Ve Endüstriyel Uygulamaları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 15-22.
- Toptaş, E., Akkuş, N., 2013. Şekil Hafızalı Metallerin Mekanik Yapısındaki Faz Değişimlerinin Sonlu Elemanlar Yöntemi İle İncelenmesi. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 25-33.
- Toptaş, E., Akkuş, N., Genç, G., 2008. Şekil Hafızalı Alaşımlı Telin Elektrik Akımı Altındaki Davranışının Deneysel İncelemesi. *Denizli*.
- Ünel, E., 2012. Tribokorozyon.
- Vojtěch, D., Fojt, J., Joska, L., Novák, P., 2010. Surface Treatment of NiTi Shape Memory Alloy and Its Influence on Corrosion Behavior. *Surface And Coatings Technology* , 3895–3901.
- Wang, H., Liu, F., Zhang, Y., Yu, D., and Wang, F. 2011. Preparation And Properties of Titanium Oxide Film on NiTi Alloy by Micro-Arc Oxidation, *Applied Surface Science*, 257, 5576–5580
- Xu, J., Liu, F., Luo, J., Zhao, L., 2013. Effects of Anodic Voltage on Mirostructure and Properties of Plasma Electrolytic Oxidation on Biomedical NiTi Alloy. *Journal Of Materials Science & Technology*, 22-28.
- Xu, J., Liu, F., Luo, J., Zhong, Z., 2012. In Vitro Blood Compatibility Of Alumina Coatings Prepared by Micro-arc Oxidation on Biomedical NiTi Alloy. *Frontiers of Mechanical Engineering and Materials*, 1021-1024.
- Xu, J., Liu, F., Wang, F. P., Zhao, L., 2008. Alumina coating formed on medical NiTi alloy by micro-arc oxidation. *Materials Letters*, 4112–4114.
- Xu, J., Liu, F., Wang, F., Yu, D., Zhao, L., 2008. The Corrosion Resistance Behavior of Al₂O₃ Coating Prepared On NiTi Alloy by Micro-Arc Oxidation. *Journal of Alloys and Compounds* , 1-5.
- Xu, J., Liu, F., Wang, F., Yu, D., Zhao, L., 2008. Microstructure and Corrosion Resistance Behavior of Ceramic Coatings on Biomedical NiTi Alloy Prepared by Micro-Arc Oxidation. *Applied Surface Science* , 6642–6647.
- Yang, Z., Wei, X., Cao, P., & Gao, W. (2013). Surface Modification of Nitinol by Chemical and Electrochemical Etching. *Modern Physics Lettersb*, 134.
- Yerokhin, A., Doney, S., 1999. Plasma Electrolysis for Surface Engineering. *Surface and Coating Technology*, 73-93.
- Yerokhin, A., Snizhko, L., 2003. Discharge Characterization in Plasma. *Journal of Physics*, 2110–2120.
- Yerokhin, A., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., 2000. Characterisation Of Oxide Films Produced by Plasma Electrolytic Oxidation of a Ti–6Al–4V Alloy. *Surface And Coating Technology*, 195-206.
- Yokohama, K., Hirata, Y., İnaba, T., Mutoh, K., Sakai, J., 2015. inhibition of localized corossion of Ni-Ti superelastic alloy in NaCl solution by hydrogen charging . *Journal alloys and compouns*, 365-372.
- Zhang, Z., Zhang, Y., Chang, L., Jiang, Z., Yao, Z., Liu, X., 2012. Effects of Frequency on Growth Process of Plasma Electrolytic Oxidation Coating. *Materials Chemistry and Physics*, 132, 909-915.
- Zhang, X., Hang, R., Wu, H., Huang, X., Ma, Y., Lin, N., 2013. Synthesis and Antibacterial Property of Ag-coating TiO₂ Coatings by Combining Magnetron Sputtering With Micro-Arc Oxidation. *Surface and Coating Technology* , 748-754.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2008 yılında Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'ne yerleşti ve 2013 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tezli yüksek lisansa başladı. 2014-2015 yıllarında Erzurum Metro Mühendislik'te 3 ay Makine Mühendisi olarak çalıştı.