



**DENTAL UYGULAMALARDA KULLANILAN NiTi
ALAŞIMI ÜZERİNE MİKRO ARK OKSİDASYON
METODUYLA BÜYÜTÜLEN TiO₂ ve NANO Ag-TiO₂ İNCE
FİLM KAPLAMALARININ YAPISAL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Filiz KARABUDAK

Doktora Tezi

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Kontrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

Yrd. Doç. Dr. Ruhi YEŞİLDAL

Prof. Dr. Funda BAYINDIR

2017

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**DENTAL UYGULAMALARDA KULLANILAN NiTi ALAŞIMI
ÜZERİNE MİKRO ARK OKSİDASYON METODUYLA
BÜYÜTÜLEN TiO_2 ve NANO Ag- TiO_2 İNCE FİLM
KAPLAMALARININ YAPISAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Filiz KARABUDAK

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

**ERZURUM
2017**

Her hakkı saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**DENTAL UYGULAMALARDA KULLANILAN NiTi ALAŞIMI ÜZERİNE MİKRO
ARK OKSİDASYON METODUYLA BÜYÜTÜLEN TiO₂ ve NANO Ag-TiO₂ İNCE
FİLM KAPLAMALARININ YAPISAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Yrd. Doç. Dr. Ruhi YEŞİLDAL danışmanlığında, Prof. Dr. Funda BAYINDIR ortak danışmanlığında, Filiz KARABUDAK tarafından hazırlanan bu çalışma 20/04/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı – Konstürüksiyon ve İmalat Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Ruhi YEŞİLDAL

Üye : Prof. Dr. Abdul Kadir EKŞİ

Üye : Prof. Dr. Funda BAYINDIR

Üye : Prof. Dr. Sadri ŞEN

Üye : Prof. Dr. Yusuf Ziya BAYINDIR

Üye : Doç. Dr. A. Fatih YETİM

Üye : Doç. Dr. Ferhat Bülbül

İmza :

İmza :

İmza :

İmza :

İmza :

İmza :

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 04.05.2017 tarih ve 18. / 13 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP, projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: 2012/123

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 tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

DENTAL UYGULAMALARDA KULLANILAN NiTi ALAŞIMI ÜZERİNE MİKRO ARK OKSİDASYON METODUYLA BÜYÜTÜLEN TiO₂ ve NANO Ag- TiO₂ İNCE FİLM KAPLAMALARININ YAPISAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Filiz KARABUDAK

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ruhi YEŞİLDAL
Ortak Danışman: Prof. Dr. Funda BAYINDIR

NiTi şekil hafızalı alaşımlar özel şekil hafıza etkisi, süperelastiklik, iyi korozyon direnci ve biyouyumluluk özelliği nedeniyle biyomedikal alanda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Oksitlendirilmiş NiTi alaşımında koruyucu titanyum oksit tabakası metalik alaşımı çevresinden ayırıştırır ve bu şekilde biyouyumluluk sağlanmaktadır. Mikro ark-oksidadasyon (MAO) biyouyumlu ve antibakteriyel titanyum oksit (TiO₂) seramik kaplamalar için en etkili ve en uygun yöntem olarak öne çıkmaktadır. Gümüş, yıllar boyunca geniş spektrumlu bir antibakteriyel etkiye ve canlı hücreler üzerinde düşük toksisiteye sahip ve dezenfektan olarak bilinmektedir. Bu çalışmada, MAO yöntemi kullanılarak şekil hafızalı, eşatomlu dental NiTi alaşımı üzerine TiO₂ seramik kaplama ve nano (20~30 nm) Ag ilaveli TiO₂ kaplaması büyütülmüştür. Büyütülen her iki kaplamanın da korozyon direnci, antibakteriyel duyarlılık özelliği, Ni⁺² salınımı, biyouyumluluğu ve şekil hafıza etkisinin korunması incelenmiştir. Son olarak, ANSYS yazılımı ile bilgisayar ortamında oluşturulan kaplama/tabana malzeme katı modellerinin Von Mises gerilme/gerinme/sürünme gerinmesi değerleri ve temas basınç değerleri gibi mekanik özellikler incelenmiştir. Bu inceleme sonlu elemanlar gerilme analiz yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

2017, 208 sayfa

Anahtar Kelimeler: Şekil hafızalı alaşım, NiTi, dental biyomalzeme, MAO, kaplama, sonlu elemanlar metodu, mekanik analiz

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TiO₂ and NANO Ag-TiO₂ THIN FILM COATINGS GROWN ON NiTi ALLOY BY MICRO ARC OXIDATION METHOD USED IN DENTAL APPLICATIONS

Filiz KARABUDAK

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ruhi YEŞİLDAL
Co-Supervisor: Prof. Dr. Funda BAYINDIR

NiTi shape memory alloys have a broad range of applications in biomedical fields because of special shape memory effect, superelasticity, good corrosion resistance, and, biocompatibility properties. A protective titanium oxide layer is separating the metallic alloy from its around in the oxidized NiTi alloy and by this way, biocompatibility is ensured. The Micro-arc oxidation (MAO) stands out as the most effective and appropriate method for biocompatible and antibacterial titanium dioxide (TiO₂) ceramic coatings. Silver which is one of these metals is known as disinfectants having low toxicity on living cells and years broad spectrum antibacterial effect. In this study, the TiO₂ ceramic coating and nano (20~30 nm) Ag supplemented TiO₂ coating have been grown on shape memory, co atoms dental NiTi alloys with the MAO method. Corrosion resistance, the antibacterial sensitivity characteristic, release of Ni⁺², increase of biocompatibility and influence of shape memory effect of both coating was investigated. Finally, solid models of coating/substrate generated by ANSYS computer software. Mechanical properties such as Von Mises stress, total strain, creep strain values and contact pressure was investigated after loading. This study was conducted using the finite element stress analysis.

2017, 208 pages

Keywords: Shape memory alloy, NiTi, dental biomaterials, MAO, coating, finite element method, mechanical analysis

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin belirlenmesi ve tamamlanması aşamalarında, öncelikle değerli vakitlerini, tecrübelerini, bilgi ve birikimlerini, ilgi ve desteklerini esirgemeyen danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ruhi YEŞİLDAL'a ve ortak tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Funda BAYINDIR'a en içten saygılarımı sunar ve teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Eğitim hayatımın temellerini oluşturan ve yıllardır verdiği destekle her zaman yanımda olan çok sevdiğim ve ona olan vefa borcumu asla ödeyemeyeceğim ilköğretim okulu öğretmenim Sayın Hülya ÇİFTÇİOĞLU ve Akdeniz Üniversitesi Tıp Fakültesi'nde Öğretim Üyesi olan eşi Sayın Prof. Dr. Mehmet Akif ÇİFTÇİOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda bana her zaman yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen Atatürk Üniversitesi Öğretim Üyelerinden Sayın Prof. Dr. Sadri ŞEN ve Sayın Prof. Dr. Yusuf Ziya BAYINDIR'a deney malzemelerinin alımında bana desteğini esirgemeyen Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yaşar TOTİK'e ve Ar-Ge laboratuvarında bulunan cihazların kullanımı için Sayın Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın her aşamasında bana yardımcı olan ve Gümüşhane Üniversitesi'nde bulunan mikro-ark cihazının kullanımını sağlayan değerli arkadaşlarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ebru Emine ŞÜKÜROĞLU (Gümüşhane Üniversitesi Öğretim Üyesi) ve eşi Sayın Süleyman ŞÜKÜROĞLU (Gümüşhane Üniversitesi Öğretim Görevlisi)'na sonsuz şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan Erzurum Teknik Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Hikmet ÇİÇEK'e, Erzincan Üniversitesi Öğretim Üyesi değerli arkadaşım Sayın Yrd. Doç. Dr. Özlem BARAN'a ve Erzurum Teknik Üniversitesi laboratuvarında görevli Sayın Uzman Mustafa YAZICI'ya teşekkürlerimi

sunarım. Antibakteriyel duyarlılık testlerinin yapılmasında yardımcı olan Ziraat Fakültesi Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü Öğretim Üyelerinden Sayın Doç. Dr. Neslihan DİKBAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın farklı dönemlerinde hayatıma girmiş ve varlıklarıyla beni onurlandırmış olan değerli dostlarım Sayın Dr. Zeynep ÖMEROĞULLARI KÜLEKÇİ'ye, Sayın Dr. Kübranur KARATOPRAK ÜNAL'a, Sayın Arş. Gör. Buğrayhan BİÇKİCİ ARIKAN'a, Sayın Öğretmen Leyla SUYABATMAZ'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Şükran EFE'ye, Sayın Öğretmen Sueyla TİKİCİ'ye, Sayın Yrd. Doç. Dr. Esra YEŞİLDAL KUL'a, Sayın Yüksek Mühendis Ayşegül ÇOKGEZ KUŞ'a, Sayın Yüksek Mühendis Kübra AKAR'a, Sayın Öğretim Görevlisi Çiğdem ALBAYRAK'a, Sayın Arş. Gör. Mevra ARSLAN'a, Sayın Arş. Gör. Volkan ACAR'a, Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bilim Dalı'nda Doktora Öğrencisi olan Hamid ZAMANLOU'ya, Makine Mühendisi Yusuf Ziya ŞENBAKAR'a, Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği Bilim Dalı'nda Doktora Öğrencisi olan Abbas RAZMİ'ye, Sayın Yrd. Doç. Dr. Halim KOVACI'ya, Sayın Arş. Gör. Onur ÇOMAKLI'ya, Sayın Arş. Gör. M. Fatih ŞANSVEREN'e, lisans arkadaşım Mustafa GÜNEŞ'e ve bütün mesai arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmadaki ekonomik destekleri nedeniyle Atatürk Üniversitesi Araştırma Fonu'na (BAP-2012/123) teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, hayatımın her döneminde ve her aşamasında yanımda olduklarını hissettiren ve bu destekle başarılarımı temellendiren annem Zöhre KARABUDAK, babam Şemsettin KARABUDAK, ablam Lütfiye KARABUDAK, eşi Erhan KARABUDAK ve çocukları Muhammed ve Abdullah'a, kız kardeşim Yeliz KARABUDAK AKBOĞA, eşi Hasan AKBOĞA ve çocukları Said'e, erkek kardeşim Orhan KARABUDAK'a, ve üzerimde emeği geçen herkese sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Filiz KARABUDAK

Nisan, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	14
2.1. Şekil Hafızalı Alaşımlar	14
2.1.1. Şekil hafızalı alaşımlarda şekil hafıza etkisi	14
2.1.2. Şekil hafızalı alaşımların faz dönüşümleri	16
2.1.3. Şekil hafızalı alaşımların süperelastik davranışı	26
2.1.4. Tek yönlü ve iki yönlü şekil hafıza etkisi.....	29
2.1.4.a. Serbest dönüşüm.....	29
2.1.5. İki yönlü şekil hafıza etkisi	31
2.1.5.a. Kısıtlı dönüşüm.....	33
2.1.6. Histerisiz.....	33
2.2. Nikel Titanyum (Ni-Ti) Şekil Hafızalı Alaşımlar	34
2.2.1. NiTi alaşımlarında genel prensipler	35
2.2.2. NiTi alaşımlarında önemli faz yapıları.....	35
2.2.3. Nikel-titanyum şekil bellekli alaşımın kristal yapısı	38
2.2.4. NiTi alaşımlarda R-fazı dönüşümü	40
2.2.5. NiTi alaşımının mekanik özellikleri.....	41
2.2.6. NiTi alaşımı özelliklerinde alaşım bileşimi ve ısıtıl işlem etkisi.....	42
2.2.7. NiTi Alaşımında Korozyon Davranışı, Biyouyumluluk ve Nikel Salınımı	42
2.2.8. Süperlastiklik.....	44
2.2.9. Şekil hafıza ve süperelastik davranışın sınırlandırmaları.....	45
2.3. NiTi Ortodontik Teller	45
2.3.1. NiTi Ortodontik tellerin bulunduğu ortamlar	49

2.4. Mikro Ark Oksidasyon	49
2.4.1. MAO işlem prosesi.....	52
2.4.2. Micro ark oksidasyon kaplamaların oluşum mekanizması	52
2.4.3. MAO tekniğinin mekanizması	54
2.4.4. MAO kaplamaların yapıları ve bileşimleri.....	58
2.4.5. MAO tekniği için etki faktörleri.....	58
2.4.5.a. Alt-tabaka malzemelerinin etkisi.....	59
2.4.5.b. Elektrolitlerin parametresi	59
2.4.5.c. MAO için elektrolit seçimi	60
2.4.5.d. Elektrik parametrelerinin etkisi	61
2.4.5.e. İşlem sıcaklığının etkisi	63
2.4.5.f. Oksidasyon süresinin etkisi.....	63
2.4.5.g. Katkı maddelerin etkisi	64
2.4.6. MAO kaplamaların tribolojik özellikleri.....	65
2.4.7. MAO için kullanılan güç kaynakları	65
2.5. Antibakteriyel Malzemeler	66
2.5.1. Gümüş	66
2.5.1.a. Nano gümüş tozu	67
2.5.1.b. Nano gümüşün biyolojik ve ekolojik çevredeki davranışı	68
2.5.2. Gümüşün antibakteriyel ve antimikrobiyal mekanizması	69
2.6. Sonlu Elemanlar Metodu.....	72
2.6.1. Sonlu elemanlar analizi ile ilgili mekanik kavramlar.....	73
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	78
3.1. Materyal.....	78
3.2. Mikro Ark Oksidasyon İşlemi	79
3.3. SEM ve EDS Çalışmaları	82
3.4. XPS Çalışmaları	83
3.5. XRD Çalışmaları	84
3.6. Yapay Vücut Sıvısı SBF ve Yapay Tükürüğün Hazırlanması	85
3.7. Korozyon Deneyleri	88
3.8. In-Vitro Tetleri (Numunelerin SBF Solüsyonunda ve Yapay Tükürükte Bekletilmesi)	89

3.9. Ni Salınım Testleri	89
3.10. Antibakteriyel Duyarlılık Testleri	90
3.11. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) Çalışmaları.....	91
3.12. Modelleme ve Analiz Teorik Deneyleri	93
3.13. Archard Denklemi	95
3.14. Önerilen Teori	97
3.15. Geçici Yaklaşım	99
3.16. Model Tasarımı	99
3.17. Yapının Küçük Elemanlara Bölünmesi (Mesh)	101
3.18. Analiz İçin Gerekli Verilerin Girilmesi.....	102
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	103
4.1. Yüzey Pürüzlülük ve Sertlik Değerleri	103
4.2. SEM Analizi ve Kesit Görüntüleri	104
4.3. EDS Analizi.....	108
4.4. XPS Analizleri.....	109
4.5. XRD Analizleri.....	113
4.6. Korozyon Testleri.....	117
4.7. In-vitro (Bekletme) Testleri.....	131
4.8. Ni Salınım Analizleri.....	140
4.9. Antibakteriyel Duyarlılık Analizleri	142
4.10. DSC Analizleri	145
4.11. Çizik Testi	151
4.12. Modelleme ve Analiz Teorik deneyleri.....	156
4.12.1. Von Mises gerilmesine ait bulgular.....	157
4.12.2. Von Mises Toplam Gerinim Değerine Ait Bulgular	165
4.12.3. Von Mises sürünme gerinimi değerine ait bulgular	172
4.12.4. Temas basınç değerine ait bulgular	183
5. SONUÇLAR.....	191
KAYNAKLAR	201
ÖZGEÇMİŞ	209

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A	Akım Birimi, Amper
E _{cor}	Korozyon Potansiyeli
I _{cor}	Korozyon akımı
R _a	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü
L _c	Çizme için kritik yük
V	Gerilim birimi, Volt
θ	Kırınım Açısı
λ	Dalga boyu
μm	Mikron metre

Kısaltmalar

EDS	Enerji ayırmalı spektrometre
HA	Hidroksiapatit
MAO	Mikro ark oksidasyon
SBF	Yapay vücut sıvısı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X ışını kırınım ölçer
SBF	Yapay Vücut Sıvısı
Ti	Titanyum
TiO ₂	Titanyum Oksit
Ni	Nikel
NiTi	Nikel Titanyum şekil hafızalı alaşım

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Şekil hafıza olayının şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.2. Şekil hafızalı alaşımlarda sıcaklık histerisizi.....	17
Şekil 2.3. NiTi alaşımının faz dönüşüm davranışı	18
Şekil 2.4. Şekil hafıza etkisinin gerilme (σ) -gerinme (ϵ) -sıcaklık eğrisi (T).....	19
Şekil 2.5. Kafes deformasyonu ile tamamlayıcı kesme ve ikizlenme kesmesi.....	20
Şekil 2.6. a) kayma ile yerleşme b) ikizlenme ile yerleşme.....	20
Şekil 2.7. Östenit ve martenzit fazların kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklığa göre değişimi, Sürücü Kuvvet=Dönüşümü başlatan itici kuvvet	22
Şekil 2.8. Ms sıcaklığının altında artan soğutma ile martenzitin büyümesi	23
Şekil 2.9. Bain dönüşümü	24
Şekil 2.10. Şekil hatırlama özelliğine sahip düzenli kristal yapı birim hücreleri a) CsCl yapı, b) Fe ₃ Al yapı, c) Cu ₂ MnAl tipi yapı	25
Şekil 2.11. İzotermal olarak A _s ve M _d sıcaklıklarının arasında bir sıcaklıkta görülen şekil hafızalı alaşımın süperelastik davranışı	27
Şekil 2.12. Şekil hafızalı alaşımlarda şekil hafıza etkisi	28
Şekil 2.13. Şekil Hatırlatma etkisi ve süperelastik etkinin meydana geldiği gerilme sıcaklık alanları	28
Şekil 2.14. Serbet dönüşüm tek yönlü şekil hafızalı alaşım elementi.....	30
Şekil 2.15. Tek yönlü şekil hafıza olayının şematik gösterimi	30
Şekil 2.16. İki yönlü şekil hafıza alaşım elementinin serbest dönüşümü	31
Şekil 2.17. Çift yönlü şekil hafıza olayının şematik gösterimi	32
Şekil 2.18. Tek yönlü şekil hafızalı alaşım elementinin kısıtlı dönüşümü	33
Şekil 2.19. İkili nitinol alaşımı için histerisiz eğrisi	34
Şekil 2.20. NiTi faz diyagramı.....	36
Şekil 2.21. NiTi faz diyagramında Ti ₃ Ni ₄ intermetalik yapı.....	37
Şekil 2.22. NiTi tabanlı alaşımlarda üç farklı faz dönüşümü	38
Şekil 2.23. B19' martenzitin şematik gösterimi.....	39
Şekil 2.24. Yüksek nikel oranına sahip NiTi alaşımlarında kristal dönüşümün şematik gösterimi	40

Şekil 2.25. Anodizasyonda (Safha I-II) ve MAO’da (I-III) oluşan oksit tabaka formunun ana safhaları.....	50
Şekil 2.26. MAO ile elde edilen oksit tabakası katmanları.....	52
Şekil 2.27. MAO sistem ünitesinin şematik gösterimi	55
Şekil 2.28. Mikro Ark Oksidasyon prosesi için iki tür akım-gerilim diyagramı: elektrik akımını boşaltma (deşarj) olayı.....	56
Şekil 2.29. Mikro Ark Oksidasyon işleminde kullanılan ekipmanlar.....	58
Şekil 3.1. MAO deney düzeneği ve bileşenleri.....	80
Şekil 3.2. Mikro ark oksidasyon (MAO) cihazı.....	82
Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS).....	83
Şekil 3.4. X-Ray fotoelektron spektroskopisi cihazı	84
Şekil 3.5. X ışını difraktometre (XRD).....	85
Şekil 3.6. Korozyon ünitesi.....	88
Şekil 3.7. Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS).....	90
Şekil 3.8. Çizme testi	92
Şekil 3.9. Çizme testinin şematik gösterimi	92
Şekil 3.10. Nano-mikro mekanik test cihazı.....	94
Şekil 3.11. Aşınma katsayısının ölçümü için pin on disk yapılandırması	96
Şekil 3.12. Alt ve üst parçalardan oluşan ve Rijit yükleme yüzeyini de gösteren katı model.....	100
Şekil 4.1. MAO ile büyütülen TiO ₂ tabakasının gözenek çapları a) MAO kaplı NiTi b) nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi	103
Şekil 4.2. NiTi üzerine MAO ile oluşturulan TiO ₂ filminin a) yüzey morfolojisi ve b) kesit görüntüsü	105
Şekil 4.3. NiTi üzerine nano Ag ilave edilerek MAO ile oluşturulan TiO ₂ filminin a) yüzey morfolojisi ve b) kesit görüntüsü	107
Şekil 4.4. NiTi üzerine MAO ile oluşturulan TiO ₂ filminin EDS sonuçları.....	108
Şekil 4.5. NiTi üzerine nano Ag ilave edilerek MAO ile oluşturulan TiO ₂ filminin EDS sonuçları	109
Şekil 4.6. NiTi taban malzemenin XPS spektral analizi.....	110
Şekil 4.7. MAO kaplı NiTi alaşımının XPS spektral analizi	111
Şekil 4.8. Nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi alaşımının XPS spektral analizi.....	112

Şekil 4.9. NiTi alaşım taban malzemesinin, MAO ile kaplanmış NiTi alaşımının ve MAO kaplaması esnasında Ag nanotozları ilave edilmiş NiTi alaşım kaplamasının XRD grafiği	114
Şekil 4.10. Kaplamasız NiTi alaşımının XRD analizi ve hkl tayini	116
Şekil 4.11. MAO ile kaplanmış NiTi alaşımının XRD analizi ve hkl tayini	116
Şekil 4.12. MAO ile kaplanmış Ag ilave edilmiş NiTi alaşımının XRD analizi ve hkl tayini.....	117
Şekil 4.13. NiTi taban malzeme, MAO ile TiO ₂ kaplanmış NiTi malzeme ve Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin SBF içindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	119
Şekil 4.14. a) NiTi taban malzeme, b) MAO ile TiO ₂ kaplanmış NiTi malzeme ve c) nano Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin SBF içindeki korozyon SEM görüntüleri.....	121
Şekil 4.15. NiTi taban malzeme, MAO ile TiO ₂ kaplanmış NiTi malzeme ve Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin kola çözeltisi içindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	122
Şekil 4.16. a) NiTi taban malzeme, b) MAO ile TiO ₂ kaplanmış NiTi malzeme ve c) nano Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin kola içindeki korozyon SEM görüntüleri.....	124
Şekil 4.17. NiTi taban malzeme, MAO ile TiO ₂ kaplanmış NiTi malzeme ve Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin yapay tükürük içindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	125
Şekil 4.18. a) NiTi taban malzeme, b) MAO ile TiO ₂ kaplanmış NiTi malzeme ve c) nano Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin yapay tükürük içindeki korozyon SEM görüntüleri.....	128
Şekil 4.19. SBF sıvısı içerisinde bekleyen NiTi taban malzemenin XRD grafikleri....	131
Şekil 4.20. SBF sıvısı içerisinde 7,14 ve 21 gün bekleyen NiTi taban malzemenin SEM görüntüsü.....	134
Şekil 4.21. SBF sıvısı içerisinde bekleyen MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemenin XRD grafikleri	134
Şekil 4.22. SBF sıvısı içerisinde 7,14 ve 21 gün bekleyen MAO kaplanmış NiTi taban malzemenin SEM görüntüsü	137

Şekil 4.23. SBF sıvısı içerisinde bekleyen nano Ag ilave edilmiş MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemenin XRD grafikleri	137
Şekil 4.24. SBF sıvısı içerisinde 7,14 ve 21 gün bekleyen nano Ag ilave edilmiş MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemenin SEM görüntüsü	140
Şekil 4.25. Çesitli bakteri kolonilerine karşı yapılan antibakteri testlerinin fotoğrafları a) NiTi kontrol numunesi (<i>P.aeruginosa</i> bakterisine karşı) b) MAO kaplanmış NiTi numunesi (<i>P.aeruginosa</i> bakterisine karşı) c) Nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi numunesi (<i>P.aeruginosa</i> bakterisine karşı)	144
Şekil 4.26. NiTi şekil hafızalı alaşımın DSC eğrisi	147
Şekil 4.27. MAO kaplı NiTi şekil hafızalı alaşımın DSC eğrisi.....	148
Şekil 4.28. Nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi şekil hafızalı alaşımın DSC eğrisi	150
Şekil 4.29. MAO filminin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen grafikler ve çizik görüntüleri	153
Şekil 4.30. Nano Ag ilaveli MAO filminin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen grafikleri ve çizik görüntüleri .	155
Şekil 4.31. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri.....	158
Şekil 4.32. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri.....	158
Şekil 4.33. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri.....	159
Şekil 4.34. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri.....	159
Şekil 4.35. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri.....	160
Şekil 4.36. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri.....	160
Şekil 4.37. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri.....	161
Şekil 4.38. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises Gerilme Değeri....	161

Şekil 4.39. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri.....	162
Şekil 4.40. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri.....	162
Şekil 4.41. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri.....	163
Şekil 4.42. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri.....	163
Şekil 4.43. Von Mises gerilme dağılım grafiği (4 model için)	164
Şekil 4.44. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri.....	165
Şekil 4.45. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri.....	166
Şekil 4.46. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri.....	166
Şekil 4.47. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri.....	167
Şekil 4.48. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri.....	167
Şekil 4.49. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri.....	168
Şekil 4.50. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri	168
Şekil 4.51. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri.....	169
Şekil 4.52. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri.....	169

Şekil 4.53. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri.....	170
Şekil 4.54. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri.....	170
Şekil 4.55. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri.....	171
Şekil 4.56. Von Mises toplam gerinim değer grafiği (4 model için)	172
Şekil 4.57. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri.....	173
Şekil 4.58. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri.....	173
Şekil 4.59. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri.....	174
Şekil 4.60. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri.....	174
Şekil 4.61. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri.....	175
Şekil 4.62. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri.....	175
Şekil 4.63. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri.....	176
Şekil 4.64. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri.....	176
Şekil 4.65. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri.....	177

Şekil 4.66. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri.....	177
Şekil 4.67. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri.....	178
Şekil 4.68. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri.....	178
Şekil 4.69. Von Mises sürünme gerinim grafiği (4 model için)	179
Şekil 4.70. Von Mises sürünme gerinimi 1. Model diyagramı (Martenzit NiTi üzerine MAO kaplaması)	180
Şekil 4.71. Von Mises sürünme gerinimi 2. Model diyagramı (Östenit NiTi üzerine MAO kaplaması)	181
Şekil 4.72. Von Mises sürünme gerinimi 3. Model diyagramı (Martenzit NiTi üzerine nano Ag-MAO kaplaması)	181
Şekil 4.73. Von Mises sürünme gerinimi 4. Model diyagramı (Östenit NiTi üzerine nano Ag-MAO kaplaması)	182
Şekil 4.74. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri	183
Şekil 4.75. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri	184
Şekil 4.76. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri	184
Şekil 4.77. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri	185
Şekil 4.78. Östenit NiTi üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri	185
Şekil 4.79. Östenit NiTi üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri	186
Şekil 4.80. Martenzit NiTi üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri.....	186

Şekil 4.81. Martenzit NiTi üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri.....	187
Şekil 4.82. Martenzit NiTi üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri.....	187
Şekil 4.83. Östenit NiTi üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri.....	188
Şekil 4.84. Östenit NiTi üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri	188
Şekil 4.85. Östenit NiTi üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri	189
Şekil 4.86. Temas basınç değeri grafiği (4 model için)	190

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Dört ana ortodontik tel alaşım tipinin bileşimleri ve mekanik özelliklerinin karşılaştırılması.....	47
Çizelge 3.1. NiTi'nin kompozisyonu (% ağırlık)	78
Çizelge 3.2. NiTi'nin fiziksel özellikleri	78
Çizelge 3.3. NiTi'nin mekanik özellikleri	79
Çizelge 3.4. Mikro Ark Oksidasyon sistemine ait teknik değerler	80
Çizelge 3.5. MAO kaplama parametreleri	81
Çizelge 3.6. SBF hazırlanmasında kullanılan reaktifler ve miktarları	86
Çizelge 3.7. Kan plazması ve SBF iyon konsantrasyonu ilişkisi.....	86
Çizelge 3.8. Kullanılan yapay tükürük kompozisyonu.....	87
Çizelge 3.9. Çalışmamızda kullanılan materyallerin değerleri.....	94
Çizelge 4.1. MAO ile oluşturulan kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri	103
Çizelge 4.2. MAO ile oluşturulan kaplamaların sertlik ve elastiklik modülü değerleri	104
Çizelge 4.3. NiTi taban malzeme, MAO ile TiO ₂ kaplanmış NiTi malzeme ve Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin yapay vücut sıvısı, cola ve yapay tükürük <i>Ecorr</i> ve <i>Icorr</i> değerleri.....	129
Çizelge 4.4. SBF içinde 7, 14 ve 21 gün bekletilen NiTi alaşım numunelerin ağırlıklarındaki değişim çizelgesi	132
Çizelge 4.5. SBF içinde 7, 14 ve 21 gün bekletilen MAO kaplanmış NiTi alaşım numunelerin ağırlıklarındaki değişim çizelgesi	135
Çizelge 4.6. SBF içinde 7, 14 ve 21 gün bekletilen Nano Ag ilaveli MAO kaplanmış NiTi alaşım numunelerin ağırlıklarındaki değişim çizelgesi.....	138
Çizelge 4.7. SBF içerisinde 7,14 ve 21 gün bekletilen NiTi, MAO kaplı NiTi ve nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi alaşımlarının Ni ve Ag miktarları.....	141
Çizelge 4.8. NiTi taban malzeme, MAO ile TiO ₂ kaplanmış NiTi malzeme ve Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin antibakteriyel özelliklerin belirlenmesi.....	143
Çizelge 4.9. NiTi şekil hafızalı alaşımın dönüşüm sıcaklıkları ve ısıları	148

Çizelge 4.10. MAO kaplanmış NiTi şekil hafızalı alaşımın dönüşüm sıcaklıkları ve ısıları	149
Çizelge 4.11. Nano Ag ilaveli MAO kaplanmış NiTi şekil hafızalı alaşımın dönüşüm sıcaklıkları ve ısıları.....	151
Çizelge 4.12. Modelleme ve analiz için kullanılan deneysel değerler.....	156
Çizelge 4.13. Von Mises gerilme değerleri	164
Çizelge 4.14. Von Mises toplam gerinim değerleri	171
Çizelge 4.15. Von Mises sürünme gerinimi değerleri	179
Çizelge 4.16. Temas basınç değerleri	189
Çizelge 5.1. Analiz sonucu elde edilen değerler.....	199

1. GİRİŞ

NiTi alaşımları, süperelastisite, şekil hafıza, yorulmaya karşı direnç ve iyi biyouyumluluk gibi eşsiz mekanik özelliklerinden dolayı ortodonti, kardivasküler ve ortopedi gibi biyomedikal uygulamalarda son yirmi yıl içerisinde en etkili olarak kullanılan metalik malzemedir (Poon *et al.* 2005; Xu *et al.* 2009; Wang *et al.* 2011). Nitinol, nikel ve titanyumun eşatomlu intermetalik bileşikler ailesindendir. “Nitinol” ismini oluşturduğu atomlardan ve ilk keşfedildiği kurumun adını oluşturan kelimelerin baş harflerinden alır (Nickel-Titanium, Naval Ordnance Laboratory). Nitinolün Amerikan Ordusunun araçlarında kullanılmaya aday malzeme olan nikel ve titanyumu araştıran William J. Beuhler tarafından keşfedildiği inanılmaktadır (Brantley *et al.* 2001). Bu malzemeler, makine-teçhizat ve yapı malzemeleri, medikal aygıtlar ve araçlar gibi endüstriyel ve tıbbi uygulamaların yanısıra; elektronik aygıtlar, uzay araçları gibi ileri düzey uygulamalarda ve süperelastik gözlük çerçeveleri, telefon antenleri gibi günlük hayatı kolaylaştıran birçok üründe kullanılmaktadır. Son yıllarda robotik alanında yapılan uygulamalar da yaygınlaşmaktadır (Bazochaharbakhsh 2011).

NiTi alaşımının ortopedide geniş bir çerçevede kullanımına başlanmadan önce, insan vücudunda Ni^{+} iyonların zararlı dışa-yayınım probleminin üstesinden gelinmelidir (Poon *et al.* 2005; Poon *et al.* 2006). NiTi alaşımları, insan vücuduna yayıldığında alerji riskini tetikleyen ve ters reaksiyon gösteren yüksek nikel içeriğinden dolayı halen daha tartışmalı bir biyomalzemedir (Xu *et al.* 2008). Ayrıca özellikle bayanlarda nikel olan potansiyel alerjik reaksiyon Nitinolün insan vücuduna yerleştirilmesi açısından problem taşır. Nikelin yüzey tabakasındaki metalik ve oksit formunun varlığı üzerinde düşünülmesi gereken bir durumdur. Nikelin oksit formuyla karşılaştırıldığında, elementel nikel vücut sıvıları içerisinde daha fazla iyonize olur. Nitinol numuneleri üzerinde Nikel iyon salınımının miktarı ve oranı; zamanın ve yüzey iyileştirme yöntemlerinin bir fonksiyonudur (Bazochaharbakhsh 2011). NiTi şekil hafızalı alaşımların nikel içeriklerinden dolayı elverişsiz doku reaksiyonlarına sebep olabilir. Oksitlendirilmiş NiTi alaşımında koruyucu titanyum oksit tabakası metalik alaşımı çevresinden ayırır ve bu şekilde biyouyumluluk sağlanır (Habijan *et al.* 2011).

Bir alaşımın özel durumu incelendiğinde, alaşımın kendisinin, aşınma ve korozyonla kaybettiğı her bir bileşenin alerjik, toksik ve kanserojen etkileri incelenmelidir. Titanyumun yüksek oranda biyouyumlu olduğu Nikelin ise biyouyumlu olmadığı ve toksik özellik gösterdiği bilinmektedir. Nikel çok güçlü bir alerjendir ve diğerk metal ve alaşımlardan çok daha büyük oranda duyarlılığa sahiptir. Nikel metali, nikel sülfid, nikel oksit ve nikel karbonat insanlar için kesinlikle kanserojendir (Arndt *et al.* 2005).

Literatüre bakıldığında, nikel-titanyum alaşımından oluşan metal ortodontik tel ağıza takıldığında ağız mukozasında şişmeye, ağrıya ve döküntüye yol açtığı anlaşılmaktadır. Dental bir hastada nikel reaksiyonu 1:100 oranında görölmektedir. Bu sorunu aşabilmek için metal malzemeyi kaplama yoluna gidilmektedir. Bu anlamda ortodontik tedavide nikel iyon salınım miktarının bilinmesi büyük önem arz etmektedir (Petoumeno *et al.* 2008).

Huang *et al.* (2003) yaptıkları çalışmada farklı asitlik değerlerine sahip yapay tükürük içerisinde farklı NiTi ortodontik tellerin Ni iyon salınımlarını incelemişlerdir. NiTi'den ayrılan Ni ve Ti iyonlarının miktarını atomik adsorpsiyon spektrofotometre ile tespit etmişlerdir. Yüzey morfolojisi ve pürüzlölük değerleri korozyon değerleri ile ilişkilendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında üretici, pH oranı ve daldırma oranının Ni ve Ti iyonlarının salınımında önemli bir role sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Bütün testlerden elde edilen sonuçlar göstermiştir ki; alerji riskini tetikleyebilecek salınan Ni iyonları miktarı kritik değerin ve diyetle alınan seviyenin altındadır.

Arndt *et al.* (2005) yaptıkları çalışmada yedi adet nikel titanyum, bir adet titanyum molibden, bir aadet kobalt krom ve üç adet paslanmaz çelik telin gerçek şartlar altında korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Yapay tükürükteki korozyonla birlikte bozulma potansiyelini belirlemek için potansiyostatik test ile yapay tükürük ve laktik asitte statik daldırma testi yapılarak mekanik, termal ve her iki testin birleştirildiğı bir çalışma yürütmüşlerdir. Sonuç olarak; Nikel iyon salınımının yüzeydeki nikel iyon konsantrasyonu ile süperelastik bulk malzemedeki iyon konsantrasyonu oranı aynı miktarda olduğunda azaltılabileceğı belirlenmiştir.

Poon *et al.* (2006) bu çalışmada, karbon plazma daldırma iyon implantasyon yöntemini kullanarak NiTi alaşımının korozyon direncini artırmaya çalışmışlardır. Yapay vücut sıvısında yapılan analizlerde iyon-karıştırılmış amorf karbon kaplama üretimiyle elde edilen karbon iyon implantasyonunun ya doğrudan ya da zorla Ni iyon salınımını engellediğini belirlemişlerdir.

Ohgoe *et al.* (2006) nikel titanyum alaşımı ortodontik tellerin üzerine korozyonu ve nikel iyon salınımını engellemek için ark deşarj iyon kaplama işlemini kullanarak elmas benzeri carbon (DLC) film oluşturmuşlardır. Nikel iyon salınımını gözlemlemek için NiTi numuneleri 5 gün boyunca 85°C sıcaklıkta fizyolojik tuzlu su içerisinde bekletmişlerdir. Mikro-dalga ile indüklenen plazma akış kütle spektroskopisi kullanılarak DLC film kaplanmış numunelerin nikel iyon salınım oranını 50 ppb olarak tespit etmişlerdir. DLC film kaplamanın nikel iyon salınım miktarını %80 oranında azalttığı sonucuna varmışlardır. DLC filmlerin nikel iyon salınım problemini azaltmada uygun olduğunu belirlemişlerdir.

Petoumenou *et al.* (2009) nikel aşırı duyarlılığı olan 18 ortodontik hasta üzerinde yaptıkları incelemede, NiTi tellerin tükürük içerisinde nikel konsantrasyonunu artırıp artırmadığını incelemişlerdir. NiTi numuneleri yerleştirdikten sonra önemli derecede nikel artışının olduğunu gözlemlemişlerdir.

Huan *et al.* (2013) yaptıkları çalışmada mikro ark oksidasyon yöntemiyle oksitlendirilen NiTi yüzeylerinde, numunelerin kaynayan suda yaşlandırılmasıyla Ni iyon salınımının etkilerini incelemişlerdir. Üç farklı oksit tabakası hazırlamışlar ve mikro ark prosesini takiben çeşitli sürelerde kaynayan suda yaşlandırma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak oksitlendirilmiş gözenekli yüzeylerin kaynayan suda yaşlandırılmasıyla nikel iyon salınımının önemli ölçüde azaldığı sonucuna varmışlardır. Potansiyodinamik test sonucunda yaşlandırma tedavisinin oksitlendirilmiş malzemelerin korozyon direncini geliştirdiği sonucuna varmışlardır.

NiTi alaşımlarının korozyon direncini artırmak ve Ni iyonlarının yayılımını engellemek için literatürde birçok yüzey modifikasyon tekniği kullanılmıştır. Termal oksidasyon, lazer yüzey işlemi, sol-jel metodu ve anodik oksidasyon bu işlemler arasındadır. Herbir tekniğin farklı esasları ve sınırlandırmaları vardır (Xu *et al.* 2008).

Mikro ark oksidasyon (MAO) tekniği geleneksel anodik oksidasyon teknolojisi tabanlı yeni bir yüzey iyileştirme tekniğidir (Mu and Han 2008). Modern bilimsel literatürde yaygın olarak “plazma elektrolitik oksidasyon”, mikro-plazma oksidasyon” ve “anodik kıvılcım biriktirme” olarak adlandırılır. Ti, Al, Mg ve diğer alaşımların yüzeyinde elektrokimyasal olarak oksit seramik kaplama tabakası oluşturarak gözenekli ve homojen dağılımlı bir yapı elde etmemizi sağlar (Filho 2006; Xu *et al.* 2009). MAO oda sıcaklığında yapılan bir işlemdir ve karmaşık geometriler üzerinde homojen dağılımlı bir kaplama tabakası oluşturur (Xu *et al.* 2009). Bu elektrokimyasal teknoloji, yüksek gerilim altında elektrolit çözelti içerisinde bir plazma ark deşarjı kullanılarak elde edilir (Huang *et al.* 2007) ve korozyon, aşınma direncini ve çeşitli fonksiyonel özellikleri geliştirmek için kullanılmaktadır. Aynı zamanda ekonomik, çevre dostu ve yüksek verime sahiptir (Wang *et al.* 2004).

Mikro ark oksidasyon (MAO) son yıllarda incelenmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. İlk defa 1930 yılında çalışılmış ve daha sonra 1960’ta başarılı bir şekilde MAO işlemiyle kadmiyum anot üzerine kadmiyum niobat biriktirilmiştir. Vakum tabanlı plazma işlemleriyle karşılaştırıldığında MAO işlemi görülebilir bir işlem olması ve atmosferik bir çalışma ortamında olmasından dolayı tercih edilmektedir (Wei *et al.* 2007). Bu zamana kadar mikro ark oksidasyon yöntemiyle oluşturulan filmler ağırlıklı olarak biyoyumluluk uygulamalarında kullanılmıştır (Wan *et al.* 2007).

Song *et al.* (2004) çalışmalarında mikro ark oksidasyon yöntemiyle oksitlenmiş titanyum numunelerin üzerine biyomimetik apatit kaplamaları ve yapay vücut sıvısı içerisinde apatit oluşum yeteneğini incelemiştir. Titanyum üzerine titanyum tabanlı filmler mikro ark oksidasyon yöntemini kullanarak hazırlanmıştır. B-gliserofosfat ihtiva eden disodyum pentahidrat tuzu (b-GP) ve kalsiyum asetat monohidrat (CA)’dan oluşan

elektrolitik çözelti içerisinde çeşitli voltajlar (250-500 V) uygulayarak kaplamayı elde etmişlerdir. Titanyum numuneler üzerinde Ca ve P içeren makro gözenekler elde etmişlerdir. Ca ve P içerikli faz, morfoloji ve filmlerin kalınlığının büyük oranda uygulanan voltaja bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Ca ve P içeren titanyumun apatit oluşumuna benzer bir oluşum gösterdiğini farketmişlerdir. Sonuç olarak Ca ve P içeren mikro ark oksidasyon yöntemiyle oksitlendirilmiş titanyum implantların, SBF içerisinde kemiğe benzer apatiti oluşturma (biyoaktiflik) yeteneğinin olduğunu belirlemişlerdir.

Wang *et al.* (2004) Ti6Al4V alaşımı üzerine mikro ark oksidasyon yöntemini kullanarak $(\text{NaPO}_3)_6\text{-NaF-NaAlO}_2$ elektroliti içerisinde galvanostatik sistemde seramik kaplama oluşturmuşlardır. İşlem süresinin uzamasıyla birlikte, kaplama büyümesi belli bir noktadan sonra pürüzlülüğün arttığı tespit edilmiştir.

Liu *et al.* (2005) yaptıkları çalışmada mikro ark oksidasyon yöntemini kullanarak kalsiyum gliserofosfat (Ca-GP) ve kalsiyum asetat (CA) içeren elektrolit içerisinde doğru akım güç kaynağı kullanarak titanyum alaşımını oksitlendirmişlerdir. MAO yönteminin titanyum üzerinde Ca ve P içeren seramik kaplamalar oluşturmada uygun olduğunu ve bu filmlerin yüzeylerinin gözenekli ve sert bir yapıya sahip olduğunu beyan etmişlerdir.

Chen *et al.* (2006) elektrokimyasal oksidasyon metodu olan mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemiyle gözenekli bir hidroksiapatit içeren titanyum filmi hazırlamışlardır. XRD sonuçlarına göre, gözenekli kaplamanın anataz, rutil ve hidroksiapatitten oluştuğunu ve düzensiz bir yapıya sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bu tür MAO filmlerinin dental implantlar ve yapay kemik eklemleri gibi önemli medikal uygulamalarda kullanılması umulmaktadır.

Xin *et al.* (2006) alüminyum alaşımı üzerinde mikro ark oksidasyon yöntemiyle seramik bir kaplama üretmişlerdir. Kaplamanın yoğunluğu, gözenekliliği, termal özellikleri ve yapışma mukavemetini incelemişlerdir.

Titanyum alaşımları yüksek sıcaklıklarda oksijenle oksitleri oluşturmak için oldukça aktiftir ve şiddetle tepkime verme eğilimindedir. Oksitlenmiş NiTi tabakasının kalınlığı ve yapısı NiTi tel çekme işlemi esnasında önemli bir rol oynar. Oksitlenmiş NiTi alaşımının davranışı hakkında çok az bilgi olduğu bilinmektedir (Chu *et al.* 1996).

Wan *et al.* (2007) yaptıkları çalışmada iyon demeti yardımıyla titanyum numuneleriyle TiN filmini oluşturmuşlar ve Na_3PO_4 elektrolit çözeltisi içerisinde mikro ark oksidasyon yöntemiyle TiN filmi üzerinde anataz TiO_2 filmini oluşturmuşlardır.

Xu *et al.* (2008) yaptıkları çalışmada alüminat çözeltisi içerisinde mikro ark oksidasyon yöntemiyle NiTi alaşımları üzerine Al_2O_3 kaplamışlardır. Kaplanmış numunelerin korozyon dayanımının kaplanmamış numunelere oranla iki kat daha yüksek olduğunu saptamışlardır. Kaplama sadece Al_2O_3 kristal fazından oluşmuştur. Çalışmalar biyomedikal uygulamalarda Al_2O_3 kaplanmış NiTi alaşımının biyouyumlu olduğunu göstermiştir.

Xu *et al.* (2008) yaptıkları çalışmada mikro ark yöntemiyle sabit akım modunu kullanarak biyomedikal NiTi alaşımı üzerine seramik kaplamalar hazırlamışlardır. İncelemede farklı MAO işlem sürelerinde kaplamanın mikroyapısı, element dağılımı ve faz kompozisyonunu incelemişlerdir. MAO işlem süresinin artmasıyla kaplamalarda yoğunluk artışı ve kaplama kalınlığında düşme gözlemlemişlerdir. Kaplamanın korozyon direncinin kaplanmamış numunelere oranla iki kat fazla olduğunu görmüşlerdir.

Xu *et al.* (2009) *et al.* yaptıkları çalışmada MAO metodunu kullanarak NiTi alaşımı üzerine Ca ve P içeren kaba ve gözenekli Al_2O_3 kaplamasını üretmişlerdir. Elde ettikleri XRD sonuçlarına göre kaplama özellikle c- Al_2O_3 kristal fazından oluşmaktadır ve c- Al_2O_3 kristalinin miktarı işlem süresinin artmasıyla artmaktadır. İşlem süresince kaplama yüzeyindeki mikro gözeneklerin sayısının azaldığı fakat mikroporlarının boyutunun arttığı sonucuna varmışlardır. Aynı zamanda hem kaplama kalınlığı, hem de yüzey pürüzlülüğünün arttığını belirlemişlerdir. Kaplanmış NiTi alaşımının korozyon

direncinin kaplanmamış NiTi alaşımından büyüklük olarak yaklaşık iki kat fazla olduğunu saptamışlardır. Kaplanmış numuneler için, korozyon direnci işlem süresinin artmasıyla birlikte artmıştır. Kaplanmış Ni iyon salınım konsantrasyonunun kaplanmamış numunelere göre çok daha az olduğu sonucunu elde etmişlerdir.

Liu *et al.* (2009) yaptıkları çalışmada mikro ark oksidasyon metoduyla darbeli çift kutuplu güç kaynağını kullanarak biyomedikal NiTi alaşımı üzerine koruyucu bir kaplama oluşturmuşlardır. Oluşturulan kaplamanın aşınma direncinin kaplanmamış malzemeden dokuz kat daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir.

Liu *et al.* (2010) yaptıkları çalışmada mikro ark oksidasyon işleminin biyomedikal NiTi alaşımı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. MAO işlemi görmüş NiTi gözenekli bir mikroyapısı olduğu, yüzeyinde sadece γ -Al₂O₃ fazı olduğunu gözlemlemişlerdir. Mikro ark oksidasyonla hazırlanmış seramik kaplamanın belirli atomik konsantrasyonlarda Al, Ti, Ni, O ve P'den oluştuğu görülmüştür. MAO işlemi görmüş NiTi numunelerin biyomimetik kaplanmasını görebilmek için yapay vücut sıvısında 14 gün bekletmişlerdir. Al₂O₃ kaplanmış numunelerin mükemmel olarak apatit oluşturduğunu tespit etmişlerdir.

Huan *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada Na₃PO₄ çözeltisi içerisinde mikro ark oksidasyon yöntemini kullanarak biyomedikal uygulamalar için gözenekli NiTi yüzeyler üretmeye çalışmışlardır. Elde ettikleri kaplamayı daha önce aynı şartlarda elde ettikleri NaAlO₂/NaPO₂H₂ sonuçları ile karşılaştırmışlardır. Alt mikron boyutlu gözeneklere sahip yüzeyleri 300 V'de Na₃PO₄ elektroliti içerisinde elde edebilmişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda mikro ark oksidasyon yöntemiyle NiTi'nin biyoyumluluk özelliği kazanabileceği sonucuna varmışlardır.

Siu *et al.* (2013) çalışmalarında mikro ark oksidasyon yöntemini kullanarak NiTi alaşımını, sodyum sülfat ve sodyum hidroksit çözeltisi kullanarak oksitlendirmişlerdir. Potansiyodinamik test sonucunda oksitlenmiş NiTi alaşımının korozyon direncinin

arttığını gözlemlemişlerdir. NiTi'nin apatit oluşturma yeteneği olduğu sonucuna varmışlardır.

Yukarıdaki çalışmalarda NiTi alaşımı üzerinde MAO yöntemiyle farklı tür kaplamalar üretilmiştir. NiTi üzerine MAO yöntemiyle titanyum oksit seramik kaplama yapılan çok az çalışma vardır.

Wang *et al.* (2011) yaptıkları çalışmada mikro ark oksidasyon yöntemini kullanarak H_3PO_4 elektroliti içerisinde DC güç kaynağı kullanarak biyomedikal NiTi alaşımı üzerine titanyum oksit seramik kaplama oluşturmuşlardır. Kaplama yüzeyi tipik gözenekli ve pürüzlü mikro ark oksidasyon yüzeyinde olmuştur. XPS analaizleri kaplamanın O, Ti, P ve eser miktara nikelden oluştuğunu göstermiştir. Yapılan kaplamanın adezyonunun ve eğilme dayanımının çok iyi olduğu anlaşılmıştır. Yapay vücut sıvısı içerisinde $37^\circ C$ 'de yaptıkları potansiyodinamik test sonuçlarına göre kaplanmış numunenin korozyon direncinin, kaplanmamış numuneye göre çok iyi olduğu sonucuna varmışlardır.

Wang *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada NiTi alaşımı üzerine H_2SO_4 elektrolitinde MAO yöntemiyle titanyum oksit kaplamışlardır. Bu kaplama sonucunda elde ettikleri XPS analizlerinde kaplamanın O, Ti ve eser miktarda nikelden oluştuğunu ve taban malzemeye karşılaştırıldığında nikel oranının büyük oranda azaldığını belirlemişlerdir. Yapay vücut sıvısı içerisinde $37^\circ C$ 'de yaptıkları potansiyodinamik test sonuçlarına göre MAO kaplanmış NiTi numunelerin korozyon direncinin önemli ölçüde artmıştır. Yapay vücut sıvısında 28 gün bekletilen numune yüzeylerinin tamamen kemik-benzeri bir yapı olan apatit ile kaplandığını belirlemişlerdir. MAO kaplamasının NiTi alaşımlarının biyoaktifliğini artırmada önemli bir yöntem olduğu sonucuna varmışlardır.

Wang *et al.* (2015) NiTi alaşımı üzerine Ca ve P içeren elektrolitle MAO yöntemiyle TiO_2 kaplamışlardır. XPS analizi, kaplamanın Ti, O, C, Ca, P ve eser miktarda Ni'den oluştuğunu göstermiştir. NiTi alaşımı ile karşılaştırıldığında kaplamanın çok az miktarda Ni içerdiğini belirlemişlerdir. MAO kaplanmış ve kaplanmamış NiTi

numunelerine yapay vücut sıvısı içerisinde 37°C’de potansiyodinamik polarizasyon testi uygulamışlardır. MAO kaplanmış numunelerin kaplanmamış numunelere oranla korozyon direncinin daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

Mikro ark oksidasyon yöntemiyle elde edilen gözenekli yapı kemikle uyum (osseointegrasyon) açısından iyi olmasına karşın, bakteri oluşumuna zemin hazırlayabilmektedir. Bu nedenle oksitlenmiş yüzeylere antibakteriyel özellik kazandırmak gerekmektedir. Yaygın olarak inanılır ki bakteriyel ilk adezyonu engellemek için mikrobiyal biyofilm oluşturmak gerekmektedir (Zhang *et al.* 2013). Bu yüzden yıllardır, antibakteriyel olarak kullanılan gümüş, mikro ark oksidasyon işleminde kullanılan elektrolite gerekli oranda katılarak yüzeye antibakteriyel özellik kazandırmasına yönelik bir takım çalışmalar yürütülmüştür (Havıtcıoğlu 2011). MAO biyoaktif TiO₂ kaplamalar için en etkili ve en uygun yöntem olarak öne çıkmaktadır. Birkaç çalışma da MAO işleminin antibakteriyel biyofilm oluşturmak için uygulanabilir olduğunu ortaya koymaktadır (Zhang *et al.* 2013).

Song *et al.* (2008) mikro ark oksidasyon yöntemini kullanarak titanyum numuneler üzerine gümüş (ya da platin) içeren kalsiyum fosfat (hidroksiapatit) ve trikalsiyumfosfat (a-TCP) kaplamalar oluşturmuşlardır. Antibakteriyel davranışı ve hücre zehirlleme etkisini (sitotoksite) in vitro olarak değerlendirmişlerdir. Titanyum numuneler, 0.04 mol. L⁻¹ B-gliserofosfat disodyum tuzu pentahidrat (C₇H₇Na₂O₆P.5H₂O, b-GP) ve 0,4 mol.L⁻¹ kalsiyum asetat monohidrat ((CH₃COO) 2Ca H₂O, CA) içeren elektrolit içerisinde oksitlendirmişlerdir. Gümüşü ve Platini sisteme AgNO₃ (ya da CH₃COOAg) ve H₂PtCl₆ formlarında ve sırasıyla 0.00003-0.004 ve 0.00001-0.0002 konsantrasyonlarında ilave etmişlerdir. Gümüş ve Platin içeren ön maddelerin elektrolite ilavesi, kalsiyum fosfat oluşumu için uygulanan voltajın önemli ölçüde azalttığını belirlemişlerdir. Düşük Ag ve Pt ön madde konsantrasyonlarında oksitlendirdikleri MAO kaplamaların sitotoksite göstermediğini belirlemişlerdir. Ag içeren çözeltilerden elde edilen kaplamaların Ag ön maddesinin konsantrasyonuna bakılmaksızın in vitro antibakteriyel aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Pt içeren çözeltide belirgin hiçbir antibakteriyel aktivite gözlemlenmemişlerdir. Nitekim biyolojik uyumlu ve antibakteriyel

etkinliğe sahip kalsiyum fosfat kaplamaların elektrolit çözeltisi içinde düşük Ag içeren MAO yöntemiyle başarılı bir şekilde elde edilebileceği sonucuna varmışlardır.

Necula *et al.* (2009) yaptıkları çalışmada Ti6Al7Nb biyomedikal malzemesine, yine mikro ark oksidasyon tekniğini kullanarak 0.02 M kalsiyum asetat ve 0.15 M kalsiyum gliserofosfat içeren elektrolit içersine 0 ve 3.0 g.l⁻¹ gümüş nano partiküller ilave etmişler ve *S. aureus* bakterisine karşı antibakteriyel özelliğini incelemişlerdir. Ca ve P içeren gözenekli TiO₂ kaplamanın, gözenek çapını 3 µm olarak ölçmüşlerdir. Sonuç olarak TO-Ag kompozit kaplamanın 24 saatlik zaman dilimi içerisinde antibakteriyel özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Li *et al.* (2011) ileri ultrasonik mikro ark oksidasyon (UMAO) teknolojisini kullanarak titanyum alaşımı üzerinde Ca, P, ve Ag antibakteriyel kaplamaları, elektrolit içersine insan kemiğinin güvenlik değerine uygun miktarda AgNO₃ ilavesiyle elde etmişlerdir. Titanyum alaşımı üzerinde Ag ile birlikte olan biyokaplamaların antibakteriyel özelliği ve kemik oluşum yeteneğinin daha iyi olduğunu belirlemişlerdir.

Bayati *et al.* (2011) yaptıkları çalışmada ticari titanyum (Grade II) numunelerini mikro ark oksidasyon işlemini kullanarak elektrolit içersine 5 g.l⁻¹ AgNO₃ ilave ederek içerisinde gümüş olan oksit bir tabaka oluşturmuşlardır. Elde ettikleri AgTiO₂ nanoyapılı tabakalar, anataz ve rutil fazdan oluşmaktadır. Anataz fazının kristal boyutunu 350 ve 500 V altında büyüyen tabakalar için sırasıyla 27.6 ve 21.8 nm olarak belirlemişlerdir. Titanyum kafesine gümüşle müdahale edildikten sonra, bant aralığının önemli ölçüde daraldığını belirlemişlerdir.

Zhang *et al.* (2012) Ag nanopartiküller içeren TiO₂ kaplamaları saf titanyum üzerinde mikro ark oksidasyon yapmışlar ve oksidasyondan sonra Ag'yi iyon implantasyon ile dop etmişlerdir. Çalışmanın sonucunda titanyuma antibakteriyel özellik kazandırmada mikro ark oksidasyon ve iyon implantasyonun uygun olduğu vurgulanmıştır.

Salami *et al.* (2012) en önemli metal oksit fotokatalistlerinden biri olan TiO_2 'in bant aralık enerjisini azaltmak ve fotokatalitik performansını artırmak için umut verici çözüm olarak metalik türleri dop etmişlerdir. Çalışmalarında mikro ark oksidasyon tekniğini kullanarak Ag dop edilmiş TiO_2 gözenekli tabakaları büyütmüşlerdir. Tabakaların fotokatalitik etkinliğini metilen mavisi ve 4-klorofenol çözeltisinin yanısıra, benzen gazı gibi farklı malzemeleri kullanarak incelemişlerdir. Morötesi ve görünür ışık altında Ag katkılı tabakaların sulu kirleticileri ayrıştırmak için daha elverişli bir potansiyel sergilediğini saptamışlardır. Morötesi ışık altında, katkılı tabakaların gaz fazındaki kirleticiler ayırmak için yararlı olduğu belirlenmiştir.

Necula *et al.* (2012) çalışmalarında mikro ark oksidasyon tekniğini kullanarak Ti6Al7Nb biyomedikal alaşımı üzerine çeşitli konsantrasyonlarda gümüş nano parçacıklar ilave ederek gözenekli bir yapıda TiO_2 kaplamalar elde etmişlerdir. Bu çalışmayı insan kemik dokusu (osteoblast) hücre hattını kullanarak kaplamaların sitotoksitesini ve *Staphylococcus aureus*'a karşı bakteri aktivitesini belirlemek için yapmışlardır. 0.02 M kalsiyum asetat ve 0.15 M kalsiyum gliserofosfat içeren elektrolit içerisine 0, 0.3 ve 3.0 gl^{-1} gümüş nano partiküller ilave edilmiştir. Ag içeren bütün yüzeylerin antibakteriyel özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir. İnsan osteoblast hücresinde 5 gün ve yedi gün bekletilen 0 Ag, 0.3 Ag ve 3.0 gl^{-1} Ag içeren numunelerden yalnızca 3.0 gl^{-1} Ag içeren numunelere sitotoksik etki gösterdiği belirlenmiştir.

NiTi alaşımlarının mekanik özellikleri ve dönüşüm davranışları soğuk şekil değiştirme, ısı çevrim, nikelce zengin fazın yaşlandırılması ve üçüncü bir elementin eklenmesi gibi termomekanik işlemlerle değiştirilip geliştirilebilir (Otsuka and Ren 2005).

Zamponi *et al.* (2007) sıçratma yöntemiyle $\text{Ni}_{51-x}\text{Ti}_{49}\text{Ag}_x$ ($1 < x < 9$) kimyasal bileşimi elde etmişlerdir. Yaptıkları karakterizasyonlar sonucu üç fazlı filmin martenzitik dönüşüm sıcaklığının iki fazlı NiTi ile pek fark oluşturmadığı sonucunu elde etmişlerdir. Gümüşün alaşım içerisine neredeyse saf gümüş çöktürmeleri olarak birleşmiş olduğu sonucuna varmışlardır.

Zhang *et al.* (2013) yaptıkları çalışmada mikro ark oksidasyon yöntemini manyetik alanda sıçratma ile birleştirerek titanyum üzerine antibakteriyel gümüş ihtiva eden TiO_2 kaplamalar oluşturmuşlardır. Saf titanyum üzerine sıçratmayla biriktirilmiş AgTi tabakası içerisindeki Ag konsantrasyonunu ağırlıkça %13.9 olarak tespit etmişleridir. AgTi tabakası üzerindeki kaplamaları 2.5 ve 8 dk gibi farklı oksidasyon sürelerinde elde etmişlerdir. İyi dağılmış gözeneklerin boyutunun oksidasyon zamanının artmasıyla arttığı belirlenmiştir. Gümüş ihtiva eden 5 dakika süreyle oksitlendirilmiş numunelerin *Escherichia coli* (*E.coli*)'ye karşı mükemmel derecede antibakteriyel özellik gösterdiğini belirlemişlerdir.

Fu *et al.* (2014) yaptıkları çalışmada NiTi alaşımına antibakteriyel özellik kazandırabilmek için sol-jel yöntemini kullanarak NiTi üzerine Ag içeren TiO_2 film (Ag/Ti=3.3 %9.1) kaplamışlardır. Kurutulmuş jellerin termal analizi sonucu %9.1 oranında gümüşün ilavesinin anataz-rutil dönüşüm sıcaklığını 618'den 586°C'ye düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Morfolojik gözlemler sonucunda yüzey pürüzlülüğü ve gümüş ilavesinin TiO_2 filmlerinin yapısal bütünlüğünü geliştirdiğini gözlemlemişlerdir. Ag'nin ilavesinin anataz filmlerin kristal yapısını açık bir şekilde değiştirmede sonucunu elde etmişlerdir.

Sonlu elemanlarda, boyutları ve şekillerinin esnekliği sayesinde, oluşturulan matematiksel modelde tam ve detaylı bir gerilim incelemesi yapıldığında materyallerin gerçek mekaniksel davranışları hakkında detaylı sonuçlar alınabilir. Bilgisayar ortamı dışında başka materyal ve çaba istememesi, bu yöntemin avantajlı olmasını sağlamaktadır. Bu yöntem sayesinde, parametrik değişimlerin (yüzey pürüzlülüğü, kaplama yöntemi, kaplama ile taban malzeme arasındaki etkileşim) etkilerinin incelenme olasılığının olması ve parametreler ile etkiler arasındaki ilişkilerin karşılaştırılması sağlanabilir (Lewis and Ward 1991).

Bu çalışmada literatürden farklı olarak NiTi eş atomlu şekil hafızalı alaşım malzemesi üzerine Mikro Ark Oksidasyon yöntemiyle biyouyumlu TiO_2 seramik kaplaması

retilerek Ni⁺ salınımı engellenmeye ve üretilen kaplamaya nano gümüş ilavesiyle de antibakteriyel duyarlılık özelliği kazandırılmaya çalışılmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Şekil Hafızalı Alaşımlar

Şekil hafızalı alaşımlar, eşsiz mekanik özelliklerinden ve şekil hafızası etkisinden dolayı bir çok alanda kuvvet ve yer değiştirme işleticisi olarak geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.

Şekil hafıza etkisinin keşfine doğru rapor edilen ilk adım 1932 yılında A. Ölander tarafından elde edilmiştir. Au-Cd alaşımın yalancı elastik (pseudoelastik) davranışını keşfedilmiştir. 1938 yılında Greninger ve Mooradion Cu-Zn alaşımın sıcaklığını azaltıp artırarak martenzit fazın oluşumunu ve kayboluşunu gözlemlediler. Martenzit fazın termoelastik davranışıyla yönetilen şekil hafızanın temel olgusu on yıl sonra 1949'da Kurdjumov ve Khandors ve 1951'de Chang ve Read tarafından geniş bir şekilde rapor edilmiştir. 1960'ların başlarında Buehler ve onun çalışma arkadaşları U.S. Naval Ordance Laboratory'de şekil hafızalı malzeme alanında büyük bir buluş olduğu düşünülen eşatomlu nikel ve titanyum alaşımının şekil hafıza etkisini keşfetmişler ve alaşım Nitinol (Nikel Titanyum Naval Ordance Laboratory) olarak isimlendirmişlerdir. Günümüze kadar, onun temel davranışının mekaniği ile ilgili yoğun incelemeler yapılmıştır (Mihalcz 2001).

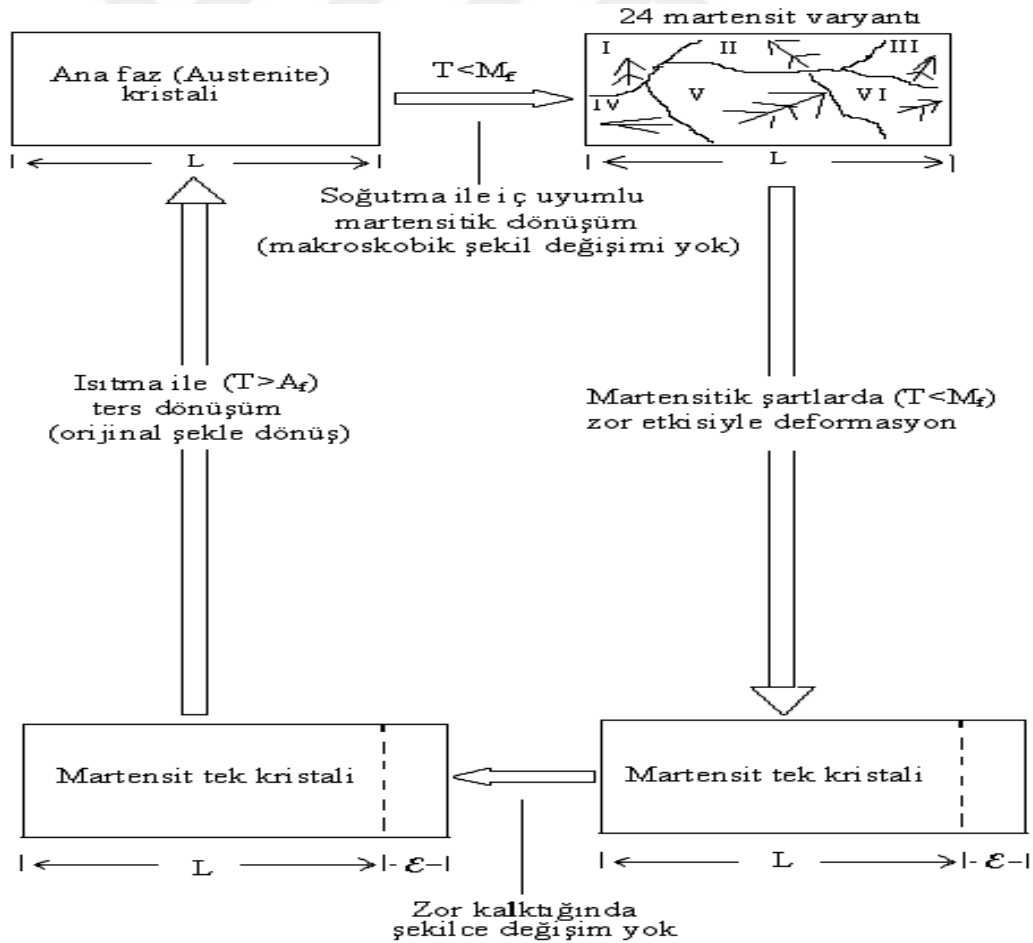
Şekil hafıza etkisi ve süperelastiklik şekil hafızalı alaşımlarda görülen martenzitik dönüşümün kristalografik olarak dönüşümü ile ilgilidir (Yoneyama and Miyazaki 2009).

2.1.1. Şekil hafızalı alaşımlarda şekil hafıza etkisi

Şekil hafızalı alaşımlar, ciddi bir şekilde deforme edildikten sonra orijinal şekillerine geri dönebilen malzemelerdir. Bu malzemeler bir dizi dikkat çekici özelliğe sahiptirler. Bu özellikler eski hacmine geri dönebilmesi için ısıtma ve soğutma sonucunda

süperelastisite, yüksek sönümlenme kapasitesi, kimyasal direnç ve biyouyumluluk gibi gerilme gerinme dönüşümlerini uyaran özelliklerdir. Bu benzersiz özellikler şekil hafızalı alaşımları akıllı ve fonksiyonel malzemeler olarak kullanım potansiyelini artırmıştır. Son zamanlarda şekil hafızalı alaşım ince filmler, mikroeletromekanik sistemler (MEMs) ve biyolojik uygulamalar için yüksek performansa sahip olması açısından umut verici bir malzeme olarak bilinmektedir (Miyazaki *et al.* 2009).

Şekil hafıza olayını kısaca şöyle özetleyecek olursak; ana fazda belirli bir şekle sahip malzemenin martenzitik dönüşüm sıcaklığına kadar soğutulup, dış bir etki ile şeklinin değiştirilmesinden sonra malzemenin sıcaklığının ana faz sıcaklığına çıkarılmasıyla ilk şeklini almasına şekil hafıza olayı denir (Şekil 2.1).



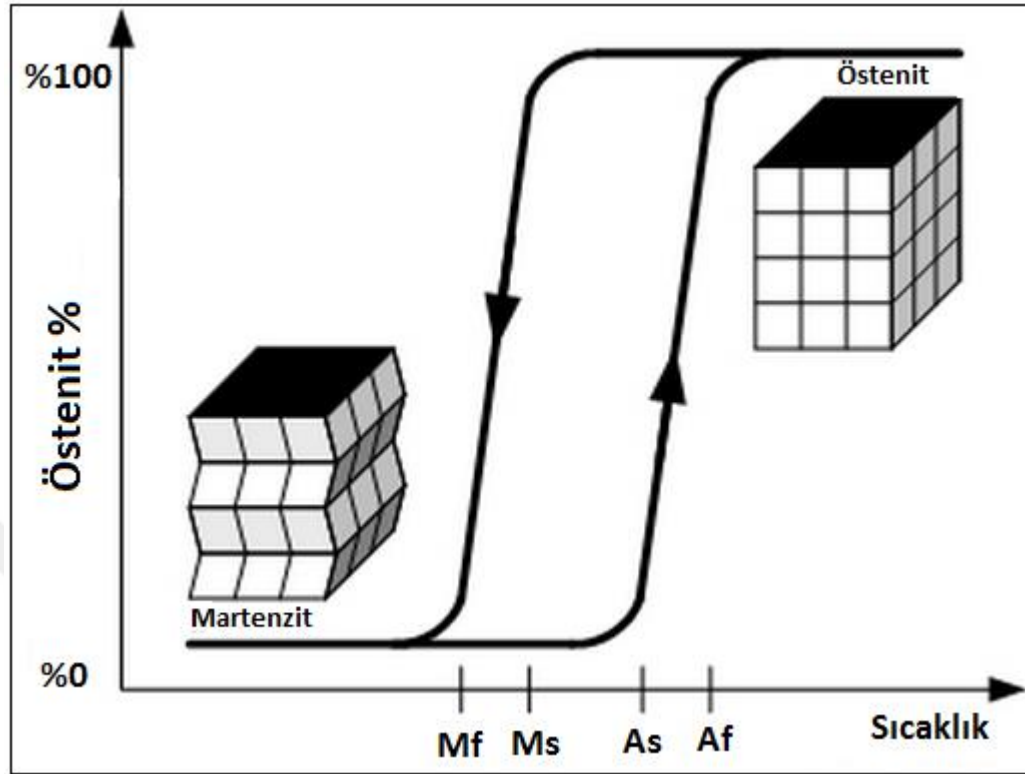
Şekil 2.1. Şekil hafıza olayının şematik gösterimi

2.1.2. Şekil hafızalı alaşımların faz dönüşümleri

Şekil hafızalı alaşımların şekillerini nasıl değiştirdiklerini anlamak için öncelikli olarak faz dönüşümlerini anlamak gerekir. Elektriksel, manyetik, süper iletkenlik-normal iletkenlik gibi iletkenlik geçişleri, östenit-martenzit gibi yapısal geçişler, katı-sıvı ve sıvı gaz geçişlerinin hepsi birer faz dönüşümüdür.

Yapısal faz dönüşümleri yüksek sıcaklık fazında belirli bir kristal yapıda bulunan malzemenin sıcaklık, basınç veya bunların farklı kombinasyonlarının etkisi ile daha düşük enerjili düşük sıcaklık fazındaki farklı bir kristal yapıya dönüşmesidir. Bu yapısal dönüşümler, difüzyonlu ve difüzyonsuz faz dönüşümleri olarak ikiye ayrılır. Herhangi bir metal ya da alaşım atomları, fiziksel bir etki ile sistem içerisinde gelişigüzel yer değiştiriyorsa bu dönüşümlere ‘difüzyonlu yapısal faz dönüşümleri’ denir. Eğer metal veya alaşım sisteminde atomların komşulukları değişmeden sadece kristal yapı değişimi söz konusuysa bu tür dönüşümlere ‘difüzyonsuz yapısal faz dönüşümleri’ denir.

Bir sistem kararlı olmadığı zaman kararlı duruma yönelmeye başlar. Sistemin kararlılığını termodinamik davranışlar belirler. Sabit sıcaklık ve basınçta kapalı bir sistem Gibbs Serbest Enerjisini en alt seviyede tutarak faz ve faz karışımında kararlı bir durumda olur. Sistemin kararlılığını büyük ölçüde sıcaklık, basınç ve kompozisyona ek olarak boşluk, arayer, dislokasyon ve arafaz yüzeyleri gibi kristal kusurlar etkiler. Martenzitik dönüşümler difüzyonsuz dönüşümlerdir. Martenzitik dönüşüm genel olarak; homojen bir kafes deformasyonu ile meydana gelerek yeni bir kristal yapıya izin veren düzenli bir katı-katı faz dönüşümüdür. Burada uzun mesafeli atomik yayılım söz konusu değildir ve kayma benzeri atomik bir yer değiştirme söz konusudur. Atomların yer değiştirme miktarı çok küçük olmasına rağmen hacimsel olarak toplu hareket etmelerinden dolayı makroskobik bir şekil değişimi meydana gelmektedir (Yurtsever 2014).

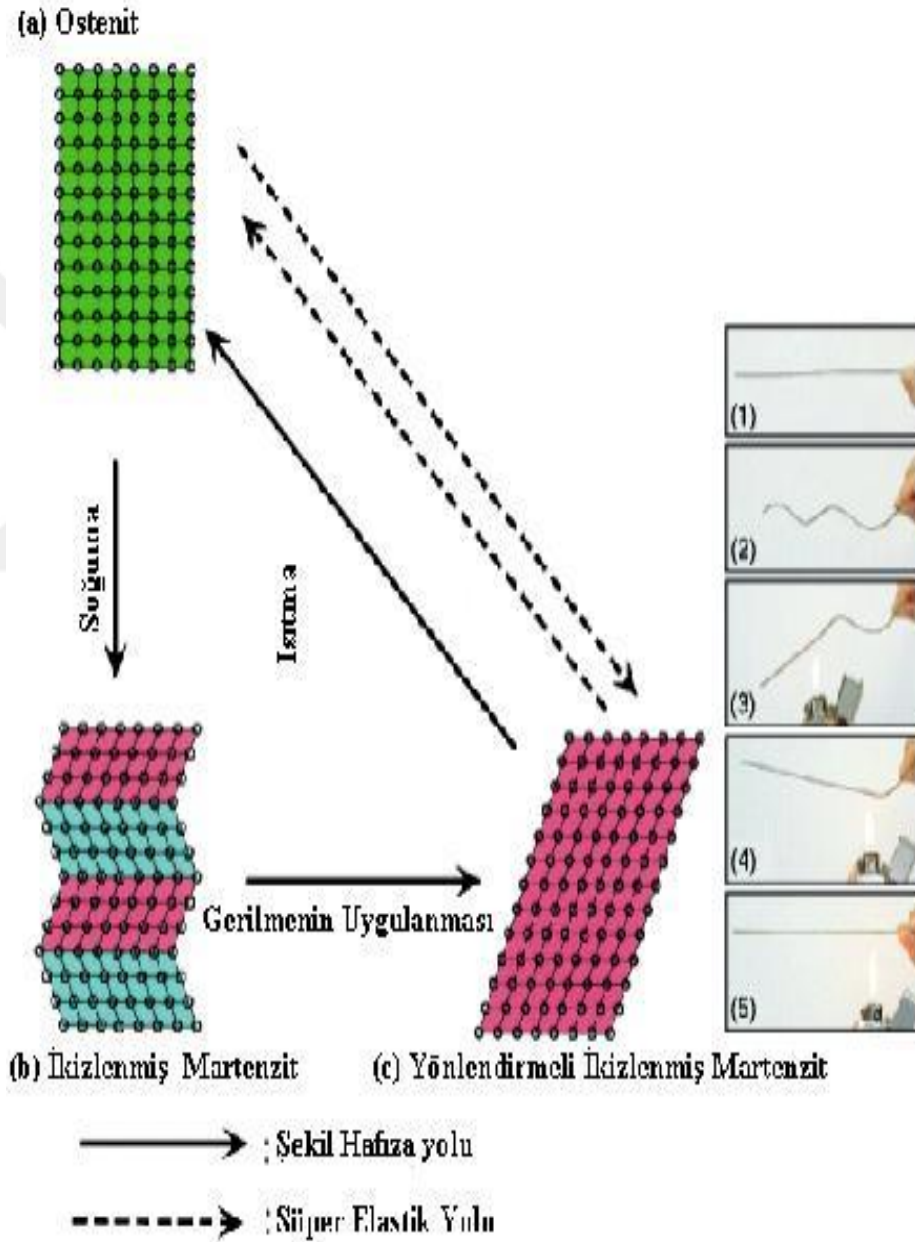


Şekil 2.2. Şekil hafızalı alaşımlarda sıcaklık histerisizi

Bu dönüşümler ana faz olarak adlandırılan ‘yüksek sıcaklık östenit fazı’ ve ürün faz olarak adlandırılan ‘düşük sıcaklık martenzit faz’ olmak üzere iki faza sahiptirler. Bu fazların M_s ve M_f olarak adlandırılan martenzit başlama ve bitiş sıcaklıkları ile A_s ve A_f olarak adlandırılan östenit başlama ve bitiş sıcaklıkları vardır. Bu dönüşümlerde, östenit faz olarak bilinen ana fazın, dönüşüm öncesi kristal yapının dışarıdan sıcaklık, yük veya her ikisinin beraber uygulanmasıyla martenzit faza dönüşmesidir. Şekil 2.2’de H_s olarak adlandırılan faz dönüşümlerinde ısıtma ve soğutma hallerinde dönüşüm sıcaklıkları arasındaki farktır ve histerisiz olarak adlandırılır. Bu farkın küçük olması dönüşüm için gerekli enerjinin az ve dönüşüm yüzdesinde büyük olduğunu gösterir (Aydoğdu 1995).

Martenzitik dönüşümler termoelastik ve termoelastik olmayan dönüşümler olarak ikiye ayrılır. Termoelastik martenzitik dönüşüm, habit düzlemin (östenit ve martenzit fazları arasında habit düzlemi olarak adlandırılan bir invaryant düzlemi) hareketiyle, aynı kimyasal bileşim ve anafazdaki atomik düzeni koruyarak atomların küçük ve uyumlu

hareketiyle ilerler ve kristal yapıdaki değişime ilave olarak habit düzlemde bir kesme deformasyonuna sebep olur. Termoelastik martenzitik dönüşümde plastik deformasyon ikiz oluşumu mekanizması ile meydana gelirken, şekil bellek etkisi göstermeyen alaşımlarda kayma mekanizması ile meydana gelir (Yurtsever 2014).

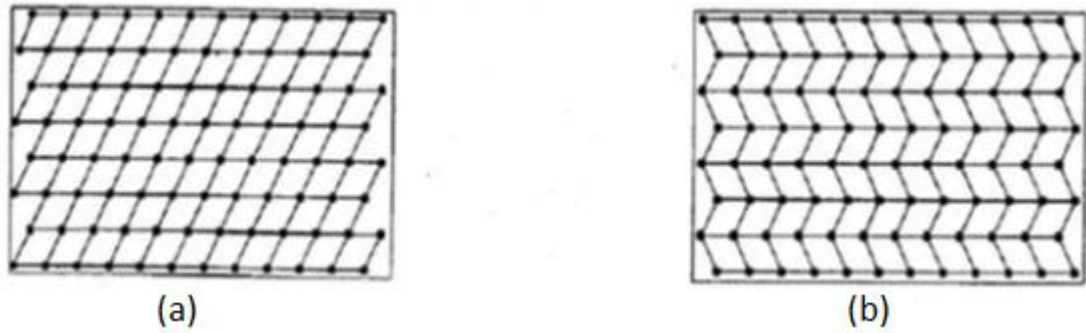


Şekil 2.3. NiTi alaışımının faz dönüşüm davranışı

Şekil 2.4. Şekil hafıza etkisinin gerilme (σ) -gerinme (ϵ) -sıcaklık eğrisi (T)



Şekil 2.5. Kafes deformasyonu ile tamamlayıcı kesme ve ikizlenme kesmesi

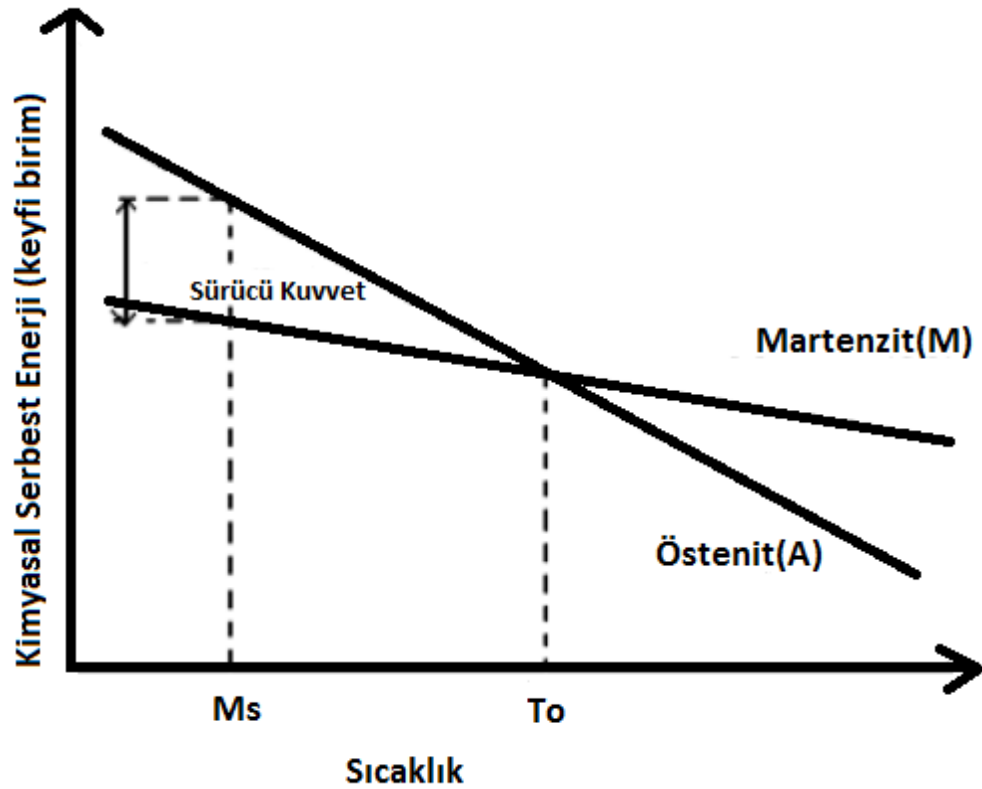


Şekil 2.6. a) kayma ile yerleşme b) ikizlenme ile yerleşme

Termolelastik martenzitik dönüşümler de kinetik olarak atermal ve izotermal olmak üzere iki farklı şekilde meydana gelirler. Bu iki çeşit faz geçişi arasında morfolojik olarak fark bulunmamasına rağmen, dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm sonrası ürünler farklıdır (Çakmak 1992). Atermal dönüşümde şekil hafıza olayı gözlenmezken,

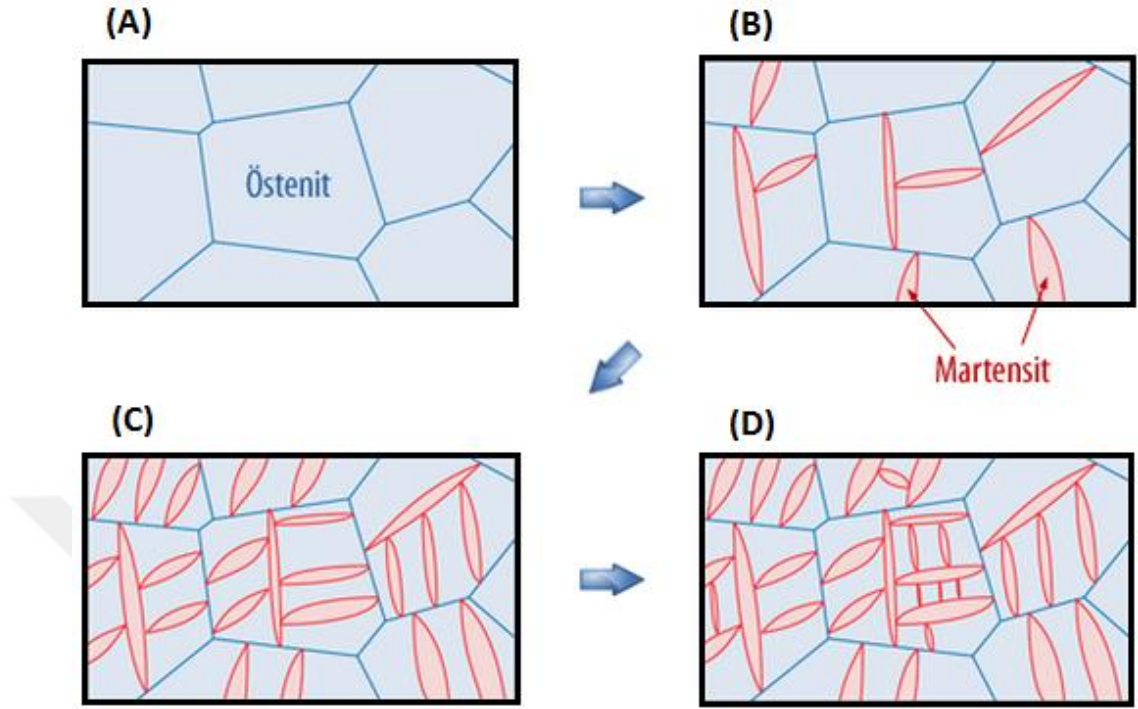
izotermal dönüşümün gerçekleşmesi için ya ortam sıcaklığının ya da bir mekanik zorun uygulanması gerekir (Durlu 1978). Termoelastik olmayan dönüşümlerde, yine kayma mekanizması ile meydana gelen yapının önceki haline gelmesi mümkün değildir. Bu duruma örnek olarak çelikler verilebilir ve yüzey sertleşmesi olarak kullanılır (Machlin and Cohen 1951; Young and Wayman 1984).

Termodinamik olarak östenit yapı T_0 sıcaklığında dengededir. Bu sıcaklıkta östenit ve martenzit fazın serbest enerjileri birbirine eşittir. Kristal yapı bu T_0 sıcaklığından hızla soğutulursa kritik bir M_s sıcaklığından sonra östenit yapı içerisinde martenzit kristalleri çekirdeklenmeye başlar. Denge sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda iki faz arasındaki serbest enerji farkı sıfırdan büyüktür ve martenzit fazın serbest enerjisi daha küçük olduğundan minimum enerji kuralına göre martenzit faz daha karardır. Denge sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ise, bu fark sıfırdan büyük olduğundan östenit faz daha karardır. Eğer her iki faz arasındaki sıcaklık farkı kimyasal serbest enerjiden büyük değilse dönüşüm gerçekleşmez. Diğer bir deyişle sürücü kuvvet gereklidir. T_0 - M_s sıcaklık farkı fazlar arasındaki kimyasal serbest enerjiyi belirler. Bu anda dışarıdan uygulanacak mekanik yük ile M_s sıcaklığı T_0 sıcaklığının çok altına düşmeden dönüşüm başlayabilir. M_f sıcaklığına ulaşıldığında martenzit plakalarının oluşumu tamamlanmıştır. Bu durum tersinirdir. Eğer sıcaklık yükseltilmeye başlanırsa plakalar kaybolmaya başlar ve A_s sıcaklığına ulaşıldığında martenzit faz içinde östenit faz oluşmaya başlar. A_f sıcaklığına ulaşıldığında östenit faz oluşumu tamamlanır ve böylelikle dönüşüm tamamlanır (Carrol *et al.* 2004).



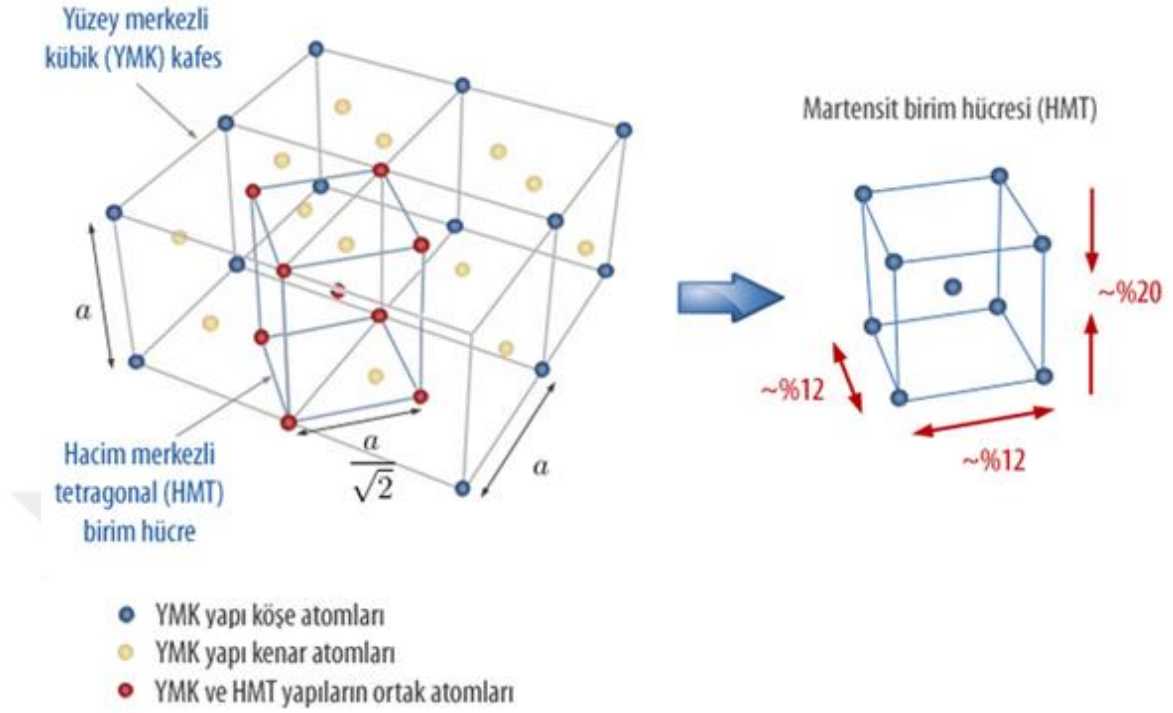
Şekil 2.7. Östenit ve martenzit fazların kimyasal serbest enerjilerinin sıcaklığa göre değişimi, Sürücü Kuvvet=Dönüşümü başlatan itici kuvvet
(T_o =martenzit ve östenitin kimyasal serbest enerjilerinin eşit olduğu denge sıcaklığı)

Dönüşüm esnasında meydana gelen çekirdeklenmeye etki eden çeşitli faktörler vardır. Bunlardan birisi sıcaklıktır, sıcaklık azaldıkça çekirdeklenme artar. Basınç malzemedeki dislokasyonları artırdığından dolayı çekirdeklenmeyi teşvik eder. Bununla beraber ikizlenmeler, yığılmalar, boşluklar, ana fazdaki tane sınırlarının büyüklükleri çekirdeklenmeyi olumlu yönde etkiler. Ana fazdaki çökelti parçacıkları, tane sayısını azaltacağından martenzit dönüşüm miktarını kısıtlar ve M_s sıcaklığını azaltır. Ana fazda yaşlandırma, ana fazın kompozisyonu ve plastik deformasyon M_s sıcaklığını etkiler. Son olarak manyetik alan altında M_s sıcaklığı yükselir, martenzit miktarı artar (Yurtsever 2014).



Şekil 2.8. Ms sıcaklığının altında artan soğutma ile martenzitin büyümesi

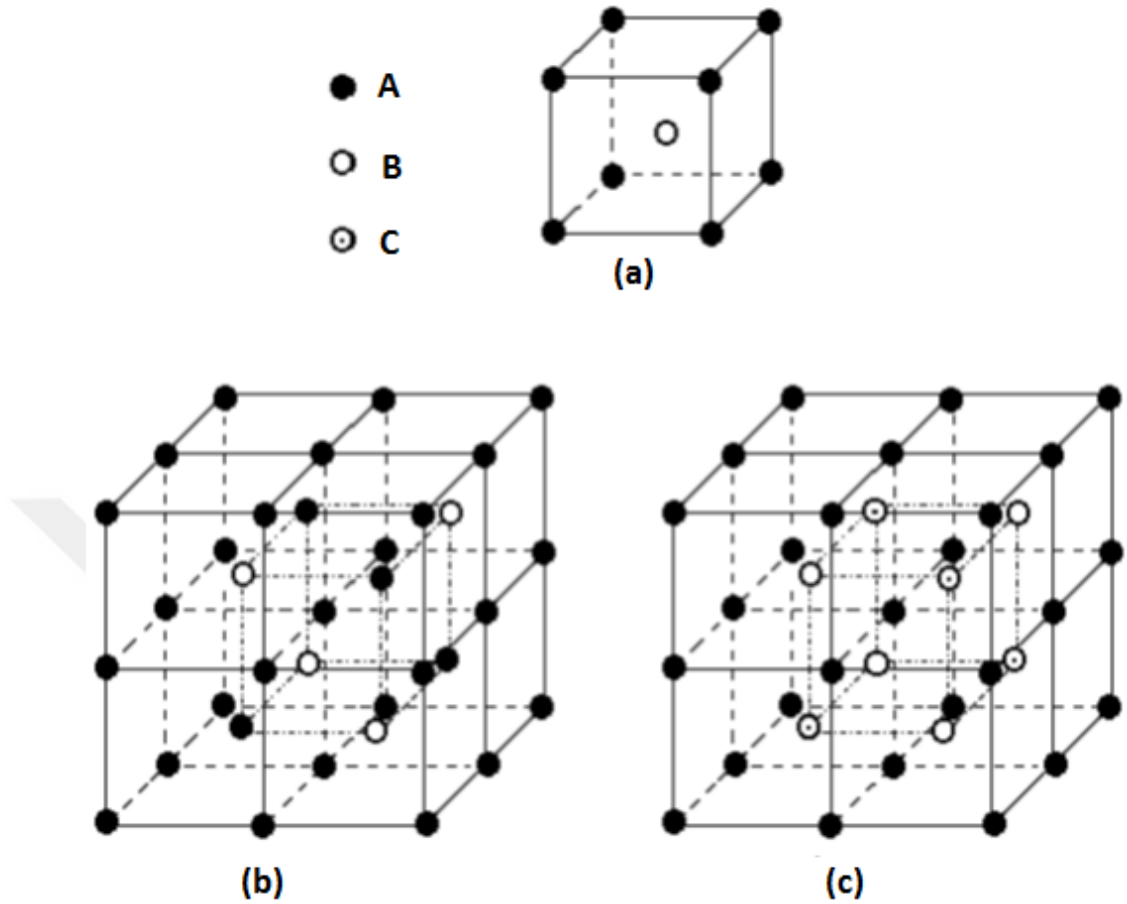
İki ymk birim hücresi içinde seçilen temel eksen etrafında 45° döndürülerek hmt (hacim merkezli tetragonal) hücre elde edilir. Atomların dikey eksen doğrultusunda $\sim\%20$ daralma, yanıl yüzeylerden de $\sim\%12$ kadar genişleme yaratacak şekilde konumları değıştirildiğinde, östenit fazının martenzite dönüşebilmesinin mümkün olduğu kabul edilmiştir ve buna 'Bain çarpılması' ismi verilmiştir (Bain 1924).



Şekil 2.9. Bain dönüşümü

Termoelastik martenzitik dönüşüm sonucu meydana gelen bütün şekil hafızalı alaşımların ana fazları temel olarak hmk birim hücreli süper örgülü yapılara sahiptir. Martenzit fazın hangi düzende oluşacağı alaşımların kompozisyonuna ve ısı işleme bağlıdır. Hacim merkezli kübik (hmk) fazın kararlı süper örgülü yapıları; düzensiz A2, düzenli B2 (CsCl), $DO_3(Fe_3Al)$ ve L21 (Cu_2MnAl) olmak üzere dört adettir.

Ana fazları, hmk yapıya bağlı olarak süper örgüye sahip olan alaşımlardan elektron/atom (e/a; alaşımda atom başına ortalama serbest elektron sayısı) oranları 1.5 civarında olanlar β faz alaşımları olarak adlandırılır. $DO_3(Fe_3Al)$ türü süper örgüler β_1 , B2 türü süper örgüler β_2 , L21 (Cu_2MnAl) türü süper örgüler β_3 olarak da adlandırılır (Yurtsever 2014).



Şekil 2.10. Şekil hatırlama özelliğine sahip düzenli kristal yapı birim hücreleri a) CsCl yapı, b) Fe₃Al yapı, c) Cu₂MnAl tipi yapı (Aydoğdu 1995)

a) B2 beta (β) brass tipi süper örgüler: Bu yapı iç içe girmiş iki tane basit kübik yapı olarak görülebilir. Başka bir söylemle bu yapının temeli iki atomludur. Bu süper örgüye CsCl yapı da denir. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi Cl atomları küpün köşelerine, Cs atomları merkeze yerleşecek şekilde dağılır. Bu tip süper örgülere şekil hatırlamalı alaşım sistemlerinde sık sık rastlanır. CsCl tipi B2 süper örgüsü 50:50 kompozisyon oranı ile sağlanır ve β_2 fazıyla temsil edilir. ZnCu, AuCd, AlNi, LiTl alaşımları buna örnek olarak gösterilebilir.

b) Fe₃Al yapı ve DO₃ tipi süper örgüler: hmk tipinde birim hücrelerle, CsCl tipi hücrelerin periyodik olarak yan yana gelmeleriyle oluşan bir yapıdır. Bu oluşumda, hmk alt yapının bütün örgü noktaları ile CsCl tipi alt yapının köşelerinde Fe türü atomlar ve CsCl yapının cisim merkezinde ise Al türü atomlar bulunur. DO₃ birim hücrelerini tanımlamak için hmk ve CsCl tipi dört hücreye ihtiyaç vardır. DO₃ tipi süper örgü 75:25

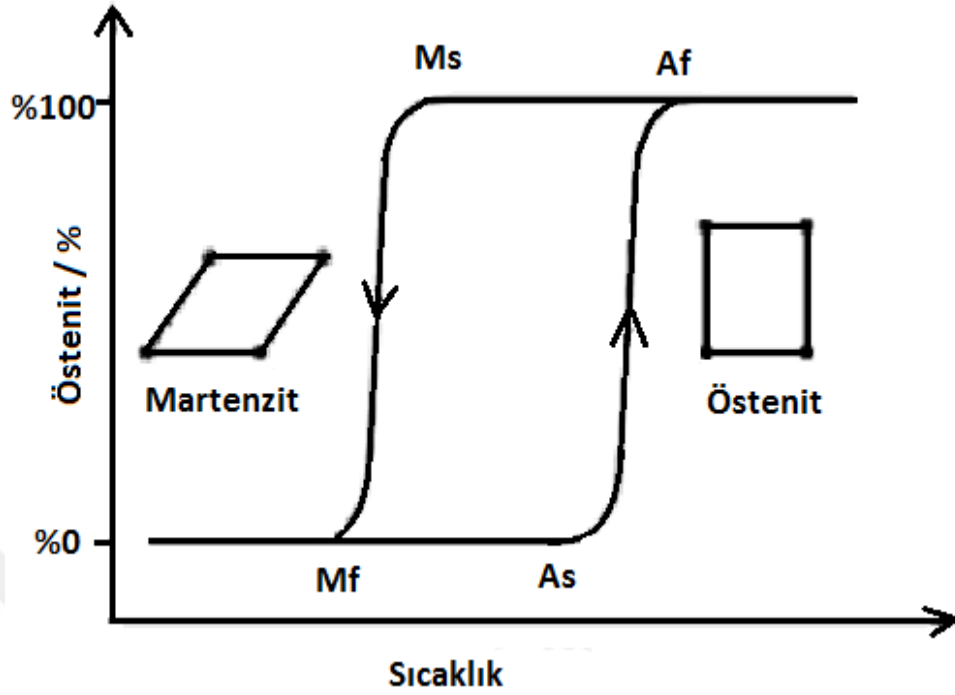
kompozisyon oranına sahip $\beta 1$ fazı ile temsil edilirler. Bu örgünün birim hücresi Şekil 2.8.b’de görülmektedir. DO_3 tipi süper örgülerin en tanınan özelliği her bir atomun maksimum sayıda benzemeyen atom tarafından çevrilmiş olmasıdır. Örneğin; Cu_3Al , $BiLi_3$, Fe_3Si .

c) Cu_2MnAl yapı veya L21 tipi süper örgüler: Köşelerinde Cu türü atomlar ve cisim merkezinde sırasıyla periyodik olarak Mn ve Al türü atomlar bulunan CsCl tipi birim hücrelerin yanyana gelmesiyle oluşan düzenli bir yapıdır. Birim hücre tanımı için sekiz tane CsCl tipi hücreye ihtiyaç vardır. Bu hücre Şekil 2.10’da görülmektedir. Cu_2MnAl , Zn_2CuAu , Cu_2MnSn gibi alaşımlar bu yapıya iyi birer örnektir.

2.1.3. Şekil hafızalı alaşımların süperelastik davranışı

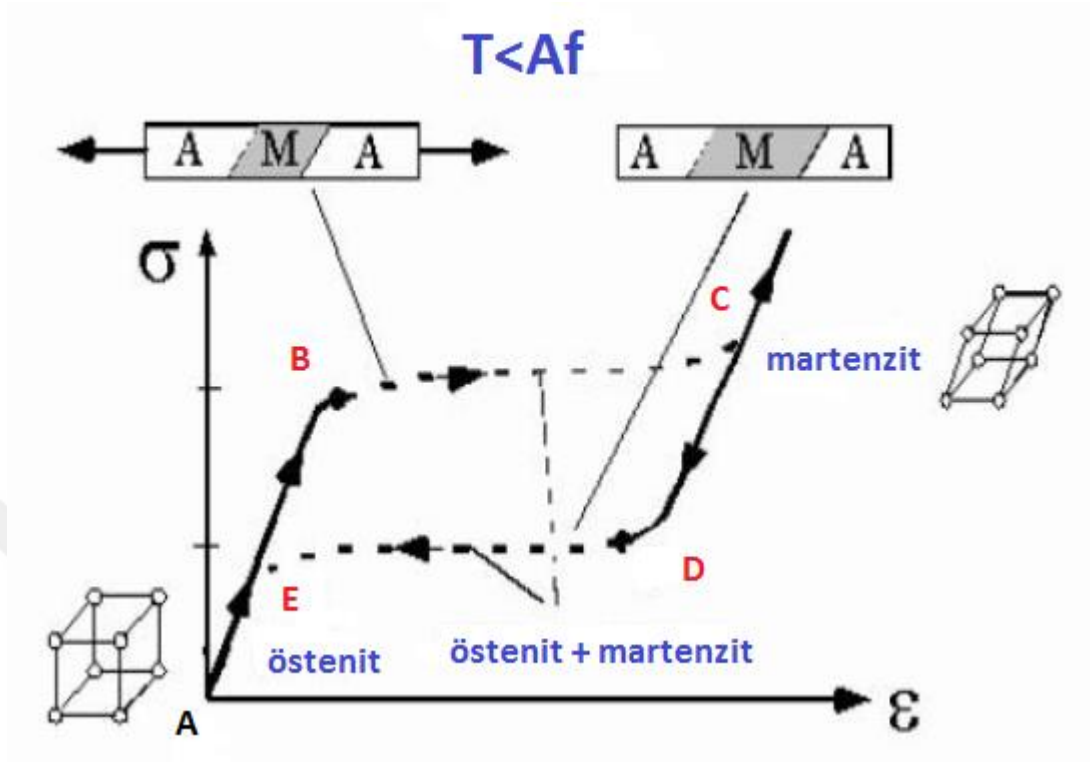
Şekil hafızalı alaşımlarda malzeme östenit fazda iken, herhangi bir sıcaklık değişimi olmaksızın, sadece uygulanan gerilmenin ortadan kalkması sonucu malzemenin orijinal formuna geri dönmesi süperelastisite olarak tanımlanır. Süper elastiklik lineer olmayan esnek davranıştır. Süperelastisite şekil hafızalı alaşımlarda A_f sıcaklığının üstünde meydana gelir. Süperelastik durumda malzemenin dönüştürebileceği maksimum gerinme miktarı şekil hafıza etkisinin başarabileceğinden tipik olarak daha yüksektir ve belli şartlarda özel olarak hazırlanan NiTi teller içerisinde %10 benzerlik gösterebilir, genel olarak bir çok NiTi telde %5-8 arasında gerinme beklenir (Soboyejo and Srivatsan 2006).

A_f ile M_d arasındaki bölge süperelastisite için en ideal bölgedir. Çünkü martenzit faz M_s sıcaklığında iken plastik darbe yükü uygulanıp soğutma işlemi yapılırsa, elde edilen martenzit faz sıcaklığı M_s sıcaklığından daha büyük olan M_f sıcaklığına yükselir.

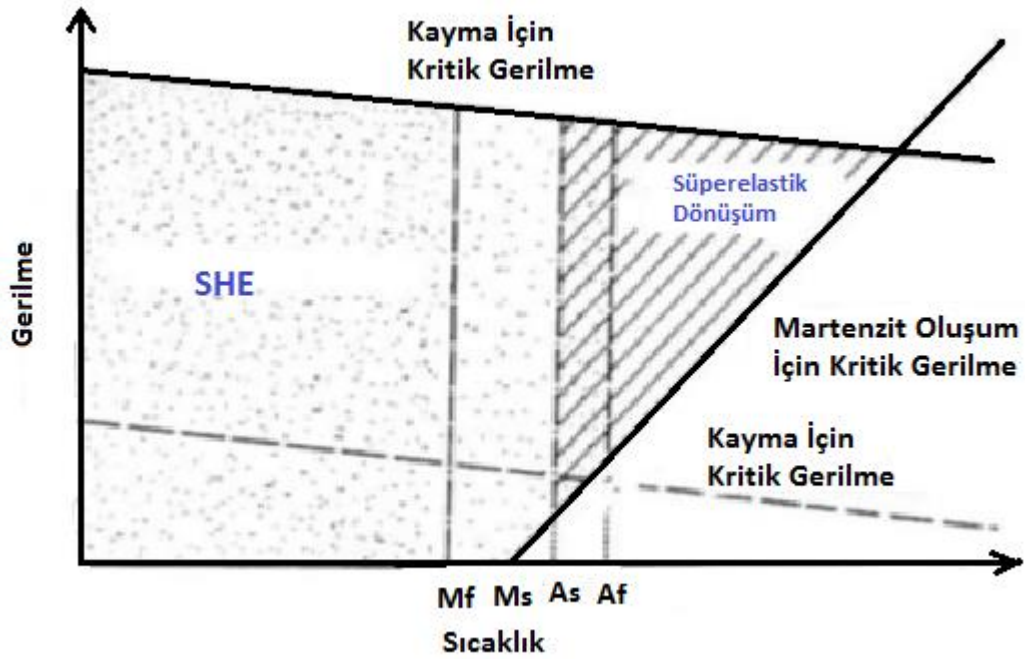


Şekil 2.11. İzotermal olarak A_s ve M_d sıcaklıklarının arasında bir sıcaklıkta görülen şekil hafızalı alaşımın süperelastik davranışı

Süperlastisite kavramını daha iyi anlayabilmek için Şekil 2.11'den yararlanabiliriz. Alaşıma A_f sıcaklığı üzerinde sabit bir sıcaklıkta bir gerilme uygulandığında Şekil 2.11'deki gerilme-gerinme (birim şekil değiştirme) diyagramında olduğu gibi bir eğri elde edilir. A-B arasındaki eğri elastik deformasyon eğrisidir. B noktasından itibaren ilk martenzit plaklar oluşmaya başlar. B-C arasında martenzite dönüşüm artarak ilerler. C noktasında martenzitik dönüşüm tamamlanmıştır. Bu noktadan sonra gerilme artırıldığında düşük oranda bir elastik deformasyon, martenzit plastik akma noktasına ulaşılır ve numune kopma gerçekleşinceye kadar plastik deformasyona uğrar. Alaşım c noktası üzerinde plastik deformasyona uğramadan gerilme bırakılırsa şekil değişimi geri dönüşümlü olarak telafi edilir. C-D arasındaki bölgede elastik geri dönüşüm gerçekleşir. D-E arasında ise martenzitik yapı oranı giderek azalarak anafaz oluşumu başlar. E-A arasında ana faza ait elastik geri dönüşümün olmasıyla toplam şekil değişimi giderilmiş olur (Otsuka and Ren 2005; Dilibal 2005).



Şekil 2.12. Şekil hafızalı alaşımlarda şekil hafıza etkisi (Dilibal 2005)



Şekil 2.13. Şekil Hatırlatma etkisi ve süperelastik etkinin meydana geldiği gerilme sıcaklık alanları (Otsuka and Ren 2005)

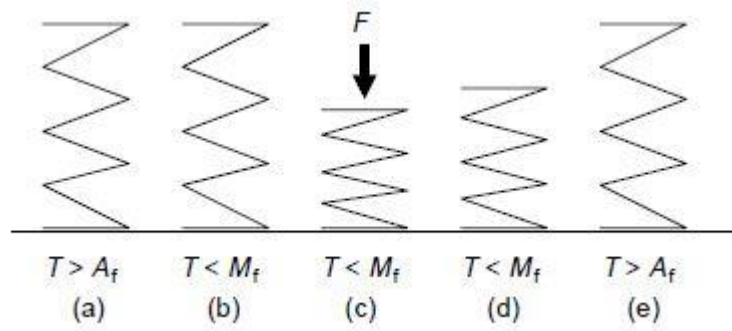
Bir malzemede sıcaklığa bağlı olarak süperlastiklik ve şekil hafıza oluşabilir. Şekil 2.13'te yaklaşık olarak X eksenine paralel olarak çizilen çizgiler kayma için gereken olası kritik gerilmeleri göstermektedir. Eğer kritik gerilme alt kesikli çizgide olduğu gibi düşük olursa süperelastiklik tamamlanamaz. Çünkü kayma yük etkili dönüşüm için gereken kritik gerilmenin aşağısında gerçekleşir. A_f sıcaklığı ve kayma için kritik gerilmenin üzerinde bir yük uygulanırsa yük etkili dönüşüm gerçekleşir. Buna rağmen oluşan martenzit, A_f sıcaklığı üzerinde yük kaldırıldığında tamamen kararsız olacağından ters dönüşüm meydana gelir. Böylece ters dönüşüm kristalografik olarak tersinir olduğu sürece süperelastiklik elde edilir. Benzer şekilde A_s sıcaklığı altında deforme edilen martenzit kararlıdır ve yük kaldırıldıktan sonra da deformasyona uğradığı şekilde kalır. Yük sadece tek dönüşümle giderilebilir. A_f ve A_s arasındaki sıcaklıkta martenzit kısmi olarak kararlıdır. Bu alanda hem süperlastiklik hem de şekil hafıza aynı anda meydana gelir (Otsuka and Ren 2005).

2.1.4. Tek yönlü ve iki yönlü şekil hafıza etkisi

2.1.4.a. Serbest dönüşüm

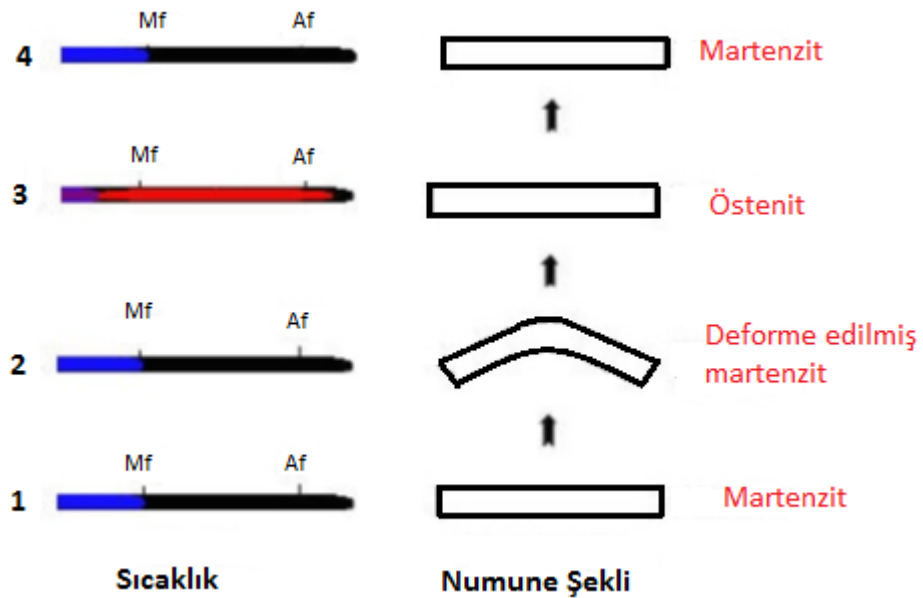
Bir şekil hafızalı alaşımın serbest dönüşümü iki kategoride değerlendirilebilir: Tek yön ve çift yön. Tek yönlü hafıza dönüşümü orijinal ostenitik şekil dönüşümüne geri dönme yeteneğidir. İki yönlü hafıza şekil hafızalı malzemenin ısıtılması ve soğutulması üzerine iki yönlü şekil değişimini içerir ve genellikle malzeme etkiyi stabilize etmek için önceki termomekanik işlem veya eğitim gerektirir. Tek yönlü hafıza; dönüşümün tahmin edilebilirliğinden ve çok geniş iç gerilmeleri dönüştürebilme yeteneğinden dolayı sıklıkla kullanılır. Şekil 2.14.a'da gösterilen elementin orijinal şekli olan malzeme A_f sıcaklığı üzerinde olan sıcaklığından Şekil 2.14.b'deki M_f sıcaklığının altına soğutulur. Bu iki sıcaklık arasındaki termal genişleme farklılıkları hariç, malzemenin şeklinde herhangi bir değişim olmaz. Malzeme daha sonra Şekil 2.14.c'de olduğu gibi orijinal martenzit deforme olmamış ilk şekline bir yük uygulaması yapılarak Şekil 2.14.d'de olduğu gibi gergin hale getirilir. Kuvvetin geri kalkmasından sonra malzeme belli bir miktar elastik esneme (yaylanma) gösterecek kalıcı gerilme sergileyecektir.

Daha sonra ısıtmayla birlikte malzeme A_s yüksek sıcaklığındaki orijinal şekline geri dönmeye başlayacak ve A_f dönüşüm sıcaklığına ulaştığında tamamen dönüşüm gerçekleşecektir (Şekil 2.14.e) (Soboyejo and Sırvatsan 2006).



Şekil 2.14. Serbet dönüşüm tek yönlü şekil hafızalı alaşım elementi

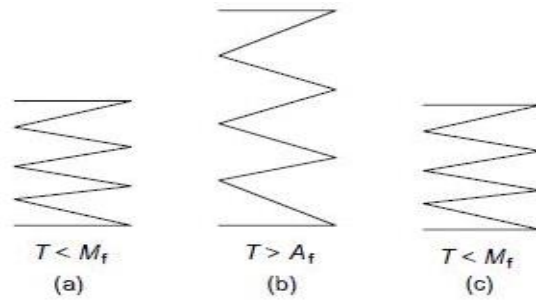
Kısaca martenzit fazda malzeme M_f sıcaklığının altında deforme edilip tekrar ısıtıldığında A_f sıcaklığına eriştiğinde orijinal şeklini almasına tek yönlü şekil hafıza etkisi denir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Tek yönlü şekil hafıza olayının şematik gösterimi

2.1.5. İki yönlü şekil hafıza etkisi

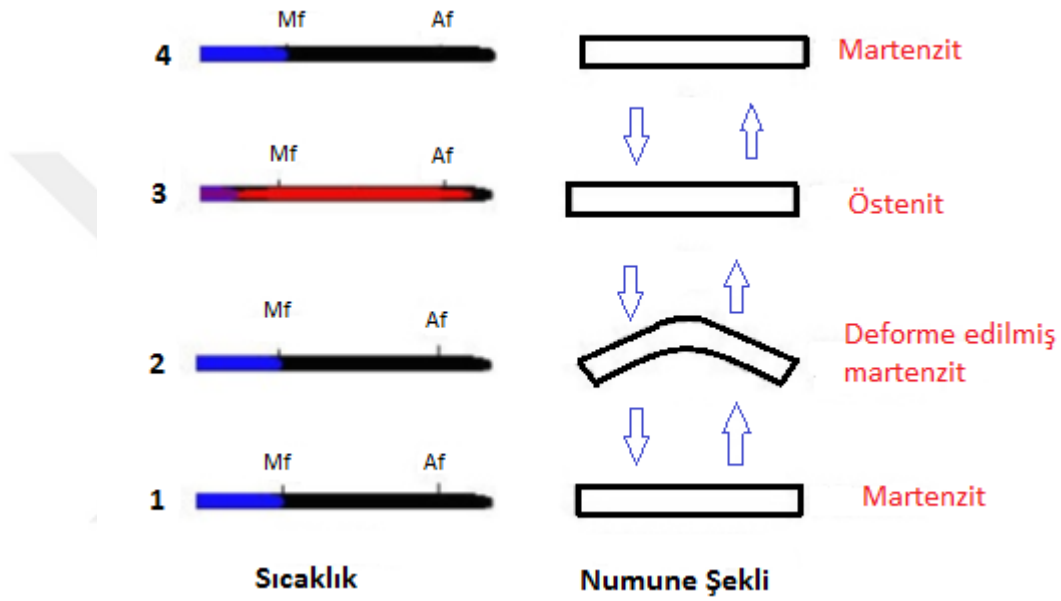
İşlemi tekrarlıysak malzeme geri dönüşüm için M_f sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulur ve gerginliği tanımlamak için yeniden deforme edilmelidir ki yeniden dönüşebilsin. Şekil 2.4’de iki yönlü hafıza davranışı görülmektedir ve bu ısıtma ve soğutma üzerine gergin bir şekli başarmayı gerektirecek bir dış kuvvet içermez. Bu nedenle şekil hafızalı alaşımın hem ısıtılması, hem de soğutulması üzerine tersinir bir şekil değişimi üzerinden karakterize edilir. İki yönlü hafızayı kapsamlı bir eğitim rejimi elde edilmek istenen bir çok alaşımda başarmak zordur. Eğitim yöntemlerinden biri numune martenzit şartlarda iken deforme ederek ve daha sonra ısıtarak iyileşmeyi sağlamak için tek yönlü şekil hafıza etkisini tekrarlamaktır. Numunenin her defasında sadece deforme edilmesiyle bu proses dikkatlice tekrarlanırsa malzeme içerisinde gerilme yığılması olur ve bu sonunda soğutma esnasında takip eden martenzitik dönüşümü yönlendirir bu yüzden iki yönlü etki içindeki sonuçlandırmayı sadece bazı varyantlar belirleyebilir. Maksimum gerilme, iki yönlü mekanizmaya uygun hale getirilebilecek malzemenin tek yönlü hafızayı elde edebilme başarısından 2-3 kat azdır dolayısıyla bu durumun uygulamaları çok fazla sınırlandırılmıştır. Malzeme içerisindeki şekil hafıza davranışının hızlı bir şekilde kaybı bu işlem esnasında dislokasyon hareketlerinin olmamasından dolayıdır (Xu *et al.* 2003; Soboyejo and Srivatsan 2006)



Şekil 2.16. İki yönlü şekil hafıza alaşım elementinin serbest dönüşümü

Özetleyecek olursak; M_f sıcaklığının altında tamamen martenzit fazdaki bir malzemeye dışarıdan uygulanan yük ile istenilen şekil verilir. Uygulanan yük kaldırılmasına rağmen malzeme deforme edilmiş şeklini korur. Deforme olmuş malzemenin sıcaklığı A_f 'nin

üzerine çıkarıldığında plastik deformasyon ortadan kalkar ve malzeme deformasyon öncesi şekline ulaşır. Malzemenin sıcaklığı tekrar M_f sıcaklığına düşürülürse daha önceki deforme edilmiş şeklini alır. Bu olaya iki yönlü şekil hafıza olayı denir. Bu olaydan hem ana fazın şekli hem de martenzitik fazın şekli dışarıdan bir etkiye ihtiyaç duymadan sadece sıcaklık etkisiyle kontrol edilir (Xu *et al.* 2003).



Şekil 2.17. Çift yönlü şekil hafıza olayının şematik gösterimi

İki yönlü şekil hafıza özelliğinin kazandırılması genel olarak iki yolla yapılır:

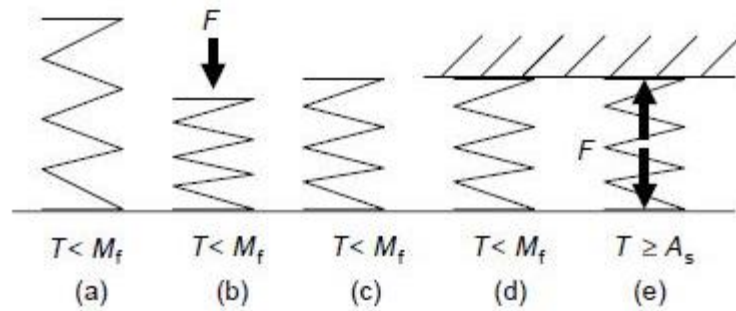
a) Numuneler M_f sıcaklığının altına soğutulur istenen şekilde bükülür. Sonra A_f üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılır ve östenit şeklini alması için serbest bırakılır. Bu işlem 20-30 kez tekrarlanır. Böylece numune eğitilmiş olur. Bundan sonra numune M_f sıcaklığının altına soğutmayla programlanmış şeklini alır ve A_f sıcaklığı üzerine ısıtmayla bir diğer şeklini alır.

b) Numuneler gerilim-etkili martenzitin tercihli varyantlarını üretmek için tam M_s sıcaklığı üzerinde deforme edilir. Sonra A_f sıcaklığı üzerinde ısıtmayla numune orijinal

şeklini alır. Bu işlem 20-30 kez tekrarlanır. Malzeme böylelikle hem yüksek sıcaklık hem de düşük sıcaklık fazındaki şeklini öğrenmiş olur (Delaey *et al.* 1974).

2.1.5.a. Kısıtlı dönüşüm

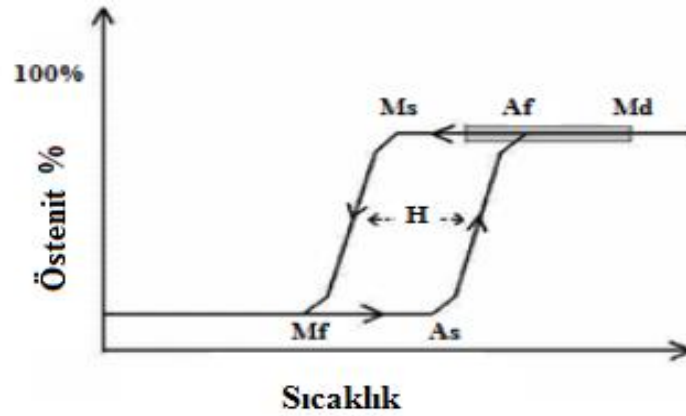
Eğer şekil hafızalı bir malzeme geri dönüşüm esnasında zorlanırsa, malzeme tüm şeklini dönüştürememesinden dolayı çevresine verebileceği maksimum gerilme östenit fazın akma direncine yükselebilir. Şekil 2.18’de malzeme 2.18.a noktasından martenzit fazda iken 2.18.b noktasına geriliyor ve 2.18.c’de elastik olarak geri dönüyor ve daha sonra kısıtlı bir alana yerleştiriliyor. Daha sonra element derhal A_s dönüşüm sıcaklığını aşacak kadar ısıtılır, malzeme orijinal şekline geri dönebilmeye çalışacaktır. Malzeme kısıtlı olduğundan şekli değişmeyecek ve malzeme tarafından A_f sıcaklığında maksimuma ulaşan kuvvetler üretilcek (Şekil 2.18.e) (Soboyejo and Srivatsan 2006).



Şekil 2.18. Tek yönlü şekil hafızalı alaşım elementinin kısıtlı dönüşümü

2.1.6. Histerisiz

Martenzitin östenite dönüşme sıcaklık aralığı, örneğin ısıtma sonucu gerçekleşen yumuşaktan sert geçiş soğutma sonucu gerçekleşen ters geçişten biraz daha yüksektir. Isıtma ve soğutma sonucu dönüşüm sıcaklıkları arasında oluşan farka ‘histerisiz’ denir. Histerisiz genel olarak malzemenin ısıtılmasıyla %50 östenite dönüşmesiyle soğutulmasıyla %50 martenzite dönüşmesi arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.19). Fark 20-30°C olabilmektedir.



Şekil 2.19. İkili nitinol alaşımı için histerisiz eğrisi

İkili nitinol alaşımları için histerisiz termal olarak 30°-40°C ve mekanik olarak 200-350 MPa aralığındadır. Histerisiz alaşıma eklemeler yapılarak değiştirilebilir. Örneğin nitinole bakır karıştırmak termal histerisizi 15°C'ye kadar düşürebilirken üçlü alaşımdaki Niyobyum 120°C'ye kadar yükseltebilir.

Malzeme kompozisyonu, soğuk işlem miktarı, ısı tedavisi ve dış gerilme gibi dışardan uygulanan parametreler dönüşüm sıcaklığını ve mekanik karakteristiği etkileyen parametrelerdir (Mihalczyk 2001).

2.2. Nikel Titanyum (Ni-Ti) Şekil Hafızalı Alaşımlar

NiTi şekil hafızalı alaşımlar günümüzde kullanılan en başarılı şekil hafızalı alaşımlardır, çünkü yüksek mekanik dirençle fonksiyonel özellikleri çok iyi birleştirmektedir. Ayrıca, iyi korozyon direnci ve şekil hafıza etkisi (mekanik hafıza: termal hafıza, tek yön etkisi) gösterirler ve limit kullanım süresinin fonksiyonel ve yapısal yorulmasından önce birçok kez kullanılabilirler. Şekil hafıza özellikleri güçlü bir biçimde alaşım kompozisyonuna bağlıdır ve ayrıca alaşımı iyi bir kimyasal homojeniteyle üretmek çok zordur, çünkü iyi bilinir ki Ni içeriğinde %0.1'lik değişim faz dönüşüm sıcaklığında 10 °K'lık farkla sonuçlanır (Frenzel *et al.* 2004).

NiTi şekil hafızalı alaşımlar özel şekil hafıza etkisi, süperelastiklik ve iyi biyouyumluluk özelliği nedeniyle biyomedikal alanda geniş bir kullanım alanına sahiptir (Xu *et al.* 2008).

2.2.1. NiTi alaşımlarında genel prensipler

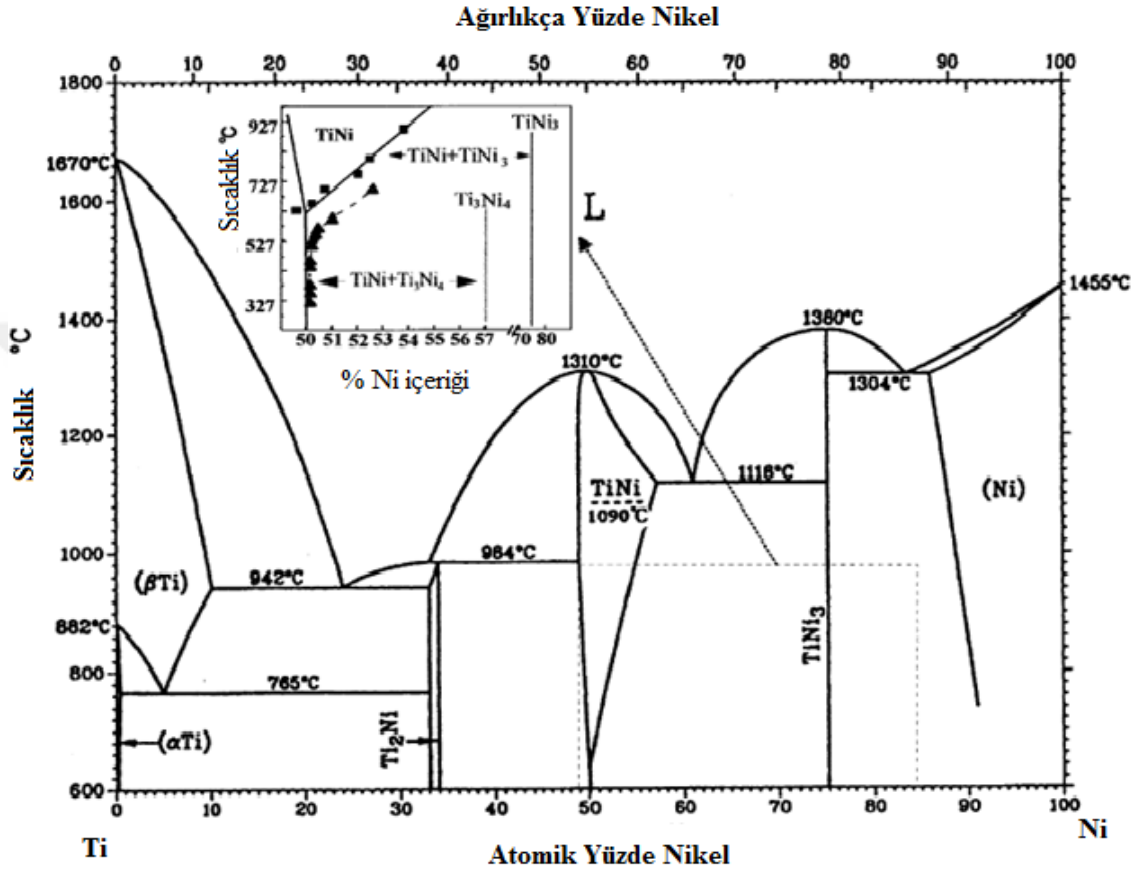
Şekil hafızalı bir NiTi metal alaşımı martenzit (düşük sıcaklık) ve östenit (yüksek sıcaklık veya anafaz) olarak adlandırılan farklı iki sıcaklığa bağımlı kristal yapı (faz) içerisinde varolur. Östenit NiTi ve martenzit NiTi arasında çeşitli özellikler oldukça farklıdır. Martenzit NiTi ısıtıldığı zaman östenite dönüşmeye başlar. Bu dönüşümün başladığı sıcaklığa östenit başlangıç sıcaklığı (A_s) denir. Dönüşümün bittiği sıcaklığa östenit bitiş sıcaklığı (A_f) denir. Östenit NiTi soğutulduğunda martenzite dönüşmeye başlar. Bu dönüşümün başladığı sıcaklığa martenzit başlangıç sıcaklığı (M_s) denir. Martenzitin tamamen eski durumuna döndüğü sıcaklığa ise martenzit bitiş sıcaklığı (M_f) denir (Mihalcz 2001).

Kimyasal bileşim ve metalürjik iyileştirme dönüşüm sıcaklığı üzerinde çarpıcı etkiye sahiptir. Pratik uygulamalar açısından baktığımız zaman NiTi'nin üç farklı biçimi vardır: Martenzit, gerilme-nedenli martenzit (süperelastik) ve östenit. Östenitik NiTi oldukça güçlü ve sert (titanyuma benzer) olmasına karşın süperelastik NiTi yüksek oranda elastik (silgi-benzeri)'tir. NiTi malzemesi kullanıldığı sıcaklığa bağlı olarak bütün bu özelliklere sahiptir (Mihalcz 2001).

2.2.2. NiTi alaşımlarında önemli faz yapıları

Stokiometrik kompozisyon ve faz diyagramlarının genelinde NiTi alaşımlarının faz yapıları için yapılan araştırmalarda pek çok tutarsızlık ve hatalar ortaya çıkmıştır. Ne yazık ki NiTi faz belirsizliklerine ilişkin bazı sorunlar devam etmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda yapılan incelemelerde güncellenmiş faz diyagramını içeren mükemmel bir NiTi sistemi sağlanmıştır ve bu sistem NiTi tabanlı martenzit içeren stokiometrik NiTi alaşımına yakın bir fazla sonuçlanır. Şekil 2.20'de verilen üçlü NiTi

tabanlı alaşımların mikroyapısal davranışını anlamaya yarayan ikili NiTi faz diyagramı görülmektedir (Soboyejo and Sırvatsan 2006).

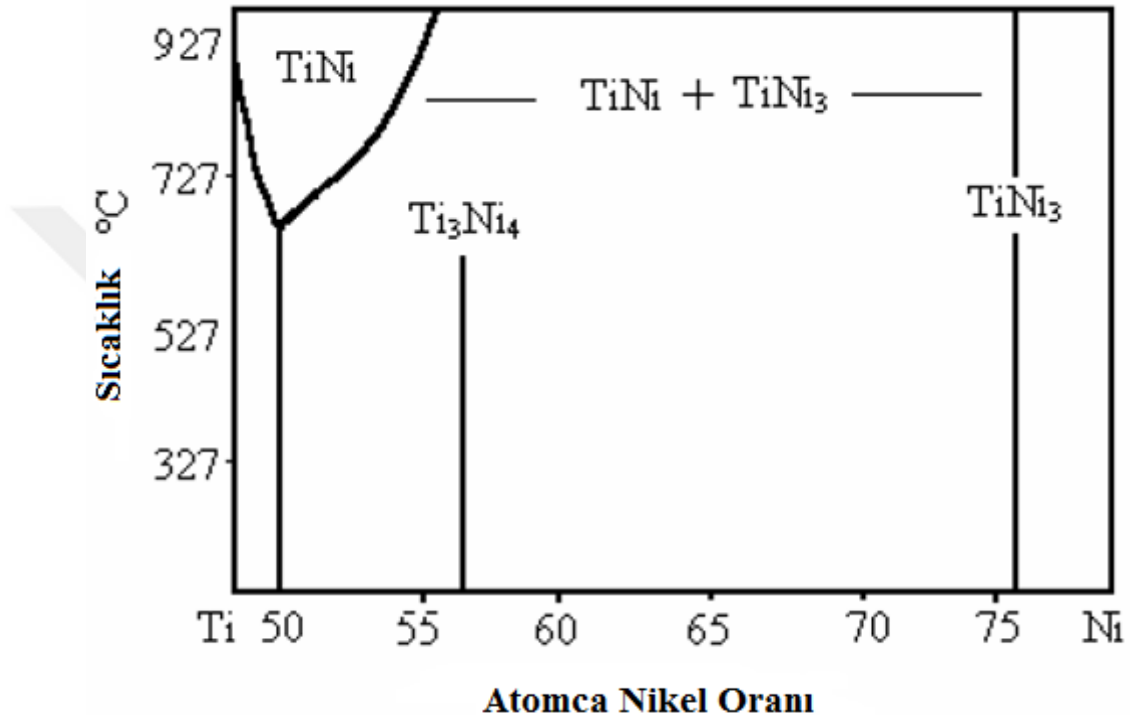


Şekil 2.20. NiTi faz diyagramı (Otsuka and Ren 2005)

NiTi alaşımları ikili alaşım sistemli eşit atomlu intermetalik bileşiklerdir. İntermetalik bileşikler belirli sınırlar dahilinde fazlardan nikel ya da titanyum çözebilir ve iyi bir süneklığe sahiptir.

NiTi faz diyagramında 630°C’de ötektoid bir dönüşüm görülmektedir. 1090°C’de ise B2’den hmk’ya düzenli-düzensiz dönüşüm gerçekleşmektedir. Şekil 2.20’deki diyagram incelendiğinde %50 nikel bölgesinde titanyum ve nikel atomlarından meydana gelen intermetalik NiTi fazının oluştuğu görülmektedir. Burada NiTi anafazının yapısı CsCl türü hmk kafes yapısına sahip olan B2 kristal yapısındadır ve $a_0=0.301$ nm’dir. Saf titanyumun ergime sıcaklığı 1670 °C, saf nikelin 1455 °C olmasına rağmen NiTi fazının

ergime sıcaklığı 1310°C'dir. NiTi intermetalik yapısı 630°C'den itibaren NiTi ara fazı oluşturur. Bu faz içinde nikel elementinin çözünürlüğü yaklaşık 700°C'den başlayarak artar ve 1183°C'den yüksek değerine ulaşır (Zhang and Sehitoglu 2004; Otsuka and Ren 2005).

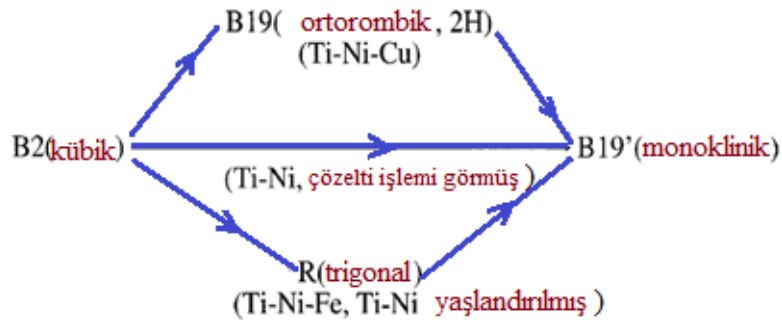


Şekil 2.21. NiTi faz diyagramında Ti_3Ni_4 intermetalik yapı

Bu güne kadar NiTi alaşımlarda NiTi, Ti_2N , Ti_2Ni_3 , Ti_3Ni_4 , $TiNi_3$ ve $TiNi_2$ fazları tespit edilmiştir. NiTi fazı oda sıcaklığı ve 630°C sıcaklıkları arasında atomik olarak %50 Ni ve %50 Ti bileşiminde görülen fazdır. NiTi alaşımında, martenzit $\leftrightarrow$ ostenit dönüşümü matris içerisindeki nikelin (genellikle %48-51 atomik) bir fonksiyonu olarak gerçekleşir. Ni miktarı atomik olarak %1 kadar değiştiğinde, dönüşüm sıcaklığı yaklaşık olarak 10°C değişir. NiTi alaşımlarında dönüşüm sıcaklığı oksijen, karbon ve azot gibi safsızlıklara karşı çok hassastır. Bu nedenle yapı içerisindeki bu safsızlıklar belirli miktarlarda kullanılmalıdır. Örneğin %1 atomik oksijen varlığı martenzit dönüşüm sıcaklığını 92,6 °K kadar düşürür ve anafazı gevrekleştirir. Ti_2N ve $TiNi_3$ fazları kararlı fazlardır ve ilave şekil hafıza etkisi göstermezler, fakat NiTi matris bileşimini

değiştirirler. Dolayısıyla dönüşüm sıcaklığını da düşürürler. Düşük sıcaklıklarda nikel çözünürlüğü azaldığı için, matriste ince ince dağılmış yarı kararlı Ti_3Ni_4 fazı çökelme imkanı bulur. 300-600°C arasında tavlandığında bu faz irileşir ve son olarak kararlı $TiNi_3$ fazına dönüşür. Bu dönüşüm şu sırayı izler $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$. İnce ince dağılmış Ti_3Ni_4 fazı östenit martenzit dönüşümünde önemli rol oynar. Mesela Ti_3Ni_4 fazı hem tane sınırı, hem de tane içerisinde olabilir. Bu fazın yapı içerisinde dağılımına göre faz davranışı değişir. Bu faz yapıda yoksa B2-B19' dönüşümü varsa B2-R-B19' dönüşümü gerçekleşir. Bu R fazı şekil bellekli alaşımların iletici uygulamalarında çok küçük sıcaklık histerisizlerinde (1-2 K) oldukça kullanışlı olma özelliği veren fazdır. Bunun dışında nikelce zengin (%50-55 Ni) alaşıma uygulanan yaşlandırma işlemi sonucunda NiTi matris fazın içerisinde dağılmış olarak $TiNi_3$ ve Ti_3Ni_4 çökeltilerinin oluştuğu ve bu çökeltilerin malzemenin şekil hafıza özelliklerini etkilediği belirlenmiştir. Örneğin homojenleştirme işlemi için 800-900°C arasında bir süre bekletildikten sonra 550°C'nin altında yaşlandırma yapılmasıyla ortaya çıkan Ti_3Ni_4 çökeltilerinin NiTi'nin çift yönlü şekil hafıza özelliği göstermesinde önemli rol oynadığı tespit edilmiştir (Askeland 1998; Fukuda and Kakeshit 1999; Chu *et al.* 2005; Otsuka and Ren 2005).

2.2.3. Nikel-titanyum şekil bellekli alaşımın kristal yapısı



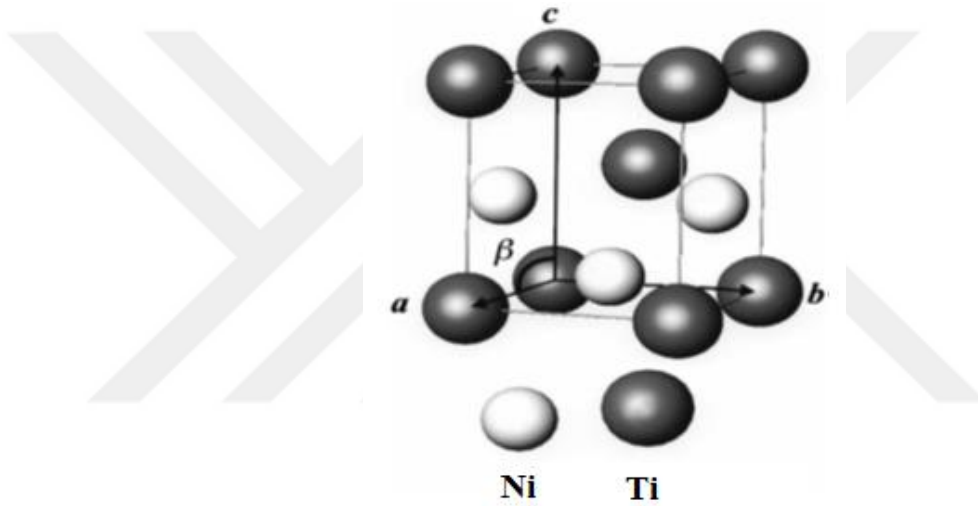
Şekil 2.22. NiTi tabanlı alaşımlarda üç farklı faz dönüşümü (Otsuka and Ren 2005)

En bilinen şekil hafızalı alaşım nitinoldür. Bu alaşımın çok kademeli bir dönüşüm göstermesi onu diğer şekil hafızalı alaşımlardan ayırır. Martenzit dönüşümü esnasında

dört farklı faz gözlenir. Bu fazlar B2 (kübik), R (trigonal), B19 (ortorombik) ve B19' (monoklinik)'dur (Zhang and Sehitoglu 2004).

NiTi alaşımlarında martenzitik dönüşüm üç farklı şekilde gerçekleşir:

Birinci dönüşümde; ikili NiTi alaşım sisteminin yüksek sıcaklıkta (B2 fazından) tavlansından sonra hızlı soğutulması ile B19' (monoklinik) martenzitik fazı oluşur.



Şekil 2.23. B19' martenzitin şematik gösterimi (Otsuka and Ren 2005)

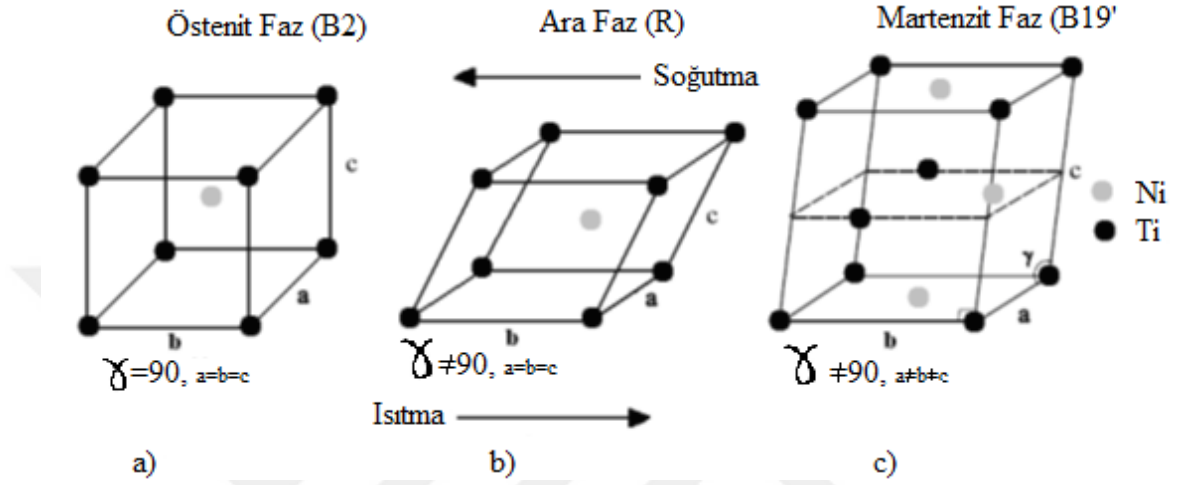
İkinci dönüşümde; R fazı meydana gelir. R fazı son derece küçük histerisiz sıcaklığına (1-2 K) sahiptir. NiTi alaşımlarında R fazı üç şekilde elde edilir.

a) Ni-50Ti alaşımlarında Ni'nin %1'i kadar Fe ve Al ilavesi,

b) Nikelce zengin NiTi alaşımlarında Ti_3Ni_4 çökeltisi oluşturmak için uygun sıcaklıkta ($400^{\circ}C$) yaşlandırma, Düşük, orta ve yüksek yaşlandırma sıcaklığı ve sürelerinde sırasıyla Ti_3Ni_4 , $TiNi_3$ ve Ti_2Ni_3 meydana gelir.

c) Numune içerisinde yeniden düzenlenen yüksek dislokasyon yoğunluğunun oluşması için uygun sıcaklıkta tavlama yapıldıktan sonra soğuk şekillendirme.

Üçüncü dönüşümde ise; ikili NiTi alaşımlarında Ni yerine Cu ilave edilirse oluşur. Soğumaya bağlı olarak önce B2'den B19 ortonombik daha sonra B19'dan B19' faz dönüşümü gerçekleşir (Otsuka and Ren 2005).



Şekil 2.24. Yüksek nikel oranına sahip NiTi alaşımlarında kristal dönüşümün şematik gösterimi

2.2.4. NiTi alaşımlarda R-fazı dönüşümü

Neredeyse eşatomlu bileşime sahip NiTi alaşımı, pratik bir noktadan baktığımızda bir çok şekil hafızalı alaşımdan daha ilgi çekici olanıdır. Şekil hafıza etkisi sıradan çözelti işlemi görmüş NiTi alaşımının martenzitik dönüşümüyle ilişkilidir. Bununla birlikte biliniyor ki ‘martenzit öncesi dönüşüm’ tarif edilen belirli şartlar altında gerçekleşen martenzitik dönüşümden önce gelir. Bu dönüşüm X ışını kırınımı, elektron difraksiyonu, elektron mikroskobu ve nötron difraksiyonu ile Ti-47Ni-3Fe alaşımında detaylı bir şekilde incelenmiştir. Onlara göre geçiş kazanımları aşağıdaki gibidir: Elektriksel direnç kritik bir $T_{\sim}$ sıcaklığında soğutma üzerinden artmaya başlar ve daha fazla soğutmada direncin artma oranı $T_{\sim}$ sıcaklığından biraz düşük olan T_R kritik sıcaklığında kademeli olur. İlk başta faz kusurludur, süperlatis (üst düzenli kafes) yansıma ‘bir-üçüncü pozisyon’ olan doğrudan ayrılmış ve birim hücre kübik olarak kalmıştır. Kusurlu faz T_R sıcaklığında kusursuz faz içerisinde sıkışır. Böylece Ti-47Ni-

3Fe alaşımı içerisindeki dönüşüm B2 kusurlu faz ~ R-fazı ~ martenzit olarak devam eder (Miyazaki and Otsuka 1986).

Biliniyor ki R-fazı dönüşümü genelde ikili NiTi alaşımlarında oluşur. R-fazı dönüşümünün oluşması için nikel içeriğinin artması, soğuk işlemden sonra aniden düşük sıcaklıkta tavlınması ve termal çevrim gibi birçok faktör vardır (Miyazaki and Otsuka 1986).

NiTi'nin yüksek sıcaklık ana fazı kübik B2 ve martenzitin monoklinik kafes B19 fazıdır. B19 martenzit B2→B19 tek adımlı dönüşümle ya da B2→ R fazı → B19 iki adımlı dönüşümüyle elde edilir. İki adımlı dönüşümde R fazı, kübik B2 fazıyla kıyaslanamayan rombohedral fazındadır. B2 fazı, R fazı ve B19 fazının kafes parametreleri ve B2'den R fazına ve B2'den B19 fazına geçişler arasındaki kafes uyumlulukları çok iyi saptanmıştır. R fazının mikroyapısı içten ikizlenmedir ve $\{1\ 1\ 0\}_C$ ve $\{1\ 0\ 0\}_C$ bileşik ikizleri deneysel olarak saptanmıştır (Zhang and Sehitoglu 2004; Sittner *et al.* 2006; Sittner *et al.* 2006).

2.2.5. NiTi alaşımının mekanik özellikleri

Mekanizmaların genel olarak malzeme ve tasarımı için iki temel mekanik gereksinimleri vardır. Çalışma gerilmesi güvenli bir şekilde malzemenin akma direncinin altında olmalıdır ve çevrimsel yüklerde çalışma gerilmesi yorulma limitinin altında olmalıdır (Mihalcz 2001).

NiTi'nin mekanik özellikleri belli bir sıcaklıktaki faz durumuna bağlıdır. NiTi'nin düşük elastisite modülü belirli uygulamarda fayda sağlayabilir. NiTi'nin benzersiz bir yorulma direnci vardır ve martenzitik dönüşümle ilişkilidir. NiTi ferromanyetik olmayan bir alaşımdır. Elektriksel direnci ve akustik sönümlemesi sıcaklık değişimiyle birlikte değişir (Mihalcz 2001).

2.2.6. NiTi alaşımı özelliklerinde alaşım bileşimi ve ısıl işlem etkisi

Süperelastik ve şekil hafızalı NiTi ortodontik alaşımlar, alaşım elemanları ve işlem parametrelerinin sıkı kontrolü altında tel özellikleri ve kuvvet dağılımının duruluğuna bağlıdır. Ortodontik tel tabanlı Cu, Cr ve Fe, NiTi'ye ilave edilen yeni alaşımlandırma elemanlarıdır.

NiTi alaşım telleri içerisindeki Nikel konsantrasyonu dönüşüm sıcaklığını (A_f) 0 ile 35°C arasında değiştirilebilirler. Cu ilavesi gerilme alanı ve gerilme histerisizini daraltır ve R fazının oluşumunu engeller. Cr ilavesi ile de dönüşüm sıcaklığı azaltılır ve korozyon direnci artırılır. Fe ilavesi ile de dönüşüm sıcaklığı düşürülür ve artık gerilmeler üzerinden büyük bir kontrol sağlanır (Yoneyama and Miyazaki 2009).

Kritik dönüşüm sıcaklığını değiştirmek ya Ni/Ti kompozisyonunun küçük varyasyonlarıyla ya da nikel için metallik kobaltın yerine geçmesiyle mümkündür. Eğer nikel %55,6 kütlesel orandan fazla ilave edilirse stabil ikinci bir faz olan (Ti-Ni₃) formu oluşur ve NiTi zellikleri kaybolur. Bu problemten sakınmak için dönüşüm sıcaklığını dşrerek kobaltın yerine geçilebilir. NiTi'nin özellikleri mekanik çalışma ve ısı tedavisi ile (zaman ve sıcaklık) geniş ölçüde tanımlanabilir (Mihalcz 2001).

2.2.7. NiTi Alaşımında Korozyon Davranışı, Biyouyumluluk ve Nikel Salınımı

Biyouyumluluk ve korozyon direnci ağızda kullanılan metalik malzemelerin taşması gereken birincil gereksinimleridir. Bu gereksinimler için sebep şudur ki; ağız özellikle korozyon ve metallerin biyolojik bozunması için çok saldırgan bir ortam sağlar. Ağız ortamı iyonik, termal ve mikrobiyolojik bir karaktere sahiptir. Bu durum korozyon ve biyolojik bozunmaya sebep olan enzimleri içerir ve bu enzimler metal yüzeyine saldırıda bulunurlar. Genel olarak vct içerisinde kullanılan metalik malzemelerin biyouyumluluğu ve korozyon direnci yakından ilişkilidir. NiTi alaşımlarının vct içerisinde korozyonun sebep olduğu Ni salınımı, NiTi ortodontik aletlerin biyouyumluluğunun bozulmasına ana sebeptir (Yoneyama and Miyazaki 2009).

NiTi alaşıımı alerji riskini tetiklemesi ve insan vücuduna iyon bıraktığında ters etki yapmasından dolayı tartışmalı bir biyomalzemedir (Xu *et al.* 2008). NiTi'den Ni salınımı çoğunlukla korozyondan dolayıdır (Xu *et al.* 2009). NiTi alaışımının korozyon direncini artırmak ve iyon salınımı engellemek için; termal oksidasyon, sol-jel metodu, anodik oksidasyon, lazer yüzey modifikasyonu, elektroforetik biriktirme, plazma daldırma iyon aşılama ve biriktirme gibi teknikler kullanılmaktadır (Xu *et al.* 2008; Xu *et al.* 2009). Birçok teknik korozyon direncini artırabilmektedir, ancak çok azı aşınma direncini artırabilmektedir. MAO tekniği Ti, Al, Mg ve alaşımlarının korozyon ve aşınma direncini geliştirmeye de odaklanmıştır (Liu *et al.* 2009).

Nitinol biyoyumluluğu ve iyi korozyon direnci sebebiyle medikal alanda kullanılan bir alaşımdır. Korozyon direnci yüzey üzerinde homojen bir titanyum dioksit tabakası oluşturularak geliştirilebilir. Yüzeyde oluşturulan kaplama ile biyoyumluluk önemli ölçüde geliştirilebilir. Çünkü implant edilecek araçlar malzeme yüzeyi ile temas etmektedir ve biyoyumluluk yüzey ile yakından ilişkilidir (Trepanier *et al.* 2000).

Nitinol hakkındaki temel kaygı alaşım ağırlığının %55'ini oluşturması ve biyoyumluluğu etkilemesidir. Hücre dokusunda nikel miktarı 0.1 ppm'e yakın bir miktardadır. Eğer implant yüksek bileşimlerde Ni salınımı gerçekleştirirse zararlı reaksiyonlar oluşturabilir. Nikelin cilde teması veya implantasyonu alerjik, toksik ve kanserojen etki oluşturabilir. NiTi gibi intermetalik bileşikler saf metaller ve alaşımlarla aynı reaksiyonları göstermezler (Trepanier *et al.* 2000).

Çeşitli çalışmalar kanıtlamıştır ki, pasifleştirilmiş NiTi yüzey tabakaları genelde Ti alaşımlarına benzer bir şekilde titanyum oksit (TiO_2) tabakasından oluşur. Bu, diğer nikel ve titanyum oksitlerin yeniden tercih edilmesinde TiO_2 'in oluşumunun serbest enerjisini belirleyen teorik termodinamik kanunudur. Bu oksit tabakası iki amaca hizmet etmektedir: (1) bulk malzemeyi korozyondan koruyarak yüzey tabakasının stabilitesini artırmak, (2) Nikelin oksidasyon yolunu değiştirerek nikel oksidasyonuna karşı fiziksel ve kimyasal bir bariyer oluşturmak (Trepanier *et al.* 2000).

Xu *et al.* (2008) yaptıkları çalışmada NiTi alaşımı üzerine mikro ark oksidasyon yöntemiyle alümina kaplamışlar ve bunun sonucunda kaplanmış numunelerin kaplanmamış numunelere göre korozyon dirençlerinin iki kat arttığını tespit etmişlerdir.

Xu *et al.* (2009) MAO yöntemiyle NiTi alaşımını Ca ve P içeren alümina ile kaplamışlardır. Kaplanmış numunelerin kaplanmamış numunelere oranla korozyon direncinin iki kat fazla olduğu belirlenmiştir. Kaplanmış numuneden salınan Ni iyonları kaplanmamış numunelerden daha azdır.

Xu *et al.* (2009) yaptıkları çalışmada korozyon direncini artırmak için alümina çözeltisi içerisinde biyomedikal NiTi alaşımına darbeli çift kutuplu güç kullanarak mikro ark oksidasyon yöntemiyle kaplama yapmışlardır ve sonuç olarak kaplanmış numunelerin kaplanmamış numunelere oranla korozyon dirençlerinin 40 kat fazla olduğunu saptamışlardır. Aynı zamanda %3.33 olan yüzeydeki Ni konsantrasyonunun NiTi malzemedeki miktardan çok düşük olduğu belirlenmiştir.

2.2.8. Süperlastiklik

Şekil hafızalı alaşımlar açık bir şekilde mekanik şekil hafıza etkisi veya süperelastiklik olarak adlandırılan elastik deformasyon davranışı gösterirler. Bu deformasyon paslanmaz çeliğin 20 katı kadar yüksek bir elastik gerilme değerinde olabilir. Süperelastikliğe, gerilim destekli faz dönüşümünde yüksek sıcaklık fazı östenitin düşük sıcaklık fazı martenzite dönüşmesi sebep olur. Bu faz dönüşümü ile ilgili gerilme gerilimin kaldırılmasından sonra tamamen geri dönüşümlüdür.

Ticari nitinol alaşımı %8 oranına kadar süperelastik gerilme gösterir. Sıcaklık değişimleri süperlastiklik için gerekli değildir. Süperelastiklik önemli bir deformasyondan sonra yükün kaldırılmasıyla birlikte NiTi'nin orijinal şekline geri dönmesi yeteneğine atıfta bulunur. Bu gerilim destekli martenzit oluşumuna dayanmaktadır. Dış bir gerilmenin uygulanması martenzitin M_s 'den daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Makroskobik deformasyon martenzit dönüşümü ile

uyum sağlar. Gerilme kaldırıldığında martenzit tekrar östenite dönüşür ve orijinal şekline geri döner. Plastik benzeri davranışı yansıtan süperleistik NiTi sıradan metallere oranla plastik deformasyona uğramadan defalarca gerilmeye maruz bırakılabilirler. Bununla birlikte sadece belirli bir sıcaklık aralığında oldukları gözlemlenmiştir. Martenzitin artık gerilmeden etkilenmediği en yüksek sıcaklık M_d olarak adlandırılır. NiTi alaşımı M_d sıcaklığının üstünde sıradan malzemeler gibi kayma ile deforme olur. A_s 'nin altında malzeme martenzitiktir ve geri kazanılmaz. Böylece, süperelastiklik A_f 'nin yakınından M_d 'ye kadar bir sıcaklık aralığında görülür. Geri dönüşüm için en yüksek yetenek A_f yakınlarında oluşur (Mihalcz 2001).

2.2.9. Şekil hafıza ve süperelastik davranışın sınırlandırmaları

Yük boşaltma ve ısıtma ile yaklaşık %8 oranında gerinme geri kazanılabilir. Sınır değerin üzerindeki gerinme, kalıcı bir plastik deformasyondan geriye kalır. Şekil hafızalı cihazlar için çalışma sıcaklığı dönüşüm oranından önemli ölçüde uzaklaşmamalıdır ya da şekil hafıza karakteristiği değiştirilebilir. Bir NiTi şekil hafıza A_s sıcaklığının altında deformasyona uğratılmalıdır. Ayrıca deformasyon sınırı kendine özgü özellikler (keskin açılar vb.) ile belirlenir ve NiTi malzemesinin iç gerilme toleransı gözardı edilemez (Mihalcz 2001).

2.3. NiTi Ortodontik Teller

NiTi alaşımları biyomedikal uygulamalarda ortodontik diş telleri, kılavuz teller, stentler ve birçok mühendislik uygulamalarında olduğu gibi biyomalzeme olarak başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. NiTi alaşımları aynı zamanda ortopedik implantlar için çekici bir aday olarak kabul edilebilir. NiTi alaşımının süperelastikliğinin kullanımında ilk büyük başarı ortodontik tedavi uygulamasında elde edilmiştir.

Ortodontik tedavi esnasında amaç; dental kemerlerin çeşitli yönleriyle belirli bir kuvvet aralığında kuvvet uygulayarak uygun diş hareketini sağlamaktır. Bu olay geleneksel olarak çeşitli tel kesitler kullanılarak mümkün olmuştur. Bu strateji ortodontide

“değişken kesit” olarak adlandırılır. Bununla birlikte günümüz malzemelerinin durumuna baktığımızda ortodontistler telin değişken kesitini değiştirmektense farklı sertlikte malzemeler kullanarak kuvvet oranını çeşitlendirebilirler. Bu özel yaklaşım yuvarlak değişken kesitten ziyade tedavinin başlangıcından itibaren düşük sertliğe sahip değişken kesit telde diş hareketini kontrol edebilmeyi sağlaması yönünden büyük bir avantaja sahiptir.

NiTi alaşımlarının elastikiyeti, uzun bir aktivasyon süresi üzerinde sabit bir kuvvet ve büyük bir şekil geri kazanımı üretir. Kuvvetin büyüklüğü oral ve fiziksel çevre içerisindeki termal değişimlere tepki olarak ya artar ya da azalır ve bu değişim sıcaklığa duyarlıdır. Süperelastik NiTi alaşımlarının ürettiği kuvvetler üzerinde üretim ve metalürjik faktörlerin etkisi oldukça büyüktür. Örneğin; Nikel konsantrasyonunun artması veya tavlama sıcaklığının düşürülmesiyle sabit kuvvet artar. Dar aralıklı bir gerilme histerisizi veya esnek ve rijit davranış gibi süperelektiklik karakteristiğini geliştirmek için üçüncü ve dördüncü bir element katılabilir (Yoneyama and Miyazaki 2009).

Ortododontik teller, dişin hareketi için braketler vasıtasıyla iletilen biyomekanik kuvveti üreten mesleğin uygulanma yeridir. Belirli bir tedavi için tellerin akılcı seçiminde ortodontist, arzu edilen kuvvet dağılım miktarını, elastik (çalışma) aralığını veya geri yaylanmayı (esneme), şekillenebilirlik veya manipülasyon kolaylığı ve bir cihaz monte ederek lehim veya kaynak ihtiyacı gibi çeşitli faktörleri dikkate almalıdır. Şu anda ortodontistler başta dört büyük metal alaşım tipini kullanmaktadırlar: paslanmaz çelik, kobalt-krom-nikel, nikel-titanyum ve β -titanyum (Çizelge 2.1) (Brantley and Eliades 2001).

Çizelge 2.1. Dört ana ortodontik tel alaşım tipinin bileşimleri ve mekanik özelliklerinin karşılaştırılması

Tel alaşımı	Bileşimi (%Ağırlık)	Elastiklik Modülü (GPa)	Akma Dayanımı(MPa)
Östenitik Paslanmaz Çalik	%17-20Cr, %8-12Ni %0,15C(max) Ağırlıklı denge Fe	160-180	1100-1500
Kobalt-Krom- Nikel(Elgiloy Blue)	%40Co,%20Cr %15Ni,%15.8Fe %7Mo,%2Mn, %0.15C,%0.04Be	160-190	830-1000
β-titanyum (TMA)	%77.8Ti,%11.3Mo, %6.6Zr,%4.3Sn	62-69	690-970
Nikel- Titanyum		34	210-410

İlk nikel-titanyum alaşımı ortodontik tel (Nitinol) Unitek Corporation (şimdi 3M Unitek, Monrovia, CA, USA) tarafından pazarlanmıştır. Buehler ve ortakları tarafından Naval Ordnance Laboratuvarında geliştirildiği için uygulanabilir jenerik adı ‘nitinol’ olarak belirlenmiştir. 1980’lerin ortalarına doğru iki yeni süperelastik nikel-titanyum teli Chinese NiTi (Ormco tarafından NiTi olarak pazarlanan) ve Japanese NiTi (GAC International, Hauppauge, NY, ABD tarafından Sentalloy olarak pazarlanan) olarak tanıtılmıştır. 1990’ların başında ağız ortamı sıcaklığında gerçek şekil hafızasıyla NiTi ortodontik tel alaşımı (Neo Sentalloy) GAC International tarafından tanıtılmıştır (Brantley and Eliades 2001).

Birçok üretici, klinik şartlar altında, geri yaylanma ve düşük kuvvet dağılımının optimum kombinasyonuna sahip olduğu düşünülebilen benzer şekil hafızasına sahip NiTi ortodontik telleri önermektedirler. Bununla birlikte bu hipotez klinik çalışmalarla çeşitlendirilmeli ve orijinal Nitinol teller kullanılmaya devam etmelidir. Birçok ortodontist bu tellerin yüksek nikel içeriklerinden dolayı endişe duymuşlardır. Nikel-titanyum ortodontik teller genel olarak eş atom oranında titanyum ve nikel içerirler, NiTi intermetalik bileşim tabanlıdır (bazen TiNi olarak yazılırlar).

Nikel-Titanyum tellerde iki ana faz vardır. Östenitik NiTi yüksek sıcaklık ve düşük gerilmelerde oluşan hmk (CsCl-tipi) yapısına sahiptir ve bazen B2 olarak adlandırılır. Martenzitik NiTi'nin çarpıtılmış monoklinik, triklinik veya hekzagonal yapıya sahip olduğu rapor edilmiştir ve yüksek gerilme ve düşük sıcaklıkta şekillenir. Şekil hafıza etkisi atomik seviyede hızlı bir kristalografik ikizlenmeyle çift taraflı martenzit-östenit dönüşümüyle ilişkilendirilir. Bazı durumlarda bu dönüşüm işlemi esnasında rombohedral kristal yapılı ara R fazı şekillenebilir.

Nikel-Titanyum alaşımları için önemli olan çeşitli faz dönüşüm sıcaklıkları vardır. Soğutma esnasında, M_s (martenzit başlangıç) ve M_f (martenzit bitiş) sıcaklıkları sırasıyla martenzitin başladığı ve tamamlandığı dönüşüm sıcaklıklarıdır. Manuel ısıtmada A_s ve A_f sıcaklıkları sırasıyla östenit başlangıç ve bitiş dönüşüm sıcaklıklarıdır.

R fazı için R_s (R başlangıç) ve R_f (R bitiş) gibi benzer dönüşüm sıcaklıkları tanımlanabilir. Üç yapı için (östenit, R fazı ve martenzit) dönüşüm sıcaklık mesafesi belirli yapının dönüşümünün başlaması ve tamamlanması için dönüşüm mesafesine atfedilir. Martenzitin gerilmeli formu için ilave bir M_d (martenzit deformasyon) sıcaklığı martenzitin mümkün olduğu en yüksek sıcaklık olarak tanımlanır. M_d sıcaklığının üzerinde ikizlenmeyle martenziti şekillendirmek için uygulanan gerilme dislokasyonların tek yönlü hareketi için kayma gerilmesinden daha büyüktür. Nitinol ve diğer süperelastik olmayan nikel-titanyum ortodontik tel alaşımları aşırı derecede soğuk işlenmiş ve kararlı martenziti önemli oranlarda içerir. Bu alaşımlar için A_s sıcaklığı ağız ortam sıcaklığı ve oda sıcaklığından daha yüksek olmalıdır. Şekil hafıza tel alaşımları ağız ortam sıcaklığının üzerinde A_f sıcaklığına sahiptir bu yüzden teller aslında ağız ortamında tamamen östenitik yapıdadır. Süperelastik (tam şekil hafıza değil) alaşımların ağız ortamı sıcaklığında östenite tam dönüşmeyen bir mikroyapıları vardır. Bu teller için A_f sıcaklığı 37°C'den çok büyük olmalıdır. Nikel-Titanyum ortodontik tellerin üç ana tipi için faz dönüşüm davranışındaki önceki farklılıklar diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile açık bir biçimde gözlenebilir (Brantley and Eliades 2001).

2.3.1. NiTi Ortodontik tellerin bulunduğu ortamlar

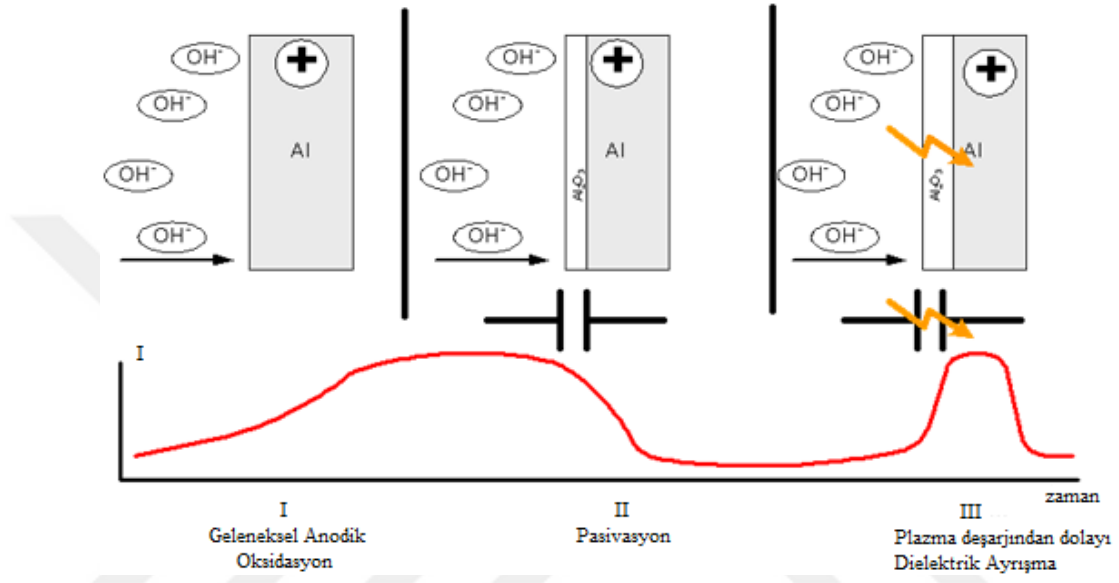
Ağız ortamında yer alan tellerin tükürük sıvısına karşı korozyon direncinin yüksek olması gerekmektedir. Tükürük sıvısı içerdiği maddeler bakımından değişiklik gösterebilir. Genel olarak KCl, NaCl ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içermekte olan tükürük sıvısı; beslenme ve diş fırçalama gibi durumlar düşünülerek bazı eklentiler ile modifiye edilebilir. Bu modifiyelerden başlıcaları; deneyler esnasında da kullanılan ‘Modifiyeli Fusuyama Çözeltisi’, ‘Diş Macunu Etkili Modifiyeli Fusuyama Çözeltisi’ ve ‘Yüksek Asitlikte Modifiyeli Fusuyama Çözeltisi’dir. Diş macunu etkisi, korozyon açısından önem arz eden NaF eklentisi ile gözlemlenirken; asitlik etkisi de laktik asit veya H_3PO_4 katkısı ile gözlemlenmektedir.

2.4. Mikro Ark Oksidasyon

Plazma elektrolitik oksidasyon genelde; mikro ark oksidasyon (MAO) veya kıvılcım anodizasyon olarak bilinmektedir. Yöntemin özü metal bir yüzey üzerinde uygun bir elektrolit içerisinde elektrik akımını kullanarak oksit tabakası oluşturmaktır. Metal alt tabakayla iyi bir kombinasyonun dışında, metal yüzeyinde oluşmuş katmanlar, homojen dağılımlı ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Oksit tabakası taban malzemenin kompleks bileşiklerinden, katkı maddelerinden ve elektrolitin içindeki bileşenlerden oluşur. Dolayısıyla elektrolit iyonik kompozisyonunun değişmesiyle birlikte filmlerin yapısı, morfolojisi ve fiziksel-kimyasal özellikleri de değişebilir (Wang *et al.* 2004; Wan *et al.* 2007).

Mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemi, geleneksel anodik oksidasyon yönteminden türetilmiştir (Xu *et al.* 2008). MAO’nun bazı özellikleri anodizasyondan belirgin olarak farklıdır. Anodizasyon için düşük gerilimi ve doğru akım kullanılır ve oksit tabakası pasif bölgenin altında oluşur. Üretilen tabaka nispeten homojen bir yapıya sahiptir ve az ya da çok eşit olarak dağıtılmış kör gözeneklere sahiptir. Oksit tabakasının kalınlığı çoğu durum için yaklaşık olarak 20-50 μm ile sınırlandırılmıştır, çünkü oksit tabakasının elektriksel iletkenliği düşüktür ve tabakanın oluşumu etkili olarak hücredeki

elektrik devresini keser. Denilebilir ki, oluşan tabaka anotlama sürecinde metal yüzeyini pasifleştirir, böylece kendisinin daha fazla büyümesini önler (Şekil 2.25. Safha I-II). Kıvılcım, oluşan tabakada çatlakların ve homojensizliğin belirtisi olduğu için anodizasyonda istenmeyen bir durumdur (Lugovskoy and Zinigrad 2013).



Şekil 2.25. Anodizasyonda (Safha I-II) ve MAO'da (I-III) oluşan oksit tabaka formunun ana safhaları (Lugovskoy and Zinigrad 2013)

MAO için önemli ölçüde yüksek gerilim ve (normal olarak) alternatif akım, oksit tabakasını bozan mikro-ark deşarjdan dolayı yoğun kıvılcıma neden olur (Şekil 2.25. Safha I-III). Aşırı sıcaklık ve basınç, deşarj kanallarında birikir ve kompleks faz dönüşüm proseslerinin oluşmasına neden olur. Bu faz dönüşümleri iyi aşınma ve korozyon direnci olan kompakt, kalın ve sert tabakanın oluşmasını sağlar. Buna rağmen MAO tabakaları nispeten yüksek gözenekliliğe sahiptir ve ana malzemeyi korozyona karşı etkili bir şekilde korur. Çünkü deşarj tarafından oluşan gözenekler, plazma deşarj kanallarının civarındaki yüksek lokal sıcaklıktan dolayı erimiş oksitlerle sonradan iyileştirilebilir ve bu nedenle korozyon ortamına karşı sızdırmazdır (Lugovskoy and Zinigrad 2013).

MAO için hem doğru akım, hem alternatif akım kullanılabilir. Bununla birlikte alternatif akım tercih edilebilir çünkü gözenekler, gelecek anodik titreşim esnasında

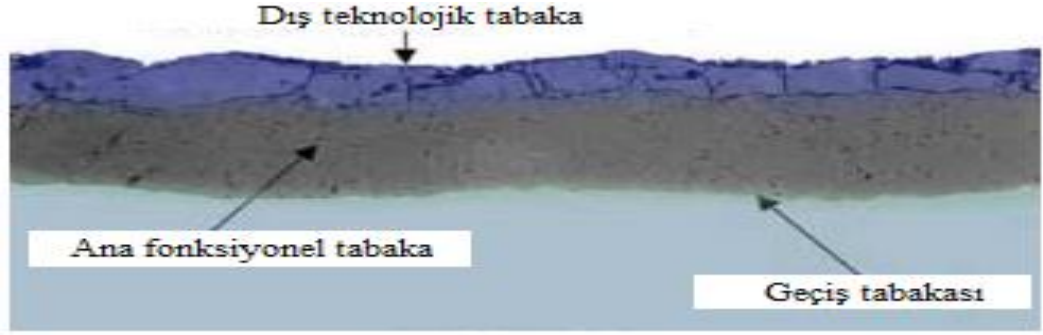
erimiş oksitler tarafından katodik ayrışma iyileştirmesi esnasında şekillenirler. Metal civarındaki elektrolit tazelenir ve daha homojen oksit tabakalar üretir. Genelde MAO için endüstriyel 50-60 Hz sinüs-dalga doğru akım gerilimi (100-600V) kullanılır (Lugovskoy and Zinigrad 2013).

Her bir doğru akım periyotunda çeşitli adımlar meydana gelir:

- a) İlk anodik yarı dönemde metal ve elektrolit arasında bir bariyer oksit tabaka oluşur.
- b) Dielektrik oksit tabakanın iki tarafı arasındaki potansiyel fark anodik yarı-periyot ilerledikçe artar.
- c) Bu artış dielektrik ayrışma gerçekleşinceye kadar devam eder.

Oksit tabakasına doğru olan ayrışmalar kıvılcımlarla aynı anda gerçekleşir. Böylece proses gerçekten mikro-ark deşarj modunda gerçekleşir. Ayrışma esnasında elektrolitin taze kısmı çıplak metale enjekte edilir ve proses oksit tabakasının gelişmesine yardımcı olan yeni ayrışmalar için olan gerilim, etkili olduğu sürece devam eder. Metal, oksidi ve kısmi indirgenen oksitlenmiş türlerin dinlenmesi, katodik yarı-periyot esnasında gerçekleşir. Gaz mikro-faz oluşumu (çekirdeklenme) ve imha (kavitasyon) prosesleri, görünürde oksit tabakasının oluşumuna katkıda bulunurlar fakat bu prosesler hemen hemen açık deneysel zorlukları sebebiyle araştırılırlar (Lugovskoy and Zinigrad 2013).

MAO'nun çeşitli versiyolarının herbiri uygulanan gerilim ve elektrolitin kompozisyonuna göre birbirinden ayrılır. Üretilen oksit tabakası, genelde iki alt tabakadan oluşur: dış, gevrek, alt tabaka (500-1000 HV sertlik ve %15'den fazla gözeneklilik) ve iç, kullanışlı, alt tabaka (sertlik 900-2000 HV ve tipik gözeneklilik %2-10). Dış gevrek alt tabaka parlatmayla kolayca uzaklaştırılabilir ve içteki daha güçlü tabaka, pürüzsüz bir mermer yüzeye dönüştürülebilir (Lugovskoy and Zinigrad 2013).



Şekil 2.26. MAO ile elde edilen oksit tabakası katmanları

2.4.1. MAO işlem prosesi

Bir kasa, yüksek gerilim AC güç kaynağına yakın bir şekilde monte edilir. MAO işlemi ile kaplanacak metal numune, ‘karşı elektrot’ olarak adlandırılan su soğutmalı yalıtkan paslanmaz çelik tank içerisindeki elektrolit içerisine daldırılır. Tank zeminden izole edilir ve emniyet kilitli kasaya monte edilir. Daha sonra duman çıkarma özellikleriyle ve MAO prosesinin görüntülenmesine izin vermesi için bir pencereyle donatılır. Elektrolit tipik olarak karıştırılır ve bir ısı değiştirici / sıvı soğutma ve 50-100 mm filtre içeren bir akım devresi üzerinden geri dönüştürülür.

MAO işleminden önce örnekler, toprak ve zımpara kağıdı ile parlatılmış olmalıdır ve aseton içinde ultrasonik yağdan arındırılır ve damıtık su ile temizlenir. İşlem esnasında numuneler, anot olarak kullanılan ve mekanik bir karıştırıcı ile karıştırılıp su soğutma sistemi ile soğutulan bir elektrolit içerisine daldırılır. İşlemden sonra numuneler, saf su ile durulanmalı ve kurutulmalıdır (Walsh *et al.* 2009)

2.4.2. Micro ark oksidasyon kaplamaların oluşum mekanizması

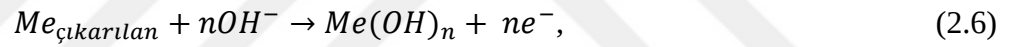
MAO prosesinde oksit oluşumu, çözünme ve dielektrik ayrışma gibi birbirine eşlik eden karmaşık işlemler gerçekleşir. Metal/oksit arayüzünde gerçekleşen ana reaksiyon aşağıdaki gibidir (Stojadinovic *et al.* 2014):



n=2, 3, 4 veya 5 olduğu yerde,



Ayrıca, metalin elektrolit içerisinde doğrudan çıkarılması ayrışma esnasında mikrodeşarj kanallarının içerisinde meydana gelir:

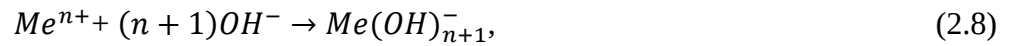


n=2, 3, 4 veya 5.

Oksit/elektrolit arayüzündeki ana reaksiyonlar oksijen gazı oluşumudur:



Çıkarılan metalin oksidasyonu:



ve kararsız oksit filmlerin neden olduğu metal oksitlerin kimyasal çözünmesi;



MAO esnasında oksit kaplamanın oluşmasına neden olan üç temel adım meydana gelir. Birinci adımda düşük iletkenliğin bir bölgesinde dielektrik (yalıtkan) kararlılığın kaybının sonucu olarak, oksit tabakası içerisinde ayrılmış bir dizideşarj kanalı oluşur. Bu bölge oluşturulan elektron yığınlarıyla 104°K sıcaklığa kadar ısıtılır. Güçlü elektrik alanlarından dolayı elektrolitin anyonik bileşenleri, elektrolit kanallarına çekilir. Eş zamanlı olarak metal tabakanın dışında eritilir, kanallara girer ve oksitlenir. Bu prosesin bir sonucu olarak, kanallarda plazma kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Bu reaksiyonlar, kanallar içerisindeki basıncın artışına neden olur. Aynı zamanda kanallar içerisindeki elektrik alanlarının varlığından dolayı, karşıt yüklü iyonlar ayrılır. Katyonlar, elektrostatik kuvvetler tarafından kanallardan elektrolit içerisine çıkarılır. İkinci adımda, oksitlenmiş metal, kanallardan elektrolitle temasta olan kaplama yüzeyine çıkarılır ve bu yolla kanallar etrafındaki kaplama kalınlığı artar. Sonuç olarak,deşarj kanalları soğutmalı olur ve reaksiyon ürünleri onun duvarları üzerinde birikir. Bu proses, kaplama yüzeyi üzerinde bir dizi ayrı ayrı konumda kendini tekrar eder ve bu da kaplama kalınlığının artmasına neden olur. Ayrışma yerlerinde oluşan kaplama malzemesi metal ve elektrolitten oluşmuş kurucu türlerle birlikte kristal ve amorf fazlardan oluşur (Stojadinovic *et al.* 2014).

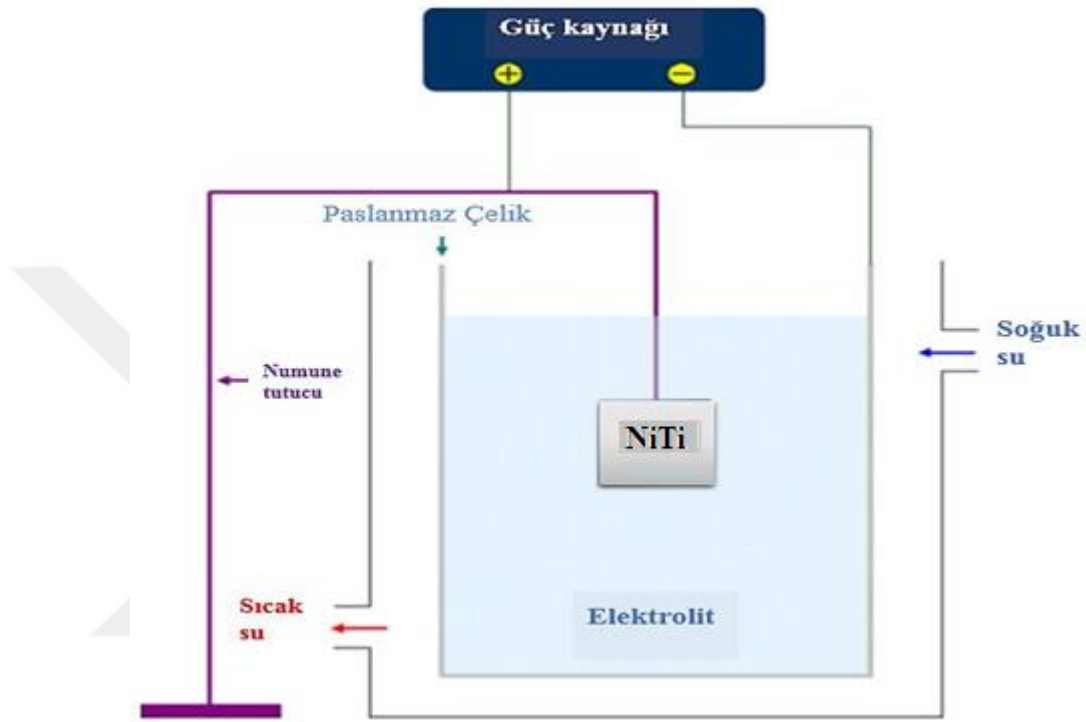
2.4.3. MAO tekniğinin mekanizması

Saf metaller veya bunların alaşımlarındaki numuneler elektrolite yerleştirildiğinde enerji sağlanmasından sonra, metal yüzeyinde hemen yalıtımlı bir oksit tabakası oluşturur. Oksit filmin zayıf kısımları, uygulanan gerilim kritik bir değeri aştığında kırılır, mikro arkdeşarj olayının meydana gelmesi ile sonuçlanır.

Elektrik kesintisinde MAO prosesi, birkaç fiziksel (kristalleşme, erime, yüksek sıcaklıklarda faz değişimi gibi), kimyasal (yüksek sıcaklık kimyası, plazma kimyası) ve elektrokimyasal işlemi içerir.

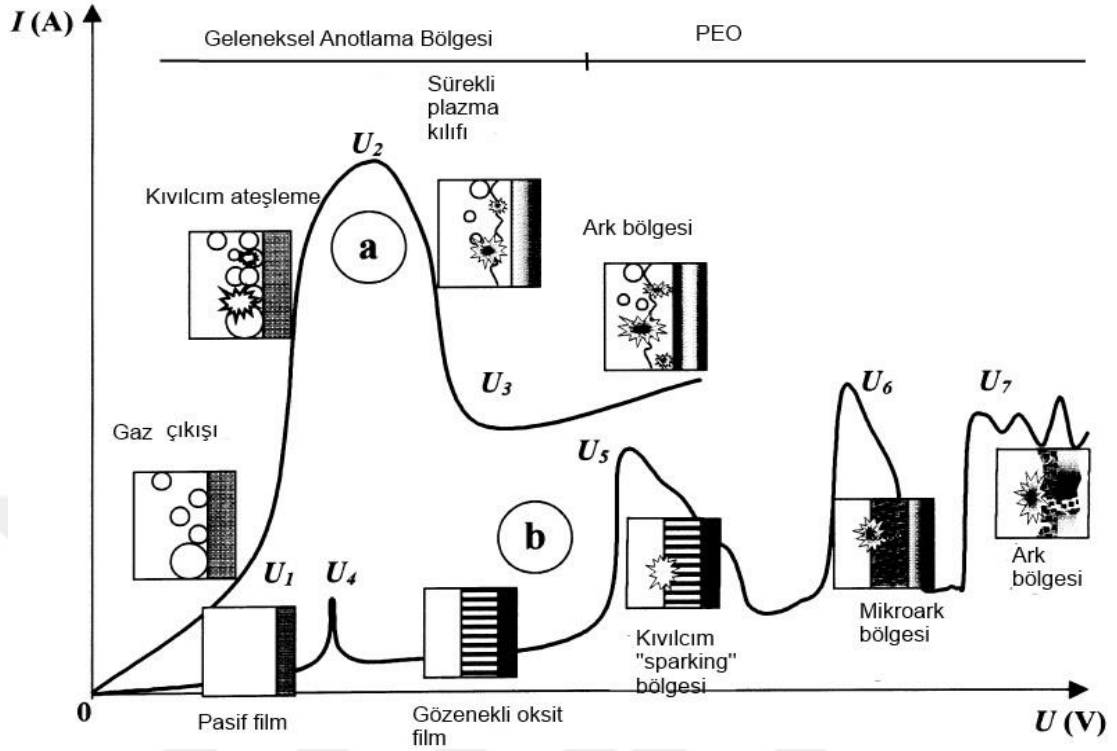
MAO işlemi, oksit anataz içinde alan yükleme oluşumu, oksit gözenekler içerisinde gaz boşaltma oluşumu, kaplama malzemesinin lokal erimesi, termal difüzyon, kolloidal

parçacıkların birikimi, negatif yüklü kolloidal parçacıkların yüklü olmayan kanallara göç etmesi, plazma kimyasal ve termomekanik reaksiyonlar gibi bir takım temel prosesleri kapsar (Yerokhin *et al.* 1999; Li *et al.* 2004).



Şekil 2.27. MAO sistem ünitesinin şematik gösterimi (Bayati *et al.* 2010)

Proseste kullanılan sistem, basit olarak Şekil2.28’de görülmektedir. Hava ortamında güç kaynağına anot olarak bağlanan metal, yüzeyinde kararlı bir oksit filmi oluşturur. Katot görevi gören tank genelde paslanmaz çelikten üretilmektedir. Elektrolit içerisinde homojen bir sulu çözelti sağlamak için karıştırıcı kullanılır. Çift cidarlı tank içerisinde dolaştırılan soğutma suyu sistemin optimum sıcaklıkta kalmasını sağlar ve bu şekilde metal yüzeyinde plazma oluşumu nedeniyle elektrolit içerisinde sıcaklık artışının artması önlenmiş olur (Yerokhin *et al.* 2000).



Şekil 2.28. Mikro Ark Oksidasyon prosesi için iki tür akım-gerilim diyagramı: elektrik akımını boşaltma (deşarj) olayı
(a)yakın yakın-elektrot alanında (b)elektrot yüzeyindeki dielektrik filmde geliştirilmiştir (Yerokhin *et al.* 1999).

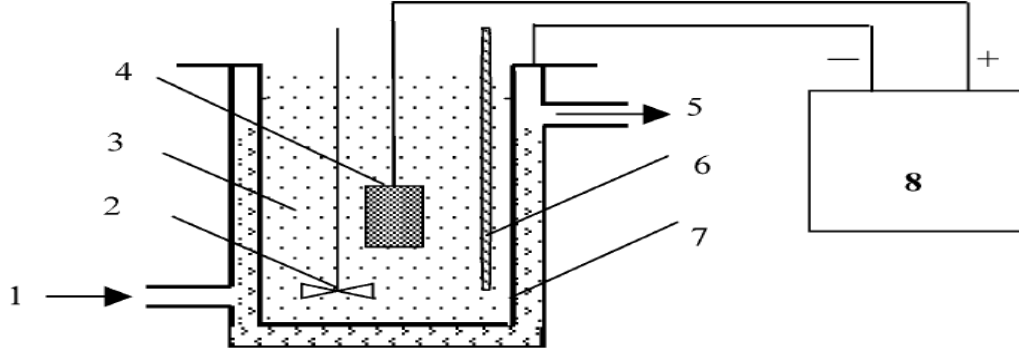
Yukarıda sözü edilen proses elektrokimyasal sistemin akım-gerilim profil karakteristiğini etkiler. Bir “a-tipi” akım-gerilim alanı ya anot ya da katot yüzeyinin üzerinde gaz çıkışının altında bulunan metal elektrolit sistemini gösterir. “b-tipi” sistem ise oksit film oluşumunun meydana geldiği yeri göstermektedir. Diğerlerine nazaran düşük gerilimler her iki sistem için elektrot prosesinin kinetiği, Faraday yasalarına uymaktadır ve sistemin akım-gerilim karakteristiği, Ohm kanunlarına göre değişmektedir. Böylece gerilimdeki bir artış akımla orantılı bir artışa neden olur (a-tipi sistemde 0-U1 bölgesi, ve b-tipi sistemde 0-U4 bölgesi), bununla birlikte kesim kritik gerilimin ötesinde sistemin davranışı önemli ölçüde değişebilir.

U1-U2 bölgesinde a-tipi bir sistem için boşalmayla kararsız kalan potansiyel bir yükselmeye neden olur. Akım yükselişi elektrot yüzeyinden aşırı gaz reaksiyonu ürünlerinin (O_2 veya H_2) kısmi olarak siper olması ile sınırlandırılır. Bununla birlikte

elektrodun sıvıyla temas halinde kaldığı alanlarda, elektroda bitişik elektrolitin lokal kaynamaya sebep olmasıyla akım yoğunluğu yükselmeye devam eder.

U2 noktasına ilerlemenin üzerinde U2 elektrodu düşük elektriksel iletkenliğin devam eden ‘gaz buhar plazma zarfı’ tarafından örtülmüştür. Hemen hemen hücrenin bir ucundan diğer ucuna kadar olan gerilimin tümü, bu ince ve elektroda yakın olan bölgede bırakılmıştır. Bu bölge içerisinde elektrik alan direnci E , buhar zarfı içindeki iyonizasyon işleminin başlaması için etkili olan 10^6 - 10^8 V/m değerleri arasında bir değere ulaşır. İyonlaşma olayı başlangıçta hızlı bir kıcılma ile dağıntı gaz baloncukları içerisinde gözükür ve daha sonra buhar plazma zarfı boyunca dağıtılmış homojen parlayan bir olaya dönüştürülür. U2-U3 bölgesinde buhar zarfının hidrodinamik stabilizasyonundan dolayı, akkor boşalma, akım düşmesi karakteristik düşük-frekans akustik emisyon tarafından eşlik eden yoğun ark içerisinde dönüşür.

Şekil 2.28’de genel olarak işlem süresi boyunca akım-gerilim değişimi görülmektedir. U4 noktasına kadar ohm kuralına uygun davranış gösteren normal koşullarda var olan pasif film tabakası, bu noktadan sonra çözünmeye başlamaktadır. Bu değer korozyon potansiyeline denk gelmektedir. U4-U5 aralığında yeniden pasifleşme ile gözenekli oksit film oluşur ve gerilim düşüşünün büyük bir kısmı bu aralıkta meydana gelir. U5 noktasında oksit film içindeki elektrik alan kırılır, çünkü kritik değeri aşar. Daha sonra değer daha yüksekler çıkar ve darbe veya tünelleşme iyonlaşması ile film kırılır. Oksit film yüzeyinde hızlı hareket eden parlak kıvılcıklar gözlenir ve büyüymeye yardımcı olur. Darbe iyonlaşması ve termal iyonlaşma prosesleri ile desteklenen U6 noktasında daha yavaş, fakat daha büyük ark deşarjları ortaya çıkar. U6 ve U7 aralığında kalınlaşan oksit filmin büyük bir kısmında negatif yük artışıyla termal iyonlaşma engellenmektedir. U7 bölgesinde ise mikro-arkların gücü artar ve metal içerisine ilerleyerek filmin termal olarak kırılmasına ve hasara sebep olabilirler. U5 noktasından önceki gerilim değerleri geleneksel anotlamayı ifade eder MAO prosesi bu gerilim değerlerinden daha yüksek gerilimlerde gerçekleşir (Yerokhin *et al.* 1999).



Şekil 2.29. Mikro Ark Oksidasyon işleminde kullanılan ekipmanlar (Guo and An 2005; Walsh *et al.* 2009).

(1) soğutma suyu (içeri) (2) karıştırıcı (3) elektrolit (4) anot (magnezyum alaşımı) (5) soğutma suyu (dışarı) (6) termometre (7) katot (paslanmaz çelik kap) (8) yüksek güç kaynağı ünitesi

2.4.4. MAO kaplamaların yapıları ve bileşimleri

MAO kaplamalar genelde gözenekli üst tabaka, sıkı ara tabaka ve ince iç tabakadan oluşmaktadır. Ara tabaka ve iç tabaka numuneye yoğun ve iyi bir şekilde yapışmışlardır. Yüzey morfolojisi birçok mikro gözenek, mikro çatlak ve çukurlarla karakterize edilir. Mikro gözenekler erimiş oksit ve gaz kabarcıklarının mikro ark boşalma kanallarından dışarı atılmasıyla oluşur ve çatlaklar nispeten soğuk elektrolit içerisindeki erimiş oksitin ani katılaşmasından kaynaklanan ısıl gerilmelerden dolayı oluşur.

MAO seramik kaplamalar sadece ağır metal numune oksitlerden (Al, Ti, Mg ve onların alaşımları üzerine Al_2O_3 , TiO_2 ve MgO) oluşmazlar, aynı zamanda kullanılan elektrolitin içerdiği bileşenlerden oluşan bileşik ve kompleks oksitlerden de oluşur (Curran and Clyne 2006; Xin *et al.* 2006; Liang *et al.* 2007; Walsh *et al.* 2009).

2.4.5. MAO tekniği için etki faktörleri

MAO işlemi bir çok iç ve dış faktörden etkilenen çok faktörlü-kontrollü bir işlem olarak bilinmektedir. MAO kaplamalarda malzeme ve elektrolit bileşiminin iç faktör olarak

çok önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Dış faktörler ise genel olarak elektriksel parametreler, işlem sıcaklığı, oksidasyon süresi ve katkı maddelerinden oluşmaktadır. (Yerokhin *et al.* 1999; SHI *et al.* 2009; Shin *et al.* 2011). Aşağıda MAO işlemini etkileyen faktörler kısaca tanıtılacaktır.

Kaplama özellikleri ise genel olarak döküm malzemesi, çözelti bileşimi, akım-gerilim, akım-yoğunluk davranışı ve çözelti sıcaklığı gibi ana karakteristiklerle belirlenir. Net oksidasyon kinetiklerinin oksitlenen yüzeyden geçen şarjın fonksiyonu olabileceğine inanılır. Bundan dolayı MAO esnasında birim numune yüzeyinden transfer edilen toplam şarjla doğrudan ilgili olan akım yoğunluğu, seramik kaplamaların şekillendirilmesinde önemli bir rol oynar. Ayrıca anot akımının numunenin tüm yüzeyine dağıtımı kaplama kalınlığı ve yüzey özelliklerinin homojenliği üzerinde belirleyici etkisi vardır (Wei *et al.* 2007).

2.4.5.a. Alt-tabaka malzemelerinin etkisi

Kaplama malzemeleri arasındaki fark, MAO kaplamalarının bileşimleri ve özellikleri arasında çok önemli bir rol oynar. MAO kaplamaların bileşimleri, kaplama numunesine bağlıdır. Al, Mg, Ti ve sırasıyla bunların alaşımları olan Al_2O_3 , MgO ve TiO_2 'yi örnek olarak verebiliriz. O yüzden MAO kaplamalar, genellikle farklı özelliklere sahip olan farklı malzemeler üzerine biriktirilirler. Birtakım çalışmalar sonucunda kaplama kalınlığının Al alaşımları üzerinde 300µm, Mg alaşımları üzerinde 150µm ve Ti alaşımları üzerinde 200µm olduğu görülmüştür. Farklı malzemeler üzerinde oluşturulan MAO kaplamaların sertlik değer aralıkları Al alaşımları üzerinde 300 HV ile 2500 HV arasında iken, Mg alaşımları üzerinde 200 HV ile 1000 HV arasında ve Ti alaşımları üzerinde 300 HV ile 1100 HV arasında değer alır (Yerokhin *et al.* 1999).

2.4.5.b. Elektrolitlerin parametresi

Elektrolitlerin bileşimleri MAO seramik kaplamaların özelliklerini büyük oranda etkiler. Farklı elektrolitler; MAO kaplamalarda farklı büyüme oranları, farklı yapılar,

farklı faz bileşimleri ve farklı eleman dağılımlarıyla sonuçlanır. Genel olarak MAO kaplamalar için kullanılan elektrolitler asidik elektrolit ve alkalın elektrolitten oluşur. Konsantre sülfirik asit, fosforik asit ve ve diğer tuz çözeltileri vb. çözeltilerden oluşan asidik elektrolitler çevre kirliliğine yol açmasından dolayı günümüzde nadir olarak kullanılmaktadır. Alkalın elektrolitler; sodyum hidroksit tabanlı elektrolitler, silikat tabanlı elektrolitler, fosfat tabanlı elektrolitler ve alüminat tabanlı elektrolitleri içeren dört sistemden oluşurlar (Shi *et al.* 2009; Shin *et al.* 2011).

Elektrolitin bileşimi, miktarı ve işlem esnasındaki elektriksel parametreler arzu edilen kaplamanın özel faz bileşeni ve mikro yapısını oluşturmada kritik bir role sahiptir. Bu özellikler doğrultusunda elektrolitin önemli etkileri aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:

- Orta derecede mevcut bağlantıda gerekli enerji transferi, metal/elektrolitin arayüzünde oluşan anot oksitleyici için gereklidir.
- Oksiasit tuzunun oluşumunda oksijen kaynağını sağlamak, oksidasyon için gereklidir.
- Elektrolit içerisinde bulunan ve kaplamayla birleştirilmiş farklı bileşenler mikro ark oksidasyon kaplamaların özelliklerini modifiye edebilir veya geliştirebilir (Wang *et al.* 2004).

2.4.5.c. MAO için elektrolit seçimi

Xu *et al.* (2008) yaptıkları çalışmada 0.15 mol.l^{-1} sodyum alüminat (NaAlO_2) içeren sulu çözeltiyi elektrolit olarak kullanmışlardır (Xu *et al.* 2008). Liu *et al.* (2009) sırasıyla 0.15 M ve 0.01 M konsantrasyonlarında sodyum alüminat ve sodyum hipofosfit sulu çözeltilerinden oluşan sulu bir elektrolit hazırlamışlardır. Wang *et al.* (2011) ise yaptıkları çalışmada H_3PO_4 elektrolitini kullanmışlardır.

2.4.5.d. Elektrik parametrelerinin etkisi

Bütün MAO işlemi ve seramik kaplamaların özellikleri farklı akım modu, farklı akım yoğunlukları, farklı akım frekansı, anodik gerilim, katodik gerilim ve görev döngüsü içeren elektriksel parametrelerden büyük oranda etkilenir.

MAO işlemi esnasında numunenin şekli, katot elektrotun ve diğer aparatların yerleşimi gibi faktörlerin anot (işlem görececek numune) akımı üzerinde kritik bir etkisi vardır. Bu numune üzerindeki farklı yerlerde uniform olmayan kaplama kalınlığı ve yüzey özellikleri gibi farklı oksitlenme dinamiklerine neden olabilir. MAO işlemi esnasında numune belli bir çözelti içerisine daldırılır ve düşük iletkenlik bölgesinde elektrik stabilitesinin kaybolması sonucu verilen elektrik kritik değerden daha yüksek olduğu zaman yüzeyde kesikli ‘kıvılcım boşalması’ oluşur. Erimiş malzemeler kanallardan dışarı püskürtülür ve kaplama kalınlığında genel bir artışa neden olan elektrolit ile ani temasından dolayı hızlıca soğur (Wei *et al.* 2007). Elektriksel parametrelerin MAO kaplamalar üzerindeki etkileri çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir.

Wei *et al.* (2007) yaptıkları çalışmada, MAO işlemiyle sodyum silikat çözeltisinde 2024 alüminyum alaşım numunelerinin akımını incelemişlerdir. Deneysel sonuçlar katot ve anot arasındaki mesafenin anot akımı ve oksidasyon verimini etkilediğini göstermiştir. Numunenin ön yüzünde (katoda bağlı) akan akımın aynı numunenin arka yüzünde akan akımdan daha büyük olduğu belirlenmiştir. Ölçülen tribolojik özelliklerin ve korozyon direncinin akım etkileriyle uyum içinde olduğu görülmüştür. Ön yüzün arka yüzden daha üstün korozyon ve aşınma direnci gösterdiği belirlenmiştir.

Yue *et al.* (2010) yaptıkları çalışmada AZ91D magnezyum alaşımı üzerine mikro ark oksidasyon (MAO) yöntemiyle yaptıkları seramik kaplamada yüzey aşınma direncini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Farklı akım frekanslarında (500 Hz, 700 Hz ve 900 Hz) SiC nanopartiküllerinin gömüldüğü seramik kaplamalar MAO işlemi esnasında üretilmiştir. Kompozit kaplamanın 900Hz akım frekansında, diğer akım frekans değerlerinden daha iyi aşınma direnci gösterdiğini belirlemişlerdir.

Hussein *et al.* (2010) yaptıkları çalışmada ticari saf alüminyum (Al 1100) malzeme üzerine plazma elektrolitik oksidasyon işlemi (MAO) ile darbeli tek kutuplu ve iki kutuplu akım modu olmak üzere, iki farklı akım modu kullanarak oksit kaplamışlardır. Plazma deşarj davranışının oksit kaplamaların mikroyapısı ve morfolojisini etkilediği belirlenmiştir. Ana etki, numune ve kaplama ara yüzeyinde başlatılan en güçlü boşalmadan gelmektedir. İşlem parametrelerinin işlemden en güçlü deşarjı kontrol etmek veya azaltmak için kaplama tabakalarının yoğunluk ve kalitesi modifiye edilebilmektedir. Bu çalışmalarıyla en güçlü deşarjı yok edebilmek için hem pozitif darbe akımından negatif darbe akımına geçiş oranını ayarlayabilmişler, hem de zamanlamayı doğru yapabilmişlerdir. Bu şekilde kaplama kalitesi oldukça geliştirilebilmiştir.

Liu *et al.* (2010) yaptıkları çalışmada sabit gerilim modunda darbeli iki kutuplu güç kaynağını kullanarak biomedikal NiTi alaşımı üzerine mikro ark oksidasyon (MAO) seramik kaplamaları hazırlamışlardır. Katodik gerilimin seramik kaplamanın yapısı ve özellikleri üzerinde etkisi olduğunu bulmuşlardır. Nispeten yüksek voltajlarda (>10 V) oluşturulan kaplamalar yüzeyinde bir takım çatlaklarla birlikte bozulan yüzey morfolojisine sahiptir. MAO kaplamaların kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü katodik gerilimin yükselmesiyle artar. Farklı gerilimlerde sadece Al_2O_3 kristal fazından oluşan MAO kaplamalarda katodik gerilimin artışıyla kristallik de artabilir. Yüzey tabakasındaki Ni konsantrasyonu katodik gerilimin artışıyla artar. Kaplamanın numuneye bağlanma kuvveti katodik gerilimin MAO esnasında 0V olduğu esnada 40 MPa'dan fazladır. Kaplanmış NiTi'nin korozyon direnci katodik gerilimin artmasıyla azalır.

Huang *et al.* (2007) farklı gerilimlerde plazma elektrolitik oksidasyon yöntemini kullanarak kalsiyum ve fosfat içeren titanyum malzemeye pürüzlü ve gözenekli bir yapı elde etmişlerdir. Kompozisyonu ve mikroyapısını incelemişlerdir. Bağlanma kuvveti, elastik modül ve artık gerilmeleri içeren mekanik özellikleri incelemişlerdir. Uygulanan gerilimin artmasıyla gözenek büyüklüğü artmaktadır. Genellikle tabakanın kompozisyonu anataz ve rutil olmasına karşın 400V ve 450V gibi yüksek gerilimlerde

yeni bir faz olan CaTiO_3 fazı gözükmemektedir. Artık gerilme testi göstermiştir ki; uygulanan gerilimin artmasıyla titanyum tabakası bası artık gerilmesi ile yüklenir, artık gerilme artar. Uygulanan gerilimin artışıyla titanyum tabakasının elastik modülü artar.

2.4.5.e. İşlem sıcaklığının etkisi

Elektrolit sıcaklığı, MAO prosesini büyük oranda etkiler. Sıcaklık çok düşük olursa oksidasyon işlemi zayıf olur ve MAO kaplamaların kalınlıkları ve sertlikleri daha düşük olur. Eğer sıcaklık çok yüksek olursa, oksit filmlerin çözünmesi artar ve böylece kaplama kalınlık ve sertliğinin önemli ölçüde azalmasına neden olur. Bu nedenle işlem sıcaklığı incelenmeli ve genelde $20-40^\circ\text{C}$ oranlarında kontrol altında tutulmalıdır.

Habazaki *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada Ti alaşımı üzerine MAO işlemiyle yaptıkları oksidasyonun farklı elektrolit sıcaklıklarında aşınma direncinin formasyon ve karakterizasyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. İşlemi Ti-15-3 alaşımı üzerine $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ (0.15 mol.l^{-1}), Na_3PO_4 (0.02 mol.l^{-1}) ve NaOH (0.015 mol.l^{-1}) elektrolitleri içerisinde 278°K ve 313°K elektrolit sıcaklıkları arasında yürütmüşlerdir. En küçük sıcaklık olan 278°K 'de verimli MAO kaplaması $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazı ve ek olarak Al_2TiO_5 ana fazının yüksek konsantrasyon içerdiği ve daha düşük gözeneklilik, homojenlik, yoğunluk sergilediği ve böylece yüksek sıcaklıklarla karşılaştırıldığında, daha yüksek aşınma direnci gösterdiği sonucuna varmışlardır.

2.4.5.f. Oksidasyon süresinin etkisi

Oksidasyon süresinin artırılmasıyla, büyüme hızı azalırken kaplama kalınlığı artar. Farklı oksidasyon zamanları; kalınlık, pürüzlülük, sertlik, aşınma direnci ve korozyon direnci gibi farklı kalitede kaplama oluşumlarıyla sonuçlanır. Bu nedenle MAO işleminde oksidasyon süresi araştırılmalı ve optimize edilmelidir.

Gu *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada AZ31 Mg alaşımının simüle edilmiş insan vücut sıvısı (SBF) içinde çeşitli oksidasyon zamanlarında mikro ark oksidasyonla oksitlenmiş

numunelerin elektrokimyasal korozyon davranışlarını incelemişlerdir. MAO'nun mikroyapı ve korozyon davranışı üzerine etkilerini incelemişlerdir. MAO kaplamaların başlangıçtaki gözenekliliği potansiyodinamik polarizasyon metodu ile değerlendirilmiştir. Sonraki korozyon faz tanımlamasında numunelerin yüzeyinde hidroksiapatit (HA) oluştuğunu tespit etmişlerdir. Sodyum fosfat çözeltisi içinde 325 V doğru akım geriliminde, akım yoğunluğu 150 mA.cm^{-2} ve darbe frekansı 3000Hz'de 1, 3, 5, 8 d oksidasyon zamanlarında oksitleme işlemi yapmışlardır. Oksidasyon zamanının faz kompozisyonu üzerinde çok az etkisi olduğunu belirlemişlerdir. MAO kaplama içerisindeki mikro gözeneklerin oksidasyon süresinin artışıyla arttığını gözlemlemişlerdir. Kaplama süresinin 5 dakikaya kadar yükselmesiyle kaplama kalınlığının arttığını gözlemlemişlerdir. 5 dakikada elde edilen kaplamalarda en küçük korozyon akım yoğunluğu, en büyük elektrokimyasal empedans, en yüksek korozyon direnci daha düşük gözeneklilikte kaplama yüzeyi, kompakt, pürüzsüz ve homojen morfoloji elde edilmiştir.

2.4.5.g. Katkı maddelerin etkisi

Elektrolitte farklı katkı maddelerini kullanmak MAO prosesini büyük oranda etkileyebilir ve farklı kaplama özellikleriyle sonuçlanabilir.

Liang *et al.* (2005) Mikro ark oksidasyon (MAO) tekniğini kullanarak AM60B magnezyum alaşım numuneleri üzerine oksit kaplamışlardır. $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--KOH}$ elektroliti içerisine KF ilavesi ile mikro ark oksidasyon prosesi, yapı, bileşim ve oksit kaplamanın özelliklerine etkisini incelemişlerdir. $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--KOH}$ elektrolit çözeltisi içerisine KF ilavesi, elektrolit iletkenliğinin artmasına ve MAO prosesi içerisindeki çalışma voltajı ve final gerilimin azalmasına neden olduğunu gözlemlemişlerdir. KF ilavesi ile mikro ark oksidasyon kaplamaların kaplama yoğunluğunun artmasına rağmen gözenek çapı ve yüzey pürüzlülüğünün azaldığı sonucuna varmışlardır. KF ilave edilmiş elektrolit içerisinde oluşmuş kaplama KF ilave edilmemiş kaplamadan daha yüksek sertlik ve daha iyi aşınma direnci göstermiştir.

2.4.6. MAO kaplamaların tribolojik özellikleri

Ti, Mg, Al ve onların alaşımları üzerine seramik oksit kaplamalar oluşturmak için kullanılan MAO tekniği (Liang *et al.* 2005) yüksek sertlik, üstün aşınma direnci ve numuneye iyi adezyon gibi mekanik ve tribolojik özellikleri arttırır. Geçen yıllarda yapılan araştırmalarda MAO kaplamaların tribolojik performansı kaplamanın sadece iç özelliklerinden etkilenmez aynı zamanda kayma yükleri, kayma hızı, eş malzemeler, yağlama şartları, sıcaklık ve nem gibi iç özelliklerinden de etkilenir. Burada kayma yükleri üç kademeye ayrılmıştır; düşük yükler (0-5 N), orta yükler (5-50 N) ve ağır yükler (50 N üzerinde).

2.4.7. MAO için kullanılan güç kaynakları

MAO yönteminde farklı tiplerde güç kaynakları kullanılmaktadır. Bunları; doğru akım, darbeli doğru akım, dengelenmemiş alternatif akım, heteropolar darbeli akım kaynakları olarak sıralayabiliriz. Sabit işlem yoğunluğu hem işlem zamanı hem de oksitlenme işleminin kontrolü açısından kaplamada avantaj sağlamaktadır. Uygulanan akımın sabit olmasının diğer bir dezavantajı ise elde edilen kaplamaların gözenekli bir yapısının oluşudur. Bu da korozyon dayanımı açısından istenmeyen bir durumdur (Yerokhin *et al.* 1999; Yerokhin *et al.* 2001; Yerokhin *et al.* 2003).

Doğru akım güç kaynaklarında; bir köprü devresine dayanan sistem doğru akımın galvanostatik ve potansiyostatik rejimlerinin uygulanmasına imkan verir. Aynı zamanda yüzey deşarj karakteristiklerinin ayarlanması zor olduğundan prosesin kontrol edilebilme imkanı zordur. Doğru akım güç kaynakları bu nedenle sadece basit şekilli parçalar ve ince kaplamalar için kullanılmıştır (Yerokhin *et al.* 1999).

Darbeli (pulsed) doğru akım kullanımı prosesin kontrollü olarak kesilmesine ve bu nedenle arkın yüzeyde kalma süresinin ayarlanmasına imkan tanır. Aynı zamanda darbe şekli de değiştirilebilir. Bütün bu özellikler, işlem sırasında ısı değişimlerin kontrol edilmesi ve kaplama kompozisyonu yapısını değiştirilebilme imkanı sunar. darbeli akım

kullanımı, elektriksel olarak yüklü bir çift tabakanın oluşumu nedeniyle elektrot yüzeyinin ilave kutuplaşmasına yol açabilir. Bu durumda istenen akım voltaj değerine ulaşmak için yüksek gerilim değerine ulaşmak (<1000 V) gerekebilir (Yerokhin *et al.* 1999).

Dengelenmemiş alternatif akım güç kaynaklarında elektrotun ilave polarizasyonu alternatif akım güç kaynağı kullanarak engellenebilir ve bu arada ark kesilmesi yoluyla proses kontrolü aynı şekilde devam ettirilir. Ayrıca farklı genliklerde pozitif ve negatif alternatif akım uygulanması, kaplama çökmesinin istenen aralıkta kontrolüne olanak sağlar (Yerokhin *et al.* 1999).

2.5. Antibakteriyel Malzemeler

Halk sağlığı ile ilgili endişelerin artmasından dolayı bakteri gibi bulaşıcı mikroorganizmalara karşı koruma için malzemeler ve yüzeyleri geliştirmeye yönelik büyük bir ilgi vardır. İdeal anti bakteriyel malzemeler servis süresi boyunca antibakteriyel özelliklerini korumalıdır. Dahası toksik etki göstermemeli ve insan hücresiyle biyouyumlu olmalıdır. Ayrıca uygulandıkları yüzeyin fiziksel özelliklerini (renk ve doku gibi) değiştirmemelidir. Antibakteriyel malzemelerin sahip olması gereken diğer özellikler; çevresel şartlara (ışık, ısı, nem, vb) direnç ve kimyasal dayanıklılıktır.

2.5.1. Gümüş

En iyi antibakteriyel inorganik malzemeler seramiklerdir ve antibakteriyel metaller ise gümüş (Ag) ve bakır (Cu)'dır. Gümüş, yıllar boyunca geniş spektrumlu bir antibakteriyel etkiye ve canlı hücreler üzerinde düşük toksisiteye sahip ve dezenfektan olarak bilinmektedir (Moa *et al.* 2008).

Biliniyor ki; gümüş ve onun bileşikleri geniş spektrumu ile geçmiş zamanlardan beri bakteri, mantar virüsler için antimikrobiyal aktivitelerin iyi ve güçlü bir önleyicisidir.

Diğer metallerle karşılaştırıldığında gümüş mikroorganizmalara karşı yüksek toksisite gösterirken hayvan hücrelerine karşı düşük toksisite gösterir. Nanometrik boyuttaki gümüş partiküllerine uzun zamandan beri antibakteriyel olarak biliniyor olmasına rağmen çok az ilgi gösterilmiştir. Son zamanlarda gümüş metal nanopartikülleri ve antimikrobiyal uygulamalarıyla ilgili ilerlemiş çalışmalar yapılmıştır. Çeşitli sentetik yöntemlerden sonra gümüşün antimikrobiyal etkiye sahip olduğu görülmüştür. Nanopartiküller geniş bir alanda sağlık koruyucu ürüne uygulanmıştır Örneğin yanık tedavisi, yapı iskelesi, su arıtma sistemleri ve medikal cihazlarda kullanılmaktadır. Gümüşün bakteriler üzerindeki toksik etkisi 60 yıldan fazla bir süredir araştırılmaktadır (Li *et al.* 2010).

2.5.1.a. Nano gümüş tozu

Boyut olarak, 10-100 nanometre aralığında olan ürünler “nano teknolojik ürün” diye sınıflandırılır. Nanoteknoloji malzeme boyut sınırlandırmasının üstesinden gelmeye yardımcı olur. Biyouyumluluğunu artırmak için güvenilir ve etkili bir araçtır. Dahası nanomalzemeler biyobilim ve ilaç gibi farklı alanların farklı uygulamalarını kolaylaştırmak için daha etkili bir şekilde modifiye edilebilir (Kim *et al.* 2007).

Gümüş’ün nano boyuta indirgenmesi onun, bakteri, virüs, mantarlar üzerindeki yok etme ve uzun süre koruma aktivasyonunu inanılmaz derecede artırmaktadır. Nano gümüş parçacıklar herhangi bir maddenin yüzeyinde kaplı olduğunda, yüzey alanı birkaç milyon kat artarak, çok güçlü anti bakteriyel etki sağlar. Mutasyona uğramış veya uğramamış, bilinen 650 patojeni çok kısa bir sürede öldürdüğü raporlanan nano gümüş, bu nedenle tıp çevrelerinde doğal antibiyotik olarak nitelendirilmektedir. Canlı bir hücreden daha küçük olan nano gümüşle temas eden, bakteri, virüs veya mantar hücrelerinin metabolizması bozulmakta ve elektrolit dengesi yok olmakta ve enzimleri etkisiz hale gelerek ölmekte, vücuttan bağışıklık sistemi vasıtasıyla atılmaktadır. Nano gümüş, virüs ve bakterilerin metabolizmalarını bozduğundan, herhangi bir savunma ve bağışıklık sistemi geliştirme imkanları bulunmamaktadır. Gümüş iyonları, insan

vücudundaki hücre membranı nedeni ile hiçbir hücre ile reaksiyona girmemekte ve zarar vermemektedir (Chen and Schluesener 2008).

2.5.1.b. Nano gümüşün biyolojik ve ekolojik çevredeki davranışı

Gümüş eşsiz özelliklerinden dolayı eski çağlardan beri kullanılan günümüzde nano ölçektede birtakım kullanım özelliklerinin keşfedildiği bir antibiyotiktir. Birçok tüketim ürünüde olması nanogümüşün toksik özelliğinin çok önemli bir konu haline gelmesine neden olmuştur. Nanogümüşün yüzeyi çevresel ve biyolojik sistemler içerisindeki sistemler içerisindeki O^{+2} ve diğer moleküllerle kolayca oksitlenebilir. Oksitlenmiş nanogümüşten toksik bir iyon olarak bilinen Ag^{+} iyonlarının salınımı görülebilir. Nano formun veya iyonik formun ne oranda zehirli olduğunu belirlemek gerçekten zordur. Yüzey oksidasyon oranı nanogümüş yüzey kaplamasına, önceden varolan moleküllere, tiol içeren bileşikler, ışıklandırma şartları ve nanogümüşün nükleik asitlerle, lipid moleküllerle ve biyolojik çevredeki moleküllerle yakından ilişkilidir. Nanogümüş hücre içine nüfuz eder ve içerde kalır. Böylece nano gümüş hücre içinde aktiftir. Toksik etkinin ana mekanizmalarından biri reaktif oksijen türlerinin üretiminde oksidatif gerilmeye neden olur ve DNA hasarını içeren hücresel bileşiklere, antioksidan enzimlerin oksidasyonuna, antioksidan moleküllerin tüketimine, proteinlerin bağlanmasına ve hücre zarına zarar vermesine neden olur (Ray and Yu 2014).

Nano gümüşün biyolojik ve ekolojik ortamda geçirdiği değişiklikler aşağıdaki gibidir:

a)Yüzey kaplama maddesinin kaybolması veya yer değiştirmesi: Kovalent olmayan bir şekilde nanogümüş parçalarına bağlanan ve diğerlerinden daha sıkı bir şekilde bağlanan sitrik asit, amino asitler, setil trimetilamonyum bromür ve sodyum dodesil sülfat gibi nanogümüş yüzey kaplama maddeleri vardır. Bu yüzeye bağlı kaplama maddeleri çözelti içerisinde moleküllere serbest bağlanma ile denge durumundadır. Nanogümüşün biyolojik ve ekolojik çevredeki dağılımı bazı kaplama moleküllerinin kaybolmasıyla yüzey kaplama maddeleriyle dengenin yeniden sağlanması gerekir. Biyolojik makro moleküller, inorganik ve organik iyonlar ya da var olan kaplama maddelerinin

yokluğundan dolayı var olan bazı kaplama maddeleri diğerleri ile yer değiştirebilir. Sonuç olarak nanogümüş bu çevrede sabit olmayabilir.

b)Toplama ve yığılma: Su ve inorganik iyonlar gibi moleküller tarafından kaplama malzemelerinin yer değiştirmesinden dolayı nanogümüş artık tek başına stabil olamayabilir.

c) Yüzey oksidasyonu ve Ag^+ 'nın serbest kalması: Nanogümüş yüzeyindeki gümüş (Ag^0) atomları moleküler oksijenle etkileşime girdiğinde gümüş oksite dönüşebilir. Diğer redoks-aktif bileşenleriyle etkileşime geçip iyonik gümüşe dönüşebilir. Gümüş oksit Ag^+ 'ya dönüşebilmek için çevreyle etkileşime geçebilir. Gümüş oksite dönüşme ve gümüş iyonlarının serbest kalması hem biyolojik çevre ve ekolojik çevre hem de hücre içerisinde görülebilir. Böylece nanosilver yavaş salınım süresinde tek tek parçalar veya topaklar şeklinde Ag^+ 'nın kaynağı olarak görülebilir (McShan *et al.* 2014).

2.5.2. Gümüşün antibakteriyel ve antimikrobiyal mekanizması

Gümüş iyonlarının, hem antimikrobiyal aktivitelerin güçlü inhibitörleri hem de geniş spektrumlu bakteriyel etkilerine sahip olduğu uzun zamandan beri bilinmektedir (Feng *et al.* 2000).

Bileşiklerdeki metal iyonları veya metal iyon kompleksleri akışkanlar, katılar ve dokuları dezenfekte etmek için yüzyıllardan beri kullanılmaktadırlar. Gümüşün biyodisal etkisi yani bakteri, mantar ve viral ajanları içeren geniş spektrumlu faaliyeti, özellikle “oligodinamik etkinlik” olarak adlandırılır. Gümüş iyonlarının bakteriyel mikroorganizmaların transmembranöz enerji transferi ve elektron transferiyle müdahale içinde olması sayesinde hücre duvarının enzim sistemi içerisindeki sülfhidril gruplara afinitesi vardır. Gümüş iyonları düşük konsantrasyonlarda dönüşümlü ve yüksek konsantrasyonlarda geri dönüşümsüz olarak mikroorganizmaların solunum zincirini tıkarlar. Bakteri ve mantarın DNA'ya bağlanması bakteriyel çift sarmal stabilitesini artırır ve böylece çoğalmasını engeller. Gümüş iyonlarının antibiyotiklerle hiçbir çapraz direnci ve ayrıca antimikrobiyal direncin hiçbir indüksiyonu yoktur. Bakteriyel etkinlik için gerekli konsantrasyon 10^{-9} mol.l⁻¹ aralığındadır. Bu konsantrasyonlar sadece eğer

gümüşün yeterince geniş bir yüzeyi olması durumunda elektrolitlerle birlikte metalik gümüşün etkileşimiyle çözelti içerisinde elde edilebilir (Guggenbichler *et al.* 1999).

Feng *et al.* (2000) mikroorganizmalar üzerindeki gümüş iyonlarının engelleme mekanizmasını araştırmak için Gram-negatif *Escherichia coli* (*E. coli*) ve Gram-pozitif *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) olarak adlandırılan iki bakteri türünü AgNO_3 ile tedavi ettiler ve aynı anda hem elektron mikroskopisi hem de X-ray mikro analiz kullanılarak incelemeler yapıldı. Ag^+ tedavisinden sonra *E. coli* and *S. Aureus* hücrelerin her ikisinde de benzer morfolojik değişiklikler gözlemlenmiştir. Sitoplazma zarı hücre duvarından ayrılmıştır. Hücrenin merkezinde yoğunlaşmış deoksiribonükleik asit moleküllerini içeren dikkat çekici bir elektron ışın bölgesi görülmektedir. Çok sayıda küçük elektron-yoğun granüller ya hücre duvarını çevrelemiş olarak ya da hücre içerisinde depolanmış olarak bulunurlar. Elektron-yoğun granüller ve stoplazma içindeki gümüş ve kükürt elementlerinin varlığı X-ray mikroanalizi kullanılarak gümüşün antibakteriyel mekanizması açısından belirlendi. DNA çoğaltma yeteneğini kaybetti ve protein Ag^+ tedavisinden sonra aktifliğini kaybetti. Ag^+ ile tedavi edilmiş Gram-negatif *Escherichia coli* (*E. coli*) ve Gram-pozitif *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) bakterilerini karşılaştırdıklarında aşağıdaki sonuçları elde etmişlerdir.

- a) Bağımsız DNA hücre içinde elektron-ışık alanının merkezinde yoğun bir forma dönüşmüştür;
- b) Birçok elektron-yoğun granüllerin hücre duvarını ve leketron-ışın alanını çevrelediği görülmüştür;
- c) X-ray mikroanalizi elektron-yoğun granüller, sitoplazma ve DNA molekülleri içerisinde gümüşün varlığını belirlemiştir.

Sonuçlar dikkate alınarak aşağıdaki öneriler yapılmaktadır:

- a) Gümüş iyonlarının denütrasyon etkilerine karşı bir tepki olarak; DNA molekülleri yoğunlaşır ve çoğaltma yeteneklerini kaybederler;

b) Gümüş iyonları protein içerisinde bakteriyel proteinlerin inaktivasyonunu uyaran tiyol gruplarıyla etkileşime girerler (Feng *et al.* 2000).

Bakır ve diğer metal iyonlarında olduğu gibi gümüşün antimikrobiyal etkisi yüzyıllardan beri oligo dinamik aktivite olarak çok iyi bilinmektedir. Gümüşün mikroorganizmalar için en yüksek toksisiteye sahip olması çok büyük bir avantajdır. Bunu $Hg > Cu > Cd > Cr > Pb > Co > Au > Zn > Fe > Mn > Mo >$ ve Sn takip etmektedir. Gümüş aynı zamanda hayvan hücresi için en az toksisiteye sahiptir.

Gümüşün etki mekanizması geçen birkaç yıl içerisinde daha net hale geldi. Antimikrobiyal aktivite tersine düşük ve geri dönüşümü olmayan yüksek konsantrasyonlarda bakterinin transmembranöz enerji metabolizmasını bozan serbest gümüş iyonları ile sonuçlanır. Önceki hareket bakteriyostatik ve ikinci bakterisid etki gösterir. Serbest gümüş iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olduğu görülen hareket mekanizması mikroorganizmaların metabolizmasında birkaç adımda uygulanır ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

a) Gümüş iyonları transmembran enerji metabolizması, elektrolit transferi ve onları inaktive etmek için gerekli olan bileşenlerin sülfhidril grupları ile hücre duvarında çözünmez bileşimler oluşturur. Sonuç kuruyup büzülen mikroorganizmalardan akışkan ve elektrolitlerin kaybıdır.

b) Gümüş iyonları bakteri solunum zincirini sitokrom oksidaz ve NADH-sukinat dehidrogenaz bölgesinde engellerler.

c) Gümüş iyonları hücre içerisine girer ve bakteri DNA'sı ve bakteri sporlarına bağlanırlar. Gümüş sülfür, oksijen ve nitrojen içeren donör grup elektronlarıyla kompleks oluşturabilirler. Bazların tersinir bağlanması hücre çekirdeğinin çift sarmal yapısının toplanması veya bozulması olmaksızın oluşur. Gümüşün araya ilavesi çift sarmalın stabilitesinin artmasına sebep olabilir. Düşük konsantrasyondaki gümüş iyonları bakteri hücresine nüfuz edebilir ve hücrede yapısal hasara neden olabilir. Hücreye girdikten sonra DNA'yı bağlayan gümüşten sonra molekül birbirinden ayrışabilir. Metal iyonları özellikle gümüş, fosfat grup yapısında fosfat üzerindeki

pozitif bir dipole bağlanabilir ve çevrimsel fosfat ve fosfodiester bağdaki molekülün bölünmesi oluşumu ile takip edilir. Gümüş DNA kompleksleri pürin ve primidin ajan nitrojenleri arasında ötelenmesiyle denatürasyona sebep olan bazlar oluşur.

Gümüş iyonları hücre içerisinde kanıtlanabilirler. Bu, bağlanan bakteri ve biyofilm üretimini engellemenin yaygınlaşmasını açıklar.

Gümüş iyonlarının düşük konsantrasyonu ya da büyüme alanından ayrılan gümüş iyonlarının giderilmesi, birkaç saatte bakteri üremesinin yeniden yaygınlaşmaya başlaması ve yüksek konsantrasyonların bakteri yok edicileri büyütmesi gecikme zamanından sonra gümüş iyonlarının tersinir aktivitesi ile sonuçlanır.

Antimikrobiyal aktivite belli bir zaman süresinin üzerinde var olan serbest gümüş iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır ve en iyi konsantrasyon eğrisinin altındaki alanla tarif edilebilir.

Hücre zarından gümüş iyonlarının geçişi ya özel bir taşıyıcı protein ya da kalsiyum iyonlarında olduğu gibi zar içerisinde özel iyon kanallarının varlığını gerektirir. Hala devam eden tartışmada gümüş iyonlarının hücre içinde taşınımında olduğu gibi kalsiyum iyonları içinde aynı kanallar kullanılır. Hücreler tarafından metal iyonlarının biriktirilmesi kararlı değildir çünkü hücre, hücre içerisinde kompleks oluşturan metalleri sentezleyebilir ve bunların hücre tarafından kabüllerini etkinleştirebilir (Guggenbichler *et al.* 1999).

2.6. Sonlu Elemanlar Metodu

Mühendislik alanında uğraşılan kompleks problemlerin çözümünün zor olduğu durumlarda problemi daha kolay çözülebilir alt problemlere ayırıp bu alt problemlerin çözümüyle ana problemin çözümüne ulaşmaları sürekli uygulanan bir yöntemdir. Günümüzde gerilim dağılımlarının tespitinde yaklaşık değerlerin elde edilebildiği bir takım yöntemler geliştirilmiştir. Bunların arasında gerçeğe yakın sonuçlar elde edilmesi

nedeniyle en çok tercih edilen metotlardan birisi sonlu elemanlar analiz (SEA) yöntemidir. Bu yöntem gelişen bilgisayar teknolojisi ile birlikte CAD sistemlerinin de gelişmesi ile günümüze kadar sadece pahalı deneysel yöntemlerle araştırılabilen problemlerin çözümünün ekonomik açıdan, zaman ve tasarım açısından en optimum şartlarda incelenebilmesini sağlamıştır.

Sonlu eleman analizi ilk kez 1956 yılında uçak endüstrisinde kullanılmaya başlanılmış ve günümüzde ise tıp ve mühendislik gibi birçok alanda kullanılmaktadır. İncelenecek cismin geometrisine yakın model hazırlayabilme bu metotta gerçeğe yakın sonuç alabilmede çok önemli bir faktördür. Bu bakımdan sonlu elemanlar metodunu şu şekilde tanımlamak mümkündür. Sonlu elemanlar metodunda oluşturulan model ana yapıyı mekanik özellik ve karakter açısından taklit eden sınırlı sayıda elemanlara bölünür. Düğüm noktasında birleşen elemanlara ağ denmektedir. Bu ağı belirleyen çizgilerin arasında oluşan, iki veya üç boyutlu elemana sonlu eleman denir. Bir modelde elde edilen eleman sayısı o modelin ne kadar kompleks bir yapıdan oluştuğunu göstermektedir (Lewis and Ward 1991)

2.6.1. Sonlu elemanlar analizi ile ilgili mekanik kavramlar

- Kuvvet

Kuvvet bir cismin diğeri üzerindeki etkisini temsil eder ve genellikle uygulama noktası, büyüklüğü ve tanımlanır. Kuvvetin büyüklüğü SI birim sisteminde kullanılan ‘Newton’ (N) ile ifade edilir. Kuvvetin yönü, kuvvetin etki çizgisi ve yönüyle tanımlanır. Kuvvetin üzerinde yer aldığı sonsuz uzunluktaki doğruya, etki çizgisi denir ve sabit bir eksenle yaptığı açıyla tanımlanır.

-Gerilme (Stres)

Gerilme bir cismin uygulandığı kuvvete karşı birim alanında oluşturduğu iç tepkiye denir. Gerilme = $\text{Kuvvet} \cdot \text{Alan}^{-1}$ eşitliği ile formülize edilmektedir ve birimi Paskal (P, $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ veya $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$)'dır.

Bir cisme etki eden kuvvetler çekme, basınç ve kayma gerilimi olmak üzere üç farklı gerilim oluştururlar. Çekme geriliminde yüzey alanına dik yönde malzemeyi çekecek şekilde kuvvet uygulanır. Basınç geriliminde yine yüzey alanına dik fakat malzemeyi sıkıştıracak şekilde kuvvet uygulanır. Kayma gerilmesinde ise malzemenin iki zıt yüzeyinin birbirine paralel ve zıt yönde kaymalarını sağlayacak şekilde kuvvet uygulanmaktadır.

-Asal Gerilme

Kayma gerilmesinin sıfır olduğu düzlemlerdeki en büyük ve en küçük normal gerilmelere asal gerilmeler adı verilir. Maksimum asal gerilme pozitif değerdedir ve en yüksek gerilme değerini tanımlamaktadır. Minimum asal gerilme, negatif değerdedir ve en yüksek sıkışma gerilmesini tanımlamaktadır.

-Gerinim (Strain)

Yük altındaki bir malzemede birim boyutta meydana gelen boyutsal değişime gerinim denmektedir. Gerilimi oluşturan kuvvet gerinimi de oluşturur. Buradaki şekil değişimi biçimsel bir değişimi değil, malzemedeki şekil değişimini matematiksel olarak ifade edebilmemizi sağlayan niceliksel bir değişimi ifade etmektedir.

Kuvvetin etkisiyle meydana gelen boyutsal değişim, Gerinim = $\frac{\text{Boyuttaki değişim}}{\text{Orjinal boyut}}$ denklemi ile tanımlanmaktadır.

-Poyzun oranı

Belirli bir kuvvet altında bulunan cismin, boyca gösterdiği deformasyonun kesitsel olarak gösterdiği deformasyona oranına poyzun oranı denmektedir.

-Elastiklik modülü (Young Modülü)

Elastiklik modülü elastikiyet sınırları içerisinde kuvvet altındaki malzemenin şekil değişime ölçüsüne denir. Farklı malzemeler için farklı değerler alan elastiklik modülü, bazı kaynaklarda Young Modülü olarak da ifade edilmektedir. Birim kesit alanına sahip bir malzemede birim boyu bir kat artırmak için uygulanması gereken kuvveti gösterir ve malzemenin uzamaya karşı gösterdiği direnç elastiklik modülü arttıkça artmaktadır. Deformasyona karşı iç direncinin yüksek olması nedeni ile sert materyallerin elastiklik modülü yüksek değerdedir. Aynı oranda yük uygulanmış iki ayrı materyalden elastiklik modülü yüksek olan, elastiklik modülü düşük olana oranla daha az deformasyona uğramaktadır. Elastiklik sınırları içinde elastiklik modülü, stres-gerinim eğrisinin eğimi yani stresin gerinime oranı ile hesaplanmaktadır. SI birim sisteminde birimi Pascal'dır.

-Hooke kanunu

Malzemelerin yük altındaki şekil değişimlerini, elastik ve plastik olarak iki başlık altında incelenir. Yüke maruz kalan malzemelerde yükün kaldırılması durmunda malzeme tekrar eski şekline geri dönüyorsa elastik şekil değişimi, doformasyon kalıcı olursa yani malzeme eski şekline geri dönmezse plastik şekil değişimi olmuş demektir. Elastik malzemelerde, gerilim ve gerinim arasındaki ilişkinin doğrusallığını gösteren eşitliğe, Hooke kanunu denmektedir.

-Kırılma Hipotezleri

İncelenen bir cismin veya materyalin hangi durumda kırılacağına bilinmesi gerekmektedir. Bu sebeple incelenen cisimlere çeşitli deneyler yapılmaktadır. Cisme tek eksenli basınç veya tek eksenli çekme deneyi yapılarak kırılma yükleri belirlenebilmektedir. Mühendislik uygulamaların bir çoğunda bazı noktalardaki gerilme halleri oldukça karışık olabilir ve birçok yönde hem normal hem de kayma gerilmelerine maruz kalabilirler. Böylece malzeme tek eksenliden ziyade iki veya üç eksenli gerilme durumuna maruz kalabilir. Bu tür yükleme altında malzemenin mukavemet değerlerinin tespiti tek eksenliye göre daha zor olmaktadır. Bu şekilde, bileşik gerilmeye maruz yerlerde gerekli mukavemet hesaplarının gerçekleştirilmesi için değişik teoriler önerilmiştir. Bu teorilerin amacı, malzemelerin basit çekme ve basma deneylerinden elde edilen değerler kullanılarak kombine yükleme durumlarında malzemenin ne zaman hasara uğrayacağını tespit etmektir. Fakat her türlü malzeme ve cisim için tek bir kırılma teoremi vermek imkânsızdır. Bu sebeple, malzeme türüne ve zorlama tipine uygun olan kırılma hipotezi seçmek gerekir. Kırılma hipotezleri üç grupta toplanabilir:

1. Maksimum Kayma Genleme Enerjisi Teorisi(Von Misses)
2. Maksimum Kayma Gerilme Teorisi(Tresca)
3. Maksimum Normal Gerilme Teorisi(Rankine)

-Von Misses kriteri

Von Misses Teorisi şekil değiştirme enerjisinin belli bir sınırı aşması ile cisimde hasar başlar. Böylece bu teori;

$$2\sigma_y^2 = (\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 = \quad (2.11)$$

veya asal gerilmeler cinsinden;

$$2\sigma\gamma^2 = (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 = \quad (2.12)$$

bağıntısı ile verilir.

Burada $\sigma\gamma$ malzemenin içinde oluşan diğer tüm gerilmelerin yerine kullanılan eşdeğer (von Mises) gerilmesidir. Malzemede iki eksenli gerilme durumunda $\sigma_z = 0$ olacağından yukarıdaki bağıntı;

$$\sigma\gamma^2 = \sigma_x^2 - \sigma_x\sigma_y + \sigma_y^2 \text{ şeklini alır.} \quad (2.13)$$

-Sürünme (Creep)

Ergime sıcaklığının altındaki bir malzede sabit bir yük altında ve sabit bir yüksek sıcaklıkta meydana gelen kalıcı deformasyona sürünme (creep) adı verilmektedir. Uzun zaman içinde gerçekleşen sürünme olayı oda sıcaklığında değil yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Yüksek sıcaklıklarda çalışacak malzemeler için sürünme deneyi çok önemlidir (Beer and Johnston 2003; Beer *et al.* 2015).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada taban malzemesi olarak kompozisyonu, fiziksel ve mekanik özellikleri aşağıda verilen NiTi (nitinol) kullanılmıştır.

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

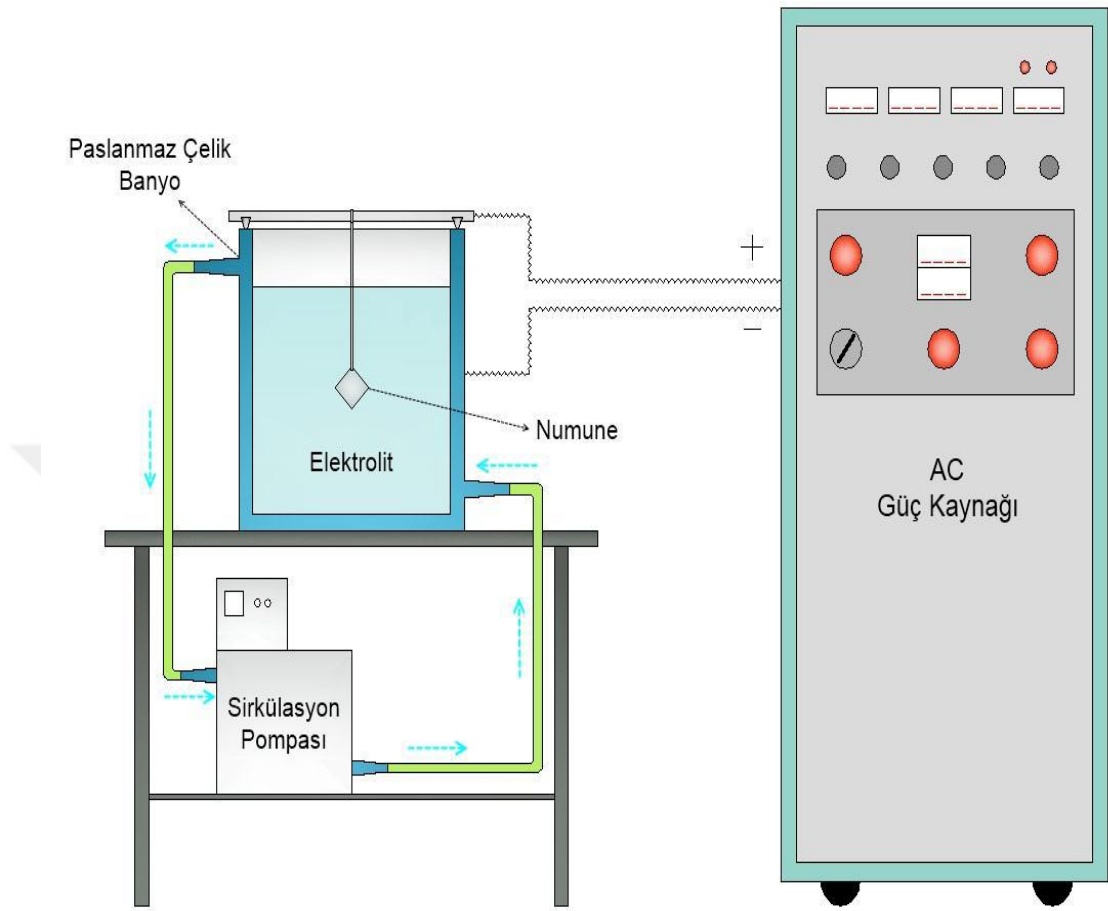
Özellik	Değer
Yoğunluk	6.45 gr.cm ⁻³
Erime Sıcaklığı	1240-1310 °C
Elektrik Direnci Östenit	100 micro-ohm*cm
Elektrik Direnci Martenzit	70 micro-ohm*cm
Isıl İletkenlik Östenit	18 W.cm ⁻¹ *°C
Isıl İletkenlik Martenzit	8,5 Wcm ⁻¹ *°C
Dönüşüm sırasındaki gizli ısı	167 kJ. kg ⁻¹ *atom
Dönüşüm sıcaklığı	-200 → 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

3.2. Mikro Ark Oksidasyon İşlemi

Mikro Ark Oksidasyon (MAO) işlemi Plasma Technology Ltd. (Hong Kong) tarafından üretilen Mikro Ark Oksidasyon sistemiyle yapılmıştır. Cihaza ait teknik veriler Çizelge 3.4'te verilmiştir. MAO sistemi; bir yüksek güçlü elektrik kaynağı ve bir de elektrolitin içine konduğu bir banyodan meydana gelir. Paslanmaz çelikten imal edilen banyo dielektrik tabana oturtulmuştur. Banyo içerisindeki elektrolit metal yüzeyinde meydana gelen plazmanın etkisiyle ısınır. Katot görevi de gören paslanmaz çelik banyo, içerisindeki elektroliti belirli bir sıcaklık değerinde tutabilmek için çift cidarlı yapılı ve bu sayede cidarlarda soğuk su dolaştırılıp elektrolit soğutulur. Kaplanacak metal anot olarak bağlanır. Homojen bir elektrolit dağılımı için bir de banyo içerisinde karıştırıcı bulunur. Mikro Ark Oksidasyon deney düzeneği ve bileşenleri Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. MAO deney düzeneği ve bileşenleri

Çizelge 3.4. Mikro Ark Oksidasyon sistemine ait teknik değerler

Oksidasyon Banyosu	Prosesse göre dizayn edilebilir özellikte
Güç Ünitesi	Bipolar
Pozitif bias	100-800 V
Negatif bias	20-200 V
Mode of Output	Sabit Voltaj ve Sabit Akım
Frekans	30 Hz-3kHz
(+)/(-) Oranı	1:1-15:1
Duty Cycle	%5-%40
Çıkış Gücü	15 kW, 30 kW, 50 kW, 100 kW, 200 kW
Giriş Gücü	3 fazlı, 380 v 50/60 Hz

Mikro Ark Oksidasyon işleminin kaplama parametreleri Çizelge 3.5’de verilmiştir ve işlem aşağıdaki adımlarla gerçekleştirilmiştir:

-NiTi alaşımlı taban malzeme 20x20x4 mm³ boyutlarında kesildikten sonra, malzeme yüzeyi sırasıyla 80, 220, 400 ve 800 tane boyutlu SiC zımpara ile $Ra \approx 0,112 \mu\text{m}$ pürüzlülük değerine kadar parlatılmıştır.

-Hazırlana numuneler alkol ile temizlendikten sonra numune tutucuya yerleştirilmiş ve pH değeri 11 olan 0,15 M sodyum alüminat (NaAlO_2) ve 0,01 M sodyum hipofosfit (NaPO_2H_2), 2 gr Na_2SO_4 ve 2 gr NaOH’dan oluşan elektrolite daldırılmıştır. Çözelti sıcaklığı 30°C’de sabit tutulmuştur.

-MAO kaplama işlemi öncesi kaplama işleminde etkin olan voltaj ve frekans parametreleri sabit olarak belirlenmiştir. Seçilen optimum parametrelerde numuneler 400 V çift kutuplu gerilimde 100 Hz ve %0,5 duty cycle değerlerinde 60 d süreyle mikro ark oksidasyon işlemine tabi tutulmuşlardır (Çizelge 3.5).

-0,5 mg.l⁻¹ Ag nanotozu (20~30 nm) içeren elektrolite {0,15 M sodyum alüminat (NaAlO_2) ve 0,01 M sodyum hipofosfit (NaPO_2H_2), 2 gr Na_2SO_4 ve 2 gr NaOH} daldırılan NiTi alaşımlı numuneler nano Ag içeren TiO_2 kaplanmıştır.

-Sadece TiO_2 kaplanmış ve Ag nanozları ilave edilerek TiO_2 kaplanmış NiTi numuneler saf su ve alkol ile temizlenip kurutulduktan sonra 200°C’de 2 saat sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 3.5. MAO kaplama parametreleri

	Gerilim (V)	Frekans (Hz)	Duty Cycle (%)	Zaman (dk)
	+400	100	5	60

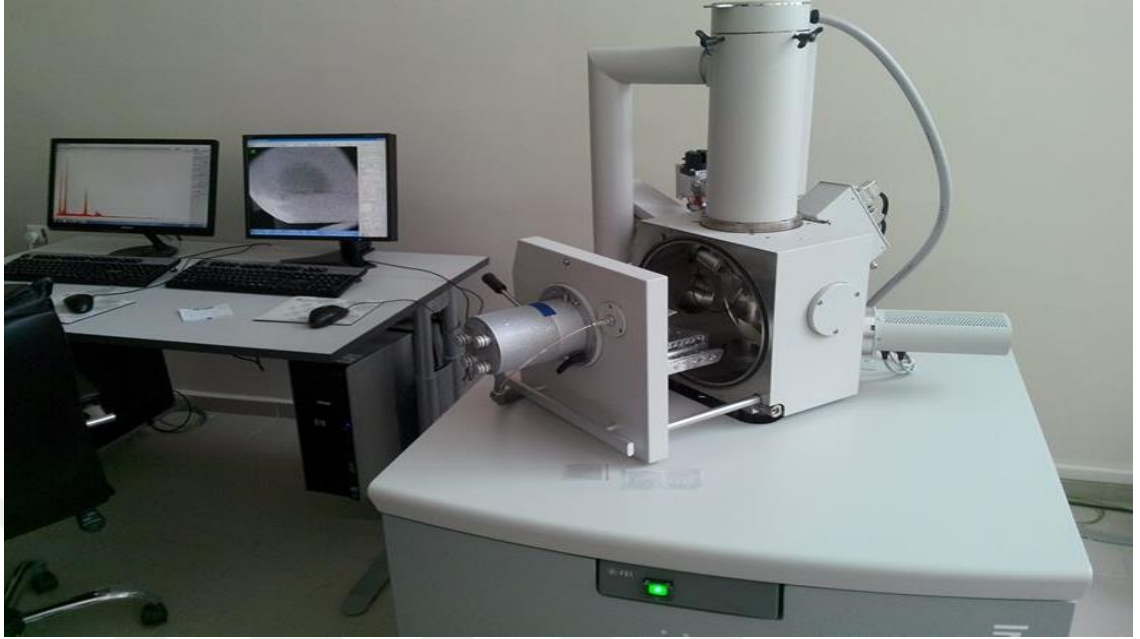


Şekil 3.2. Mikro ark oksidasyon (MAO) cihazı

Şekil 3.2’de kullandığımız deney cihazı görülmektedir.

3.3. SEM ve EDS Çalışmaları

Numunelerin iç yapısı, yüzey görünümü, aşınma izleri, korozyon sonrası yüzey görüntüsü INSPECT S50 (taramalı elektron mikroskobu) ve EDS kullanılarak incelenmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS)

3.4. XPS Çalışmaları

NiTi taban malzemenin, MAO ile yüzeyi TiO_2 kaplanmış numunenin ve Ag nanozları ilave edilerek TiO_2 kaplanmış NiTi numunenin yüzey analizi ODTÜ Yüzey Analiz Labaratuvarında bulunan SPECS EA 300 cihazı ile yapılmıştır. Numunelerin kimyasal kompozisyonu Şekil 3.4'te görülen Al $K\alpha$ X-ray kaynağı (187.85eV) olan X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) cihazında yapılmıştır.



Şekil 3.4. X-Ray fotoelektron spektroskopisi cihazı

3.5. XRD Çalışmaları

MAO ile yüzeyi TiO_2 kaplanmış ve Ag nanozları ilave edilerek TiO_2 kaplanmış NiTi numuneler yüzeylerinde oluşan fazlar $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip Cu- $\text{K}\alpha$ kullanılarak Rigaku-2200D/Max XRD cihazı (Şekil 3.5.) vasıtasıyla belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pik listeleri ile karşılaştırılarak oluşan fazların kimyasal kompozisyonları belirlenmiştir.



Şekil 3.5. X ışını difraktometre (XRD)

3.6. Yapay Vücut Sıvısı SBF ve Yapay Tükürüğün Hazırlanması

Kullanılan malzemenin vücut sıvısında sergileyeceği davranışı *in vitro* şartlarda inceleyebilmek için literatürde sıklıkla SBF solüsyonu tercih edilmiştir. Deneysel çalışmamızda kullanılan SBF veya Kokubo solüsyonu olarak da bilinen yapay vücut sıvısı, Kokubo tarafından önerilen ve bilim dünyası tarafından kabul gören, gerçek vücut sıvısına en yakın SBF solüsyonudur (Kokubo, ve diğerleri 1990). Korozyon deneylerinin gerçekleştirildiği, SBF çözeltisinin hazırlanması için kullanılan reaktifler ve miktarları Çizelge 3.6’da verilmiştir. Kan plazması ve SBF iyon konsantrasyonu ilişkisi Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.6. SBF hazırlanmasında kullanılan reaktifler ve miktarları

Reaktif	Miktar
NaCl	7.996 g
NaHCO ₃	0.350 g
KCl	0.224 g
K ₂ HPO ₄ . 3H ₂ O	0.228 g
MgCl . 6H ₂ O	0.305 g
1 kmol.m ⁻³ HCl	40 cm ³
CaCl ₂	0.278 g
Na ₂ SO ₄	0.071 g
(C ₂ H ₂ OH) ³ .CNH ₂ (TRIS)	6.057 g
1 kmol.m ⁻³ HCl	pH'ı 7.25 olacak kadar

Yapay vücut sıvısı hazırlanmadan önce kullanılacak bütün malzemeler (balon joje, beher, şişeler vb.) 1N-HCl çözeltisi içerisinde yıkanmış ve daha sonra kurulanmıştır. 1000 ml hacimli bir beher içerisine 750 ml saf su koyularak karıştırıcı üzerine yerleştirildikten sonra sırasıyla Çizelge 3.6'daki reaktifler, (CH₂OH)₃CNH₂ reaktifine kadar eklenmiştir. Tüm reaktifler çözündükten sonra tampon çözelti olarak TRIS reaktifi 1'er g eklenerek çözelti içinde pH'ın homojen olarak dengeye gelmesi sağlanmıştır. 37°C'de homojen bir çözelti elde edildikten sonra çözeltinin pH seviyesini düşürmek için hazırlanan çözelti 1kmol.m⁻³ HCl çözeltisi ile titre edilerek pH'ı 7.40'a indirilmiştir. Balon jojeye (1000ml) aktarılan çözelti 1000 ml hacme ulaşınca kadar üzerine saf su ilave edilmiştir. Çözelti sıcaklığı 20°C'a ulaştıktan sonra polietilen malzemeden üretilen bir şişede 5-10°C sıcaklık aralığındaki dolapta muhafaza edilmiştir.

Çizelge 3.7. Kan plazması ve SBF iyon konsantrasyonu ilişkisi (Kokubo *et al.* 1990; Ohtsuki *et al.* 1991)

İyon	SBF (mmol. dm ⁻³)	Kan Plazması (mmol. dm ⁻³)
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Mg ²⁺	1.5	1.5
Ca ²⁺	2.5	2.5
Cl ⁻	147.8	103.0
HCO ₃ ⁻	4.2	27.0
HPO ₄ ²⁻	1.0	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5

Çizelge 3.8. Kullanılan yapay tükürük kompozisyonu (McKnight *et al.* 1992)

KİMYASAL	MİKTAR/GRAM
(Metil paraben) $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OH})\text{COO}$ (Metil p-hidroksibenzoat)	2.0
$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})2\text{OCH}_2\text{COONa}$ (Sodyum karboksimetil selüloz)	10.0
KCl (Potasyum klorür)	0.625
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Magnezyum klorür heksahidrat)	0.059
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kalsiyum klorür dihidrat)	0.166
K_2HPO_4 (Dipotasyum hidrojen monofosfat)	0.804
KH_2PO_4 (Potasyum dihidrojen monofosfat)	0.326

Macknight-Hane ve Whitford (1992)'un çalışmalarına göre 1 litre yapay tükürük hazırlamak için aşağıdaki yol takip edilmiştir.

1. 800 ml saf su içine 2 g metil p – hidroksibenzoat atılır ve su içinde tamamı çözündükten sonra, çözeltiden 20 ml diğer kimyasallar için ayrılır. Geri kalan çözelti ise dolapta saklanır.
2. Kaynayan 200 ml saf suya 10 g sodyum karboksimetil selüloz atılır ve tümü çözünene kadar karıştırılır.
3. Soğuk metil p- hidroksibenzoat çözeltisi, sodyum karboksimetil çözeltisi içine boşaltılır ve jel form oluşana kadar karıştırılır.
4. 0.625 g KCl, 1. maddede ayrılan metil p –hidroksibenzoat çözeltisinde çözünür ve bu çözelti 3. maddede hazırlanan çözelti içine boşaltılır ve karıştırılır.
5. 0.059 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1. maddede ayrılan metil metil p –hidroksibenzoat çözeltisinde çözünür ve bu çözelti 4. maddede hazırlanan çözelti içine boşaltılır ve karıştırılır.
6. 0.166 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1. maddede ayrılan metil metil p –hidroksibenzoat çözeltisinde çözünür ve bu çözelti 5. maddede hazırlanan çözelti içine boşaltılır ve karıştırılır.
7. 0.804 g K_2HPO_4 , 1. maddede ayrılan metil metil p –hidroksibenzoat çözeltisinde çözünür ve bu çözelti 6. maddede hazırlanan çözelti içine boşaltılır ve karıştırılır.
8. 0.326 g K_2HPO_4 , 1. maddede ayrılan metil metil p –hidroksibenzoat çözeltisinde çözünür ve bu çözelti 7. maddede hazırlanan çözelti içine boşaltılır ve karıştırılır.
9. Son olarak hazırlanan çözeltinin pH'ı KOH ile 6.75'e ayarlanır.

3.7. Korozyon Deneyleri

Korozyon deneyleri yapay tükürük SBF (Çizelge 3.6), yapay vücut sıvısı (Çizelge 3.8) ve kola çözeltisi olmak üzere üç farklı ortamda Şekil 3.6’da korozyon ünitesi verilen VersaSTAT 3 marka PGS95 polarizasyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. pH’ı 2.53 olarak ölçülen kola solüsyonu (Coca Cola, The Coca Cola Company, Türkiye), herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. Deneyin gerçek ağız ortamı şartlarında oluşturulabilmesi için korozyon hücreleri 37°C’lik su banyosu içerisine yerleştirilerek deney süresince korozyon hücresi içerisinde sabit sıcaklıkta tutulmuştur Polarizasyon ölçümleri Ag/AgCl referans elektrot (RE), platin tel karşıt elektrot (CE) ve deney numunesi çalışma elektrotu (WE) olarak kullanılan üç elektrot tekniğine göre yapılmıştır. Numune açık devre potansiyeline erişinceye kadar yaklaşık 3 saat beklenmiştir. Numuneler -1000/+950 mV potansiyel aralığı içinde 1 mVs⁻¹ lik tarama hızında potansiyodinamik olarak polarizasyon ölçümlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.6. Korozyon ünitesi

3.8. In-Vitro Tetleri (Numunelerin SBF Solüsyonunda ve Yapay Tükürükte Bekletilmesi)

Deneyde kullanılan NiTi numuneler, mikro ark oksidasyonla TiO_2 kaplanmış NiTi numuneler ve Ag nanozları ilave edilerek TiO_2 kaplanmış NiTi numuneler 7, 14 ve 21 gün süre ile SBF sıvısında $37^\circ C$ 'ye ayarlanmış etüv fırını içerisinde bekletilmiştir. 100 ml'lik cam beherler içerisinde bekletilen numuneler Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği laboratuvarında bulunan 0.0001 g hassasiyetli hassas terazi ile tartılıp, numunelerin ağırlığında meydana gelen değişimler kaydedilmiştir.

3.9. Ni Salınım Testleri

Endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi, örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya, genellikle argon, gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı bir analitik tekniktir. İyonlar örnekleme ve ikinci aşama süzme (skimmer) konileri arayüzeyinden geçerek vakuma alınır ve burada birleştirilmiş mercekleme sistemi iyonları quadrapol kütle spektrometresine odaklar. Burada iyonlar kütlelerine ayrılıp taramalı elektron çoğaltıcısı ile analizlenir. Örnek, genel olarak bir solüsyon halinde ve sisleştirici aracılığıyla cihaza gönderilir. ICP-MS çok hızlı bir şekilde farklı kütleleri ölçebildiği için, çoklu element ölçüm cihazı olarak düşünülebilir. Gözlenebilme sınırı $ng.l^{-1}$ düzeyindedir. İhtiyaç duyulduğunda gaz moleküllerinin bulunmasından kaynaklanan isobarik girişimlerden kaçınmak için dinamik tepkime hücresi kullanılabilir. Diğer bir alternatif örnekleme tekniği ise, lazer aşındırma (laser ablation) tekniğidir. Bu teknik kullanılarak katı örneklerin direkt analizi yapılabilir. Birçok katı örnek LA-ICP-MS kullanılarak ölçülebilir. LA-ICP-MS kullanımının en önemli avantajı yarı-nicel analiz olup bilinmeyen örneklerin kompozisyonu hakkında fikir vermesidir.

SBF sıvısı içerisinde 7, 14 ve 21 gün süre ile etüvde bekletilen NiTi numuneler, mikro ark oksidasyonla TiO_2 kaplanmış NiTi numuneler ve Ag nanozları ilave edilerek TiO_2 kaplanmış NiTi numuneler Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkezi

Labaratuvarında bulunan Perkin Elmer DRC II model ICP-MS cihazı (Şekil 3.7.) kullanılarak elemental analiz yapılmıştır. SBF solüsyonu içerisinde Ni ve Ag elementlerinin tayini yapılmıştır.



Şekil 3.7. Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)

3.10. Antibakteriyel Duyarlılık Testleri

Bu çalışmada; yedi insan patojeni özelliğinde olan (*S. aureus*(ATCC- 29243)s, *L. monocytogenes* (ATCC -7644), *Bacillus subtilis* (ATCC 6633),*Salmonella enteritidis* (ATCC -13076), *Yersinia enterocolitica* (ATCC -27729), *E coli* (ATCC-15224) *P.aeruginosa* (ATCC -9027) bakterileri kullanılmıştır. Testler için Nutrient Agar (Merck 1.05450) NA (Salfinger & Tortorello , 2015) kullanılmıştır. Bakteriyel suşların seçilen kaplamalı maddelere duyarlılıklarının test edilmesi için disk difüzyon metodu esas alınarak işlem yapılmıştır (NCCLS, 2012).

3.11. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) Çalışmaları

Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC); araştırma, geliştirme kalite kontrol ve test etme gibi alanlarda geniş bir ölçekte kullanım alanı bulan iyi kurulmuş bir ölçüm metodudur. Geniş bir sıcaklık aralığında termal etkiler hızla tanımlanabilir ve uygun sıcaklık ve karakteristik ısı değerleri mg aralığında madde miktarları kullanılarak belirlenir. DSC ile elde edilen ölçüm değerleri tanımlama yapabilmek için ısı kapasitesi, geçiş sıcaklığı, kinetik veriler, saflık ve cam geçişine izin verir (Höhne *et al.* 2003)

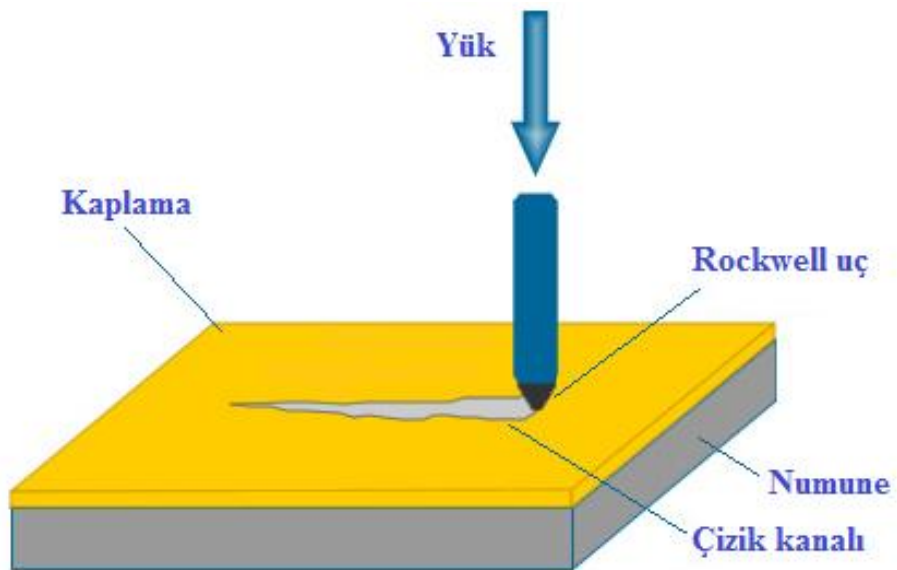
‘Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC); numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. DSC, DTA ile aynı ölçüm prensiplerini kullanır. Her ikisinde de numune ve referans bulunur. Farklı olarak güç telafisi prensibiyle çalışan DSClerde, numune sıcaklığı ile referans sıcaklığı aynı tutulur. Eğer numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için numuneye verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir.’ (<http://merlab.metu.edu.tr/diferansiyel-taramali-kalorimetre-dsc> 2015)

Diferansiyel tarama kalorimetrisi deneylerinde, başlangıçta her bir numunenin (NiTi numuneler, mikro ark oksidasyonla TiO₂ kaplanmış NiTi numuneler ve Ag nanozları ilave edilerek TiO₂ kaplanmış NiTi numuneler) oda sıcaklığından -140°C’ye soğutulmuş daha sonra 10°C/dak. tarama oranıyla 100°C’ye ısıtılmıştır. Testler ODTU Merkezi Labaratuarında Perkin Elmer DSC8000 cihazında (Şekil 3.8), azot ortamında yapılmıştır. Deney metodu olarak; Camsı Geçiş sıcaklığı Tayini ve Erime ve kristalleşme sıcaklığı ve Entalpi tayini kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Çizme testi

Bu çalışmada TiO_2 oksit tabakasıyla kaplanmış ve Ag nanozları ilave edilerek TiO_2 oksit kaplanmış NiTi oksit tabakasıyla kaplı numunelerin adezyonu CSM (İsviçre) marka RST-Revetester cihazı ile belirlenmiştir. Bu test 120° konik açılı elmas rockwell C uçla gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.8’de çizme testi düzeneğinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.9. Çizme testinin şematik gösterimi

3.12. Modelleme ve Analiz Teorik Deneyleri

Araştırmamızda NiTi taban malzemenin, deneysel olarak elde edilen MAO kaplı NiTi malzemenin ve nano Ag ilaveli MAO kaplı numunenin katı modelleri bilgisayar ortamında oluşturulmuş Von Mises gerilme-gerinme-sürünme gerinmesi değerleri ve temas basınç değerleri incelenmiştir. Bu inceleme sonlu elemanlar gerilme analiz yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

4 tane kaplama modelinin programları ANSYS yazılımında oluşturularak katı modeller ayrı ayrı oluşturulmuş ve analize hazır hale getirilmiştir. NiTi şekil hafızalı taban malzemenin ve kaplama filminin özelliklerini belirleyerek yazılıma tanıtmak gerekmektedir. Modelleri oluşturan TiO₂'nin ve nano Ag ilaveli TiO₂'nin, fiziksel özelliklerini tanımlayan Elastiklik Modülü ve Poyzın Oranı değerlerini elde etmek için ODTÜ Merkezi Labaratuvarı'nda bulunan Nano-Mikro Mekanik Test Cihazı (Şekil 3.10) kullanılmıştır.

Indentation cihazı değişik malzemelerin (yumuşak ,sert , kırılğan ve esnek) ve bu malzemelerden oluşturulan ince filmlerin mekanik özelliklerini (Sertlik , Elastik Modülü) belirlemekte kullanılır. Uygun bir indenter kullanılarak örnek yüzeyine dik olacak şekilde belirlenen bir maksimum değere kadar yük uygulanır ve bu maximum yük değerine ulaştıktan sonra tekrar dereceli olarak geri yükleme yapılır. Yükleme ve geri yükleme sonucunda elde edilen YÜK (N) - DERİNLİK (nm) eğrileri analiz edilerek örneğin mekanik özellikleri belirlenir.



Şekil 3.10. Nano-mikro mekanik test cihazı

Nano Indenter cihazından elde edilen Elastiklik modülü değerlerinden Poyzin oranları hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 3.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 3.9. Çalışmamızda kullanılan materyallerin değerleri

	Martenzit NiTi	Ostenit NiTi	MAO Kaplama	Nano Ag/MAO Kaplama
Young Modülü	35 GPa	80GPa	84.986~ 85 GPa	48.529~ 49 GPa
Poyzin oranı	0.33		0.27	0.27
Yüzey pürüzlülüğü	0.112 μ		2.679 ~ 2.7 μ	2.290~ 2.3 μ
Kaplama Kalınlığı			7.670~ 8 μ	7.824~ 8 μ
Uygulanacak yükler			300, 500, 700 N	300,500,700 N
Uygulanacak yüzey pürüzlülükleri			1/2,7/5 μ	1/2.3/5 μ

Oluşturulan matematiksel modellerin üzerinde analizlerin yapılabilmesi için modeli oluşturan parçaların birbirleri ile olan yüzey ilişkilerinin programa tanımlanması

gerekir. NiTi taban malzemenin ve MAO kaplama filminin kesintisiz olarak kontakta oldukları kabul edilmiştir.

Modeller mümkün olabildiğince dört düğüm noktalı tetrahedran elemanlardan oluşturulmuştur. Bu modelleme tekniği sayesinde hesaplamayı kolaylaştırmak üzere mümkün olan en uygun düğüm noktalı elemanlar ile en yüksek kalitede ağ yapısı oluşturulmasına çalışılmıştır. Çalışmanın gerçekçi sonuçlar vermesi için programın el verdiği ölçüde, oluşturulan modelde en uygun eleman sayısına ulaşılmaya çalışılmıştır. Oluşturduğumuz model üç tane serbestlik derecesine sahip ANSYS'in eleman kütüphanesinin SOLID 72 tipine göre modellenmiş ve sonlu elemanlara ayrılmıştır.

Uzayda duran modelin analiz yapılabilmesi için belirli noktalardan bağlanması ve sınırlarının tanımlanması gerekmektedir. Oluşturulan modelde, NiTi şekil hafızalı taban malzemenin, MAO ile oluşturulan TiO_2 ince filmine temas halinde olduğu noktalara sıfır serbestlik derecesi verilmiştir, kontak noktaları sabitlenmiştir. Yüklemeler çiğneme kuvvetleri dikkate alınarak ince filme yüzeyine uygulanmıştır. Yüzeyler pürüzlü olduğu için yüzey pürüzlülük değerleri dikkate alınarak inceleme yapılmıştır.

3.13. Archard Denklemi

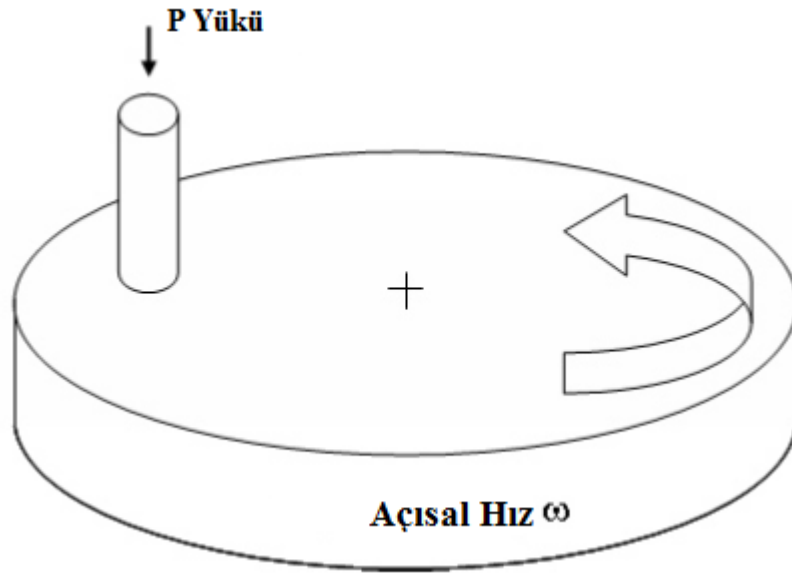
Makro ölçekteki aşınmanın herhangi bir tartışma için başlangıç noktası olduğunu bildiren Archard Denklemi aşağıdaki gibidir:

$$W = K * s * P \quad (3.1)$$

Burada; W aşınan malzeme hacmini (mm^3), K boyutsuz aşınma katsayısını, s kayma mesafesini (m) ve P uygulanan kuvveti (MPa) göstermektedir.

Archard denklemine göre K aşınma katsayısını gösterir ve malzemenin aynı kombinasyonu ile yapılan bir dizi deneyde K'daki değişiklikler yüzey koşullarındaki değişiklikleri belirtmektedir. Archard denklemi aşınma oranının belirgin temas kontak

alanından bağımsız olduğunu varsayar. Bununla birlikte yüzey topografyası hakkında hiçbir varsayım yapmaz (Yüzey pürüzlülüğü etkileri deneysel aşınma katsayısı kapsamı içindedir) ve zaman varsayımları hakkında da hiçbir varsayımda bulunmaz. Aynı zamanda yaygın olarak kullanılmasına rağmen Archard denklemi sadece büyüklük sırası tahmini sağlar ve aşınmanın gerçek bir hesaplamasıdır. K değerinin saptanması için yaygın yöntemlerden biri, bir sabit pin ile P ön yükü kullanılarak bir döner diskın yüzeyine basmaktır. P yükü bilinir ve S kayma mesafesi disk döndüğü zaman diskın dönme hızından belirlenebilir. Pin üzerindeki aşınma miktarı pinin kütlesi (ağırlıkça) ve hesaplanan sabit K'daki değişimle belirlenebilir.



Şekil 3.11. Aşınma katsayısının ölçümü için pin on disk yapılandırması

Belirli bir yüzey çifti için sabit bşr aşınma katsayısının belirlenmesi için bu yöntemin sınırlamaları vardır. O ayrıca etkileri ‘çalışan’ olarak bilinen zamanla kontağın bilinen alanları içerisindeki değişiklikleri yok sayar. Gerçek koşullarda olmayan sabit yükün yönünü varsayar ve bu deneysel yüzeylerin yüzey topografyasının ilgili yüzeyleri ifade ettiğini varsayar. Bu sınırlamalara rağmen biz aşınma katsayısının değerlerini pin-on-disk metodu ile ya da mühendislik alanlarında kullanmak için yeterince doğru olan diğer metodlarla belirleyebileceğimizi varsayabiliriz.

Mühendislik uygulamalarında, hacim kaybı (ya da kütle kaybı) cihaz veya yapı üzerinde belirli bir konumda belirli bir boyut değişikliği kadar önemli olmayabilir. Örneğin pin-on-disk deneyinin uzunluğundaki değişimle ya da uzun süre kullanımdan sonra radyal rulmanın çapındaki değişimle ilgilenebiliriz. Ölçüdeki tek bir değişim belirli kontak alanının sabit olduğu varsayılarak belirli kontak alanının bölünerek hacimdeki değişikliğinden hesaplanır. Kontak alanının zamana bağlı olarak değiştiğinde, zaman içerisinde boyutta meydana gelen değişimi arzu edilen ölçüde hesaplayabilmek için daha karmaşık bir hesaplama belirlenmelidir.

Bu yöntem aşınmanın üretilmesi için evrensel değildir. Öncelikle yüzeyin detaylarını gözardı eder ve diskin bütün yüzeyle kontakta olduğunu varsayar. Yükün yönünün sabit olduğu ve gerçek koşullarda olmayan değişmeyen bir yük olduğu varsayılır. Yüzeydeki gerilmenin durumu düşünüldüğünde, yüzey gerilmelerinin büyüklüğü ve yönü sabit kalmaktadır (Thompson and Thompson 2016).

3.14. Önerilen Teori

Alternatif olarak, bir sonlu elamanlar programına dahil edilerek aşınma hesaplanması için yeni bir metot önerilmektedir. Bu çözümde aşınma son işlemci yerine çözüm işlemcisi içerisinde hesaplanacaktır ve böylece Hegadekatte modeli ile ilgili bazı sorunlar ortadan kaldırılacaktır.

Aşağıdaki denklemde Archard denkleminin değiştirilmiş formu göz önünde bulundurulmuştur:

$$W = K * S^{C2} * R^{C3} \quad (3.2)$$

Burada w hacimdeki değişimi, K, C2 ve C3 gibi değerler kontaktaki malzemeler gibi malzemelerin hesabını yapmak için denklem sabitleri, S temas çifti tarafından oluşturulan gerilme ve R yük tekrarlarının sayısıdır. Eğer W aşınmadan dolayı

malzemenin hacmini temsil ediyorsa hacimdeki değişiklikler orijinal hacim tarafından bölünerek aşınma gerinmesi tanımlanabilir ve aşınma denklemi aşağıdaki gibi yazılır:

$$e_{wr}=C1* S^{c2} *R^{c3} \quad (3.3)$$

Burada C1 hacim tarafından ikiye bölünen K değerine eşdeğerdir. Bu gerinme aşağıdaki formda oluşan volumetrik gerinmeye benzerdir:

$$e = \Delta V / V = 1/3 * (e1 + e2 + e3) \quad (3.2)$$

Bu gerinmelerden sadece birisi aşınma için hazırdır ve bileşen yüzeyine dik bir aşınmanın oluşması beklenmektedir. Fakat bu bir gereklilik değildir ve aşınma gerinmesi diğer çeşit gerinmelere benzerbir biçimde vektörel bir nicelik olabilir. Yüzeye eğik olarak uygulanan yükler aşınmayı üretebilir ancak bu yükler yüzeye dik değildir ve malzemeler bu çeşit aşınmayı üretebilmek için yapılmalıdır. Aşınma gerinimi ve diğer gerinim miktarları arasındaki asıl fark aşınma geriniminin sistemden ayrılan malzemeyi temsil etmesidir.

Burada önerilen aşınma Archard tarafından önerilen aşınmadan farklıdır. Archard denklemi, uygulanan yükün tüm yükleme alanı üzerinde dağıldığını farzettiiği yerdeki sistem yaklaşımıdır. Aşınmanın tüm yüzey üzerinde üniform olarak dağılması umulmaktadır. Burada önerilen aşınma gerinimi gerinme fonksiyonu ve yük tekrarıdır. Yük yüzeye uygulandığı yerde, aşınma oluşacağı ve yüklenmemiş bölümlerin aşınmadan dolayı değişmeyeceği anlamına gelmektedir. Aşınma gerinimin bu tarifi ayrıca gerilmenin lokal etkisini dikkate alır ve aşınmanın yüzeyin farklı yerlerinde farklı olmasına izin verir. Burada aşınmanın sadece bir sistem seviyesi tahmini ve bir yüzey üzerindeki belirli bir yerdeki ayrıntılı hesaplamalarına itimat edilmemesi burada gösterilen yaklaşımı değiştirmez.

Aşınma halen daha ANSYS’de hesaplanabilir bir oranı içermez ve bu verileri depolamak için mevcut olan hiçbir değişken yoktur. Bu tip hesaplamaların etkisi,

programın diğer yerlerinde problemlerin oluşmayacağını garanti etmek için incelenmeye ihtiyacı vardır.

3.15. Geçici Yaklaşım

Bu biçimdeki aşınma denklemi sürünme denklemine benzerlik gösterir. Sürünme denkleminde C1 malzeme sabitini, S ve C2 gerilme katkısını, ve üçüncü faktör sürünme durumunda sürünme gerinimi veya zaman denklemini göstermektedir. Bu durumda sürünme, ANSYS' de aşınma hesaplanabilir olana kadar aşınmayı simüle etmek için kullanılabilir. ANSYS' de belirgin sürünme hesabı, elastik ve plastik hesaplamalar tamamlandıktan sonra yapılır. ANSYS' de proramlanan pekleşme sürünme denklemi aşağıdaki gibidir:

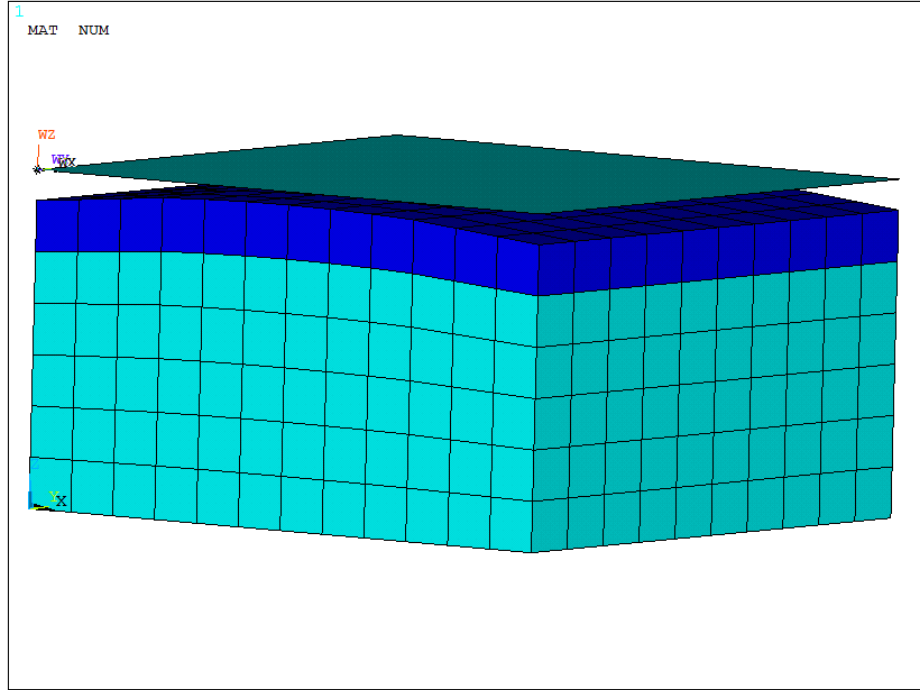
$$de_{cr} / dt = C1 * stress^{C2} * e_{cr}^{C3} * \exp (-C4/T) \quad (3.5)$$

Burada C1, C2, C3 ve C4 kullanıcı tarafından verilen sabitlerdir. Her bir zaman artışı için, artan sürünme gerinimi bu denklem kullanılarak hesaplanır, daha sonra artan sürünme gerinimi artan zamanla çarpılır ve önceki sürünme gerinimine ilave edilir.

3.16. Model Tasarımı

Modelimiz iki hacimden oluşmaktadır. Alt parça üst yüzeyinde çıkıntılar olan iki dikdörtgen bloktan oluşmaktadır. Üst parça ise rijit temas yüzeyidir. Bu rijit temas yüzeyi rastgele yüzeylere yük uygulamak için kullanılmaktadır.

Alt parçanın üst çıkıntıları Şekil 3.12'de gösterilmektedir. Blok model iki malzemedен oluşmaktadır. Biri taban malzeme biri yüzey malzemesidir.



Şekil 3.12. Alt ve üst parçalardan oluşan ve Rijit yükleme yüzeyini de gösteren katı model

Kullanılan sürünme kanunu pekleşme birincil sürünmesidir. Bunlar:

- a) C1 gibi sabit bir malzeme içerir.
- b) Biraz güce yükselen gerilme içerir. Bu durumda $C2=1$ 'dir. Çünkü sürünme, gerinmenin lineer fonksiyonudur.
- c) $C3=0$ olarak ayarlayarak sürünme gerinimin katkısını kaldırmak
- d) $C4=0$ olarak ayarlayarak Arrhenius etkisini dikkate almamak

Bu analizin amaçları için aşınma varsayımları aşağıdaki gibidir:

- a) Belli bir mesafe ile ayrılmış iki paralel çıkıntıdan oluşan kusurlu bir yüzeyin çıkıntılarının yüksekliği için yüzey pürüzlülük değerleri alınmıştır ve çıkıntılar 1.0 mm'lik mesafe ile birbirinden ayrılmıştır. Çıkıntı geometrisi işlenmiş bir yüzeyde araç işaretlerini temsil eder fakat burada sadece gösteri amacına yöneliktir.
- b) Yük rijit bir yüzeye ve yüzey üzerindeki pilot bir düğüm noktasına uygulanır.

c) Sürünme gerinimi yükün 10 milyon kere tekrarına ve 100.000 psi'lık gerilme düzeyine dayalıdır. Böylece aşınma $0.015/0.2 = 0.075$ değerine ya da yüzeydeki ortalama varyasyon değerine eşittir. Bu bilgidan yola çıkılarak $C1 = 0.075/100000/1e8 = 7.5e-14$ değerine ulaşılır.

d) $C2=1$ olduğundan gerilme problem için lineer bir fonksiyondur.

e) Her alt aşama yükün 1 milyon kere tekrarıyla olacaktır. Tekrar sayısı sürünme denkleminde dahil edilmediğinden beri, tekrar değeri $C1$ değerine dahil edilecektir. Sonrasında $C1 = 7.5e-14 * 1e7 = 7.5e-7$ olarak yazılır.

f) $C3=0$ değerine ayarlanır çünkü pekleşme kanunundaki sürünme geriniminin katkısı çıkarılmış olacaktır (Thompson and Thompson 2016).

ANSYS programında modellenen NiTi taban malzeme ve MAO kaplaması aşağıda görüldüğü gibi 4 model olarak modellenmiştir.

1. Model: Martenzit NiTi üzerine MAO kaplaması

2. Model: Östenit NiTi üzerine MAO kaplaması

3.model: Martenzit NiTi üzerine nano Ag /MAO kaplaması

4.model: Östenit NiTi üzerine nano Ag /MAO kaplaması

3.17. Yapının Küçük Elemanlara Bölünmesi (Mesh)

Analiz için kullandığımız 4 modelde de NiTi taban malzemesi ile oluşturulan MAO ince film kaplaması birbirine temas etmektedir. Katı modeller oluşturulduktan sonra Mesh işlemine geçilmiştir. Mesh işleminde üzerinde çalışma yapılması planlanan model optimum sayıda elemana bölünür. Elemanların birleşme noktalarına, düğüm (node) tüm yapıya ise, ağ (mesh) denmektedir. Mesh işleminin tamamlanmasının ardından Simülasyona geçilmiştir. Bu aşamada modelimize uygulayacağımız kuvvetler, 300 N, 500 N ve 500 N olarak belirlenmiştir. Bu kuvvetlerin seçilmesinde referans aldığımız ortalama çiğneme kuvvetleri dikkate alınmıştır (Özyılmaz 2011).

3.18. Analiz İçin Gerekli Verilerin Girilmesi

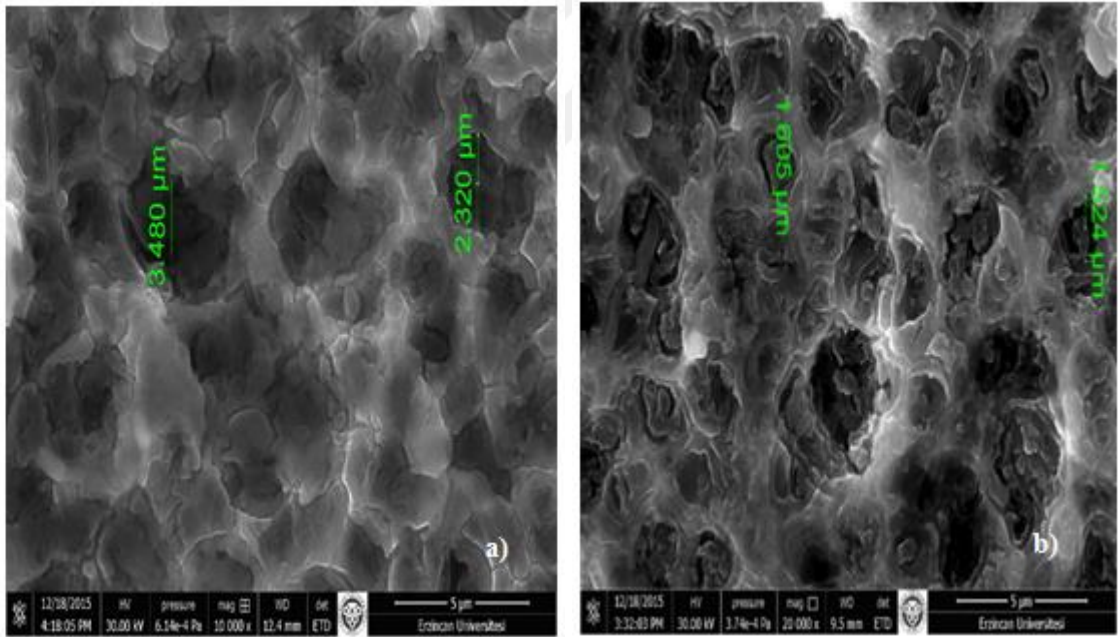
Analiz işleminin gerçekleştirilmesi için modellemesi yapılan her katı modelin mekanik özelliklerinin programa girilmesi ya da program kütüphanesinde bulunuyorsa buradan seçilmesi gerekir. Mekanik özellikleri belirlemede elastisite modülü ve poisson oranı olmak üzere iki değer kullanılır. Bizim kaplamamız ile elde ettiğimiz ince film, pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Bundan dolayı programa elde ettiğimiz yüzey pürüzlülük değerleri de tanıtılmıştır. Literatürde bizim kullandığımız NiTi alaşımı için belirli değerler bulunmaktadır. TiO_2 kaplaması içinse çok farklı değerler bulunmaktadır. Bu çalışmada Nano Inderter cihazı ile elde ettiğimiz elastisite modül değerleri ve bu değerlerle hesaplanan poyzın oranları kullanılmaktadır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Yüzey Pürüzlülük ve Sertlik Değerleri

Çizelge 4.1. MAO ile oluşturulan kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri

Numuneler	Yüzey Pürüzlülük Değerleri (Ra)
NiTi alaşımı	$\approx 0.112\mu\text{m}$
MAO (TiO ₂) Kaplanmış NiTi	$\approx 2.679\mu\text{m}$
Ag ilaveli MAO (TiO ₂) Kaplanmış NiTi	$\approx 2.290\mu\text{m}$



Şekil 4.1. MAO ile büyütülen TiO₂ tabakasının gözenek çapları a) MAO kaplı NiTi b) nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi

Çizelge 4.1’de NiTi alaşımlı taban malzemesi üzerine MAO yöntemi ile yapılan TiO₂ kaplama işleminden sonra numunenin yüzey pürüzlülüğünde belirgin bir artış gözlenmiş nano Ag (20-30 nm) ilaveli MAO yöntemi ile yapılan TiO₂ kaplama işleminde ise bir miktar azalma elde edilmiştir. Bu azalma nano Ag ilavesiyle pürüzlülüğünde düşüşe neden olabileceğini göstermiştir. Aynı şekilde Şekil 4.1’de MAO ile büyütülen TiO₂

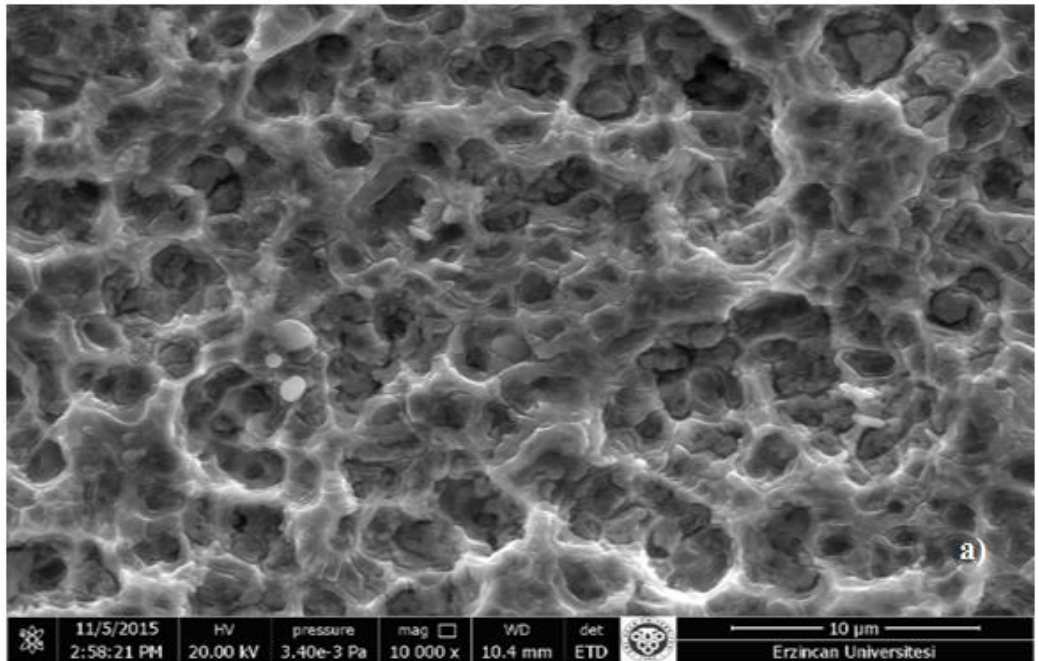
tabakasının gözenek çapının nano Ag ilaveli MAO ile büyütülen TiO_2 tabakasının gözenek çapından daha büyük olduğu görülmektedir. Bu da nanogümüşün pürüzlüğü düşürebileceğini göstermektedir.

NiTi taban malzemenin, MAO kaplı NiTi malzemenin ve nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi malzemenin sertlik ve elastiklik modülü (Çizelge 4.2) değerleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda Nanoindentation Sertlik cihazında ölçülmüştür.

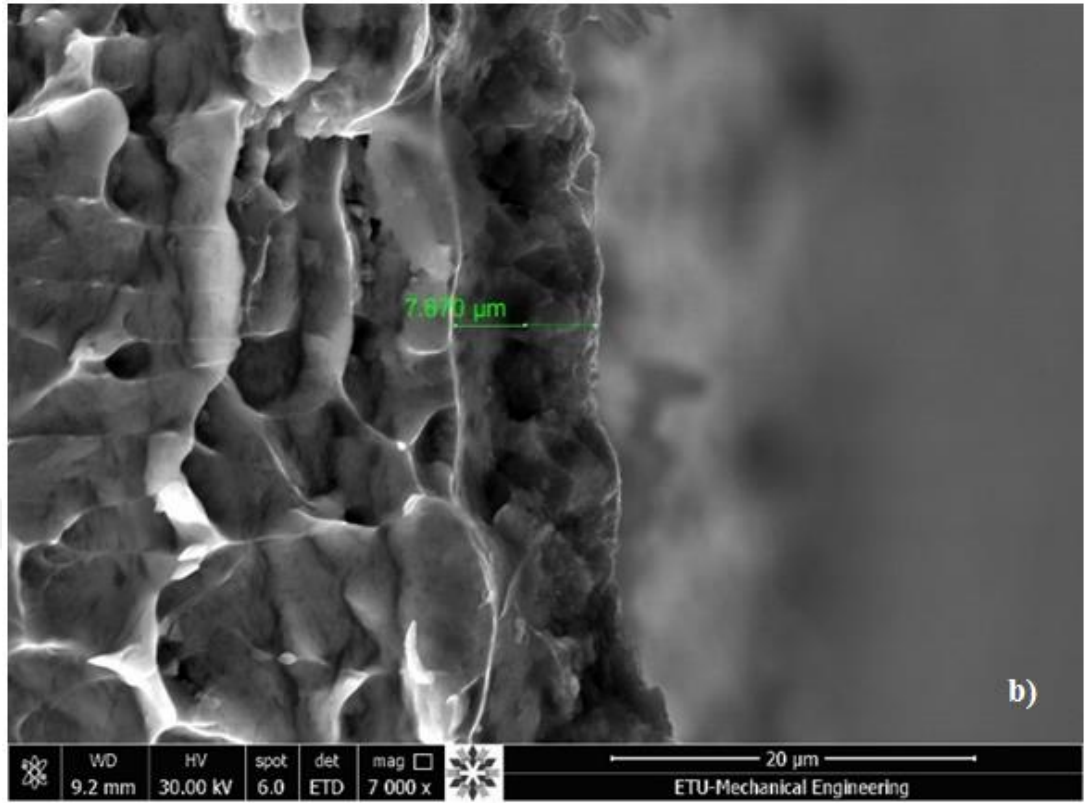
Çizelge 4.2. MAO ile oluşturulan kaplamaların sertlik ve elastiklik modülü değerleri

Malzeme	Sertlik (MPa)	Elastiklik Modülü (GPa)
NiTi	3617.240	79.652
MAO NiTi	2692.532	84.986
Nano Ag-MAO NiTi	1575.803	48.529

4.2. SEM Analizi ve Kesit Görüntüleri



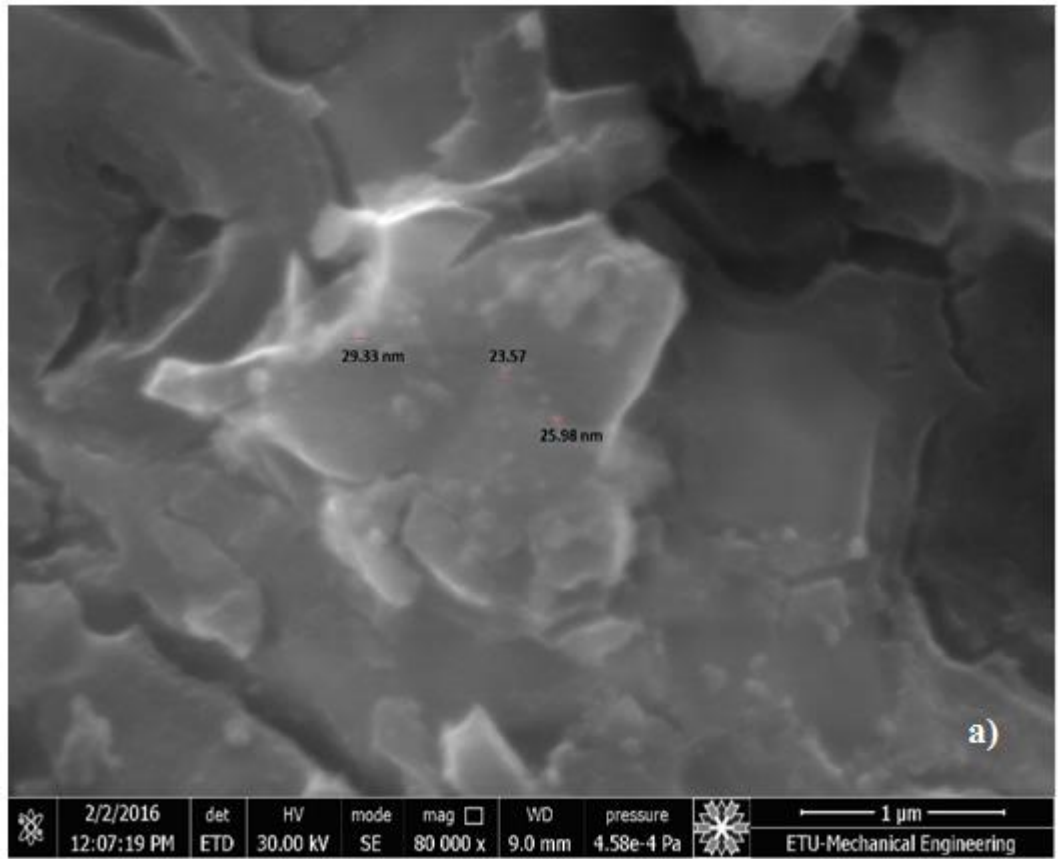
Şekil 4.2. (devam)



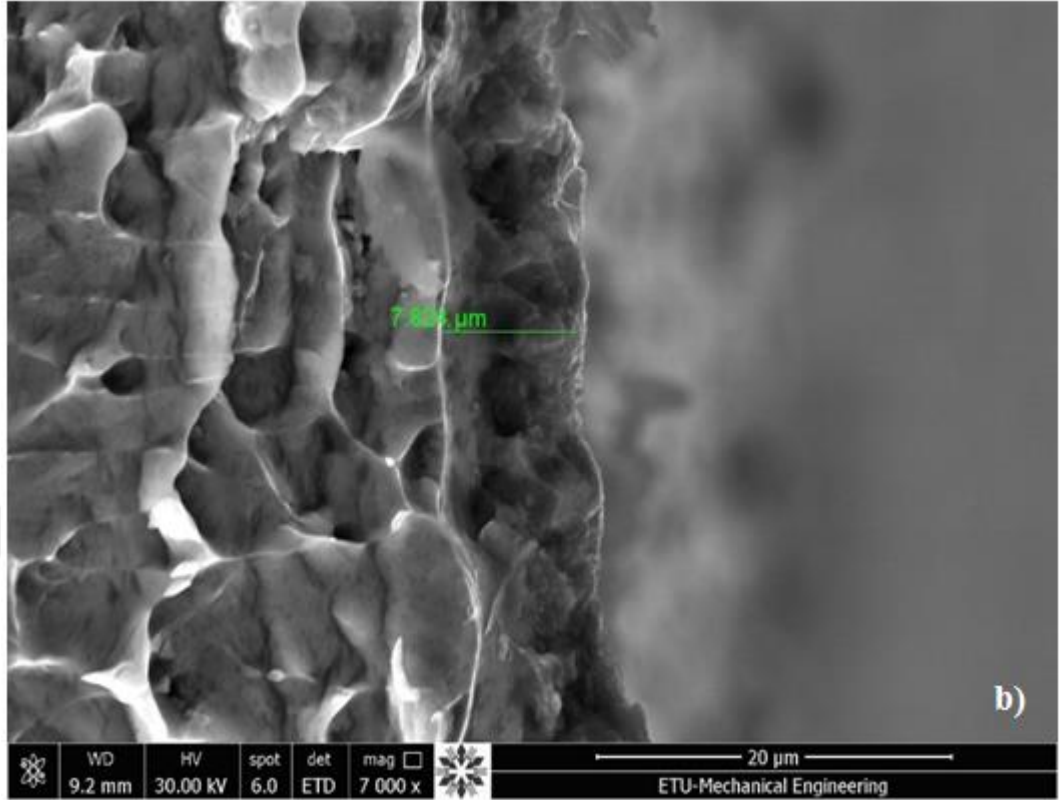
Şekil 4.2. NiTi üzerine MAO ile oluşturulan TiO_2 filminin a) yüzey morfolojisi ve b) kesit görüntüsü

MAO prosesi esnasında uygulanan voltaj NiTi alaşımı üzerinde oluşan yalıtım filminin kritik voltajını aştığında, NiTi alaşımı üzerinde hızla hareket eden çok sayıda görünür beyaz kıvılcım ile dielektrik boşalma oluşur. Proses devam ederken kıvılcımlar beyazdan turuncuya döner ve mikroark boşalmalar oluşur. MAO prosesi esnasında kıvılcım boşalması genellikle zayıf bölgelerde oluşur. Mikro ark boşalamalar söndüğü zaman erimiş yüzeyler deşarj kanallarından püskürtülür ve elektrolit tarafından hızlı bir şekilde soğutulur ve kaplama yüzeyinde krater benzeri gözenekler oluşur. Katodik voltajın artırılmasıyla kıvılcımların sayısında ve boyutlarında önemli bir artış olmaktadır. Katodik voltaj artırıldığında önce kıvılcımlar büyür ve daha sonra küçülür ve bir müddet beklemeden sonra kıvılcımlar daha yavaş hareket eder. Kıvılcımların oluşumuna yüzey morfolojisinin gelişimi neden olmaktadır. Kısacası, MAO ile oluşan kaplamaların yüzey morfolojisi MAO prosesi esnasında oluşan kıvılcımlara bağlıdır.

Şekil 4.2’de NiTi taban malzemesinin üzerine MAO kaplama tekniği ile büyütülen TiO_2 filminin yüzey morfolojisi ve kesit görüntüsü görülmektedir. Görüntüden de anlaşılacağı üzere yüzeydeki MAO kaplaması homojen, temiz ve tipik MAO kaplamada olduğu gibi yüzey tabakasında krater benzeri mikroporların olduğu gözenekli, yoğun bir tabakadan oluşmaktadır. MAO kaplanmış numune üzerindeki gözenekler iyi ayrılmış ve numune üzerine homojen bir şekilde dağılmıştır. Kaplama kalınlığı $7.670\ \mu m$ olarak belirlenmiştir. Kaplama ve numune arasında belirgin bir ayrılma görülmemektedir. Bu da kaplamanın ve NiTi taban malzemesinin birbirine sıkı bir şekilde yapışmış olduğunu diğer bir deyişle arayüzey oluşmadığını göstermektedir. Ayrıca kesit görüntüsünün tamamında belirgin bir kusur görülmemektedir.



Şekil 4.3. (devam)



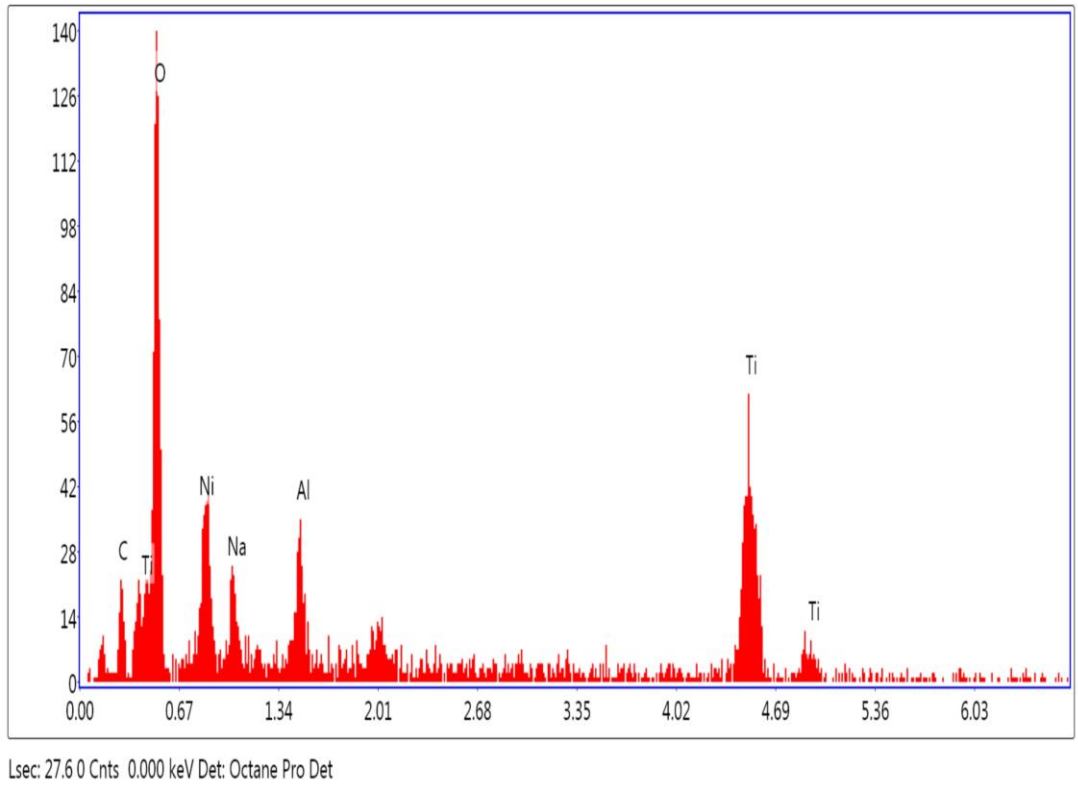
Şekil 4.3. NiTi üzerine nano Ag ilave edilerek MAO ile oluşturulan TiO_2 filminin a) yüzey morfolojisi ve b) kesit görüntüsü

Şekil 4.3’de NiTi taban malzemesinin üzerine nano gümüş ilave edilerek MAO kaplama tekniği ile büyütülen TiO_2 filminin yüzey morfolojisi ve kesit görüntüsü görülmektedir. Kaplama kalınlığı $7.824 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir Nano gümüş ilaveli kaplamalar Şekil 4.3 ile karşılaştırıldığında MAO doğası gereği gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu çalışmada oksit kaplamaların iç ve dış yüzeylerinin pürüzsüz olduğu görülmektedir.

MAO prosesinin doğasından kaynaklanan mikro boşalmalara (microdischarge) bağlı olarak taban malzeme üzerine büyütülen kaplamaların pürüzlü bir yüzeye, değişik boyutlarda çok sayıda taneye ve bazı büyük tanelerin uçlarında çok sayıda dairesel mikro gözeneklere sahip olduğu gözlenmiştir. Kaplama prosesi sırasında meydana gelen bölgesel erime ve bunu takip eden katılma izinin dairesel bir yol izlemesi kaplamada oluşan gözeneklerin dairesel bir geometriye sahip olmasına neden olur.

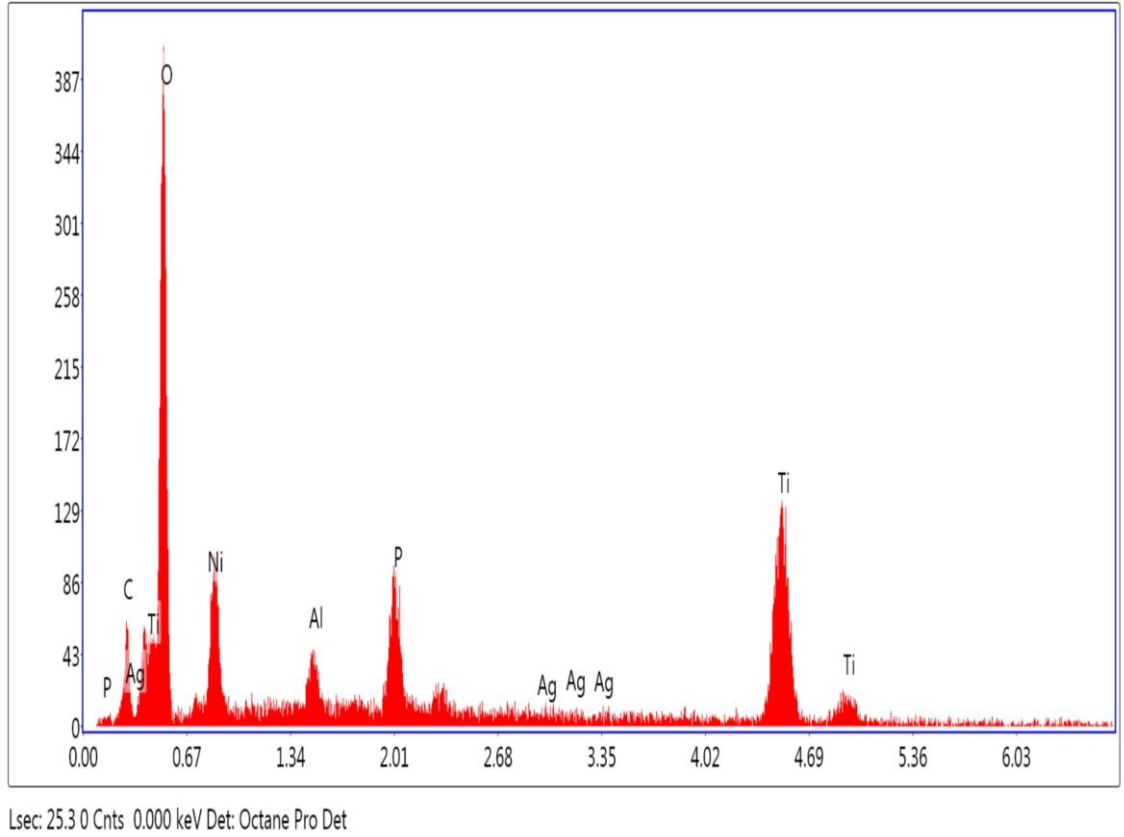
Gözeneklerin uniform ve uniform olmayan dağılımındaki bu farklılıkların nedeni ark kanalları içerisindeki lokal ergimelerden ve erimiş malzemenin dağılımından kaynaklandığı ileri sürülmektedir. Kaplamaların kesit görünüşlerini de içermektedir.

4.3. EDS Analizi



Şekil 4.4. NiTi üzerine MAO ile oluşturulan TiO_2 filminin EDS sonuçları

Şekil 4.4'te EDS sonuçlarının atomik konsantrasyonlarına bakıldığında O, Ti, Ni, Al, C ve Na'nın sırasıyla %55.27, %25.95, %4.15, %2.70, %9.20 ve %2.73 değerlerinde olduğu görülmektedir. EDS sonuçlarında nikel oranını, %4.15 olarak göstermiştir. Bu da eşatamlı NiTi alaşımındaki nikel oranının çok altında bir değerdir.



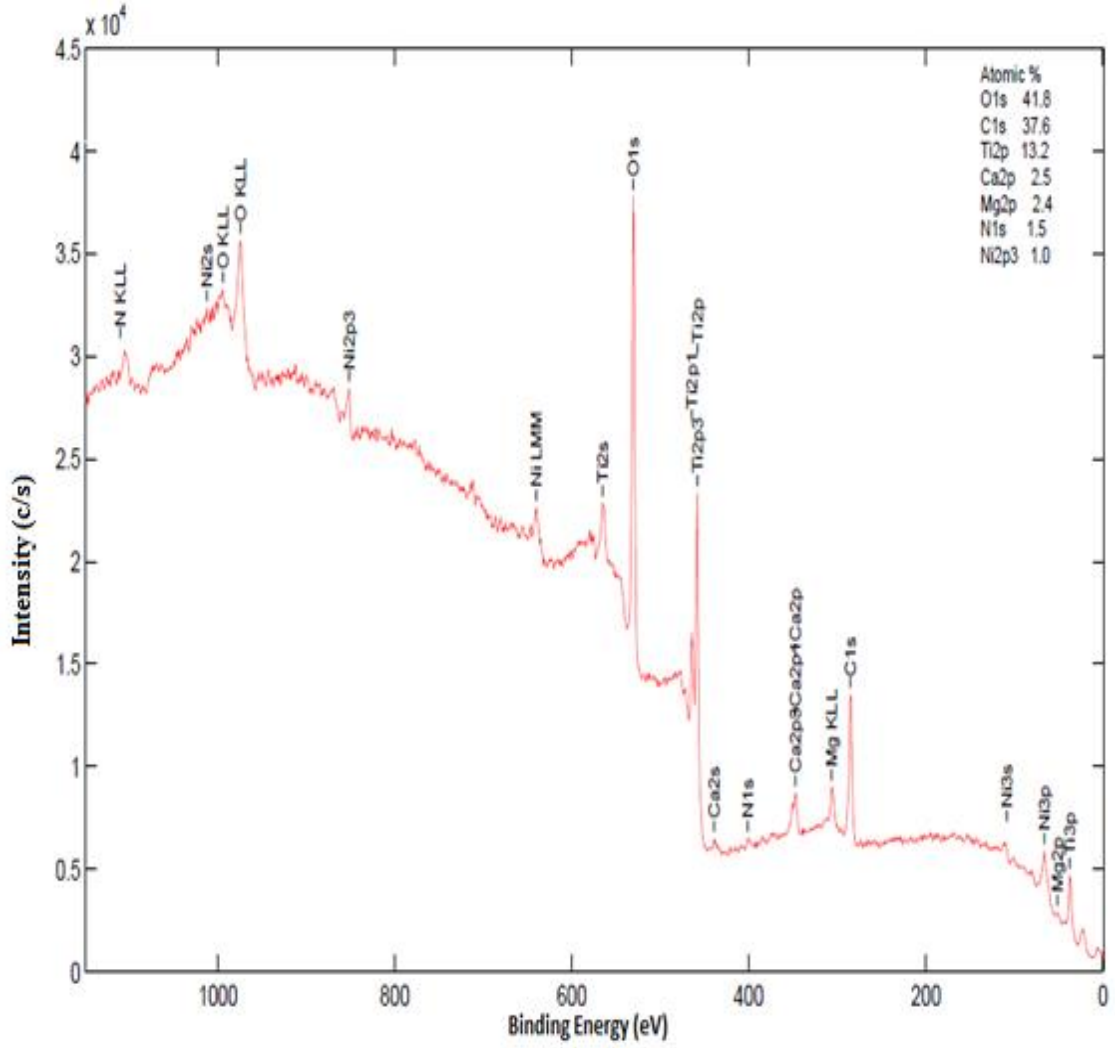
Şekil 4.5. NiTi üzerine nano Ag ilave edilerek MAO ile oluşturulan TiO_2 filminin EDS sonuçları

Şekil 4.5’de EDS sonuçlarının atomik konsantrasyonlarına bakıldığında O, Ti, Ni, Ag, Al, C ve P’nin sırasıyla %56.39, %25.06, %3.42, %0.19, %1.28, %8.98 ve %4.68 değerlerinde olduğu görülmektedir. EDS sonuçlarında Ni oranını, %3.42 olarak göstermiştir. Bu da eşatamlı NiTi alaşımındaki Ni oranının çok altında bir değerdir. Nikel TiO_2 kaplaması içerisinde çok az miktarda bulunmuştur. Bu durum NiTi şekil hafızalı alaşımlarda yapılan MAO oksit kaplamaların beklenen sonucudur.

4.4. XPS Analizleri

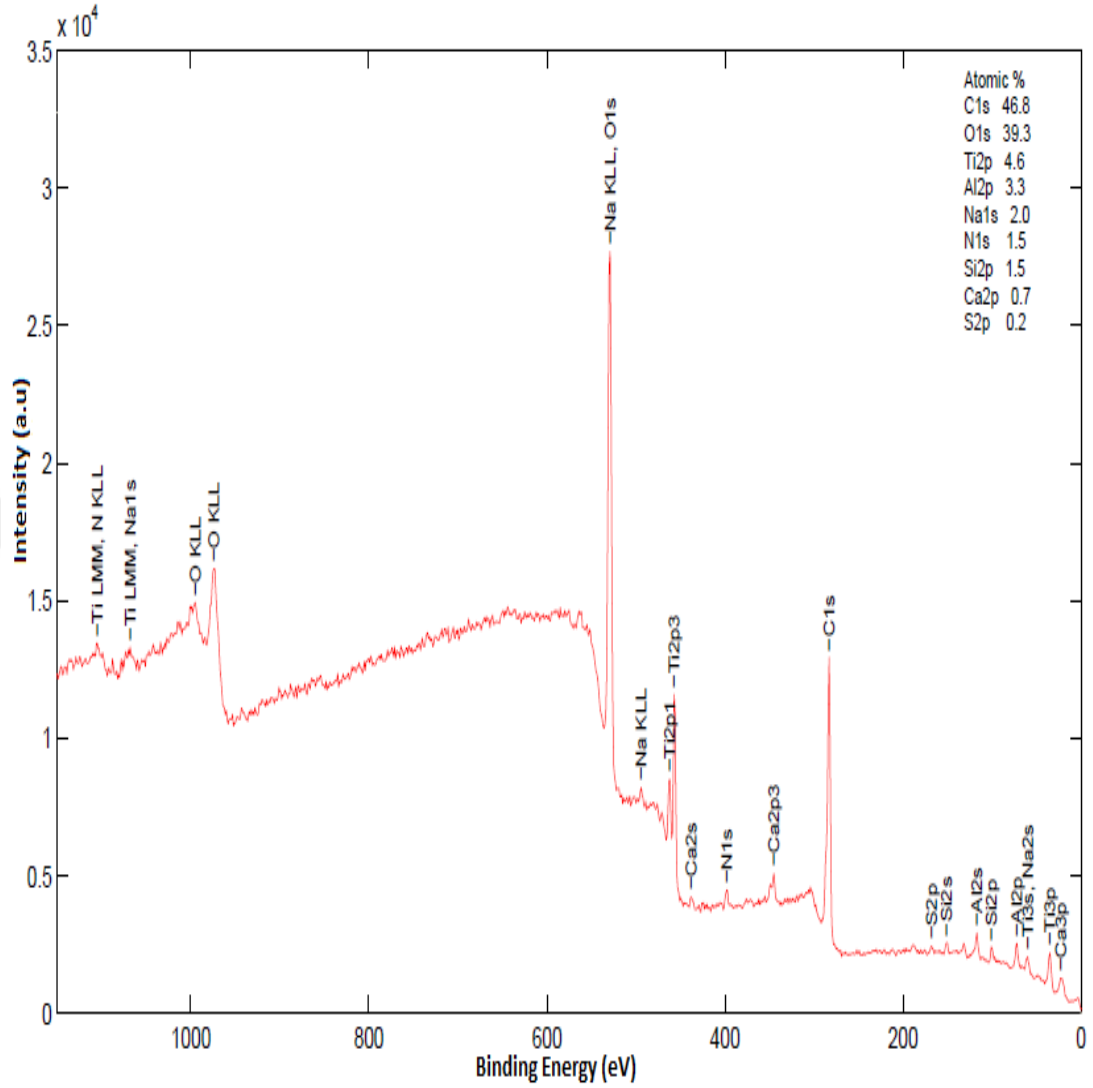
X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), incelenen yüzeydeki atom ya da moleküllerin X-ışını bombardımanına tabi tutulmasıyla yüzeyden saçılan elektronların

kinetik enerjisinin ölçülmesiyle katı örnek yüzeyinde bulunan atomların kimyasal durumu hakkında bilgi sağlanması amacıyla kullanılan sayısal bir analiz tekniğidir.



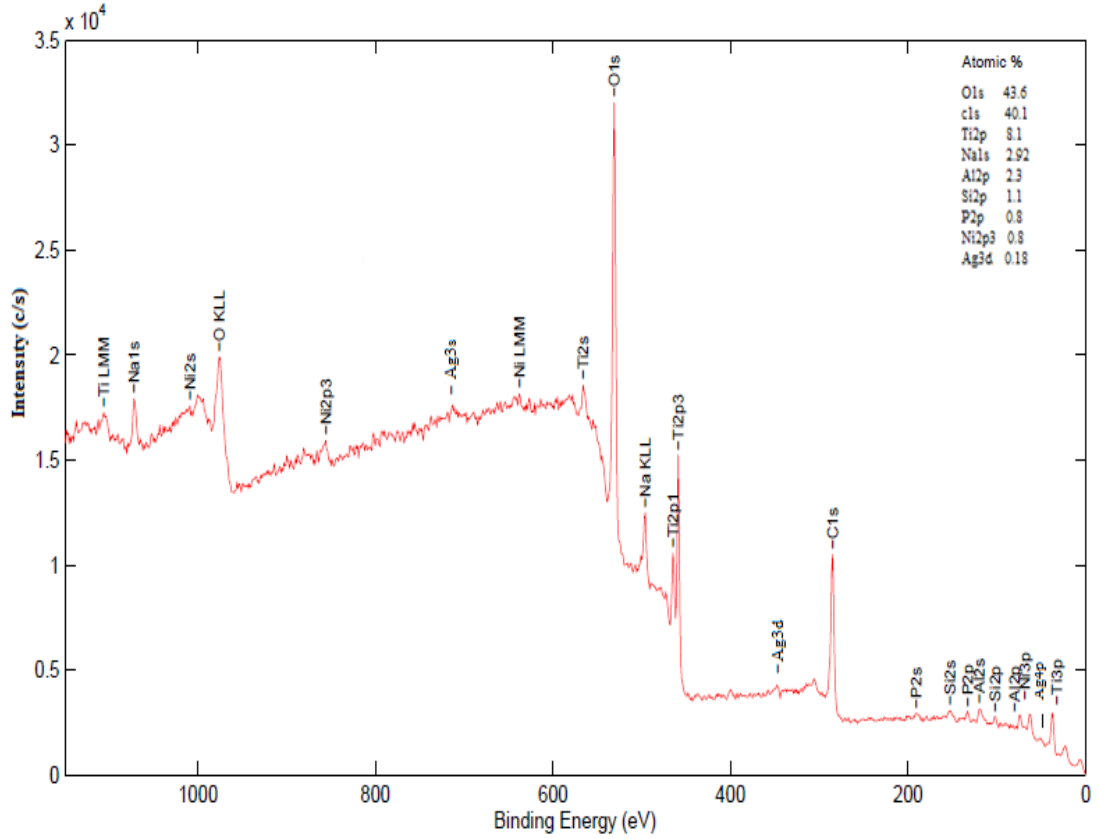
Şekil 4.6. NiTi taban malzemenin XPS spektral analizi

Şekil 4.6 NiTi taban malzemenin Ti2p ve Ni2p spektral analizini göstermektedir. NiTi taban malzemenin baskın elementleri %1.0 Ni, %13.2 Ti, %41.8 O ve %37.6 C'dur. Yüzeyde havadan gelen %1.5 N azot belirlenmiştir.



Şekil 4.7. MAO kaplı NiTi alaşımının XPS spektral analizi

Şekil 4.7 MAO kaplı NiTi taban malzemenin Ti2p ve Ni2p spektral analizini göstermektedir. NiTi taban malzemenin baskın elementleri %4.6 Ti, %39.3 O ve %46.8 C'dur. Yüzeyde havadan gelen %1.5 N azot belirlenmiştir. Elektrolitten gelen %2.0 Na, %3.3 Al ve %0.2 S bulunmaktadır. MAO kaplamayla oluşturulmuş oksit filminden beklenildiği gibi büyük miktarda O elementine rastlanmıştır. Yüksek orandaki C ise karbon içeren moleküllerin dış ortamdan absorbe edilmesiyle oluşmuştur. Ni elementine rastlanmamış olması Ni'nin oksitlenmediği ve yüzeyde sadece titanyum oksit filminin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. Nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi alaşımının XPS spektral analizi

Şekil 4.8 nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi taban malzemenin Ti2p ve Ni2p spektral analizini göstermektedir. NiTi taban malzemenin baskın elementleri %8.1 Ti, %43.6 O ve %40.1 C'dur. Elektrolitten gelen %2.92 Na, %2.3 Al ve %0.8 P bulunmaktadır. Ayrıca burada %0.8 oranında nikel görülmüştür. Yine MAO kaplamayla oluşturulmuş oksit filminde olduğu gibi nano Ag ilavesinde de yine yüzeyde büyük miktarda O elementine rastlanmıştır. Yüksek orandaki C ise karbon içeren moleküllerin dış ortamdan absorbe edilmesiyle oluşmuştur.

XPS analizi göstermiştir ki, MAO kaplaması Ti, O ve az miktarda Ni'den oluşmaktadır. NiTi taban malzeme ile karşılaştırıldığında Ni oranının MAO kaplamayla çok büyük oranda azaldığı görülmektedir.

Wang *et al.* (2011) yaptıkları çalışmada NiTi alaşımı üzerine MAO yöntemiyle H₃PO₄ elektroliti içerisinde kaplama oluşturmuşlardır. XPS analizleri kaplamanın O, Ti, P ve küçük bir oranda Ni den oluştuğunu göstermiştir.

Wang *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada NiTi alaşımı üzerine H₂SO₄ elektrolitinde MAO kaplamasıyla titanyum oksit kaplamışlardır. Bu kaplama sonucunda elde ettikleri XPS analizlerinde kaplamanın O, Ti ve az bir oranda Ni'den oluştuğunu ve taban malzemeye karşılaştırıldığında nikel oranının büyük oranda azaldığını belirlemişlerdir.

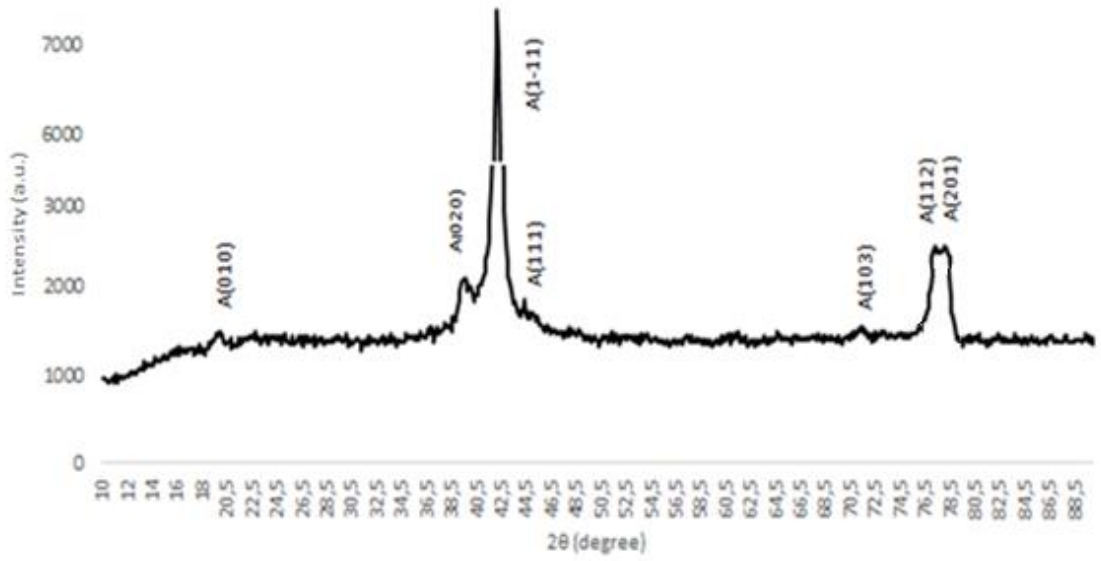
Wang *et al.* (2015) yaptıkları çalışmada NiTi alaşımı üzerine Ca ve P içeren elektrolitle MAO yöntemiyle TiO₂ kaplamışlardır. XPS analizi, kaplamanın Ti, O, C, Ca, P ve çok az miktarda Ni'den oluştuğunu göstermiştir. NiTi alaşımı ile karşılaştırıldığında kaplamanın çok az miktarda Ni içerdiğini belirlemişlerdir.

4.5. XRD Analizleri

Belirlenen parametrelerde MAO yöntemi ile NiTi alaşımı üzerine büyütülen TiO₂ kaplamaların ve nanogümüş tozları ilave edilmiş TiO₂ kaplamaların kristalografik özellikleri Şekil 4.9'da verilen XRD grafikleri ile belirlenmiştir. MAO'nun doğası gereği oksidasyon sonrası yüzeyde oluşması beklenen poroz kaplamalar TiO₂'nin iki ana fazı anataz ve rutil fazlarından meydana gelmektedir. Geleneksel anodik oksidasyon prosesinde yapıda rutil fazın anataz fazına göre daha baskın olduğu gözlenirken, mikro ark oksidasyon işleminde anataz fazı rutil fazından daha baskın olmaktadır. Bu sayede mikro ark oksidasyon işlemiyle üretilmiş parçalar diğer yöntemler ile elde edilen parçalardan daha avantajlıdır.

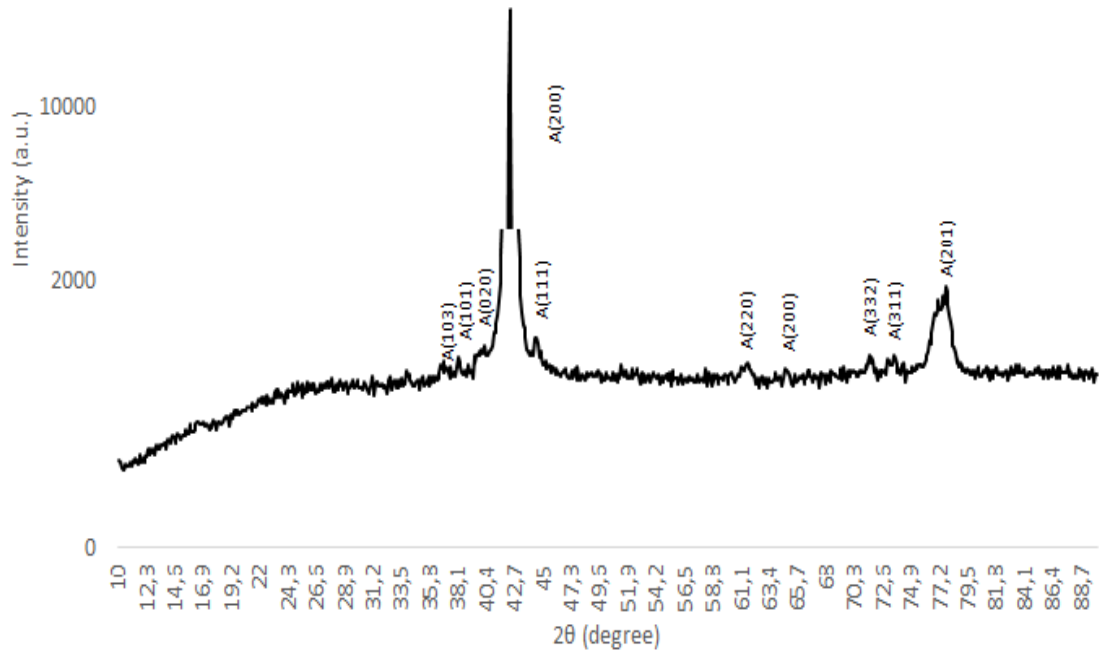
içerisindeki erimiş tuzlar reaksiyonun oluşması esnasında parçalandığından mikro ark oksidasyon ile oluşan titanyum oksidin yapısına katılmamaktadır. Hem MAO sadece MAO ile titanyum dioksit oluşmuş tabakada hem de nanogümüş tozları ilave titanyum dioksit kaplamada, sadece anataz ve rutil fazlarından oluşan bir titanyum dioksit tabakası oluşmuştur. X ısınlarnının oksit tabakasını geçerek daha derinlere nüfuz etmesi sonucu NiTi alaşımı difraksiyon pikleri de görülmektedir.

Literatürde NiTi alaşımı üzerine MAO yöntemiyle TiO_2 kaplaması yapılmış çok az çalışma bulunmaktadır. Wang *et al.* (2011) yaptıkları çalışmada NiTi alaşımı üzerine MAO yöntemiyle H_3PO_4 elektroliti içerisinde kaplama oluşturmuşlardır. Oluşan TiO_2 kaplamasının amorf olduğu ve hidrotermal işlemle anataz fazına dönüşebileceğini belirlemişlerdir (Wang *et al.* 2011). Siu *et al.* (2013) çalışmalarında mikro ark oksidasyon yöntemiyle sodyum sülfat ve sodyum hidroksit çözeltisi kullanarak NiTi alaşımı üzerine anataz titanyum oksit kaplaması oluşturmuşlardır. Bu çalışmalarında elektrolitin fosfat içermemesi ve prosesin düşük işlem geriliminde gerçekleştirilmesinden dolayı anataz oksit kaplama elde edebilmişlerdir (Siu ve Man 2013). Bayati *et al.* (2011) yaptıkları çalışmada ticari titanyum (Grade II) numunelerini mikro ark oksidasyon işlemini kullanarak elektrolit içerisine 5 gr.l^{-1} $AgNO_3$ ilave ederek içerisinde gümüş olan oksit bir tabaka oluşturmuşlardır. Elde ettikleri $AgTiO_2$ nanoyapılı tabakalar anataz ve rutil fazdan oluşmaktadır. Anataz fazının kristal boyutunu 350 ve 500V altında büyüyen tabakalar için sırasıyla 27.6 ve 21.8 nm olarak belirlemişlerdir (Bayati *et al.* 2011).



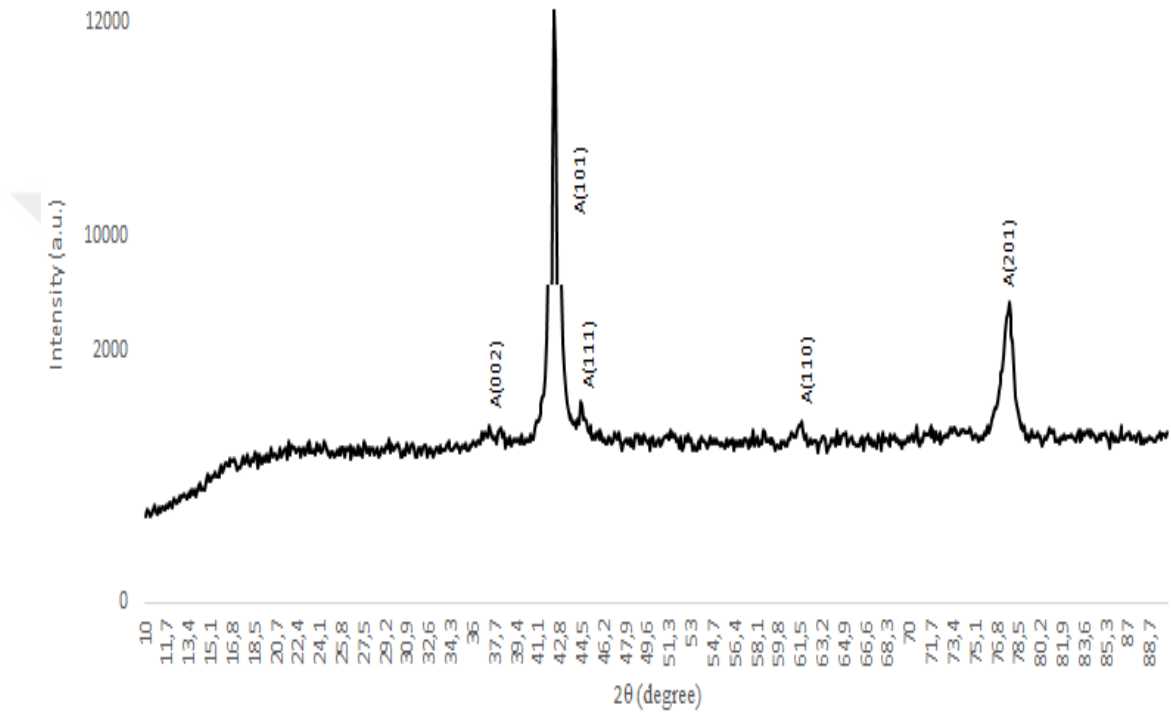
Şekil 4.10. Kaplamasız NiTi alaşımının XRD analizi ve hkl tayini

Şekil 4.10 incelendiğinde TiO_2 fazlarının; (001), (020), (1-11), (111), (103), (112), (201), kristal düzlemlerinde $2\theta=19.39^\circ$, 39.45° , 42.16° , 44.32° , 71.40° , 76.74° ve 77.77° açı değerlerinde olduğu belirtilmiştir.



Şekil 4.11. MAO ile kaplanmış NiTi alaşımının XRD analizi ve hkl tayini

Şekil 4.11 incelendiğinde TiO_2 fazlarının; (103), (101), (020), (200), (111), (220), (200), (332), (311), (112), (201) kristal düzlemlerinde $2\theta = 36.85^\circ, 38.17^\circ, 39.85^\circ, 42.28^\circ, 44.43^\circ, 61.55^\circ, 64.71^\circ, 71.60^\circ, 73.33^\circ, 76.91^\circ$ ve 77.72° açı değerlerinde olduğu belirtilmiştir.



Şekil 4.12. MAO ile kaplanmış Ag ilave edilmiş NiTi alaşımının XRD analizi ve hkl tayini

Şekil 4.12 incelendiğinde TiO_2 fazlarının; (002), (101), (101), (111), (200), (110) ve (201) kristal düzlemlerinde $2\theta = 38.14^\circ, 42.32^\circ, 44.38^\circ, 44.5^\circ, 51.28^\circ, 61.47^\circ$ ve 77.60° açı değerlerinde olduğu belirtilmiştir.

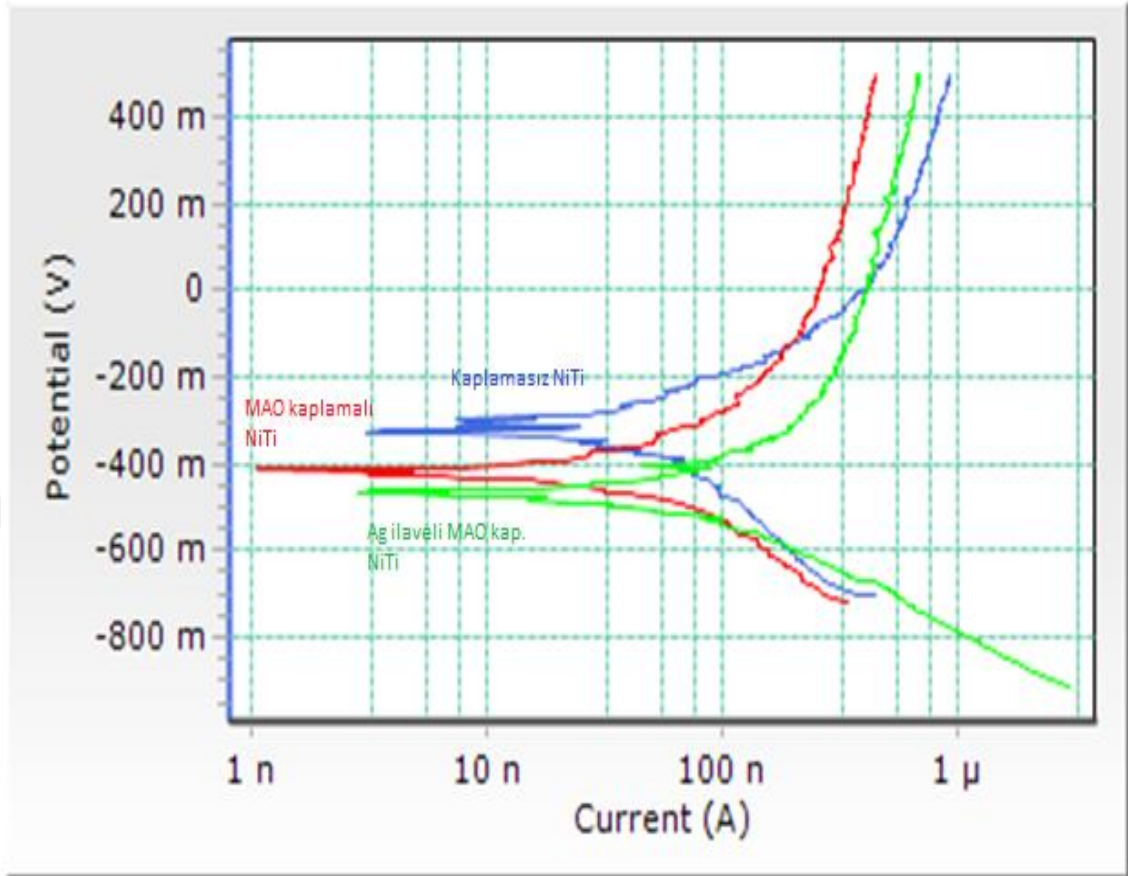
4.6. Korozyon Testleri

Nitinol alaşım malzemesi vücuda implante edildiği zaman malzemenin vücuda zarar vermesinin engellenmesinin yanında vücudunda malzemeye zarar verilmesinin engellenmesi istenir. Bu etkileşimin negatif etkilerinden korunmanın yöntemlerinden bir

tanesi pasivasyondur. Pasivasyon; implant-vücut arayüzeyinden korozif implant malzemelerini uzaklaştıran ve implant yüzeyinde bir oksit tabakası oluşturan bir işlemdir. Bu işlem biyomalzemeleri daha fazla biyouyumlu hale getirmek için çok önemlidir. Genelde pasivasyon malzeme yüzeyinde çevreden kaynaklanan zarardan malzemeyi korumak için malzeme yüzeyinde aktif olmayan bir tabaka oluşturma işlemidir. Pasivasyon çeşitli mekanizmalarla yapılabilir. Korozyondan korunmak için yüzeyde oksit veya nitrit tabakadan oluşan pasif tabakalar oluşturulur. Mekanik olarak parlatılmış veya elektrikle parlatılmış ve daha sonra pasifleştirilmiş parçalarda olduğu gibi pasif oksit tabakasına sahip malzemeler yüksek oranda korozyon direncine sahiptir ve pasif filmin küçük bölgesel tahribatını yeniden pasifleştirme yeteneğine sahiptir. Yüzeyi işlenmiş ve ısı tedavisi görmüş malzemeler ağır oksit ve işlem atığının varlığından dolayı çukurcuk korozyonuna karşı duyarlıdırlar (Venugopalan and Trepanier 2000).

NiTi alaşım yüzeyinde pasivasyon işleminden sonra Ti yüzeyinde oluşan tabakaya benzer titanyum-oksit (TiO_2) tabakası oluşur. TiO_2 'den oluşan bir oksit tabakası formu Ti gibi metallerde doğal olarak oluşur. Nitinol gibi alaşımlarda oksit tabakasının oluşumu malzemeyi korozyona karşı korur ancak genelde malzeme yüzeyinden nikel atomlarını uzaklaştırır. Malzeme yüzeyinden bu tarz elementlerin uzaklaştırılması pasivasyonun başka bir çeşididir. Nitinol alaşımında nikel elementinin uzaklaştırılması önemlidir çünkü nikel toksiktir ve vücuda karışır. Bu oksit tabakası iki amaç için oluşturulur (Trepanier *et al.* 2000).

Daha yüksek gerilim değerlerinde daha düşük akımlar çekebilmek amacıyla yapılan korozyon deneylerinde; NiTi alaşımlı taban malzeme, MAO işlemi ile üzerine TiO_2 kaplanmış NiTi alaşımları ve MAO çözeltisi içerisine 20-30 nm boyutlarında nano gümüş tozu ilave edilerek MAO ile TiO_2 kaplanmış NiTi alaşımlarının; SBF sıvısı, kola ve yapay tükürük içerisindeki korozyon davranışlarını değerlendirmek için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.13, Şekil 4.15 ve Şekil 4.17'de verilmiştir.

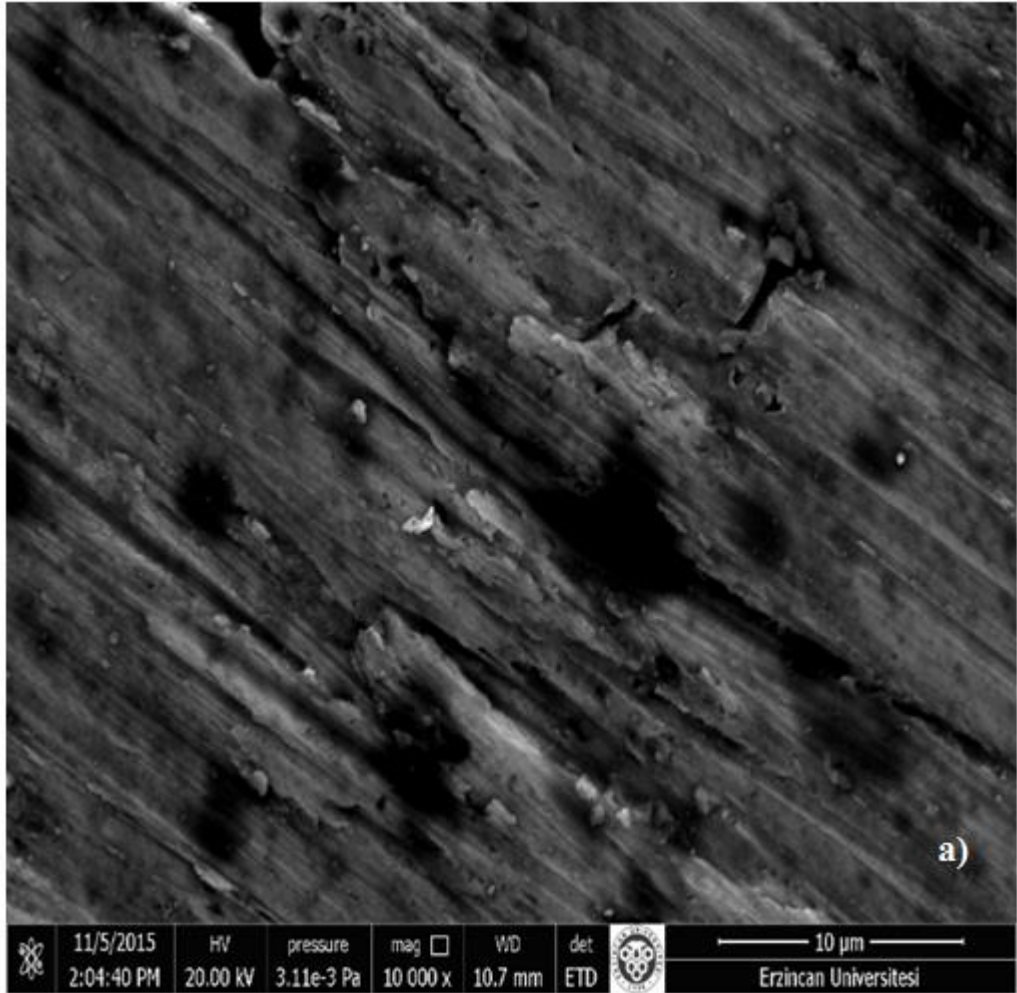


Şekil 4.13. NiTi taban malzeme, MAO ile TiO_2 kaplanmış NiTi malzeme ve Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin SBF içindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

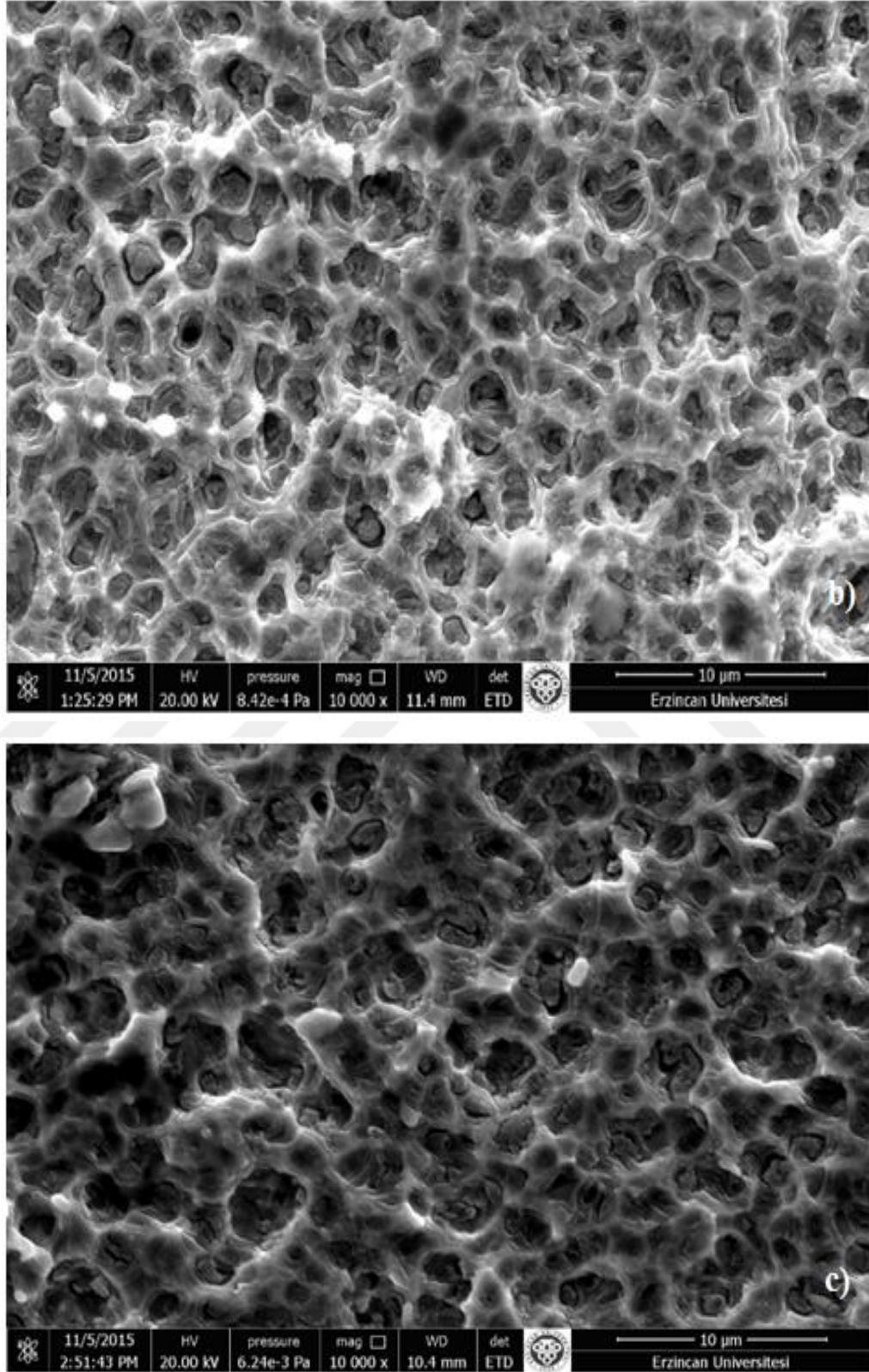
Şekil 4.13'den görüldüğü üzere NiTi taban malzeme, MAO ile TiO_2 kaplanmış NiTi malzeme ve Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzeme pasifleşme eğilimi göstermektedirler. Taban malzemesi yaklaşık -50 mV civarında, MAO ile TiO_2 kaplanmış olan numune ise yaklaşık -100 mV potansiyel değerinde ve Ag ilaveli MAO ile kaplanmış numune ise -300 mV değerinde pasifleşmeye başlamış ve kararlı bir şekilde devam etmiştir.

NiTi taban malzemenin korozyon potansiyeli -300 mV civarında iken, MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin korozyon potansiyeli yaklaşık olarak -455 mV değerinde ve Ag ilaveli MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin korozyon potansiyeli ise -450 mV değerindedir. NiTi taban malzemenin, MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin ve Ag ilaveli MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin akım yoğunlukları sırasıyla 1.20 μA , 0.84

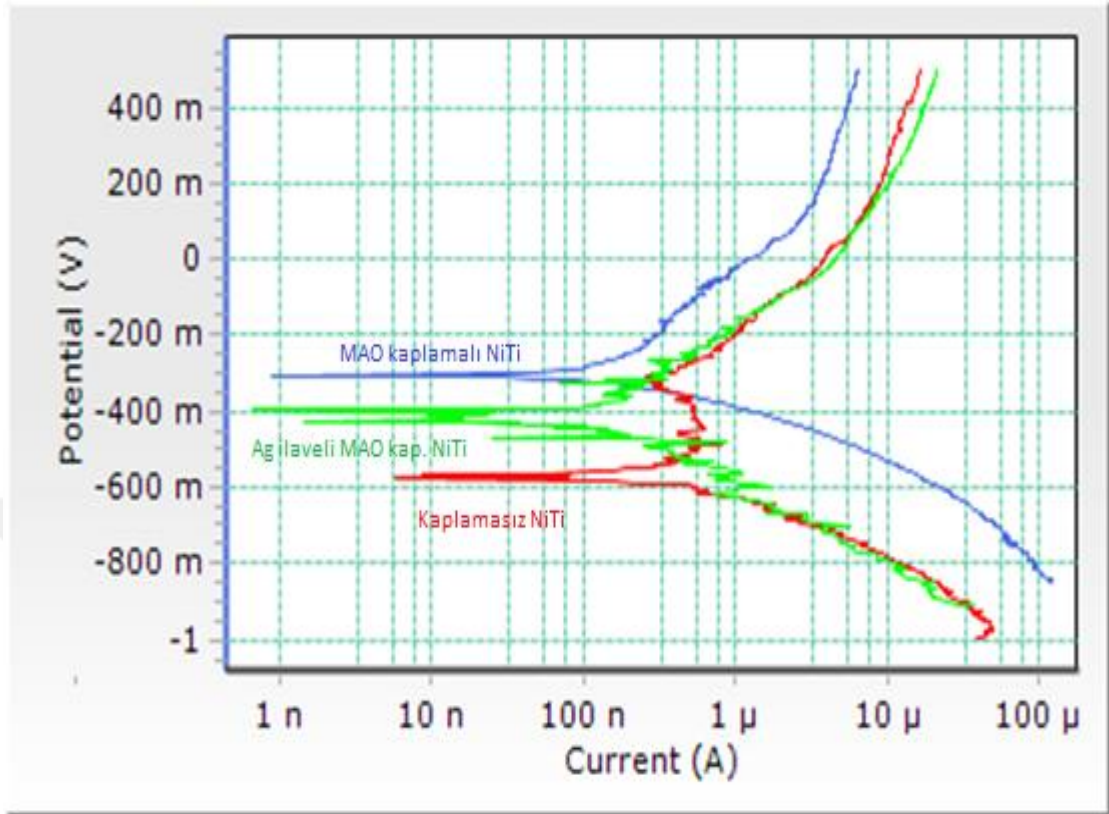
μA ve $0.65 \mu\text{A}$ 'dır. SBF sıvısı içerisinde aynı şartlarda korozyona maruz bırakılan NiTi taban malzemenin, MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin ve Ag ilaveli MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri incelendiğinde, MAO ile kaplanmış olan malzemenin korozyon direncinin NiTi taban malzemenin korozyon direncinden daha yüksek olduğu ve kaplanmış malzemenin korozyon potansiyelinin daha soy değerlere ulaştığı görülmektedir. Ayrıca MAO ile sisteme ilave edilen nano gümüş tozu korozyon direncini daha da artırmıştır. Gümüş nano tozu ilave edilen MAO kaplamasının SBF içerisindeki korozyon direnci en yüksek değerdedir.



Şekil 4.14. (devam)



Şekil 4.14. a) NiTi taban malzeme, b) MAO ile TiO_2 kaplanmış NiTi malzeme ve c) nano Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin SBF içindeki korozyon SEM görüntüleri

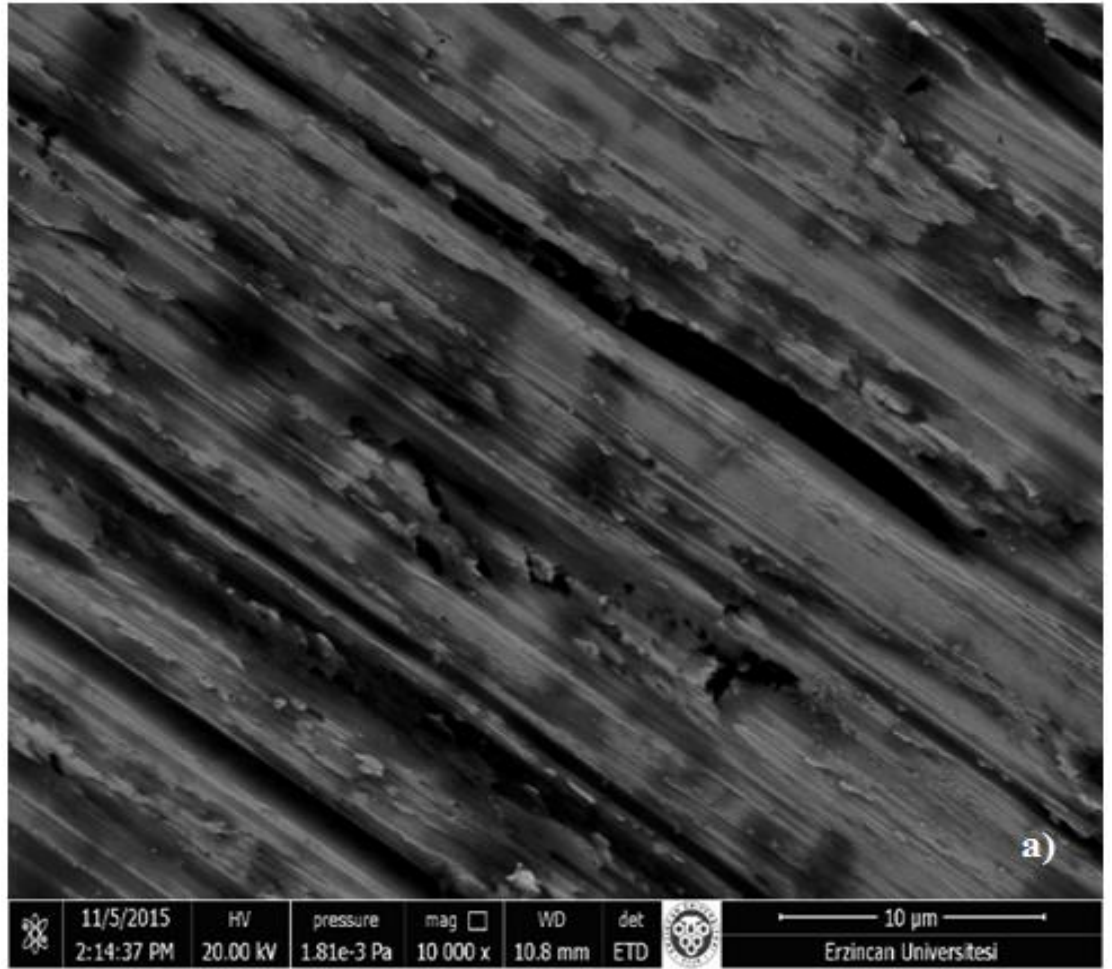


Şekil 4.15. NiTi taban malzeme, MAO ile TiO_2 kaplanmış NiTi malzeme ve Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin kola çözeltisi içindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

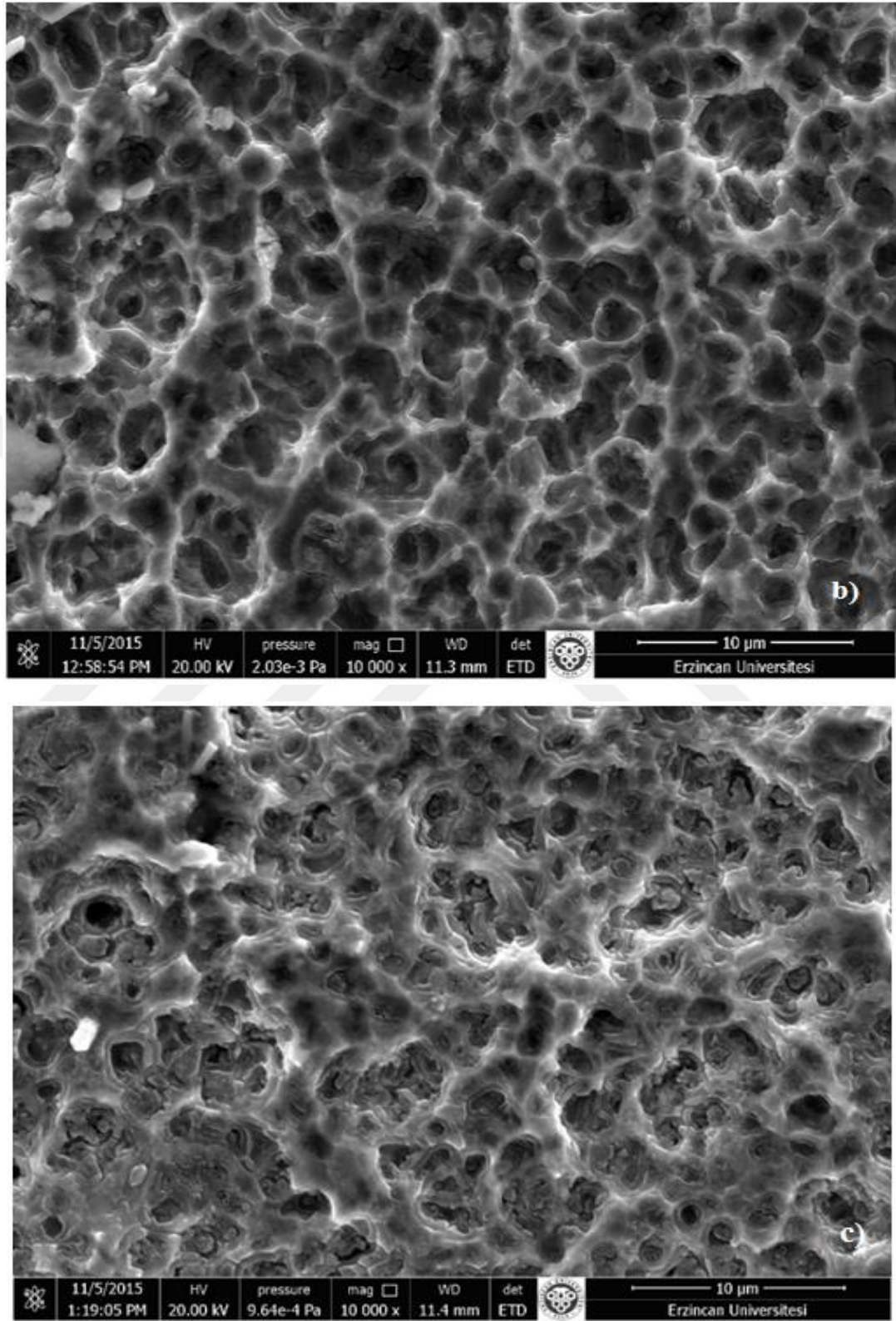
Şekil 4.15’den görüldüğü üzere NiTi taban malzeme, MAO ile TiO_2 kaplanmış NiTi malzeme ve Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzeme pasifleşme eğilimi göstermektedirler. Taban malzeme yaklaşık olarak 200 mV potansiyel değerinde pasifleşmeye başlamış ve pasifleşme işlemini yaklaşık 500 mV potansiyel değerinde tamamlamıştır. TiO_2 kaplanmış olan numune ise; yaklaşık 150 mV potansiyel değerinde pasifleşmeye başlamıştır. Ag ilaveli MAO ile kaplanmış numune -500 mV değerinde pasifleşmeye başlamış -350 mV değerinde korozyona uğramış ve daha sonra tekrar pasifleşmeye başlamış ve pasifleşme işlemini yaklaşık 500 mV potansiyel değerinde tamamlamıştır.

NiTi taban malzemenin korozyon potansiyeli -500 mV civarında iken, MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin korozyon potansiyeli yaklaşık olarak -230 mV değerinde ve nano Ag ilaveli MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin korozyon potansiyeli ise -440 mV

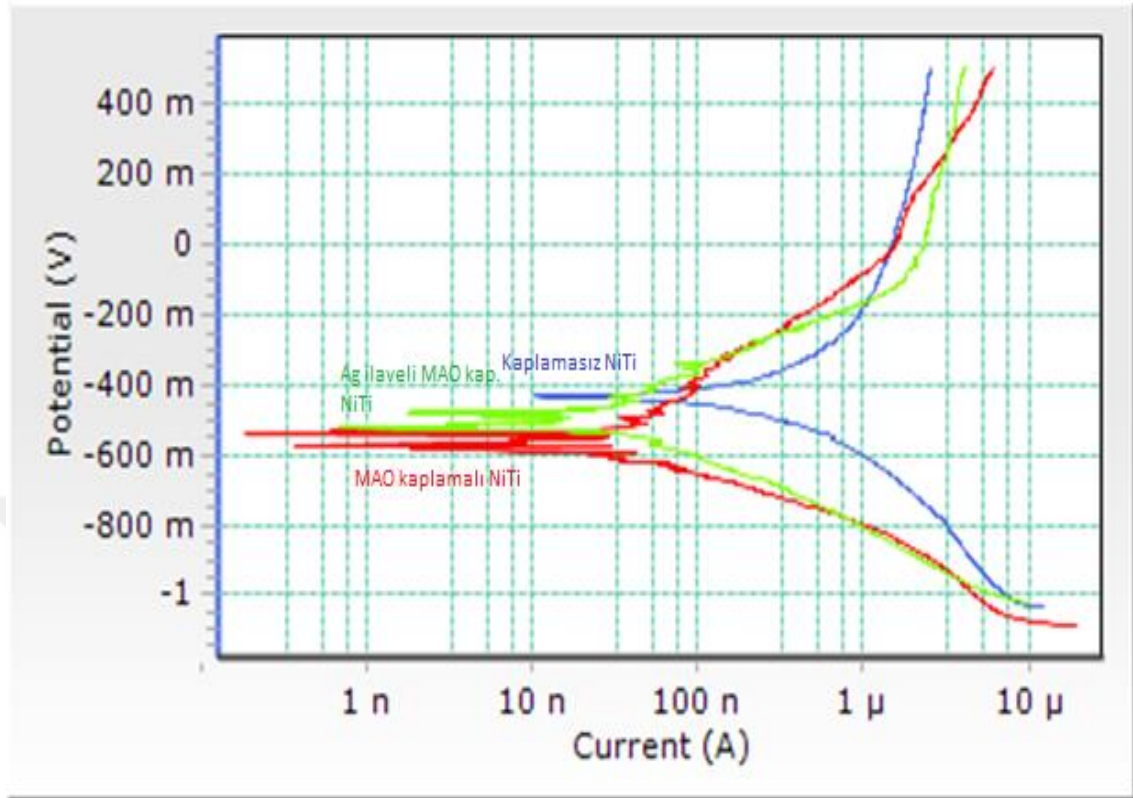
değerindedir. NiTi taban malzemenin, MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin ve Ag ilaveli MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin akım yoğunlukları sırasıyla $0.90 \mu\text{A}$, $0.70 \mu\text{A}$ ve $0.40 \mu\text{A}$ 'dır. Kola içerisinde aynı şartlarda korozyona maruz bırakılan NiTi taban malzemenin, MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin ve nano Ag ilaveli MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri incelendiğinde, MAO ile kaplanmış olan malzemenin korozyon direncinin NiTi taban malzemenin korozyon direncinden daha yüksek olduğu ve kaplanmış malzemenin korozyon potansiyelinin daha soy değerlere ulaştığı görülmektedir. Ayrıca MAO ile sisteme ilave edilen nano gümüş tozu korozyon direncini daha da artırmıştır.



Şekil 4.16. (devam)



Şekil 4.16. a) NiTi taban malzeme, b) MAO ile TiO₂ kaplanmış NiTi malzeme ve c) nano Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin kola içindeki korozyon SEM görüntüleri



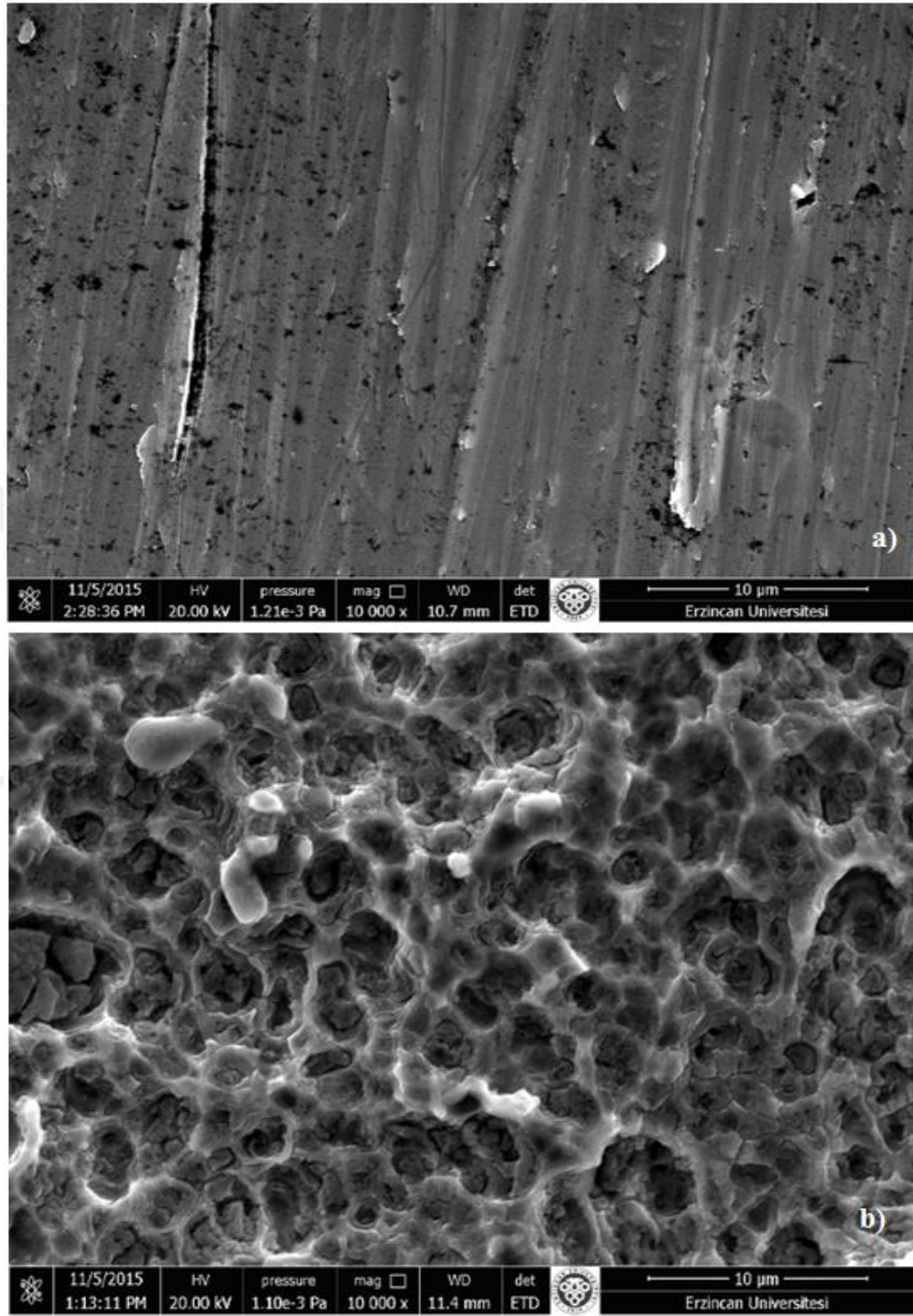
Şekil 4.17. NiTi taban malzeme, MAO ile TiO_2 kaplanmış NiTi malzeme ve Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin yapay tükürük içindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Şekil 4.17'den görüldüğü üzere NiTi taban malzeme, MAO ile TiO_2 kaplanmış NiTi malzeme ve Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzeme pasifleşme eğilimi göstermektedirler. Taban malzemesi yaklaşık -300 mV civarında, MAO ile TiO_2 kaplanmış olan numune ise yaklaşık -50 mV potansiyel değerinde ve Ag ilaveli MAO ile kaplanmış numune ise -150 mV değerinde pasifleşmeye başlamış ve kararlı bir şekilde devam etmiştir.

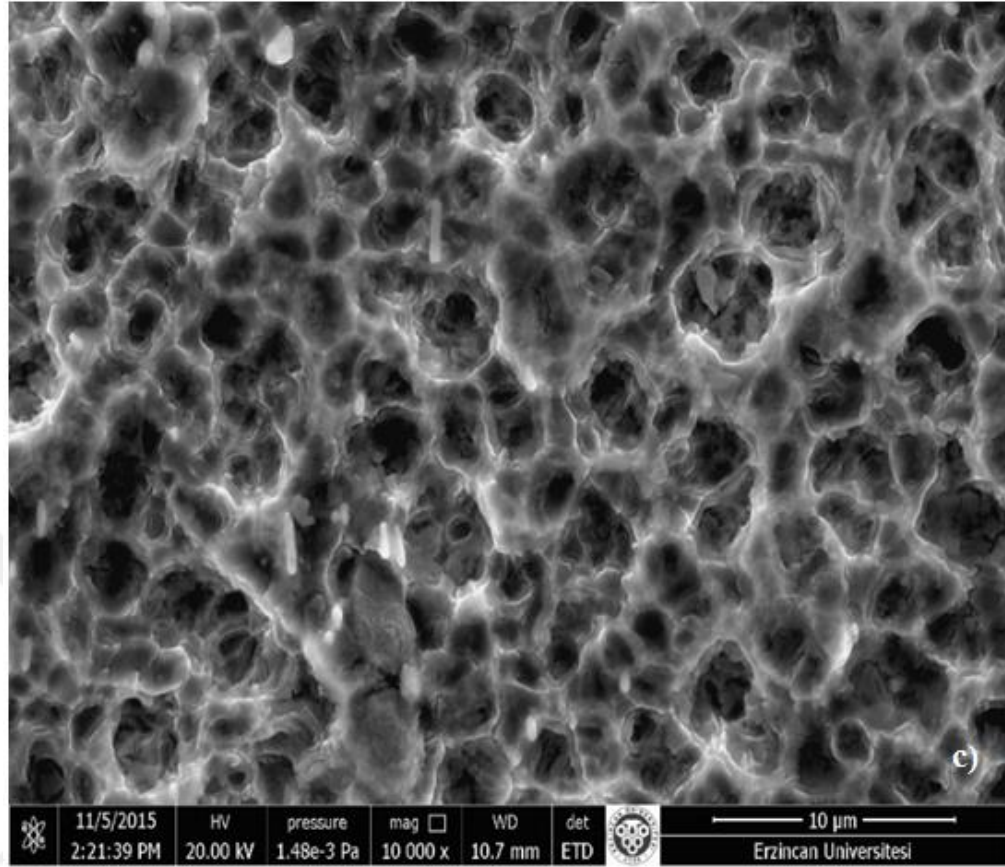
NiTi taban malzemenin korozyon potansiyeli -430 mV civarında iken, MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin korozyon potansiyeli yaklaşık olarak -650 mV değerinde ve Ag ilaveli MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin korozyon potansiyeli ise -450 mV değerindedir. NiTi taban malzemenin, MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin ve Ag ilaveli MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin akım yoğunlukları sırasıyla 1.12 μA , 0.78 μA ve 0.50 μA 'dır. Yapay tükürük içerisinde aynı şartlarda korozyona maruz bırakılan

NiTi taban malzemenin, MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin ve Ag ilaveli MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri incelendiğinde, MAO ile kaplanmış olan malzemenin korozyon direncinin NiTi taban malzemenin korozyon direncinden daha yüksek olduğu ve kaplanmış malzemenin korozyon potansiyelinin daha soy değerlere ulaştığı görülmektedir. Ayrıca MAO ile sisteme ilave edilen nano gümüş tozu korozyon direncini daha da artırmıştır.





Şekil 4.18. (devam)



Şekil 4.18. a) NiTi taban malzeme, b) MAO ile TiO_2 kaplanmış NiTi malzeme ve c) nano Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin yapay tükürük içindeki korozyon SEM görüntüleri

Literatürde yapılan bir takım çalışmalarda NiTi alaşımı üzerine MAO ile yapılan kaplamaların korozyon dirençleri incelenmiştir. Siu *et al.* (2013) NiTi alaşımı üzerine MAO yöntemiyle anataz titanyum oksit tabkası oluşturmuşlardır. MAO kaplanmış ve işlemsiz NiTi numuneleri Hank çözeltisi içerisinde farklı işlem sürelerinde (5,10,20 dk) bekletmişlerdir. İşlemsiz NiTi ile karşılaştırıldığında en iyi korozyon direncini 20 dk bekletilen MAO kaplı NiTi numunelerin gösterdiğini belirlemişlerdir. Wang *et al.* (2011) yaptıkları çalışmada mikro ark oksidasyon yöntemini kullanarak H_3PO_4 H_3PO_4 elektroliti içerisinde DC güç kaynağı kullanarak biyomedikal NiTi alaşımı üzerine titanyum oksit seramik kaplama oluşturmuşlardır. Yapay vücut sıvısı içerisinde 37°C 'de yaptıkları potansiyodinamik test sonuçlarına göre kaplanmış numunenin korozyon direncinin kaplanmamış numuneye göre çok iyi olduğu sonucuna varmışlardır. Wang *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada NiTi alaşımı üzerine H_2SO_4 elektrolitinde MAO

kaplamasıyla Titanyum oksit kaplanmışlardır. Yapay vücut sıvısı içerisinde 37°C’de yaptıkları potansiyodinamik test sonuçlarına göre MAO kaplanmış NiTi numunelerin korozyon direnci kaplamayla önemli ölçüde artmıştır. Wang *et al.* (2015) yaptıkları çalışmada NiTi alaşımı üzerine Ca ve P içeren elektrolitle MAO yöntemiyle TiO₂ kaplanmışlardır. MAO kaplanmış ve kaplanmamış NiTi numunelerine yapay vücut sıvısı içerisinde 37°C’de potansiyodinamik polarizasyon testi uygulamışlardır. MAO kaplanmış numunelerin kaplanmamış numunelere oranla korozyon direncinin daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

Çizelge 4.3. NiTi taban malzeme, MAO ile TiO₂ kaplanmış NiTi malzeme ve Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin yapay vücut sıvısı, cola ve yapay tükürük E_{corr} ve I_{corr} değerleri

Çözelti	Malzeme	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)
Yapay Vücut Sıvısı (SBF)	NiTi	-300	1.20
	MAO kaplı NiTi	-455	0.84
	Nano Ag/MAO Kaplı NiTi	-450	0.65
Cola Çözeltisi	NiTi	-500	0.90
	MAO kaplı NiTi	-230	0.70
	Nano Ag/MAO Kaplı NiTi	-440	0.40
Yapay Tükürük Çözeltisi	NiTi	-430	1.12
	MAO Kaplı NiTi	-650	0.78
	Nano Ag/MAO Kaplı NiTi	-450	0.50

Şekil 4.13, Şekil 4.15, Şekil 4.17 ve Çizelge 4.3 incelendiğinde nano Ag ilaveli TiO₂ kaplamanın bütün korozyon çözeltileri içerisindeki polarizasyon davranışının kaplanmamış NiTi ile benzer rejime sahip olduğu, fakat kaplanmış numunenin E_{corr} değerinin daha soy değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, Galvele’ye göre bir malzemenin korozyon akım yoğunluğu direkt olarak elektrot potansiyeli ile ilişkilidir ve bu değer malzemenin elektrokimyasal davranışı ile ilgili çok daha fazla bilgi sunabilir (Galvele and Duffo 1997). Bu nedenle implant olarak kullanılacak bir malzeme için E_{corr} ve I_{corr} değerlerin karşılaştırılması çok daha gerçekçi sonuçlar

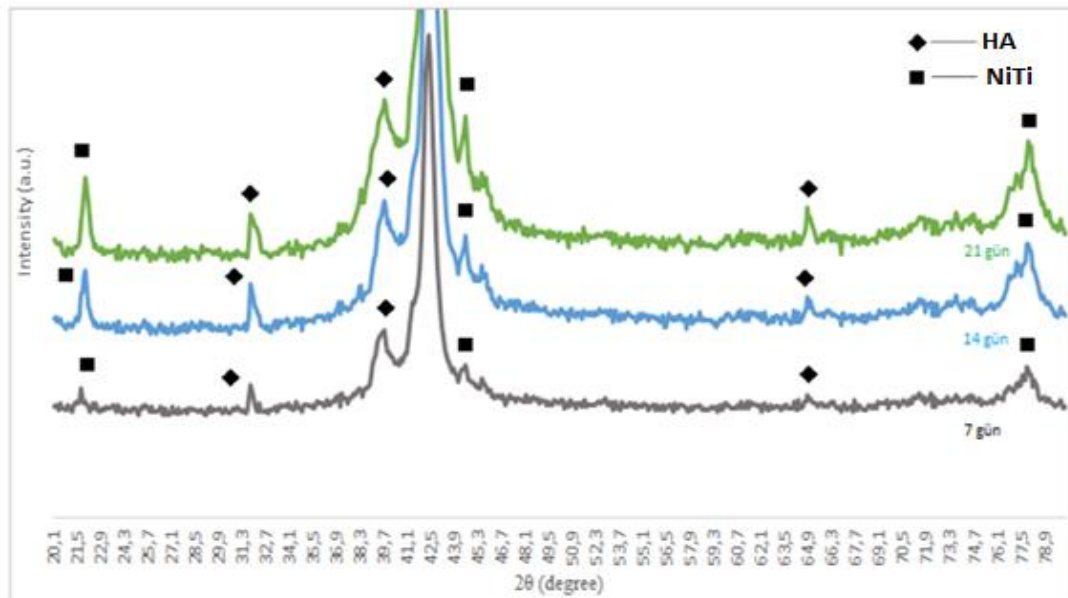
sunabilir. Çizelge 4.3'ten görüleceği üzere, nano Ag ilaveli TiO₂ kaplamanın korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değeri kaplanmamış NiTi taban malzemeye oranla yaklaşık yarısı kadardır. Aynı zamanda TiO₂ kaplı materyalin de (I_{corr}) değeri kaplanmamış NiTi taban malzemeye oranla daha düşüktür. Bu durum; nano Ag ilaveli TiO₂ kaplamanın yüzeyinin TiO₂ kaplama yüzeyine oranla yüzeyinde oluşan daha az gözenekli ve daha kararlı oksit tabakasından dolayı meydana gelmiş olabilir. Bu durum kaplanmış numunelerden elektrolit içerisine iyon salınımının daha az olduğunu göstermektedir. İmplant olarak vücut ortamında kullanılacak bir malzeme için bu durum hiç şüphesiz oldukça önemlidir ve implantın biyouygunluğunu iyileştirmektedir. Diğer bir ifade ile biyoaktif kaplamaların oksitlenme direnci daha düşük denilebilir.

Korozyon öncesi yapılan SEM incelemelerinde, kaplamalarda poroziteler (gözenekler) ve poroziteler arası bağlantılar görülmektedir (Şekil 4.14, Şekil 4.16, Şekil 4.18). Hiç şüphesiz kaplama yüzeyinde gözlenen bu porlar çatlaklara neden olmakta ve kaplamanın adhezyon dayanımını olumsuz yönde etkilemektedir. Ancak, yapılan incelemelerde kaplamaların düşük çatlak yoğunluğuna sahip bir yapıda olduğu korozyon sonrası alınan SEM görüntülerinde ise bu porlar ve çatlakların yüzeyde lokal girişimlerde neden olduğu ve bazı çukurcukların (pitlerin) oluştuğu görülmektedir. Figürler incelendiğinde, bu lokalize dağılımının yüzey boyunca homojen olmadığı da görülmektedir. Bu durum yüzeyde sürekli değişen mikro lokal piller oluştuğunu göstermektedir, buna bağlı olarak da korozyon izleri yüzeyin farklı yerlerinde farklı hızlarda ve büyüklüklerde seyretmektedir. Bütün bu dinamik değişimler, elektrokimyasal verilerdeki değişim hızının büyümesi ve pasif alandaki veri saçılmaları ile kendini gösterir (Şekil 4.14, Şekil 4.16, Şekil 4.18 ve Çizelge 4.3). Muhtemelen, kaplama içerisindeki boşluk oranının azalması ile bu saçılma oranı da gittikçe azalacaktır. Bununla birlikte, bazı çalışmalarda kaplama içindeki gözeneklerin ve bölgesel farklılıkların biyoseramik kaplı implantlarda osteointegrasyonu kolaylaştırdığı ve kaplama– doku etkileşiminde dokunun kaplamayla osteointegre olmasını sağladığı ve dokunun gelişiminin tercihli olarak gözeneklerin içine doğru yönelmesini sağladığı dile getirilmektedir. Çünkü bu gözenekler, elektrolitin durgun kaldığı bölgelerdir ve zaman içerisinde bu gözeneklerin iç kısımları oksit yapılı korozyon ürünleri ile

kapanabilmektedir (Ohtsuki *et al.* 1991; McKnights-Hanes and Whitford 1992; Xu *et al.* 2008; Karabudak *et al.* 2017).

4.7. In-vitro (Bekletme) Testleri

Malzemenin korozyon direnci ve biyouyumluğu, vücuda yerleştirilen implantın doku ile etkileşiminde çok önemli bir parametredir. Çünkü vücut içerisindeki implantlar korozyona uğradığında doku hücrelerine zarar verirler. Malzemenin vücut içerisinde nasıl bir davranış göstereceğini (biyouyumluluğu, biyofonksiyonelliği, osseointegrasyonu, vücudun ve vücut sistemlerinin biyomalzemelere tepkileri) implant takmadan önce anlayabilmek için in-vitro testler yapılmaktadır. İn-vitro deneylerinde malzemeler yapay vücut sıvısı içerisinde (SBF) vücut sıcaklığında (37 °C) belirli sürelerde bekletilmektedir. Bekleme esnasında çözelti içerisinde bulunan Ca^{+2} ve PO_4^{-3} iyonları, malzeme ile elektrostatik etkileşime girerek hidroksiapatitleri (HA) oluşturur. HA'ların oluşması implantın kemikle etkileşimin iyi olduğunu göstermektedir (Tengvall and Lundström 1992).



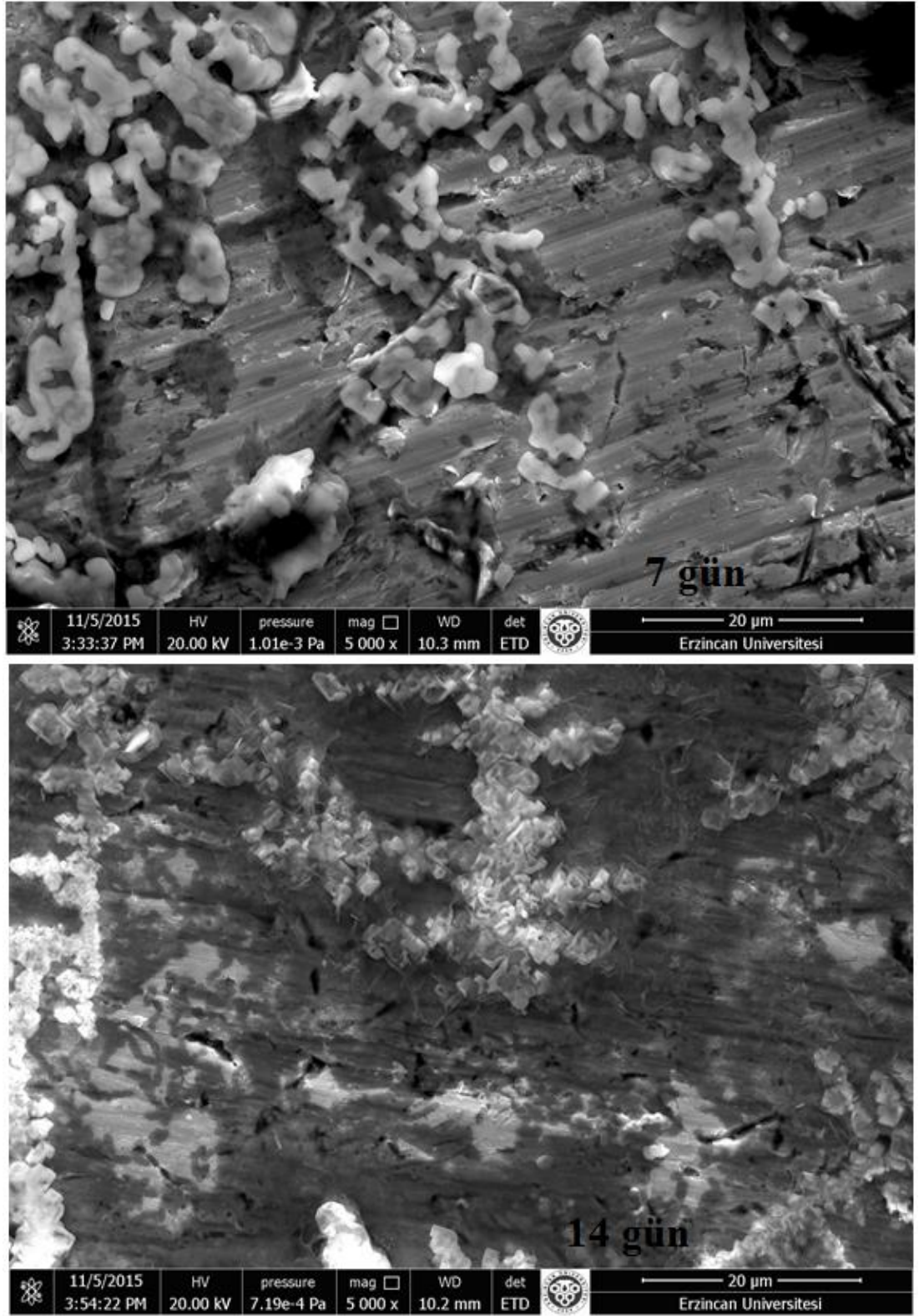
Şekil 4.19. SBF sıvısı içerisinde bekleyen NiTi taban malzemenin XRD grafikleri

Şekil 4.19 NiTi alaşımı taban malzemesinin yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde 7, 14 ve 21 gün süre ile bekletildikten sonra elde edilen XRD grafiklerini göstermektedir. XRD sonuçları göstermektedir ki; NiTi taban malzemesinde sadece hidroksiapatit (HA) kristal fazı belirlenmiştir. NiTi fazı muhtemelen taban malzemedan gelmektedir. Bekletme süresi arttıkça HA yoğunluğu armaktadır. 21 gün süre ile bekletilen numunelerde yoğunluk gözle görülür bir değere ulaşmıştır.

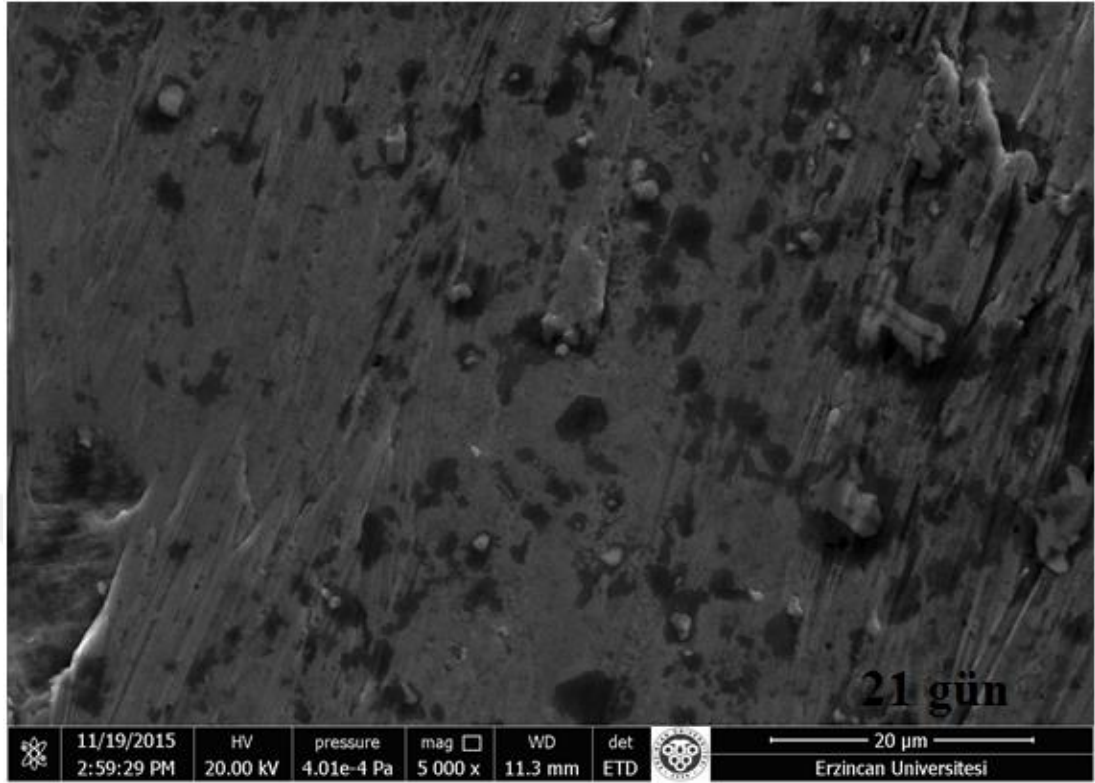
Çizelge 4.4. SBF içinde 7, 14 ve 21 gün bekletilen NiTi alaşım numunelerin ağırlıklarındaki değişim çizelgesi

Bekletme	NiTi-Ağırlık (g)		
	İlk Ağırlık	Son Ağırlık	Değişim miktarı
7 gün	10.9911	10.9979	0.0068
14 gün	10.9207	10.9797	0.059
21 gün	10.9104	10.9814	0.071

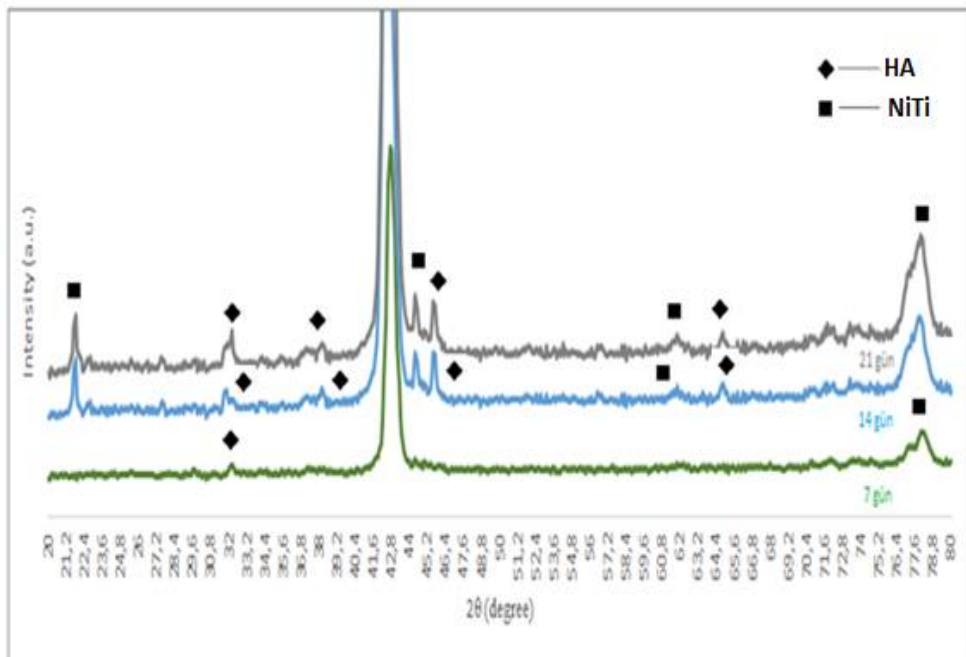
Çizelge 4.4’de yapay vücut sıvısı (SBF) içinde, 37°C’de etüv fırını içerisinde 7,14 ve 21 gün bekletilen NiTi alaşım numuneleri in vitro deneylerine tabi tutulmuştur. Numunelerin ağırlığındaki değişim zamana bağlı olarak elde edilmiştir. SBF sıvısı içerisinde bekletilen numunelerin ağırlığında bir miktar artış gözlenmiştir. En büyük artış 21 gün süre ile bekletilen numunelerde gözlenmiştir.



Şekil 4.20. (devam)



Şekil 4.20. SBF sıvısı içerisinde 7,14 ve 21 gün bekleyen NiTi taban malzemenin SEM görüntüsü



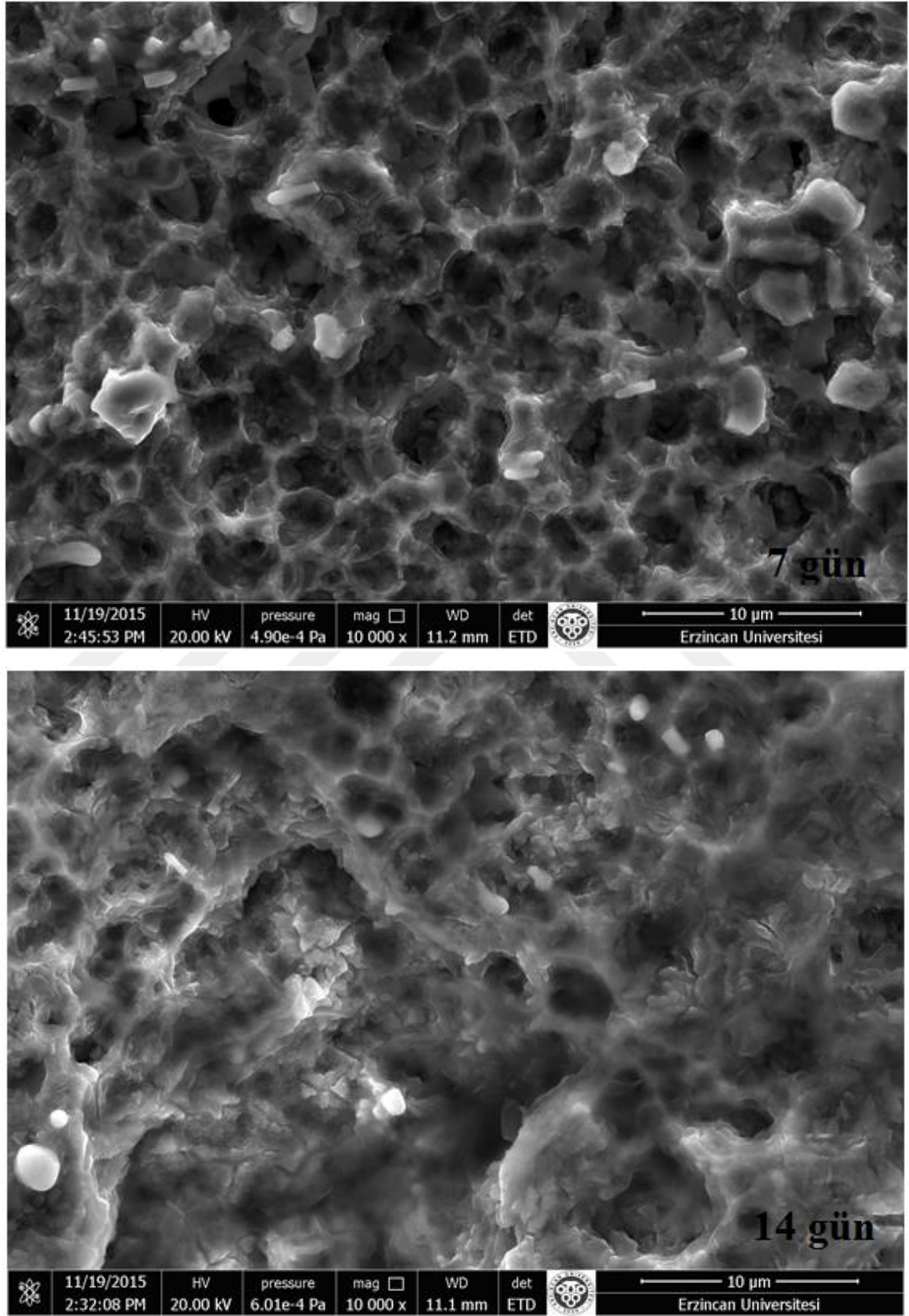
Şekil 4.21. SBF sıvısı içerisinde bekleyen MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemenin XRD grafikleri

Şekil 4.21 MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemesinin yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde 7, 14 ve 21 süre ile bekletildikten sonra elde edilen XRD grafiklerini göstermektedir. XRD sonuçları göstermektedir ki; MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemesinde sadece HA kristal fazı belirlenmiştir. NiTi fazı muhtemelen numuneden gelmektedir çünkü NiTi üzerindeki MAO kaplaması çok incedir ve XRD kaplamanın içine nüfuz edebilmektedir. Bekletme süresi arttıkça HA'nın yoğunluğunun arttığı ve 21 gün bekletilen kaplamalarda en yoğun değerine ulaştığı görülmektedir.

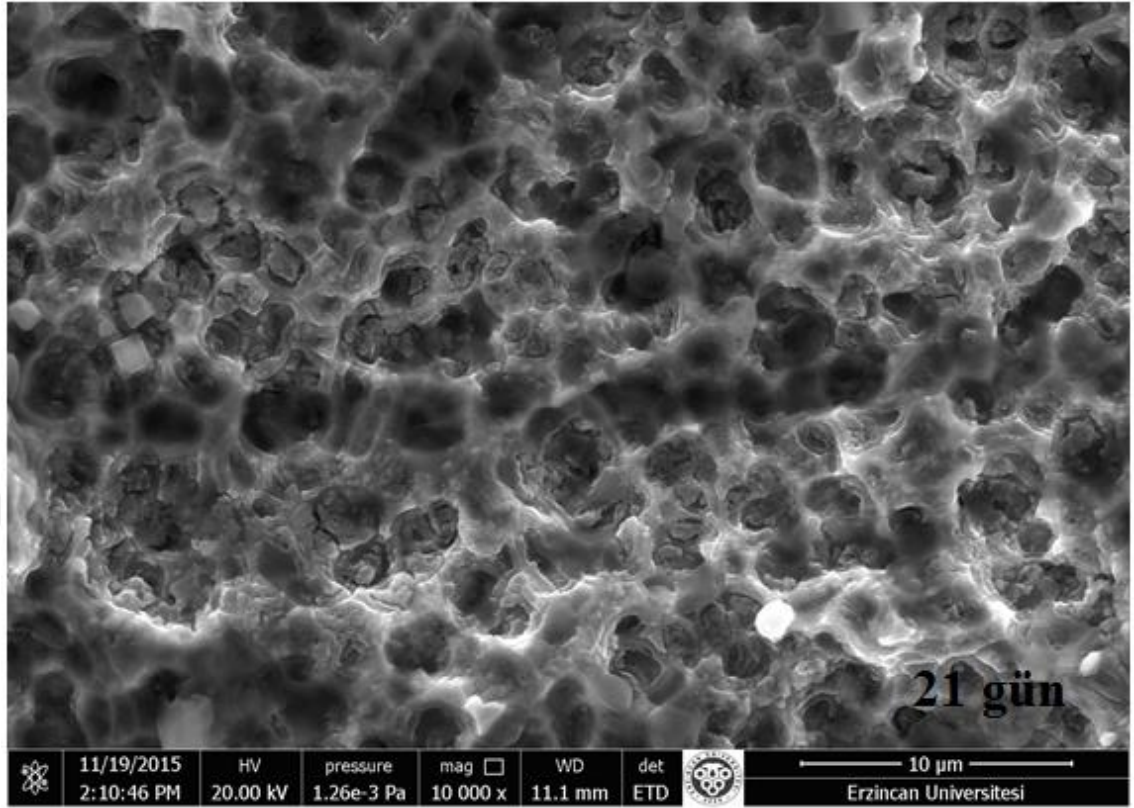
Çizelge 4.5. SBF içinde 7, 14 ve 21 gün bekletilen MAO kaplanmış NiTi alaşım numunelerin ağırlıklarındaki değişim çizelgesi

Bekletme	MAO kaplı NiTi-Ağırlık (g)		
	İlk Ağırlık	Son Ağırlık	Değişim miktarı
7 gün	10.9207	11.1404	0.2119
14 gün	10.9814	11.4383	0.4569
21 gün	10.9977	11.6596	0.6619

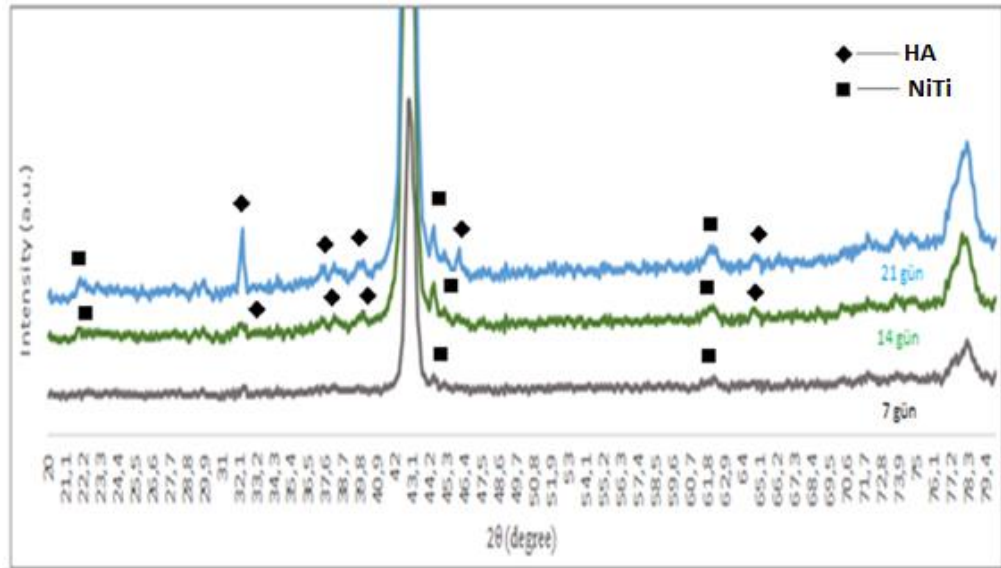
Çizelge 4.5’de yapay vücut sıvısı (SBF) içinde, 37°C’de etüv fırını içerisinde 7,14 ve 21 gün bekletilen MAO kaplı NiTi alaşım numuneleri in vitro deneylerine tabi tutularak Numunelerin ağırlığındaki değişim zamana bağlı olarak elde edilen değerler verilmiştir. SBF sıvısı içerisinde bekletilen numunelerin ağırlığında bir miktar artış gözlenmiştir. En büyük artış 21 gün süre ile bekletilen numunelerde gözlenmiştir.



Şekil 4.22. (devam)



Şekil 4.22. SBF sıvısı içerisinde 7,14 ve 21 gün bekleyen MAO kaplanmış NiTi taban malzemenin SEM görüntüsü



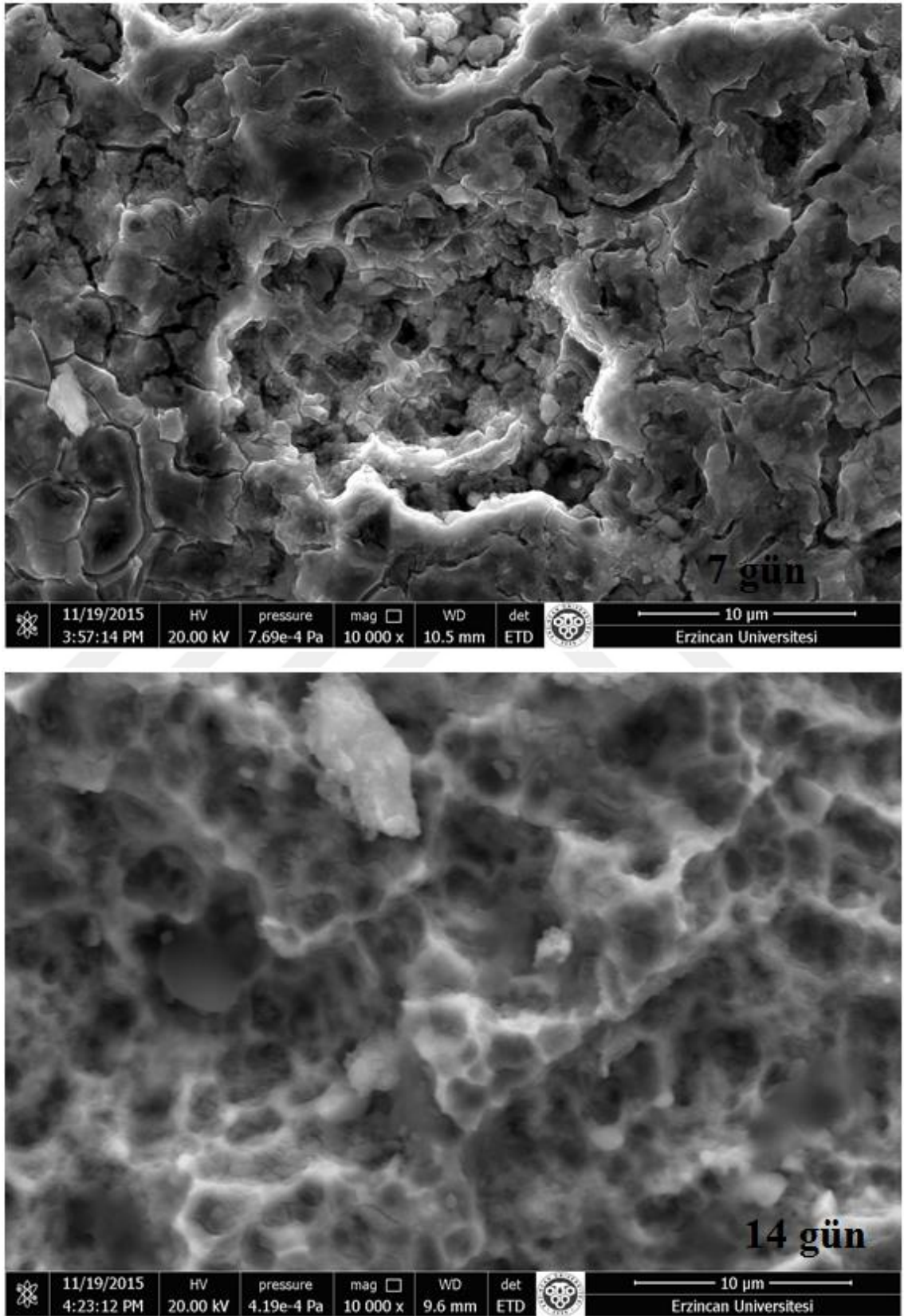
Şekil 4.23. SBF sıvısı içerisinde bekleyen nano Ag ilave edilmiş MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemenin XRD grafikleri

Şekil 4.23 nano Ag ilaveli MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemesinin yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde 7, 14 ve 21 süre ile bekletildikten sonra elde edilen XRD grafiklerini göstermektedir. XRD sonuçları göstermektedir ki Ag ilaveli MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemesinde sadece HA kristal fazı belirlenmiştir. NiTi fazı muhtemelen numuneden gelmektedir çünkü NiTi üzerindeki MAO kaplaması çok incedir ve XRD kaplamanın içine nüfuz edebilmektedir. Nanogümüş MAO kaplaması esnasında çözeltiye ilave edildiği ve çok az miktarda ilave edildiği için TiO_2 kaplaması içinde bulunmaktadır. Bundan dolayı Ag ile ilgili bir faza rastlanmamıştır. Bekletme süresi arttıkça HA'nın yoğunluğunun arttığı ve 21 gün bekletilen kaplamalarda en yoğun değerine ulaştığı görülmektedir.

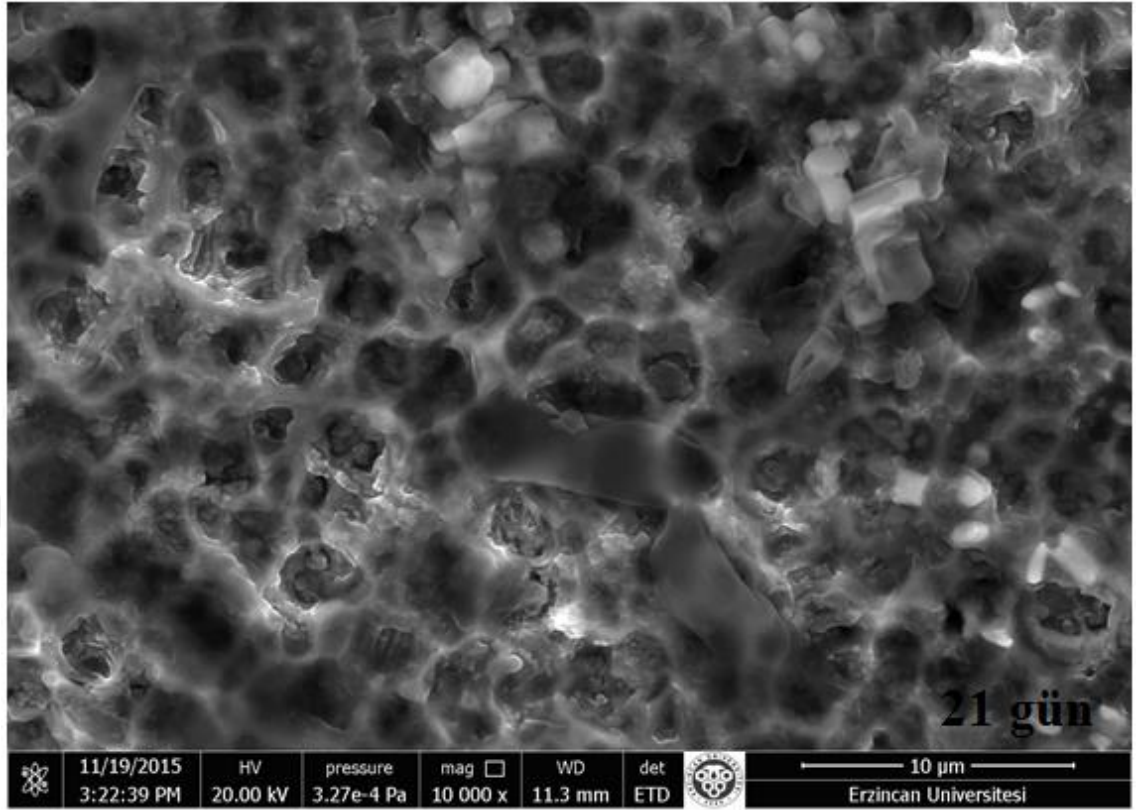
Çizelge 4.6. SBF içinde 7, 14 ve 21 gün bekletilen Nano Ag ilaveli MAO kaplanmış NiTi alaşım numunelerin ağırlıklarındaki değişim çizelgesi

Bekletme	Nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi-Ağırlık (g)		
	İlk Ağırlık	Son Ağırlık	Değişim miktarı
7 gün	11.5092	11.7309	0.2217
14 gün	11.2558	11.7326	0.4768
21 gün	11.1207	11.8422	0.7215

Çizelge 4.6'da yapay vücut sıvısı (SBF) içinde, 37°C'de etüv fırını içerisinde 7,14 ve 21 gün bekletilen nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi alaşım numuneleri in vitro deneylerine tabi tutulmuştur. Numunelerin ağırlığındaki değişim zamana bağlı olarak elde edilmiştir. SBF sıvısı içerisinde bekletilen numunelerin ağırlığında bir miktar artış gözlenmiştir. En büyük artış 21 gün süre ile bekletilen numunelerde gözlenmiştir.



Şekil 4.24. (devam)



Şekil 4.24. SBF sıvısı içerisinde 7,14 ve 21 gün bekleyen nano Ag ilave edilmiş MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemenin SEM görüntüsü

Wang *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada NiTi alaşımı üzerine MAO yöntemiyle titanyum oksit kaplaması oluşturmuşlardır. Yapay vücut sıvısında 28 gün bekletilen numune yüzeylerinin tamamen kemik-benzeri bir yapı olan apatit ile kaplandığını belirlemişlerdir. MAO kaplamasının NiTi alaşımlarının biyoaktifliğini artırmada önemli bir yöntem olduğu sonucuna varmışlardır.

4.8. Ni Salınım Analizleri

İyi bilinmektedir ki; Nikelin insan vücudundaki oranı aşırı değerlere ulaştığında Ni alerjik ve toksik etki gösterir. Dolayısıyla biyomedikal NiTi alaşımında Ni oranını minimum değere düşürmek biyouyumluluk açısından büyük önem taşımaktadır.

Çizelge 4.7. SBF içerisinde 7,14 ve 21 gün bekletilen NiTi, MAO kaplı NiTi ve nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi alaşımlarının Ni ve Ag miktarları

Element/(SBF’de Süresi)	Bekletme	Ni miktarı (mg. l ⁻¹)	Ag miktarı (mg. l ⁻¹)
NiTi alaşımı/7gün		1.91±0.08	-
NiTi alaşımı/14gün		2.62±0.08	-
NiTi alaşımı/21gün		34.2±0.08	-
MAO-NiTi alaşımı/7gün		<0.16	-
MAO-NiTi alaşımı/14gün		<0.16	-
MAO-NiTi alaşımı/21gün		<0.16	-
(NanoAg-MAO)-NiTi alaşımı/7gün		<0.16	<0.02
(NanoAg-MAO)-NiTi alaşımı/14gün		<0.16	<0.02
(NanoAg-MAO)-NiTi /21gün	alaşımı	<0.16	<0.02

Burada SBF içerisinde 7, 14 ve 21 gün bekletilen MAO kaplı NiTi alaşım numunelerinde ICP-MS analizi sonucunda Ni miktarı tayin sınırının altında ölçülmüştür. Aynı şekilde SBF içerisinde 7, 14 ve 21 gün bekletilen nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi alaşım numunelerinde ICP-MS analizi sonucunda ag miktarı tayin sınırının altında ölçülmüştür. Nikel tayin sınırı 0.16 mg.l⁻¹ ve Ag tayin sınırı 0.02 mg.l⁻¹’dir.

Çizelge 4.7’de görüldüğü üzere SBF sıvısı içerisinde bekletilen NiTi taban malzemedan SBF’ye nikel iyonları salınmıştır. Zaman arttıkça Ni miktarında artış gözlenmiştir ve 21 gün de en yüksek değerini almıştır. Ancak MAO kaplı NiTi ve Ag ilaveli MAO kaplı NiTi’ye bakıldığında nikel miktarı tayin sınırının altında kalmıştır. Bu da Nikelin oksijenle reaksiyon oluşturmadığını ve MAO kaplamasının Nikeli TiO₂ kaplamasının altına hapsedtiğini göstermektedir. Nanao Ag ilaveli MAO kaplı NiTi’ye bakıldığında Ag miktarının da tayin sınırının altında kaldığı görülmektedir. Çözelti içerisine ilave edilen nano Ag TiO₂ kafes yapısının içerisinde kalmıştır. SBF içerisine salınmaması çok büyük bir avantajdır.

Bu şekilde MAO kaplamasıyla biyouyumluluk kazandırılmış Nano Ag ilavesiyle antibakteriyel özellik elde edilmiştir.

Xu *et al.* (2009) MAO yöntemiyle NiTi alaşımını Ca ve P içeren alümina ile kaplamışlardır. Kaplanmış numuneden salınan Ni iyonları kaplanmamış numunelerden daha azdır.

Xu *et al.* (2009) yaptıkları çalışmada korozyon direncini artırmak için alümina çözeltisi içerisinde biyomedikal NiTi alaşımına darbeli çift kutuplu güç kullanarak mikro ark oksidasyon yöntemiyle kaplama yapmışlardır. %3.33 olan yüzeydeki nikel konsantrasyonunun NiTi malzemedeki miktardan çok düşük olduğu belirlenmiştir.

4.9. Antibakteriyel Duyarlılık Analizleri

Testler için Nutrient Agar NA besi yerinde 24 saat geliştirilen bakteri suşlarının taze kültürlerinden, 250 ml'lik erlenlerde hazırlanan 100 ml'lik Nutrient Broth (NB) besi yerine ekim yapılarak 28°C'de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. Gelişen kültürlerin absorbansı 10^8 hücre.ml⁻¹'ye ayarlanarak steril swaplar yardımıyla NA besi yerlerine tüm yüzeye yayılarak ekim yapılmıştır. Petri kutuları 2 saat oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Test edilen kaplamalı disklerin (6 mm çapında) her biri ayrı ayrı bakteri içeren Petri kutusunun tam ortasına bırakılmıştır. Bu Petri kutuları 28°C'de 24 saat inkübasyona bırakılarak bu süre sonunda disk etrafında oluşan inhibisyon zonu çapı kültürlerin gelişimlerinin engellendiği bölge olarak değerlendirilmiştir. İnhibisyon zonu mm olarak ölçülerek, elde edilen değer o bakteri straininin kaplamalı maddelere duyarlılığının belirlenmesinde kullanılmıştır. Kontrol olarak boş disk kullanılmış ve oluşan zon ölçümlerine diskin çapı da dâhil edilmiştir. Testler 3 tekerrürlü olarak aynı şartlarda 3 kez tekrar edilmiştir. İnhibisyon zonu dayanıklı (R)=7 mm zon, orta derecede duyarlı (M)= 8-14 mm zon ve duyarlı (S) ≥ 15 mm zon olarak gruplandırılmıştır. Buna göre Ag kaplamalılarda olan materyalin antimikrobial aktivitesi değerlendirildiğinde *P.aeruginosa*, *Yersinia enterocolitica*, *E coli* (zon çapı 8-14 mm arasında) orta derecede duyarlı, *S. aureus*, *L. monocytogenes*, *Bacillus subtilis*, *Salmonella enteritidis* dayanıklı (zon çapı 8-14 mm arasında)olarak bulunmuştur. NiTi Kaplı kaplama malzemesinin antimikrobiyal aktivitesi; *P.aeruginosa*, *S.enteritidis* (zon çapı $15 \geq mm$ arasında)duyarlı, *Yersinia enterocolitica*, *S. aureus*, *E coli* (zon çapı 8-14

mm arasında) orta derecede duyarlı, *Bacillus subtilis*, *L. monocytogenes* ise dayanıklı olduğu tespit edilmiştir. TiO_2 kaplı materyal sonuçları ise; *S. aureus*, *P.aeruginosa*, *L. monocytogenes*, *E. coli* orta derecede duyarlı, *Yersinia enterocolitica*, *Salmonella enteritidis*, *Bacillus subtilis* dayanıklı olarak görülmüştür.

Çizelge 4.8. NiTi taban malzeme, MAO ile TiO_2 kaplanmış NiTi malzeme ve Ag-MAO ile kaplanmış NiTi malzemenin antibakteriyel özelliklerin belirlenmesi

Malzeme/ Bakteri	<i>P.aeruginosa</i> (ATCC -9027)	<i>L.monocytogenes</i> (ATCC -7644)	<i>Yersinia enterocolitica</i> (ATCC -27729)	<i>S.aureus</i> (ATCC-29243)	<i>Bacillus subtilis</i> (ATCC 6633)	<i>E.coli</i> (ATCC-15224)	<i>Salmonella enteritidis</i> (ATCC -13076)
NiTi	S	R	M	M	R	M	S
TiO_2 -MAO NiTi	M	M	R	M	R	M	R
Ag-MAO NiTi	M	R	M	R	R	M	R

R= 7 mm zon DAYANIKLI, M= 8-14 mm zon ORTA DERECEDE DUYARLI, S $\geq$ 15 mm zon DUYARLI



Şekil 4.25. (devam)



Şekil 4.25. Çeşitli bakteri kolonilerine karşı yapılan antibakteri testlerinin fotoğrafları a) NiTi kontrol numunesi (*P.aeruginosa* bakterisine karşı) b) MAO kaplanmış NiTi numunesi (*P.aeruginosa* bakterisine karşı) c) Nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi numunesi (*P.aeruginosa* bakterisine karşı)

Literatürde MAO kaplı NiTi alaşımı üzerine nano Ag ile yapılan herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmamızda MAO kaplama elektroliti içerisine nano Ag (25~30 nm) ilave edilerek TiO₂ ince filmi arasına nano Ag partikülleri yerleşmiştir. Bu çalışmadan farklı olarak Zhang *et al.* (2012) saf titanyum üzerinde mikro ark oksidasyon yapmışlar ve oksidasyondan sonra Ag nanopartiküllerini TiO₂ kaplaması üzerine iyon implantasyon ile dop etmişlerdir. İyon implantasyon yoluyla farklı miktarlarda nano Ag dop ederek *S. aureus* bakterisi ile antibakteriyel özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda titanyuma antibakteriyel özellik kazandırmada mikro ark oksidasyon ve iyon implantasyonun uygun olduğunu vurgulamışlardır. Necula *et al.* (2012) çalışmalarında mikro ark oksidasyon tekniğini kullanarak Ti6Al7Nb biyomedikal alaşımı üzerine çeşitli konsantrasyonlarda gümüş nano parçacıklar ilave ederek gözenekli bir yapıda TiO₂ kaplamalar elde etmişlerdir. Bu çalışmayı insan osteoblast hücre hattını kullanarak kaplamaların sitotoksitesini ve *Staphylococcus aureus*'a karşı bakteri aktivitesini belirlemek için yapmışlardır. Ag içeren bütün yüzeylerin antibakteriyel özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir. Zhang *et al.* (2013) yaptıkları çalışmada mikro ark oksidasyon yöntemini magnetron sıçratma ile birleştirerek titanyum üzerine antibakteriyel gümüş ihtiva eden TiO₂ kaplamalar oluşturmuşlardır. Gümüş ihtiva eden numunelerin *Escherichia coli* (*E.coli*)'ye karşı mükemmel derecede antibakteriyel özellik gösterdiğini belirlemişlerdir.

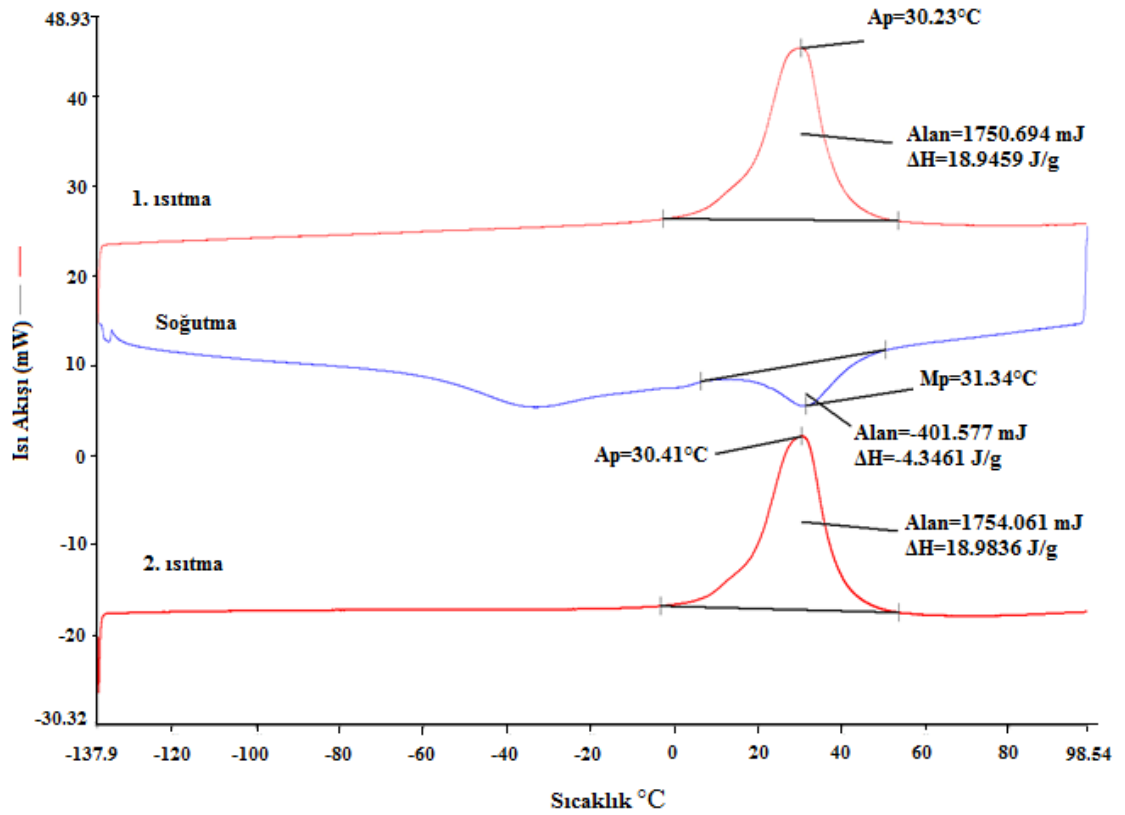
4.10. DSC Analizleri

NiTi dental alaşımların mekanik özellikleri üç mikroyapısal fazın karakteri ve oranlarıyla belirlenmektedir: (1) Yüksek sıcaklık ve düşük gerilme altında oluşan östenit fazı, (2) Düşük sıcaklık ve yüksek gerilme altında oluşan martenzit fazı ve (3) Martenzit ve östenit arasındaki dönüşüm esnasında oluşan R arafazı (Brantley and Alapati 2012). Şekil hafızalı alaşımlarda şekil hafıza davranışını karakterize edebilmek için M_s , M_f , A_s ve A_f dönüşüm sıcaklıkları ve M_s - M_f ve A_s - A_f arasındaki fark önemlidir (Nurveren *et al.* 2008). DSC eğrilerinden, bir pike teğet ve ölçü alınan çizgi kesişimi yardımıyla dönüşümün başlangıç ve bitiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Dönüşüm işlemi esnasında alınan ve verilen ısı dönüşümün başlama ve bitiş sıcaklıkları arasındaki

eğrinin altında kalan alandan hesaplanabilmektedir. Alanlar arasındaki farklılıklar tam bir termal çevrimde toplam enerji kaybını tahmin etmek için kullanılmaktadır (Nurveren *et al.* 2008). DSC pikleri sadece ters dönüşüme neden olan NiTi fazlarını gösterir ve ağır deforme edilmiş martenzitik NiTi sadece zayıf X-ray difraksiyon pikleri üretir (Brantley and Alapati 2012).

Kristal faz dönüşüm davranışını inceleyen birçok farklı teknik vardır. Literatüre bakıldığında şekil hafızalı alaşımlarda farklı termal karakteristikleri belirlemek için kullanılan en popüler yöntem Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC)'dir. DSC tekniği ısıtılıp soğutulularak faz dönüşümü sağlanan numunenin bu esnada absorbe ettiği veya yaydığı ısıyı ölçerek elde ettiği karakteristik piklerin termogramını verir. Bu nedenle şekil hafızalı alaşımlarda martenzitten östenite dönüşüm endotermik (ısı emilimi) reaksiyon, östenitten martenzite dönüşüm ısı endotermik (ısı yayıcı) reaksiyondur. Kalorimetrik termogramlarda, bir üst paragrafta da belirttiğimiz gibi enerji dönüşümünü belirtir. Bu pikleri kullanarak kritik dönüşüm sıcaklıkları belirlenebilir (Kus and Breczko 2010)

Şekil 4.26 NiTi şekil hafızalı alaşım taban malzemesinin, Şekil 4.27 MAO kaplı Niti şekil hafızalı alaşım malzemesinin ve Şekil 4.28. ise nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi şekil hafızalı alaşım malzemesinin DSC eğrisidir. Burada herbir faz dönüşümünün başlangıç ve bitiş sıcaklıkları bir taban çizgisinin kesişimi ve termal pike teğet alınarak belirlenmiştir. Bu çalışmada genel kabul görmüş gösterime göre A_s , A_f , M_s , M_f , R_s ve R_f sırasıyla östenit, martenzit ve R-arafaz başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını göstermektedir. R_p , M_p ve A_p gibi semboller ise sırasıyla R arafazı, martenzit ve östenit dönüşümlerinin pik noktalarını göstermektedir. Alınan ve verilen dönüşüm ısıları ise ΔH ile gösterilmiştir. DSC diyagramlarında ekzotermik faz dönüşümleri alt eğrilerle, endotermik dönüşüm eğrileri ise üst eğrilerle gösterilmiştir.



Şekil 4.26. NiTi şekil hafızalı alaşımın DSC eğrisi

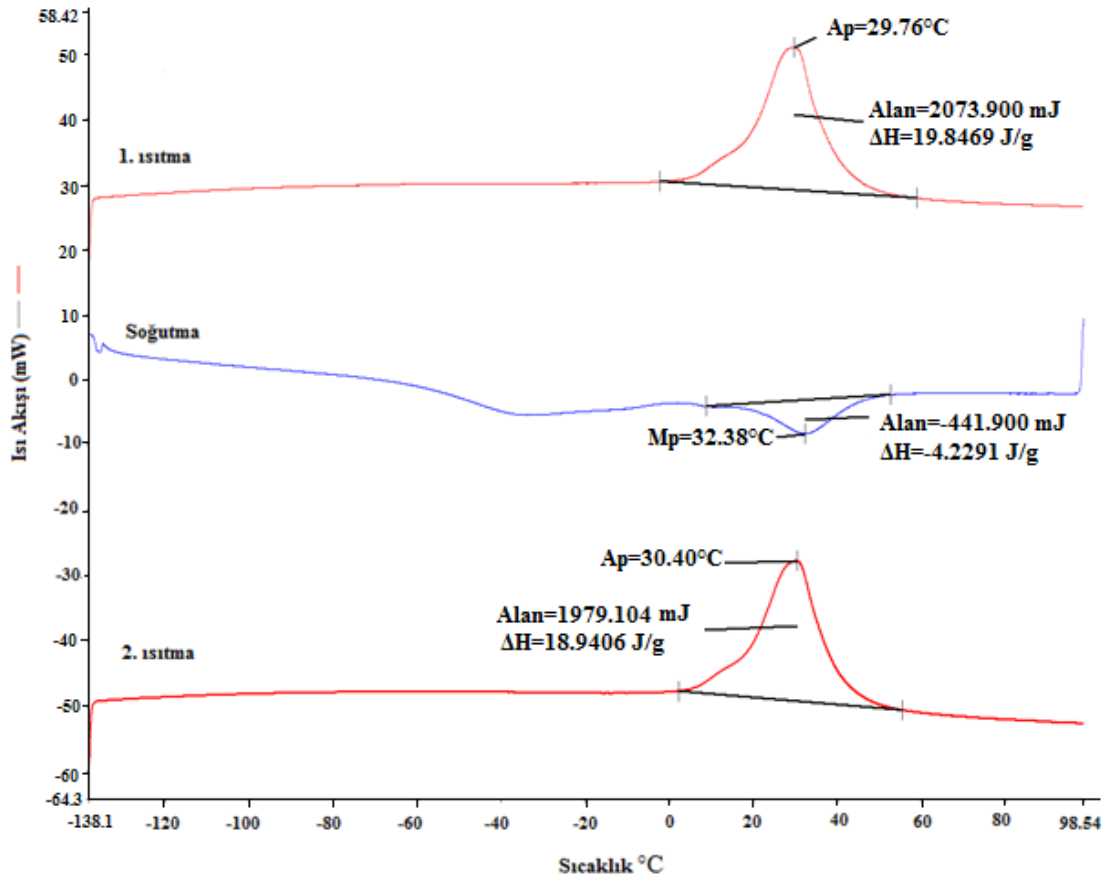
Bu çalışmamızda başlangıçta her bir numunenin (NiTi numuneler, mikro ark oksidasyonla TiO_2 kaplanmış NiTi numuneler ve Ag nanozları ilave edilerek TiO_2 kaplanmış NiTi numuneler) oda sıcaklığından -140°C 'ye soğutulmuş daha sonra $10^\circ\text{C}/\text{dak.}$ tarama oranıyla 100°C 'ye ısıtılmıştır. 100°C sıcaklıkta NiTi şekil hafızalı alaşımın ilk durumu saf östenittir, soğutmayla birlikte östenitten martenzite dönüşüm başlar.

Şekil 4.26'da, DSC eğrisinde 1. ısıtmada belirgin bir endotermik ve soğutmada belirgin bir eksotermik pik görülmektedir. Burada soğutma esnasında oda sıcaklığından -140°C 'ye soğutulmuş NiTi taban malzemenin östenitten martenzite dönüşümü tek aşamada $R \rightarrow A$ ekzotermik faz dönüşümü şeklinde gerçekleşmiştir. Arada R-arafazı görülmemiştir. Daha sonra -140°C 'den 100°C 'ye Aynı şekilde NiTi taban malzemenin martenzitten östenite dönüşümü tek aşamada $M \rightarrow A$ endotermik faz dönüşümü şeklinde

gerçekleşmiştir. Aynı şekilde arada R-arafazı görülmemiştir. 2. ısıtmada yine $M \rightarrow A$ endotermik tek kademeli faz dönüşümü gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.9. NiTi şekil hafızalı alaşımın dönüşüm sıcaklıkları ve ısıları

NiTi	A_s (°C)	A_p (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_p (°C)	M_f (°C)	Alan (mJ)	ΔH (J.g ⁻¹)
1. ısıtma	-5	30.23	47	-	-	-	1750.694	18.9459
soğutma	-	-	-	51	31.34	5	-401.577	-4.3461
2. ısıtma	-5.2	30.41	47	-	-	-	1754.061	18.9836



Şekil 4.27. MAO kaplı NiTi şekil hafızalı alaşımın DSC eğrisi

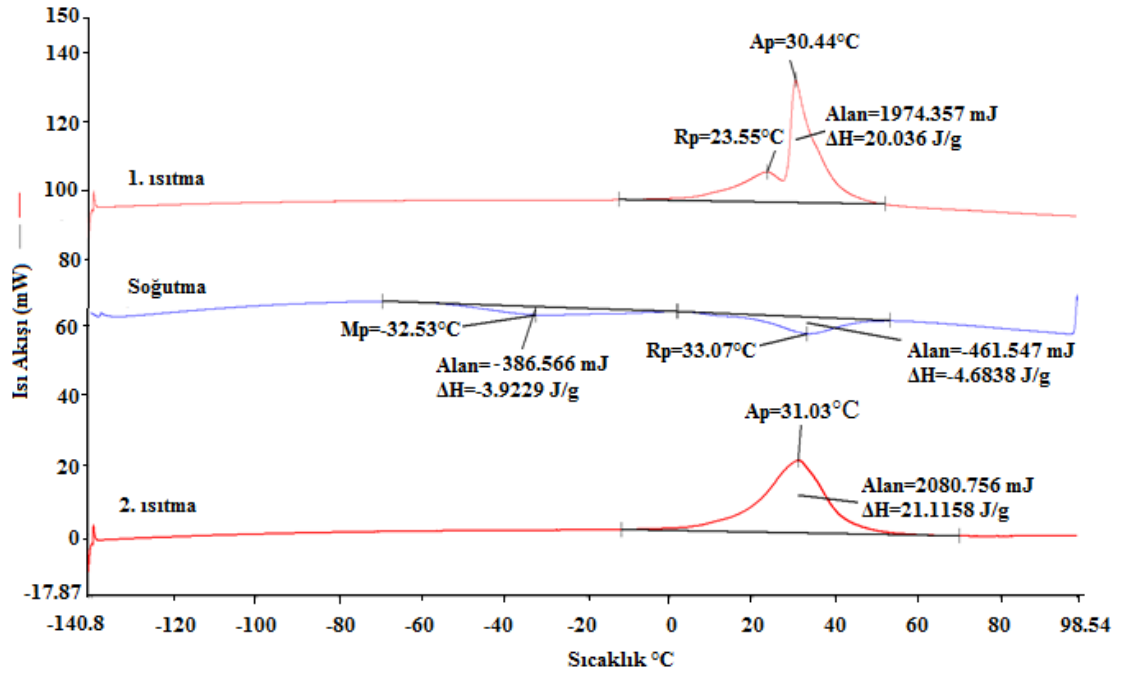
Şekil 4.27’de, DSC eğrisinde 1. ısıtmada belirgin bir endotermik ve soğutmada belirgin bir eksotermik pik görülmektedir. Burada soğutma esnasında oda sıcaklığından -

140°C'ye soğutulmuş NiTi taban malzemenin östenitten martenzite dönüşümü tek aşamada R→A ekzotermik faz dönüşümü şeklinde gerçekleşmiştir. Arada R-arafazı görülmemiştir. Aynı şekilde NiTi taban malzemenin martenzitten östenite dönüşümü tek aşamada M→A endotermik faz dönüşümü şeklinde gerçekleşmiştir. Aynı şekilde arada R-arafazı görülmemiştir. 2. ısıtmada yine M→A endotermik tek kademeli faz dönüşümü gerçekleşmiştir.

Şekil 4.26'da A_p pik noktası sıcaklığı 30.23°C iken Şekil 4.27'de A_p naoktası 29.76°C'dir. 2. ısıtma da A_p noktası 30.41 (NiTi taban malzeme)'den 30.40 (MAO kaplı NiTi malzeme)'a çok az bir düşüş göstermiştir. Birinci ısıtmada malzeme üzerinde kaplama olmasından dolayı östenitten martenzite dönüşüm esnasında dönüşüm sıcaklığı düşmüştür. Ancak 2.ısıtma da malzeme eski östenit dönüşüm sıcaklığına geri dönmüştür.

Çizelge 4.10. MAO kaplanmış NiTi şekil hafızalı alaşımın dönüşüm sıcaklıkları ve ısıları

MAO NiTi	A_s (°C)	A_p (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_p (°C)	M_f (°C)	Alan (mJ)	ΔH (J.g ⁻¹)
1. ısıtma	-4	29.76	59				2073.900	19.8469
soğutma				52	32.38	10	-441.900	-4.2291
2. ısıtma	2	30.40	55				1979.104	18.9406



Şekil 4.28. Nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi şekil hafızalı alaşımın DSC eğrisi

Şekil 4.28’de, DSC eğrisinde 1. ısıtmada nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi malzemenin martenzitten östenite dönüşümü iki kademedeki $M \rightarrow R \rightarrow A$ endotermik faz dönüşümü şeklinde gerçekleşmiştir. Soğutma esnasında ise nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi taban malzemenin östenitten martenzite dönüşümü yine iki aşamada $A \rightarrow R \rightarrow M$ ekzotermik faz dönüşümü şeklinde gerçekleşmiştir. Hem 1. ısıtmada hem de soğutmada R-arafazı görülmüştür. 2. ısıtmada ise sadece $M \rightarrow A$ endotermik tek kademeli faz dönüşümü gerçekleşmiştir.

Şekil 4.26’da 1. ısıtmada Ap pik noktası sıcaklığı 30.23°C iken Şekil 4.28’de Ap noktası 30.44°C ’dir. 2. ısıtma da Ap noktası 30.23°C (NiTi taban malzeme)’den 31.03°C (MAO kaplı NiTi malzeme)’e yükselmiştir. Birinci ısıtmada malzeme üzerinde kaplama olmasından dolayı östenitten martenzite dönüşüm esnasında dönüşüm sıcaklığı düşmüştür. Ancak 2.ısıtma da malzeme eski östenit dönüşüm sıcaklığına geri dönmüştür.

Çizelge 4.11. Nano Ag ilaveli MAO kaplanmış NiTi şekil hafızalı alaşımın dönüşüm sıcaklıkları ve ısıları

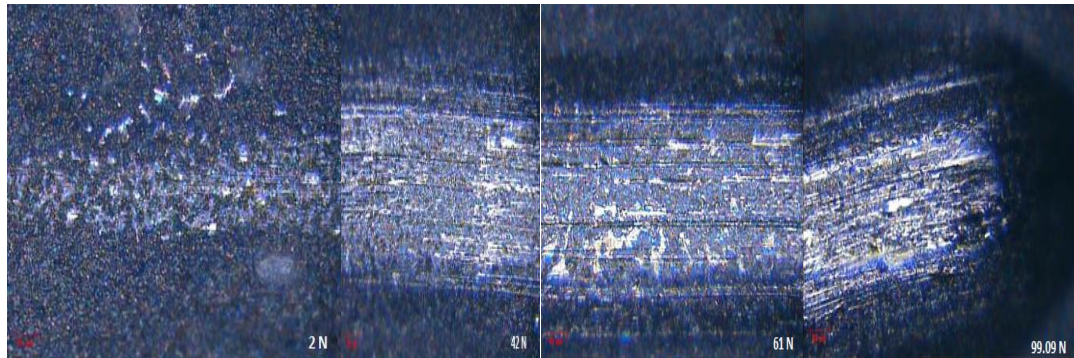
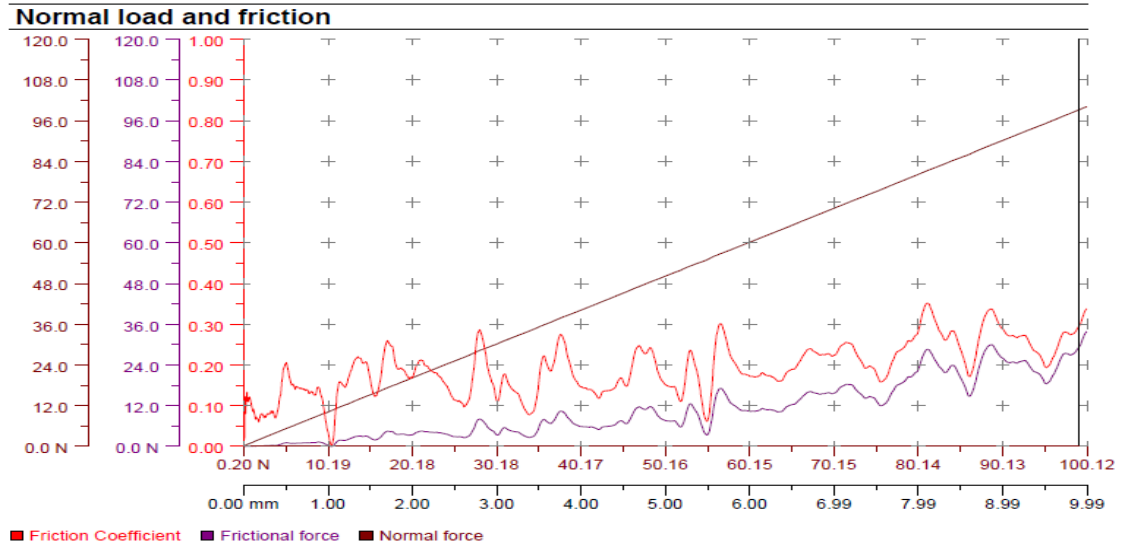
NanoAg MAO NiTi	A _s (°C)	A _p (°C)	A _f (°C)	R _s (°C)	R _p (°C)	A _f (°C)	M _s (°C)	M _p (°C)	M _f (°C)	Alan (mJ)	ΔH (J.g ⁻¹)
1. ısıtma	- 11	30.44	52		23.55		-	-	-	1974.357	20.036
Soğutma 1. Pik	-	-	-	51	33.07	2	-	-	-	-461.547	-4.6838
Soğutma 2. pik	-	-	-	-	-	-	2	- 32.53	- 70	-386.566	-3.9229
2. ısıtma	- 11	31.03	70	-	-	-	-	-	-	2080.756	21.1158

Literatürde MAO kaplı NiTi alaşımının DSC analizi yapıldığı çalışma bulunmamaktadır. Ancak NiTi işlemsiz malzemeye yapılan bir takım çalışmalar mevcuttur. Brantley *et al.* (2002) yaptıkları çalışmada ilk defa sıcaklık ayarlı DSC (TMDSC) kullanmışlardır. Faz dönüşümlerini belirlemek için iki adet ticari nikel titanyum şekil hafızalı tel ve şekil belleği olmayan bir adet nikel titanyum tel kullanmışlardır. TMDSC analizlerini -130 ile 100°C arasında ısıtma ve soğutma çevrimi için gerçekleştirmişler ve klasik DSC ile karşılaştırmışlardır (Brantley, Iijima ve Grentzer 2002). Nurveren *et al.* (2008) yaptıkları çalışmada ısıtma/soğutma oranının eşatomlu NiTi alaşımı üzerindeki dönüşüm karakterizasyonuna etkisini incelemişlerdir. NiTi şekil hafızalı alaşımda dönüşüm karakteristiklerinin olduğu yerde kritik tavlama sıcaklığı belirgin bir şekilde farklılık göstermiştir. DSC analizi aynı maddeden yapılmış ancak kritik sıcaklığın üzerinde ısıtma işlem görmüş NiTi şekil hafızalı alaşımlara uygulanmıştır. Sonuçlar ısıtma soğutma oranının dönüşüm sıcaklıkları, emilen/açığa çıkan ısı ve dönüşüm sırasında esnek ve geri dönüşü olmayan enerjiler üzerinde büyük etkisinin olduğunu göstermiştir.

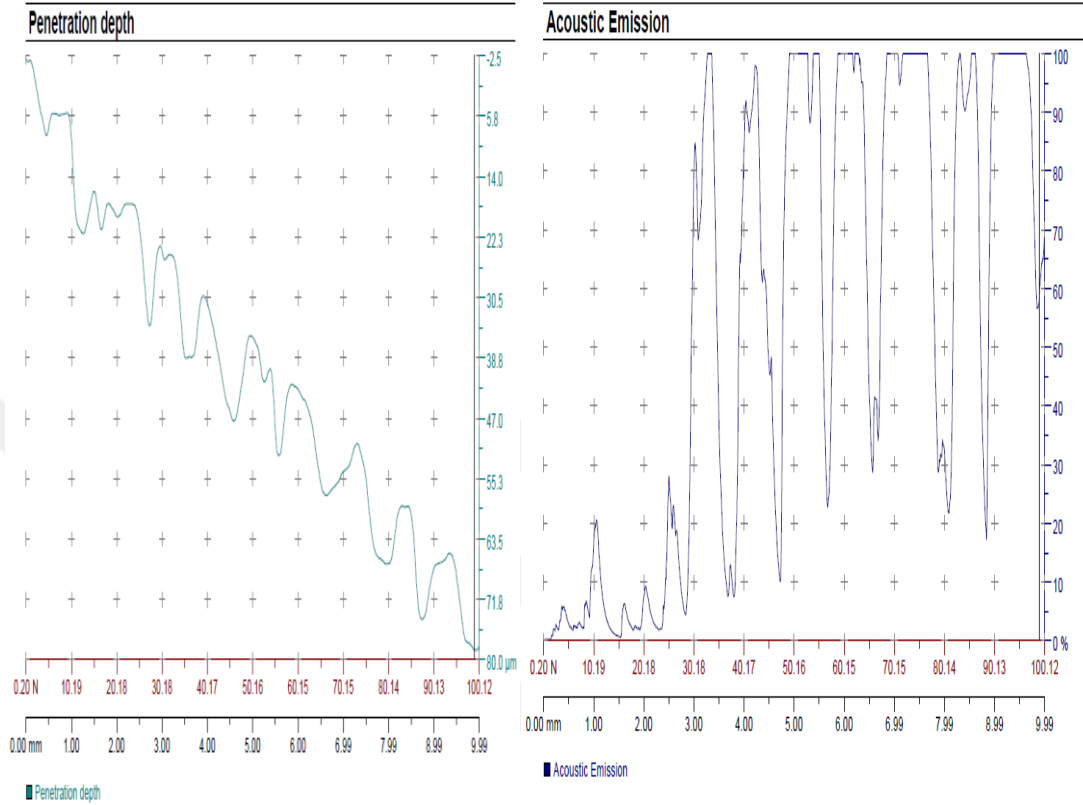
4.11. Çizik Testi

Çizme testi kaplama-taban malzeme adezyonu ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde lineer olarak artan bir kuvvet, elmas uç vasıtasıyla kaplamayı çizerek hasara uğratmaya çalışır. Kaplamanın hasara uğradığı kuvvet kritik yük (Lc-Critical Load)

olarak tanımlanır ve bu değer kaplama taban malzeme arasındaki adhezyon kuvveti olarak kabul edilir. Çizme testlerindeki hasarlar kaplamanın ve taban malzemesinin sertliğine, uygulanan yüke, kaplamadaki artık gerilmeye ve kaplama kalınlığına bağlı olarak değişik biçimlerde meydana gelir. Bu hasarlar aşınma, chipping, cracking, flaking, buckling ve spalling (yontma, çatlama, pullanma, burkulma ve dökülmeler) şeklinde karşımıza çıkar. Çizme testinde lineer olarak artan yük altında kaplamayı hasara uğratan dört farklı kritik yük (Lc1, Lc2, Lc3 ve Lc4) tanımlanır. Bu kritik yüklerden Lc1 çizme izi içinde yarı dairesel çatlak ve kısmi hasar oluşumu, Lc2 izin uç kısımlarındaki adhezif chippingler, Lc3 kaplamanın taban malzemedan ayrılması ve Lc4 ise kaplamanın tamamen hasara uğraması ile karakterize edilir. Literatürde oksit kaplamaların adhezyon testlerinde kritik yük olarak Lc2 değeri esas alınmaktadır (Şüküroğlu 2016)



Şekil 4.29. (devam)



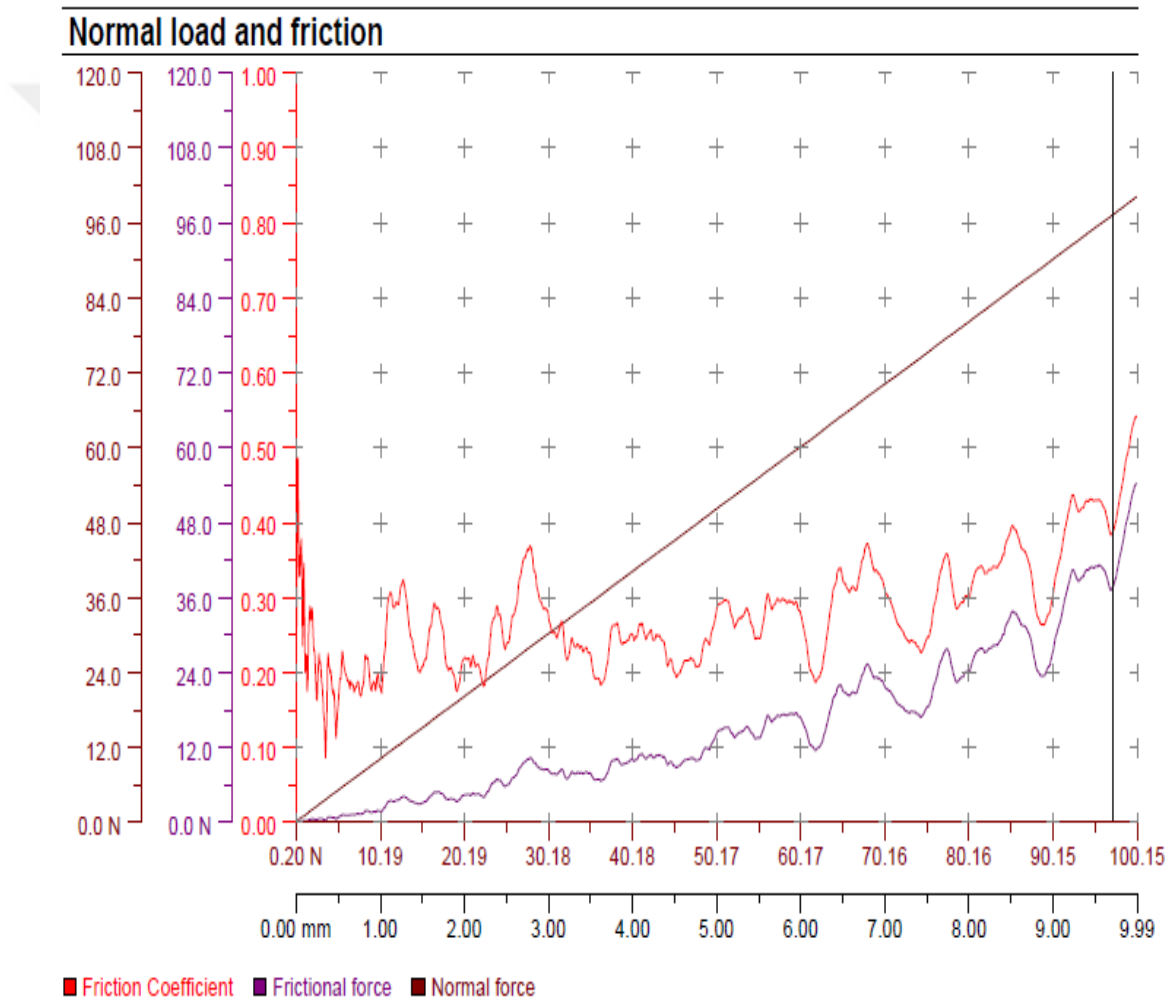
Şekil 4.29. MAO filminin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen grafikler ve çizik görüntüleri

a) Normal yük ve sürtünme grafiği b) Penetrasyon derinliği c) Akustik emisyon

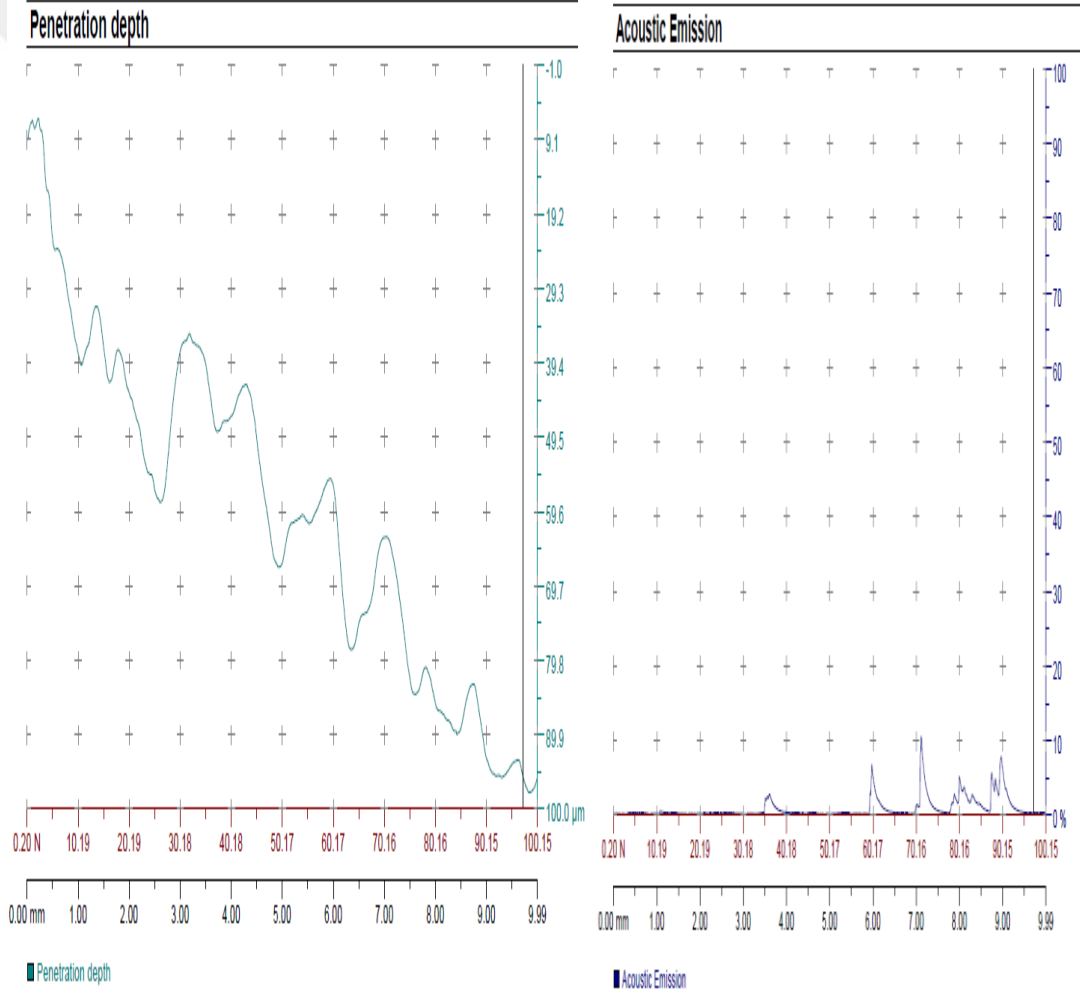
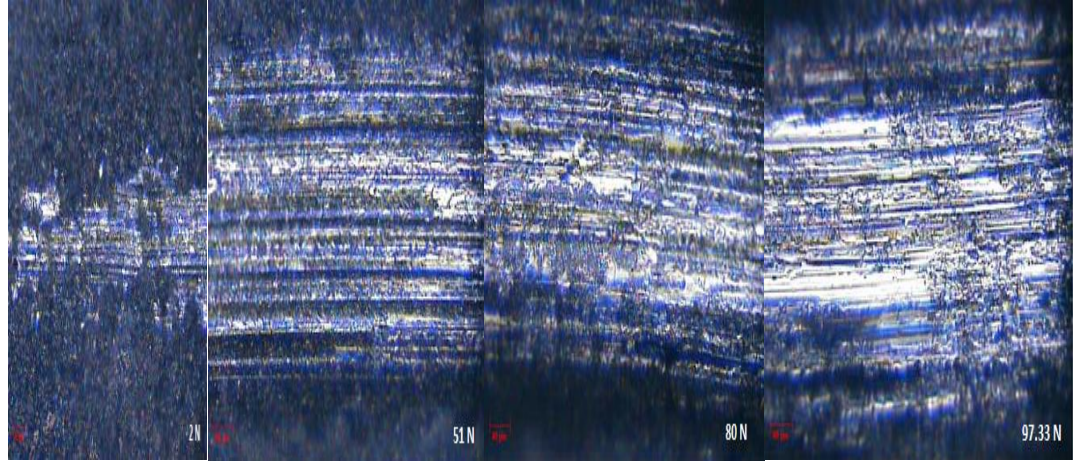
Şekil 4.29 MAO kaplamaya uygulanan sürtünme kuvvetlerinin dağılımını ve çizik testinden sonra kaplamada oluşan çizik izinin optik mikroskopiklerini göstermektedir. Çizik testi NiTi alaşım taban malzemesi üzerinde oluşturulan MAO (TiO_2) kaplamanın adezyonunu ölçmek için yapılmıştır. Kaplamanın adezyon özellikleri kritik yük adeziv başarısızlığı tanımlayan Lc2 değeri ile karakterize edilmiştir. NiTi alaşımına uygulanan MAO kaplaması çok iyi adezyon göstermiştir. Kritik yük değerine baktığımızda MAO kaplamanın kritik yük Lc2 değeri 55 N'dur. MAO kaplamanın optik mikroskopiklerine baktığımızda ise optik mikroskopla elde edilen görüntülerde çizik izleriyle birlikte kaplamada lokal mikro kopmalar görülmektedir. Bu kopmalar diğer film biriktirme metodlarının aksine bir davranış göstermektedir. MAO kaplamanın kesit görüntülerine baktığımızda taban malzemeyle neredeyse yapışmış bir şekilde olduğu ve arayüzeyin

oluşmadığı görülmektedir. Çünkü MAO bir biriktime yönteminden ziyade bir plazma oksidasyon metodudur. Uygulanan yük arttıkça sürtünme katsayısında artışlar ve azalışlar gözlenmekle birlikte artan bir eğilim göstermektedir.

Şekil 4.29'da MAO kaplamalarda uygulanan yüklerle birlikte akustik emisyon artmaktadır. Aynı şekilde uygulanan yük arttıkça penetrasyon derinliği de artmaktadır.



Şekil 4.30. (devam)



Şekil 4.30. Nano Ag ilaveli MAO filminin adezyon özelliklerini belirlemek için yapılan çizme testi sonucunda elde edilen grafikleri ve çizik görüntüleri
a)Normal yük ve sürtünme grafiği b)Penetrasyonun derinliği c)Akustik emisyon

Şekil 4.30 nano Ag ilaveli MAO kaplamaya uygulanan sürtünme kuvvetlerinin dağılımını ve çizik testinden sonra kaplamada oluşan çizik izinin optik mikyografiklerini göstermektedir. Çizik testi NiTi alaşım taban malzemesi üzerinde oluşturulan nano Ag ilaveli MAO kaplamanın adezyonunu ölçmek için yapılmıştır. Kaplamanın adezyon özellikleri kritik yük adeziv başarısızlığı tanımlayan Lc2 değeri ile karakterize edilmiştir. NiTi alaşımına uygulanan MAO kaplaması çok iyi adezyon göstermiştir. Kritik yük değerine baktığımızda nano Ag ilaveli MAO kaplaması MAO kaplamasından daha iyi adezyon göstermiştir. Nano Ag ilaveli MAO kaplamasının kritik yük Lc2 değeri 62 N değerindedir. Nano Ag ilaveli MAO kaplamanın optik mikyografiklerine baktığımızda ise MAO kaplamaya benzer şekilde görüntülerde çizik izleriyle birlikte kaplamada lokal mikro kopmalar olduğu görülmektedir. Bu kopmalar diğer film biriktirme metodlarının aksine bir davranış göstermektedir. MAO kaplamasının kesit görüntülerine baktığımızda taban malzemeyle neredeyse yapışmış bir şekilde olduğu ve arayüzeyin oluşmadığı görülmektedir. Uygulanan yük arttıkça sürtünme katsayısında artışlar ve azalışlar gözlenmekle birlikte artan bir eğilim göstermektedir.

Şekil 4.30'da MAO kaplamalarda uygulanan yüklerle birlikte akustik emisyon artmaktadır. Aynı şekilde uygulanan yük arttıkça penetrasyon derinliği de artmaktadır.

4.12. Modelleme ve Analiz Teorik deneyleri

Çizelge 4.12. Modelleme ve analiz için kullanılan deneysel değerler

	Martenzit NiTi	Ostenit NiTi	MAO Kaplama	Nano Ag/MAO Kaplama
Young Modülü	35 GPa	80 GPa	84.986 GPa	48.529 GPa
Poyzın oranı	0.33		0.27	0.27
Yüzey pürüzlülüğü	0.112 μ		2.679 μ	2.290 μ
Kaplama Kalınlığı			7.670 μ m	7.824 μ m
Uygulanacak yükler			300, 500, 700 N	300,500, 700 N
Uygulanacak yüzey pürüzlülükleri			1/2,7/5 μ	1/2.3/5 μ

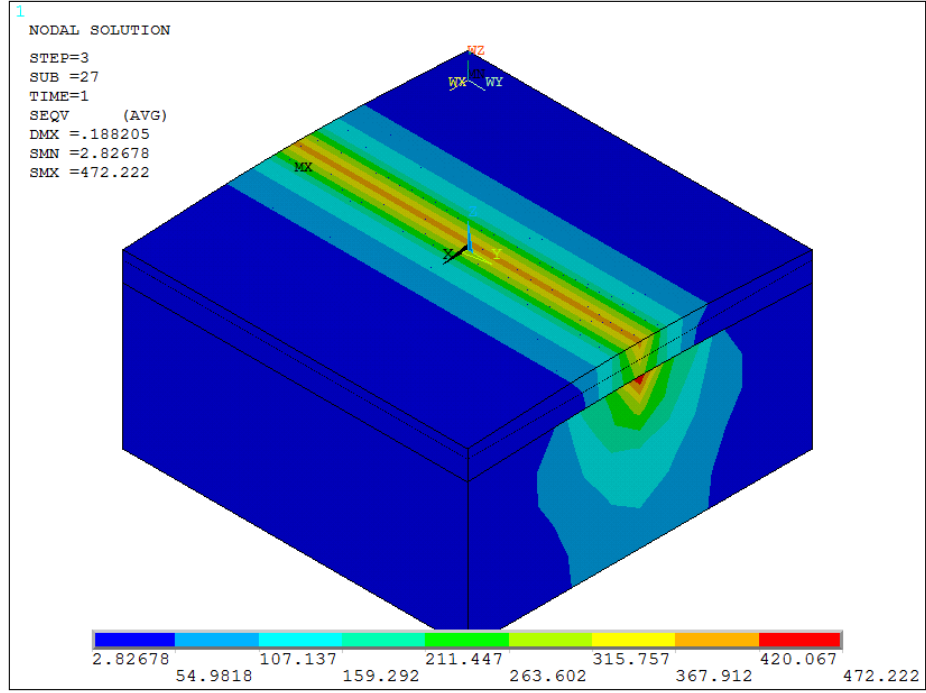
Yapılan deneyler sonucu oluşturulan Çizelge 4.12 verilerini kullanarak ANSYS programında; martenzit NiTi üzerine MAO kaplaması (1. Model), martenzit NiTi üzerine nano Ag /MAO kaplaması (2.model), östenit NiTi üzerine MAO kaplaması (3. Model) ve östenit NiTi üzerine nano Ag /MAO kaplaması (4.model) üzerine yüzeysel olarak herbir modele uygulanan 300, 500 ve 700 N'luk kuvvetler sonucunda; von Mises gerilmesi, von Mises toplam gerinimi, von Mises sürünme gerinimi ve temas basınç değerleri incelenmiştir.

NiTi şekil hafızalı dental alaşımı dönüşüm sıcaklığı (31.5 °C) altında martenzit fazında, dönüşüm sıcaklığı üstünde ise östenit fazında olduğu için analizleri yaparken hem martenzit faz özelliklerini hem de östenit faz özelliklerini kullanarak modeller oluşturulup analizler yapılmıştır.

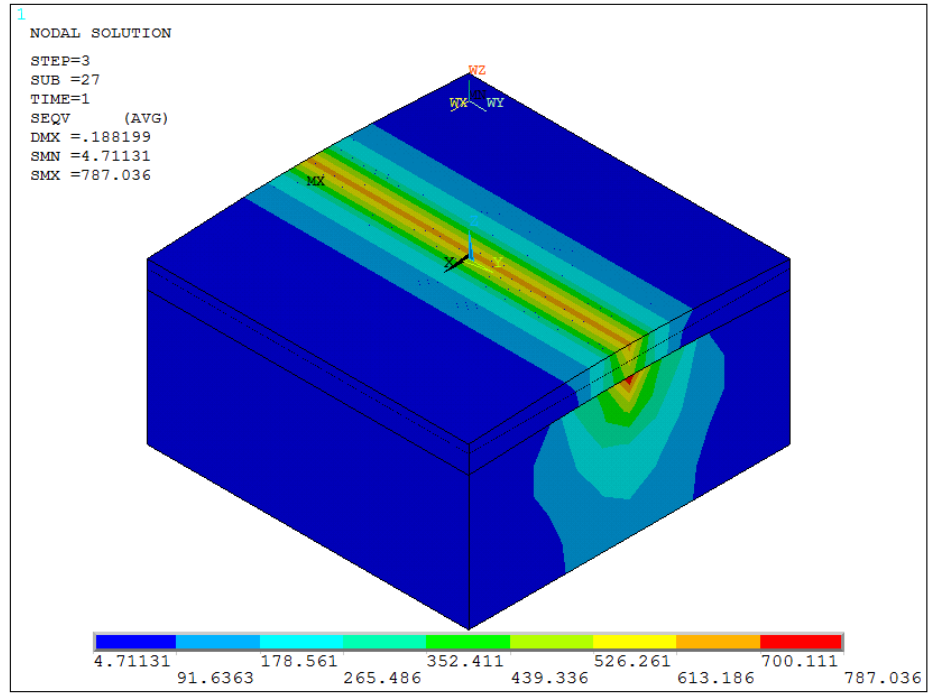
4.12.1. Von Mises gerilmesine ait bulgular

300 N, 500 N ve 700 N'luk kuvvet uygulanması sonucu 4 modelde meydana gelen maksimum Von Misses gerilme değerleri aşağıda görülmektedir.

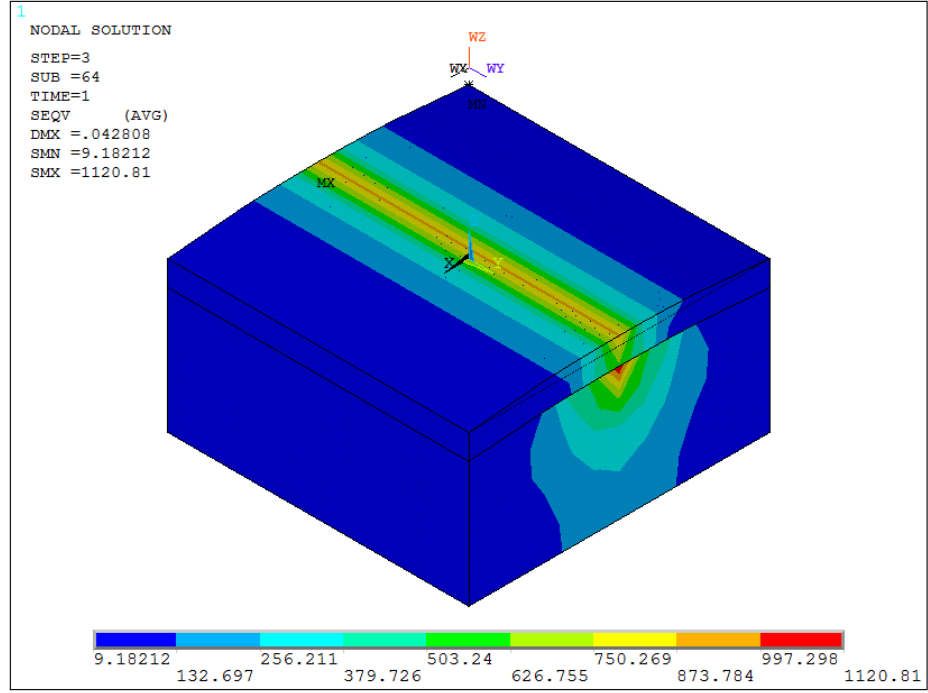
1. Model (Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplaması)



Şekil 4.31. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri

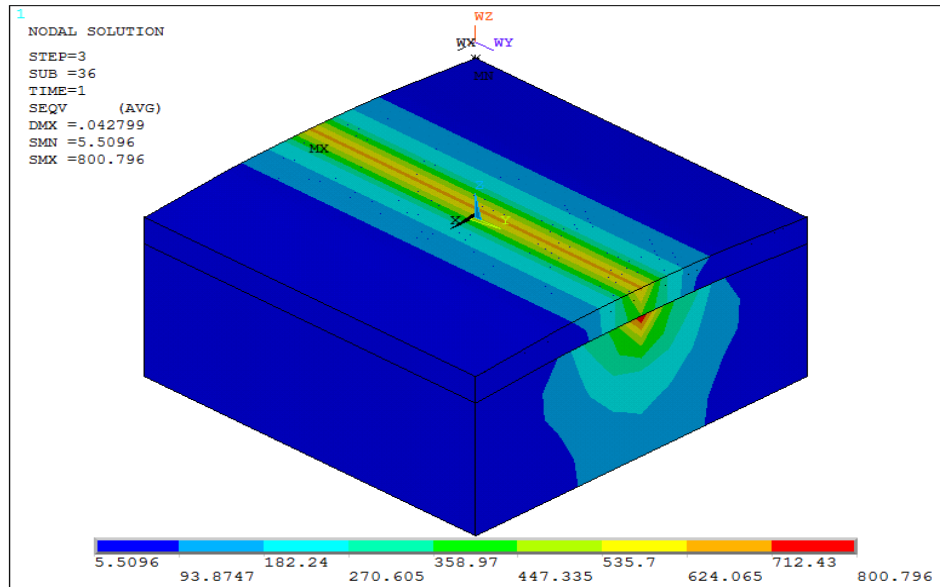


Şekil 4.32. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri

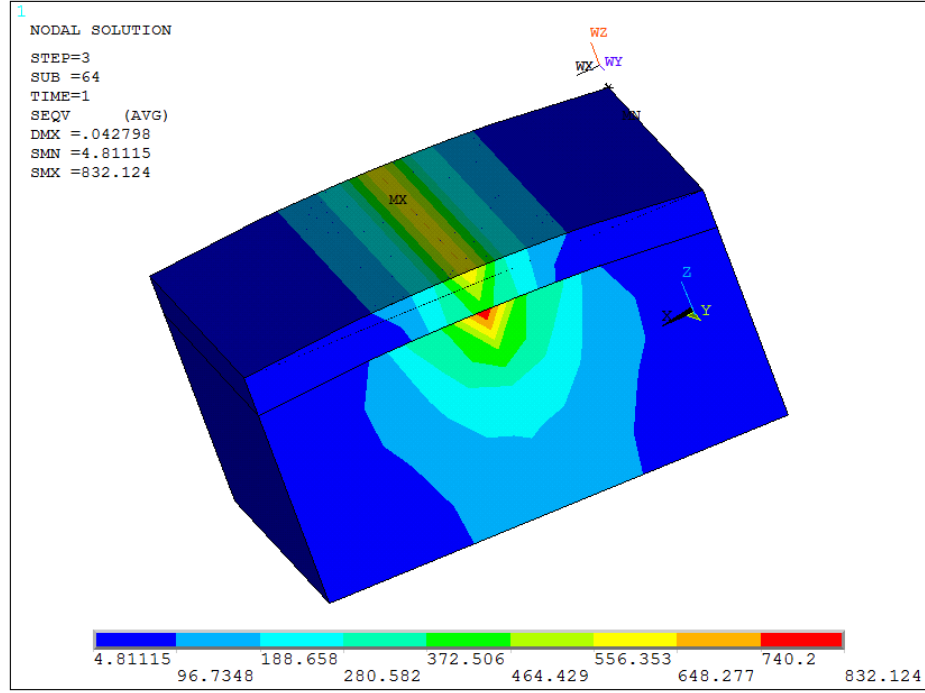


Şekil 4.33. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri

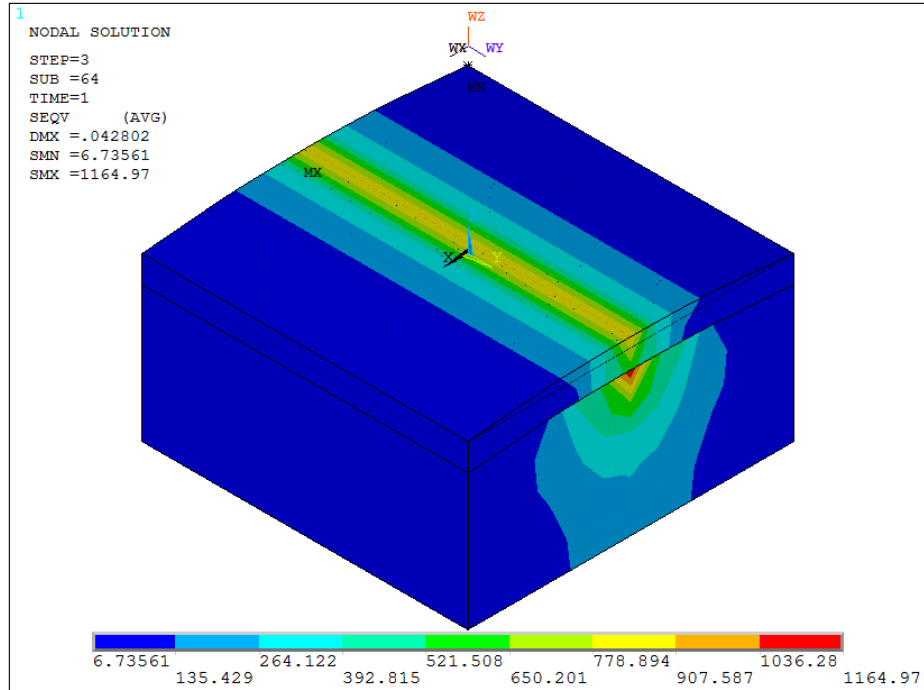
2. model (Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplaması)



Şekil 4.34. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri

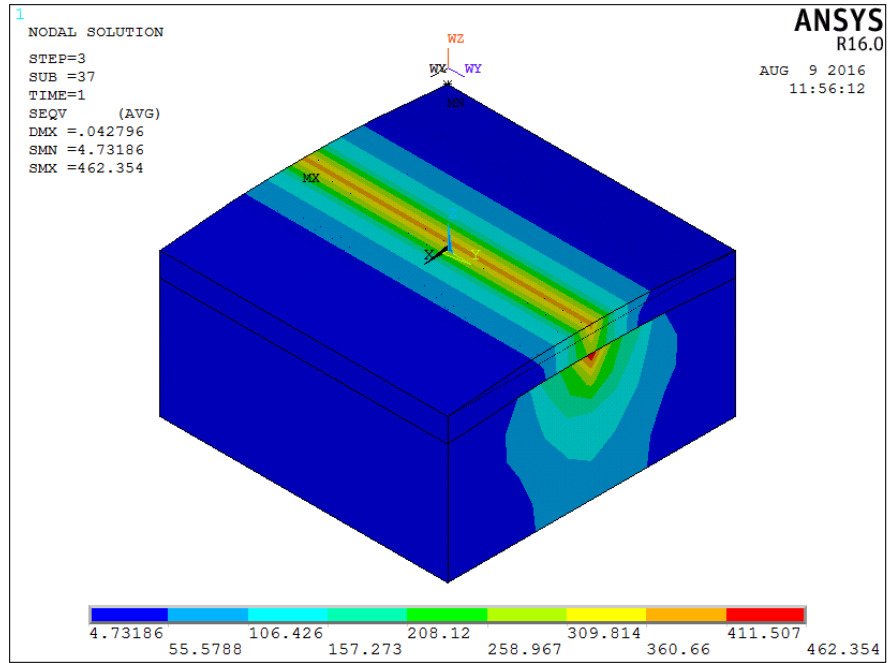


Şekil 4.35. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri

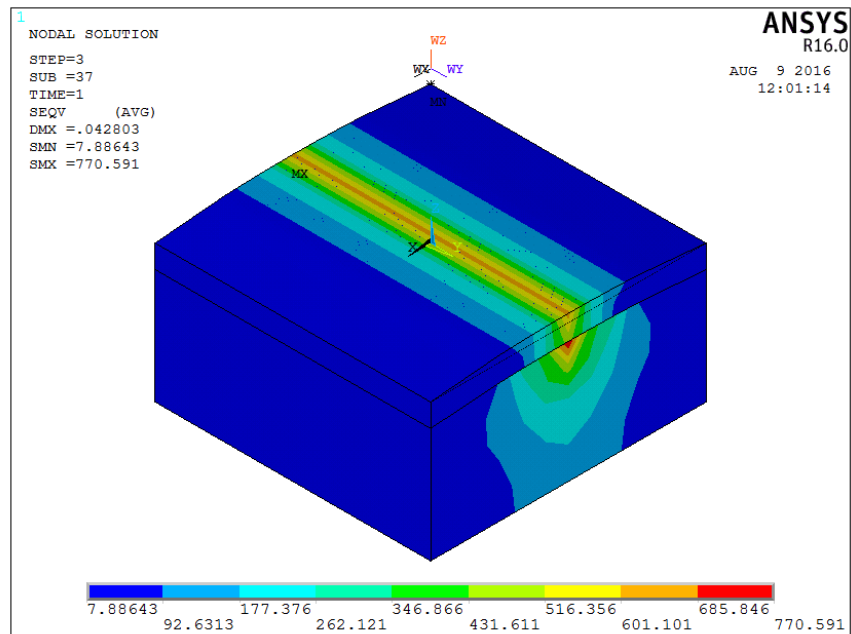


Şekil 4.36. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri

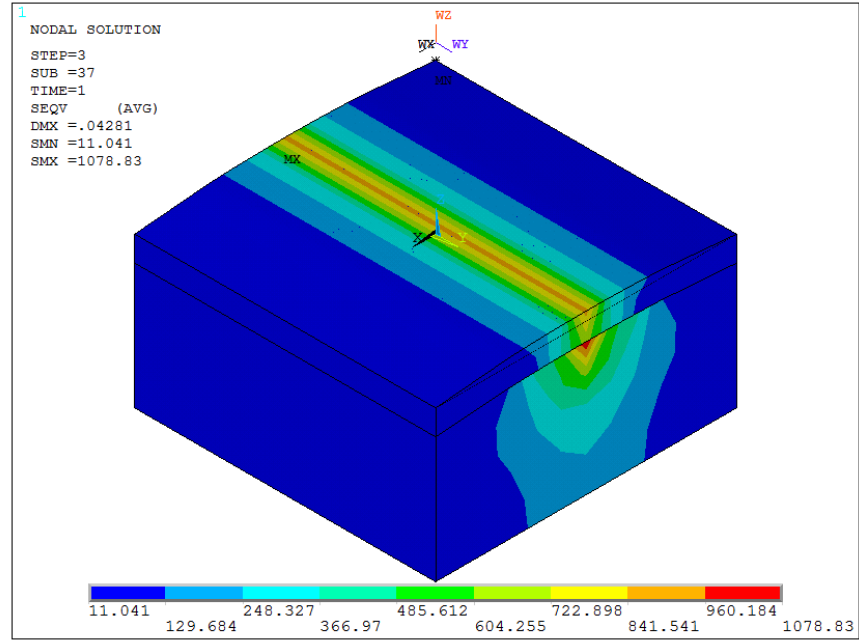
3. model (Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplaması)



Şekil 4.37. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N’luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri

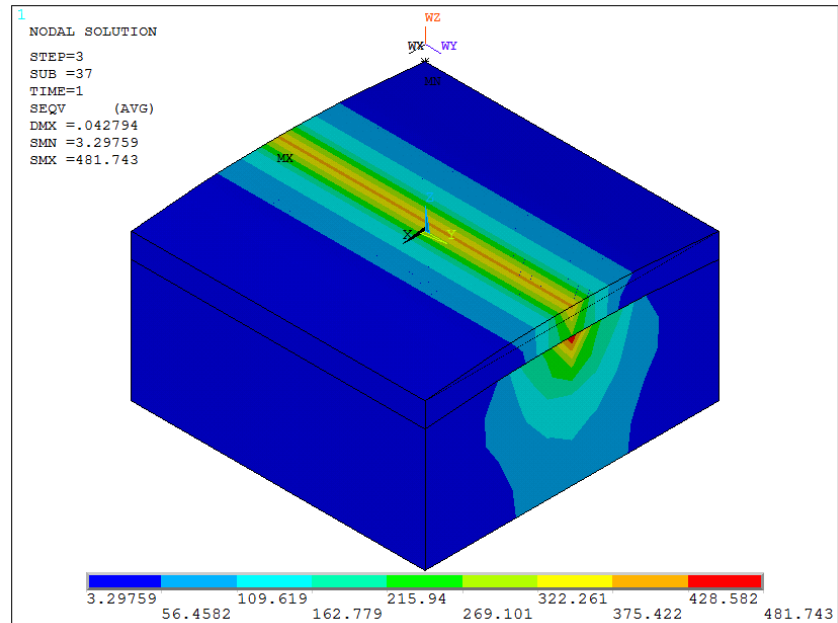


Şekil 4.38. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N’luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises Gerilme Değeri

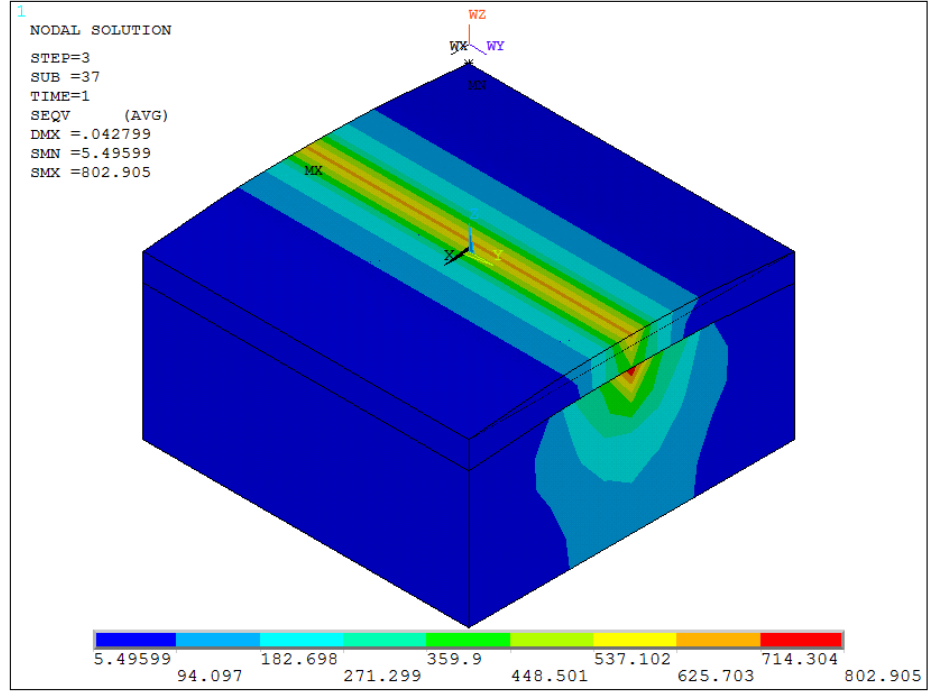


Şekil 4.39. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 700 N’luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri

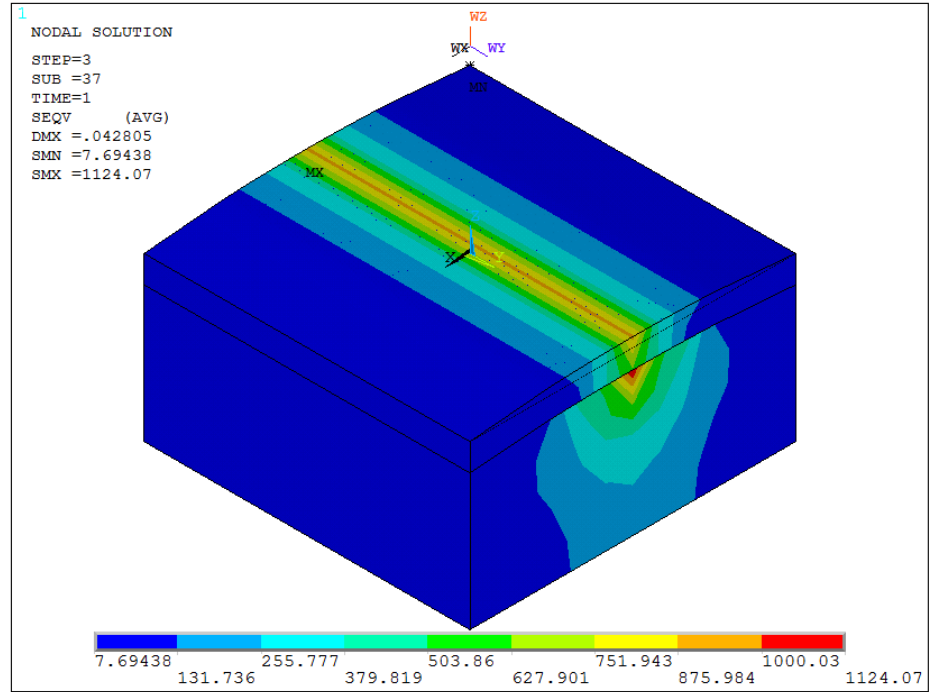
4. model (Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplaması)



Şekil 4.40. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N’luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri



Şekil 4.41. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri

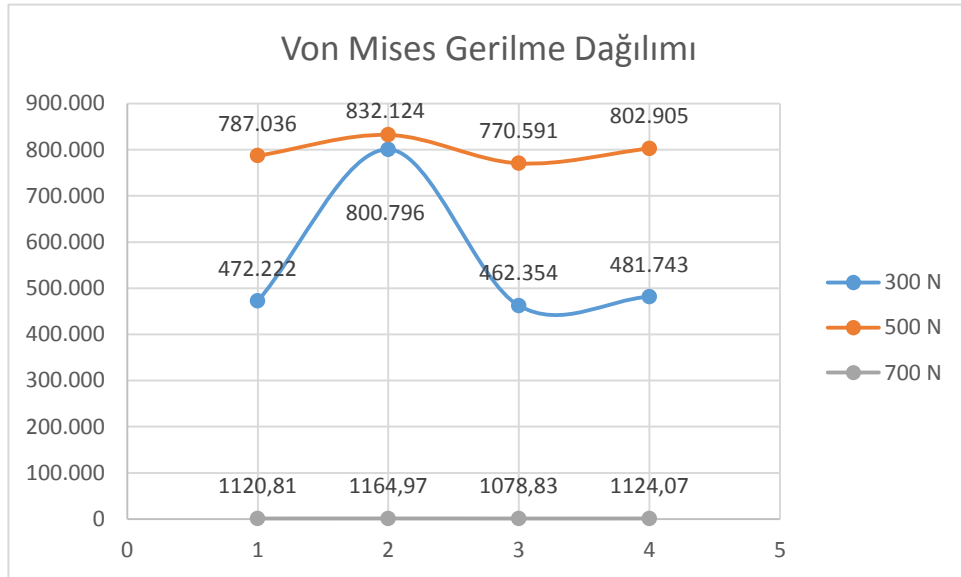


Şekil 4.42. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises gerilme değeri

4 model üzerine 300N, 500N ve 700 N'luk yük uygulanması sonucu elde edilen Von Mises değerleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Von Mises gerilme değerleri

	Uygulanan Yük (N)	Von Mises gerilmesi (MPa)
1.model	300	472.222
	500	787.036
	700	1120.81
2.model	300	800.796
	500	832.124
	700	1164.97
3.model	300	462.354
	500	770.591
	700	1078.83
4.model	300	481.743
	500	802.905
	700	1124.07



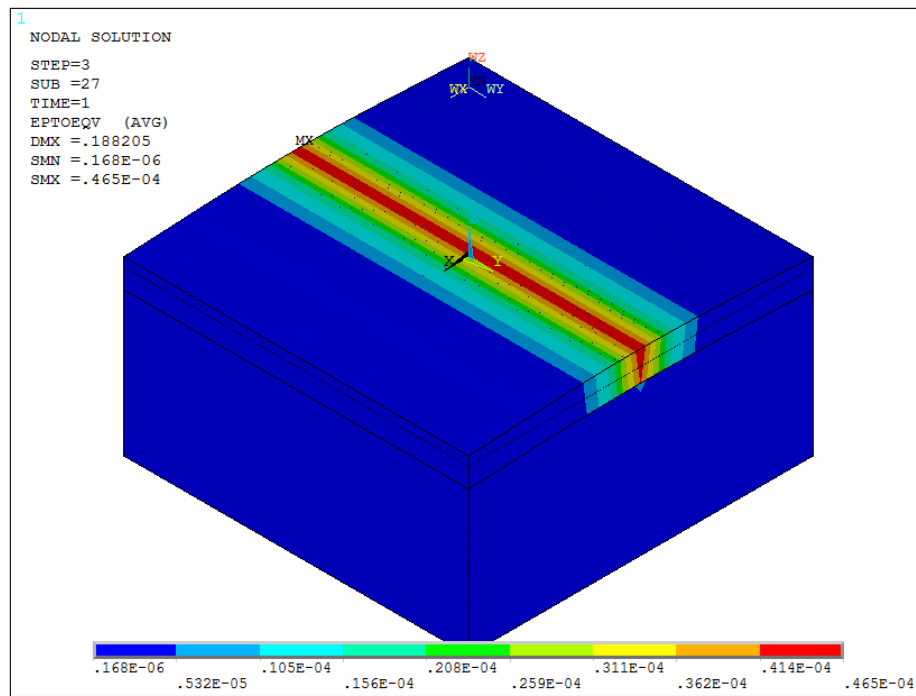
Şekil 4.43. Von Mises gerilme dağılım grafiği (4 model için)

Çizelge 4.13 ve Şekil 4.43 incelendiğinde yük artışı ile birlikte 4 modelde de gerilme değerinin arttığı gözlenmektedir. Martenzit fazdaki MAO kaplı NiTi alaşımının bütün

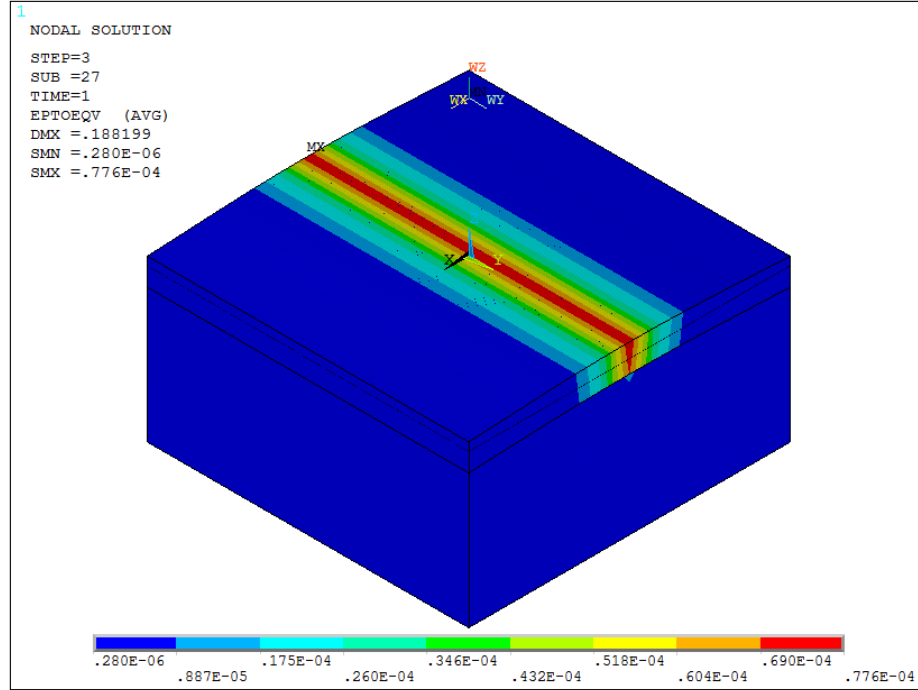
yükler altındaki gerilme değeri östenit fazındaki MAO kaplı NiTi alaşımından daha düşük olduğu çizelgede açıkça görülmektedir. Burdan ağız ortamındaki östenit fazdaki MAO kaplı NiTi'nin daha dayanıklı olduğu sonucu çıkarılabilir. Aynı zamanda Östenit fazdaki NiTi'nin elastisite modülü martenzit fazın neredeyse iki katı olduğu için MAO kaplı NiTi gerilmesi de buna bağlı olarak daha yüksek çıkmaktadır.

4.12.2. Von Mises Toplam Gerinim Değerine Ait Bulgular

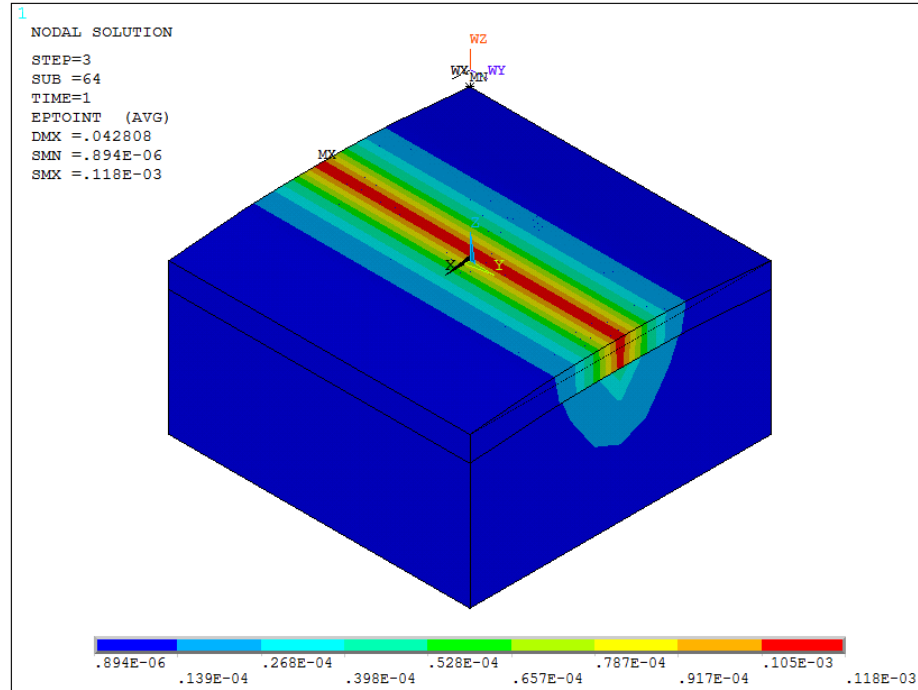
1. model (Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplaması)



Şekil 4.44. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri

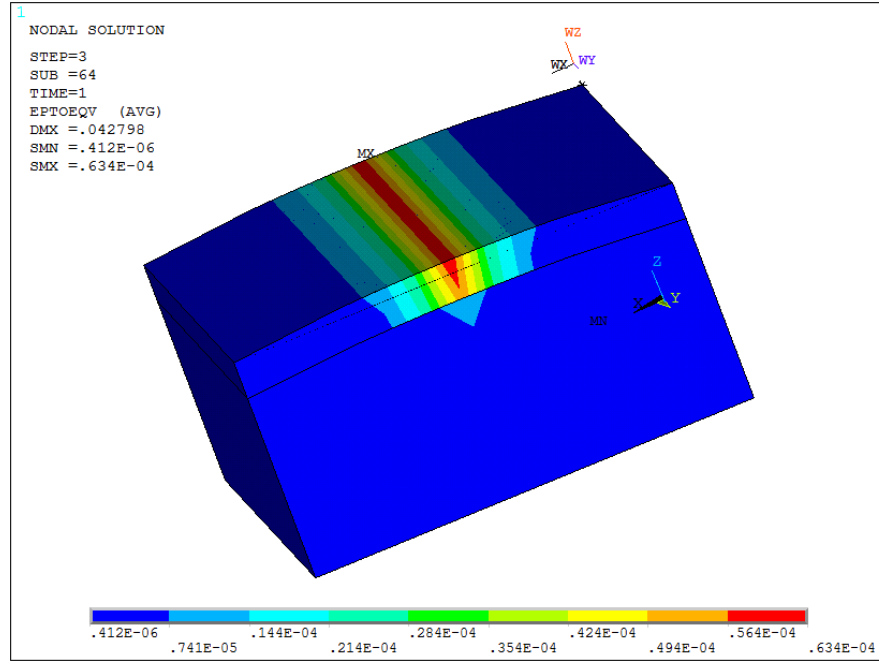


Şekil 4.45. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri

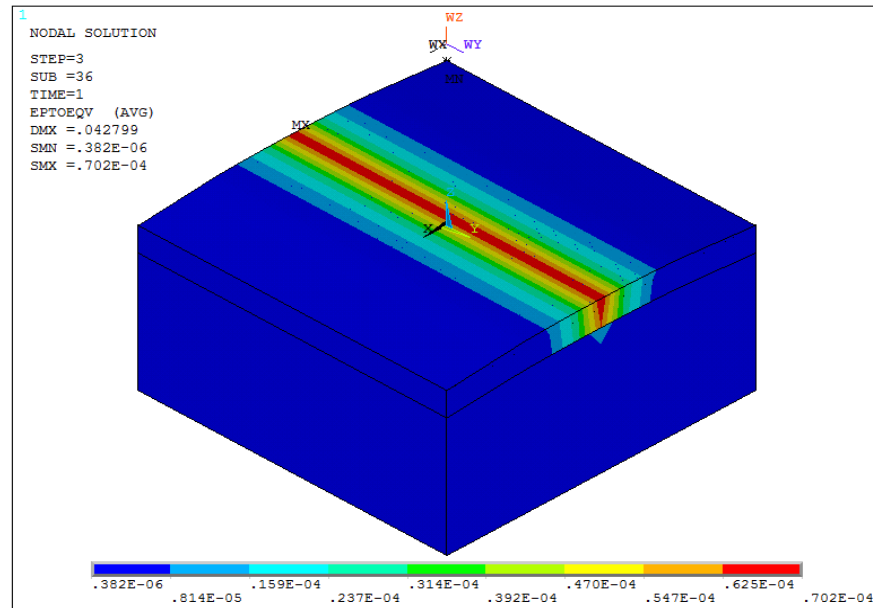


Şekil 4.46. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri

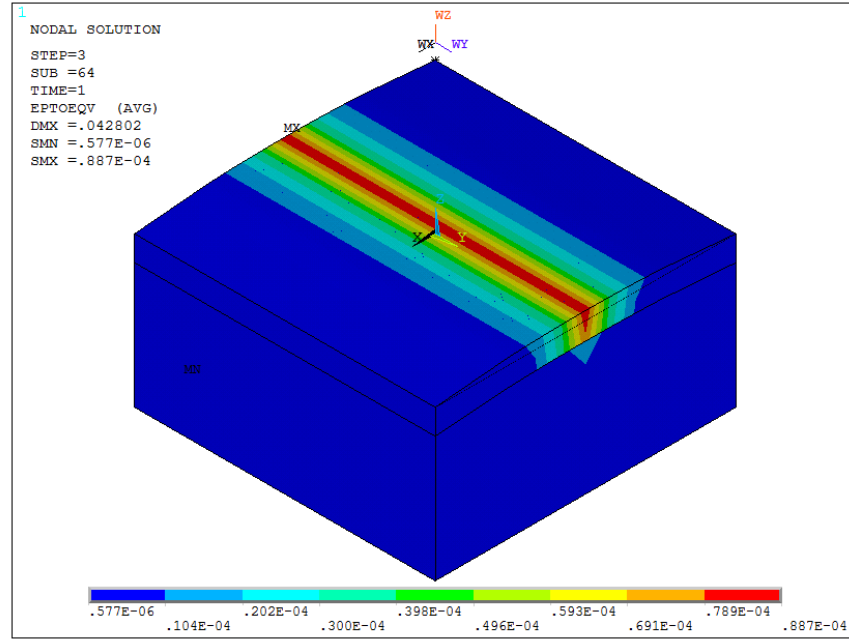
2. model (Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplaması)



Şekil 4.47. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri

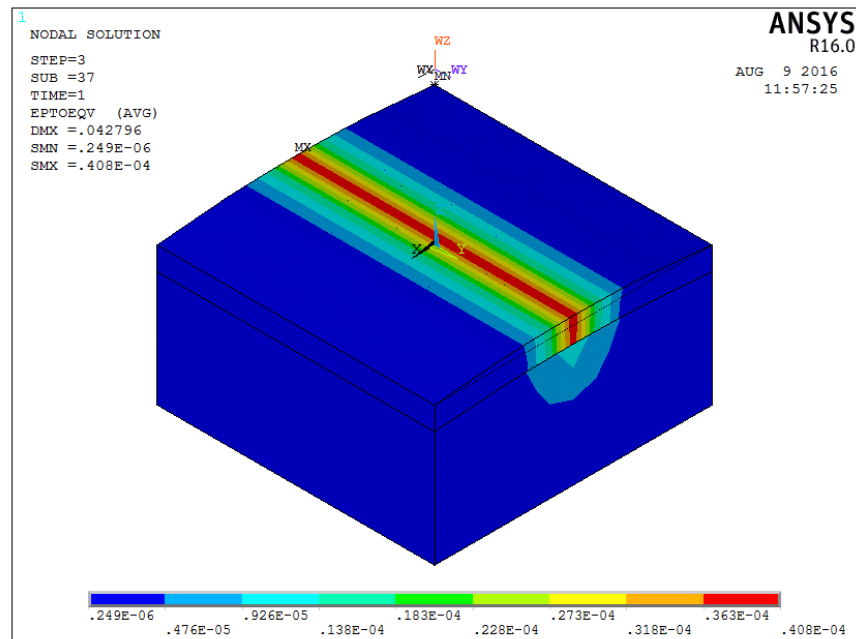


Şekil 4.48. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri

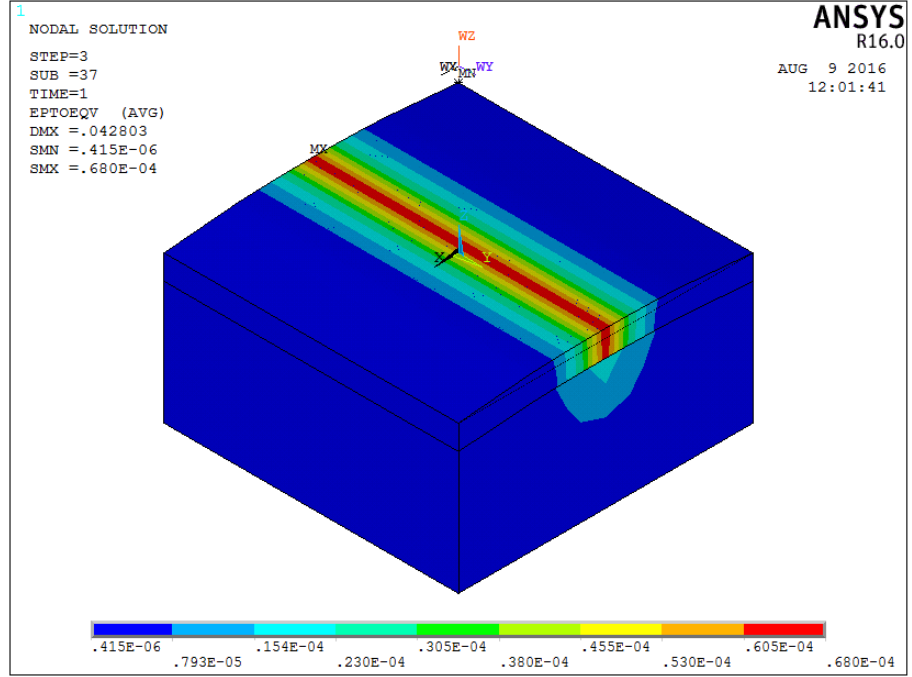


Şekil 4.49. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri

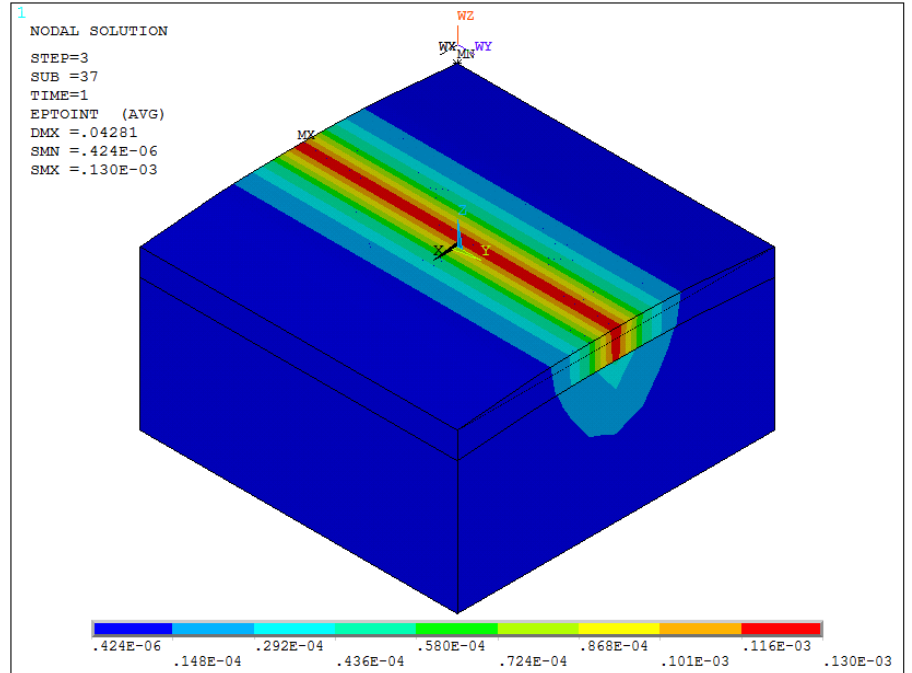
3. model (Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplaması)



Şekil 4.50. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri

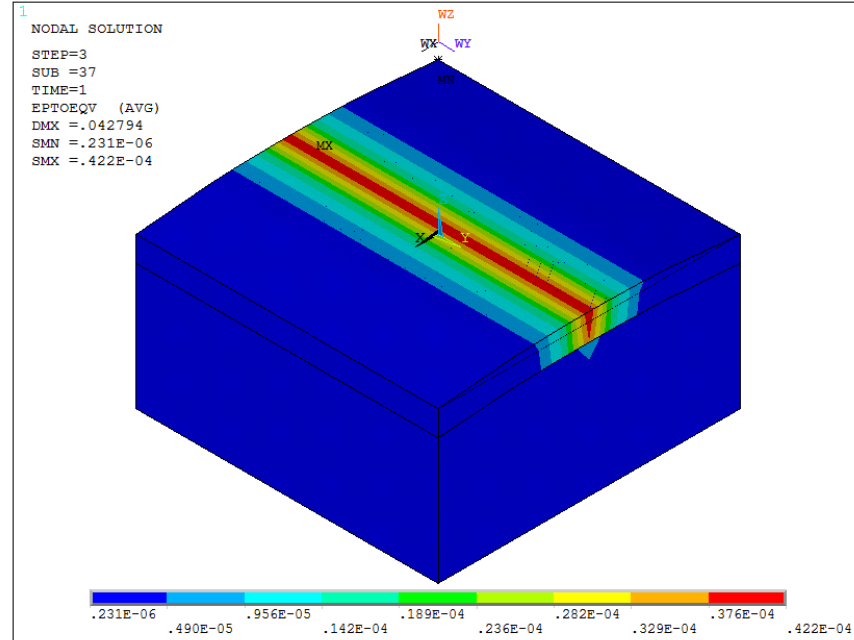


Şekil 4.51. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri

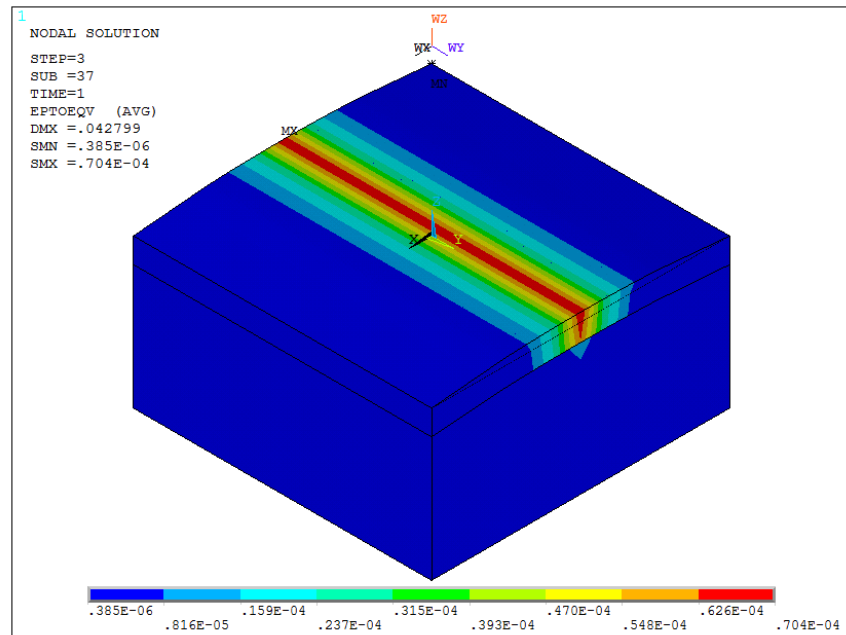


Şekil 4.52. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri

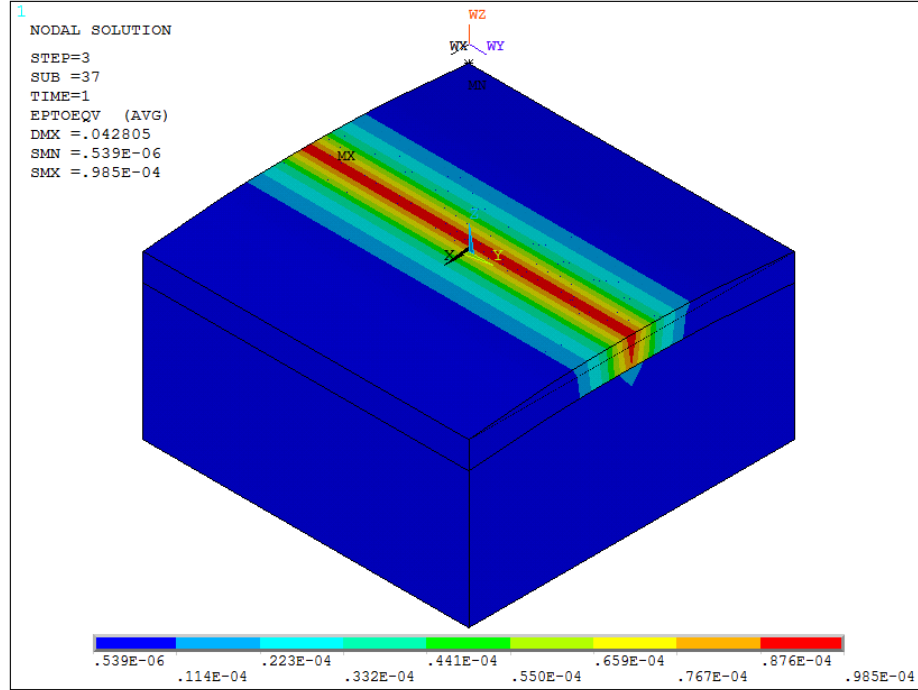
4. model (Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplaması)



Şekil 4.53. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri



Şekil 4.54. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri

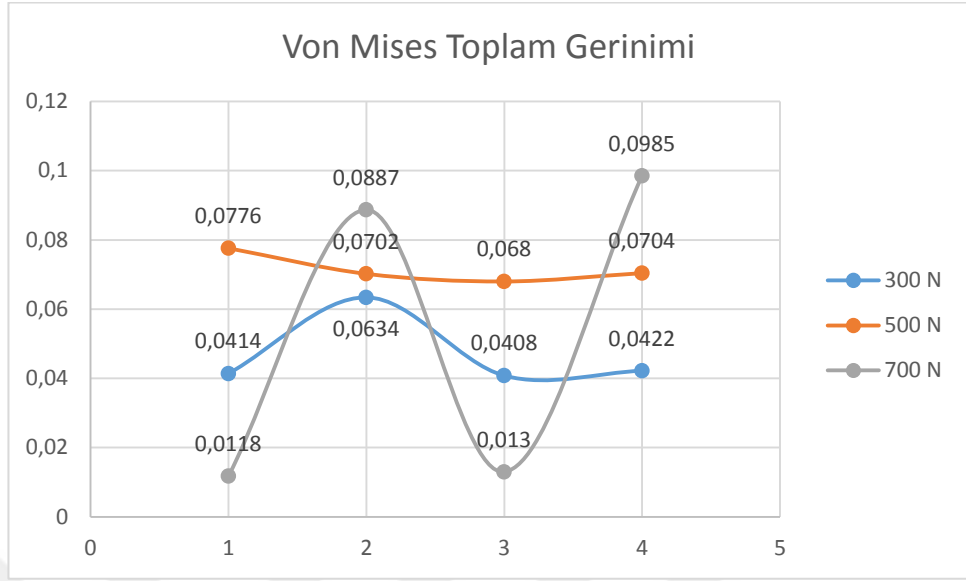


Şekil 4.55. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 700 N’luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises toplam gerinim değeri

4 model üzerine 300N, 500N ve 700 N’luk yük uygulanması sonucu elde edilen Von Mises Toplam Gerinim değerleri Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Von Mises toplam gerinim değerleri

	Uygulanan Yük (N)	Von Mises Toplam Gerinim Değeri (mm)
1.model	300	414E-04
	500	776E-04
	700	118E-03
2.model	300	634E-04
	500	702E-04
	700	887E-04
3.model	300	408E-04
	500	680E-04
	700	130E-03
4.model	300	422E-04
	500	704E-04
	700	985E-04

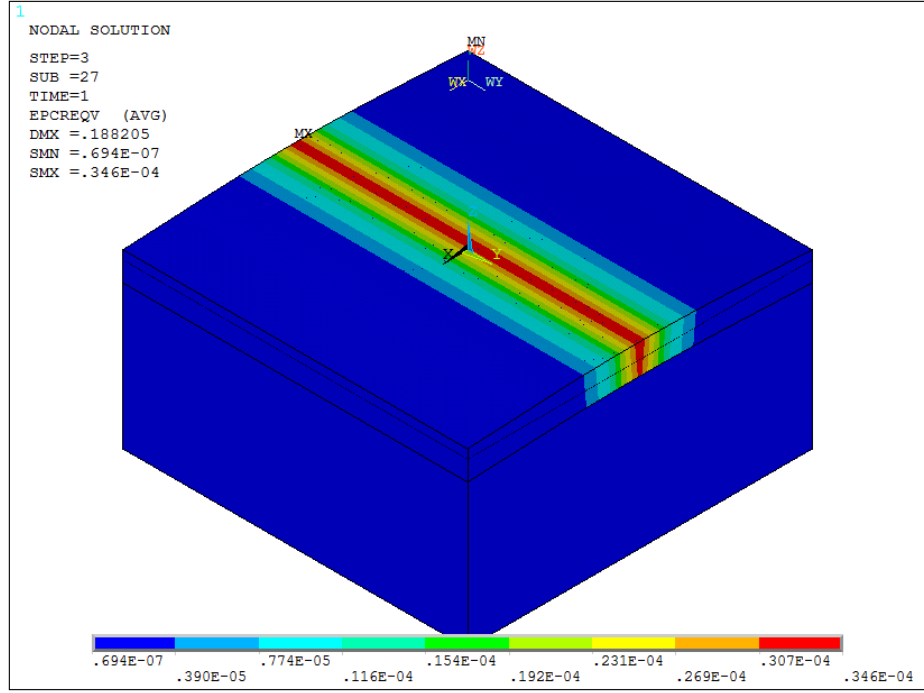


Şekil 4.56. Von Mises toplam gerinim değer grafiği (4 model için)

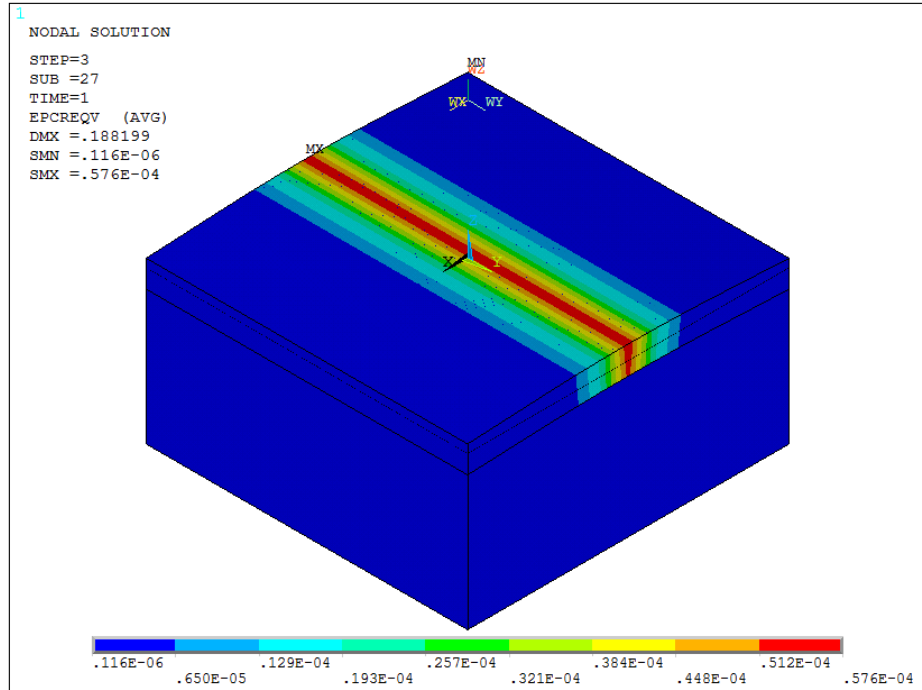
4 model için incelenen Von Mises Toplam gerinimi incelendiğinde gerinim değerlerinin uygulanan yüküm artışıyla arttığı gözlemlenmektedir. En yüksek gerinim değeri Model4'te 700 N'luk yük uygulanmasında görülmektedir. Garik 4.2 incelendiğinde 300 N ve 500 N'luk yük uygulandığında periyodik bir artışın olduğu ve ani düşüş ve çıkışların olmadığı gözlemlenirken 700 N luk yükte Model2 ve Model4'te ani bir yükseliş ve diğer iki modelde ani bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

4.12.3. Von Mises sürünme gerinimi değerine ait bulgular

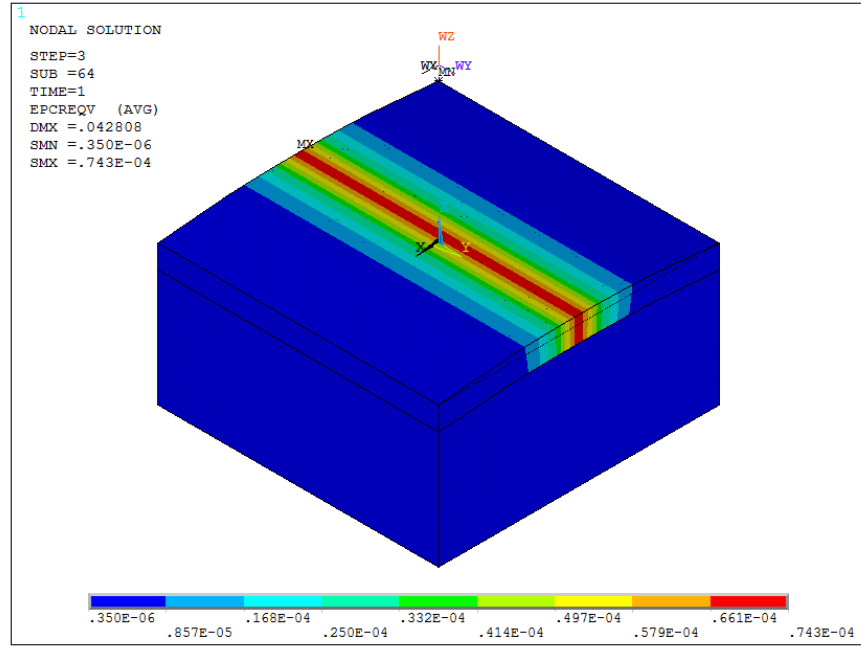
1. Model (Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplaması)



Şekil 4.57. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri

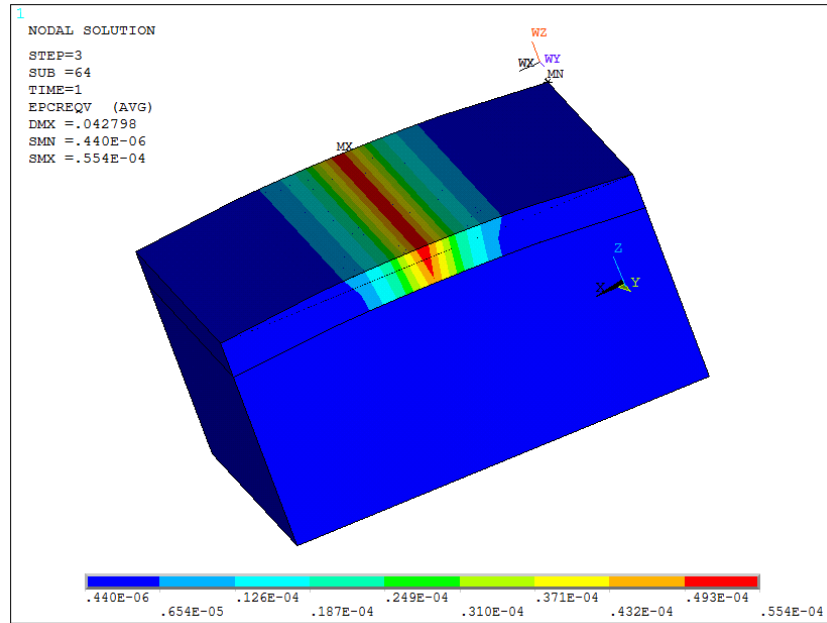


Şekil 4.58. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri

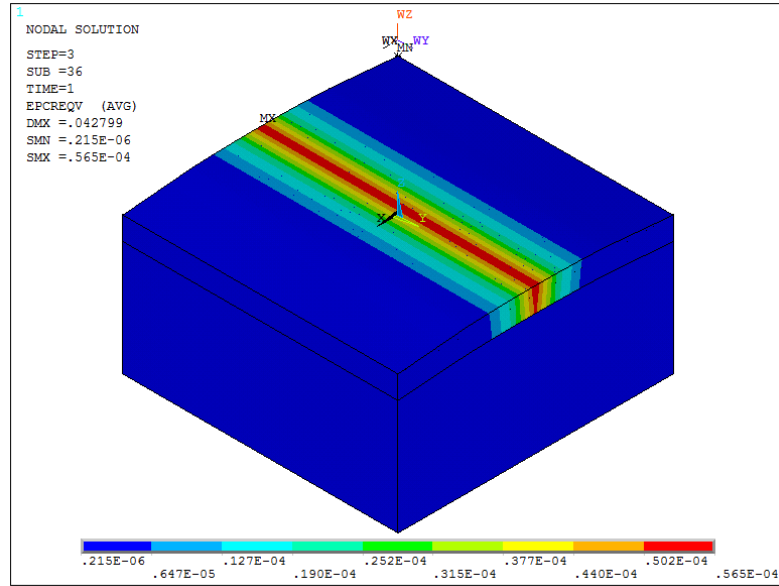


Şekil 4.59. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri

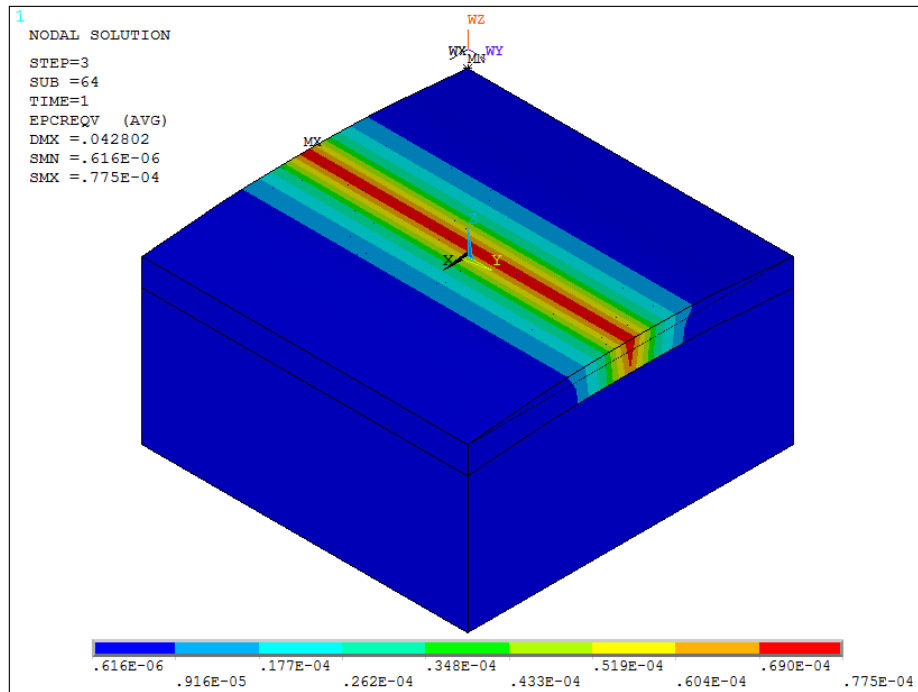
2. model (Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplaması)



Şekil 4.60. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri

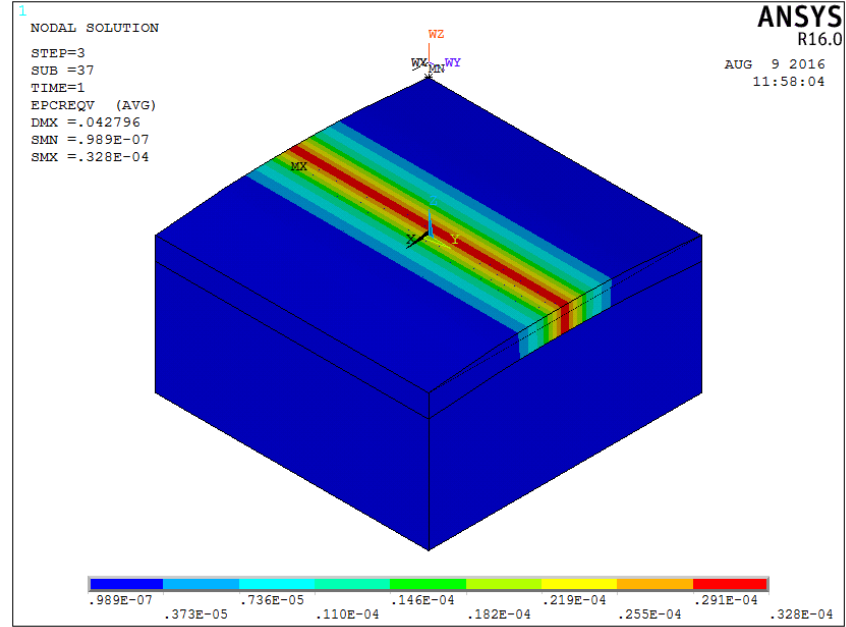


Şekil 4.61. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri

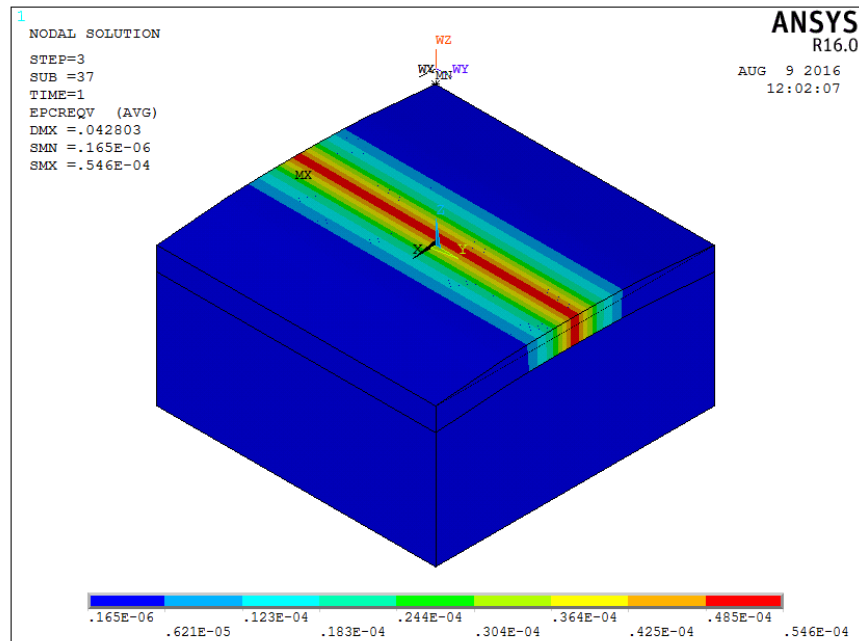


Şekil 4.62. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri

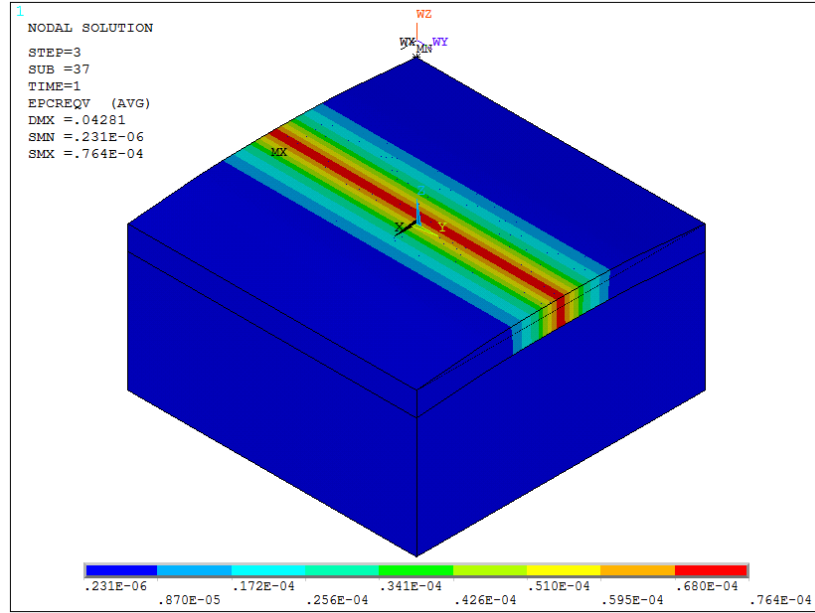
3. model (Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplaması)



Şekil 4.63. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N’luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri

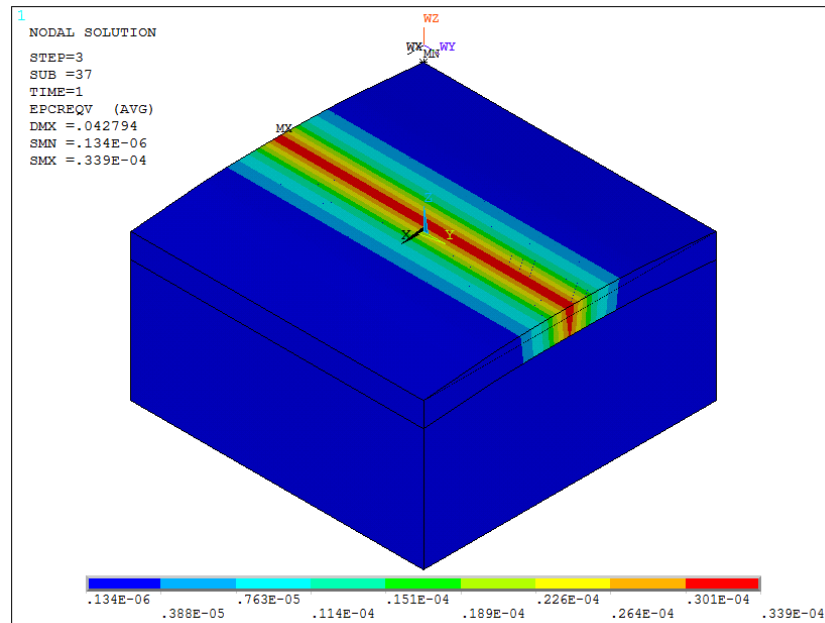


Şekil 4.64. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N’luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri

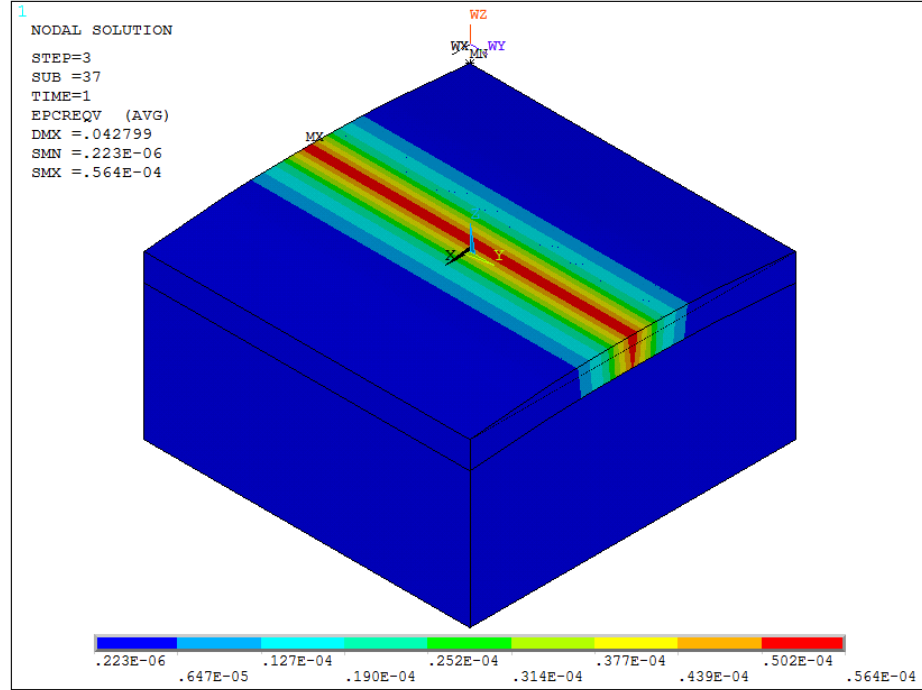


Şekil 4.65. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri

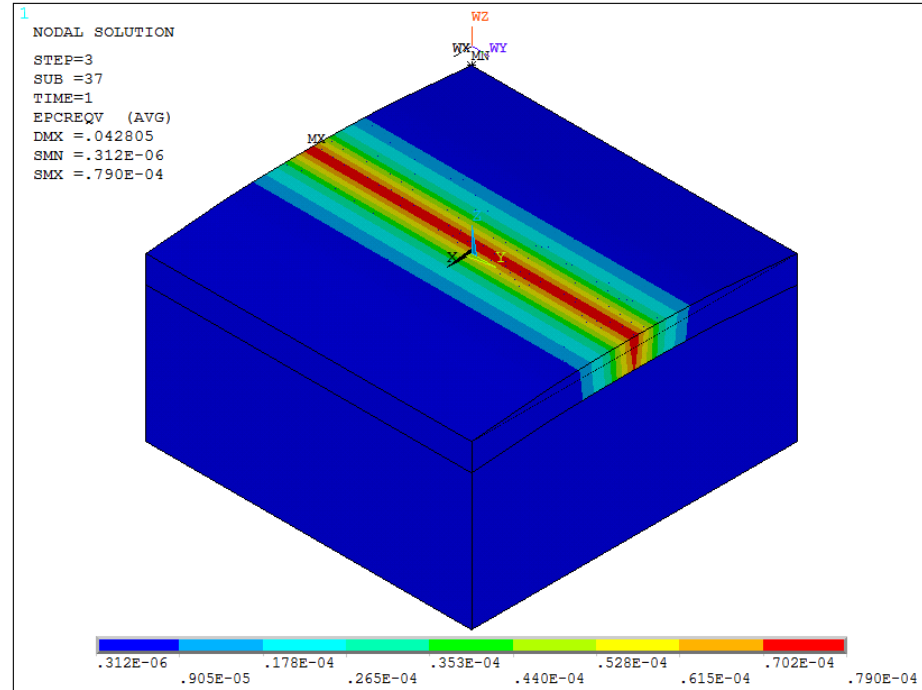
4. model (Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplaması)



Şekil 4.66. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri



Şekil 4.67. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri

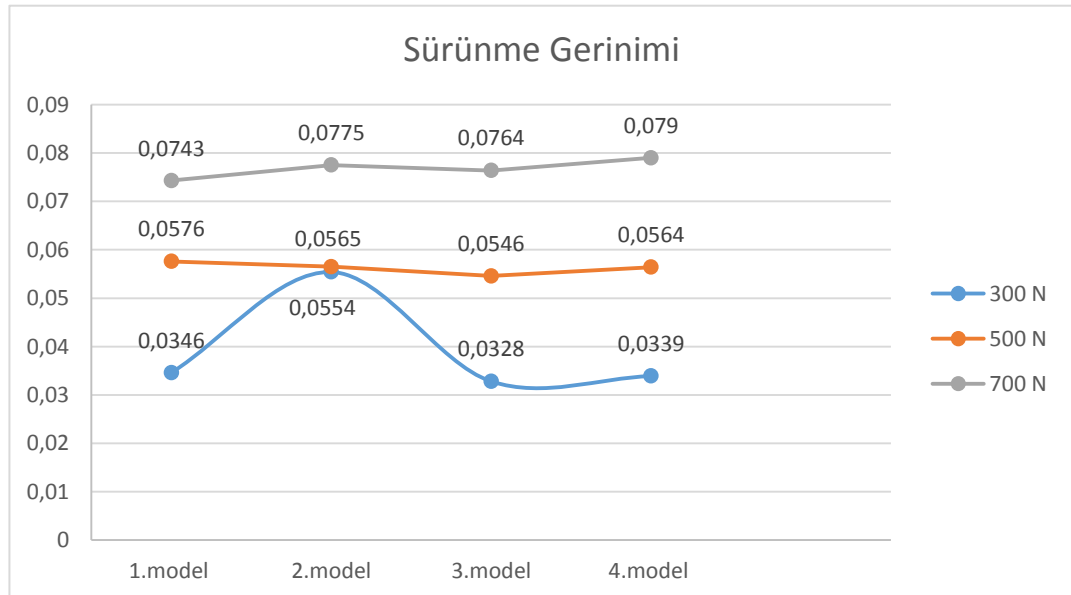


Şekil 4.68. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen Von Mises sürünme gerinimi değeri

4 model üzerine 300N, 500N ve 700 N'luk yük uygulanması sonucu elde edilen Von Mises Sürünme Gerinimi değerleri Çizelge 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Von Mises sürünme gerinimi değerleri

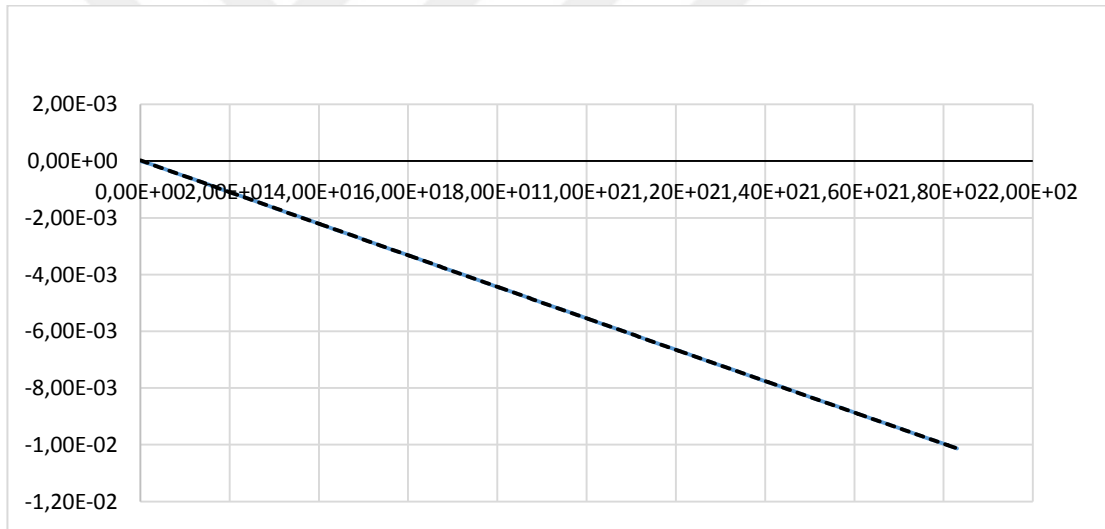
	Uygulanan Yük (N)	Von Mises Sürünme Gerinimi Değeri(mm)
1.model	300	346E-04
	500	576E-04
	700	743E-04
2.model	300	554E-04
	500	565E-04
	700	775E-04
3.model	300	328E-04
	500	546E-04
	700	764E-04
4.model	300	339E-04
	500	564E-04
	700	790E-04



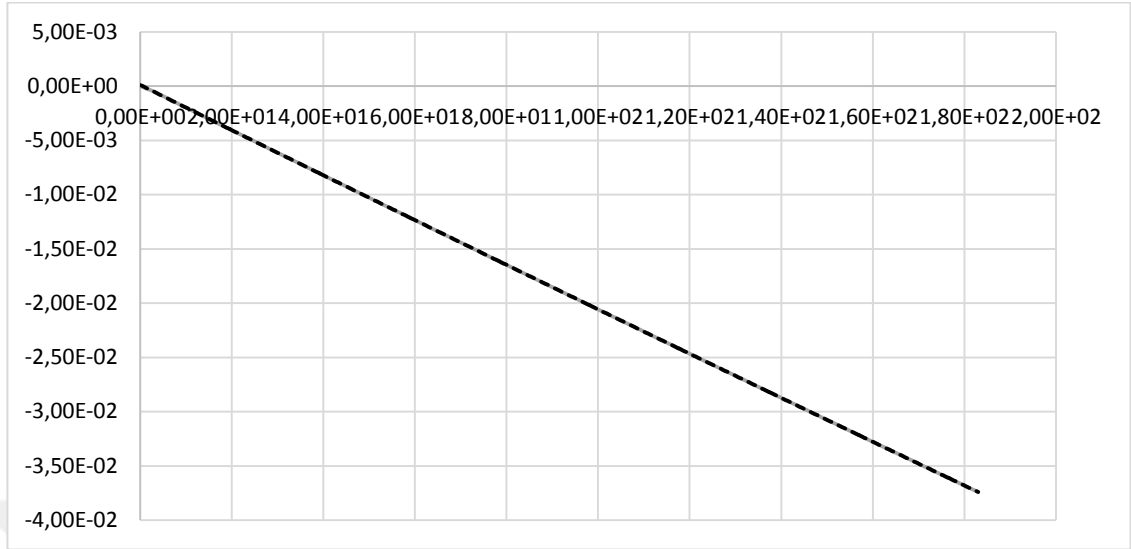
Şekil 4.69. Von Mises sürünme gerinim grafiği (4 model için)

Çalışmamızda tüm modellerin Von Mises sürünme gerinim değerleri incelendiğinde yükün artmasıyla birlikte gerinim değerinin tüm modellerde arttığı gözlenmektedir. 4. Modele 700N'luk yük uygulanması durumunda tüm modeller arasında en yüksek değeri aldığı görülmektedir.

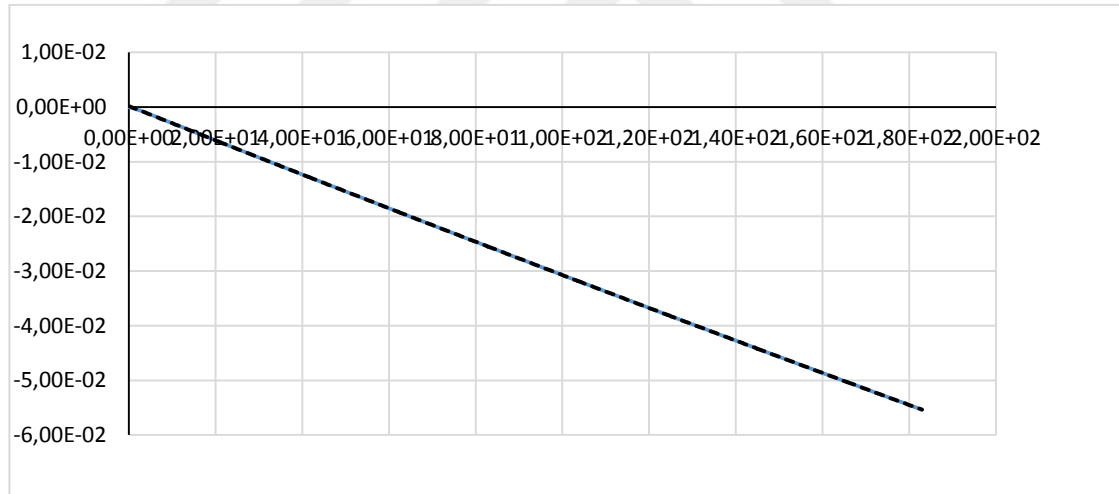
Model1 ve Model2'de NiTi alaşımı martenzit fazda iken Model3 ve Model4'de NiTi alaşımı östenit fazdadır. Sürünme gerinim değerlerine bakıldığında aralarında çok büyük bir farkın olmadığı gözlemlenmiştir. Her iki fazda da artış birbirine yakın değerlerdedir. Bu da NiTi alaşımının sürünmeyi yani aynı şekilde aşınmayı fazla etkilemediği sonucunu ortaya çıkarmıştır (Çizelge 4.15, Grafik 4.69)



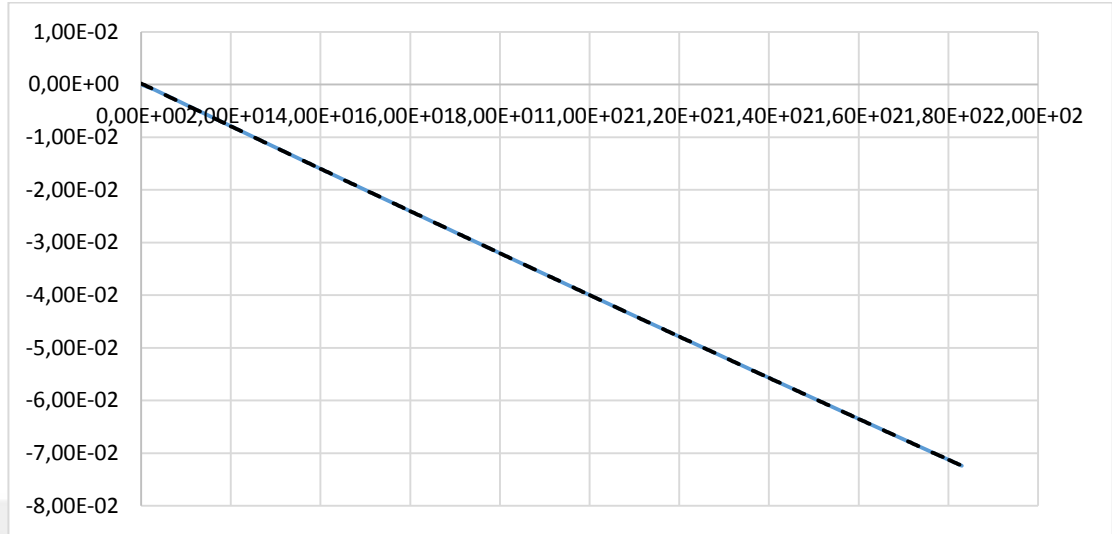
Şekil 4.70. Von Mises sürünme gerinimi 1. Model diyagramı (Martenzit NiTi üzerine MAO kaplaması)



Şekil 4.71. Von Mises sürünme gerinimi 2. Model diyagramı (Östenit NiTi üzerine MAO kaplaması)



Şekil 4.72. Von Mises sürünme gerinimi 3. Model diyagramı (Martenzit NiTi üzerine nano Ag-MAO kaplaması)



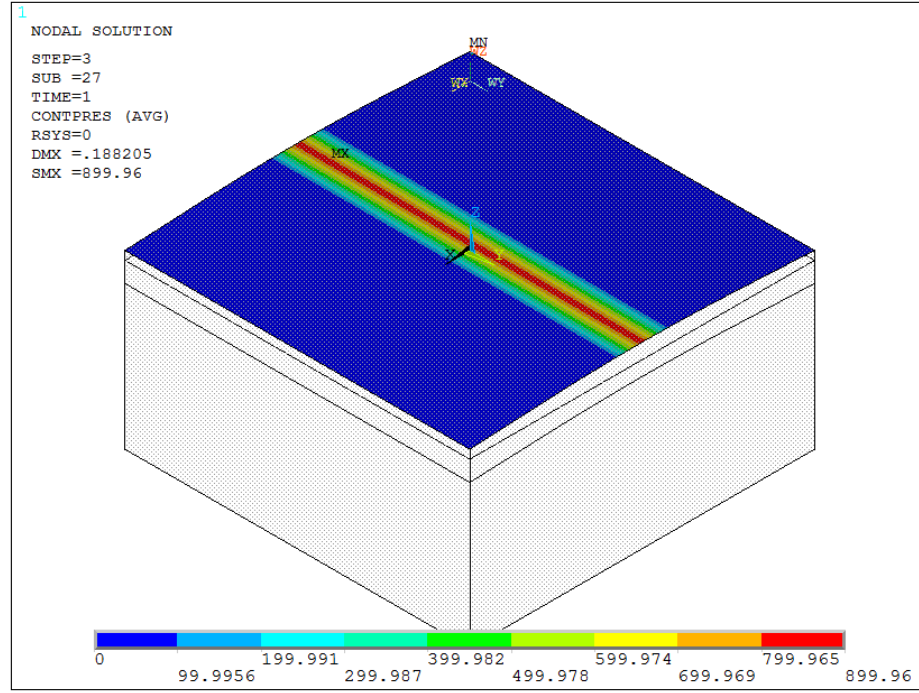
Şekil 4.73. Von Mises sürünme gerinimi 4. Model diyagramı (Östenit NiTi üzerine nano Ag-MAO kaplaması)

4 model için sadece 300N'luk yük uygulanması durumunda elde edilmiş sürünme diyagramları Şekil 4.70, 4.71, 4.72 ve 4.73'de görülmektedir. Sürünme, Archard denkleminde göre aşınma ile aynı fonksiyonları paylaşmaktadır.

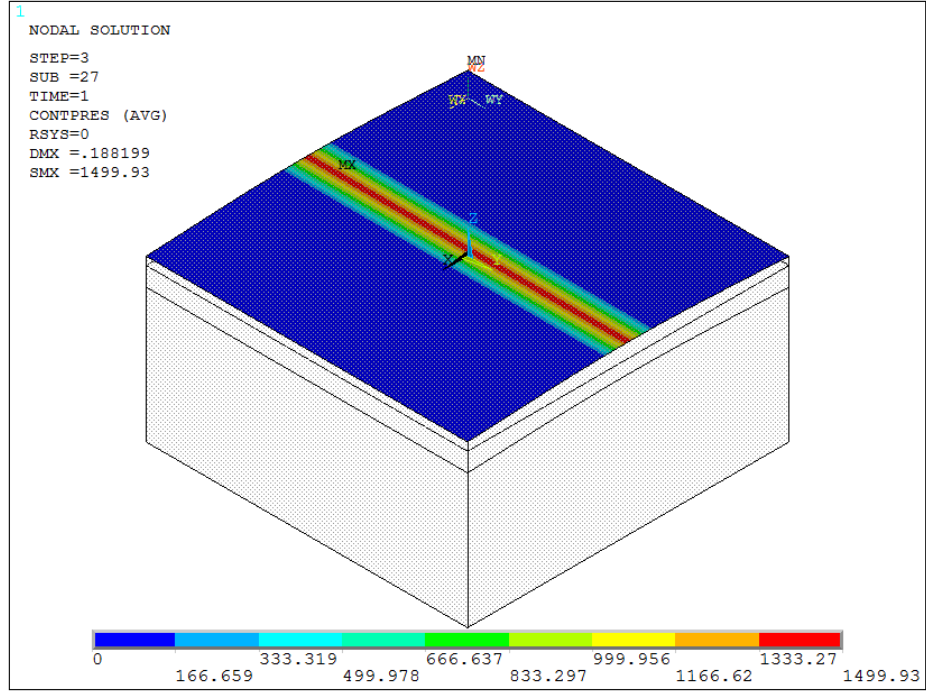
Kaplamalar 100 m aşındırılmıştır ve derinlik olarak elde edilen aşınma izi 10 mm değerinde olduğu belirlenmiştir. Diyagramlar incelendiğinde en fazla aşınma 4. modelde en az aşınma 1. modelde görülmüştür. 1. modelde elde edilen elastisite modülü 4. modelle elde edilen elastisite modülünden düşüktür. Elastiklik modülünün, malzemenin aşınma derecesi üzerinde belirgin bir etkisi vardır. Şöyleki; elastiklik modülünün artışı, eş kopma mukavemetli malzemelerde artışa neden olmaktadır. Elastikiyet modülü ile aşınma derecesi arasında kesin ilişkinin deneysel olarak saptanması zordur zira aşınma sadece elastisite modülü değil bir çok faktöre bağlıdır. Elastisite modülü yüksek olan kaplamanın aşınma direnci de buna paralel olarak yüksek çıkmıştır. Burada gümüşün elastisite modülünü düşürerek aşınmayı artırdığı görülmektedir.

4.12.4. Temas basınç değerine ait bulgular

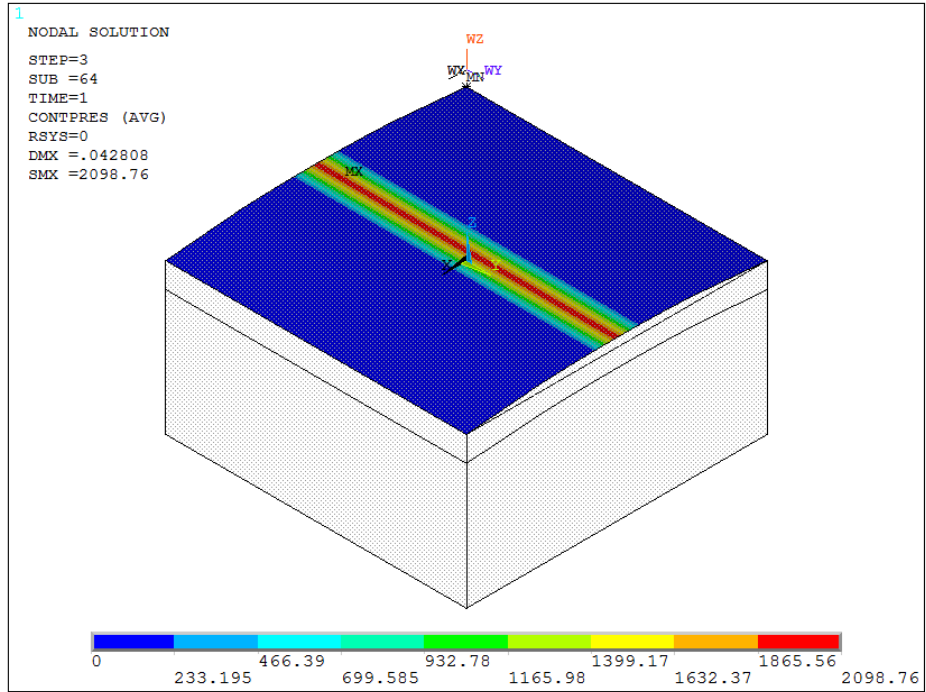
1. model (Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplaması)



Şekil 4.74. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri

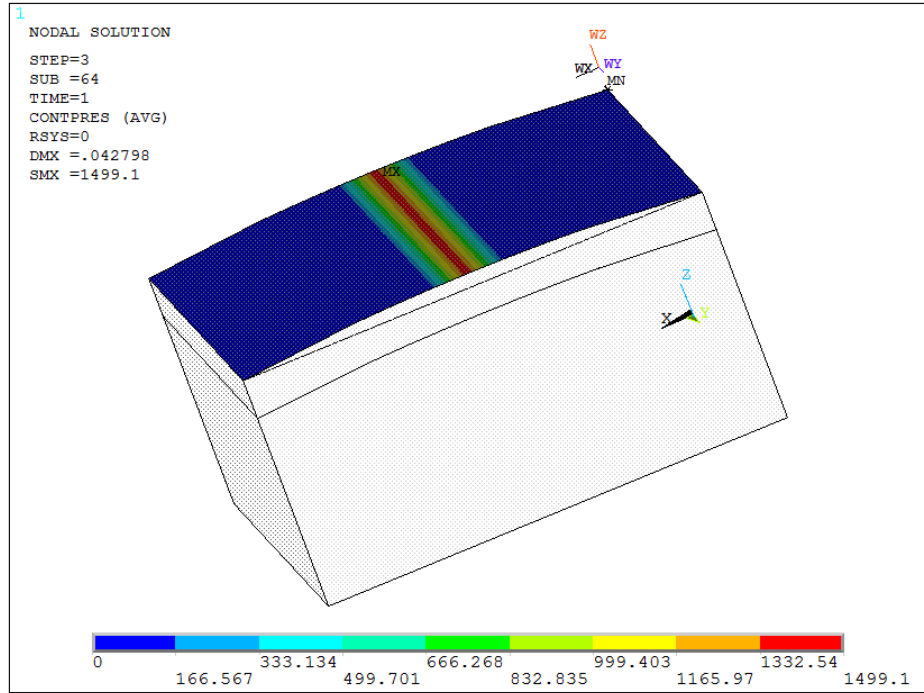


Şekil 4.75. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri

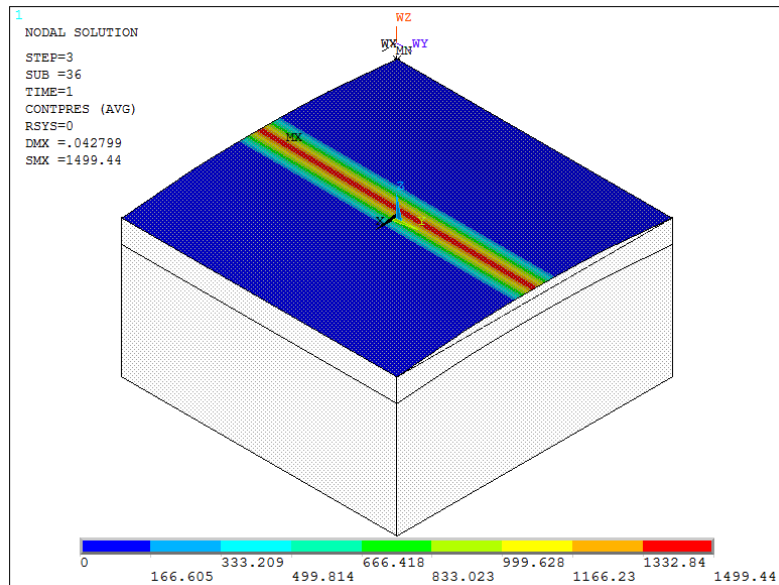


Şekil 4.76. Martenzit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri

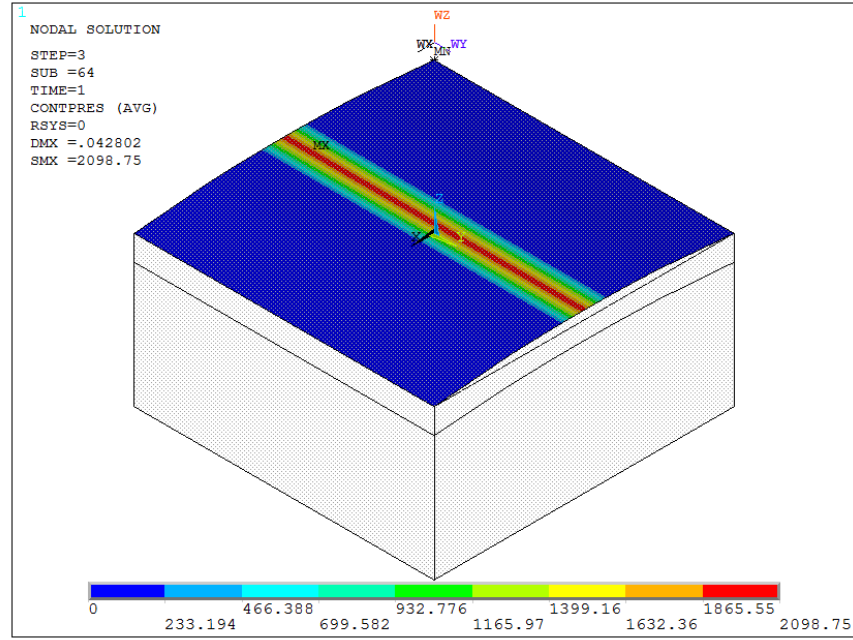
2. Model (Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplaması)



Şekil 4.77. Östenit NiTi Üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri

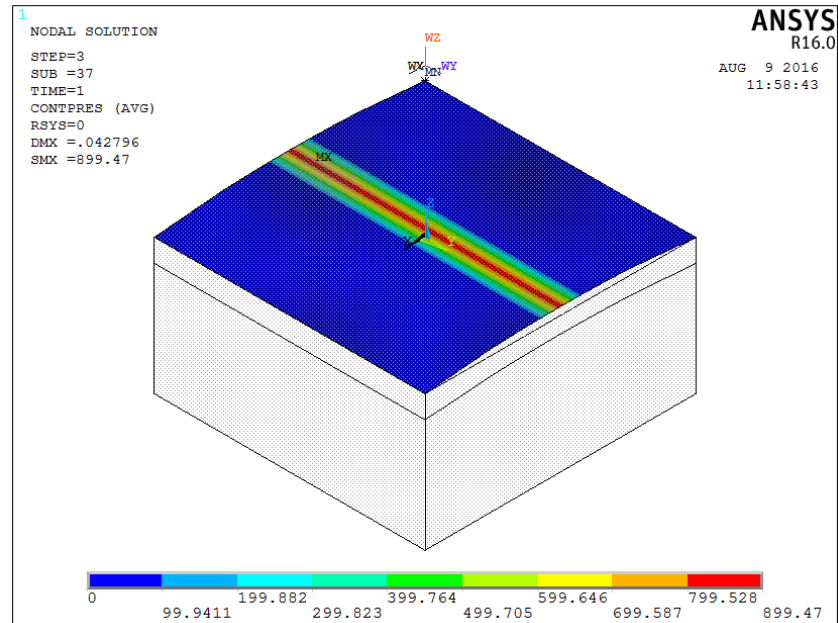


Şekil 4.78. Östenit NiTi üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri

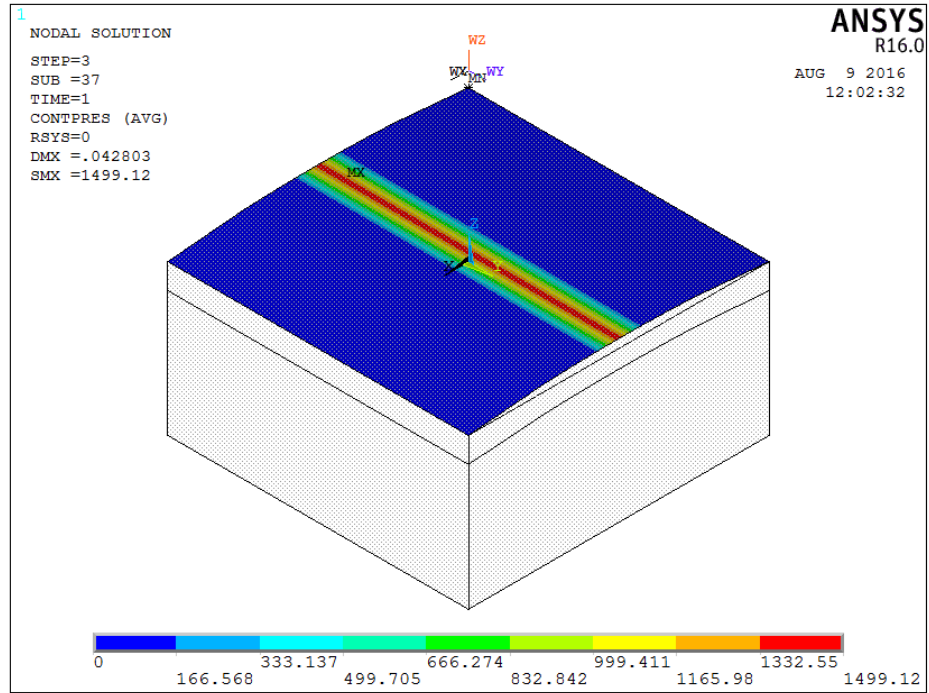


Şekil 4.79. Östenit NiTi üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri

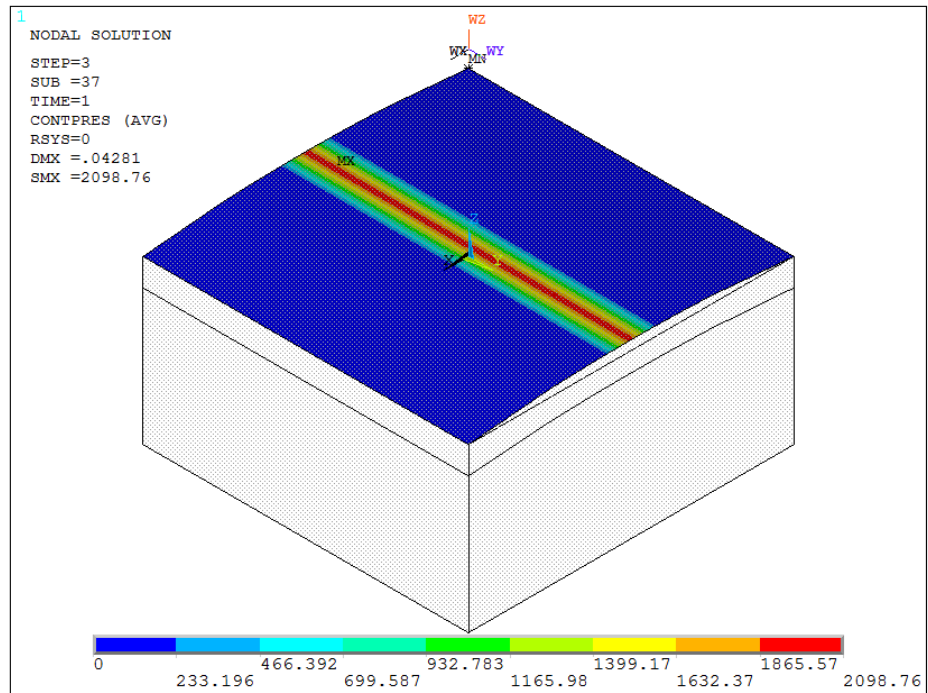
3. model (Martenzit NiTi üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplaması)



Şekil 4.80. Martenzit NiTi üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri

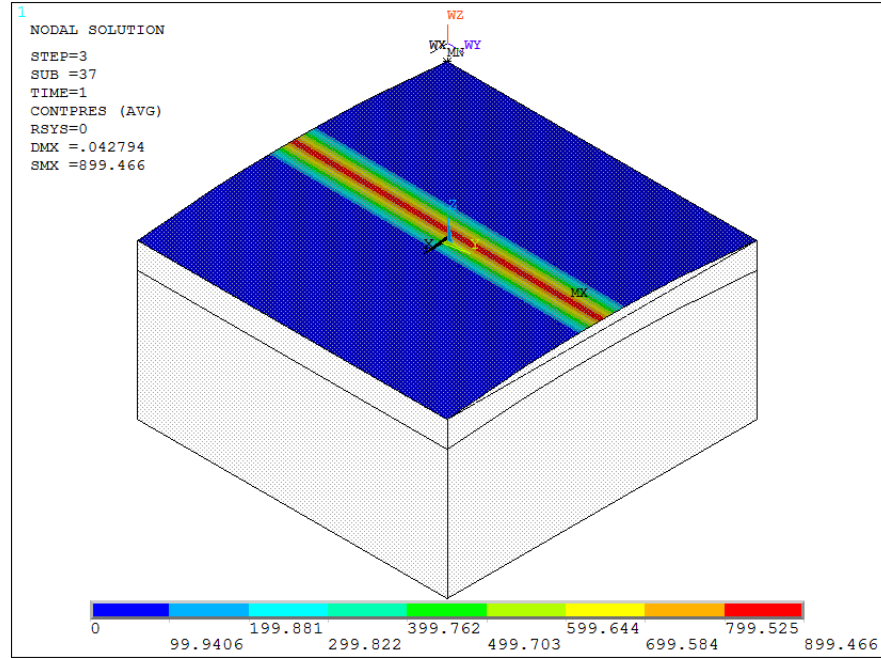


Şekil 4.81. Martenzit NiTi üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri

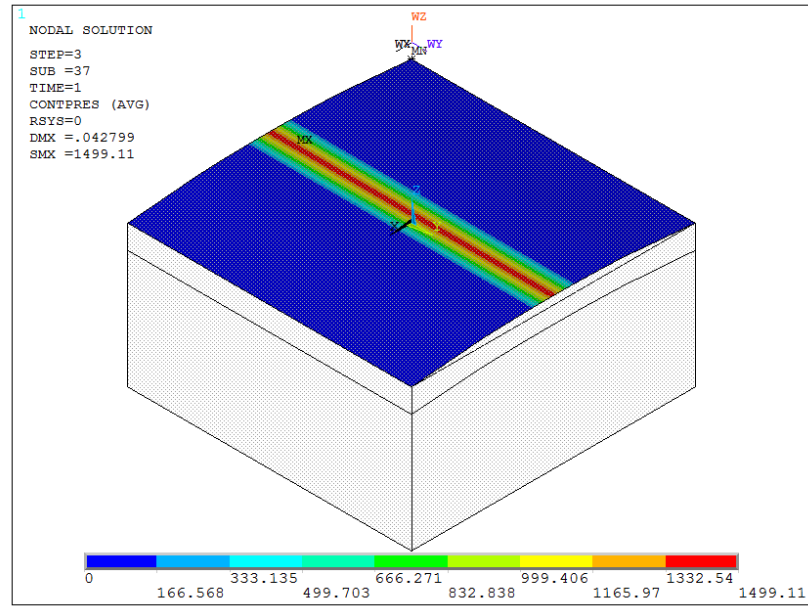


Şekil 4.82. Martenzit NiTi üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 700 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri

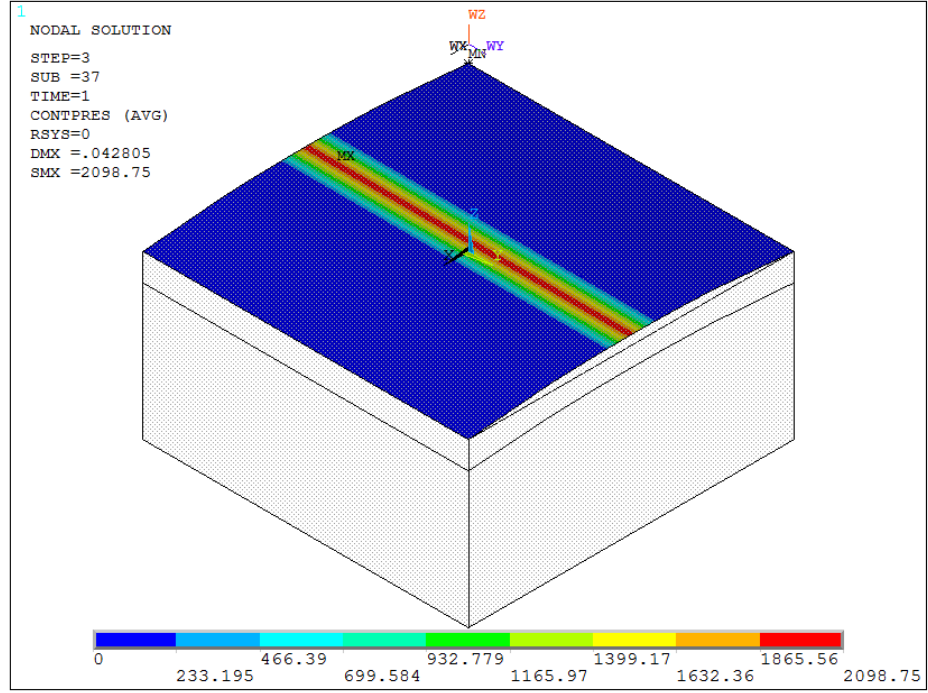
4. model (Östenit NiTi üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplaması)



Şekil 4.83. Östenit NiTi üzerine oluşturulan nano Ag /MAO Kaplamasına 300 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri



Şekil 4.84. Östenit NiTi üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 500 N'luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri

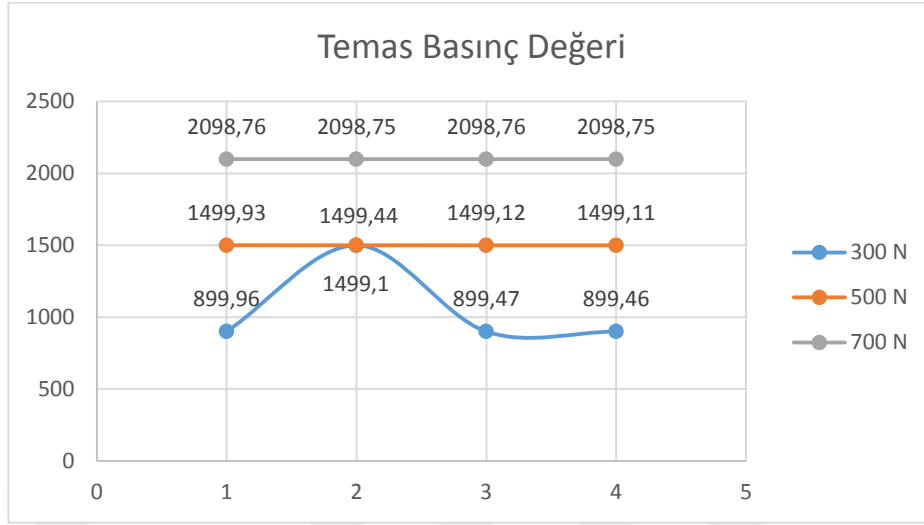


Şekil 4.85. Östenit NiTi üzerine oluşturulan MAO Kaplamasına 700 N’luk yük uygulandığında elde edilen temas basınç değeri

4 model üzerine 300N, 500N ve 700 N’luk yük uygulanması sonucu elde edilen Temas Basınç değerleri Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Temas basınç değerleri

	Uygulanan Yük (N)	Temas Basınç Değeri (GPa)
1.model	300	899.96
	500	1499.93
	700	2098.76
2.model	300	1499.1
	500	1499.44
	700	2098.75
3.model	300	899.47
	500	1499.12
	700	2098.76
4.model	300	899.466
	500	1499.11
	700	2098.75



Şekil 4.86. Temas basınç değeri grafiği (4 model için)

4 model için incelenen Temas basınç değerleri incelendiğinde 300 N Luk yük uygulandığında Model2’de artış gözlenmiş diğer tüm modellerde ve uygulanan yüklerde çok az bir değişim göstermiştir. En yüksek değerini ise 700 N’luk yük uygulandığında göstermiştir (Şekil 4.86).

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Mikro ark-oksidasyon (MAO) yöntemi kullanılarak şekil hafızalı, eşatomlu dental NiTi alaşımı üzerine TiO₂ seramik kaplama ve nano Ag katkılı TiO₂ büyütülmüştür. MAO yönteminde doğru akım güç kaynağı kullanılmış ve H₃PO₄ elektroliti içerisinde oluşturulan ince filmlerde aynı zamanda elektrolite 20-30 nm ve 0.5 mg/L Ag nano tozu ilave edilerek nano Ag ilaveli TiO₂ kaplamalar elde edilmiştir. Büyütülen her iki kaplamanın korozyon direnci, antibakteriyel duyarlılık özelliği, şekil hafıza özelliği, Ni salınımı, ve biyouyumluluğu incelenmiştir. Ayrıca kaplamanın bilgisayar ortamında üç boyutlu modeli ve analizi yapılarak mekanik özellikleri teorik olarak incelenmiştir.

- Yüzey pürüzlülük ve sertlik değerleri

NiTi şekil hafızalı alaşımının zımparalama işleminden sonra yüzey pürüzlülük değeri yaklaşık olarak 0.112 Ra, NiTi alaşımlı taban malzemesi üzerine MAO yöntemi ile yapılan TiO₂ kaplama işleminden sonra numunenin yüzey pürüzlülüğü yaklaşık 2.679 Ra ve nano Ag (20-30 nm) ilaveli MAO yöntemi ile yapılan TiO₂ kaplama işleminden sonra ise yüzey pürüzlülüğü 2.290 Ra olarak ölçülmüştür.

NiTi alaşımlı taban malzemesi üzerine MAO yöntemi ile yapılan TiO₂ kaplama işleminden sonra numunenin yüzey pürüzlülüğünde belirgin bir artış gözlenmiş nano Ag (20-30 nm) ilaveli MAO yöntemi ile yapılan TiO₂ kaplama işleminde ise bir miktar azalma gözlenmiştir. Bu azalma nano Ag ilavesiyle yüzey pürüzlülüğünde çok az bir düşüşe neden olabileceğini göstermiştir. Aynı şekilde MAO ile büyütülen TiO₂ tabakasının gözenek çapının nano Ag ilaveli MAO ile büyütülen TiO₂ tabakasının gözenek çapından daha büyük olduğu görülmüştür. Bu da nanogümüşün yüzey pürüzlülüğünü düşürebileceğini göstermektedir. MAO kaplamaların doğası gereği gözenekli bir yapısı vardır ve homojen ve kolonsal büyüyen gözenekler kaplama

pürüzlülüğünün diğer kaplama yöntemlerine göre belirgin bir artış göstermesine neden olmaktadır.

NiTi şekil hafızalı alaşımının zımparalama işleminden sonra sertlik değeri yaklaşık olarak 3617.240 MPa, NiTi alaşımlı taban malzemesi üzerine MAO yöntemi ile yapılan TiO₂ kaplama işleminden sonra numunenin sertliği yaklaşık 2692.532 MPa ve nano Ag (20-30 nm) ilaveli MAO yöntemi ile yapılan TiO₂ kaplama işleminden sonra ise sertliği 1575.803 MPa olarak ölçülmüştür.

- Sem analizi

NiTi taban malzemesinin üzerine MAO kaplama tekniği ile büyütülen TiO₂ filmi homojen, temiz ve tipik MAO kaplamada olduğu gibi yüzey tabakasında krater benzeri mikroporların olduğu gözenekli, yoğun bir tabakadan oluşmaktadır. MAO kaplanmış numune üzerindeki gözenekler iyi ayrılmış ve numune üzerine homojen bir şekilde dağılmıştır. Nano Ag ilaveli MAO kaplamanın yüzeyi, nano Ag ilavesi olmayan kaplamaların yüzeyinden daha pürüzsüz olduğu görülmüştür. Kaplama kalınlığı 7,670 µm olarak belirlenmiştir. NiTi taban malzemesinin üzerine nano gümüş ilave edilerek MAO kaplama tekniği ile büyütülen TiO₂ filminin kaplama kalınlığı 7,824 µm olarak belirlenmiştir. Kaplama ve numune arasında belirgin bir ayrılma görülmemektedir. Bu da kaplamanın ve NiTi taban malzemesinin birbirine sıkı bir şekilde yapışmış olduğunu diğer bir deyişle arayüzey oluşmadığını göstermektedir. Ayrıca kesit görüntüsünün tamamında belirgin bir kusur görülmemektedir.

- EDS analizi

NiTi üzerine MAO ile oluşturulan TiO₂ filminin EDS sonuçlarının atomik konsantrasyonlarına bakıldığında O, Ti, Ni, Al, C ve Na'nin sırasıyla %55,27, %25,95, %4,15, %2,70, %9,20 ve %2,73 değerlerinde olduğu görülmektedir. EDS sonuçlarında Ni oranını, %4,15 olarak göstermiştir. Bu da eşatamlı NiTi alaşımındaki Ni oranının çok altında bir değerdir.

NiTi üzerine nano Ag ilave edilerek MAO ile oluşturulan TiO_2 filminin EDS sonuçlarının atomik konsantrasyonlarına bakıldığında O, Ti, Ni, Ag, Al, C ve P'nin sırasıyla %56,39, %25,06, %3,42, %0,19, %1,28, %8,98 ve %4,68 değerlerinde olduğu görülmektedir. EDS sonuçlarında Ni oranını, %3,42 olarak göstermiştir. Bu da eşatamlı NiTi alaşımındaki Ni oranının çok altında bir değerdir. Nikel TiO_2 kaplaması içerisinde çok az miktarda bulunmuştur. Ni elementine rastlanmamış olması Ni'nin oksitlenmediği ve yüzeyde sadece titanyum oksit filminin oluştuğunu göstermektedir. Bu durum NiTi şekil hafızalı alaşımlarda yapılan MAO oksit kaplamaların beklenen sonucudur.

- XPS analizi

NiTi taban malzemenin XPS, $\text{Ti}2p$ ve $\text{Ni}2p$ spektral analizinin baskın elementleri %1.0 Ni, %13.2 Ti, %41.8 O ve %37.6 C'dur. Yüzeyde havadan gelen %1.5 N azot belirlenmiştir.

MAO kaplı NiTi taban malzemenin XPS, $\text{Ti}2p$ ve $\text{Ni}2p$ spektral analizinin baskın elementleri %4.6 Ti, %39.3 O ve %46.8 C'dur. Yüzeyde havadan gelen %1.5 N azot belirlenmiştir. Elektrolitten gelen %2.0 Na, %3.3 Al ve %0.2 S bulunmaktadır. MAO kaplamayla oluşturulmuş oksit filminden beklenildiği gibi büyük miktarda O elementine rastlanmıştır. Yüksek orandaki C ise karbon içeren moleküllerin dış ortamdan absorbe edilmesiyle oluşmuştur. Ni elementine rastlanmamış olması Ni'nin oksitlenmediği ve yüzeyde sadece titanyum oksit filminin oluştuğunu göstermektedir.

Nano Ag ilaveli MAO NiTi taban malzemenin XPS, $\text{Ti}2p$ ve $\text{Ni}2p$ spektral analizinin baskın elementleri %8.1 Ti, %43.6 O ve %40.1 C'dur. Elektrolitten gelen %2.92 Na, %2.3 Al ve %0.8 P bulunmaktadır. Ayrıca burada %0.8 oranında Ni görülmüştür. Yine MAO kaplamayla oluşturulmuş oksit filminde olduğu gibi nano Ag ilavesinde de yine yüzeyde büyük miktarda O elementine rastlanmıştır. Yüksek orandaki C ise karbon içeren moleküllerin dış ortamdan absorbe edilmesiyle oluşmuştur.

XPS analizi göstermiştir ki, MAO kaplaması Ti, O ve az miktarda Ni'den oluşmaktadır. NiTi taban malzeme ile karşılaştırıldığında Ni oranının MAO kaplamayla çok büyük oranda azaldığı görülmektedir.

- XRD analizi

XRD incelemelerinde belirgin olan durum çözelti bileşenlerinin hiçbir şekilde malzeme yüzeyinde oluşan oksit filmin yapısına katılmadığıdır. Çünkü elektrolit çözeltisi içerisindeki erimiş tuzlar reaksiyonun oluşması esnasında parçalandığından mikro ark oksidasyon ile oluşan titanyum oksidin yapısına katılmamaktadır. Belirlenen parametrelerde MAO yöntemi ile NiTi alaşımı üzerine büyütülen TiO_2 kaplamaların ve nanogümüş tozları ilave edilmiş TiO_2 kaplamaların kristalografik özellikleri incelendiğinde MAO'nun doğası gereği oksidasyon sonrası yüzeyde oluşması beklenen poroz kaplamalar TiO_2 'nin iki ana fazı anataz ve rutil fazlarından meydana geldiği görülmektedir.

- Korozyon testleri

NiTi alaşımlı taban malzeme, MAO işlemi ile üzerine TiO_2 kaplanmış NiTi alaşımları ve MAO çözeltisi içerisine 20-30 nm boyutlarında nano gümüş tozu ilave edilerek MAO ile TiO_2 kaplanmış NiTi alaşımlarının; SBF sıvısı, kola ve yapay tükürük içerisindeki korozyon davranışlarını değerlendirmek için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri incelenmiştir.

SBF sıvısı, kola çözeltisi ve yapay tükürük çözeltisi içerisinde aynı şartlarda korozyona maruz bırakılan NiTi taban malzemenin, MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin ve Ag ilaveli MAO ile TiO_2 kaplanmış numunenin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri incelendiğinde, MAO ile kaplanmış olan malzemenin korozyon direncinin NiTi taban malzemenin korozyon direncinden daha yüksek olduğu ve kaplanmış malzemenin korozyon potansiyelinin daha soy değerlere ulaştığı görülmektedir. Ayrıca MAO ile sisteme ilave edilen nano gümüş tozu korozyon direncini daha da artırmıştır. Ag nano

tozu ilave edilen MAO kaplamasının SBF içerisindeki korozyon direnci en yüksek değerdedir.

- In-vitro bekletme testleri

NiTi alaşımı taban malzemesinin ilk ağırlıkları tartıldıktan sonra yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde 7, 14 ve 21 gün süre ile bekletildikten sonra elde edilen XRD sonuçları göstermektedir ki NiTi taban malzemesinin yüzeyünde sadece hidroksiapatit (HA) kristal fazı oluşmuştur. NiTi fazı muhtemelen taban malzemeden gelmektedir. SBF içerisinde 7 gün bekleyen numunede ağırlık değişim miktarı 0.0068 gr, 14 gün bekleyen numunede 0.059 gr ve 21 gün bekleyen numunede 0.071 gr olarak ölçülmüştür. Bekletme süresi arttıkça HA yoğunluğu armaktadır. 21 gün süre ile bekletilen numunelerde yoğunluk gözle görülür bir değere ulaşmıştır. Numunelerin ağırlığındaki değişim zamana bağlı olarak elde edilmiştir. SBF sıvısı içerisinde bekletilen numunelerin ağırlığında bir miktar artış gözlenmiştir. En büyük artış 21 gün süre ile bekletilen numunelerde gözlenmiştir.

MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemesi de yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde 7, 14 ve 21 gün süre ile bekletilmiştir. XRD sonuçları göstermektedir ki MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemesinde de sadece HA kristal fazı belirlenmiştir. SBF içerisinde 7 gün bekleyen numunede ağırlık değişim miktarı 0.2119 gr, 14 gün bekleyen numunede 0.4569 gr ve 21 gün bekleyen numunede 0.6619 gr olarak ölçülmüştür. En büyük artış yine 21 gün süre ile bekletilen numunede görülmüştür. Burada da bekletme süresi arttıkça HA yoğunluğu artmıştır ancak MAO ile oluşturulan TiO_2 kaplamasında HA oluşumu NiTi taban malzeme üzerinde oluşan HA miktarından çok daha fazladır. Bu da göstermiştir ki; MAO kaplaması biyouyumlu bir kaplamadır.

Nano Ag ilaveli MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemesinin yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde 7, 14 ve 21 gün süre ile bekletildikten sonra elde edilen XRD sonuçları göstermektedir ki nano Ag 20-30 nm ilaveli MAO ile kaplanmış NiTi taban malzemesinde sadece HA kristal fazı belirlenmiştir. NiTi fazı muhtemelen numuneden

gelmektedir çünkü NiTi üzerindeki MAO kaplaması çok incedir ve XRD kaplamanın içine nüfuz edebilmektedir. Nanogümüş MAO kaplaması esnasında çözeltiye ilave edildiği ve çok az miktarda ilave edildiği için TiO₂ kaplaması içinde bulunmaktadır. Bundan dolayı Ag ile ilgili bir faza rastlanmamıştır. Bekletme süresi arttıkça HA'nın yoğunluğunun arttığı ve 21 gün bekletilen kaplamalarda en yoğun değerine ulaştığı görülmektedir. SBF içerisinde 7 gün bekleyen numunede ağırlık değişim miktarı 0.2115 gr, 14 gün bekleyen numunede 0.4768 gr ve 21 gün bekleyen numunede 0.7215 gr olarak ölçülmüştür. Yine en büyük artış 21 gün süre ile bekleyen numunede gözlenmiştir. Sadece MAO kaplı numunelerde olduğu gibi NiTi taban malzemeye oranla HA artış oranında büyük bir yoğunluk vardır.

- Ni Salınım testleri

SBF içerisinde 7, 14 ve 21 gün bekletilen MAO kaplı NiTi alaşım numunelerinde ICP-MS analizi sonucunda Ni miktarı tayin sınırının (Ni tayin sınırı 0.16 mg.l⁻¹) altında ölçülmüştür. Aynı şekilde SBF içerisinde 7, 14 ve 21 gün bekletilen nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi alaşım numunelerinde ICP-MS analizi sonucunda Ag miktarı tayin sınırının (Ag tayin sınırı 0.02 mg.l⁻¹) altında ölçülmüştür.

SBF sıvısı içerisinde bekletilen NiTi taban malzemeden SBF'ye Ni iyonları salınmıştır. Zaman arttıkça Ni miktarında artış gözlenmiştir ve 21 gün de en yüksek değerini almıştır. Ancak MAO kaplı NiTi ve Ag ilaveli MAO kaplı NiTi'ye bakıldığında Ni miktarı tayin sınırının altında kalmıştır. Bu da Nikelin oksijenle reaksiyon oluşturmadığını ve MAO kaplamasının Nikeli TiO₂ kaplamasının altına hapsettiğini göstermektedir. Nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi'ye bakıldığında Ag miktarının da tayin sınırının altında kaldığı görülmektedir. Çözelti içerisine ilave edilen nano Ag TiO₂ kafes yapısının içerisinde kalmıştır. SBF içerisine salınmaması çok büyük bir avantajdır.

Bu şekilde MAO kaplamasıyla biyoyumluluk kazandırılmış Nano Ag ilavesiyle antibakteriyel özellik elde edilmiştir.

- Antibakteriyel Duyarlılık Analizleri

Buna göre Ag kaplamalılarda olan materyalin antimikrobial aktivitesi değerlendirildiğinde *P.aeruginosa*, *Yersinia enterocolitica*, *E coli* (zon çapı 8-14 mm arasında) orta derecede duyarlı, *S. aureus*, *L. monocytogenes*, *Bacillus subtilis*, *Salmonella enteritidis* dayanıklı (zon çapı 8-14 mm arasında) olarak bulunmuştur. NiTi Kaplı kaplama malzemesinin antimikrobiyal aktivitesi; *P.aeruginosa* *S.enteritidis* (zon çapı $15 \geq mm$ arasında) duyarlı, *Yersinia enterocolitica*, *S. aureus*, *E coli* (zon çapı 8-14 mm arasında) orta derecede duyarlı, *Bacillus subtilis*, *L. monocytogenes* ise dayanıklı olduğu tespit edilmiştir. TiO₂ kaplı materyal sonuçları ise; *S. aureus*, *P.aeruginosa*, *L. monocytogenes*, *E coli* orta derecede duyarlı, *Yersinia enterocolitica*, *Salmonella enteritidis*, *Bacillus subtilis* dayanıklı olarak görülmüştür.

- DSC analizleri

NiTi şekil hafızalı alaşımın DSC eğrisinde 1. ısıtmada belirgin bir endotermik ve soğutmada belirgin bir ekzotermik pik görülmektedir. Burada soğutma esnasında oda sıcaklığından -140°C'ye soğutulmuş NiTi taban malzemenin östenitten martenzite dönüşümü tek aşamada R→A ekzotermik faz dönüşümü şeklinde gerçekleşmiştir. Arada R-arafazı görülmemiştir. Daha sonra -140°C'den 100°C'ye aynı şekilde NiTi taban malzemenin martenzitten östenite dönüşümü tek aşamada M→A endotermik faz dönüşümü şeklinde gerçekleşmiştir. Aynı şekilde arada R-arafazı görülmemiştir. 2. ısıtmada yine M→A endotermik tek kademeli faz dönüşümü gerçekleşmiştir.

MAO kaplı NiTi şekil hafızalı alaşımın DSC eğrisinde 1. ısıtmada belirgin bir endotermik ve soğutmada belirgin bir ekzotermik pik görülmektedir. Burada soğutma esnasında oda sıcaklığından -140°C'ye soğutulmuş NiTi taban malzemenin östenitten martenzite dönüşümü tek aşamada R→A ekzotermik faz dönüşümü şeklinde gerçekleşmiştir. Arada R-arafazı görülmemiştir. Daha sonra -140°C'den 100°C'ye Aynı şekilde NiTi taban malzemenin martenzitten östenite dönüşümü tek aşamada M→A endotermik faz dönüşümü şeklinde gerçekleşmiştir. Aynı şekilde arada R-arafazı

görülmemiştir. 2. ısıtmada yine $M \rightarrow A$ endotermik tek kademeli faz dönüşümü gerçekleşmiştir.

Nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi şekil hafızalı alaşımın DSC eğrisinde 1. ısıtmada nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi malzemenin martenzitten östenite dönüşümü iki kademede $M \rightarrow R \rightarrow A$ endotermik faz dönüşümü şeklinde gerçekleşmiştir. Soğutma esnasında ise nano Ag ilaveli MAO kaplı NiTi taban malzemenin östenitten martenzite dönüşümü yine iki aşamada $A \rightarrow R \rightarrow M$ ekzotermik faz dönüşümü şeklinde gerçekleşmiştir. Hem 1. ısıtmada hem de soğutmada R-arafazı görülmüştür. 2. ısıtmada ise sadece $M \rightarrow A$ endotermik tek kademeli faz dönüşümü gerçekleşmiştir.

DSC analizleri sonucunda ise MAO tekniği ile oluşturulan ince film kaplamanın, NiTi dental alaşımında şekil hafıza özelliği koruyarak ağız ortamında Ni salınımını engellediği ve biyouyumluluğu artırdığı sonucuna varılmıştır.

- Çizik Testi

MAO kaplamanın çizik testi ve optik mikyografiklerine baktığımızda ise optik mikroskopla elde edilen görüntülerde çizik izleriyle birlikte kaplamada lokal mikro kopmalar görülmektedir. MAO bir biriktirme yönteminden ziyade bir plazma oksidasyon metodu olduğu için bu kopmalar diğer film biriktirme metodlarının aksine bir davranış göstermektedir. MAO kaplamasının kesit görüntülerine baktığımızda taban malzemeye neredeyse yapışmış bir şekilde olduğu ve arayüzeyin oluşmadığı görülmektedir. Uygulanan yük arttıkça sürtünme katsayısında artışlar ve azalışlar gözlenmekle birlikte artan bir eğilim göstermektedir.

- Modelleme ve Analiz Teorik Deneyleri

Çizelge 5.1. Analiz sonucu elde edilen değerler

	Uygulanan Yük (N)	Von Mises gerilmesi (MPa)	Von Mises Toplam Gerinim Değeri(mm)	Von Mises Sürünme Gerinimi Değeri(mm)	Temas Basınç Değeri (GPa)
(1.model) Martenzit NiTi üzerine MAO kaplaması	300	472.222	414E-04	346E-04	899.96
	500	787.036	776E-04	576E-04	1499.93
	700	1120.81	118E-03	743E-04	2098.76
(2.model) Östenit NiTi üzerine MAO kaplaması	300	800.796	634E-04	554E-04	1499.1
	500	832.124	702E-04	565E-04	1499.44
	700	1164.97	887E-04	775E-04	2098.75
(3.model) Martenzit NiTi üzerine nanoAg/MAO kaplaması	300	462.354	408E-04	328E-04	899.47
	500	770.591	680E-04	546E-04	1499.12
	700	1078.83	130E-03	764E-04	2098.76
(4.model) Östenit NiTi üzerine nanoAg/MAO kaplaması	300	481.743	422E-04	339E-04	899.466
	500	802.905	704E-04	564E-04	1499.11
	700	1124.07	985E-04	790E-04	2098.75

Sürünme, aşınma ile doğru orantılı olduğu için analizlerde sürünme tayini bize aşınmayı da vermektedir. ARCHARD denkleminde göre malzeme sürünmesi, basınç ile orantılıdır. Bu analizlerde de basınç arttıkça kontak basıncı artış yaparak malzemenin sürünmesine, gerilme dağılımına ve aşınmasına neden olmuştur. Tüm modellerde yük artınca gerilme dağılımı artış göstermiştir. Sürünme gerinmesi artışı sürünmenin artışına neden olarak malzemede hasar oluşumuna neden olacaktır. Ayrıca Archard denkleminde göre artan sürünme, malzemenin aşınma artışına ve beraberinde erken yorulmanın yanısıra erken hasara neden olacaktır.

Çizelge 5.1 incelendiğinde yük arttıkça sürünmenin arttığı ve buna bağlı olarak aşınmanın da arttığı gözlemlenmiştir. Artan yüklerle birlikte basınç ve gerilme değerlerinde artışın olduğu bununla birlikte gerinim değerinin de arttığı belirlenmiştir. Ortalama çigneme kuvvetleri uygulanan dört modelin MAO kaplaması sonucu aşınmaya dayanıklı olduğu ve yük karşısında mukavemet gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak; büyütülen her iki kaplamayı (TiO_2 ve nano Ag- TiO_2) kaplanmamış NiTi alaşımına göre değerlendirdiğimizde; korozyon direnci yüksek, nano Ag ilavesiyle antibakteriyel duyarlılık özelliğine sahip, kaplama sonrası şekil hafıza özelliğini

koruyabilen, ağız içi ortamda Ni salınımının engellendiği, biyouyumlu (HA oluşması ile) poroz bir kaplama elde dildiği görölmektedir. Ayrıca deneysel olarak elde edilen verilerle bilgisayar ortamında ANSYS programında üç boyutlu modelleleri oluşturulan kaplamaların mekanik analizleri sonucunda, kaplamanın çiğneme kuvvetleri altında mukavemetinin aşınma dayanımının yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

- Abalı, S., 2002. TiO₂ Ergiyiğinden Rutil and Anataz Fazlarının Çekirdeklenme Kinetiği. *Bilim - Teknoloji*, 23, 112-119.
- Arndt, M., Bru, A., Scully, T., Ja, A., and Bouraue, C., 2005. Nickel ion release from orthodontic NiTi wires under simulation of realistic in-situ conditions. *Journal Of Materials Science*, 40, 3659 – 3667.
- Askeland, D.R., 1998. The Science and engineering of materials. Nobel Yayın Dağıtım.
- ASM International Handbook, 1992. Alloy Phase Diagrams Volume..
- Aydoğdu, A., 1995. Şekil hatırlamalı CuAlNi alaşımlarındaki martensitik dönüşümler üzerinde termal yaşlandırma etkileri.: Doktora Tezi Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 5-7s, Elazığ
- Bain, E.C., 1924. Nature of martensite. *Trans. A.I.M.E.*, 70, 25-37.
- Bayati, M.R., Aminzare, M., Molaei, R., and Sadrnezhad S.K., 2011. Micro arc oxidation of nano-crystalline Ag-doped TiO₂ semiconductors. *Materials Letters*, 65, 840–842.
- Bayati, M.R., Golestani-Fard, F., and Moshfegh, A.Z., 2010. The effect of growth parameters on photo-catalytic performance of the MAO-synthesized TiO₂ nanoporous layers. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 582–589.
- Bazochaharbakhsh, E., 2011. Surface Nitriding and Oxidation of Nitinol Master's Theses.. San Jose: The Faculty of the Department of Chemical and Materials Engineering, 1-8.
- Beer, F.P., and Johnston E.R., 2003 *Cisimlerin Mukavemeti*. Beta Basım Yayım Dağıtım A.Ş., İstanbul.
- Beer, F.P., Johnston, E.R. and Mazurek D.F., 2015. *Mühendisler İçin Vektör Mekaniği Statik*. Literatür Yayıncılık, p10, İstanbul.
- Brantley, W.A., and Eliades T., 2001. Orthodontic Materials Scientific and Clinical Aspects. Thieme Stuttgart, New York, 84-85.
- Brantley, W.A., Iijima, M. and Grentzer, T.H., 2002. Temperature-modulated DSC study of phase transformations in nickel–titanium orthodontic wires. *Thermochimica Acta*, 392, 329–337.
- Cai, W., and J. Sui, H., 2007. Effect of working pressure on the structure and the electrochemical corrosion. *Surface & Coatings Technology*, 201, 5194–5197.
- Carr, A.B., and Laney, W.R., 1987. Maximum occlusal force levels in patients with osseointegrated oral implant prostheses and patients with complete dentures. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, 2 (2), 101-108.
- Carrol, M.C., Somsen, C., and Eggeler, G., 2004. Multiple-step martensitic transformation in Ni-rich NiTi shape memory alloys. *Scripta Materialia*, 50, 187-192.
- Chen, J., Shi, Y., Wang, L., Yan, F., and Zhang, F., 2006. Preparation and properties hydroxyapatite-containing titania coating by microarc oxidation. *Materials Letters*, 3-5.
- Chen, X., and Schluesener, H.J., 2008. Nanosilver: A nanoproduct in medical application. *Toxicology Letters*, 176, 1–12.

- Chu, C.L., 2008. Effects of anodic oxidation in H₂SO₄ electrolyte on the biocompatibility of NiTi shape. *Materials Letters*, 62, 3512–3514.
- Chu, C.L., Chung, C.Y., and Lin, P.H., 2005. Phase transformation behaviours in porous Ni-rich NiTi shape memory alloy fabricated by combustion synthesis. *Materials Science and Engineering A*, 392, 106–111.
- Chu, C.L., Wu, S.K., and Yen, Y.C., 1996. Oxidation behaviour of aquatomic TiNi alloy in high temperature. *Materials Science and Engineering*.
- Curran, J.A., and Clyne, T.W., 2006. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*, 54, 1985–1993.
- Çakmak, S., 1992. Bakır bazlı alaşımlarda martensit varyantlarının grup kombinezonları. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 15–20.
- Delaey, L., Krishnan, R.V., Tas, H. and Warlimont, H., 1974. Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations. *Journal of Materials Science*, 9, 1521–1535.
- Dilibal, S., 2005. Nikel-Titanyum Şekil Bellekli Alaşım Üretimi and Şekil Bellek Eğitimi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Doğan, F., Oktay, İ. ve Saydam, G., 1991. Baş Boyun Bölgesine Radyoterapi Uygulanan Hastalarda Ağız-Diş Sağlığının Korunması. İ.Ü. Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, no. 1, 45.
- Durlu, T.N., 1978. The effect of plastic deformation upon martensite burst transformation in Fe-24%Ni-0.45%C alloy single crystals. *Scripta Metallurgical*, 2, 865.
- Feng, Q.L., Wu, J., Chen, G.Q., Cui, F.Z., Kim, T.N. and Kim, J. O., 2000. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *J Biomed Mater*, 52, 662–668.
- Filho, J.T., Lidizio, L.R., Sena, L.A. and Da, J.C., 2006. Titanium Oxide Films Produced By Micro-Arc Oxidation For High Performance Titanium Implants. *Metrology for a Sustainable Development*, 17–22.
- Frenzel, J., Zhang, Z., Neuking, K. and Eggeler, G., 2004. High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles. *Journal of Alloys and Compounds*, 385, 214–223.
- Fukuda, T., and Kakeshit, T., 1999. Electronic structure and stability of intermetallic compounds in the Ti–Ni System. *Mater. Sci. Eng. A*, 15, 166–169.
- Galvele, J.R., and Duffo, G.S., 1997. Calculation Of The Surface Self-Diffusion Coefficient, D_s, Induced By The Exchange Current Density, I₀. Application To Stress Corrosion Cracking. *Corrosion Science*, 39, 605.
- Gu, Y., Bandopadhyay, S., Chen, C., Guo, Y., and Ning C., 2012. Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid. *Journal of Alloys and Compounds*, 543, 109–117.
- Guggenbichler, J.P., Oswald, M.B., Lugauer, S. and Krall, T., 1999. A New Technology of Microdispersed Silver in Polyurethane Induces Antimicrobial Activity in Central Venous Catheters. *Infection Suppl.* 1, 27, 1.
- Guo, H.F. and An, M.Z., 2005. Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate–fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance. *Applied Surface Science*, 246, 229–238.

- Habazaki, H., Tsunekawa, S., Tsuji, E. and Nakayama, T., 2012. Applied Surface Science, 259, 711–718.
- Habijan, T., 2011. Can human mesenchymal stem cells survive on a NiTi implant material subjected to cyclic loading. Acta Biomaterialia, 7, 2733–2739.
- Havıtcıoğlu, H., 2011. İmplant malzemelerinin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi. Türk Ortopedi ve Travmatoloji Birliği Derneği, 10(2), 178–183.
- Höhne, G.W.H., Hemminger, W.F. and Flammersheim, H.J., 2003. Differential Scanning Calorimetry, Springer, 2–3.
- Huan, Z., Fratila-Apachitei, L. E., Apachitei, I. and Duszczek, J., 2012. Porous NiTi surfaces for biomedical applications. Applied Surface Science, 258, 5244–5249.
- Huang, H., 2003. Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities. Biomaterials, 24, 3585–3592.
- Huang, Ping, Wang, F., Xu, K. and Han, Y., 2007. Mechanical properties of titania prepared by plasma electrolytic oxidation at different voltages. Surface & Coatings Technology, 201, 5168–5171.
- Huang, Y., Wang, Y., Ning, C., Nan, K. and Han, Y., 2007. Hydroxyapatite coatings produced on commercially pure titanium by micro-arc oxidation. Biomedical Materials, 2, 196–201.
- Hussein, R.O., and Northwood, D.O., 2010. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. Surface & Coatings Technology, 205, 1659–1667.
- Karabudak, F., Yeşildal, R., Şüküroğlu, E., Şüküroğlu, S., Zamanlou, H., Dikbaş, N., and Totik, Y. (2017). An Investigation of Corrosion Resistance and Antibacterial Sensitivity Properties of Nano-Ag-Doped TiO₂ Coating and TiO₂ Coating Grown on NiTi Alloy with the Micro-Arc Oxidation Process. Arab J Sci Eng., doi:10.1007/s13369-017-2463-9
- Kaya, M., Orhan, N. and Tosun, G., 2010. The effect of combustion channels on the compressive strength of porous NiTi shape memory alloy fabricated by SHS as implant material. Current Opinion in Solid State and Material Science, 21–25.
- Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T. and Yamamuro, T., 1990. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. J. Biomed. Mater. Res., 24, 721–734.
- Kus, K. and Breczko, T., 2010. DSC-Investigations Of The Effect Of Annealing Temperature On The Phase Transformation Behaviour In Ni-Ti Shape Memory Alloy. Materials Physics and Mechanics, 9, 75–83.
- Lewis, P. E. and Ward, J.P., 1991. The Finite Element Method-Principles and Applications. Addison-Wesley publishers Ltd.
- Li, J.Z., Shao, Z.C.Y., Tian, W., Kang, F.D. and Zhai, Y.C., 2004. Application of microarc oxidation for Al, Mg, Ti and their alloys. Corrosion Science and Protection Technology, 16(4), 218–221.
- Li, L., Li, Q. and Zhang, F., 2013. Applications of SMA Bundles in Practical Concrete Structures, 2–13.
- Li, W., 2010. Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli. Appl Microbiol Biotechnol, 85, 1115–1122.
- Liang, J., Guo, B., Tian, J., Liu, H., Zhou, J. and Xu, T., 2005. Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy. Applied Surface Science, 252, 345–351.

- Liang, J., Hu, L. and Hao, J., 2007. Preparation and characterization of oxide films containing crystalline TiO₂ on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation. *Electrochimica Acta*, 52, 4836–4840.
- Liu, F., Xu, J., Wang, F., Zhao, L. and Shimizu, T., 2010. Biomimetic deposition of apatite coatings on micro-arc oxidation treated biomedical NiTi alloy. *Surface & Coatings Technology*, 204, 3294–3299.
- Liu, F., Xu, J.L., Yu, D.Z., Wang, F.P. and Zhao, L.C., 2009. Wear resistance of micro-arc oxidation coatings on biomedical NiTi alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 487, 391–394.
- Liu, F., Xu, J.L., Yu, D.Z., Wang, F.P. and, Zhao, L.C., 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*, 121, 172–177.
- Lugovskoy, A. and Zinigrad, M., 2013. Plasma Electrolytic Oxidation of ValandMetals. *Materials Science - Advanced Topics*, 85-102.
- Machlin, E.S. and Cohen M., 1951. Burst Phenomenon in the martensitic transformation. *Journal of Metals*, 8, 746.
- McKnight-Hanes, C. and Whitford, G.M., 1992. Fluoride release from three glass ionomer materials and the effects of varnishing with or without finishing. *Caries research*, 26 (5), 345-350.
- McShan, D., Ray, P. C. and Y.H., 2014. Molecular toxicity mechanism of nanosilver. *Journal of Food an Drug Analysis*, 22, 116-127.
- Mihalcz, I., 2001. Fundamental Characteristics And Design Method For Nickel-Titanium Shape Memory Alloy. *Periodatica Polytechnica Ser. Mech. Eng.*, 45, 75-86.
- Miyazaki, S. and Otsuka, K., 1986. Deformation and Transition Behavior Associated with the R-Phase in Ti-Ni Alloys. *Metalurgical Transactions A*, 17, 53-63.
- Miyazaki, S., Fu, Y. and Huang ,W.M., 2009. *Thin Film Shape Memory Alloys 1*. Cambridge University.
- Moa, A., Liao, J., Xu, W., Xian, S., Li, Y. and Bai S., 2008. Preparation and antibacterial effect of silver–hydroxyapatite/titania nanocomposite thin film on titanium. *Applied Surface Science*, 255, 435–438.
- Mu, W. and Han, Y., 2008. Characterization and properties of the MgF₂/ZrO₂ composite coatings on. *Surface & Coatings Technology*, 202, 4278–4284.
- Necula, B.S., Fratila-Apachitei, L.E., Zaat, S.A.J., Apachitei, I. and Duszczek, J., 2009. In vitro antibacterial activity of porous TiO₂–Ag composite layers against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Acta Biomaterialia*, 5, 3573–3580.
- Necula, B.S., van Leeuwen. J.P.T.M., Fratila-Apachitei, L. E., Zaat, S.A.J., Apachitei, I. and Duszczek, J., 2012. In vitro cytotoxicity evaluation of porous TiO₂–Ag antibacterial coatings for human fetal osteoblasts. *Acta Biomaterialia*, 8, 4191–4197.
- Nurveren, K., Akdoğan, A. and Huang, W.M., 2008. Evolution of transformation characteristics with heating/cooling rate in NiTi shape memory alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, 196, 129–134.
- Ohgoe, Y., 2006. Reduction effect of nickel ion release on a diamond-like carbon film coated onto an orthodontic archwire. *Thin Solid Films*, 497, 218 – 222.

- Ohtsuki, C., Kushitani, H., Kokubo, T. and Kotani, S., 1991. Apatite Formation On The Surface Of Ceravital-Type Glass–Ceramic In The Body. *Journal of Biomedical Materials Research*, 25, 1363-1370.
- Ohtsuki, C., Kushitani, H., Kokubo, T., Kotani, S. and Yamamuro, T., 1991. Apatite formation on the surface of Ceravital-type glass-ceramic in the body. *J. Biomed. Mater. Res.*, 25, 1363-1370.
- Otsuka, K. and Ren. X., 2005. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, 50, 511–678.
- Özyılmaz, E., 2011. Dental İmplantların Statik Analizi. Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum, 22.
- Patel, J.B., 2012. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically. *Approved Standard*, 32.
- Peng, J., Han, B., Li, W., Du, J., Guo, P. and Han, D., 2007. Study on the miccrustrucutal evaluation of BatiO3 on titanium substrate during MAO. *Materials Letters*.
- Petoumeno, E., Kislyuk, M., Hoederath, H., Keilig, L., Bourauel, C. and Jäger, A., 2008. Corrosion Susceptibility and Nickel Release of Nickel Titanium Wires during Clinical Application. *Journal of Orofacial Orthopedics*, 69, 411-423.
- Petoumenou, E., 2009. Nickel concentration in the saliva of patients with nickel-titanium orthodontic appliances. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*,. 135, 59-65.
- Poon, R.W.Y., 2005. Improvements of anti-corrosion and mechanical properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 237, 411–416.
- Poon, R.W.Y., 2006. Improvement on corrosion resistance of NiTi orthopedic materials by carbon plasma immersion ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 242, 270–274.
- Rondelli, G., 2012. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy. *Biomaterials*, 1-5.
- Salami, N., Bayati, M.R., Golestani-Fard, F. and Zargar, H.R., 2012, UV and visible photodecomposition of organic pollutants over micro arc oxidized Ag-activated TiO2 nanocrystalline layers. *Materials Research Bulletin*, 47, 1080–1088.
- Salfinger, Y. and Tortorello, M.L., 2015. *Compendium of Methods for the Microbiological Examination of Foods*. American Public Health Association, 3.
- Seguin, J.L., Bendahan, M., Isalgue, A., Esteve-Cano, V., Carchano, H. and Torra, V., 1999. Low temperature crystallised Ti-rich NiTi shape memory alloy films for. *Sensors and Actuators*, 74, 65–69.
- Shi, X., WANG, Q., Wang, F. and Ge, S., 2009. Effects of electrolytic concentration on properties of micro-arc film on Ti6Al4V alloy. *Mining Science and Technology*, 19, 220–224.
- Shin, K.R., Ko, Y.G. and Shin D.H., 2011. Effect of electrolyte on surface properties of pure titanium coated by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 509S, 478–481.
- Sittner, P., Landa, M., Luka's, P. and Nova'k, V., 2006. R-phase transformation phenomena in thermomechanically loaded NiTi polycrystals. *Mechanics of Materials*, 38, 475–492.

- Sittner, P., Sedl'ak, P., Landa, M., Nov'ak, V. and Luk'as, P., 2006. In situ experimental evidence on R-phase related deformation processes in activated NiTi wires. *Materials Science and Engineering A*, 438-440, 579–584.
- Siu, H.T., and Man, H.C., 2013. Fabrication of bioactive titania coating on nitinol by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*, 274, 181–187.
- Soboyejo, W.O. and Srivatsan, T.S., 2006. *Advanced Structural Materials-Properties, Design, Optimization and Applications*, Taylor and Francis Group, LLC, New York, 158-159.
- Song, W., Jun, Y., Han, Y., and Hong S., 2004. Biomimetic apatite coatings on micro-arc oxidized titania. *Biomaterials*, 25, 3341–3349.
- Song, W., Ryu, H.S. and Hong, S., 2008. Antibacterial properties of Ag (or Pt)-containing calcium phosphate coatings formed by micro-arc oxidation. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 246-254.
- Stojadinovic, S., Vasilic, R. and Peric, M., 2014. Investigation of plasma electrolytic oxidation on various metals by means of molecular spectroscopy. *Royal Society of Chemistry*, 4, 25759-25789.
- Sui, J.H., and Cai, W., 2007. Mechanical and corrosion study of diamond-like carbon. *Surface & Coatings Technology*, 201, 5121–5123.
- Şüküroğlu, E.E., 2016. Mikro Ark Oksidasyon (MAO) Yöntemi ile Al2014 Alaşımı Üzerine Büyütülmüş Oksit Kaplamanın Adezyon Özelliklerinin İncelenmesi. *Ordu Üniv. Bil. Tek. Derg.*, 2(6), 237.
- Tengvall, P. and Lundström, I., 1992. Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial. *Clinical Materials* 9, 2, 115-134.
- Trepanier, C., Venugopalan, R., and Pelton, A.R., 2000. Corrosion Resistance and Biocompatibility. *Shape Memory Implants*, 35-45.
- Venugopalan, R. and Trepanier C., 2000. Corrosion of Nitinol. *Proceedings of the Int'l Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, 261-270.
- Walsh, F.C., 2009. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 87, 122-135.
- Wan, L., Li, J.F., Feng, J.Y., Sunb, W. and Mao, Z.Q., 2007. Anatase TiO₂ films with 2.2 eV band gap prepared by micro-arc oxidation. *Materials Science and Engineering B*, 139, 216–220.
- Wang, H., Liu, F., Zhang, Y. and Wang, F., 2012. Structure, corrosion resistance and apatite-forming ability of NiTi alloy treated by micro-arc oxidation in concentrated H₂SO₄. *Surface & Coatings Technology*, 206, 4054–4059.
- Wang, H., Liu, F., Xiong, X., Ke, S., Zeng, X. and Lin P., 2015. Structure, corrosion resistance and in vitro bioactivity of Ca and P-containing TiO₂ coating fabricated on NiTi alloy by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*, 35, 1234–1243.
- Wang, H., Liu, F., Zhang, Y. and Wang, F., 2012. Structure, corrosion resistance and apatite-forming ability of NiTi alloy treated by micro-arc oxidation in concentrated H₂SO₄. *Surface & Coatings Technology*, 206, 4054–4059.
- Wang, H.R., Liu, F., Zhang, Y.P., Yu, D.Z. and Wang, F.P., 2011. Preparation and properties of titanium oxide film on NiTi alloy by micro-arc. *Applied Surface Science*, 257, 5576–5580.

- Wang, H.R., Liu, F., Zhang, Y.P., Yu, D.Z. and Wang, F.P., Preparation and properties of titanium oxide film on NiTi alloy by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*, 257, 5576–5580.
- Wang, Y., Lei, T., Jiang, B. and Guoa, L., 2004. Growth, microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution. *Applied Surface Science*, 233, 258–267.
- Wei, C.B., Tian, X.B., Yang, S.Q., Wang, Ricky, X.B., Fu, K.Y. and Chu, P.K., 2007. Anode current effects in plasma electrolytic oxidation. *Surface & Coatings Technology*, 201 5021–5024.
- Xin, S., Song, L., Zhao, R. and Hu, X., 2006. Composition and thermal properties of the coating containing mullite and alumina. *Materials Chemistry and Physics*, 97, 132–136.
- Xu, J.L., Liu, F., Wang, F.P., Yu, D.Z. and Zhao, L.C., 2008. Microstructure and corrosion resistance behavior of ceramic coatings on biomedical NiTi alloy prepared by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*, 254, 6642–6647.
- Xu, C.H., Ma, X.Q., Shi, S.Q. and Woo, C.H., 2003. Oxidation behavior of TiNi shape memory alloy at 450–750°C. *Materials Science and Engineering*, 371, 45–50.
- Xu, J. L., Liu, F., Wang, F.P., Yuc, D.Z. and Zhao, L.C., 2009. The corrosion resistance behavior of Al₂O₃ coating prepared on NiTi alloy by micro-arc oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 472, 276–280.
- Yang, Yue , and Hua Wu. «Effects of Current Frequency on the Microstructure and Wear Resistance of Ceramic Coatings Embedded with SiC Nano-particles Produced by Micro-arc Oxidation on AZ91D Magnesium Alloy.» *J. Mater. Sci. Technol.*, 2010: 26(10) 865–871.
- Yerokhin, A.L., Leyland, A., Tsotsos, C., Wilson, A.D., Nie, X. and Matthews, A., 2001. Duplex surface treatments combining plasma electrolytic nitrocarburising and plasma-immersion ion-assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*, (14-144) 1129–1136.
- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A. and Matthews, A., 2000. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, 130, 195–206.
- Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A. and Dowey, S.J., 1999. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 122, 73–93.
- Yerokhin, A.L., Snizhko, L.O., Gurevina, N.L., Leyland, A., Pilkington, A. and Matthews, A., 2003. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Journal Of Physics D: Applied Physics*, 36, 2110–2120.
- Yoneyama, T. and Miyazaki, S., 2009. *Shape Memory Alloys For Biomedical Applications*, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC
- Young, D.Z. and Wayman, C.M., 1984. Slow growth of isothermal lat. martensite in an Fe-21Ni-4Mn alloy. *Acta Metal*, 32, 949.
- Yurtsever, Ö., 2014. NiTi Sistemindeki Farklı Bileşimlerin Mekanik Alaşımlama Yöntemi ile Toz Halde Sentezi and Sinter Sonrası Karakterisasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji Malzeme Mühendisliği Yüksek Lisans Bitirme Tezi, İstanbul.
- Zamponi, C., Wuttig, M., and Quandt, E., 2007. Ni–Ti–Ag shape memory thin films. *Scripta Materialia*, 56, 1075–1077.

- Zhang, P., Zhang, Z. and Li, W., 2012. Antibacterial TiO₂ Coating Incorporating Silver Nanoparticles by Microarc Oxidation and Ion Implantation. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1-8.
- Zhang, X., and Sehitoglu, H., 2004. Christalloraphy of the B2→R→B19' phase transformations in NiTi. *Materials Science and Engineering A*, 374, 292-302.



ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Erzurum ili Karaçoban ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Erzurum Haşim İşcan İlkokulu'nda tamamladı. Orta ve Lise Öğrenimini Erzurum Merkez Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2002 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde üniversite öğrenim hayatına başladı ve 2006 yılında Makine Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. 2003 yılında Çift Anadal Programı ile başladığı Kimya Mühendisliği Bölümü'nü 2008 yılında tamamladı. 2007 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı İmalat ve Konstrüksiyon Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitime başladı ve 2011 yılında tamamladı. 2009 yılında Atatürk Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak işe başladı. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı İmalat ve Konstrüksiyon Bilim Dalı'nda Doktora eğitime başladı. Halen Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.